

**ПЛАЗМЕННЫЕ МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НА ЦИРКОНИИ, ПРЕПЯТСТВУЮЩИХ ПРОНИКНОВЕНИЮ ВОДОРОДА
PLASMA METHODS OF FORMATION OF SURFACE LAYERS ON ZIRCONIUM FOR MITIGATION OF HYDROGEN PENETRATION**

А.Е. Евсин, Л.Б. Беграмбеков, А.А. Гордеев
A.E. Evsin, L.B. Begrambekov, A.A. Gordeev

*Кафедра «Физика Плазмы», НИЯУ МИФИ, Каширское шоссе 31, Москва, Россия,
e-mail:evsin@plasma.mephi.ru*

The results of steam tests ($T=400^{\circ}\text{C}$, $p=1$ bar) of two methods of protection of zirconium against hydrogenation – plasma irradiation and deposition of yttrium coatings – are discussed. Amount of hydrogen in irradiated sample after 2500 h of exposure to overheated steam was 5 times less than the corresponding value for unirradiated one. Amount of hydrogen in the sample with yttrium coating was almost constant during 4000 h of exposure.

Компоненты активных зон легководных ядерных реакторов, изготовленные из циркониевых сплавов, в процессе работы реактора подвергаются коррозии и поглощают водород, что приводит к водородному охрупчиванию этих деталей и их последующей деградации [1]. Данные процессы ограничивают ресурс существующих на настоящий момент реакторов, а также препятствуют повышению мощности реакторов нового поколения и увеличению выгорания топлива [2].

В настоящее время активно разрабатываются плазменные методы защиты циркониевых сплавов от коррозии и наводороживания, заключающиеся в модификации поверхности сплава и нанесении на нее защитных покрытий. В этом ряду можно упомянуть микродуговое оксидирование, электронно-пучковое, ионно-пучковое и плазменное облучение поверхности сплавов, ионно-плазменное осаждение защитных покрытий. Вышеупомянутые методы в различной степени замедляют коррозию и наводороживание сплавов, однако вместе с тем, путь к окончательному решению проблемы по-прежнему не найден.

В настоящей работе исследовалось влияние облучения циркониевого сплава Э110 (Zr-1%Nb) низкоэнергетическими ионами аргонокислородной газоразрядной плазмы и ионно-плазменного осаждения иттриевых покрытий на характер коррозии и наводороживания сплава при испытаниях в перегретом водяном паре.

Исследуемые образцы имели размеры $\sim 7 \times 7 \times 1$ мм и представляли собой сегменты трубки, изготовленной из сплава Э110 (Zr-1%Nb), предварительно промытые в ультразвуковой спиртовой ванне.

Оба обсуждаемых метода реализовывались в аргоновом разряде с накалимым катодом. Облучение образцов ионами аргонокислородной плазмы происходило при следующих параметрах. Давление плазмообразующей смеси газов $P_{pl}=1.3 \times 10^{-1}$ Па (Ar – 90%, O₂ – 10%). Энергия облучающих ионов $E_i=250$ эВ, плотность потока ионов на образец $j_i=7.5 \times 10^{15}$ см⁻²с⁻¹, доза облучения $\Phi=9 \times 10^{18}$ см⁻², температура образца $T \approx 270$ °С, толщина оксидного слоя на цирконии после облучения 8-10 нм.

Иттриевые покрытия осаждались в аргоновой плазме при следующих параметрах. Энергия ионов, облучающих поверхность формирующегося покрытия во время осаждения, не превышала 20 эВ. Температура образца в процессе осаждения покрытия составляла $T \approx 250$ °С, толщина покрытия ~0.5 мкм.

Испытания серий необработанных образцов, образцов облученных плазмой, и образцов с иттриевыми покрытиями проводились в пароводяной среде при температуре 400 °С и давлении 1 атм. В перегретый пар изначально помещались одновременно по 11-15 образцов каждой серии, которые затем извлекались через различные интервалы времени, так что максимальное время выдержки составляло 4000 ч. Толщина оксида оценивалась по изменению массы образцов. Количество водорода в прошедших испытания образцах определялось методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС) на установке «МИКМА» [3]. Скорость линейного нагрева образца составляла 5 К/с. При анализе использовались результаты измерений сигналов молекул H₂ и H₂O. Десорбция других молекул, содержащих водород, была незначительной.

