

На правах рукописи



Кудияров Виктор Николаевич

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ГИДРИДНОГО ОБОДА
В ОБОЛОЧЕЧНЫХ ТРУБАХ ИЗ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Э110
ПРИ ГАЗОФАЗНОМ НАВОДОРОЖИВАНИИ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Томск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и в Акционерном обществе «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара»

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, доцент
Лидер Андрей Маркович

Научный консультант: доктор технических наук
Маркелов Владимир Андреевич

Официальные оппоненты: **Никулин Сергей Анатольевич**
доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой металловедения и физики
прочности Национального исследовательского
технологического университета «МИСиС», г.
Москва

Астафурова Елена Геннадьевна
доктор физико-математических наук, ведущий
научный сотрудник лаборатории физики
структурных превращений Института физики
прочности и материаловедения Сибирского
отделения Российской академии наук, г. Томск

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Национальный исследовательский
ядерный университет «МИФИ», г. Москва

Защита диссертации состоится «25» апреля 2018 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.02 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: ул. Белинского, 55 и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/909/worklist>

Автореферат разослан «21» февраля 2018 г.

Ученый секретарь совета по
защите докторских и кандидатских
диссертаций Д 212.269.02, доктор
физико-математических наук



Коровкин М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Циркониевые сплавы широко используются в отечественных и зарубежных реакторах, так как имеют низкое сечение захвата тепловых нейтронов, коррозионную стойкость, хорошие прочностные характеристики и сопротивление к радиационным повреждениям. В реакторах из циркониевых сплавов изготавливают оболочки тепловыделяющих элементов (ТВЭлов), дистанционирующие решетки, направляющие каналы. В отечественных реакторах для изготовления оболочек ТВЭлов применяется сплав Э110 (Zr1%Nb), за рубежом для этих целей с середины прошлого столетия применяются сплавы Zircaloy-2 (Zr1,5%Sn0,12%Fe0,1%Cr0,05%Ni0,13%O) и Zircaloy-4 (Zr1,55%Sn0,22%Fe0,12%Cr0,12%O,0,015%C,0,01Si).

Одним из важных требований к циркониевым оболочкам ТВЭлов является низкое поглощение водорода, так как поглощенный водород, при определенных условиях, является причиной их охрупчивания и последующего разрушения по механизму замедленного гидридного растрескивания, вплоть до разгерметизации оболочки. Растворимость водорода в циркониевых сплавах при комнатной температуре не превышает $1 \cdot 10^{-5}$ масс.%, а при температуре эксплуатации (~ 350 °C) это значение составляет порядка $2 \cdot 10^{-2}$ масс.%. При превышении предела растворимости водорода в циркониевых сплавах происходит образование гидридных фаз, которые оказывают наибольший охрупчивающий эффект, так как гидриды обладают существенно меньшей пластичностью по сравнению с цирконием. Кроме того, гидриды в циркониевой матрице могут служить участками зарождения трещин с дальнейшим их раскрытием и образованием сквозного разрушения.

Степень негативного влияния водорода на свойства циркониевых сплавов определяется его количеством и распределением, а также равномерностью и ориентацией выделившихся гидридов. Наименьшую опасность представляют гидриды, равномерно распределенные по всему объему циркониевого сплава. Однако зачастую гидрирование оболочек ТВЭлов происходит неравномерно, имеют место локальные скопления гидридов. Так, при эксплуатации в реакторах типа ВВЭР (водо-водяной энергетический реактор) и PWR (Pressurized water reactor – реактор с водой под давлением) в циркониевых оболочках ТВЭлов образуется градиент концентрации водорода по толщине стенки и выделения гидридов с образованием специфичной структуры (термин, применяемый в англоязычной литературе: hydride rim – гидридный обод). Происходит формирование гидридного слоя толщиной 50-100 мкм у наружной поверхности оболочки ТВЭла, толщина которого зависит от уровня наводороживания [1, 2].

Уровень наводороживания циркониевых сплавов существенным образом зависит от условий эксплуатации (в реакторе), либо от параметров

наводороживания (в лаборатории). Одним из наиболее применяемых методов для насыщения циркониевых сплавов водородом является метод газофазного наводороживания. В данном методе ключевым параметром, влияющим на закономерности взаимодействия водорода с материалами, является температура. Значение температуры гидрирования при прочих неизменных параметрах является определяющим при формировании гидридного обода. В работах показано, что при наводороживании ниже определенной температуры – пороговой температуры – происходит формирование гидридного обода в оболочках из циркониевых сплавов Zircaloy-2 и Zircaloy-4. При наводороживании же при температурах выше пороговой формирование обода не происходит. В этой связи, имеется необходимость определения пороговой температуры газофазного наводороживания для формирования гидридного обода в отечественных оболочках твэлов из сплава Э110.

Другим фактором, который влияет на уровень наводороживания циркониевых сплавов, является состояние их поверхности, а именно оксидная пленка. При наличии сплошной тонкой оксидной пленки на поверхности циркониевые сплавы слабо поглощают водород, даже при высоких температурах. С одной стороны, наличие такой пленки играет положительную роль в условиях эксплуатации, так как это снижает проницаемость водорода. С другой стороны, существует необходимость в подготовке экспериментальных образцов циркониевых сплавов с различными концентрациями водорода и его распределением для дальнейших исследований (к примеру, для проведения механических испытаний). При подготовке экспериментальных образцов наличие оксидной пленки будет препятствовать наводороживанию, а в ряде случаев, когда температура лимитирована (к примеру, имело место предварительная термическая обработка материала), делать его невозможным. Таким образом, становится необходимым исследовать способы повышения проницаемости водорода в сплавах циркония.

Для повышения водородопроницаемости циркониевых сплавов может быть использован метод ионной очистки их поверхности с последующим нанесением слоя никеля. Ионная очистка позволяет удалить оксидную пленку, а нанесение слоя никеля непосредственно после очистки позволяет предотвратить быстрое образование оксидной пленки. Кроме того, никель является легирующим элементом, который способствует абсорбции водорода по причине подавления рекомбинации атомов водорода в молекулы. Очистка поверхности циркониевого сплава приведет к увеличению скорости сорбции водорода, что в свою очередь станет причиной изменения значения пороговой температуры формирования гидридного обода.

В связи с этим, **целью настоящей работы** являлось установление закономерностей и определение условий формирования гидридного обода в оболочечных трубах из циркониевого сплава Э110 при газофазном наводороживании.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Разработать методику наводороживания с формированием в оболочечных трубах из циркониевого сплава Э110 заранее заданного распределения гидридов;
2. Определить пороговую температуру формирования гидридного обода в оболочечных трубах из циркониевого сплава Э110 при газофазном наводороживании;
3. Установить влияние ионной очистки и нанесения слоя никеля для усиления сорбции водорода на формирование гидридного обода в оболочечных трубах из циркониевого сплава Э110 при газофазном наводороживании;
4. Изучить распределение водорода в оболочечных трубах из циркониевого сплава Э110 после газофазного наводороживания;
5. Установить механизм формирования гидридного обода в оболочечных трубах из циркониевого сплава Э110 при газофазном наводороживании.

Степень разработанности темы диссертации.

На сегодняшний день выполнено значительное количество работ, посвященных исследованию взаимодействия водорода с циркониевыми сплавами. Значительный вклад в изучение данной проблемы внесли научные коллективы под руководством Калина Б.А., Чернова И.И., Беграмбекова Л.Б., Маркелова В.А., Никулина С.А., Чернова И.П., Тюрина Ю.И., Лидера А.М., В. Hanson, R. Shimskey, C. Lavender, P. MacFarlan, P. Eslinger, A. Motta, K.B. Colas и многих других. В опубликованных работах проведены исследования процессов наводороживания как зарубежных, так и российских циркониевых сплавов, показано влияние методов и параметров наводороживания на наводороживание сплавов и на структуру и свойства выделившихся гидридов циркония, изучены механические характеристики материала до и после наводороживания. В работах зарубежных авторов имеются данные о формировании гидридного обода в зарубежных циркониевых сплавах при наводороживании. Однако в литературе отсутствует информация об основных закономерностях формирования и структуре и свойствах сформированного гидридного обода в российских циркониевых сплавах. Так же в литературе отсутствуют комплексные исследования влияния ионной очистки и нанесения тонкого слоя никеля на особенности взаимодействия водорода с циркониевыми сплавами.

