

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Акционерное общество «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара»

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»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук, доцент
Лидер Андрей Маркович
Научный консультант:
доктор технических наук
Маркелов Владимир Андреевич

Томск – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ВОДОРОД В ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВАХ	14
1.1 Взаимодействие циркония с водородом	14
1.2 Методы создания гидридного обода в оболочечных трубах из циркониевых сплавов	19
1.3. Факторы, влияющие на эффективность наводороживания.....	27
1.4 Проблема водородного охрупчивания циркониевых оболочек твэлов.....	30
1.5 Диффузия водорода в металлах.....	34
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	43
2.1 Материал исследования.....	43
2.2 Ионная очистка поверхности и нанесение слоя никеля на установке Радуга-Спектр.....	43
2.3 Газофазное наводороживание при помощи автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller LP	45
2.4 Измерение концентрации водорода при помощи анализатора RHEN602	52
2.5 Исследование распределения водорода по глубине при помощи спектрометра плазмы тлеющего разряда Profiler 2	53
2.6 Исследование особенностей накопления водорода методом термодесорбционной спектроскопии на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller LPB.....	57
2.7 Исследование фазового состава, структурных параметров и анализ толщины никелевого слоя на дифрактометре XRD-7000S.....	61
2.8 <i>In-situ</i> исследования фазовых переходов в системе цирконий-водород методами дифрактометрии на синхротронном излучении	63
2.9 Экспериментальная установка для исследования водородной проницаемости в широком диапазоне температур	64
ГЛАВА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГОВОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ФОРМИРОВАНИЯ ГИДРИДНОГО ОБОДА В ОБОЛОЧЕЧНЫХ ТРУБАХ ИЗ ЦИРКОНИЕВОГО	

СПЛАВА Э110 С РАЗЛИЧНЫМ СОСТОЯНИЕМ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ГАЗОФАЗНОМ НАВОДОРОЖИВАНИИ.....	68
3.1 Влияние температуры газофазного наводороживания на значение пороговой температуры формирования гидридного обода.....	68
3.2 Влияние концентрации водорода на толщину гидридного обода	70
3.3 Взаимодействие водорода с циркониевым сплавом Э110 после ионной очистки и с нанесенным слоем никеля	73
3.4 Сорбция водорода циркониевым сплавом Э110 до и после ионной очистки и нанесения слоя никеля.....	78
3.5 Влияние температуры газофазного наводороживания на значение пороговой температуры формирования гидридного обода в циркониевом сплаве Э110 после ионной очистки и с нанесенным слоем никеля.....	83
ГЛАВА 4. КАЧЕСТВЕННАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА ГИДРИДНОГО ОБОДА В ОБОЛОЧЕЧНЫХ ТРУБАХ ИЗ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Э110.....	86
4.1 <i>In-situ</i> исследования фазовых переходов в системе цирконий-водород при наводороживании	86
4.2 Исследование свойств сформированного при газофазном наводороживании гидридного обода в циркониевом сплаве Э110	95
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	102
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ.....	105
Приложение 1. Акт об использовании результатов диссертационной работы в АО «ВНИИНМ»	116
Приложение 2. Акт об использовании результатов диссертационной работы на кафедре общей физики ФТИ ТПУ	118

ВВЕДЕНИЕ

Циркониевые сплавы широко используются в отечественных и зарубежных реакторах [1 – 4], 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 [5 – 7]. 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 [8–10] 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 [11 – 14].

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 [15 – 16] 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 [17 – 18]. При наличии сплошной тонкой оксидной пленки на поверхности циркониевые сплавы слабо поглощают водород, даже при высоких температурах [19]. 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 [20 – 21]. 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.

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

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

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

3. Впервые 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 ÷ 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 течении 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 °С, 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: $\alpha\text{-Zr} \rightarrow \gamma\text{-ZrH} \rightarrow \delta\text{-ZrH}$.

Практическая значимость работы:

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

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

3. 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 водородных реакторов.

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 подверглась 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 осуществлялось на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller. Определение концентрации водорода производилось на анализаторе водорода RHEN602. Растровая электронная микроскопия была выполнена на приборе Quanta 200 3D. Дополнительное уточнение структурно-фазового состояния исследуемых образцов было выполнено с использованием синхротронного излучения методом дифрактометрии на синхротронном излучении 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 (МН2016), 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 года.

Результаты диссертационного исследования используются в работе подразделений АО «ВНИИНМ» при исследовании процессов водородного охрупчивания и замедленного гидридного растрескивания сплавов на основе циркония. Предложенные в работе способ и параметры наводороживания циркониевых сплавов используются при подготовке экспериментальных образцов оболочечных труб циркониевых сплавов с различными концентрациями водорода и его различным распределением для проведения механических испытаний в обоснование проектных критериев работоспособности твэлов водо-водяных реакторов. Имеется акт об использовании результатов диссертационной работы № ф-19/345 от 24.03.17.

Результаты диссертационной работы используются 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. 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, 2 приложения.

ГЛАВА 1. ВОДОРОД В ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВАХ

В настоящей главе проведен обзор литературных данных по особенностям взаимодействия водорода с циркониевыми сплавами. В обзоре представлены результаты работ по исследованию взаимодействия водорода с цирконием и его сплавами, систематизированы сведения о проблеме водородного охрупчивания циркониевых оболочек твэлов, рассмотрены существующие методы формирования градиентного распределения водорода в циркониевых сплавах.

1.1 Взаимодействие циркония с водородом

Применение изделий из циркониевых сплавов в активной зоне водяных энергетических реакторов приводит к неизбежному попаданию водорода внутрь циркония. При этом взаимодействие может происходить как с наружной, так и с внутренней стенками твэла. В теплоносителе водород появляется в результате взаимодействия оболочки с водой и радиолиза воды. Источником водорода внутри твэла могут быть таблетки, которые содержат водород, адсорбированный в них, и жидкость, сорбированная как самими таблетками, так и материалом твэла.

Процесс проникновения водорода в цирконий включает несколько стадий, схематично изображенных на рисунке 1:

- приход молекулярного водорода к поверхности (1 на рисунке 1);
- накопление молекул водорода на поверхности (физическая и химическая адсорбции) и их диссоциация (2 на рисунке 1);
- перераспределение атомов водорода по объему – диффузия (3 на рисунке 1);
- образование гидридов по достижении предела растворимости водорода в гидридообразующих металлах (в т.ч. в цирконии).

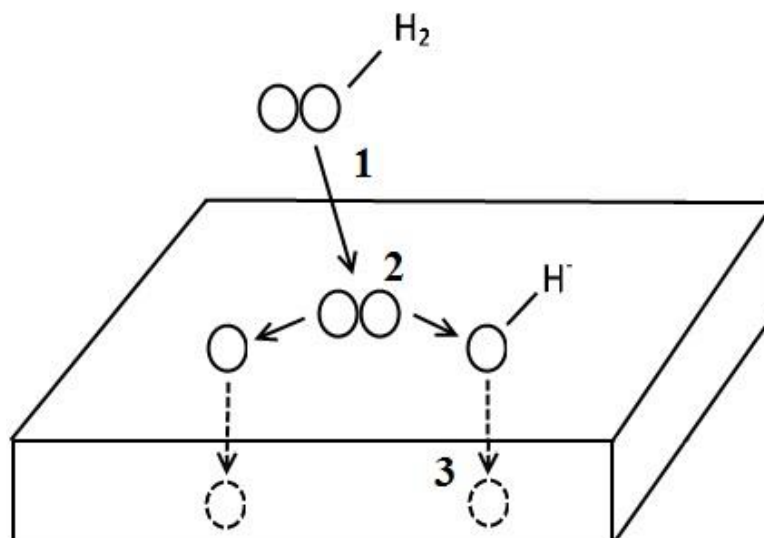


Рисунок 1 – Стадии проникновения водорода в цирконий: 1 – приход молекулярного водорода к поверхности; 2 – накопление молекул водорода на поверхности и их диссоциация; 3 – перераспределение водорода по объему

В процессе взаимодействия металла с водородом, на поверхности металла формируется слой адсорбированного газа. При физической адсорбции между водородом и металлической поверхностью появляются силы Ван-дер-Ваальса, при этом не осуществляется перенос электронов, и диссоциация молекул водорода на атомы не происходит. При появлении адсорбции между поверхностными атомами металла и водородом возникает химическая связь вследствие обмена электронами. В случае химической адсорбции водород распадается на атомы, и атомы диффундируют вглубь металла. Диффундирующий водород растворяется в решетке металла, накапливается в дефектах, порах и т.д. [9, 18]. Поскольку водород обладает высокой подвижностью, то вместе с проникновением водорода в металл, могут происходить и обратные процессы. К примеру, диффузия атомов из объёма к поверхности металла, рекомбинация атомарного водорода в молекулярный на поверхности металла и десорбция молекулярного водорода из металла [22 – 24].

Фазовая диаграмма циркония с водородом представлена на рисунке 2. На оси абсцисс вынесено отношение содержания атомов водорода к атомам циркония, на оси ординат – температурная зависимость в градусах Цельсия.

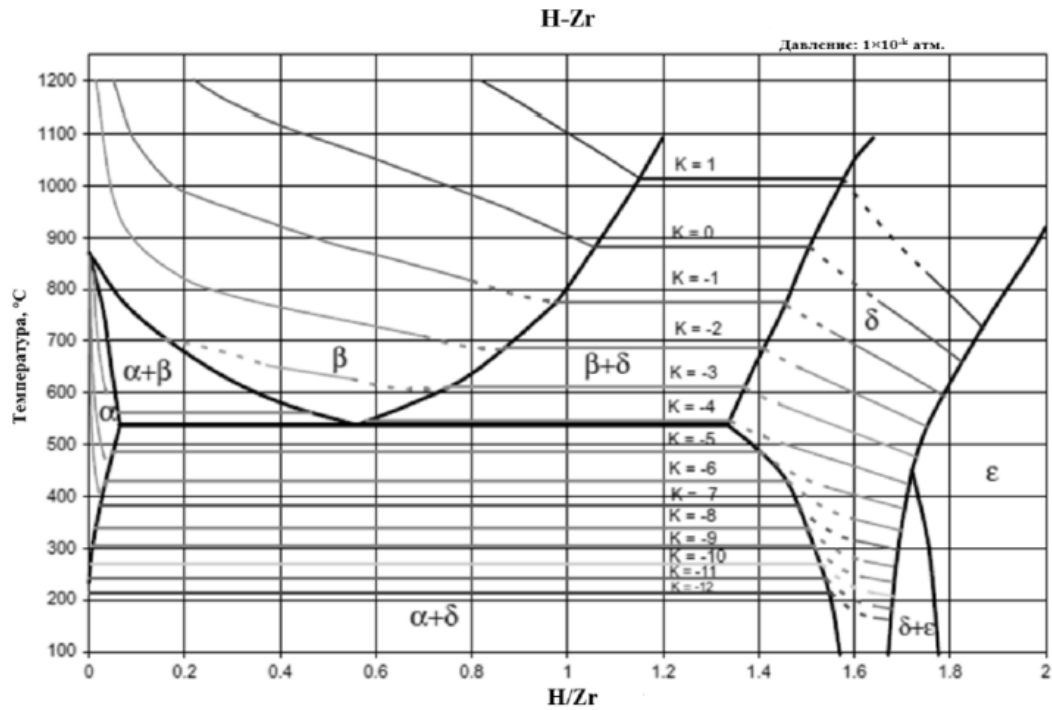


Рисунок 2 – Фазовая диаграмма системы цирконий-водород; цветными линиями указаны изобары с давлением $P_{H_2} = 10^k$ (МПа) [22]

По состоянию на сегодня принято считать равновесными четыре фазы (схематично изображены на рисунке 3): α -Zr и водорода в виде твердого раствора в гексагональной плотноупакованной решетке (ГПУ); высокотемпературная фаза β -Zr и водорода в виде твердого раствора в объёмно-центрированной кубической решетке (ОЦК); гидрид δ -ZrH_{2-y} с нецелочисленной стехиометрией с гранецентрированной кубической подрешеткой (ГЦК) Zr; а также дигидрид ϵ -ZrH_{2-x} с тетрагональной (ГЦТ) (с/а < 1). ϵ -фаза образуется из δ -фазы при мартенситном превращении δ -гидрида [25 – 29].

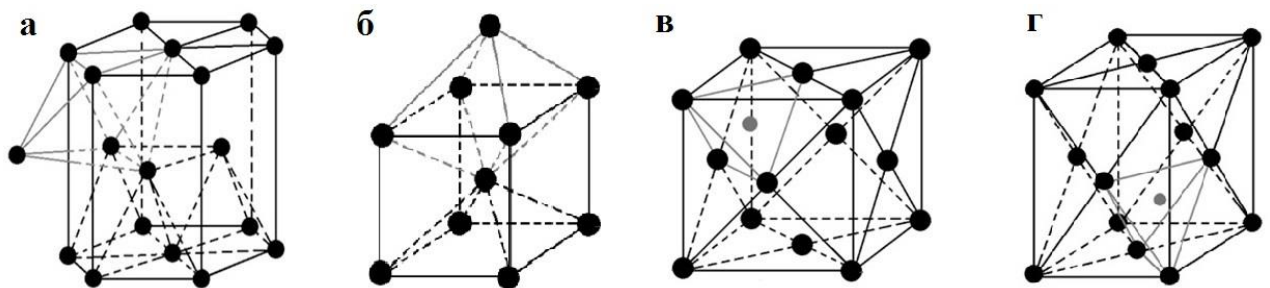


Рисунок 3 – ГПУ решетка α -Zr с тетрагональными и октаэдрическими пустотами (а); ОЦК решетка β -Zr с октаэдрическими пустотами (б); ГЦК решетка нестехиометрический дигидрид δ -ZrH_{2-y} (в); ГЦТ решетка дигидрид ϵ -ZrH_{2-x} (г)

Твердые растворы водорода в цирконии относятся к фазам внедрения, соответственно маленькие по размеру атомы водорода располагаются в междоузлиях решетки из атомов циркония. В ГПУ, ОЦК и ГЦК решетках имеется два типа межузельных пустот: октаэдрические и тетраэдрические. По данным, представленным в работах [30 – 31], следует, что в α -Zr, β -Zr, δ -ZrH_{2-y} и ε -ZrH_{2-x} водород занимает только тетраэдрические пустоты.

Высокотемпературная фаза β -Zr находится в эвтектоидном равновесии с α -Zr(H) и δ -ZrH_{2-y} в точке с координатами $T = 547\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $x = 0,5$. Кроме того существуют определенные условия при которых происходит образование метастабильной γ -фазы с тетрагональной ($c/a > 1$) решеткой, распад которой на α -Zr + δ -ZrH_{2-y} происходит с повышением температуры до $255\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Легирующие элементы и примеси в цирконии можно разделить на α - и β -стабилизаторы по их влиянию на полиморфные превращения в цирконии. Водород является крайне сильным β -стабилизатором и с повышением концентрации водорода температура $\alpha \rightarrow \beta$ превращения снижается от $863\text{ }^{\circ}\text{C}$ для нелегированного Zr до примерно $547\text{ }^{\circ}\text{C}$ при содержании водорода в Zr $\sim 6\text{ ат. \%}$.

Внедрение водорода в цирконий при температурах несколько ниже температуры $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения ведет к концентрационному превращению, который состоит в переходе от α - в двухфазную ($\alpha + \beta$)-область со следующим затем переходом в однофазную β -область при дальнейшем увеличении концентрации водорода. В α -Zr термическая растворимость водорода крайне мала, ее значения составляет $\sim 6\text{ ат. \%}$ ($\sim 6 \cdot 10^{-2}\text{ масс. \%}$) при температуре эвтектоидного превращения и с большой скоростью ее значение снижается с понижением температуры. При нормальной температуре растворимость водорода α -Zr не превышает $1 \cdot 10^{-5}\text{ масс. \%}$. В высокотемпературном β -Zr (ОЦК) растворяется вплоть до $\sim 50\text{ ат. \%}$ водорода [30 – 32].

Абсорбция водорода существует эндотермическая (с поглощением тепла) и экзотермическая (с выделением тепла) в соответствии со знаком теплового эффекта. В металлах, которые поглощают водород по с поглощением тепла (алюминий, медь, железо и т. д.), не образуются гидриды. В металлах,

абсорбирующих водород по экзотермической реакции (титан, цирконий, ванадий, ниобий, тантал), по достижении предела растворимости образуются гидриды. Энтальпия растворения водорода в α -Zr $\Delta H_S \approx -58$ кДж/моль.

При охлаждении оболочек до комнатной температуры почти весь поглощенный водород выделяется в виде гидрида. Выпадение гидридов по большей части происходит по границам зерен, а их ориентация зависит от внутренних напряжений, текстуры металла и внешних воздействий. Гидридные пластины могут действовать при определенных условиях как трещины, особенно при низких температурах, что объясняется хрупкостью самих гидридов.

В результате радиационного упрочнения циркониевых оболочек образующаяся в гидриде трещина может распространяться и на упрочненную матрицу. С понижением температуры охрупчивающее действие гидридов циркония усиливается. Однако и при повышенных температурах охрупчивающее действие гидридов сохраняется, если содержание водорода в материале превышает предел растворимости при этой температуре. Наличие неравномерного распределения температуры по толщине оболочки твэлов приводит к неравномерному распределению гидридов, что делает негативное воздействие гидридов циркония более сильным и приводит к образованию трещин (вплоть до полной разгерметизации) в оболочке.

При равномерном распределении водорода по оболочке твэлов его отрицательное влияние было бы относительно мало вследствие относительно небольшого суммарного содержания водорода внутри твэлов. Однако гидрирование оболочек твэлов может происходить неравномерно, имеют место локальные скопления гидридов. В циркониевых оболочках твэлов в водяных реакторах образуется градиент концентрации водорода по толщине стенки и выделения гидридов с образованием специфичной структуры. Происходит формирование сплошного гидридного слоя толщиной 10-100 мкм на внешней поверхности оболочки твэла – гидридный обод. Для оценки влияния гидридного обода на механические свойства циркониевых сплавов необходимо исследовать и разрабатывать методы создания гидридного обода в циркониевых сплавах.

1.2 Методы создания гидридного обода в оболочечных трубах из циркониевых сплавов

В лабораторных условиях при создании градиента распределения водорода и гидридов по толщине оболочек твэлов из циркониевых сплавов обычно используют два подхода. В первом случае, образцы наводороживают до необходимых концентраций водорода с равномерным распределением по объему материала, а затем перераспределяют водород различными методами до установления градиента. Во втором подходе, параметры наводороживания выбираются таким образом, чтобы создать в образцах градиент распределения водорода и гидридов по толщине материала.

В экспериментах [33] показано, что возможно создать градиент концентрации водорода за счет диффузии из области с высокой температурой в область с низкой температурой. Наводороживанию проводилось из газовой среды при температуре 900 °С. Образцы представляли собой цилиндры диаметром 1,2 см и длиной 2,5 см из циркониевого сплава Zr-2. Равномерное распределение водорода достигалось отжигом в течение 6 часов. Затем одна часть цилиндров нагревалась до температуры 500 °С, а другая часть – до температуры 300 °С. В таком состоянии образцы выдерживались 44 дня для достижения градиента распределения водорода. Подготовленные по данной методике образцы могут быть использованы для проведения механических испытаний, но высокие температуры наводороживания и перераспределения водорода не позволяют использовать данную методику для образцов с предварительной термической обработкой.

В работах [15, 16] представлено большое количество экспериментов по формированию гидридного обода в оболочечных трубах из необлученного циркониевого сплава Zr-4.

Наводороживание осуществлялось в трубчатой печи при температурах до 400 °С из газовой среды в атмосфере либо чистого водорода, либо смеси водорода и аргона. По изменению давления в реакционной камере в процессе

наводороживания определялось количество сорбированного водорода. После достижения необходимой концентрации водорода в образцах осуществлялось охлаждение до комнатной температуры со скоростью, не превышающей $7\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Концентрация водорода в образцах после наводороживания контролировалась при помощи анализатора водорода 400 серии фирмы LECO. Перераспределение водорода в образцах после наводороживания проводилось следующим образом: внутрь трубки помещался нагреватель и никелевая паста для обеспечения контакта между внутренней стороной и нагревателем. Наружная сторона охлаждалась двумя способами: окружающим воздухом (Рисунок 4а) и насыщенным паром в автоклаве (Рисунок 4б). Температура на внутренней и внешней поверхности контролировалось при помощи термопар. Температура на внешней стороне составила $330\text{ }^{\circ}\text{C}$, на внутренней стороне – $390\text{ }^{\circ}\text{C}$. На рисунке 5 представлены результаты эксперимента [15] по перераспределению водорода в образцах при охлаждении внешней стороны окружающим воздухом (а) и насыщенным паром в автоклаве (б). (Heater – нагреватель, Chill – охлаждение, T/C – термопара, Clad – оболочка твэла, Autoclave – автоклав, Saturated Steam – насыщенный пар).