Результаты испытаний показали (рис. 1), что количество водорода в образцах, облученных аргонокислородной плазмой, и в необлученных образцах увеличивается со временем выдержки в паре. Однако к 2500 ч выдержки в паре количество водорода в образцах, облученных плазмой, приблизительно в 5 раз меньше, чем в необлученных образцах. В то же время, весовые измерения показали, что толщина оксида превышает 2 мкм как для облученных, так и для необлученных образцов уже к 500 ч выдержки. Следовательно, плазменная обработка поверхностного слоя не влияет на скорость коррозии циркония в паре, а замедление наводороживания вызвано уменьшением коэффициента диффузии водорода в модифицированном плазмой слое.

Известно, что ионное облучение может приводить к изменению структурно-фазового состава приповерхностной области, в том числе, к уменьшению размеров зерна, даже при малом числе смещений на атом (<1 fra). С другой стороны, в работе [4] было показано, что транспорт водорода сквозь оксидную пленку в цирконий осуществляется преимущественно по границам зерен. Таким образом, можно

предположить, что замедление транспорта водорода в модифицированном слое могло быть обусловлено увеличением общей протяженности границ зерен в данном слое, вызванном уменьшением размеров зерен.

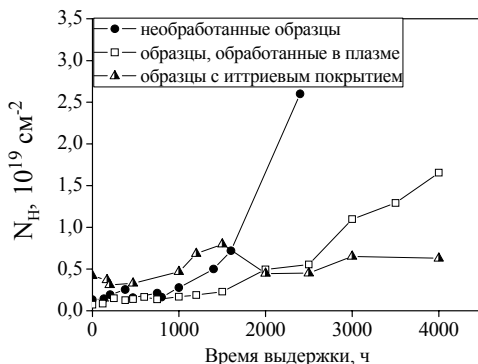


Рис. 1. Термодесорбция атомов водорода из образцов сплава Э110 в зависимости от времени выдержки в перегретом паре при $T=400^{\circ}\text{C}$ и $p=1$ атм.

Защитные свойства иттриевых покрытий по отношению к коррозии циркония основываются на том, что свободная энергия образования оксида иттрия больше, чем соответствующая величина для оксида циркония, и в связи с этим транспорт кислорода из оксида иттрия в оксид циркония термодинамически невыгоден. Оценки, основанные на результатах весовых измерений, косвенно подтверждают замедление оксидирования циркониевых образцов, покрытых иттрием, по сравнению с образцами без покрытий.

Количество водорода в образцах с иттриевыми покрытиями сразу после осаждения составляло $0,4 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$ атомов, что в 2-3 раза превышало количество водорода в образцах других серий на момент их помещения в пароводяную среду (рис. 1). Однако в процессе испытаний в перегретом паре заметного увеличения количества водорода в образцах с иттриевыми покрытиями не наблюдалось вплоть до 4000 ч выдержки. Отсутствие заметного поглощения водорода, по-видимому, обусловлено более низким коэффициентом диффузии водорода в оксиде иттрия по сравнению с оксидом циркония.

1. B.Cox, J.Nucl.Mat. 170 (1990) 1.
2. C.Sun, R.Hui, W.Qu, S.Yick, Corros.Sci. 51 (2009) 2508.
3. A.Airapetov, L.Begrambekov, S.Bremond, D.Douai, A.Kuzmin, Ya.Sadovskiy, P.Shigin, S.Vergasov, J.Nucl.Mat. 415 (2011) S1042.
4. G.Sundell, M.Thuvander, A.K.Yatim, H.Nordin, H.-O.Andren, Corros.Sci. 90 (2015) 1.

DETERMINATION OF HYDROGEN BINDING ENERGIES WITH DEFECTS IN METALS FROM THERMAL DESORPTION MEASUREMENTS WITH DIFFERENT HEATING RATES

M. Zibrov^{a,b,c,d,e}, Yu. Gasparyan^a, A. Shubina^a, and A. Pisarev^a

^aNational Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute),

Kashirskoe shosse 31, 115409 Moscow, Russia, M.Zibrov@diffier.nl;

^bGent University, Sint-Pietersnieuwstraat 41, B-9000 Gent, Belgium;

^cFOM Institute DIFFER, NL-3439 MN Nieuwegein, The Netherlands;

^dMax-Planck-Institut für Plasmaphysik, Boltzmannstraße 2, D-85748 Garching, Germany;

^eTechnische Universität München, James-Franck-Straße 1, D-85748 Garching, Germany