Достижение сформулированной цели, в соответствии с общим планом исследований, практически полностью отражает **научную новизну** полученных в диссертации данных:

1. Разработана методика и объяснен механизм формирования гидридного обода в оболочечных трубах из циркониевого сплава Э110 при газофазном наводороживании;

2. Определена пороговая температура формирования гидридного обода в оболочечных трубах из циркониевого сплава Э110 при газофазном наводороживании;

3. Показано влияние ионной очистки и нанесения слоя никеля на скорость сорбции водорода циркониевым сплавом Э110 в диапазоне температур $(350 \div 550)^\circ\text{C}$ и на значение пороговой температуры формирования гидридного обода в оболочечных трубах из циркониевого сплава Э110 при газофазном наводороживании.

Научные положения, выносимые на защиту.

1. Газофазное наводороживание оболочечных труб из циркониевого сплава Э110 в состоянии поставки при постоянном давлении 2 атм. в диапазоне температур $(400 \div 550)^\circ\text{C}$ до концентраций водорода $(0,1 \div 1)$ масс.% и последующее медленное охлаждение ($\sim 2^\circ\text{C}/\text{мин}$) приводит к формированию равномерно распределенных по объему материала гидридов.

2. Газофазное наводороживание при постоянном давлении 2 атм. при температурах ниже пороговой температуры $(400 \pm 20)^\circ\text{C}$ сопровождается формированием в трубах гидридного обода с толщинами в диапазоне $(10 \div 150)$ мкм. Сформированный в оболочечных трубах из циркониевого сплава Э110 гидридный обод характеризуется неравномерным распределением твердости и содержания водорода по толщине.

3. Ионная очистка аргоном (при напряжении 2000 В, мощности 1000 Вт, силе тока 0,5 А, давлении $6 \cdot 10^{-2}$ Па в течение 5 минут) и последующее нанесение слоя никеля методом магнетронного распыления (при напряжении 500 В, мощности 2000 Вт, силе тока 3 А, давлении $1 \cdot 10^{-1}$ Па) толщиной ~ 1 мкм на оболочечные трубы из циркониевого сплава Э110 приводит к повышению значения пороговой температуры формирования гидридного обода на 100°C , что связано с существенным увеличением скорости сорбции водорода.

4. Формирование гидридного обода в оболочечных трубах из циркониевого сплава Э110 при газофазном наводороживании обусловлено фазовыми переходами $\alpha\text{-Zr} \rightarrow \delta\text{-ZrH}$ в системе цирконий-водород непосредственно при гидрировании при температурах ниже пороговой. Наводороживание при температурах выше пороговой сопровождается фазовыми переходами: $\alpha\text{-Zr} \rightarrow \gamma\text{-ZrH} \rightarrow \delta\text{-ZrH}$.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Результаты, представленные в работе, вносят вклад в развитие физики взаимодействия водорода с металлами и сплавами и имеют фундаментальный характер. Установлены закономерности формирования гидридного обода в циркониевом сплаве Э110 при газофазном наводороживании и предложен механизм его формирования;

2. Разработана методика наводороживания оболочечных труб из циркониевых сплавов до различных концентраций водорода (вплоть до 10000 ppm) с равномерным распределением выделившихся гидридов по объему материала;

3. Разработана методика наводороживания оболочечных труб из циркониевых сплавов с формированием гидридного обода, моделирующего гидридный обод, наблюдаемый в оболочках твэлов при эксплуатации в реакторе;

4. Разработанные методики и результаты диссертационного исследования используются в АО «ВНИИНМ» при изучении процессов водородного охрупчивания и замедленного гидридного растрескивания сплавов циркония в обоснование проектных критериев работоспособности твэлов водо-водяных реакторов (Акт № ф-19/345 от 24.03.17).

Практическая значимость подтверждается выполнением следующих научно-исследовательских работ:

1. ФЦП «Национальная технологическая база на 2007-2011 годы» подраздел «Технологии ядерной энергетики нового поколения»;

2. грант по Постановлению Правительства РФ №220 «О мерах по привлечению ведущих ученых в Российские образовательные учреждения высшего профессионального образования». Направление научных исследований – «Технологии водородной энергетик». Договор №11.G34.31.0003 от 30 ноября 2010 г.

3. грант РФФИ №14-08-31033 мол_а на тему «Исследование механизмов повышения водородостойкости сплава Zr-1Nb, модифицированного сильноточным импульсным электронным пучком» в 2014-2015 гг.;

4. договор с ОАО «ВНИИНМ» №345-57/2-2014 от 03.09.2014 г. на проведение научно-исследовательской работы по теме «Проведение исследований наводороживания сплавов циркония и разработка метода создания в оболочках твэлов градиента концентрации водорода по толщине стенки».

Методология и методы исследования.

В качестве объекта исследования использовались оболочечные трубы циркониевого из циркониевого сплава Э110 (Zr1%Nb), предоставленные АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов (ВНИИНМ) имени академика А.А. Бочвара». Поверхность образцов подвергалась шлифованию, затем осуществлялся вакуумный отжиг. Ионная очистка поверхности и последующее нанесение слоя никеля выполнялось на установке «Радуга-Спектр». Анализ толщины покрытия, а так же структурно-фазовый анализ, выполнялись на дифрактометре XRD-7000S, профили распределения элементов по глубине материала получены на спектрометре плазмы тлеющего разряда Profiler 2. Измерение микротвердости осуществлялось на микротвердомере KB50S, нанотвердость измерялась на приборе NanoHardnessTester.

Газофазное гидрирование и термодесорбционный анализ осуществлялись на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller. Определение концентрации водорода производилось на анализаторе водорода RHEN602. Растровая электронная микроскопия была выполнена на

приборе Quanta 200 3D. Уточнение структурно-фазового состояния образцов было выполнено с использованием синхротронного излучения на станции «Прецизионная дифрактометрия II» Института катализа СО РАН на канале №6 синхротронного излучения накопителя электронов ВЭПП-3.

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается корректностью постановки решаемых задач и их физической обоснованностью, использованием современных методов и методик исследований, большим объемом экспериментальных данных и их статистической обработкой, сопоставлением установленных в работе закономерностей с фактами, полученными другими исследователями.

Сформулированные в диссертационной работе научные положения и выводы основаны на экспериментальных данных, полученных в результате систематических исследований большого количества образцов.

Научная обоснованность положений и выводов диссертационной работы и достоверность экспериментальных данных подтверждается согласованностью результатов, полученных разными современными методами, в том числе: оптической металлографии, рентгеноструктурного анализа, оптической спектроскопии плазмы тлеющего разряда, измерения микро- и нанотвердости.

Достоверность полученных результатов подтверждается:

- воспроизводимостью экспериментальных данных на большом количестве исследованных образцов;
- сопоставлением полученных результатов исследований с теоретическими и экспериментальными работами, опубликованными в отечественной и зарубежной литературе.

В период выполнения работы, полученные результаты докладывались, обсуждались и получили признание на российских и международных конференциях.

Личный вклад автора заключается в проведении всех экспериментальных исследований самостоятельно либо в составе научного коллектива, обработке результатов измерений, их анализе на основе существующих представлений в области физики конденсированного состояния.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на международных и российских конференциях и симпозиумах, некоторые работы были отмечены дипломами и грамотами. Список конференций:

II Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Ресурсоэффективные технологии для будущих поколений», Томск, Россия, 2010; 2ая Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых «Конструкционные наноматериалы», Москва, Россия, 2011; XLII Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Москва, Россия, 2012; Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии», Томск, Россия, 2013; Международная

конференция студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, Россия, 2013; 12th China-Russia Symposium, Kunming, China, 2013; The 9th International Forum on Strategic Technology (IFOST 2014), Chittagong, Bangladesh, 2014; The 14th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Salford, Great Britain, 2014; 17th International Conference on Positron Annihilation, Wuhan, China, 2015; 42th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San-Diego, USA, 2015; 10ая Международная школа молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова «Взаимодействие водорода с конструкционными материалами», Москва, Россия, 2015; The 15th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2016), Interlaken, Switzerland 2016; Всероссийская научная конференция молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации», НГТУ, Новосибирск 2016; Международная конференция студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, Россия, 2017.