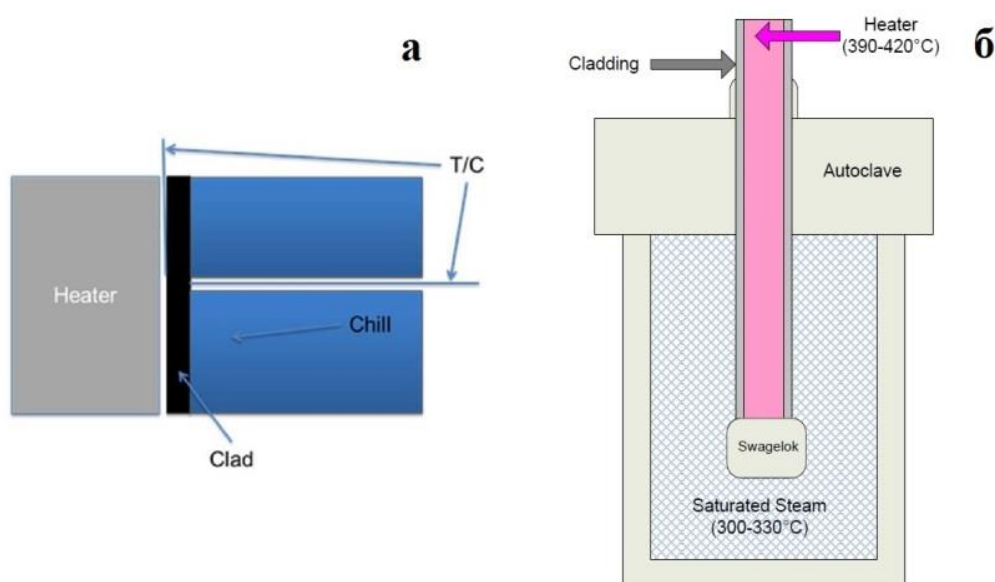


Рисунок 4. Способы перераспределения водорода в циркониевых образцах [15, 16] с охлаждением а) окружающим воздухом и б) насыщенным паром в автоклаве

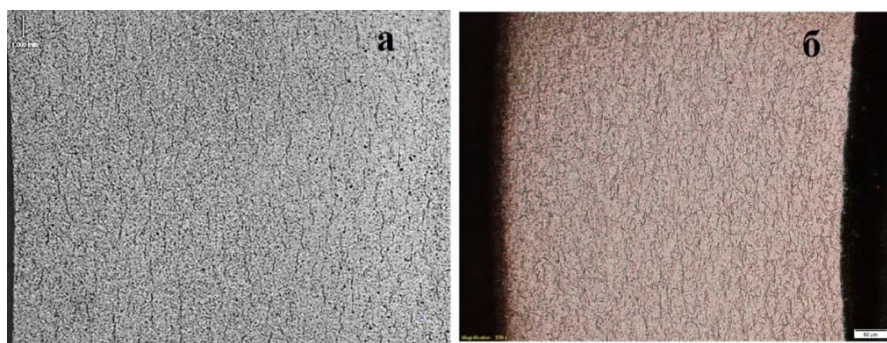


Рисунок 5. Результаты эксперимента по перераспределению водорода (концентрация 0,04 масс.%) в образцах при охлаждении внешней стенки окружающим воздухом (а) и насыщенным паром в автоклаве (б) [15]

Одним из недостатков описанного выше метода является большая продолжительность эксперимента. Кроме того согласно результатам, представленным в работе [15], даже после 100 часов не удастся получить необходимый градиент распределения водорода и гидридов по толщине оболочек твэла из необлученного циркониевого сплава Zr-4.

Прямые методы формирования градиентного распределения водорода и гидридов по толщине циркониевых оболочек можно разделить на две группы: электрохимические методы и методы из среды газов. Электрохимические методы, которые состоят из ванны серной кислоты или расплавленных солей, применяются в целях, чтобы создать на наружной поверхности образца слой гидроксида. Экспериментальные образцы кладут в печь при температурах в диапазоне от 300 до 400 °С на время от 1 до 4 часов. С помощью описанного метода формируется однородный гидридный слой в материале [34, 35]. В работе [36] описывается электролитический метод формирования слоя гидридов на поверхности образца. Экспериментальная установка, которая применялась в данной работе, состояла из химического стаканчика, системы нагрева и термостабилизации, металлического анода и катода-образца.

Стакан выступал в роли главного реакционного сосуда для описанного эксперимента. В целях получения равномерной температуры раствора, реакционный стакан помещали на систему нагрева. Специальная тефлоновая крышка использовалась для герметизации стакана, чтобы при нагреве раствора

пары кислоты не проникали наружу. Раствор, в состав которого входили серная кислота и вода, в продолжение всего эксперимента выступал в качестве электролита, а также источником водорода. Эксперимент проводился при температуре равной $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ в продолжении трех часов и при плотности тока $0,5\text{ А/см}^2$. В результате данной работе была показана возможность формирования тонкого гидридного обода толщиной $\sim 10\text{ мкм}$.

К достоинствам описанного метода можно отнести непродолжительное время проведения эксперимента, а также достаточное качество получения гидридного слоя. Однако этот метод имеет несколько недостатков. Во-первых, это крайне опасный метод, к которому предъявляются повышенные меры по технике безопасности, так как в нем используется концентрированная серная кислота при высокой температуре. Второй отрицательный фактор этого метода заключается в том, что из-за низкой скорости диффузии водорода в гидридном слое при указанной выше температуре и быстром выкипании электролита не получается сформировать гидридной слой большей толщины.

Известно, что поглощение водорода циркониевыми сплавами в большей степени определяется состоянием поверхности. Все гидридообразующие металлы, за исключением палладия, имеют большее сродство к кислороду, чем к водороду, и обычно покрыты оксидной пленкой. Такие пленки часто являются защитными покрытиями от проникновения газа-реагента. Для того чтобы инициировать взаимодействие водорода с металлом, их предварительно разрушают или удаляют. В работах [15, 16] внешняя сторона трубок непосредственно перед наводороживанием обрабатывалась при помощи механической полировки (рисунок 6а) и при помощи пескоструйной обработки (рисунок 6б) в целях удаления поверхностного окисного слоя. Внутренняя сторона оставалась в состоянии поставки. Насыщение осуществлялось в потоке водорода при температуре $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 24 часов. После наводороживания осуществлялось быстрое неконтролируемое охлаждение ($> 10\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$). Микрофотографии поверхности поперечных шлифов образцов после наводороживания при указанных условиях представлены на рисунке 6.

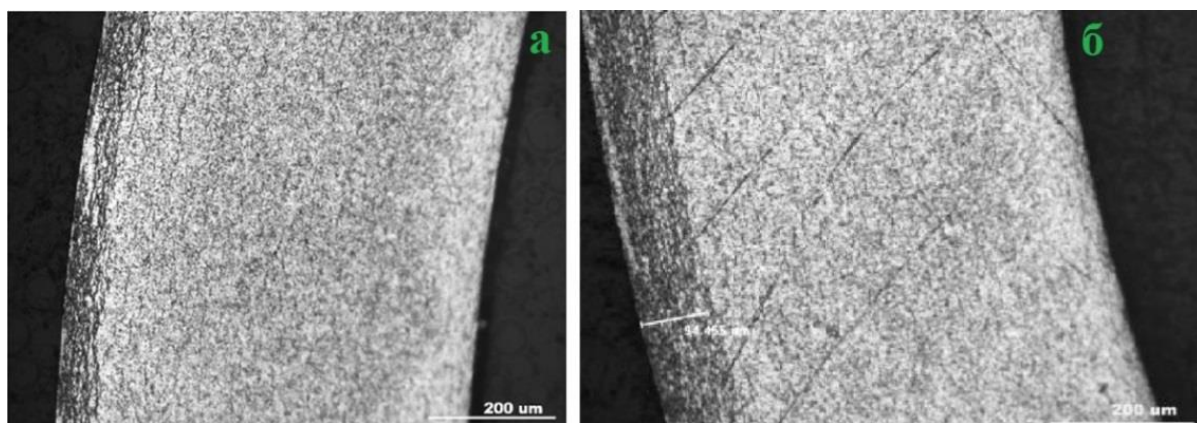


Рисунок 6. Микрофотографии поперечных шлифов образцов наводороженных при температуре 300 °С в течение 24 часов после быстрого неконтролируемого охлаждения и с а) шлифованной внешней стороной и б) после пескоструйной обработки [15]

Как следует из металлографических исследований (рисунок 6), после наводороживания толщина гидридного слоя в образцах с отшлифованной внешней стороной составила 70 мкм, в трубке после пескоструйной обработки – 94 мкм [15]. Однако, при пескоструйной обработке возможно попадание посторонних частиц в поверхностный слой образцов, таким образом, механическое шлифование является более приемлемым.

На распределение гидридов по толщине трубки существенное влияние оказывает скорость охлаждения образцов после наводороживания. Результаты представлены на рисунке 7 [15].

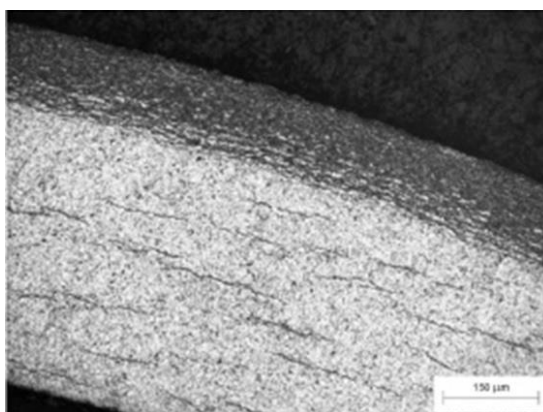


Рисунок 7. Микрофотографии поперечных шлифов образцов после пескоструйной обработки и наводороживания при температуре 300 °С в течение 24 часов и с последующим охлаждением со скоростью 2 °С/мин [15]

Еще один способ прямого наводороживания с формированием гидридного кольца предложен в работе [21]. На внешнюю поверхность трубок из циркониевого сплава Zircaloy-4 наносился слой никеля микронного порядка в целях увеличения скорости абсорбции водорода. Никель обладает очень высокой физической и химической адсорбционной активностью по поглощению водорода [37 – 41], и имеет высокую степень проницаемости для водорода. Кроме того, окисные соединения на никеле образуются медленнее, чем на цирконии, а это ведет к улучшению абсорбции водорода, осажденного на поверхности никеля. Авторы наносят слой никеля на поверхность циркониевого сплава для увеличения скорости поглощения водорода с образованием поверхностного слоя гидридов.

Таким образом, в целях повышения скорости сорбции водорода поверхностная часть образца трубы из циркалоя-4, которая применяется в топливных реакторах типа PWR, была обработана методом химической металлизации никелем, с формированием покрытия микронного порядка, образец был расположен в газовой смеси водород + аргон при заданной температуре и выдерживался определенное время. Насыщение осуществлялось в смеси водорода и аргона в соотношении 1:50, с постоянным потоком газовой смеси ($0,5 \text{ дм}^3/\text{мин}$) в течение 168 часов при температуре 360°C . Результаты микрографического анализа наводороженного образца представлены на рисунке 8. Гидриды формируются на внешней поверхности образца там, где максимально адсорбировался водород, а на внутренней поверхности гидридных выделений практически не наблюдается.

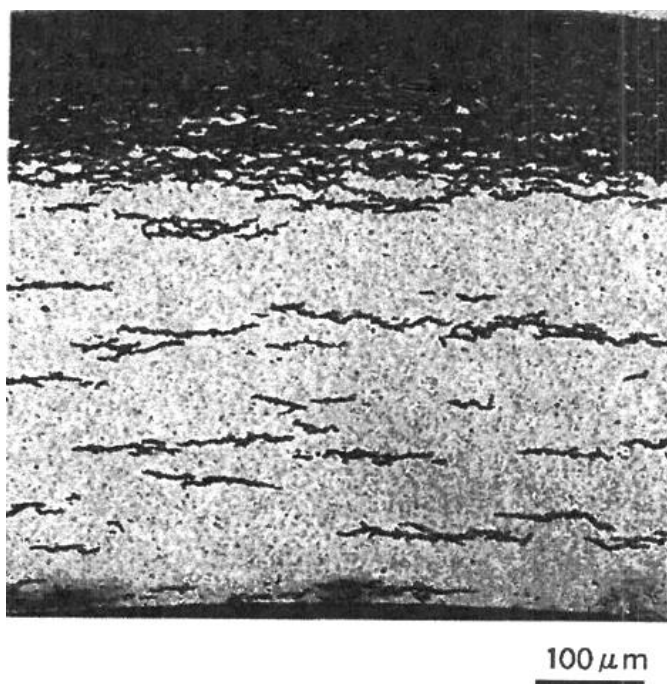


Рисунок 8. Микрофотография поверхности поперечного шлифа образца с нанесенным слоем никеля микронного порядка и после наводороживания при температуре 360 °С в течение 168 часов [21]

В результате наводороживания удалось сформировать необходимый градиент распределения водорода и гидридов с гидридным кольцом толщиной около 150 мкм [21].

В работе [14] для подготовки трубок с гидридным ободом осуществлялось наводороживание при температуре 347 °С в течение различного времени для получения концентраций в диапазоне (0,015 ÷ 0,1 масс.%). Результаты представлены на рисунке 9. (Inner surface – внутренняя поверхность, Outer surface – внешняя поверхность, Hydride rim – гидридный обод).

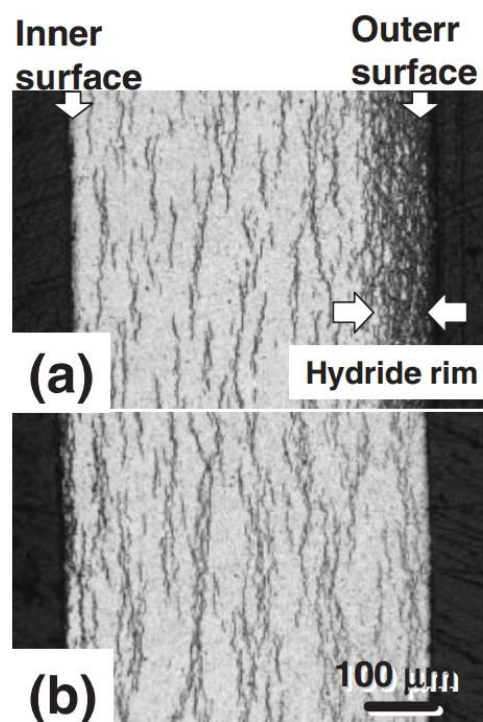


Рисунок 9. Микрофотография поверхности поперечного шлифа образцов с а) гидридным ободом и б) равномерным распределением [14]

Таким образом, из представленных методов по наводороживанию трубок из циркониевых сплавов для создания необходимого градиента распределения водорода и гидридов оптимальным является следующий метод, включающий в себя:

- механическое шлифование внешней поверхности трубок непосредственно перед наводороживанием;
- наводороживание в среде чистого водорода;
- температурный диапазон ($300 \div 360$ °C);
- варьирование времени наводороживания для получения различных концентраций водорода;
- контролируемое охлаждение после наводороживания со скоростью 2 °C/мин.

При этом для успешного и контролируемого формирования гидридного обода при наводороживании важно знать основные факторы, влияющие на эффективность наводороживания.

1.3. Факторы, влияющие на эффективность наводороживания

Интенсивность насыщения водородом металлов определяют следующие факторы:

- 1) состав и состояние среды – донора водорода;
- 2) состояние поверхности насыщаемого материала;
- 3) химический состав и структура металла;
- 4) наличие напряжений и деформаций в металле;
- 5) время насыщения водородом;
- 6) условия, препятствующие десорбции водорода.

В первую группу факторов входит концентрация водорода в среде, при этом водород пригоден для диффузии в материал, т.е. находится в виде атомов или ионов.

При насыщении водородом из газовой фазы при высокой температуре концентрация водорода в среде будет определяться температурой и парциальным давлением водорода. На интенсивность поглощения водорода влияет и химический состав среды. Многие компоненты газовой фазы при насыщении водородом играют роль катализаторов. К таким компонентам относится водяной пар.

Ко второй группе факторов, влияющих на интенсивность насыщения водородом, относится состояние поверхности металла, форма и расположение изделия.

Диффузия и растворимость водорода зависят от состояния поверхности металла. Диффузия газов начинается с их сорбции через поверхность металла. После начала диффузии, устанавливается равновесие концентрации между адсорбированным газом на поверхности металла и газа, растворенного в объеме металла. Это имеет место при электролитическом и высокотемпературном насыщении водородом. С увеличением концентрации адсорбированного водорода на поверхности, увеличивается его концентрация в объеме металла.

Качество обработки поверхности оказывает большое влияние на диффузию водорода в металл. Скорость диффузии через отшлифованные или полированные поверхности больше, чем через шероховатые поверхности. Это объясняется деформацией приповерхностных слоев металла в ходе обработки.

Сквозь поверхности, пораженные коррозией, и поверхности с окалиной диффузия происходит с большей скоростью, чем сквозь полированные поверхности. Это происходит из-за лучшей адсорбции водорода на поверхности с наличием окисленных мест. На насыщение водородом оказывает влияние и загрязнение поверхности. Некоторые поверхностно-активные органические вещества значительно снижают поглощение ионов водорода поверхностью и его проникновение вглубь металла. Катодная поляризация разрушает пленки поверхностно-активных веществ и поэтому способствует наводороживанию металла.

Включение атомов и молекул водорода в различные покрытия и в металлическую подложку происходит через процесс адсорбции. Адсорбция водорода проходит быстрее на никеле, так как он очень активно взаимодействует с водородом. При невысоких температурах никель быстро адсорбирует водород, с увеличением температуры количество адсорбированного водорода уменьшается [38]. Система никель-водород подчиняется закону Генри, который формулирует линейную зависимость растворимости водорода от его парциального давления. Водород, который растворяется в решетке никеля, изменяет ее параметр не более чем на $0,0005 \text{ \AA}$, растворимость водорода в никеле зависит от его чистоты, структуры и состояния, вида термообработки и наличия напряжений [39].

Растворимость водорода в никеле значительно больше аналогичного значения в других металлах подгруппы железа и меди. Это связано с тем, что атомы никеля имеют малый диаметр, и атомы водород без проблем внедряются в его кристаллическую решетку. Растворимость водорода в решетке никеля увеличивается с ростом температуры, при повышенных температурах водород находится в никеле в атомарном состоянии. Никель обладает слабой химической

активностью, по этой причине на его поверхности быстро формируется тонкая окисная пленка, которая защищает от дальнейшего окисления [37 – 40].

Никель имеет достаточно большое значение работы выхода по сравнению с другими металлами, т.к. при небольшом значении работы выхода молекула водорода не будет реагировать с поверхностью и распадаться на атомы. На кристаллических плоскостях с большим значением работы выхода происходят следующие процессы: при большой термической энергии, необходимой для активации, при ударе о поверхность молекула водорода распадается на атомы, при этом атомы водорода отдают свои электроны металлу. Благодаря высокой сорбционной способности никеля по водороду, никель широко используется в качестве катализатора в различных реакциях органической химии [37]. Кроме того, согласно теоретическим расчетам, никель единственная примесь, обладающая отрицательной энергией связи с водородом, т.е. фактически это означает, что никель «отталкивает водород» [40, 41].

К третьей группе факторов, оказывающих влияние на насыщение водородом, относятся такие как химический состав материала и его структура. Перечисленные факторы влияют на диффузию и растворимость в решетке металла, а так же в значительной степени определяют способность материала к наводороживанию.

Растворимость водорода металлом также определяется плотностью упаковки атомов в решетке металла, но в отличие от диффузии эта зависимость обратная. Чем больше плотность упаковки атомов в решетке, тем выше энергия решетки, а значит, водорода с атомами в решетке может быть связано больше.

Кроме искажений решетки, которые всегда повышает способность поглощать водород, холодная деформация изменяет и состояние внутренних микропустот (коллекторов). В зависимости от характера деформации происходит как увеличение, так и уменьшение объема микропустот. Соответственно повышается или снижается способность поглощать водород [42]. Еще одним фактором, влияющим на взаимодействие водорода с металлами, является размер зерна. Так, уменьшение зерна до определенного размера приводит к увеличению

скорости поглощения водорода титановыми и циркониевыми сплавами, по причине увеличения размеров границ зерен материала.

1.4 Проблема водородного охрупчивания циркониевых оболочек

ТВЭЛОВ

Эксплуатация ядерных реакторов с водяным теплоносителем на протяжении последних полвека привело к накоплению большого опыта по применению циркониевых элементов в активных зонах реакторов. При этом хорошо известно, что водород при его накоплении в циркониевых элементах конструкций при эксплуатации после превышения значения определенного критического содержания (общего или локального) является одним из основных критериев работоспособности этих элементов. Отдельно стоит сказать и о проблемах, связанных с присутствием накопленного в процессе эксплуатации водорода в циркониевых элементах ядерных реакторов, при операциях обращения с отработавшим ядерным топливом и его длительном хранении [41 – 45].

Основные процессы, которые приводят к существенному ухудшению свойств циркониевых элементов ядерных реакторов при эксплуатации по причине водорода следующие: водородное охрупчивание (резкое снижение пластичности при наводороживании), формирование крупных массивных скоплений гидридов (дефектов типа солнечная корона (рисунок 10а), блистеров) и замедленное гидридное растрескивание (медленное растрескивание, обусловленное совместным действием напряжений и водорода (рисунок 10б)).

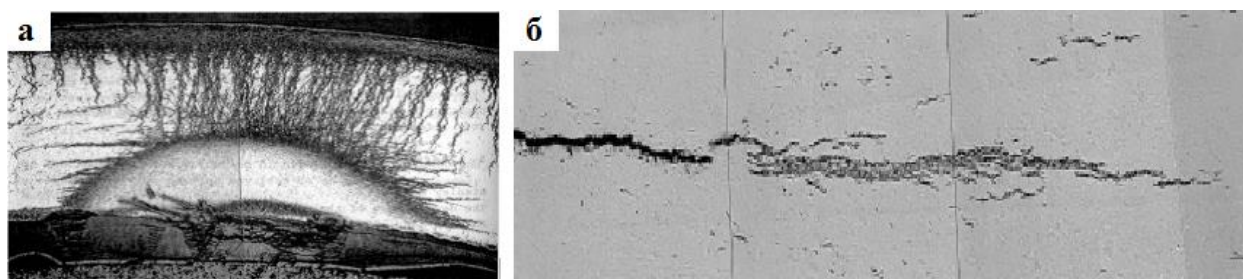


Рисунок 10 – Массивное скопление гидридных образований в оболочке циркониевого твэла – дефект типа солнечная корона (а); «Split effect» – появление трещины в оболочке циркониевого твэла, вызванное растрескиванием под действием водорода (б) [46 – 47]

Диффузионный поток водорода в твердом растворе на основе α -Zr определяется выражением [48]:

$$J_H = -D_H \nabla C_H - \frac{D_H C_H Q \nabla T}{RT^2} + \frac{D_H C_H V_H \nabla \sigma}{RT} \quad (1)$$

где C_H – содержание водорода; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; σ – гидростатическое напряжение; V_H – парциальный молярный объем; Q – теплота переноса, D_H – коэффициент диффузии.

