

## ПОЗИТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ В НАСЫЩЕННОМ ВОДОРОДОМ ЦИРКОНИИ

Ю. С. БОРДУЛЕВ<sup>1</sup>, К. ЛИ<sup>1</sup>, Р. С. ЛАПТЕВ<sup>1</sup>, В. Н. КУДИЯРОВ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

E-mail: libeichen@hotmail.com.tw

## POSITRON SPECTROSCOPY OF DEFECT STRUCTURE IN HYDROGEN-SATURATED ZIRCONIUM

YU. S. BORDULEV<sup>1</sup>, K. LI<sup>1</sup>, R. S. LAPTEV<sup>1</sup>, V. N. KUDIAROV<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University

E-mail: libeichen@hotmail.com.tw

**Abstract.** Zirconium alloys, such as Zr-1Nb are widely used as cladding materials for nuclear fuel elements of light water reactors. Hydrogen embrittlement problem causes degradation of these parts of nuclear reactors. It is known, that hydrogen uptake causes changes in microstructure and defect structure of metals. The aim of this work is study of Zr-1Nb alloys' defect structure after hydrogen saturation up to the concentration of 600 ppm. Saturation of hydrogen was carried out from the gas phase under high temperature and pressure. This study reveals the increase of average positron lifetime with the increase of hydrogen concentration. Value of the average positron lifetime achieves plateau when the concentration of hydrogen is about 300 ppm. Also the following effects were detected in the material after hydrogen uptake up to different concentrations: crystal lattice expansion, dislocations and vacancy-like defects formation, as well as the defect-hydrogen complexes formation.

**Введение.** Водородное охрупчивание и коррозия являются актуальными вопросами для ученых-материаловедов и инженеров в различных областях промышленности, таких как производство самолетов, нефте- и газопроводов, производство элементов ядерных реакторов. В настоящее время сплав циркония Э110 широко используется в качестве материала оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) ядерных реакторов. Эти элементы подвергаются поглощению водорода в коррозионной среде (горячий пар и радиация) в процессе эксплуатации. Проникновение водорода инициирует деградацию механических свойств данных элементов ввиду охрупчивания и развития дефектов в решетке [1]. Проникая в металл, водород активно реагирует с существующими дефектами [2-4]. Некоторые работы [5-10] показывают, что водород также вызывает образование новых «водород-индуцированных» дефектов. Эта работа посвящена исследованию ранних этапов влияния водорода на дефектную структуру в сплаве Zr-1Nb.

Методы электрон-позитронной аннигиляции (ЭПА) [11, 12] были применены в данной работе, чтобы получить информацию о дефектной структуре материала. В настоящее время, методы ЭПА являются одними из самых чувствительных инструментов для исследования дефектов. Высокая чувствительность методов (около  $10^{-7}$  вакансий/атом) [11] основана на особом поведении позитронов в материале. Даже небольшое изменение в плотности электронов, вызванное появлением дефектов в материале, создает потенциал для захвата позитронов из-за отсутствия отталкивающего положительного ядра. Величина данного притягивающего потенциала зависит от размера дефекта.

**Подготовка образцов.** В данной работе были исследованы образцы сплава Э110 с линейными размерами  $20 \times 20 \times 0,5$ . Данные образцы были механически отшлифованы и отожжены в вакууме при температуре 580 °С в течение 3 часов. Затем

образцы были насыщены водородом из газовой фазы при высоком давлении и температуре в соответствии с методом Сиверта [13] на автоматизированном комплексе «Gas Reaction Controller» [14] (Advanced Materials Corporation). Образцы помещались в камеру, которая затем была вакуумирована до давления  $10^{-6}$  атм. После этого температуру в камере повышали до значения 500 °C со скоростью нагрева 6 °C/сек. Медленная скорость нагрева требуется для полного удаления десорбирующихся газов. После нагрева камера быстро была заполнена водородом до давления 2 атм. Время удержания образцов в атмосфере водорода варьировалось, чтобы получить различные концентрации водорода. Концентрации водорода определялись волюметрическим (в процессе гидрирования) и гравиметрическими методами. Когда концентрация водорода в образце достигала определенного значения, система автоматически удаляла водород из камеры, затем медленно снижала температуру образца (1,5 °C/мин) до комнатной температуры в вакууме. Значения концентраций водорода, полученные в этом эксперименте, лежали в диапазоне от 10 до 610 ppm. Как видно из литературы [15-17], максимальное значение концентрации водорода в топливных элементах после эксплуатации в реакторе не превышает значения 600 ppm.