Выполнение научно-исследовательских работ по теме «Проведение исследований взаимодействия водорода с циркониевыми сплавами и разработка методики формирования градиентного распределения водорода по толщине оболочки твэла» было поддержано Стипендией Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики на 2016-2017 годы.

Результаты диссертационного исследования используются не только в АО «ВНИИНМ», а также в учебном процессе на кафедре общей физики Томского политехнического университета в методических материалах следующих дисциплин: «Аккумулирующие свойства водорода в металлах и сплавах», «Специальный физический практикум», «Экспериментальные методы в исследовании конденсированного состояния», «Приборы и установки для анализа твердого тела» а также при выполнении курсовых проектов, выпускных квалификационных работ и магистерских диссертаций студентами кафедры.

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 19 печатных работах в научных журналах из них 9 в журналах из списка ВАК. Список публикаций приведен в конце автореферата. Разработанная в ходе выполнения диссертационного исследования методика наводороживания защищена патентом № 2619801 от 18 мая 2017 года.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, основных выводов, списка использованных источников и литературы, приложения. Общий объем диссертации составляет 118 страниц, включая 50 рисунков, 5 таблиц, 100 библиографических источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулирована цель и задачи работы, представлены основные положения, выносимые на защиту, обоснованы научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** рассмотрены результаты работ по исследованию взаимодействия водорода с металлами и сплавами, при этом особое внимание уделено особенностям взаимодействия водорода с циркониевыми сплавами и проблеме водородного охрупчивания циркониевых оболочек твэлов. Рассмотрены методы по повышению водородопроницаемости циркониевых сплавов. Проведенный анализ говорит о перспективности использования ионной очистки и нанесения слоя никеля для этой цели.

Подробно описаны имеющиеся в открытых источниках способы формирования гидридного обода в циркониевых сплавах. Проведенный анализ литературных данных дает основание утверждать, что методом газофазного наводороживания, при определенных условиях, можно сформировать гидридный обод в оболочечных трубах из циркониевых сплавов.

Во **второй главе** представлены материал и методы исследования. Материалом для исследования служили оболочечные трубы $\varnothing 9,5 \times 8,33$ мм (партия № 5080-12-02/4-4) из циркониевого сплава Э110 (Zr1%Nb) на основе губки, изготовленные по ТС 001.411-2009 (Трубы бесшовные холоднокатаные для оболочек твэлов для реакторов PWR) и предоставлялись АО «ВНИИНМ» в состоянии поставки.

Исследование на оптическом микроскопе Olympus GX 51 микроструктуры при просмотре в светлом поле показало, что включения вторых фаз в матрице сплава распределены равномерно, без скоплений и имеют округлую форму. Исследования в поляризованном свете показали, что все трубы после финишного отжига имеют рекристаллизованную структуру с равноосной формой зерен. Средняя величина зерна находится в пределах 2,8-3,7 мкм. Минимальный размер зерна составляет 0,6-1,4 мкм, а максимальный размер зерен, с учетом их конгломерации за счет близкой поляризации соседних зерен, составляет 8,1-10,2 мкм.

Ионная очистка поверхности и последующее нанесение слоя никеля выполнялось на установке «Радуга-Спектр» на кафедре общей физики (КОФ) Томского политехнического университета (ТПУ). Очистка осуществлялась ионным пучком аргона, при напряжении 2000 В, мощности 1000 Вт, силе тока 0,5 А в течение 3 мин. Нанесение никеля проводилось методом магнетронного распыления при напряжении 500 В, мощности 2000 Вт, силе тока 3 А и времени распыления 10 минут. Толщина слоя составила ~1 мкм.

Анализ толщины покрытия, а так же структурно-фазовый анализ, выполнялись на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония). Профили распределения элементов по глубине материала получены на спектрометре плазмы тлеющего разряда Profiler 2 (Horiba, Франция). Измерение микротвердости осуществлялось на микротвердомере KB50S (Pruftechnik,

Германия), нанотвердость измерялась на приборе NanoHardnessTester (CSEM, Швейцария).

Газофазное наводороживание, термодесорбционный анализ и эксперименты по проницаемости выполнялись на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller (Advanced Materials Research, США). Температура наводороживания варьировалась от 300 до 550 °С, давление водорода было постоянным и составляло 2 атм., скорость нагрева составляла 6 °С /мин, скорость охлаждения – ~ 2 °С /мин, время гидрирования варьировалось от нескольких минут до нескольких часов.

Определение концентрации водорода производилось на анализаторе водорода RHEN602 (LECO, США). Исследования на всем вышеперечисленном оборудовании были выполнены в Томском политехническом университете.

Подготовка и металлографический анализ шлифов циркониевых сплавов после наводороживания осуществлялся в отделе разработки циркониевых материалов АО «ВНИИНМ» (г. Москва). Растровая электронная микроскопия была выполнена на приборе Quanta 200 3D в Томском региональном центре коллективного пользования.

Дополнительное уточнение структурно-фазового состояния, а также получение детальной информации о фазовых переходах в системе цирконий-водород при одновременном термическом воздействии и десорбции водорода выполнено на станции «Прецизионная дифрактометрия II» Института катализа СО РАН на канале №6 синхротронного излучения накопителя электронов ВЭПП-3 (г. Новосибирск).

В третьей главе приведены результаты определения пороговой температуры формирования гидридного обода и установлено влияние ионной очистки и нанесения слоя никеля на значение пороговой температуры формирования гидридного обода в оболочечных трубах из циркониевого сплава Э110 при газофазном наводороживании.

На рисунке 1 представлены результаты металлографического анализа в оптическом микроскопе наводороженных образцов оболочечных труб из сплава Э110 (опт) при температурах 350 °С, 380 °С, 420 °С и давлении в камере 2 атм. до концентрации 0,1 масс.%.

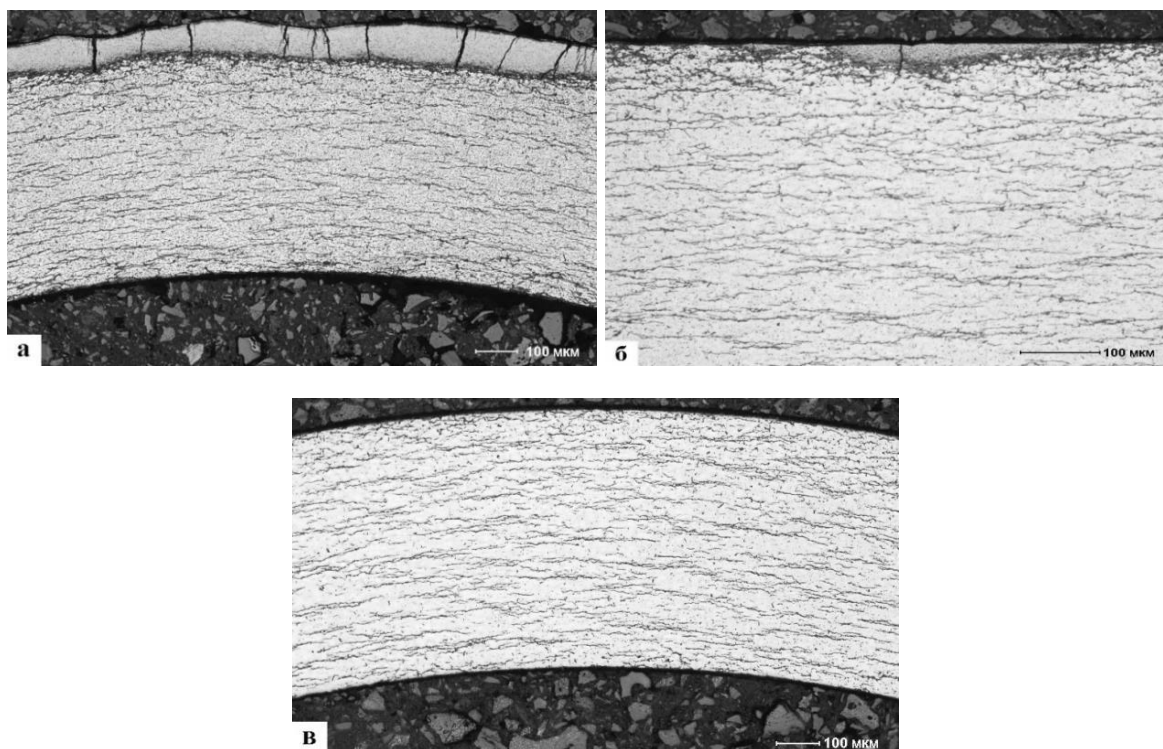


Рисунок 1 – Поперечный шлиф циркониевого сплава Э110 после наводороживания при температурах 350 °С (а), 380 °С (б) и 420 °С (в) и давлении 2 атм. до концентрации водорода 0,1 масс.%