После превышения содержания водорода значения предела растворимости, происходит формирование гидридов в объеме материала. Направление расположения гидридов зависит от текстуры матрицы и от имеющихся в материале напряжений, которые действуют в процессе формирования гидридов [48 – 49]. Определение ориентации гидридных выделений осуществляется на специально подготовленных металлографических шлифах (рисунок 11), при этом производится расчет доли гидридных пластин (иголок), угол наклона которых к радиальному направлению меньше 45° .

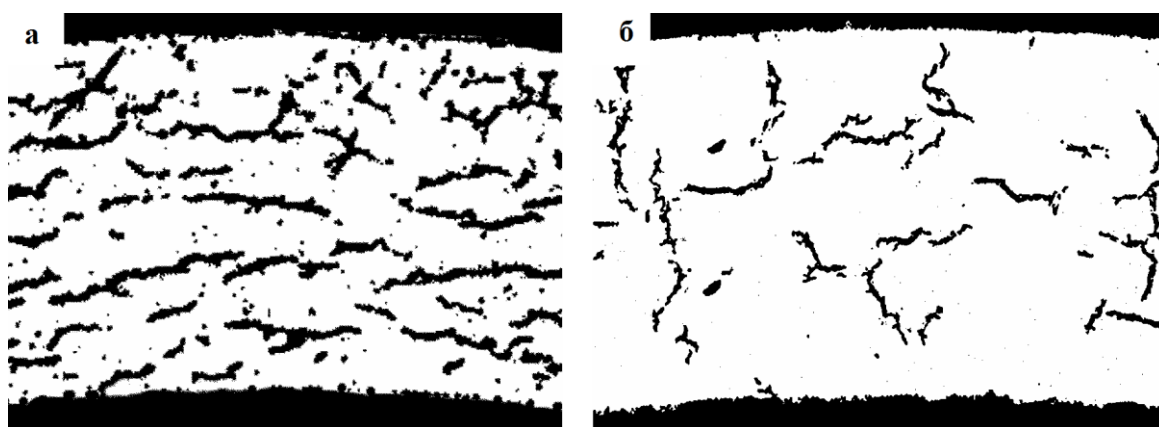


Рисунок 11 – Различные расположение и ориентация гидридных выделений в циркониевых оболочечных трубах

Скорость формирования и увеличения размеров гидридов в вершине трещины зависят от скорости диффузии водорода и, соответственно, от скорости диффузии зависит скорость распространения трещин в оболочечных трубах из циркониевых сплавов в процессе замедленного гидридного растрескивания (ЗГР). Для ЗГР необходимо, чтобы было превышено критическое содержание водорода и действовали напряжения. Превышение критического значения содержания

водорода в вершине трещины происходит по причине направленной диффузии водорода в эту область [50 – 52].

Гидриды понижают способность сплава к пластической деформации и уменьшают его трещиностойкость. Степень негативного влияния гидридов на свойства сплава определяется такими факторами как концентрация водорода, температура, размеры и морфология гидридов, их ориентация по отношению к имеющимся напряжениям и равномерность распределения гидридов по объему материала. Процесс разрушения циркониевого сплава с гидридами можно разделить на три этапа: 1 – образование трещин в гидридах (хрупкая фаза), 2 – разрушение гидридов и выход трещин в циркониевую матрицу, 3 – распространение трещины в циркониевой матрице. Скорость роста гидридных трещин и механизм разрушения сплава определяются состоянием фазы циркония. При низкой пластичности циркониевой матрицы наиболее вероятно растрескивание перемычек, что приводит к слиянию гидридных трещин и макроскопическому разрушению сплава. При расстояниях между гидридными пластинками большими критического значения происходит вязкое разрушение системы «циркониевая матрица + гидриды». В пластичной циркониевой матрице деформация локализуется вблизи гидридных пластин, что приводит к образованию пор, что в свою очередь ведет к макровязкому разрушению материала [19].

Накопление водорода по причине его диффузии на участки с низкими значениями температуры и увеличением уровня растягивающих напряжений приводит к формированию зон с большим количеством гидридов, которые приводят к охрупчиванию и разрушению циркониевых элементов по механизму замедленного гидридного растрескивания [53 – 58].

Развитие процесса замедленного гидридного растрескивания обычно происходит в следующей последовательности:

- 1) Диффузионное накопление водорода у концентратора растягивающих напряжений – трещины.
- 2) Образование гидридной пластины перпендикулярной нагрузке.

- 3) Рост гидрида до некоторых критических размеров и его разрушение, которое приводит к дальнейшему скачкообразному распространению трещины в материале.

Формирование гидридных зон происходит в основном на участках сплава с высокой концентрацией растягивающих напряжений и пониженной температуры, т.е. на участках, предпочтительных с точки зрения диффузионного накопления водорода. При этом образование гидридов может происходить даже при относительно невысоком интегральном содержании водорода по причине диффузии водорода в зоны с растягивающими напряжениями и пониженной температуры. Такая диффузия может приводить к локальному повышению концентрации водорода выше предела растворимости при данных условиях и формированию хрупких гидридов [59, 60].

По причине того что в гидридные выделения являются более хрупкими, чем матрица недорогих металлов, то это приводит к ухудшению механических свойств поверхности, на которой сформировался гидрид, и это представляет крайне серьезную проблему для работы реактора, вместе с проблемами связанными с выгоранием топлива. В процессе эксплуатации циркониевых элементов ядерных реакторов они подвергаются облучению и окислению. При этом происходит увеличение содержания адсорбированного водорода на окисленной поверхности, а по причине повышения температуры оболочки во время работы, происходит формирование гидридов. Под действием радиального распределения температуры в оболочке, а также из-за высокого содержания водорода в поверхностных слоях, на более холодной внешней поверхности оболочки происходит формирование хрупких гидридов. Механические свойства различных циркониевых сплавов с водородом являются объектом исследований очень давно, и, как правило, в исследуемых образцах распределение водорода и гидридов является равномерным. Между тем, оболочки с неравномерно распределенным водородом и гидридами по объему могут иметь различные механические свойства. Таким образом, возникает необходимость подготовки образцов сплавов циркония, с различными концентрациями водорода

и с различным распределением гидридов, для анализа механических свойств с учетом распределения гидридов [61 – 66].

Существуют различные методики наводороживания циркониевых сплавов, при которых формируется градиент концентрации водорода и неравномерное распределение гидридов по объему образца: (1) выдерживание циркониевой оболочки в газовой смеси водорода и аргона при высоких температурах, (2) перераспределение водорода по объему оболочки с помощью создания градиента температуры после создания гидридного слоя на поверхности образца методом низкотемпературного электролиза и другие; при этом накопление достаточного содержания водорода при проведении обработки при низкой температуре часто крайне сложно и приводит к многократному повторению эксперимента. Дополнительным фактором, влияющим на распределение водорода и гидридов, является диаметр трубы твэла.

Диффузия водорода в металлах, в том числе и в цирконии, напрямую зависит от температуры, содержания водорода и градиента напряжений [67 – 69]. В данном случае распределение содержания водорода внутри оболочки твэла зависит от скорости сорбции водорода и от скорости диффузии растворенного водорода внутри оболочки. При правильном подборе комбинации скорости сорбции и скорости диффузии возможно смоделировать градиент содержания водорода.

1.5 Диффузия водорода в металлах

Все металлы из таблицы химических элементов Менделеева, включая цирконий, имеют кристаллическую структуру. Водород внутри решетки твердого тела находится в атомарном виде, как в равновесных междоузлиях, так и в самых разнообразных дефектах. Накопление водорода в дефектах приводит к появлению сильной связи, вследствие чего дальнейшая диффузия водорода по кристаллической структуре сильно затруднена либо невозможна.

На рисунке 12 показаны возможные положения водорода в виде атомов в кристаллической решетке металлов.

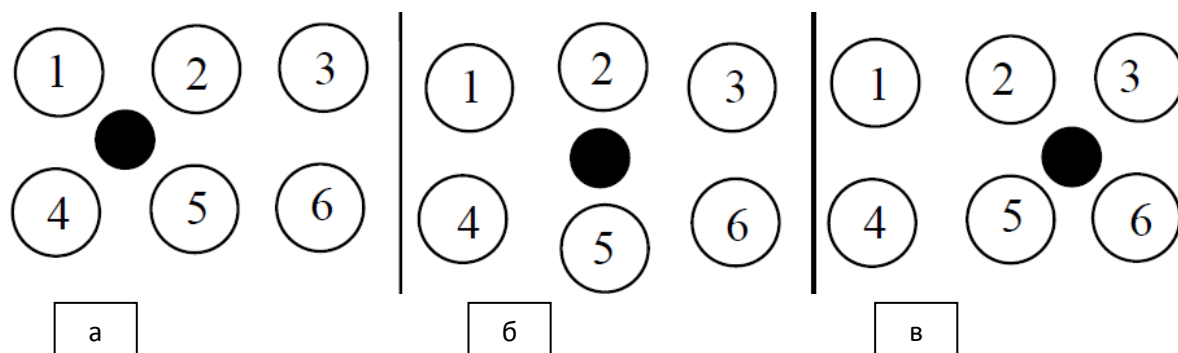


Рисунок 12 – Схема возможных положений атомарного водорода в кристаллической решетке металла и его перемещение из различных междоузлий:
а, в – равновесное состояние атома; б – расположение атома между двумя соседними междоузлиями

На рисунке б(а) и б(в) атом водорода находится в равновесном состоянии в двух соседних междоузлиях. На рисунке б(б) атом водорода расположен между двумя междоузлиями. Перемещение между двумя междоузлиями приводит к диффузии. Для того, чтобы описать наглядно постоянство и законы диффузии используют многие методы, один из которых называется моделью скачков. Атом водорода, находясь в потенциальной яме, находится в стадии колебания определенной частоты ν_0 , при этом высота потенциального барьера равна 0,1 – 1 эВ, вследствие чего энергии частицы недостаточно для его преодоления. Только небольшая часть частиц сможет преодолеть потенциальный барьер, благодаря передачи им энергии от соседних атомов металла, с частотой перескоков между частицами, определяемой по формуле:

$$\Gamma = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right). \quad (2)$$

Если вся концентрация водорода, в процессе проницаемости, равномерно распределена по металлу, то перескоки будут уравнивать себя между соседними узлами, и никакого результирующего потока не возникает. В противном случае образуется диффузионный поток в определенном направлении:

$$j_d = j_{12} - j_{21} = \frac{c_1 - c_2}{2} \cdot \nu_0 \cdot \lambda \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right), \quad (3)$$

$$\frac{c_1 - c_2}{\lambda} = -\frac{dc}{dx}, \quad (4)$$

$$J_d = -D \frac{dc}{dx}. \quad (5)$$

Выражение (5) является первым законом Фика для диффузионного потока. Но данный закон не является идеальным уравнением, при наличии градиента температуры, оказывающего действие на характер движения атома, влияя на окончательное выражение определения диффузионного потока.

Еще один фактор, влияющий на проницаемость, и соответственно диффузионный поток атомов, через твердотельные перегородки является шероховатость поверхности. Обычно, проделывая подобные эксперименты, исследуемые образцы проходят процесс очистки и полировки поверхностей. Тем не менее, шероховатость исследуемого образца исключить абсолютно практически невозможно. Математическая модель, которая описывает проницаемость водорода через тонкие металлы, обычно берет за основу решение одномерной задачи диффузии с граничными условиями, учитывающими процессы абсорбции и десорбции. Шероховатость можно учесть, если ввести параметр $s = A/A_0$, где A действительная площадь поверхности мембраны, A_0 – геометрическая площадь поверхности. В этом случае σ является коэффициентом пропорциональности, который увеличивает абсорбцию и десорбцию. Поэтому для вычисления скоростей абсорбции и десорбции нужно взять произведения (σk_a) и (σk_r) .

Не учитывая выше перечисленные факторы, воздействующие на диффузионный поток, классическая методика на проницаемость водорода, осуществляется на любой металлической тонкой мембране, толщиной L , помещенной между двумя независимыми электрохимическими ячейками. Водород осаждается на входной стороне ($x = 0$), диффундирует через мембрану и немедленно окисляется на выходной стороне ($x = L$).

Процесс протекание диффузии устанавливаются на передней стороне мембраны, где концентрация водорода C_0 должна быть постоянна. Основная проблема состоит в присутствии оксидного слоя на задней стороне мембраны. Стабильность оксидного слоя может контролировать протекание диффузии, а

также оказывать последствия на экспериментальные результаты [70 – 72]. Это может быть четко продемонстрировано с использованием методов конечных элементов для моделирования диффузии [73]. То есть, кривые диффузии соответствуют в многослойной системе двум различным материалам и их собственным коэффициентам диффузии D . Законы Фика описывают диффузию в многослойной системе при условии, что диффузия является однонаправленной (протекает в одном направлении):

$$j(x, t) = -D_{app} \frac{\partial c(x, t)}{\partial x}, \quad (6)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{app} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (7)$$

В случае, когда концентрация водорода в приповерхностном слое должна быть постоянной [74], процесс диффузии описывается уравнением:

$$-\frac{(2n+1)^2}{4\tau} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 \tau). \quad (8)$$

Выражения (7) и (8) из законов Фика используются для моделирования явления диффузии, когда концентрация водорода должна быть постоянной на входной стороне $C = C_0$ и равна нулю на выходе $C = 0$.

$$j = j_{\infty} \frac{2}{\sqrt{\pi\tau}} \exp\left(-\frac{1}{4\tau}\right), \text{ где } \tau = D_{app} t / L^2 < 0,3 \quad (9)$$

$$j = j_{\infty}(1 - 2 \exp(-\pi^2 \tau)), \text{ где } \tau = D_{app} t / L^2 > 0,2 \quad (10)$$

На сегодняшний момент накоплено достаточное количество экспериментальных данных о внедрении и дальнейшем диффундировании атомов водорода в металлах, полученных в течение большого промежутка времени. Однако анализ и сопоставление полученных значений и давно установленных зависимостей, законов, выведенных многими учеными, затруднителен, в результате некоторого ряда факторов, влияющих на получение экспериментальных данных, таких как качество и подход подготовки экспериментальных образцов, температура проведения эксперимента, различные методики и подход к эксперименту, в частности результаты низкотемпературных

исследований (при температуре постановки экспериментов меньше 100 °С) и т.д. [75].

Внедрение атомов водорода в металл (водородопроницаемость) связано некой зависимостью с эффективных диффузионным коэффициентом и концентрацией водорода: $P \sim D \cdot C$. Большое количество фактических данных подтверждает, что водородопроницаемость есть величина структурно нечувствительная, вследствие различных несовершенств кристаллической структуры, влияющих на значение коэффициента диффузии и концентрацию водорода.

Любой экспериментальный процесс диффузии не проходит в один этап, а сама диффузионная реакция является лишь одной из стадий данного процесса. Кинетика диффузионного процесса определяется принципами переноса вещества, а все процессы носят диффузионный характер.

Значения явного коэффициента диффузии D_{app} может быть определено, если рассматривать систему (Me + окисный слой) как образец гомогенного элемента. Законы Фика описывают диффузию в многослойной системе при условии, что диффузия является однонаправленной (протекает в одном направлении) [76]:

$$j(x, t) = -D_{app} \frac{\partial C(x, t)}{\partial x}, \quad (11)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{app} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (12)$$

Явный коэффициент диффузии водорода может быть рассчитан, используя математическое соотношение, полученное из решения уравнений Фика:

$$D_{app} = \frac{L^2}{Mt}, \quad (13)$$

где L – толщина образца;

M – постоянная, зависящая от времени t .

Зависимость явного коэффициента диффузии от температуры в простейшем случае выражается законом Аррениуса [77]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (14)$$

где D_0 – коэффициент диффузии;

E_a – работа выхода;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура.

На основании формулы (16) собран довольно большой экспериментальный материал, но благодаря такому широкому объему работ, прослеживаются некие расхождения в тех или иных параметрах, в частности при исследованиях при комнатной температуре. Если исключить эти расхождения в получении экспериментальных данных от большинства авторов, и усреднить полученные результаты, то выражение для коэффициента диффузии можно записать как:

$$D = 10^{-3} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right). \quad (15)$$

Для того, чтобы рассчитать минимальное количество энергии, которое требуется сообщить системе чтобы произошла реакция, необходимо воспользоваться следующей формулой:

$$E_a = -RT \ln\left(\frac{k}{A}\right), \quad (16)$$

где k – константа скорости реакции;

A – фактор частоты для реакции;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура в кельвинах.

Еще одно выражение для расчета явного коэффициента диффузии описывается соотношением Эйнштейна, которое связывает подвижность всех молекул с диффузионным коэффициентом и температурой:

$$D = \mu_p k_B T, \quad (17)$$

где D – коэффициент диффузии;

μ_p – подвижность частиц;

k_B – постоянная Больцмана;

T – абсолютная температура.

Величина подвижности μ_p определяется благодаря следующему выражению:

$$\mu_p = V/F, \quad (18)$$

где V – стационарная скорость перемещения в среде частицы;
 F – сила.

Это уравнение является частным следствием флуктуационно-диссипационной теоремы, где используется формулу Стокса для определения величины подвижности:

$$F = 6\pi\eta rV, \quad (19)$$

где η – вязкость жидкости;

r – радиус частицы;

V – стационарная скорость перемещения в среде частицы под воздействием некоторой силы F .

Учитывая все выше сказанное, получаем следующее соотношение для определения явного коэффициента диффузии:

$$D = \frac{Tk_B}{6\pi\eta r}. \quad (20)$$

Также, коэффициент диффузии можно определить из формулы:

$$D = \frac{1}{3} v_{\text{ср}} \lambda, \quad (21)$$

где $v_{\text{ср}}$ – средняя арифметическая скорость молекул, определяемая соотношением:

$$v_{\text{ср}} = \sqrt{\frac{8RT}{M\pi}}, \quad (22)$$

а λ – средняя длина свободного пробега молекул, определяемая по формуле:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}; \quad p = nkT; \quad n = \frac{p}{kT}. \quad (23)$$

Тогда можно записать следующее соотношение:

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}. \quad (24)$$

Учитывая соотношения (22–26), получаем выражения для определения коэффициента диффузии:

$$D = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \cdot \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}. \quad (25)$$

Если исследуемый образец – мембрана находится в равновесии, то приповерхностная концентрации C_{0app} (ppm вес) может быть определена следующим соотношением:

$$C_{app} = \frac{j_{\infty} \cdot L}{F D_{app}} \cdot \frac{M_H}{\rho_{Fe}} \cdot 10^6, \quad (26)$$

где j_{∞} – является стационарной скоростью проникновения (А / м);

L – толщина мембраны (м);

D_{app} – явный коэффициент диффузии (м² / с);

F – постоянная Фарадея (96 485 С / моль);

M_H – молярная масса водорода (1г/моль);

ρ_{Fe} – плотность железа ($7,87 \cdot 10^6$ г/м³).

Используя закон Фика (16), можно получить выражение для определения коэффициента диффузии, путем экспериментального определения стационарного потока водорода за время t через плоскую металлическую фольгу толщиной h :

$$D = mh / S \Delta C t, \quad (27)$$

где m – количество протиффундировавшего водорода через площадь S ;

C – разность концентраций на поверхностях мембраны.

Но так, как концентрацию водорода практически методом определить довольно сложно, более простое выражение для определения коэффициента диффузии можно записать в следующем виде, основываясь на использовании формулы Бэррера [78]:

$$D = h^2 / (6 t_3), \quad (28)$$

где h – толщина исследуемого образца;

t_3 – время диффундирования;

6 – коэффициент взаимодействия водорода с металлом, выбранный исходя из диффузионный переходов.

В экспериментальных работах по определению коэффициента диффузии водорода в циркониевых сплавах, установлено, что при повышенных температурах, диффундирование водорода вглубь материала протекает с большей

интенсивностью. Основываясь на полученных экспериментальных данных, эффективный коэффициент диффузии водорода в цирконии при температуре 1811 К равен $D = 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ [79-82]. Также существует достаточно других работ по определению коэффициента водорода в циркониевых сплавах при температурах, близких к комнатной, с использованием послойного спектрального анализа, путем поступления водорода в образец в процессе травления. Для циркониевых сплавов, основой которых является α -фаза полученные коэффициенты диффузии совпадают с литературными данными для α -циркония.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Материал 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 холоднокатанные 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.

2.2 Ионная очистка поверхности и нанесение слоя никеля на установке Радуга-Спектр

Формирование слоя никеля на поверхности образцов осуществлялась на установке Радуга-Спектр кафедры общей физики Томского политехнического университета, схема установки показана на рисунке 13.