**Методы.** Спектры времени жизни (СВЖ) позитронов в образцах были набраны с помощью спектрометра, подробно описанного в [10]. Временное разрешение спектрометра составляло 240 пс. Три спектра ( $5 \cdot 10^6$  событий) были набраны для каждого образца. Спектры были математически обработаны сложной функцией, представляющей из себя сумму из 2 гауссиан и нескольких экспоненциальных компонент, в соответствии с мультиэкспоненциальной моделью в программном обеспечении LT10 [18]. После вычитания фона и вклада источника, спектр описывался двумя экспоненциальными компонентами. Каждая компонента характеризуется временем жизни позитронов ( $\tau$ ) и значением интенсивности (I). Геометрия образцов, реализованная в данном эксперименте, представляла собой так называемую «сэндвич-геометрию», при чем спектры получены от исследуемого образца в паре с исходным (отожженным) образцом без водорода.

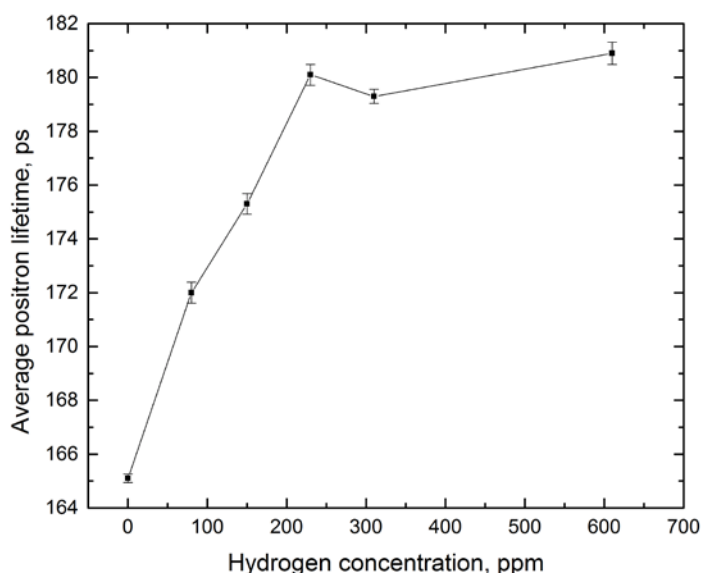


Рисунок 1 - Зависимость среднего времени жизни позитронов от концентрации водорода

в бездефектном Zr [19]. Как видно из Рисунка 1, среднее время жизни позитронов увеличи-

Изотоп  $^{44}\text{Tl}$  с активностью 24,5 мкКи (0,91 МБк) и максимальной энергией 1,467 МэВ использовался в качестве источника позитронов в этом исследовании.

**Результаты и обсуждение.** Зависимость среднего времени жизни позитронов от концентраций водорода показаны на Рисунке 1.

Среднее время жизни позитронов в исходном образце Zr, полученное в данном исследовании, составило значение 165 пс, что хорошо согласуется с литературными данными для времени жизни позитронов в безде-

вается с увеличением концентрации и достигает плато, когда концентрация достигает значения 230 ppm. Это означает, что электронная плотность в материале уменьшается с увеличением концентрации водорода. Скорее всего, это указывает на увеличение свободного объема в материале путем индуцирования дефектов. Результаты 2-х компонентного разложения показаны на Рисунке 2. Короткоживу-

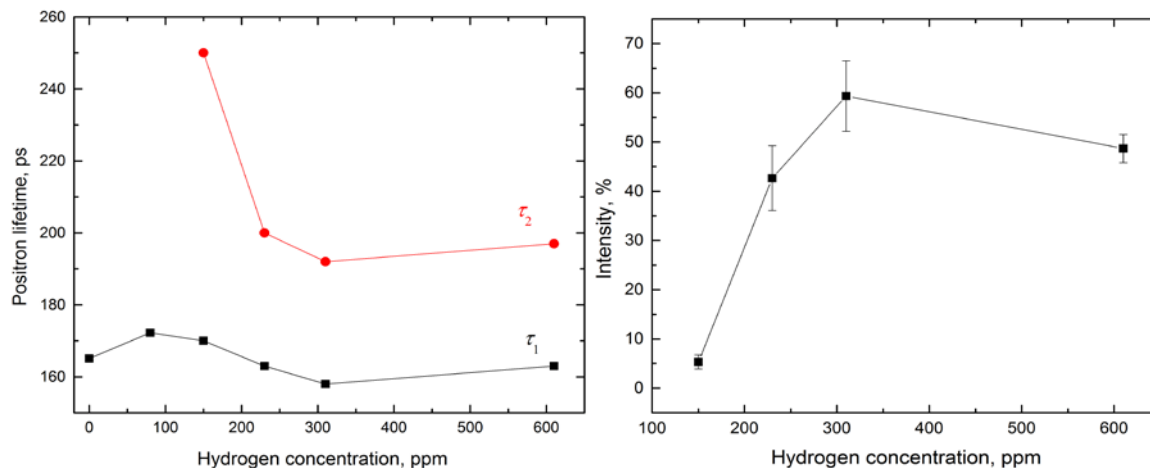


Рисунок 2 - Зависимости  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  (слева) и  $I_2$  (справа) от концентрации водорода