Установлено, что на формирование гидридного обода оказывает влияние температура наводороживания. Появление обода происходит при температуре 320 °С, при температуре 380 °С гидридный обод практически не наблюдается, при температуре 420 °С он отсутствует. Это объясняется тем, что образование гидридного обода происходит в тех случаях, когда растворимость водорода в тонком слое циркониевого сплава при наводороживании превышена и скорость поступления водорода превышает скорость диффузии водорода от рассматриваемого тонкого слоя. После формирования гидридов в тонком слое происходит диффузия водорода через этот слой далее в объем сплава, где так же происходит формирование гидридов. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что с увеличением температуры наводороживания происходит снижение объемного содержания гидридной фазы в циркониевом сплаве, что хорошо коррелирует с результатами металлографического анализа. Увеличение температуры наводороживания приводит к более равномерному распределению гидридов по объему материала и, соответственно, объемная доля гидридов в приповерхностных слоях снижается.

На рисунке 2 представлены результаты металлографического анализа в оптическом микроскопе наводороженных образцов оболочечных труб из сплава Э110 (опт) при температуре 350 °С и давлении в камере 2 атм. до концентраций 0,1 - 0,25 - 0,4 масс.%.

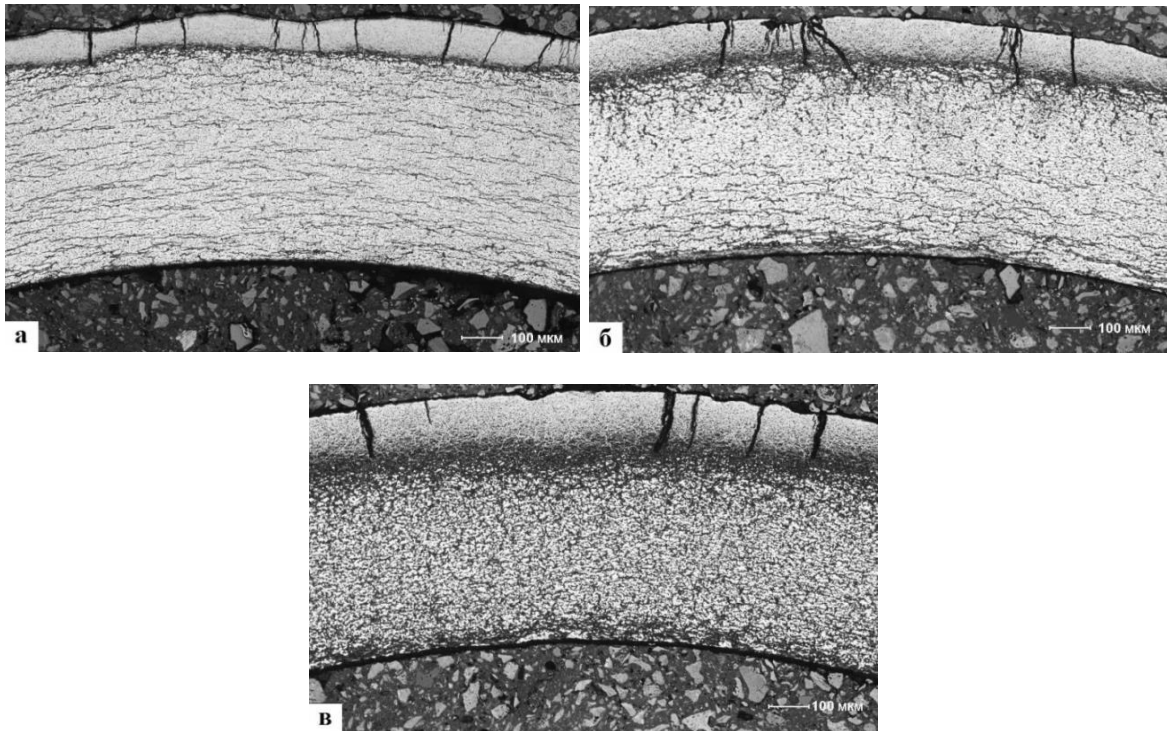


Рисунок 2 – Поперечный шлиф циркониевого сплава Э110 после наводороживания при температуре 350 °С и давлении в камере 2 атм. до концентраций 0,1 - 0,25 - 0,4 масс.%

Установлено, что толщина гидридного обода зависит от концентрации водорода. Увеличение концентрации от 0,1 до 0,4 масс.% приводит к увеличению толщины обода от 90 до 180 мкм. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что с увеличением концентрации водорода при одинаковой температуре наводороживания происходит увеличение объемного содержания гидридной фазы в циркониевом сплаве, что хорошо коррелирует с результатами металлографического анализа. Увеличение концентрации водорода при одной температуре наводороживания приводит к росту толщины гидридного обода.

На следующем этапе работы проводилась оценка влияния ионной очистки и нанесения слоя никеля на процесс поглощения водорода при разных температурах циркониевым сплавом (рисунки 3-5).

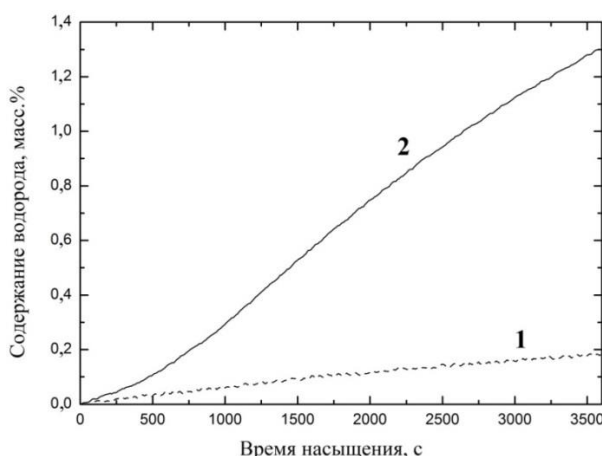


Рисунок 3 – Кривые сорбции водорода при температуре 350 °С циркониевым сплавом Э110 до (1) и после (2) ионной очистки и нанесения слоя никеля

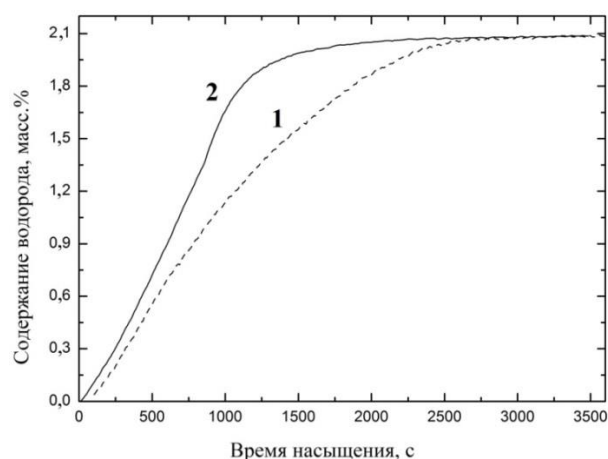


Рисунок 4 – Кривые сорбции водорода при температуре 450 °С циркониевым сплавом Э110 до (1) и после (2) ионной очистки и нанесения слоя никеля