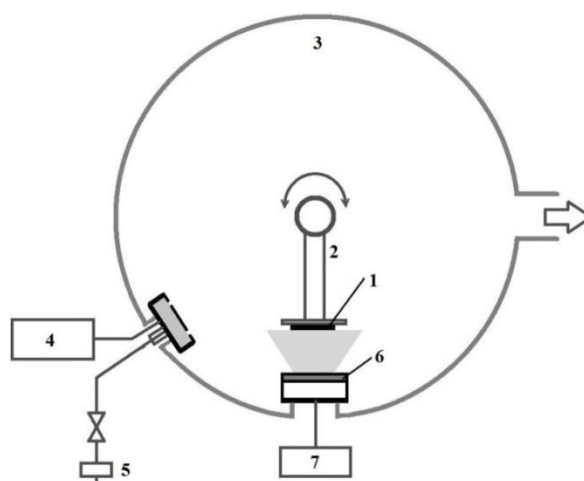


Рисунок 13 – Схема установки Радуга-Спектр: 1 – образец; 2 – держатель; 3 – вакуумная камера; 4 – ионный источник; 5 – источник аргона; 6 – никель; 7 – магнетрон

Образцы (1) закреплялись на держатель (2) и помещались в вакуумную камеру (3) установки. Предельное остаточное давление в камере составляло $2,5 \cdot 10^{-3}$ Па. При нанесении тонкопленочных защитных покрытий особенно важна ионная очистка поверхности, необходимая для удаления различного рода загрязнений, а также оксидной пленки, сформировавшейся на поверхности материала. Метод ионной очистки поверхности позволяет получать практически атомночистую поверхность. В результате, при применении технологии ионной очистки непосредственно перед нанесением покрытия, улучшается адгезия наносимого материала с подложкой. Очистка поверхности проводилась непосредственно в камере установки перед напылением покрытия, ионным (4) пучком аргона (5), при параметрах, представленных в таблице 1.

Таблица 1. Параметры ионной очистки поверхности

Газ	Напряжение, В	Мощность, Вт	Сила тока, А	Давление, Па
Аргон	2000	1000	0,5	$6 \cdot 10^{-2}$

Нанесение никеля (6) осуществлялось методом магнетронного (7) распыления в режиме, представленном в таблице 2. Время распыления варьировалось для формирования слоев никеля различной толщины. В качестве мишени использовался никель марки Н0, степень чистоты 99,99%.

Таблица 2. Параметры магнетронного распыления никеля

Напряжение, В	Мощность, Вт	Сила тока, А	Давление, Па
500	2000	3	$1 \cdot 10^{-1}$

2.3 Газофазное наводороживание при помощи автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller LP

Автоматизированный комплекс Gas Reaction Controller (GRC) разработан для определения количества сорбированного газа различными твердыми телами в различных диапазонах температур и давлений. Принцип работы GRC можно понять из рисунка 14.

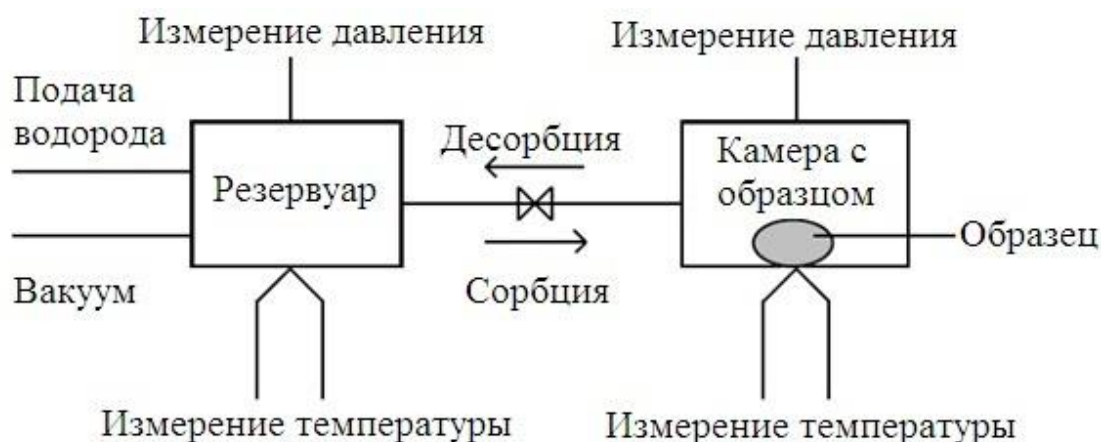


Рисунок 14 – Принцип работы автоматизированного комплекса GRC

Заданное количество водорода напускается в резервуар и определяется его молярный объем (N_0) по давлению и температуре. Затем открывается клапан между резервуаром и реакционной камерой, и водород передается из резервуара в реакционную камеру. После внедрения водорода в твердое тело реакция завершается, и вычисляется общее молярное количество водорода (N_g) в камере с образцом и в резервуаре.

Молярный объем водорода поглощенного твердым телом (N_s) находится по формуле 29.

$$N_s = N_0 - N_g \quad (29)$$

Если в твердом теле уже содержится некоторое известное количество водорода (N_{S0}) (к примеру, электрохимическим методом сформированный гидрид), то перед началом реакции необходимо внести значение содержания водорода в программу. Тогда для расчета молярного объема водорода поглощенного твердым телом формула 29 изменяется с учетом начальной концентрации водорода в твердом теле (формула 30).

$$N_S = N_{S0} + N_0 - N_g \quad (30)$$

Поскольку молярный объем водорода рассчитывается по закону идеального газа, то точность системы ограничивается точностью измерений давления и температуры. Когда температура постоянно поддерживается одинаковой, точное измерение давления является основным фактором и необходимым условием [83]. При проведении экспериментов по изучению сорбции водорода на GRC точность измерения количества поглощенного водорода составляет $0,3 \text{ см}^3$ при нормальных условиях.

Количество водорода в реакционной камере до, в процессе и после реакции с образцом определяется по давлению водорода, его температуре и занимаемым им объемом. Уравнение для одного моля газа записывается по формуле 31.

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \frac{D(T)}{V^3} \quad (31)$$

где $B(T)$, $C(T)$ и $D(T)$ – второй, третий и четвертый коэффициенты, зависящие от температуры. Эти коэффициенты рассчитываются по уравнению Beattie and Bridgeman [84] при помощи пяти констант. Уравнения для коэффициентов представлены в формуле 32.

$$B(T) = B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{c}{T^3}, C(T) = -B_0b + \frac{A_0a}{RT} - \frac{B_0c}{T^3}, D(T) = \frac{B_0bc}{T^3} \quad (32)$$

Для водорода значения констант: $A_0 = 0,1975$, $a = -0,00506$, $B_0 = 0,02096$, $b = -0,04359$, $c = 504$.

Из уравнений 3 и 4 количество молекул газа в известном объеме и при известных давлении и температуре рассчитывается по формуле 5.

$$n = \left(\frac{pV}{RT}\right) / \left(1 + B(T) \frac{n}{V} + C(T) \frac{n^2}{V^2} + D(T) \frac{n^3}{V^3}\right) \quad (33)$$

Значение n определяется операционным методом. Количество поглощенного водорода определяется как в абсолютном значении (см^3), так и в относительном (массовые проценты). Абсолютное значение количества поглощенного водорода определяется как молярный объем водорода поглощенного твердым телом (рассчитанный по формуле 1 или 2) умноженный на 22413,6. Относительное значение количества поглощенного в массовых процентах (wt) определяется по формуле 34.

$$wt = \frac{N_s \cdot M_G}{m \cdot 100} \quad (34)$$

где m – масса образца и M_G – молярная масса газа ($2 \cdot 1,0079$ для водорода). Если известна молярная масса для образца, то соотношение (x) атомов газа к атомам образца определяется по формуле 35.

$$x = \frac{2N_s}{n/M} = \frac{2M}{M_G} \frac{wt}{100} = \frac{M \cdot wt}{100,79} \quad (35)$$

К примеру, если образец LaNi_5 (с молярным весом 432 г) сорбировал 1,4 масс.% водорода (значение рассчитывается по формуле 34), то количество водорода на один моль образца составит $432 \text{ г} \cdot 1,4 \text{ масс.\%} = 6,05 \text{ г}$. Тогда молярное содержание атомов водорода по формуле 35 составит $6,05/1,0079 = 6,00$. Таким образом, формула гидрида будет $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,00}$.

Специализированный комплекс GRC LP, внутренне устройство которого показано на рисунке 15, состоит из специального компьютера (1) с необходимым программным обеспечением на базе LabVIEW, высокотемпературной печи работающей в диапазоне температур ($30 \div 1000$ °C) или криостата (2), к особым реакционных камер (3): для работы с низким (4) и высоким (5) давлениями и контролера (6). Контролер составляется из системы управления комплексом (7) и

вакуумной части. Вакуумная часть включает в себя объем (8), объем для напуска газов с низким давлением (9), объем для напуска газов с высоким давлением (10), набор пневмонических и ручных клапанов, дросселей, вакуумметров, натекателей и фильтров. Между объемами для низкого и высокого давления и реакционными камерами установлены системы удаления водорода (11), через которые происходит удаление водорода при превышении его максимально допустимого давления. Специальный вакуумный пост (форвакуумный мембранный насос и турбомолекулярный насос) (12) применяется в установке для откачки и создания вакуума в системе. Водород в систему подается из баллона (13) или генератора (14). Для предотвращения повреждений соединительных проводов вследствие нагрева между печью и контроллером установлена система охлаждения (15).

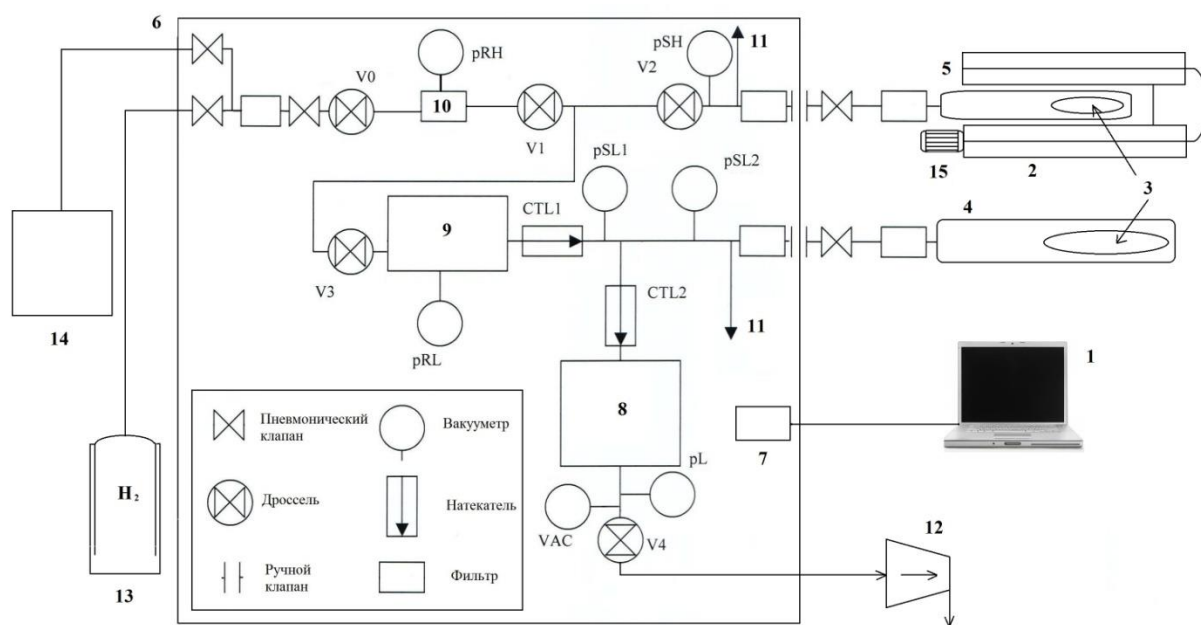


Рисунок 15 – Устройство специализированного комплекса Gas Reaction Controller LP: 1 – специальный компьютер с необходимым программным обеспечением; 2 – печь, работающая в диапазоне температур (30÷1000 °C)/криостат; 3 – образец; 4 – реакционная камера низкого давления; 5 – реакционная камера высокого давления; 6 – контроллер; 7 – система управления комплексом; 8 – объем; 9 – объем для напуска газов с низким давлением; 10 – объем для напуска газов с высоким давлением; 11 – система удаления водорода; 12 – вакуумный пост; 13 – баллон с водородом; 14 – генератор водорода; 15 – система охлаждения

Применение в комплексе одновременно и криостата и печи позволяет проводить исследования в широком диапазоне температур от $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Линейный нагрев камеры с образцом при заданной скорости нагрева и при постоянной откачке используется для нагрева до высоких температур. Постоянная откачка нужна так как в процессе нагрева происходит десорбция газов со стенок камеры и из образца и необходимо их удалять. Возможность осуществлять линейный нагрев с определенной скоростью и поддержание постоянной откачки в камере необходимы для проведения вакуумного отжига образцов. Геометрические размеры образцов ограничены размерами реакционных камер: $\varnothing 30\text{ мм}$ на 80 мм для камеры с низким давлением и $\varnothing 6\text{ мм}$ на 20 мм для камеры с высоким давлением. Значения давлений газов в реакционных камерах низкого давления ограничены $202,64\text{ кПа}$, а в камере высокого давления – 5066 кПа .

Для решения многих задач, стоящих перед исследователями взаимодействия водорода с материалами, могут быть использованы автоматические режимы работы GRC:

1. SOAK. В камеру с образцом напускается водород с заданным давлением при определенной температуре. Образец выдерживается в данной атмосфере необходимое время. С заданной периодичностью значения давления и температуры и количество поглощенного водорода записываются на компьютер. Данный режим может использоваться для изучения кинетики сорбции водорода и для подготовки образцов с заранее заданными концентрациями.

2. RELEASE. При работе в этом режиме (часто используется сразу после режима SOAK) давление водорода в камере с образцом, уже содержащим водород, постепенно уменьшается. На компьютер фиксируется зависимость количества десорбированного водорода от времени (изучение кинетики десорбции водорода). Многократное использование режимов SOAK и RELEASE без извлечения образца из вакуумной камеры позволяет исследовать максимально возможное количество циклов сорбции и десорбции водорода в материалах-накопителях.

3. PCI. Построение зависимости максимального количества сорбированного (PCI absorption) или десорбированного (PCI desorption) водорода от давления в камере при постоянной температуре. При использовании данного режима можно получить важную информацию о характере реакций сорбции и десорбции водорода, такую как гистерезис сорбции и десорбции водорода и их скорости.

4. Monitor. Регулярная запись на компьютер значений температуры и давления. Режим используется при осуществлении нагрева образца перед напуском водорода и при вакуумном отжиге.

Эксперименты по изучению процессов сорбции и десорбции водорода выполняются в следующей последовательности: образец взвешивается, масса и плотность заносятся в программное обеспечение комплекса, образец помещается в камеру, камера подсоединяется к вакуумной системе и вакуумируется, осуществляется линейный нагрев (либо охлаждение) с непрерывной откачкой. Затем выполняется один из режимов описанных выше. После завершения режима производится откачка водорода из камеры и охлаждение (либо нагрев).

Для проверки работоспособности комплекса и достоверности получаемых результатов были исследованы образцы LaNi_5 и Y. Образец LaNi_5 обернутый кварцевой ватой для предотвращения попадания в камеру маленьких частиц металла, образующихся при сорбции и десорбции водорода, помещался в камеру высокого давления. Проводилось исследование в режиме PCI при высоких давлениях и комнатной температуре. Образец Y массой 1,2101 г. обернутый танталовой фольгой (с массой 3,3715 г.) и кварцевой ватой ($0,58 \text{ см}^3$) помещался в камеру низкого давления. Исследование проводилось в режиме PCI при низких давлениях и при температуре 800°C .

На рисунке 16 изображены графики зависимости количества сорбированного и десорбированного образцами водорода от давления в камере. Кинетика сорбции водорода образцами приведена на рисунке 17.

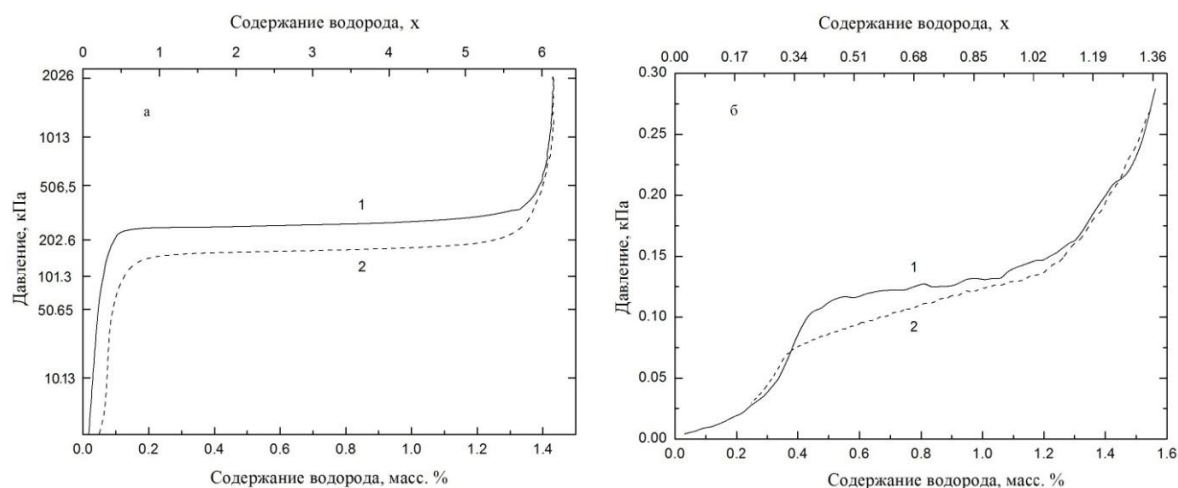


Рисунок 16 – График зависимости количества сорбированного и десорбированного водорода образцами (а – LaNi_5 , б – Y) от давления в камере: 1 – сорбция; 2 – десорбция.

LaNi_5 является очень хорошо исследованным материалом-накопителем водорода, может сорбировать большое количество водорода при комнатной температуре с образованием гидрида LaNi_5H_6 и используется при калибровке установок для исследования процессов сорбции и десорбции водорода [85,86]. Y является менее изученным материалом для накопления водорода, но при повышенной температуре и низких давлениях может сорбировать большое количество водорода. Полученные результаты, представленные на рисунках 16 и 17, хорошо согласуются с результатами других авторов [85,86]. Это свидетельствует о том, что комплекс правильно сконструирован и точно собран, а получаемые при использовании комплекса результаты являются достоверными.

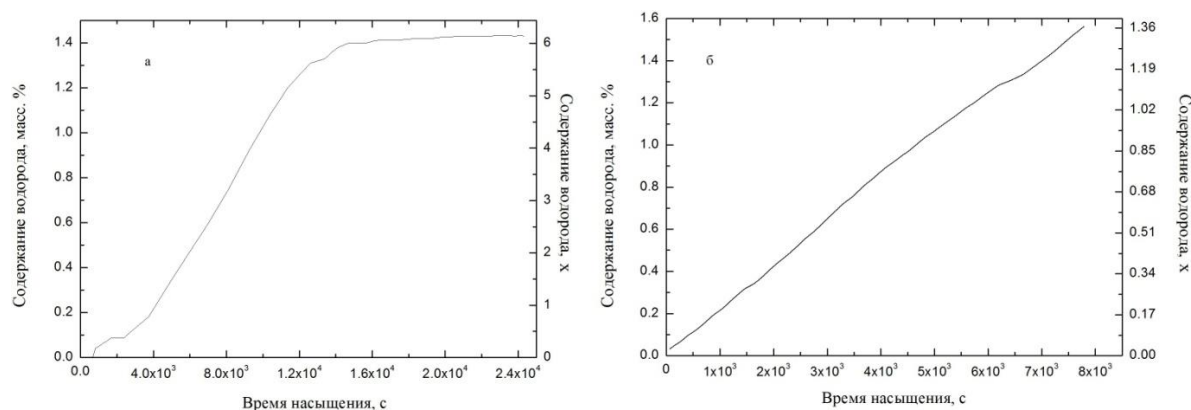


Рисунок 17 – График зависимости количества сорбированного водорода образцами (а – LaNi_5 , б – Y) от времени

2.4 Измерение концентрации водорода при помощи анализатора RHEN602

Наиболее широкое применение в аналитической практике нашел способ определения водорода в металлах методом высокотемпературной экстракции в среде инертного газа с использованием анализаторов водорода фирмы «LECO». В России такой метод применяется, например, в анализаторе водорода в металлах «МЕТАВАК-В». Исследуемый металлический образец нагревается в графитовом тигле в атмосфере инертного газа до температуры выше 1800 °С. Выделившийся водород, предварительно прошедший очистку от сопутствующих газов, измеряют интегрированием выходного пика от детектора по теплопроводности. Основными недостатками данного метода являются: необходимость для отделения водорода от исследуемого образца нагревать последний до очень высоких температур (более 1800 °С), получение которых связано с применением сложного дорогостоящего оборудования; ограничение величины навески анализируемой пробы; сложность химической очистки водорода от сопутствующих газов; сложность измерения температуры экстракции.

Установка RHEN602 – это инструмент на платформе Windows, для определения концентрации водорода в металлах и сплавах. Принцип работы основан на сверхбыстром нагреве и последующем плавлении образца в специальной печи в потоке инертного газа (аргон). Содержание водорода определяется по регистрации отклонения значения теплопроводности газа-носителя (аргона) при помощи термокондуктометрической (ТК) ячейки. Анализ начинается при расположении специального незаполненного тигля сделанного из графита на нижний электрод. После закрытия электродов происходит очистка специального тигля от примесных газов. Для этого через тигель пропускается ток порядка 700 А, происходит разогрев тигля до крайне высоких температур, и начинается процесс термического высвобождения примесных газов, находящихся в графите. Данное действие называется дегазация. После этого образец переносится из особого загрузочного устройства в графитовый тигель. Затем

вновь через тигель с образцом пропускается ток порядка 650 А, происходит разогрев тигля и образца и плавления образца с высвобождением из него газов.

Газ (аргон), выполняющий функцию носителя, проходит первый раз через разогретый оксид меди в целях удаления из него кислорода. Затем газ проходит через Lecosorb (CaCl_2) и Ангидрон (MgClO_4), для удаления углекислого газа и влаги. Этот процесс фильтрует газ-носитель до того, как он будет проходить через главную часть ТК ячейки.