щая компонента  $\tau_1$  соответствует аннигиляции позитронов в кристаллической решетке, в то время как долгоживущая компонента  $\tau_2$  соответствует аннигиляции позитрона в дефекте. Вторая компонента не была найдена в исходном образце и в образце с концентрацией водорода 80 ppm. Это означает, что в данных образцах нет объемных дефектов. Тем не менее, для образца с концентрацией 80 ppm, значение  $\tau_1$  выше значения для бездефектного образца. Это свидетельствует об уменьшении плотности электронов в связи с расширением кристаллической решетки. Явление расширения кристаллической решетки металла из-за поглощения водорода описано в [20, 21]. Вторая компонента впервые появилась в образце с концентрацией 150 ppm. Данная компонента характеризуется значением времени жизни  $\tau_2 = 250$  пс и интенсивность  $I_2 \sim 5\%$ . Значение 250 пс соответствует время жизни позитрона в моновакансии циркония. [22]. Одновременно с появлением второй компоненты, значение  $\tau_1$  уменьшается, что является математическим следствием модели захвата позитрона дефектами. Дальнейшее увеличение концентрации водорода до 310 ppm приводит к уменьшению  $\tau_2$  до значения 192 пс. Это может быть свидетельством формирования комплексов типа «вакансия-водород». Как было показано в [23], один атом водорода, захваченный в вакансии, может уменьшить время жизни позитрона в этой вакансии на 8-25 пс в зависимости от положения атома водорода. Это означает, что при данной концентрации водорода, образуются комплексы типа «вакансия-водород» с более чем 2 атомами водорода. Интенсивность данных дефектов сильно возрастает с ростом концентрации до значения 310 ppm. Когда значение концентрации водорода достигает 610 ppm, значение  $\tau_2$  незначительно увеличивается, в то время как интенсивность  $I_2$  незначительно уменьшается. Принимая во внимание, что концентрация водорода увеличивается, можно предложить объяснение, что при этой концентрации водорода, комплексы «водород-вакансий» собираются в большие по размеру комплексы типа «вакансионные кластеры-водород» с меньшей концентрацией электронов.

**Заключение.** Дефектная структура сплавов Zr-1Nb после наводороживания до концентрации 610 ppm исследовалась с помощью метода спектрометрии по времени жизни позитронов.

В данной работе было показано, что водород, проникающий в материал до концентрации 80 ppm, расширяет кристаллическую решетку и не вызывает образования дефектов. Когда концентрация водорода достигает значения 150 ppm, начинается процесс формирования вакансий. Дальнейшее увеличение концентрации водорода приводит к захвату атомов водорода в вакансиях и формированию комплексов типа «вакансия-водород». Данные комплексы характеризуются несколькими атомами водорода, захваченными в вакансии. Когда концентрация водорода достигает значения 610 ppm, интенсивность дефектов уменьшается, данное изменение свидетельствует о коагуляции мелких комплексов «водород-дефект» в более крупные.