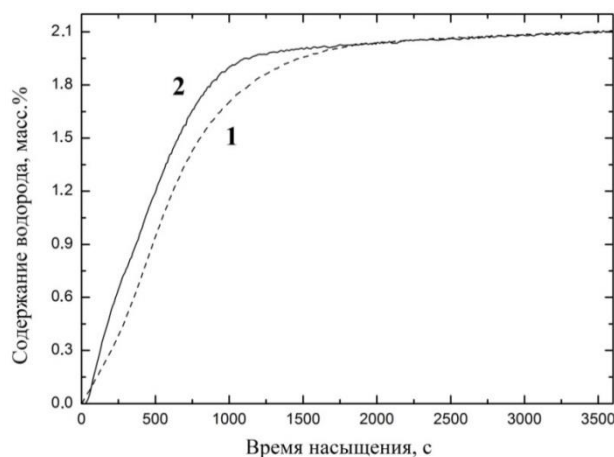


Рисунок 5 – Кривые сорбции водорода при температуре 550 °С циркониевым сплавом Э110 до (1) и после (2) ионной очистки и нанесения слоя никеля

Поглощение водорода сплавом в исходном состоянии экспоненциально зависит от температуры, что согласуется с литературными данными. Скорости сорбции водорода циркониевого сплава Э110 при температурах 350 °С, 450 °С, 550 °С определялись по линейным участкам кривых сорбции и составили $0,5 \cdot 10^{-4}$ масс. %/с, $9,5 \cdot 10^{-4}$ масс. %/с и $23,1 \cdot 10^{-4}$ масс. %/с соответственно. Повышение температуры наводороживания на каждые 100 °С сопровождается увеличением скорости сорбции на один порядок. При этом ионная очистка поверхности циркониевого сплава и нанесение слоя никеля приводит к увеличению скорости сорбции водорода на один порядок. Для температур 350 °С, 450 °С, 550 °С значения скорости сорбции водорода циркониевым сплавом с никелем составили $4 \cdot 10^{-4}$ масс. %/с, $16,8 \cdot 10^{-4}$ масс. %/с и $57,9 \cdot 10^{-4}$ масс. %/с соответственно.

На рисунках 6 и 7 представлены результаты металлографического анализа в оптическом микроскопе наводороженных образцов оболочечных труб из сплава Э110 после ионной очистки и с нанесенным слоем никеля при температурах 350 °С, 380 °С, 420 °С, 500 °С, 550 °С и давлении в камере 2 атм. до концентрации 0,1 масс. %.

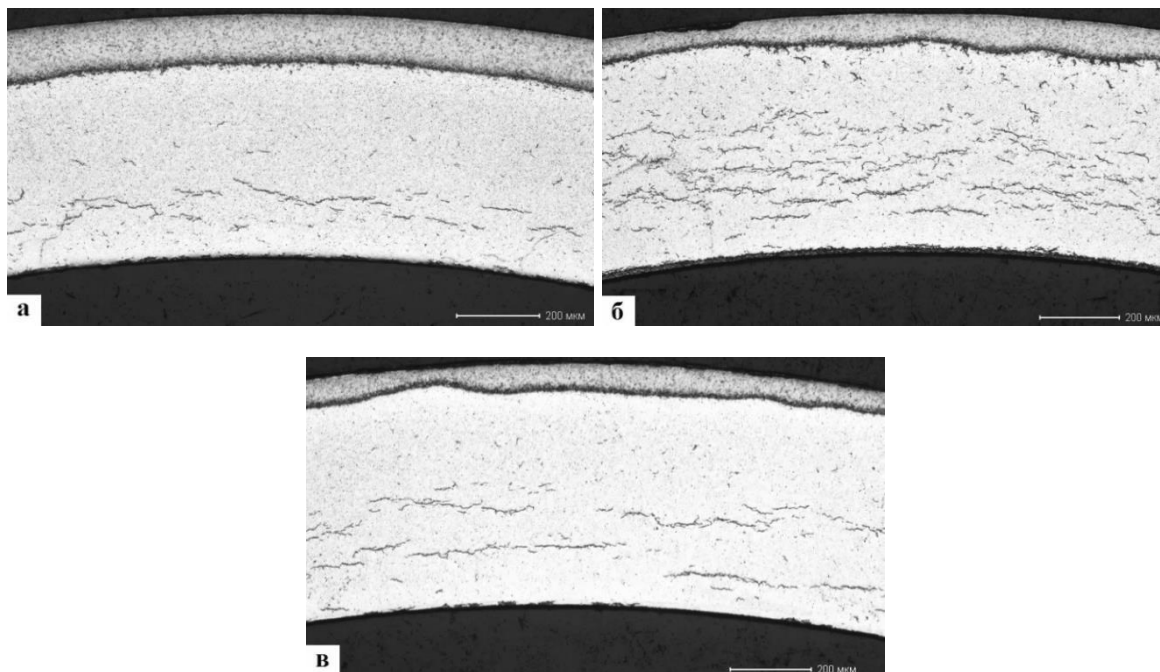


Рисунок 6 – Поперечный шлиф циркониевого сплава Э110 после ионной очистки и с нанесенным слоем никеля после гидрирования при температурах 350 °С (а), 400 °С (б) и 450 °С (в) и давлении 2 атм. до концентрации водорода 0,1 масс. %

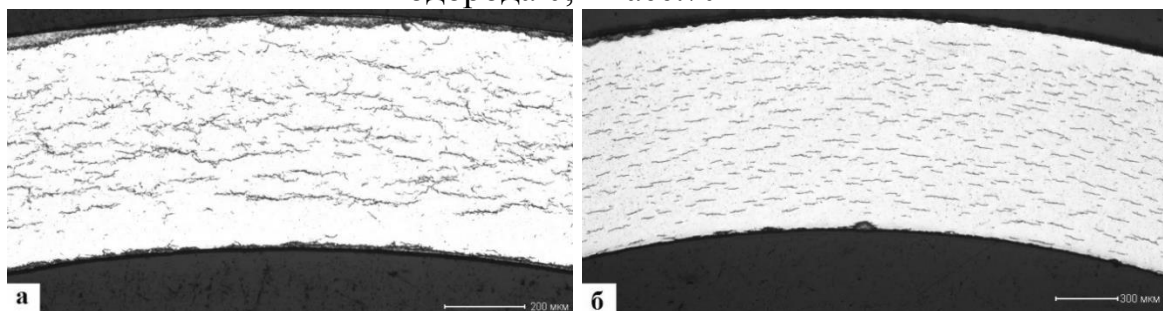


Рисунок 7 – Поперечный шлиф циркониевого сплава Э110 после ионной очистки и с нанесенным слоем никеля после гидрирования при температурах 500 °С (а) и 550 °С и давлении 2 атм. до концентрации водорода 0,1 масс. %

Установлено, что формирование гидридного обода в циркониевом сплаве Э110 после ионной очистки и с нанесенным слоем никеля происходит при температурах 350 °С (а), 400 °С (б) и 450 °С (в). При температуре 500 °С гидридный обод едва наблюдаем, при температуре 550 °С гидридный обод отсутствует. Стоит отметить, что наблюдаемые особенности распределения гидридов по объему циркониевой оболочки совпадают с теми данными, которые имеются по анализу распределения гидридов в оболочках после эксплуатации [3].

В четвертой главе приведены результаты исследования сформированного гидридного обода и качественная модель формирования гидридного обода в оболочечных трубах из циркониевого сплава Э110 при газофазном наводороживании. Для описания качественной модели процесса формирования гидридного обода были проведены *in-situ* исследования фазовых переходов в системе цирконий-водород при наводороживании.

Дифракционные картины, полученные при линейном нагреве до температуры 350 °С, представлены на рисунке 8. Анализ дифрактограмм в процессе нагрева от комнатной температуры до 350 °С показал наличие гексагональной α фазы циркония и кубической фазы никеля. В результате нагрева происходит смещение рефлексов α фазы циркония в направлении (002). Также наблюдается смещение дифракционных пиков фазы никеля в направлении (111). Это обусловлено влиянием фактора Дебая-Валлера, который зависит от температуры. Смещение рефлексов в сторону меньших углов под действием температуры приводит к увеличению линейных параметров кристаллической решетки.