По мере нагревания образца, водород выделяется в транспортирующий газовый поток и проходит через участок измерения потока системы. Газ образца из печи проходит через контроллер потока массы и через реагент Schutze (SiO_5), который преобразовывает CO в CO_2 . Потом газ образца проходит через Lecsorb и Ангидрон, которые удаляют CO_2 и влагу. Остающийся газ передается на колонну молекулярного фильтра, которая отделяет компоненты газа, основываясь на размере молекулы. Затем газ образца проходит через измерительную часть ТК ячейки, где измеряется содержание водорода.

Сигнал, который вырабатывается ТК ячейкой передается на аналогово-цифровой преобразователь и потом на ПК, и при помощи программы производится определение результатов концентрации водорода.

2.5 Исследование распределения водорода по глубине при помощи спектрометра плазмы тлеющего разряда Profiler 2

Распределение элементов в образцах циркониевого сплава исследовалось методом оптической спектроскопии радиочастотного тлеющего разряда [87]. Данный метод позволяет осуществлять быстрый анализ поверхности и профиля глубины распределения элементов покрытий толщиной от нескольких микрон до нескольких нанометров.

Спектрометр тлеющего разряда – это атомно-эмиссионный спектрометр, который измеряет свечение (эмиссию) атомов различных элементов в плазме тлеющего разряда в процессе их постепенного, послойного катодного распыления с исследуемой поверхности. Результатом работы спектрометра является профиль

послойного мультиэлементного анализа образца. Наличие радиочастотного источника позволяет анализировать образцы, не являющимися проводниками. Оптическая система подобных атомно-эмиссионных спектрометров устроена так, что с ее помощью возможно определение десятков элементов одновременно.

Возбуждение тлеющим разрядом включает явления, связанные с проходом электрического тока через газ низкого давления. Тлеющий разряд поддерживается сочетанием ионно-электронной эмиссии с поверхности катода и ионизации в плазме. Эмитированные и ускоренные в электрическом поле разряда электроны вызывают возбуждение и ионизацию атомов рабочего газа (обычно используют аргон). Ионы аргона, которые ударяются с большой скоростью о катод, приводят не только к ионно-электронной эмиссии, но становятся причиной выхода атомов из материала катода; таким образом осуществляется распыление и атомизация исследуемого образца. Распыленные атомы также участвуют в столкновениях в плазме, которые приводят к процессам их возбуждения и ионизации. Фотоны, испускаемые возбужденными атомами, можно детектировать с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии, а ионы – методом масс-спектрометрии.

Узкие спектральные линии в методах, основанных на возбуждении тлеющим зарядом, являются главным достоинством этих методов. Температура газа в тлеющем разряде низка, что обеспечивает, в отличие от искрового разряда, нетермический характер поступления атомов пробы в зону возбуждения спектра за счет катодного распыления поверхности пробы в результате ионной бомбардировки. Это делает возможным применять в целях калибровки одну спектральную линию на весь диапазон концентраций.

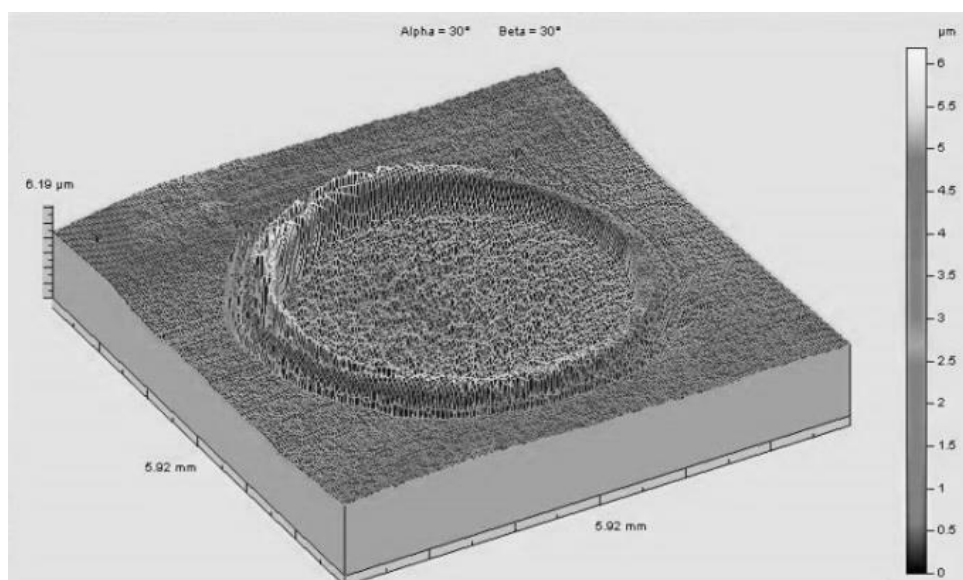


Рисунок 18 – Изображение кратера на поверхности образца титанового сплава BT1-0

Качество анализа материалов методом спектрометрии плазмы тлеющего разряда во многом зависит от глубины резкости и от условий эксперимента. Для обеспечения оптимального разрешения по глубине необходимо чтобы дно кратера было плоским и стенки кратера были перпендикулярны поверхности образца. В этом случае достигается постоянная скорость распыления по всей анализируемой области. Как показали исследования [88] оптимальными параметрами эксперимента являются диапазоны давления 600-700 Па и мощности 35-45 В. При таких параметрах дно кратера получается плоским и стенки кратера перпендикулярны поверхности образца (рисунок 18), что обеспечивает оптимальное разрешение по глубине.

Анализ осуществлялся на спектрометре плазмы тлеющего разряда GD Profiler 2 фирмы Horiba. GD Profiler 2 – это оптический эмиссионный спектрометр радиочастотного тлеющего разряда (RF GD-OES). В приборе имеются одновременно тлеющий разряд (GD), который возбуждается радиочастотным источником RF и спектрометр оптической эмиссии (OES). Источник RF GD-OES не похож на стеклянные трубки, которые используются в учебных лабораториях. Положительный электрод (анод) – это полая металлическая трубка, сделанная из меди, с отверстием в центре напротив образца. Внутренний диаметр трубки - 4

мм. Поверхность образца располагается напротив керамического корпуса вблизи наконечника трубки, как правило, на расстоянии 0,1-0,2 мм. Точное расстояние между керамикой и трубкой является критическим: оно обеспечивает расположение анода в темной области плазмы и что распыление образца произойдет только в области пробы, противоположной полый трубке. Энергия прикладывается к задней части образца через блок, также обеспечивающий охлаждение образца. Когда эксплуатационные режимы источника выбраны тщательно по определенным величинам давления аргона и мощности RF , тогда однородное, быстрое распыление образца происходит, как показано на рисунке 18. Распыление в GD быстрое (мкм/мин) и зависит от материала и эксплуатационных режимов. Это быстрее, чем у других поверхностных методов.

Специфическая особенность GD – способность определить одновременно состав и профиль по глубине даже для многослойных образцов. Эту особенность нужно объяснить в деталях. Есть три первичных процесса в производстве аналитического сигнала: 1) образование выбитых атомов, 2) возбуждение, сопровождаемое возвратом в основное состояние и 3) обнаружение.

Поставка атомов связана с эффективностью распыления. Распыление происходит на поверхности образца напротив анода. Ионы аргона имеют среднюю энергию 50 эВ и сталкиваются с поверхностью образца. Эффективность распыления меняется в зависимости от материала, от его структуры, от его морфологии. Однако, как только атомы распылены, они становятся "независимыми" и поскольку возбуждение и девозбуждение имеют место в отрицательной области разряда (далеко от поверхности), возбуждение просто связано с параметрами плазмы.

Оптическая система спектрометра пропускает свет, испускаемый плазмой на датчик спектрометра. Оптика формируется одной или несколькими линзами, которые создают изображение плазмы на датчик спектрометра. Основной частью спектрометра является решетка. Решетка находится на специальной подложке, которая не изменяется под действием тепла (Zerodur) и покрыта фоточувствительным слоем, на котором нанесены параллельные линии.

2.6 Исследование особенностей накопления водорода методом термодесорбционной спектроскопии на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller LPB

Метод термодесорбционной спектроскопии состоит в определении потока водорода, который десорбируется в процессе постоянного нагрева с заданной скоростью, и построению графика зависимости относительной интенсивности десорбции водорода от температуры. В таком случае на графике имеются максимумы интенсивности десорбции водорода при разных температурах, каждый максимум соотносится к разным возможным состояниям водорода в металле. Для интерпретации возможных положений водорода в металле по температуре соответствующего максимума интенсивности применяется аналитический подход разработанный Ли и Ли [89 –90]. Интенсивность выхода водорода возрастает после определенной температуры по причине того, что скорость десорбции водорода из конкретного положения увеличивается сильнее, чем уменьшается содержание водорода в таком положении. После того как весь водород десорбируется из данного состояния, интенсивность выхода водорода понижается до первоначального уровня. Значение температуры максимума выхода водорода определяется энергией связи в определенном состоянии и скорости нагрева. Интенсивность максимума зависит от содержания водорода в каждом состоянии и скорости нагрева. Соответственно, положение пика отражает состояние водорода в образце.

Энергия связи конкретного состояния водорода в материале определяется как модуль произведения газовой постоянной и тангенса угла зависимости $\ln(\beta/T^2)$ от $1/T$, где β – это скорость при которой осуществляется нагрев, T – температура максимума интенсивности [91]. Содержание десорбированного водорода вычисляется при помощи интегрирования зависимости интенсивности десорбции водорода от температуры.

Зная энергию связи водорода в металле (при помощи метода ТДС) возможно оценить в каком состоянии или в каком дефекте находился водород.

Так в некоторых работах [92, 93] было продемонстрировано, что энергия связи водорода в форме гидридов попадает в диапазон значений от 100 кДж/моль до 110 кДж/моль, что зависит от метода внедрения водорода. Для краевой дислокации значение энергии связи составляет примерно 60 кДж/моль, и такое значение энергии связи будет верхней границей для обратимых ловушек [94, 95].

Специализированный комплекс GRC LPB, внутренне устройство которого показано на рисунке 19, состоит из специального компьютера (1) с необходимым программным обеспечением, печи, работающей в диапазоне температур (30÷1000 °С) (2), особых реакционных камер (3): для работы с низким (4) и высоким (5) давлениями и контролера (6). Контролер составляется из системы управления комплексом (7) и вакуумной части. Вакуумная часть включает в себя встроенный турбомолекулярный насос (8), объем для напуска газов с низким давлением (9), объем для напуска газов с высоким давлением (10), набор пневматических и ручных клапанов, дросселей, вакуумметров, натекателей и фильтров. Между объемами для низкого и высокого давления и реакционными камерами установлены системы удаления водорода (11), через которые происходит удаление водорода при превышении его максимально допустимого давления. Специальный вакуумный пост (форвакуумный мембранный насос и турбомолекулярный насос) (12) применяется в установке для откачки и создания вакуума в системе. Водород в систему напускается из баллона (13) или генератора (14). Специальная система охлаждения (15) находится между контролером и печью для предотвращения повреждений соединительных проводов вследствие нагрева. Также в вакуумную систему комплекса встроен квадрупольный масс-спектрометр RGA100 (16).

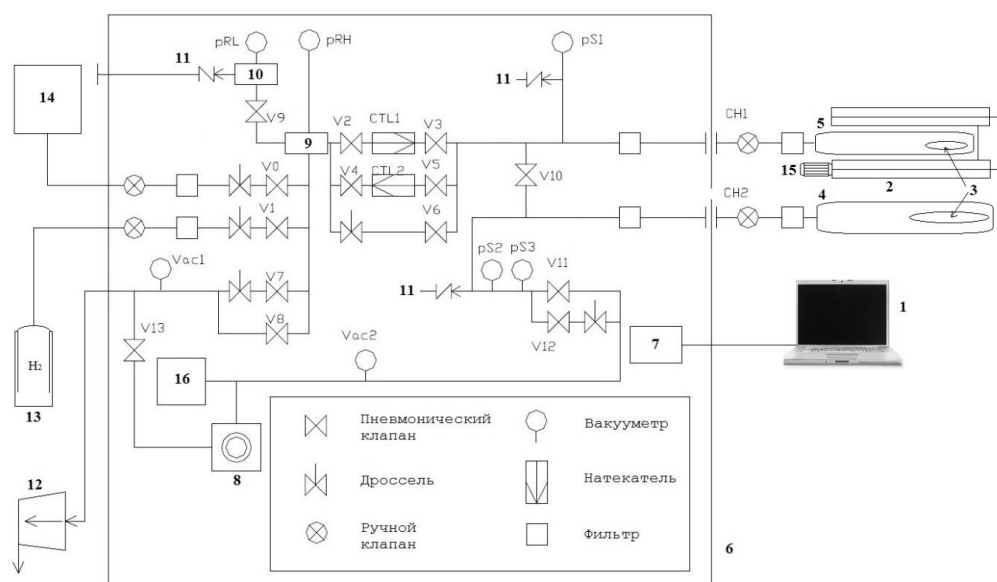


Рисунок 19 – Устройство специализированного комплекса Gas Reaction Controller LPB: 1 – специальный компьютер с необходимым программным обеспечением; 2 – печь, работающая в диапазоне температур (30÷1000 °C); 3 – образец; 4 – реакционная камера низкого давления; 5 – реакционная камера высокого давления; 6 – контроллер; 7 – система управления комплексом; 8 – турбомолекулярный насос; 9 – объем для напуска газов с низким давлением; 10 – объем для напуска газов с высоким давлением; 11 – система удаления водорода; 12 – вакуумный пост; 13 – баллон с водородом; 14 – генератор водорода; 15 – система охлаждения; 16 – квадрупольный масс-спектрометр

Проведение экспериментов по термодесорбционной спектроскопии на базе автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller LPB делает возможным получение спектров термодесорбции после насыщения образцов водородом без извлечения образцов из вакуумной среды. Для этого образец помещается в реакционную камеру низкого или высокого давления в зависимости от условий эксперимента. Затем камера вакуумируется по тракту на рисунке 1: вакуумный пост 12 – клапан V8 (клапан V7 используется совместно с дросселем при откачке большого количества водорода из вакуумной системы) – клапан V4 – натекатель STL2 – клапан V5 – клапан V10 – необходимая камера. После удаления из камеры атмосферного воздуха осуществляется линейный нагрев до температуры, при которой будет происходить насыщение водородом. В процессе нагрева

осуществляется непрерывная откачка камеры для удаления десорбированных из образца примесей. После завершения нагрева в камеру напускается заданное количество водорода по тракту: баллон с водородом 13 или генератор водорода 14 – резервуар низкого давления или резервуар высокого давления (при использовании соответственно камеры низкого или высокого давления) – клапан V2 – натекатель CTL1 – клапан V3 – клапан V10 – необходимая камера. Образец выдерживается в среде водорода при заданной температуре и постоянном давлении необходимое время. После завершения реакции отключается нагрев, и водород откачивается из вакуумной системы по тракту для вакуумирования камеры, описанному выше.

После охлаждения образца до комнатной температуры камера вакуумируется по тракту: вакуумный пост 12 – клапан V13 – встроенный турбомолекулярный насос 8 – клапан V11 (клапан V12 совместно с дросселем используется для уменьшения количества газов, поступающих в масс-спектрометр при нагреве) – клапан V10 – необходимая камера. После достижения на участке от встроенного турбомолекулярного насоса до клапана V11 давления не выше $1 \cdot 10^{-5}$ кПа включается масс-спектрометр и запускается линейный нагрев с заданной скоростью. В процессе линейного нагрева водород и другие присутствующие в образце и на стенках камеры газы десорбируются и отслеживаются масс-спектрометром. При использовании программного обеспечения масс-спектрометра отслеживаются сразу до 8 различных примесей, к примеру, водород, кислород, азот, углерод, пары воды и т.д. После завершения эксперимента образец охлаждается и затем может быть опять насыщен водородом или извлечен из камеры.

При изучении накопления водорода в материалах методом термодесорбционной спектроскопии необходимо тщательно подходить к чистоте и образцов и реакционной камеры. Так же важно перед началом эксперимента создать высокий вакуум в камере. Для этого перед включением линейного нагрева камера в течение нескольких часов откачивается внешним вакуумным постом и встроенным турбомолекулярным насосом. Использование масс-спектрометра

позволяет измерять парциальные давления всех газов, находящихся в вакуумной системе. На рисунке 19 приведена диаграмма, отображающая состояние вакуума в камере перед началом нагрева. По оси абсцисс расположены массовые числа, находящихся в камере газов, а по оси ординат – соответствующие им парциальные давления.

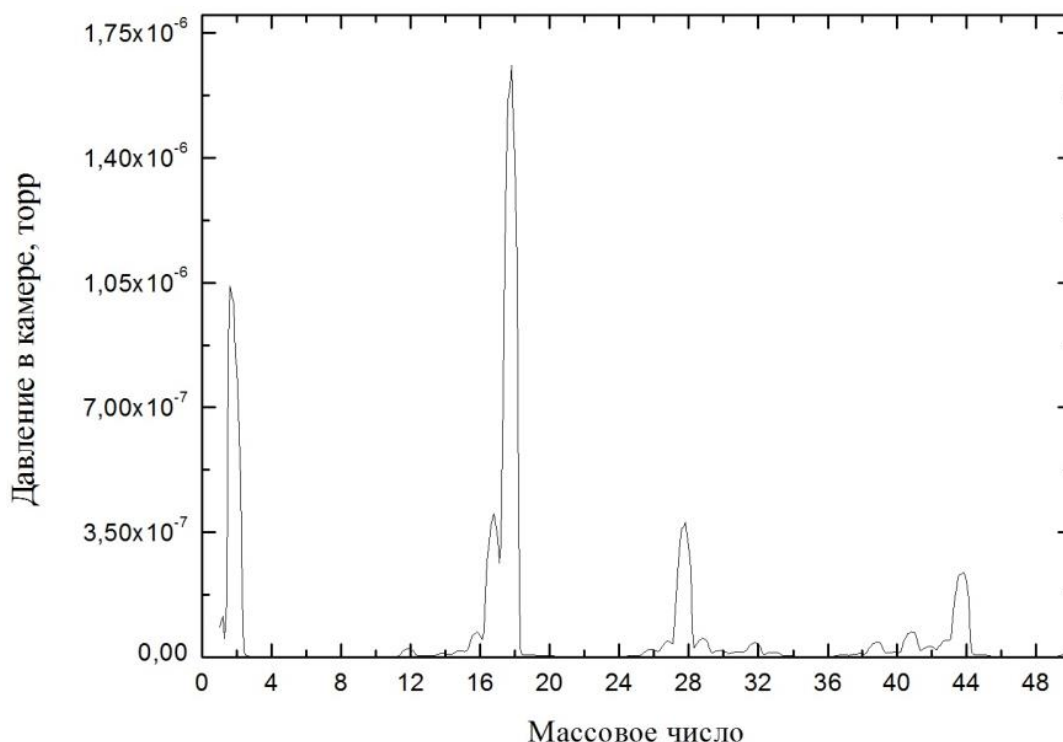


Рисунок 20 – Парциальные давления газов в вакуумной системе перед началом нагрева

На диаграмме присутствуют несколько пиков, которые соответствуют молекулярному водороду (2), атомарному углероду (12), атомарному кислороду (16), HO^+ (17), парам воды (18), молекулярному азоту (28), молекулярному кислороду (32), углекислому газу (44). Присутствующие газы содержатся в тех же соотношениях в обычной атмосфере и в вакууме.

2.7 Исследование фазового состава, структурных параметров и анализ толщины никелевого слоя на дифрактометре XRD-7000S

Определение структурно-фазового состояния и основных параметров образцов до и после наводороживания, а так же анализ толщины слоев никеля

проводились на дифрактометре XRD-7000S фирмы Shimadzu. В работе дифрактометра использовалось $\text{Cu K}\alpha_1/\alpha_2$ излучение. Основные параметры съемки дифрактограмм были следующие: скорость съемки – 2° в одну минуту; шаг съемки – $0,03^\circ$; диапазон углов – $20-90^\circ$; набор данных в одной точке 1,5 секунды. Средний размер кристаллитов определялся при помощи основного отношения Дебая-Шеррера. За основу бралось уширение дифракционных пиков с учетом возможного инструментального уширения и с использованием специального программного комплекса PowderCell 2.4.

Изменяя угол падения рентгеновского пучка при ассиметричном сканировании, варьировалась глубина его проникновения. Рисунок 21 демонстрирует схему эксперимента.

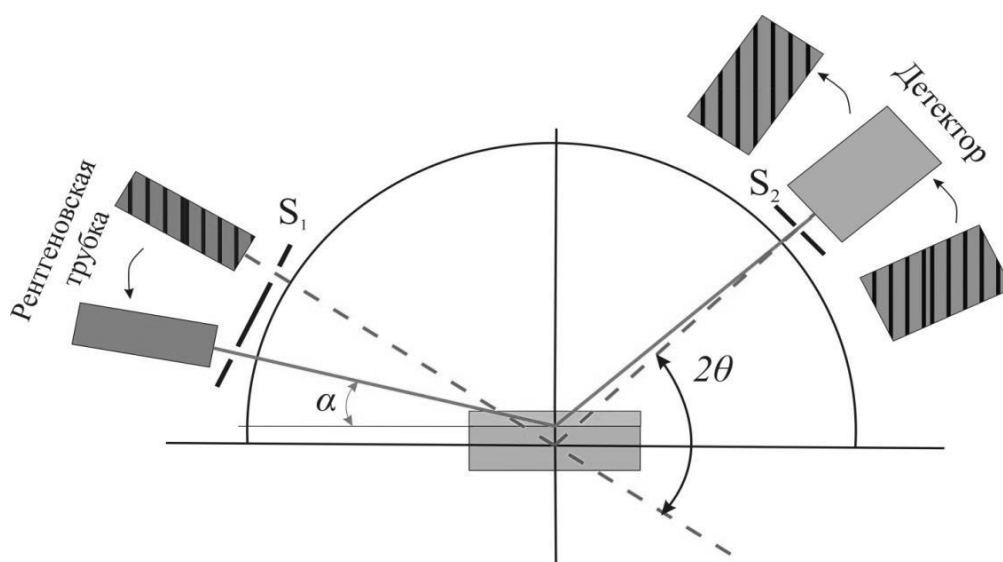


Рисунок 21 – Техника получения дифракционной картины для тонких пленок при симметричном измерении (пунктирная линия) и ассиметричном (сплошная линия)

Уменьшение угла падения осуществлялось до того момента как пропадал сигнал от подложки. Толщина покрытия вычислялась с использованием геометрии скользящего пучка по следующей формуле:

$$h = \frac{\ln(1 - R) \sin \alpha \sin(2\theta - \alpha)}{\mu(\sin \alpha + \sin(2\theta - \alpha))} \quad (8)$$

где α – угол падения, θ – угол скольжения (брегговский угол), μ – коэффициент линейного поглощения, R – доля излучения, отраженного слоем с

толщиной h . При определении толщины никелевого покрытия величина R имела значение 0,95.