#### **Список литературы**

1. A. Zielinski, S. Sobieszczyk. *International journal of hydrogen energy* 36 (2011). P.8961-8629.
2. M. B. Lewis. Deuterium-defect trapping in ion-irradiated zirconium. *J. Nucl. Mater.* 125 (1984). P.152-159.
3. Ю. С. Бордулев, Р. С. Лаптев, В. Н. Кудияров, А. М. Лидер. Investigation of Commercially Pure Titanium Structure during Accumulation and Release of Hydrogen by Means of Positron Lifetime and Electrical Resistivity Measurements. *Advanced Materials Research* 880 (2014). P.93-100.
4. A. M. Lider, O. V. Khusaeva, Y. S. Bordulev, R. S. Laptev, V. N. Kudiyarov. Investigation of Defects Accumulation in the Process of Hydrogen Sorption and Desorption. *Advanced Materials Research* 1085 (2015). P.328-334.
5. Y. Fukai, N. Okuma. *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994). P.1640–1643.
6. Y. Shirai, H. Araki, T. Mori, W. Nakamura, K. Sakaki. *J. Alloys Compd.* 330 (2002). P.125-131.
7. J. Cizek, I. Prochazka, S. Danis, M. Cieslar, G. Brauer, W. Anwand, R. Kirchheim, A. Pundt. *Journal of Alloys and Compounds.* 446-447 (2007) P.479-483.
8. J. Cizek, I. Prochazka, F. Becvar, R. Kuzel, M. Cieslar, G. Brauer, W. Anwand, R. Kirchheim, A. Pundt. *Physical Review.* B 69 224106 (2004).
9. R. S. Laptev, A. M. Lider, Y. S. Bordulev, V. N. Kudiyarov, G. V. Garanin, W. Wang, P. V. Kuznetsov. Investigation of Defects in Hydrogen-Saturated Titanium by Means of Positron Annihilation Techniques. *Defect and Diffusion Forum* 365 (2015). P.232-236.
10. R. S. Laptev, Y. S. Bordulev, V. N. Kudiyarov, A. M. Lider, G. V. Garanin. Positron Annihilation Spectroscopy of Defects in Commercially Pure Titanium Saturated with Hydrogen. *Advanced Materials Research* 880 (2014). P.134-140.
11. R. Krause-Rehberg, H.S. Leipner. *Positron Annihilation in Semiconductors: Defect Studies*, third ed., Berlin Heidelberg, New York 2003.
12. A. Dupasquier, A.P. Mills: *Proceedings International School of Physics Enrico Fermi, Course, CXXV.* 1995.
13. Y. Chen, X. Wan, F. Li et al., *Materials Science and Engineering: A.* 466 (2007) 156–159.
14. V.N. Kudiyarov, L.V. Gulidova, N.S. Pushilina, A.M. Lider. *Advanced Materials Research* 740 (2013). P.690-693.

15. A. A. Shmakov. The absorption of hydrogen by fuel claddings of light water reactors. Scientific session of МЕРPhI 13 (1999). P.129-131.
16. A. S. Zaymovsiy, A. V. Nikulina, N. G. Reshetnikov. Zirconium alloys in nuclear power engineering. Energomizdat, Moscow, (1994).
17. A. A. Shmakov, E.A. Smirnov, H. Bruhertzoifer. Distribution and diffusion of hydrogen in the oxidized zirconium-based alloys. Atomic Energy (1998).
18. D. Giebel, J. Kansy. Materials Science Forum 666 (2010). P.138-141.
19. I.K. MacKenzie, in: W. Brandt, A. Dupasquier (Eds.). Positron Solid-State Physics. North Holland, Amsterdam, (1995).
20. G. J. Thomas, W. D. Drotning. Hydrogen Induced Lattice Expansion in Nickel. Metallurgical Transactions A 14A (1983). P.1547.
21. R.A. Oriani. The Physical and Metallurgical Aspects of Hydrogen in Metals, in ICCF4. Fourth International Conference on Cold Fusion, (1993).
22. J. M. Campillo, F. Plazaola and N. Diego. J. Phys.: Condens. Matter 12 (2000). P.9715.
23. H. E. Hansen, R. M. Nieminen, M.J. Puska. J. Phys. F 14 (1984). P.1299 – 1316.

## МИКРОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ КОНТАКТНОЙ ЗОНЫ БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА И БЕТОНА

*И.Д. ДАНКЕ, К.Л. КУДЯКОВ*

*Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.С. Плевков*  
Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003  
E-mail: [Ilyadanke@gmail.com](mailto:Ilyadanke@gmail.com)

## MICROSTRUCTURE ANALYSIS OF CONTACT ZONE OF BASALT FIBRE AND CONCRETE

*I.D. DANKE, K.L. KYDYAKOV*

*Scientific Supervisor: Prof., DSc. V.S. Plevkov*  
Tomsk state university of architecture and building,  
Russia, Tomsk, Solyanaya Sq., 2, 634003  
E-mail: [Ilyadanke@gmail.com](mailto:Ilyadanke@gmail.com)

**Abstract.** *This article presents the results of research on microstructure of fiber-reinforced concrete. Microstructural analysis of the contact zone of basalt fiber and concrete showed formation of hydro-silicates calcium. Studies suggest that one of the factors of increased strength fiber-reinforced concrete is the high degree of adhesion between the fibers and hardened cement paste.*

Свойства фибробетона, как композитного материала, обуславливаются свойствами его компонентов (армирующих волокон и бетона), а также степенью их совместной работы. Фибровое армирование частично компенсирует недостатки обычного бетона: низкую трещиностойкость, низкую прочность при растяжении и хрупкость разрушения.

Проведенные теоретические и экспериментальные исследования показали, что бетоны, дисперсно-армированные базальтовыми волокнами, имеют повышен-