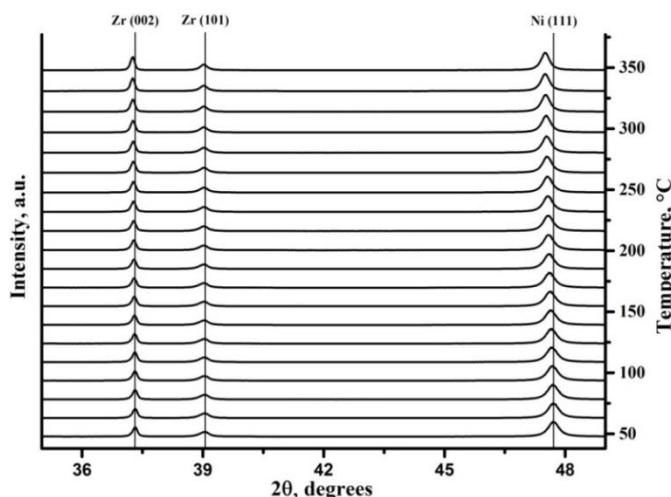


Рисунок 8 – Рентгенограммы, полученные в процессе линейного радиационно-конвективного нагрева до 350 °С

На следующей стадии эксперимента проводилось наводороживание образца при температурах 350, 450 и 550 °С, фазовые переходы в системе цирконий-водород со слоем никеля при температуре 350 °С и давлении в камере 1 атм. представлены на рисунке 9.

В начальный момент времени на рентгенограммах наблюдаются рефлексы характерные гексагональной решетке α фазы циркония и кубической фазы никеля. Сигналы, соответствующие гидриду циркония отсутствуют. Этот факт указывает на то, что водород находится в решетке в растворенном состоянии, либо захватывается различными типами дефектов или неоднородностями кристаллической структуры. После 10 минут наводороживания в системе цирконий-водород появляются рефлексы соответствующие кубической фазе δ гидрида циркония.

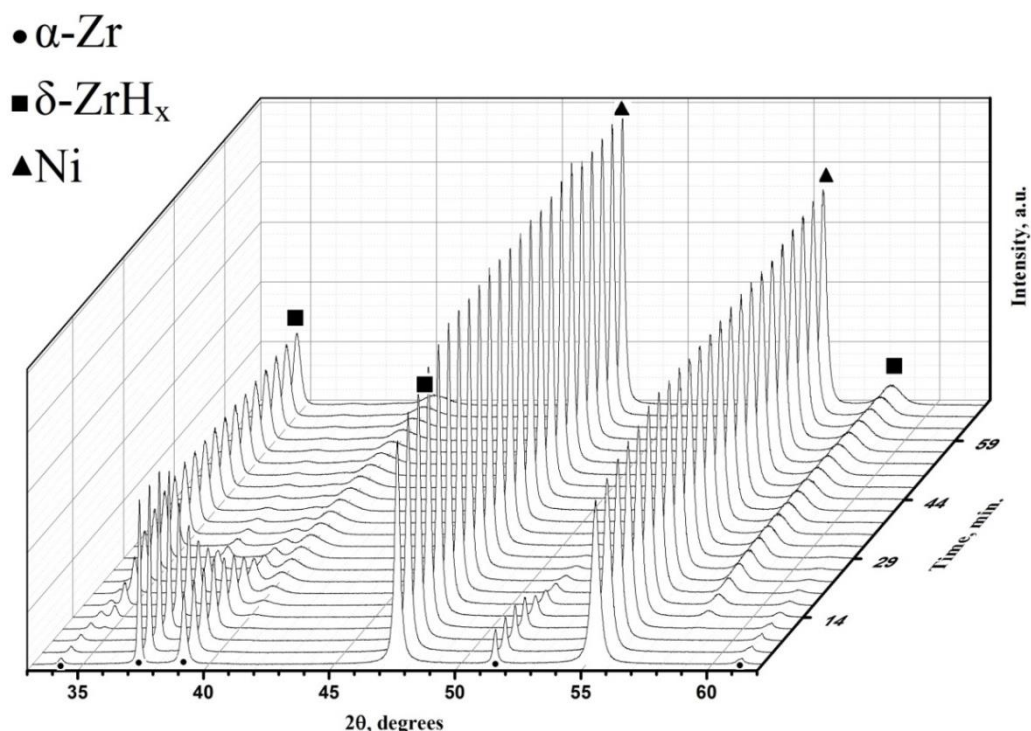


Рисунок 9 – Фазовые переходы в системе цирконий-водород с никелевым покрытием в процессе насыщения водородом при температуре 350 °С

Последующее насыщение водородом приводит к росту интенсивности фазы δ гидроксида циркония и снижению интенсивности α фазы циркония, что свидетельствует об активном образовании гидридного обода. После 60 минут насыщения водородом дифракционные пики соответствующие α фазе циркония исчезают. Дальнейшее гидрирование не приводит к существенному изменению дифракционной картины. Это связано со структурно-фазовым переходом δ гидроксида циркония в ξ гидрид циркония близкий к стехиометрической формуле ZrH_2 . Интенсивность рефлексов кубической фазы никеля в процессе насыщения водородом изменяется незначительно.

Конечным этапом в исследовании фазовых переходов в системе цирконий-водород со слоем никеля при температуре 350 °С была регистрация дифрактограмм при линейном охлаждении со скоростью 6 °С/мин. Рентгенограммы, полученные при линейном охлаждении, представлены на рисунке 10. Фазовый анализ рентгенограмм, полученных в процессе линейного охлаждения от 350 °С до комнатной температуры, показал наличие кубической фазы гидроксида циркония и кубической фазы никеля. В результате линейного охлаждения со скоростью 6 °С/мин. наблюдается сдвиг рефлексов фаз гидроксида циркония и никеля. В обоих случаях смещение происходило в кристаллографическом направлении (111). Смещение дифракционных пиков в сторону больших углов свидетельствует об уменьшении линейных параметров кристаллических решеток гидроксида циркония и никеля.

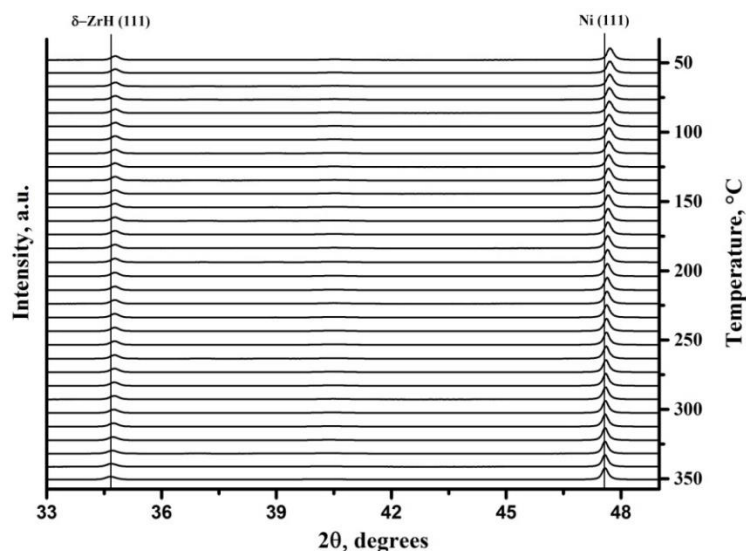


Рисунок 10 – Рентгенограммы, полученные в процессе линейного охлаждения со скоростью 6 °C/мин

Исследование фазовых переходов в системе цирконий-водород с никелевым покрытием также проводилось в процессе наводороживания при температурах 450 °C и 550 °C. Результаты данного исследования представлены на рисунках 11 и 12.