Дополнительно определение толщины слоя никеля в зависимости от времени магнетронного распыления осуществлялось путем анализа профилей распределения элементов по глубине образцов. Профили получены при помощи высокочастотного оптического спектрометра плазмы тлеющего заряда Profiler 2 фирмы Horiba.

2.8 *In-situ* исследования фазовых переходов в системе цирконий-водород методами дифрактометрии на синхротронном излучении

Дополнительное уточнение структуры образцов, а так же *in-situ* исследования фазовых переходов в системе цирконий-водород при гидрировании и термостимулированном выходе водорода проводились методами дифрактометрии с использованием источника синхротронного излучения на в специализированной лаборатории «Прецизионная дифрактометрия II» Института катализа СО РАН. Лаборатория располагается на шестом канале источника синхротронного излучения ВЭПП-3 (накопитель элеткронов) [96, 97]. Главным достоинством лаборатории является использование однокоординатного детектора ОД-3М при работе с дифрактометром. Основными компонентами однокоординатного детектора являются многопроволочная пропорциональная газовая камера, блок для регистрации с координатным процессором и компьютер [98]. Детекторы такого рода регистрируют рассеянное излучение в одно время в определенном диапазоне углов ($\sim 30^\circ$) используя 3328 канала со скоростью до 10 МГц. Циркониевые образцы располагались в камере, осуществлялась откачка до давления ниже 10^{-4} Па, и грели образцы до заданной температуры со скоростью $6^\circ\text{C}/\text{мин}$. После этого камера наполнялась водородом до давления 1 атм. Запись дифрактограмм осуществлялось ежеминутно в процессе нагрева, гидрирования и охлаждения с шагом в 6°C . Интерпретация полученных результатов и идентификация максимумов проводилась с применением программ PDF-2-search-match, FullProf, Crystallographica.

2.9 Экспериментальная установка для исследования водородной проницаемости в широком диапазоне температур

Для исследования проницаемости водорода через тонкие фольги металлов в широком диапазоне температур используется разработанный на кафедре общей физики ФТИ ТПУ стенд. Метод водородопроницаемости является достаточно универсальным количественным методом определения объемных и поверхностных параметров взаимодействия водорода с металлами. Суть метода заключается в том, что специально подготовленная мембрана из исследуемого материала помещается в вакуумную установку таким образом, что делит объём на 2 части. На входную сторону мембраны подаётся определённое давление водорода, при этом на выходной стороне с помощью масс-спектрометра измеряется поток водорода, прошедшего сквозь образец. Этот способ называют динамическим вариантом режима прорыва. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 22.

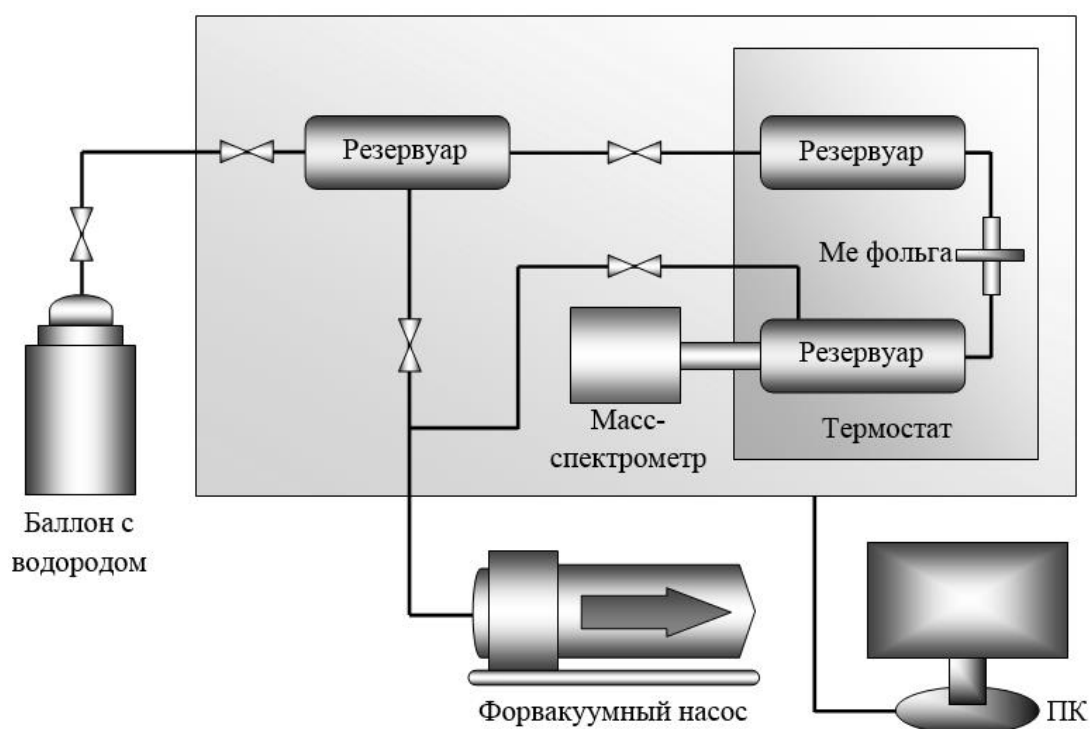


Рисунок 22 – Схема компьютеризованного комплекса с необходимым программным обеспечением для изучения проницаемости водорода через металлическую фольгу

Автоматизированный комплекс для изучения процессов сорбции-десорбции газов в твердых телах, а также для исследования газовой проницаемости через металлическую фольгу, схема которого изображена на рисунке 13, состоит из баллона с газом, объема для напуска газа с высоким давлением, объема для напуска газа с низким давлением, дополнительного объема, камеры для фиксации образцов. Два рабочих резервуара (1-й отсек, 2-й отсек) соединены между собой плотным вакуумным соединением, в конструкции которого входит камера для фиксации образцов. В первом отсеке находится рабочий газ под высоким давлением, подаваемый из баллона, второй отсек представляет собой высоковакуумную камеру, в которой располагается масс-спектрометр, необходимый для регистрации атомов рабочего газа, прошедших через исследуемую фольгу в процессе насыщения. Оба резервуара помещены в специальный термостат, позволяющий проводить исследования при высоких температурах. Процесс водородной проницаемости на данном комплексе управляется при помощи персонального компьютера, благодаря программному обеспечению которого эти эксперименты можно осуществлять при различных параметрах.

Таким образом, основным элементом экспериментальной установки для исследования проницаемости водорода является специальная камера, в которую помещается исследуемый материал в качестве мембраны. 3Д модель специальной камеры, а так же детальная схема размещения образца-мембраны представлены на рисунке 23.



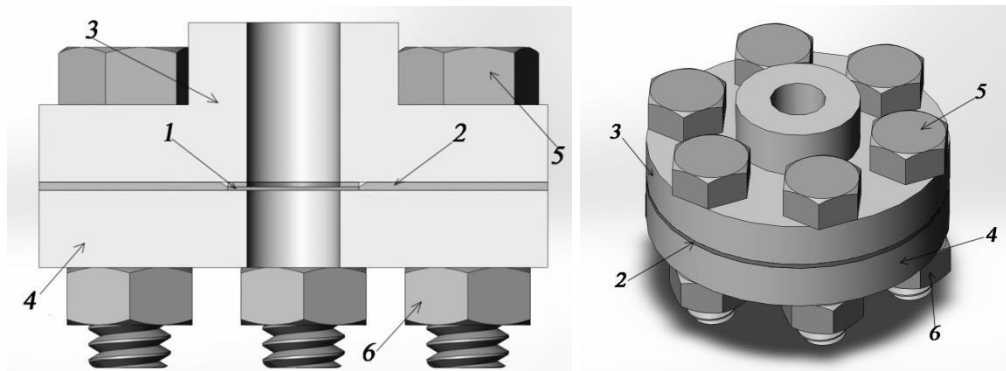


Рисунок 23 – 3Д модель специальной камеры для исследования проницаемости водорода и детальная схема размещения мембраны: 1 – образец, 2 – медная прокладка, 3 – вакуумный фланец, 4 – прижимной фланец, 5 – болт, 6 – гайка

Метод водородопроницаемости обладает рядом преимуществ, так как хорошо отработан для материалов, не склонных к образованию гидридов, и позволяет получать достоверные данные о механизме переноса водорода в металлах и параметрах, протекающих при этом элементарных процессов (скорости поверхностных процессов, диффузия, захват на ловушки, растворимость и т.д.). Наряду с достоинствами, при исследовании циркониевых сплавов этим методом перед экспериментатором возникает ряд трудностей.

- Поскольку циркониевые сплавы плохо свариваются с нержавеющей сталью, возникают сложности с вакуумным уплотнением исследуемых мембран.
- Цирконий и его сплавы обладает низкой предельной растворимостью водорода, которая уменьшается с понижением температуры, и низкой скоростью поверхностных процессов, обусловленной, в том числе, наличием стойких поверхностных оксидов. Эти особенности приводят к тому, что проницаемость водорода через мембрану в исходном состоянии крайне низка даже при температурах порядка 550 °С. При этом высокотемпературная обработка образца, которая могла бы обеспечить растворение поверхностных оксидов, крайне нежелательна в силу того, что при температуре порядка 600 °С в сплаве происходят необратимые структурно-фазовые изменения.

- Существенные сложности связаны также с образованием в мембране хрупкой гидридной фазы, что может явиться причиной разрушения образца.

Для исследования диффузии водорода используется следующий метод: после подготовки образца путем утончения до 100 мкм, он закрепляется между входным и выходным объемами. Далее производится вакуумирование данных объемов и нагрев до необходимой температуры. После чего во входной объем подается водород. При этом с выходной стороны с помощью масс-спектрометрической регистрации производится измерение давления водорода, прошедшего сквозь образец.

ГЛАВА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГОВОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ФОРМИРОВАНИЯ ГИДРИДНОГО ОБОДА В ОБОЛОЧЕЧНЫХ ТРУБАХ ИЗ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Э110 С РАЗЛИЧНЫМ СОСТОЯНИЕМ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ГАЗОФАЗНОМ НАВОДОРОЖИВАНИИ

3.1 Влияние температуры газофазного наводороживания на значение пороговой температуры формирования гидридного обода

На рисунке 24 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. %.

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.

В таблице 3 представлены результаты рентгеноструктурного анализа образцов оболочечных труб из циркониевого сплава Э110 (опт) после наводороживания при различных температурах.

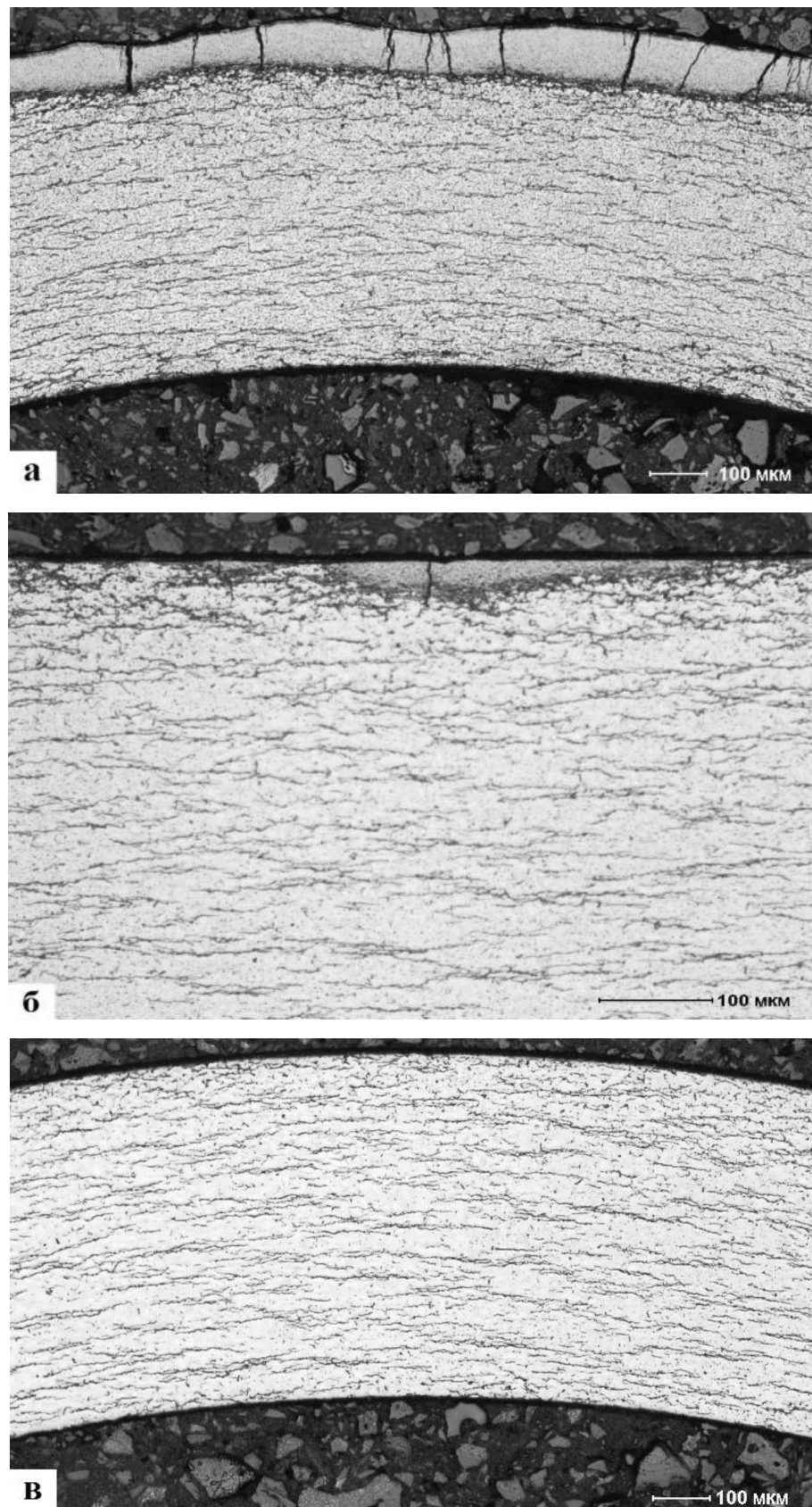


Рисунок 24 – Поперечный шлиф циркониевого сплава Э110 после наводороживания при температурах 350 °С (а), 380 °С (б) и 420 °С (в) и давлении 2 атм. до концентрации водорода 0,1 масс.%

Таблица 3. Результаты рентгеноструктурного анализа образцов

Температура наводороживания	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, объем. %	Параметры решетки
350 °С	Гидрид циркония	55,44	$a = 4,7776$
	Цирконий	44,56	$a = 3,2299;$ $c = 5,1380$
380 °С	Гидрид циркония	19,17	$a = 4,7656$
	Цирконий	80,83	$a = 3,2294;$ $c = 5,1398$
420 °С	Гидрид циркония	4,54	$a = 4,7632$
	Цирконий	95,46	$a = 3,2243;$ $c = 5,1401$

Из результатов рентгеноструктурного анализа видно, 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.

3.2 Влияние концентрации водорода на толщину гидридного обода

На рисунке 25 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. %.

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.

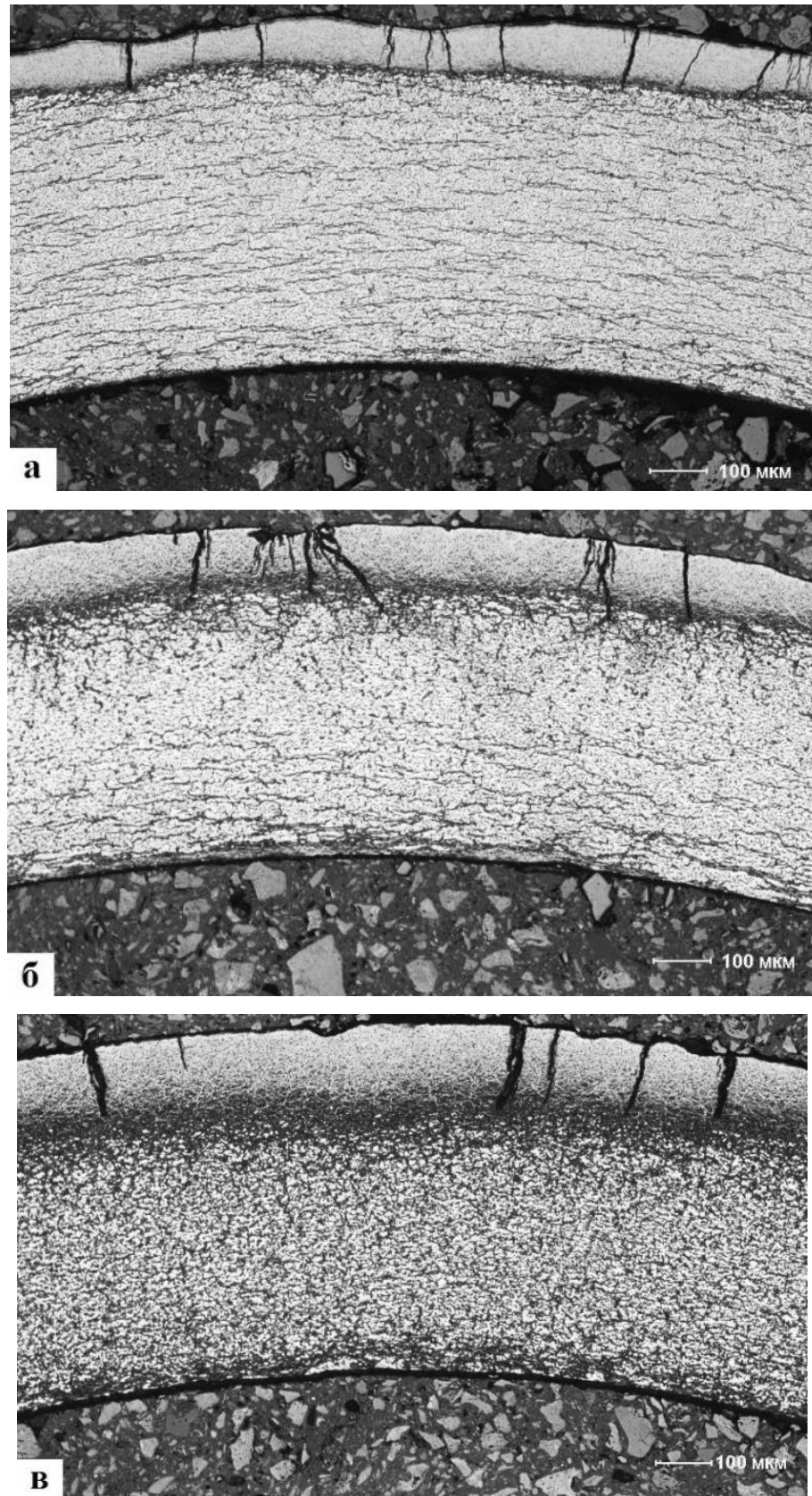


Рисунок 25 – Поперечный шлиф циркониевого сплава Э110 после наводороживания при температуре 350 °С и давлении в камере 2 атм. до концентраций 0,1 - 0,25 - 0,4 масс.%

В таблице 4 представлены результаты рентгеноструктурного анализа образцов оболочечных труб из циркониевого сплава Э110 (опт) после наводороживания до различных концентраций.

Таблица 4. Результаты рентгеноструктурного анализа образцов

Концентрация водорода	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, объем. %	Параметры решетки
0,1 масс. %	Гидрид циркония	55,44	$a = 4,7776$
	Цирконий	44,56	$a = 3,2299;$ $c = 5,1380$
0,25 масс. %	Гидрид циркония	27,25	$a = 4,7668$
	Цирконий	72,75	$a = 3,2294;$ $c = 5,1398$
0,4 масс. %	Гидрид циркония	82,76	$a = 4,7768$
	Цирконий	17,24	$a = 3,2300;$ $c = 5,1450$

Из результатов рентгеноструктурного анализа видно, 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.

Таким образом, газофазное наводороживание оболочечных труб из циркониевого сплава Э110 в состоянии поставки при постоянном давлении 2 атм. в диапазоне температур $(400 \div 550)^\circ\text{C}$ и последующее медленное охлаждение приводит к формированию равномерно распределенных по объему материала гидридов. Наводороживание при температурах ниже пороговой температуры $(400 \pm 20)^\circ\text{C}$ сопровождается формированием в трубах гидридного обода с толщиной в диапазоне $(90 \div 180)$ мкм при концентрациях водорода в диапазоне $(0,1 \div 0,4)$ масс. %).