Investigation of hydrogen isotope behaviour in plasma-facing and structural components is of great importance for successful development of fusion reactors with magnetic confinement. The hydrogen inventory (especially in the metals with a positive heat of solution) is determined by the presence of defects, which act as trapping sites for hydrogen. Therefore precise determination of defects' parameters, namely binding energies for hydrogen atoms and their concentration is essential. Thermal desorption spectroscopy (TDS) is a commonly used method for such purposes. The trap parameters are usually determined by fitting of simulated TDS spectra to experimental ones using numerical diffusion-trapping codes, such as TMAP7 [1]. In such approach, the determination of the characteristics of the trapping sites is ambiguous – they act as free parameters in the model and, as a result, one spectrum can be fitted by using several combinations of parameters.

However, in some particular cases, the binding energy E_b can be directly determined from the shift of the desorption maximum T_m in the TDS measurements performed with different heating rates β :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{kA}{E_b + E_D}\right) - \frac{E_b + E_D}{k} \frac{1}{T_m}, \quad (1)$$

where E_D – activation energy for diffusion, A – constant, k – Boltzmann constant.

This method was originally used for determination of activation energies for desorption from a metal surface [2]. For determination of hydrogen binding energies with defects in the bulk of metals it was first applied for iron [3] and also recently for tungsten [4, 5].

It can be shown analytically that such approach is valid only for the case of infinitely high recombination rate at the surface, independently on the trap profile and the initial distribution of trapped hydrogen. However, if the recombination rate is moderate, numerical simulations must be applied. This work is devoted to investigation of the role of hydrogen recombination rate on the applicability of this method.

For this purpose, thermal desorption spectra with different heating rates (from 0.1 K/s to 50 K/s) were simulated for tungsten using TMAP7 code. Various binding energies, trap concentration profiles N_i (rectangular and Gaussian), and trap populations θ were used. The Frauenfelder's value of hydrogen diffusivity in tungsten was taken in modelling [6]. Two recombination rate coefficients were used for comparison: the value for a clean tungsten surface was taken from the Pick and Sonnenberg's model [7], and the experimentally determined value by Anderl et. al. [8]. The effective activation energy for hydrogen release was calculated according to Eq. (1) from the slope of the Arrhenius-like plot $\ln(\beta T_m^2)$ versus $1/T_m$; and this value was compared with the expected activation energy that is the sum of the binding energy and the activation energy for diffusion.

In the case of Pick and Sonnenberg's recombination rate, a perfect agreement between the effective activation energy and expected activation energy ($E_b + E_D$) was observed for all trap parameters used. In the case of Anderl's recombination rate, the effective and expected activation energies were in agreement only in particular cases.

As an example, Fig. 1 shows the simulated TDS spectra (for traps with $E_b = 0.4$ eV homogeneously distributed to a depth of $1 \mu\text{m}$ with $N_i = 10^{-2}$ at. fr. and $\theta = 0.001$) calculated using two recombination rate coefficients. It can be clearly seen that the peak position, as well as the shape of the spectra are strongly affected by the recombination rate coefficient.

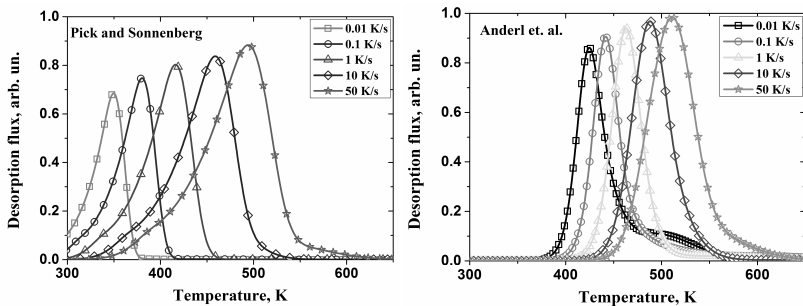


Fig. 1. A set of TDS spectra calculated with different heating rates using Pick and Sonnenberg (left) and Anderl et. al. (right) recombination rate coefficients

It was observed that the difference between the two activation energies decreased with increase of the binding energy and the depth of traps location. The difference decreased also with increase of the trap concentration N_T (or decrease of the initial trap population θ) at a given initial concentration of trapped hydrogen $C_T = N_T \theta = const.$

These tendencies can be explained by the shift of the TDS maximum towards higher temperatures with increase of the binding energy, characteristic location depth of traps, and trap concentration. The Anderl's recombination rate becomes rather high at high temperatures, and recombination does not limit desorption any longer. Consequently, the TDS peak position in this case depends only on the parameters of the trapping sites.