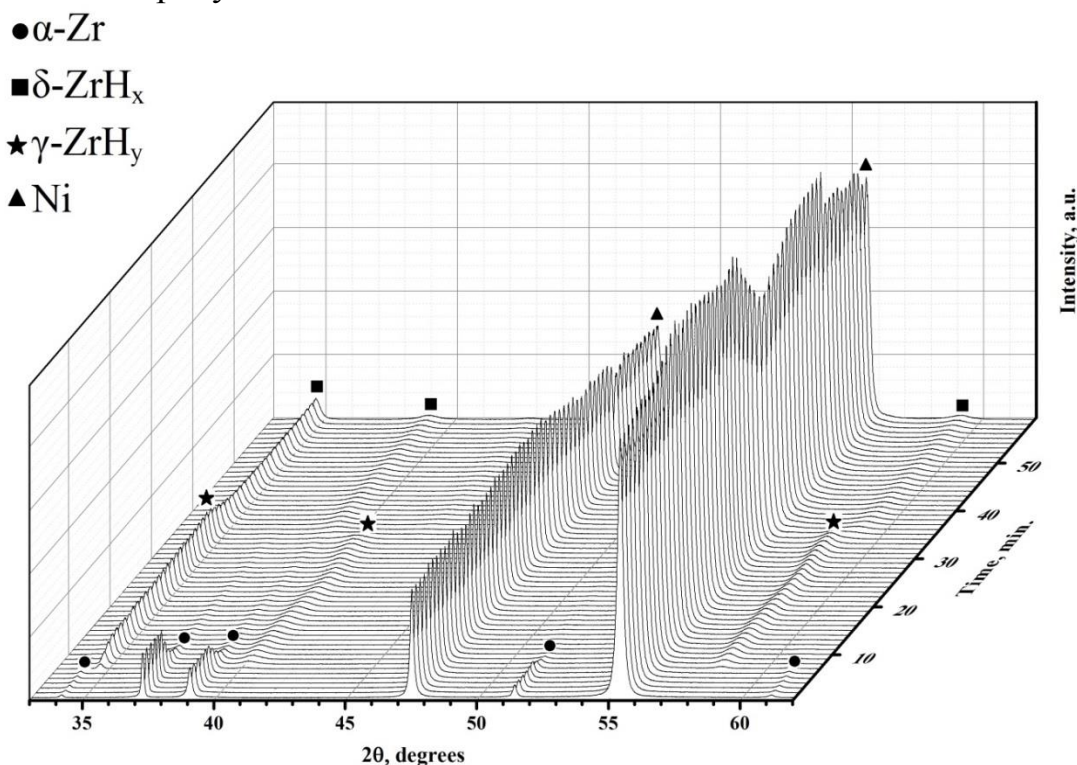


Рисунок 11 – Фазовые переходы в системе цирконий-водород в процессе насыщения водородом при температуре 450 °C

Анализ дифрактограмм в процессе насыщения образцов водородом при температурах 450 °C и 550 °C показал наличие гексагональной фазы α циркония и кубической фазы никеля. После 5-7 минут наводороживания при температуре 450 °C в системе наблюдается появление метастабильной фазы γ

гидрида циркония с тетрагональной кристаллической решеткой. Фазовый переход γ гидрида циркония в кубический δ гидрид циркония происходит после 35 минут наводороживания, при этом полностью исчезают рефлексы соответствующие гексагональному α цирконию. Дальнейшее насыщение водородом не приводит к изменению дифракционных картин.

● α -Zr

■ δ -ZrH_x

★ γ -ZrH_y

▲ Ni

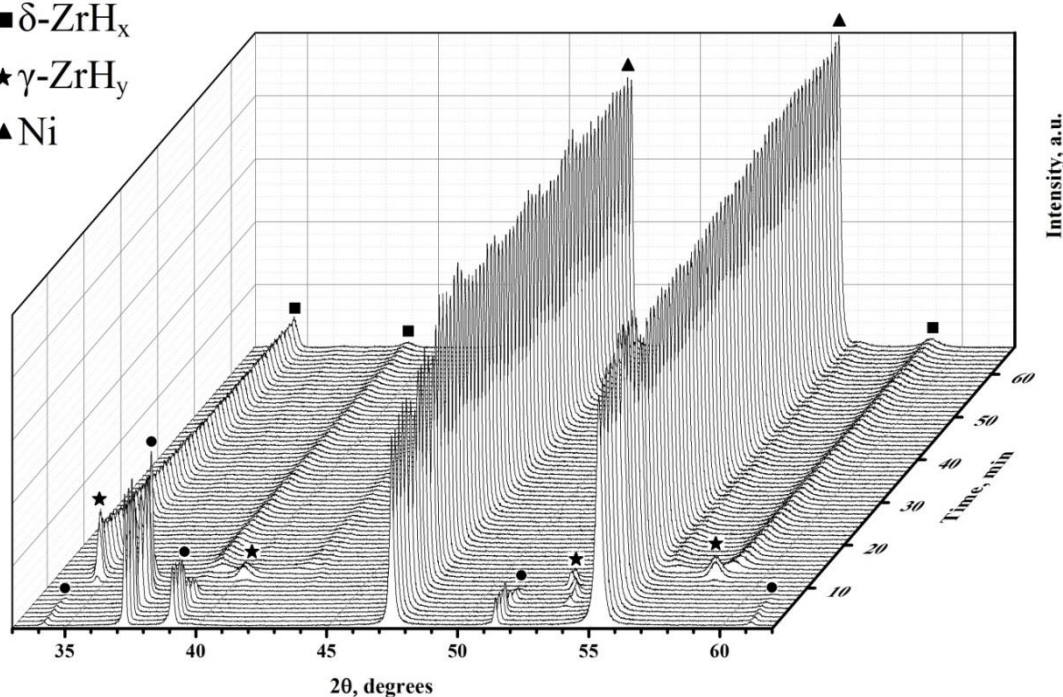


Рисунок 11 – Фазовые переходы в системе цирконий-водород с никелевым покрытием в процессе насыщения водородом при температуре 550 °С

При температуре 550 °С метастабильная фазы γ гидрида циркония с тетрагональной решеткой образуется спустя 10 минут после начала процесса гидрирования. Время жизни этой фазы составляет несколько минут, что значительно отличается от наводороживания при температуре 450 °С. После чего происходит переход γ гидрида циркония в δ гидрид. Увеличение времени наводороживания не приводит к значительному изменению дифрактограмм. Характер изменения дифракционных картин при линейном нагреве и охлаждении при температурах 450 °С и 550 °С остается таким же, как при температуре 350 °С.

Образование гидридного обода происходит в тех случаях, когда растворимость водорода в тонком слое циркониевого сплава при наводороживании превышена и скорость поступления водорода превышает скорость диффузии водорода от рассматриваемого тонкого слоя. После формирования гидридов в тонком слое происходит диффузия водорода через этот слой далее в объем сплава, где так же происходит формирование гидридов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при газофазном наводороживании оболочечных труб из циркониевого сплава Э110 в состоянии поставки при постоянном давлении 2 атм. в диапазоне температур $(400 \div 550)^\circ\text{C}$ до концентраций водорода $(0,1 \div 1)$ масс.% и последующем медленном охлаждении происходит формирование равномерно распределенных по объему материала гидридов.

2. Показано, что формирование в оболочечных трубах из циркониевого сплава Э110 гидридного обода различной толщины достигается благодаря наводороживанию до различных концентраций водорода при температурах ниже пороговой температуры $(400 \pm 20)^\circ\text{C}$. Наблюдаемые особенности распределения гидридов по объему циркониевой оболочки совпадают с теми данными, которые имеются по анализу распределения гидридов в оболочках после эксплуатации.

3. Экспериментально показано, что сформированный в оболочечных трубах из циркониевого сплава Э110 гидридный обод характеризуется неравномерным распределением содержания водорода и твердости по толщине.

4. Экспериментально доказано, что модификация поверхности циркониевого сплава Э110 методом ионной очистки аргоном (при напряжении 2000 В, мощности 1000 Вт, силе тока 0,5 А, давлении $6 \cdot 10^{-2}$ Па в течение 5 минут) и последующее нанесение слоя никеля методом магнетронного распыления (при напряжении 500 В, мощности 2000 Вт, силе тока 3 А, давлении $1 \cdot 10^{-1}$ Па) толщиной ~ 1 мкм на оболочечные трубы из циркониевого сплава Э110 приводит к повышению значения пороговой температуры формирования гидридного обода на 100°C , что связано с существенным увеличением скорости сорбции водорода.