3.3 Взаимодействие водорода с циркониевым сплавом Э110 после ионной очистки и с нанесенным слоем никеля

Определение толщины и оценка равномерности никелевого покрытия на циркониевом сплаве Э110 нанесенном после ионной очистки проводились с использованием приставки для анализа микрообъектов на дифрактометре Shimadzu XRD-7000S. Данная система позволяет получать дифракционные картины локальных участков поверхности образца за счет фокусирующего коллиматора. Рентгеновское излучение фокусировалось в точку, диаметр которой составлял 2 мм. Анализ толщины проводился в 5 различных областях образца с никелевым покрытием, нанесенным методом магнетронного распыления в течение 10 минут. Исследуемые области схематически представлены на рисунке 26а.

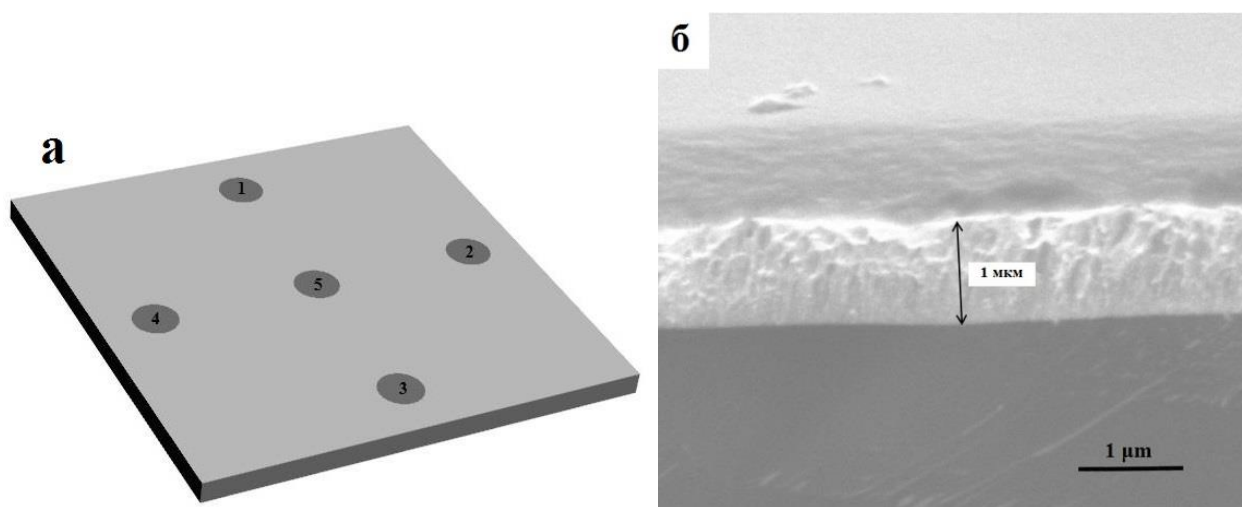


Рисунок 26 – Области на образце циркониевого сплава Э110 для исследования толщины покрытия никеля (а) и скол кремниевого образца с никелевым покрытием (б)

На рисунке 26б представлен скол кремниевого образца с нанесенным никелевым покрытием в течение 10 минут. Толщина покрытия составила 1 мкм, наблюдается плотная микроструктура покрытия с переходным слоем вблизи подложки.

На следующем этапе работы проводилась оценка толщин никелевых покрытий по всей площади поверхности исследуемых образцов. Была подготовлена серия из 5 образцов циркониевого сплава с никелевым покрытием, нанесенным в течение 10 минут. Результаты анализа толщины никелевого покрытия и повторяемости нанесения на циркониевом сплаве Э110 представлены в таблице 3.

Таблица 3. Оценка равномерности и повторяемости нанесения никелевого покрытия на циркониевом сплаве Э110

Исследуемая область	1	2	3	4	5
Толщина покрытия, мкм	0,95	0,95	0,9	1,1	1
Номер образца	1	2	3	4	5
Толщина покрытия, мкм	0,9	1	1,1	0,95	1

Анализ толщины никелевого покрытия показал незначительный разброс значения в исследуемых областях. Этот факт связан с подготовкой поверхности исходного образца и его расположением относительно распыляемой мишени. Известно, что наибольшая плотность потока частиц плазмы сосредоточена над зоной эрозии распыляемой мишени. Образец фиксировался в держателе в одном положении. В процессе напыления он не перемещался и не вращался. Неравномерность по толщине может быть связана с расположением исследуемого образца вблизи зоны эрозии распыляемой мишени. При этом толщина покрытия нанесенного в одном и том же режиме распыления мишени имеет разброс порядка 200 нм. В значительной мере это связано с неравномерностью исследуемых образцов по шероховатости. Также влияние оказывает расположение образцов вблизи зоны эрозии распыляемой мишени.

На рисунке 27 представлены профили распределения элементов в образцах циркониевого сплава Э110 до (а) и после (б) нанесения слоя никеля.

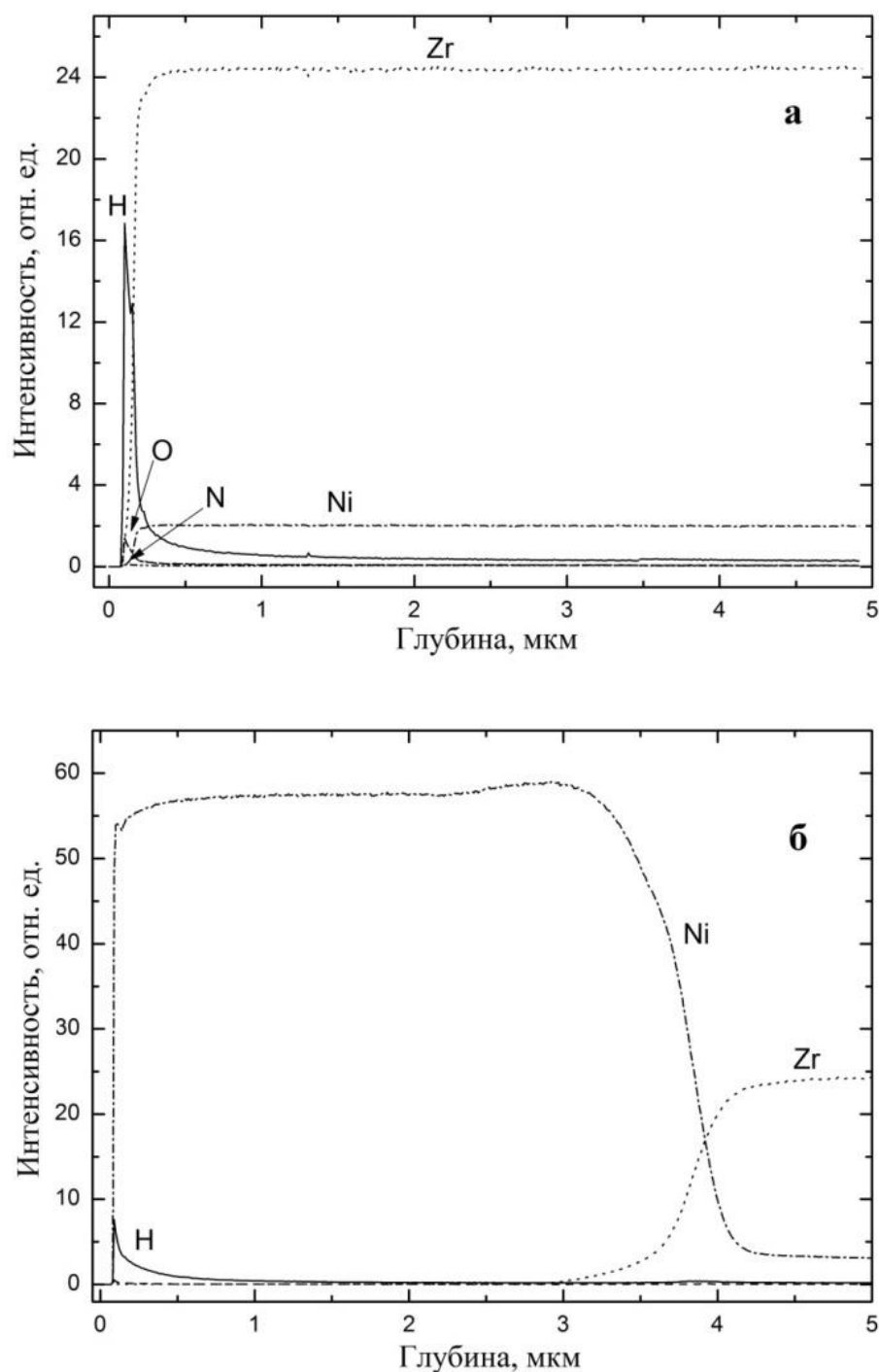


Рисунок 27 – Распределение элементов в циркониевом сплаве Э110 до (а) и после (б) ионной очистки и нанесения слоя никеля

В поверхностном слое исходных образцов ($\sim 0,3$ мкм) присутствуют соединения с кислородом и различные газы-примеси, такие как азот и водород. Водород в изначальном циркониевом сплаве находится только в небольшой приповерхностной части и его концентрация не превышает 0,001 масс.%. После магнетронного распыления в течение 40 минут на поверхности циркониевого

сплава формируется слой никеля. Толщину этого слоя можно определить исходя из профиля распределения элементов, по той глубине, на которой интенсивность сигнала никеля начинает быстро уменьшаться, а интенсивность сигнала циркония возрастать.

На следующем этапе исследовалось влияние толщины никелевого покрытия на скорость сорбции водорода циркониевым сплавом Э110. Для этого были подготовлены образцы с никелевым покрытием, нанесенным в течение времени от 10 до 40 минут. Профили распределения никеля в образцах циркониевого сплава после магнетронного распыления в течение времени 10-40 минут представлены на рисунке 28.

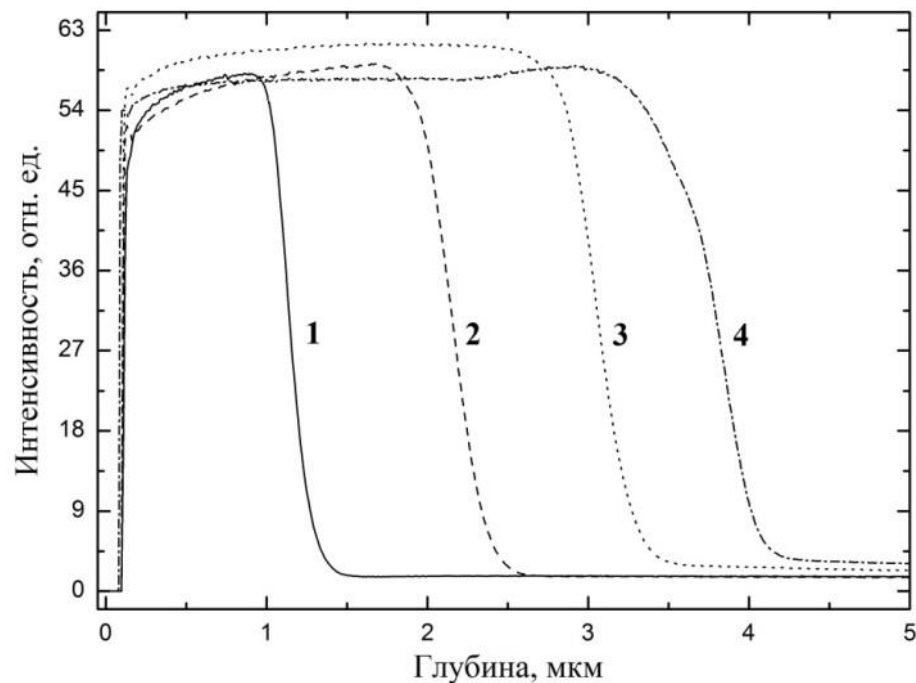


Рисунок 28 – Распределение никеля на поверхности циркониевого сплава Э110 после напыления в течение 10 (1), 20 (2), 30 (3) и 40 (4) минут

Оценка толщины никелевых покрытий проводилась по такой же процедуре, описанной выше. График зависимости толщины никелевого покрытия от времени осаждения представлен на рисунке 29.

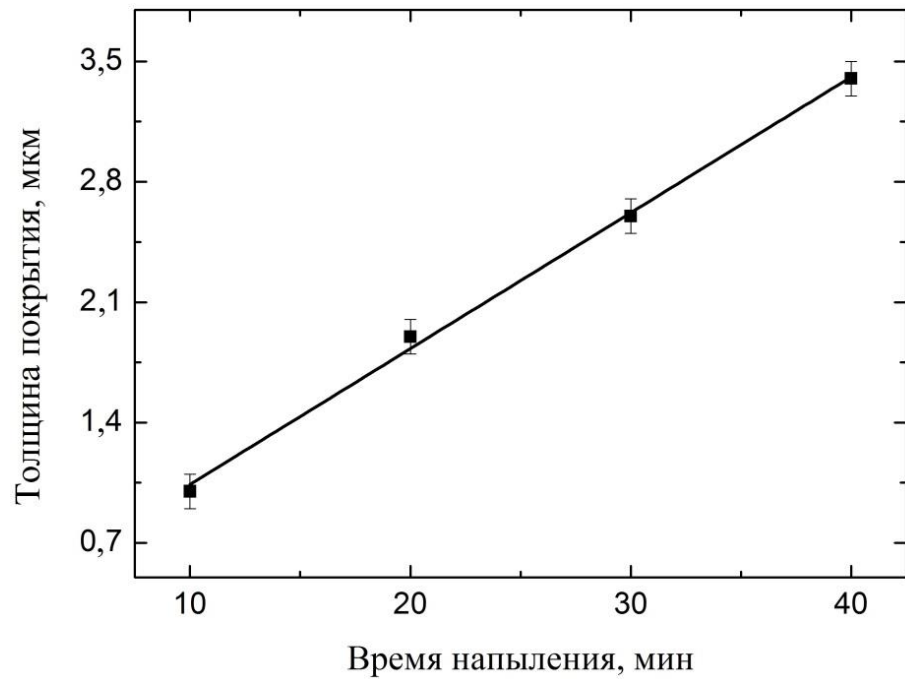


Рисунок 29 – Зависимость толщины никелевого покрытия от времени напыления на циркониевый сплав Э110

Наблюдается линейная зависимость скорости осаждения покрытия с течением времени, которая составила примерно 79 нм/мин. Нужно отметить, что скорость осаждения покрытия значительно отличается для времени осаждения менее 10 минут и зависит от температуры подложки. На начальном этапе, скорость роста покрытия выше, что в основном обусловлено влиянием температурного фактора при нагреве подложки до рабочей температуры, когда поступающий тепловой поток из плазмы будет равен тепловым потерям подложки. При низких температурах мобильность адатомов значительно ниже, что приводит к столбчатому росту и высокой степени рыхлости (наличию пор) покрытий, обусловленной эффектом экранирования. При выходе на сбалансированный температурный режим на подложке, мобильность адатомов увеличивается и достигает своего стационарного значения, когда значения скорости осаждения покрытия для заданного интервала времени меняются незначительно.

3.4 Сорбция водорода циркониевым сплавом Э110 до и после ионной очистки и нанесения слоя никеля

Исследование влияние толщины никелевого покрытия на сорбцию водорода циркониевым сплавом Э110 проводилось при температуре наводороживания 350 °С и постоянном давлении водорода в камере 2 атм. Наводороживание осуществлялось до одинаковой концентрации 0,05 масс.%, затем рассчитывались скорости сорбции водорода образцами в зависимости от толщины покрытия. Результаты расчетов скорости сорбции представлены в таблице 4, скорость сорбции водорода циркониевым сплавом Э110 в исходном состоянии составила $5 \cdot 10^{-5}$ масс.%.

Таблица 4. Скорости сорбции водорода циркониевым сплавом Э110 при температуре 350 °С и давлении 2 атм. после ионной очистки и нанесения слоя никеля различной толщины

Толщина никеля, мкм	1	1,9	2,6	3,4
Скорость сорбции, $\cdot 10^{-6}$ масс.%	3,61	4,23	4,54	4,62

На следующем этапе проводилось исследование процесса поглощения водорода при разных температурах циркониевым сплавом до (кривая 1) и после (кривая 2) ионной очистки и нанесения слоя никеля, кривые сорбции представлены на рисунках 30 – 32.

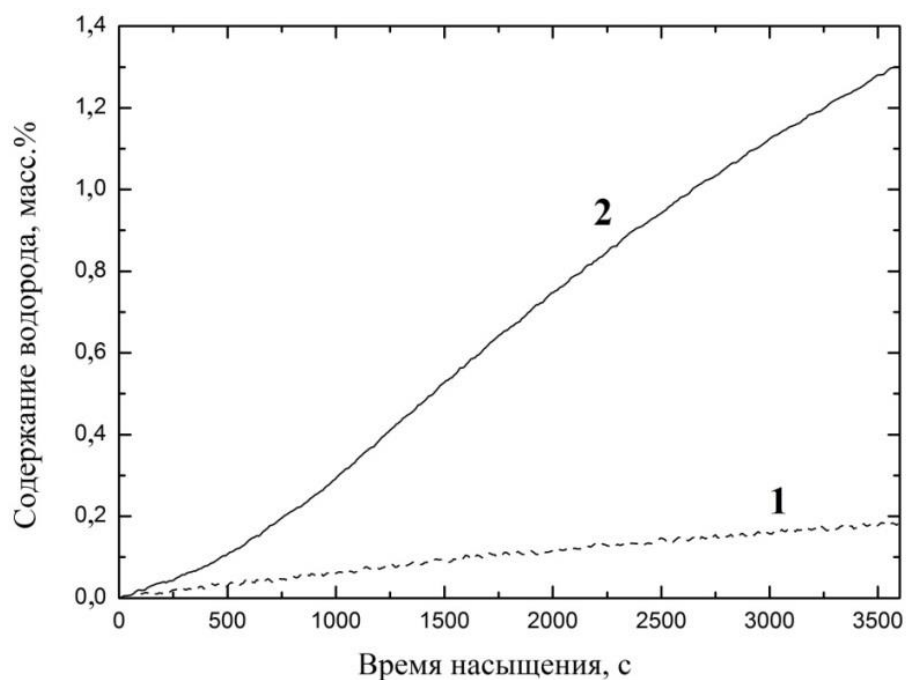


Рисунок 30 – Кривые сорбции водорода при температуре 350 °С циркониевым сплавом Э110 до (кривая 1) и после (кривая 2) ионной очистки и нанесения слоя никеля

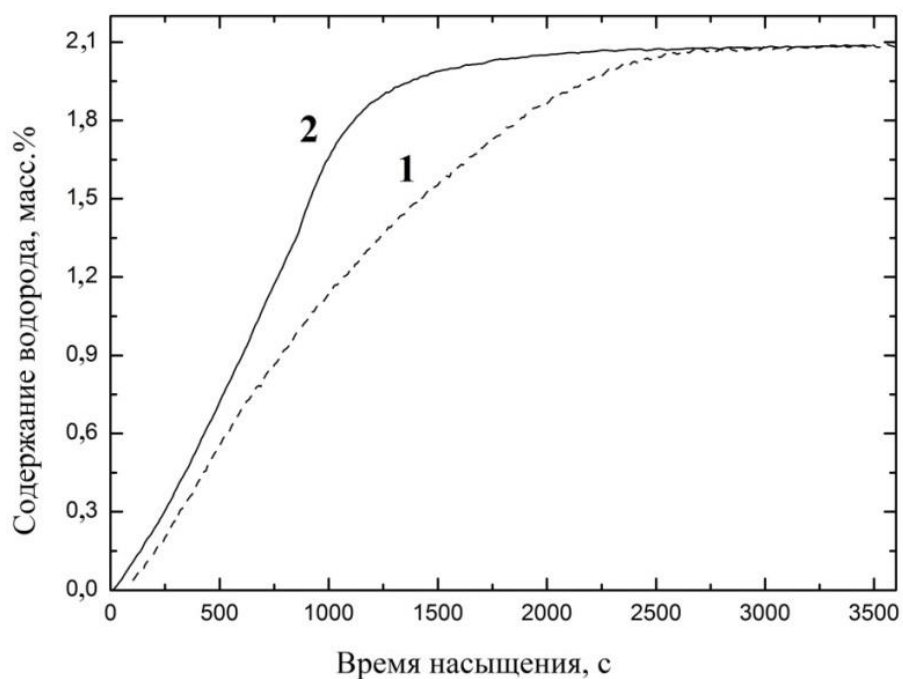


Рисунок 31 – Кривые сорбции водорода при температуре 450 °С циркониевым сплавом Э110 до (кривая 1) и после (кривая 2) ионной очистки и нанесения слоя никеля

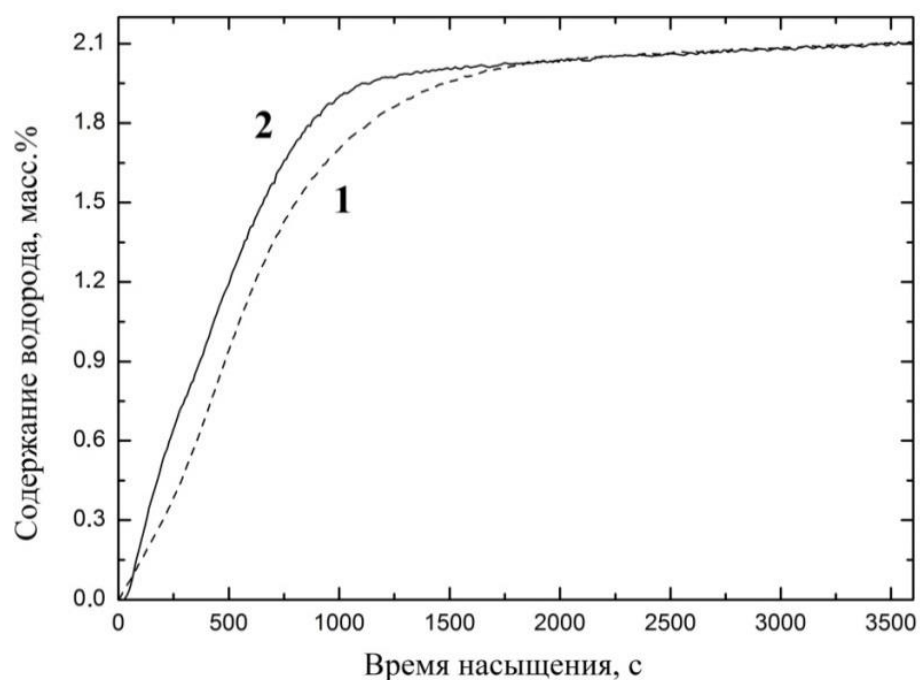


Рисунок 32 – Кривые сорбции водорода при температуре 550 °С циркониевым сплавом Э110 до (кривая 1) и после (кривая 2) ионной очистки и нанесения слоя никеля

Используя данные РСА и диаграмму состояния Zr-H [99] можно следующим образом интерпретировать полученные результаты. До насыщения α -фазы водородом наблюдается линейная зависимость скорости поглощения водорода от времени наводороживания. Насыщение происходит по линейному закону до зародышеобразования и роста зерен новой фазы, если оно термодинамически вероятно при данных экспериментальных условиях. «Изломы» на кривых сорбции обусловлены изменением скорости диффузии водорода в материале, за счет фазовых переходов. Так, при температуре насыщения 450 °С изменение скорости поглощения обусловлено переходом α - $\alpha+\delta$ (здесь определенная доля водорода находится в виде твердого раствора, а избыток в форме гидридов). При дальнейшем увеличении времени наводороживания скорость диффузии водорода существенно уменьшается.