So, applicability of the method analysed, depends on several factors. To characterize the regime of hydrogen transport without defects, a transport parameter W was introduced in [9]. It was shown that surface recombination does not influence transport if $W \gg 1$. On the analogy with that work, we introduce a parameter to characterise transport in the field of defects:

$$u = \frac{K_r(T_m)C(T_m)l}{D(T_m)}, \quad (2)$$

where l – the characteristic location depth of traps, K_r – recombination rate coefficient, D – hydrogen diffusivity, and C – subsurface concentration of solute hydrogen. The latter can be estimated from a condition of local equilibrium between solute and trapped hydrogen assuming the trap population to be low:

$$C(T_m) = z\rho \underbrace{\frac{C_T}{N_T}}_{=\theta_m} \exp\left(-\frac{E_b}{kT_m}\right), \quad (3)$$

where ρ – atomic density of metal, z – number of solute sites per lattice atom, and θ_m – trap population at $T = T_m$. Although it is difficult to determine the value of θ_m (both experimentally and theoretically), one can take it equal to the half of the initial (at T_0) trap population for estimations. Consequently, we can rewrite Eq. (3) in the following way:

$$u = \frac{z\rho\theta l}{2D_0} K_r(T_m) \exp\left(-\frac{(E_b - E_D)}{kT_m}\right). \quad (4)$$

As an example, Fig. 2 shows plots of $\ln(\beta/T_m^2)$ versus $1/T_m$. The points were obtained from numerically calculated TDS with different heating rates and two approximations for $K_r(T)$. The line is given by Eq. (1). The trap parameters are the same as in Fig. 1. The corresponding values of u parameter are indicated near each data point. The transport parameter $u \gg 1$ in the case of the clean surface (Pick and Sonnenberg); and the numerically calculated points agree well with the line predicted by Eq. (1). In this case, the slope of the plot predicted by Eq. (1) gives a reliable estimation of the detrapping energy ($E_b + E_D$). Contrary, $u \ll 1$ in the case of Anderl's recombination rate, and numerical point are well below the analytical line. The analytically calculated slope gives overestimated value of the detrapping energy in this case. Thus, one can conclude that Eq. (1) is valid for determination

of binding energies with defects only if the transport parameter u is much larger than unity. Surface recombination does not retard hydrogen release in this case.

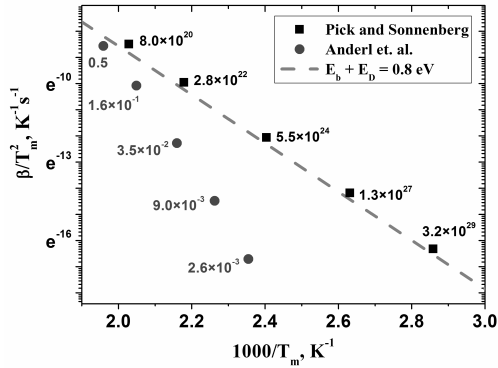


Fig. 2. Functional dependence of β/T_m^2 vs. $1/T_m$. Points are numerically calculated for two approaches for the recombination rate coefficient. Line is given by Eq. (1).

Concluding, one can say that that the functional plots of Eq. (1) give reliable values of detrapping energies only in the case of a high recombination rate at the surface. The reduced recombination rate in experiments can lead to overestimated values of the detrapping energy.

1. G. R. Longhurst, TMAP7 user manual, Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, INEEL/EXT-04-02352 Rev. 2, 2008.
2. J.L. Falconer, R.J. Madix. Surf. Sci. 48 (1975) 393.
3. W.Y. Choo, J. Lee. Metal. Trans. A 13 (1982) 135.
4. A. Manhard et.al., proceedings of the 11-th Hydrogen Workshop (2012).
5. S. Ryabtsev et.al., these proceedings.
6. R. Frauenfelder, J. Vac. Sci. Technol. 6 (1969) 388.
7. M.A. Pick, K. Sonnenberg, J. Nucl. Mater. 131 (1985) 208.
8. R.A. Anderl et al., Fus. Technol. 21 (1992) 745.
9. F. Waelbroeck et. al., J. Nucl. Mater. 111 (1982) 185.