5. Экспериментально установлено, что формирование гидридного обода в оболочечных трубах из циркониевого сплава Э110 при газофазном наводороживании обусловлено фазовыми переходами $\alpha\text{-Zr} \rightarrow \delta\text{-ZrH}$ в системе цирконий-водород непосредственно при гидрировании при температурах ниже пороговой.

6. Показано, что наводороживание циркониевого сплава Э110 при температурах выше пороговой сопровождается фазовыми переходами: $\alpha\text{-Zr} \rightarrow \gamma\text{-ZrH} \rightarrow \delta\text{-ZrH}$.

Таким образом, проведенный набор исследований и разработанные методики позволяют проводить детальное изучение процессов водородного охрупчивания и замедленного гидридного растрескивания сплавов циркония в обоснование проектных критериев работоспособности твэлов водо-водяных реакторов.

Список цитируемой литературы

1. Hanson B., Shimskey R., Lavender C., MacFarlan P., Eslinger P. Hydride rim formation in unirradiated Zircaloy: [Электронный ресурс]. Режим доступа к ст.: <http://www.energy.gov/sites/prod/files/2013/08/f2/HydrideRimFormationZircaloy.pdf>.
2. Shimskey R., Hanson B., MacFarlan P. Optimization of hydride rim formation in unirradiated Zr-4 cladding: [Электронный ресурс]. Режим доступа к ст.: http://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-22835.pdf.
3. Sindelar R.L., Louthan M.R., Hanson B.D. White paper summary of 2nd ASTM International workshop on hydrides in zirconium alloy cladding: [Электронный ресурс]. Режим доступа к ст.: http://sti.srs.gov/fulltext/FCRD-UFD-2015-000533_SRNL-STI-2015-00256.pdf.

Список публикаций по теме диссертации:

1. Chernov I.P., Chernova E.V., Pushilina N.S., **Kudiyarov V.N.**, Koval N.N., Krysin O.V., Shugurov V.V., Ivanova S.V., Nikolaeva A.N. Properties of the ZrO₂ and TiO₂ Coatings Deposited by Plasma Assisted Arc Spraying onto an E110 Zirconium Alloy // Technical Physics. - 2015 - Vol. 60 - №. 2. - p. 260-264
2. Chernov I.P., Pushilina N.S., **Kudiyarov V.N.**, Chernova E.V., Nikolaeva A.N., Krysin O.V. Investigation of ZrO₂ and TiO₂ Coatings Influence on Hydrogen Sorption Behavior by Zirconium Alloy Zr1%Nb at Saturation from Gas Atmosphere // Advanced Materials Research. - 2015 - Vol. 1084. - p. 38-41
3. Kashkarov E.B., Nikitenkov N.N., Sutygina A.N., Syrtanov M.S., Vilkhivskaya O.V., Pryamushko T.S., **Kudiyarov V.N.**, Voleski L. Effect of titanium ion implantation and deposition on hydrogenation behavior of Zr-1Nb alloy // Surface and Coatings Technology. - 2016 - Vol. 308. - p. 2-9
4. **Kudiyarov V.N.**, Babikhina M.N., Pushilina N.S., Kashkarov E.B., Syrtanov M.S. Influence of surface state on hydrogen sorption by zirconium alloy Zr1Nb // AIP Conference Proceedings. 2016.Vol.1772, Article 030019.- p. 1-5
5. **Kudiyarov V.N.**, Bordulev Y.S., Laptev R.S., Pushilina N.S., Kashkarov E.B., Syrtanov M.S. The investigation of hydrogenation influence on structure changes of zirconium with nickel layer // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. - 2016 - Vol. 135, Article 012022. - p. 1-6
6. **Kudiyarov V.N.**, Gulidova L.V., Lider A.M., Pushilina N.S. Application of Automated complex Gas Reaction Controller for Hydrogen Storage Materials Investigation // Advanced Materials Research. - 2013 - Vol. 740. - p. 690-693
7. **Kudiyarov V.N.**, Kashkarov E.B., Syrtanov M.S., Babikhina M.N., Vlasov V.A. Investigation of hydrogenation parameters influence on hydrogen sorption rate by Zr-1%Nb alloy with nickel layer // Известия вузов. Физика. - 2015 - Т. 58 - №. 9/3. - С. 20-23

8. **Kudiyarov V.N.**, Kashkarov E.B., Syrtanov M.S., Lider A.M. Hydrogen sorption by Ni-coated titanium alloy VT1-0 // International Journal of Hydrogen Energy. - 2017 - Vol. 42. - Issue 15. - p. 10604-10610
9. **Kudiyarov V.N.**, Pushilina N.S., Kharchenko S.Y. Development of Stand for Testing Electrochemical Permeation (STEP) of Hydrogen through Metal Foils // Advanced Materials Research. - 2015 - Vol. 1085. - p. 224-228
10. **Kudiyarov V.N.**, Syrtanov M.S., Babikhina M.N., Gvozdyakov D.V. Investigation of hydrogen sorption-desorption processes and hydrides formation and dissolution in zirconium by using Sievert apparatus and short-wave diffraction of synchrotron radiation // Key Engineering Materials. 2016.Vol. 683. - p. 415-418
11. **Kudiyarov V.N.**, Syrtanov M.S., Babikhina M.N. Hydrogen accumulation and distribution in Zr1Nb zirconium alloy after electrochemical and gas-phase hydrogenation // AIP Conference Proceedings. - 2016 - Vol. 1783, Article number 020122. - p. 1-4
12. Laptev R.S., Lider A.M., Bordulev Y.S., **Kudiyarov V.N.**, Gvozdyakov D.V. The evolution of defects in zirconium in the process of hydrogen sorption and desorption // Key Engineering Materials . - 2016 - Vol. 683. - p. 256-261
13. Laptev R.S., Syrtanov M.S., **Kudiyarov V.N.**, Shmakov A.N., Vinokurov Z.S., Mikhaylov A.A., Zolotarev K.V. In situ investigation of thermo-stimulated decay of hydrides of titanium and zirconium by means of X-ray diffraction of synchrotron radiation // Physics Procedia. 2016. Vol. 84. - p. 337-341
14. Pushilina N.S., **Kudiyarov V.N.**, Laptev R.S., Lider A.M., Teresov A.D. Microstructure changes in Zr-1Nb alloy after pulsed electron beam surface modification and hydrogenation // Surface and Coatings Technology. - 2015 - Vol. 284. - p. 63-68
15. Pushilina N.S., **Kudiyarov V.N.**, Lider A.M., Teresov A.D. Influence of surface structure on hydrogen interaction with Zr-1Nb alloy // Journal of Alloys and Compounds . - 2015 - Vol. 645, Supplement 1. - p. 476-479
16. Pushilina N.S., Lider A.M., **Kudiyarov V.N.**, Chernov I.P., Ivanova S.V. Hydrogen effect on zirconium alloy surface treated by pulsed electron beam // Journal of Nuclear Materials. - 2015 - Vol. 456. - p. 311-315
17. Syrtanov M.S., **Kudiyarov V.N.**, Kashkarov E.B., Shmakov A.N., Vinokurov Z.S., Babikhina M.N., Zolotarev K.V. Application of synchrotron radiation for In Situ XRD investigation of zirconium hydrides formation at gas-phase hydrogenation // Physics Procedia. - 2016 - Vol. 84. - p. 342-348
18. Березнеева Е.В., Березнеев Д.В., **Кудияров В.Н.**, Лидер А.М., Пушилина Н.С., Чернов И.П. Взаимодействие водорода с модифицированной импульсным ионным пучком поверхностью циркониевого сплава // Известия вузов. Физика. - 2013 - Т. 56 - №. 11/3. - С. 101-104
19. Пушилина Н.С., Лидер А.М., **Кудияров В.Н.**, Кривошеина В.В. Влияние облучения импульсным электронным пучком и отжига на свойства сплава Zr-1Nb // Известия вузов. Физика. - 2013 - Т. 56 - №. 11/3. - С. 57-61