Данные результаты находятся в хорошем согласии с теорией, поскольку хорошо известно, что диффузия водорода в гидридной фазе на два порядка ниже, чем диффузия в α и β фазах циркония. Другая тенденция объясняется тем, что

решетка гидроксида циркония, содержащая более 57 % (ат.) водорода, при таких температурах становится термодинамически неустойчивой и стремится к уменьшению в ней содержания водорода.

При температуре 550 °С первый «перелом» наблюдается при концентрациях водорода ~ 0,8 масс.%, что соответствует фазовому переходу $\alpha+\delta$ в фазу β . Далее следует этап при котором происходит насыщение β фазы водородом.

В таблице 5 представлены данные о влиянии температуры на скорость сорбции.

Таблица 5. Температурная зависимость скорости сорбции в процессе газозатравки циркониевого сплава Э110 до и после ионной очистки и нанесения слоя никеля

Температура, °С	Скорость сорбции водорода $\cdot 10^{-4}$ масс.%/с	
	Zr	Zr+Ni
350	0,5	4
450	9,5	16,8
550	23,1	57,9

Поглощение водорода циркониевым сплавом до модификации ионной обработкой и нанесением слоя никеля экспоненциально зависит от температуры, что коррелирует с данными из литературы. 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 газозатравки 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.

В результате наводороживания в диапазоне температур 350 – 550 °С циркониевого сплава Э110 после ионной очистки и нанесения слоя никеля до концентраций более 1,5 масс.% происходит разрушение материала до порошкообразного состояния. Микрофотография (а) и гистограмма распределения по размерам (б) полученного порошка циркония представлены на рисунке 33.

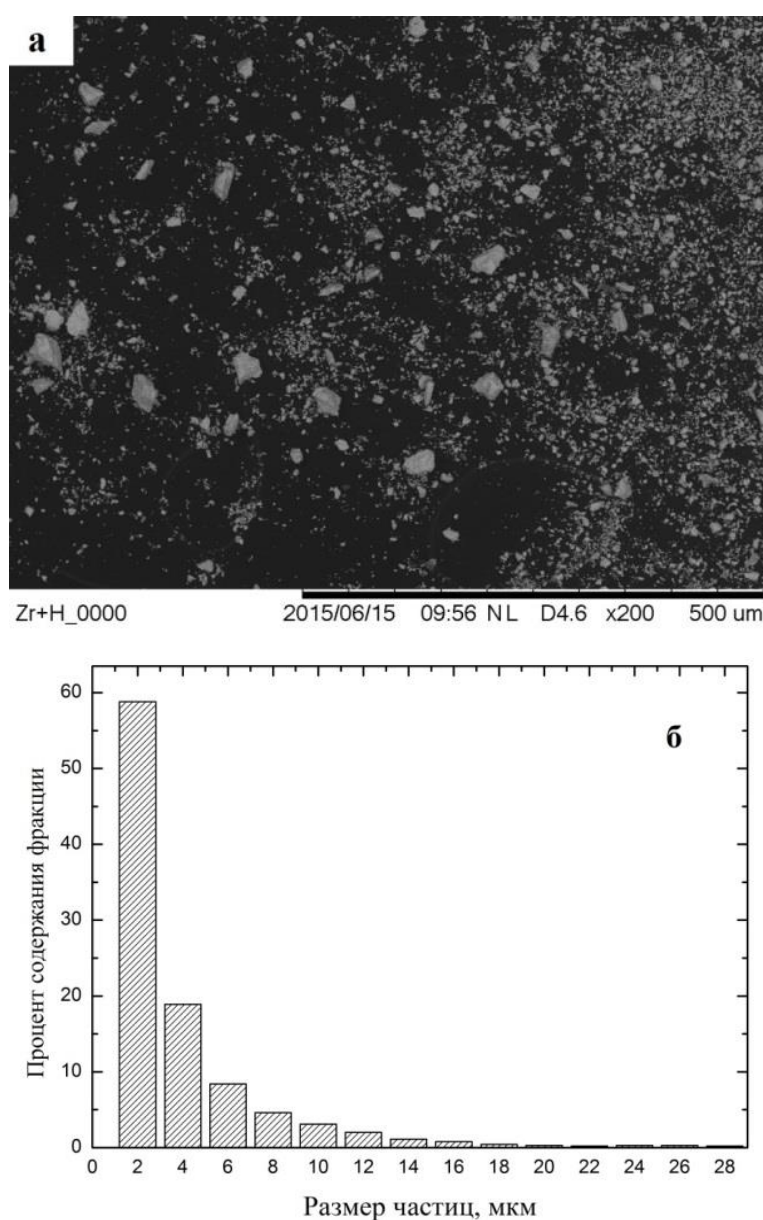
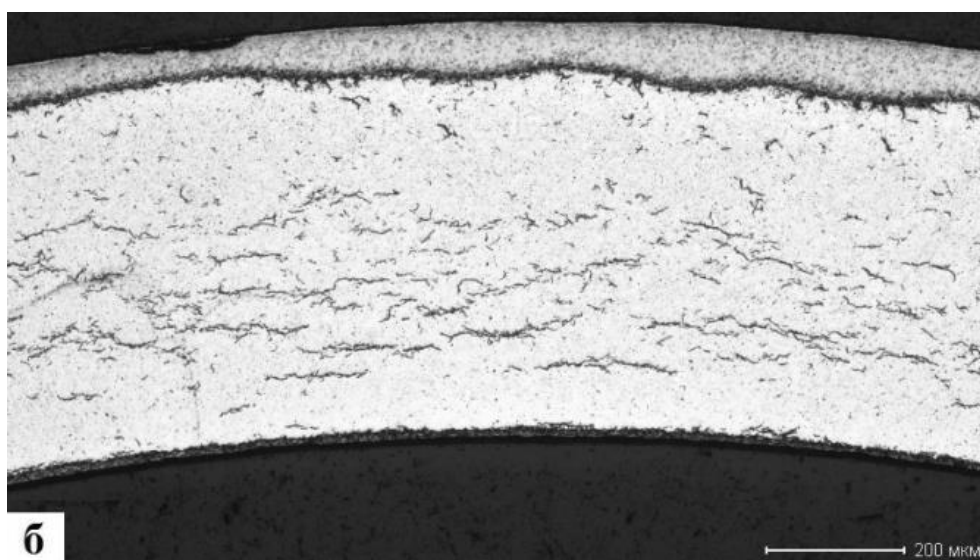
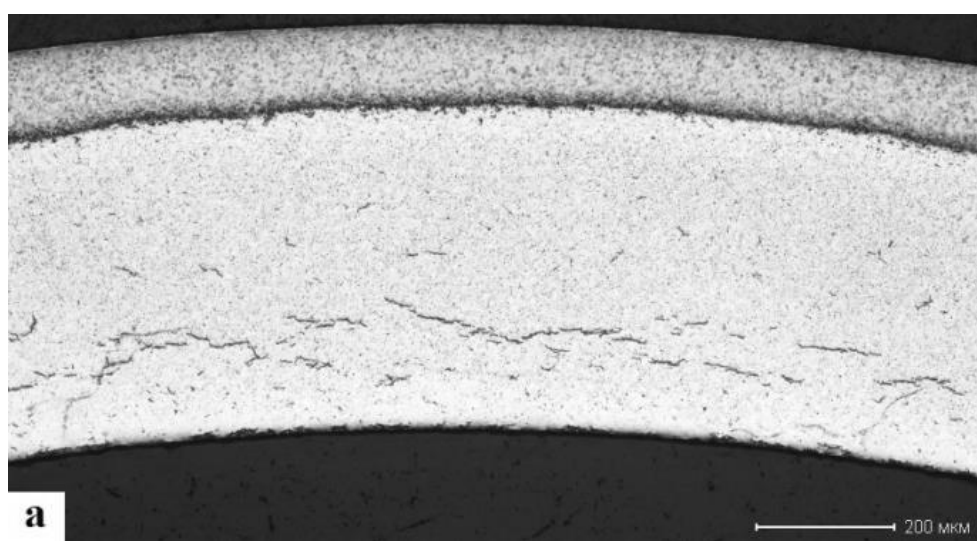


Рисунок 33 – Микрофотография (а) и гистограмма распределения по размерам (б) порошка из циркониевого сплава Э110

3.5 Влияние температуры газофазного наводороживания на значение пороговой температуры формирования гидридного обода в циркониевом сплаве Э110 после ионной очистки и с нанесенным слоем никеля

На рисунках 34 и 35 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. %.



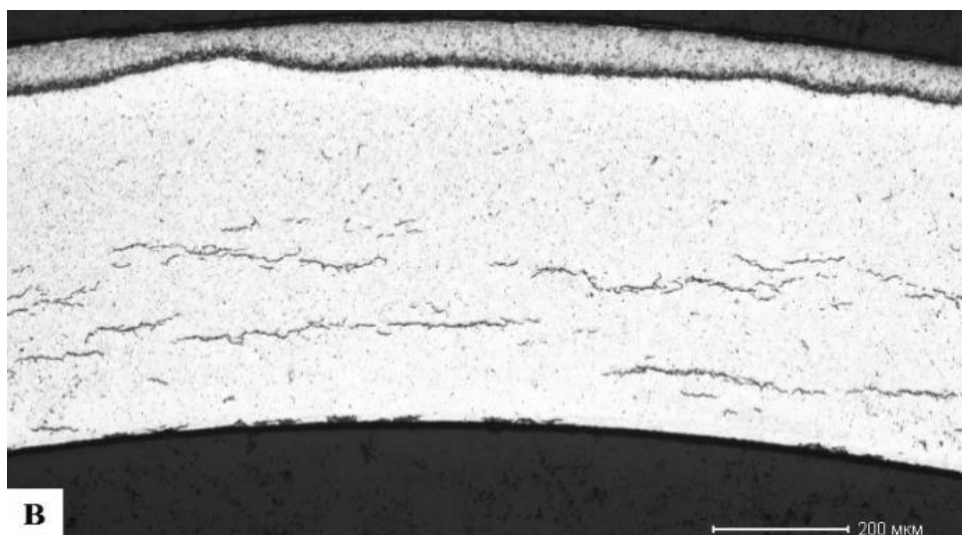
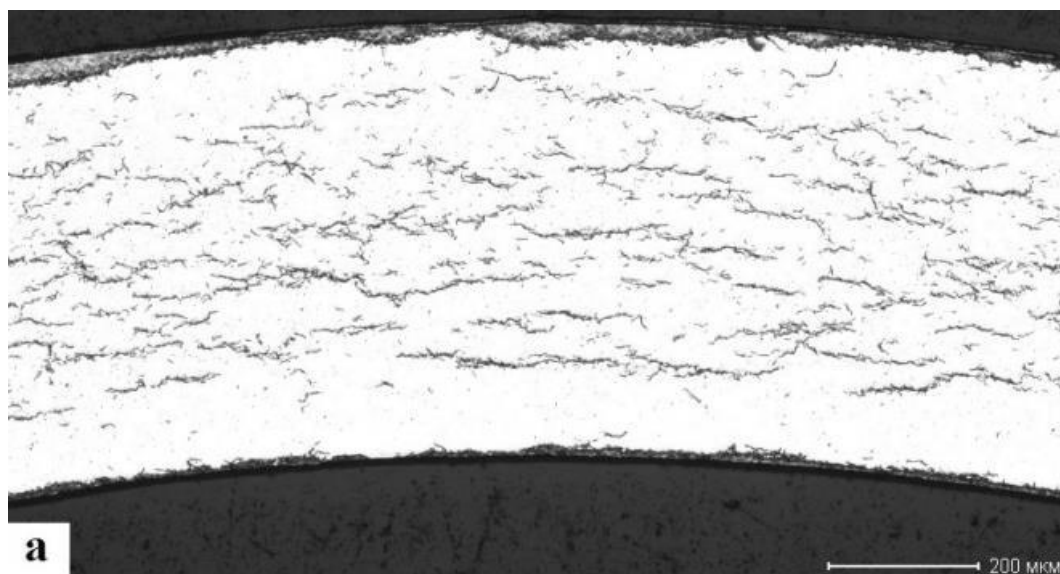


Рисунок 34 – Поперечный шлиф циркониевого сплава Э110 после ионной очистки и с нанесенным слоем никеля после гидрирования при температурах 350 °С (а), 400 °С (б) и 450 °С (в) и давлении 2 атм. до концентрации водорода 0,1 масс.%



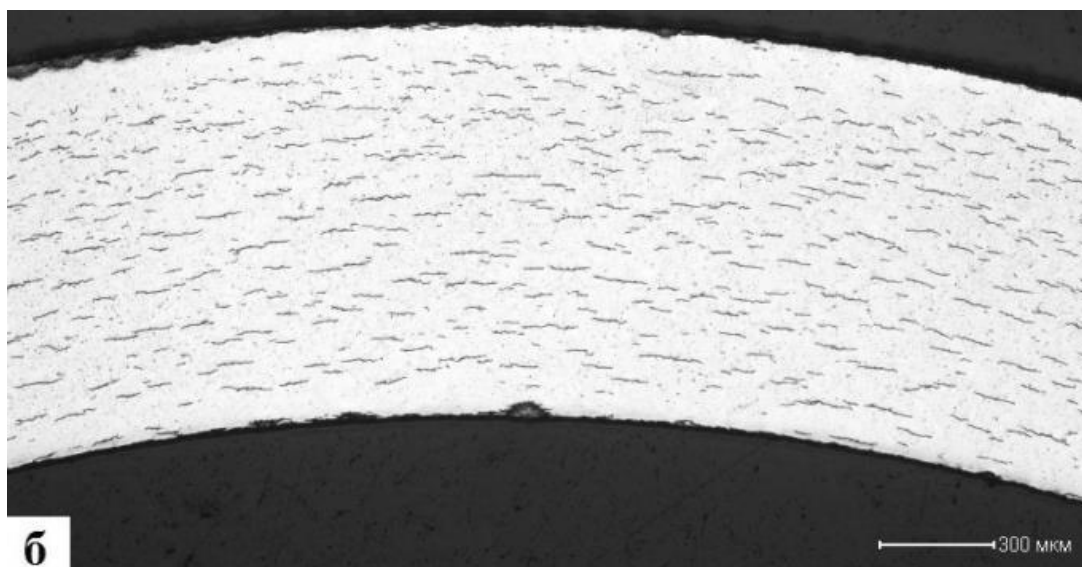


Рисунок 35 – Поперечный шлиф циркониевого сплава Э110 после ионной очистки и с нанесенным слоем никеля после гидрирования при температурах 500 °С (а) и 550 °С и давлении 2 атм. до концентрации водорода 0,1 масс.%

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 практически не наблюдается, при температуре 550 °С градиент отсутствует.

Таким образом, ионная очистка аргоном (при напряжении 2000 В, мощности 1000 Вт, силе тока 0,5 А, давлении $6 \cdot 10^{-2}$ Па в течении 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 циркониевый сплава Э110 приводит к повышению значения пороговой температуры формирования гидридного обода на ~150 °С, что связано с существенным увеличением скорости сорбции водорода.

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 [100].

ГЛАВА 4. КАЧЕСТВЕННАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА ГИДРИДНОГО ОБОДА В ОБОЛОЧЕЧНЫХ ТРУБАХ ИЗ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Э110

4.1 *In-situ* исследования фазовых переходов в системе цирконий-водород при наводороживании

Для описания качественной модели процесса формирования гидридного обода в циркониевом сплаве Э110 при газофазном наводороживании были проведены *in-situ* исследования фазовых переходов в системе цирконий-водород при наводороживании. Исследование фазовых переходов проводилось при помощи использования высокотемпературной камеры-реактора ХРК-900. Нагревание сплава в экспериментальной камере выполнялось радиационно-конвективным способом. Линейная скорость нагрева составляла 6 °С/мин. Далее осуществлялось насыщение образцов водородом при температурах 350, 450 и 550 °С. Дифрактограммы регистрировались в течение минуты с интервалом 6°С. Анализ полученных рентгенограмм проводился с использованием программы Crystallographica Search-Match.

Дифракционные картины, полученные при линейном нагреве до температуры 350 °С, представлены на рисунке 36. 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.

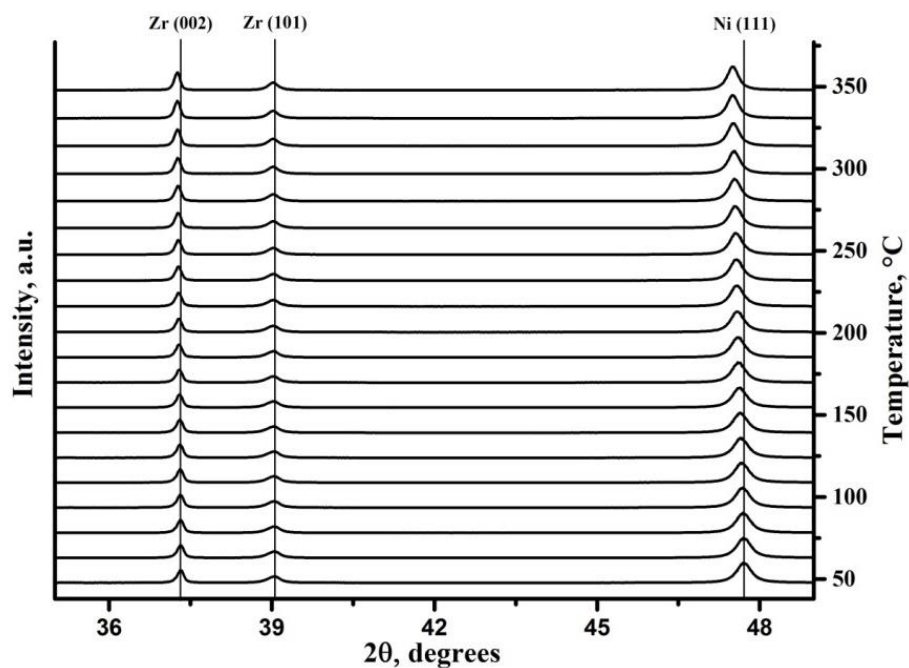


Рисунок 36 – Рентгенограммы, полученные в процессе линейного радиационно-конвективного нагрева до 350 °С

На следующей стадии эксперимента проводилось наводороживание образца при температурах 350, 450 и 550 °С, на рисунке 37 представлены зависимости концентрации водорода в образце от времени наводороживания.

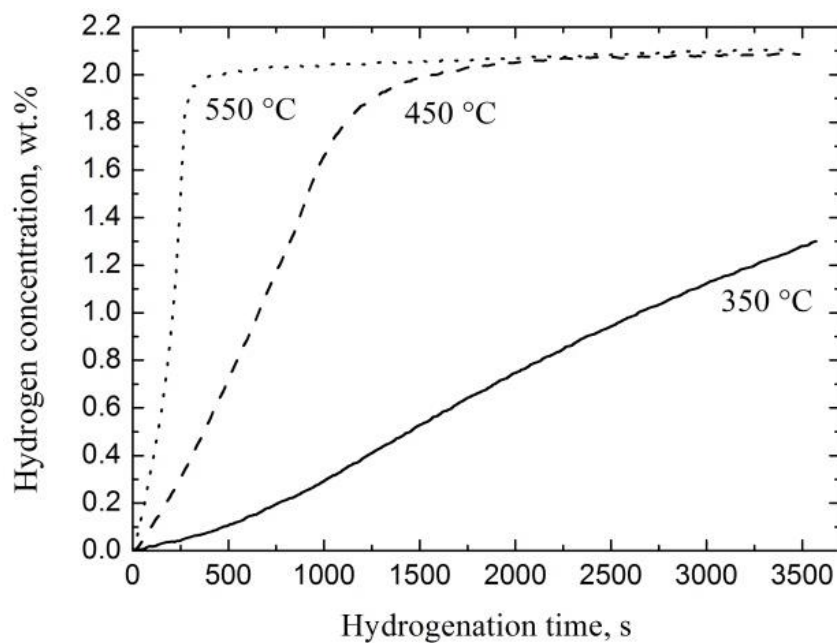


Рисунок 37 – Зависимость концентрации водорода в образце от времени наводороживания при различных температурах наводороживания циркониевого сплава Э110 с нанесенным слоем никеля

По участкам кривых сорбции с линейной зависимостью были определены скорости сорбции водорода циркониевым сплавом со слоем никеля при различных температурах, значения которых составили $4, 16,9$ и $67,3 \cdot 10^{-4}$ масс.%/с. Увеличение температуры наводороживания на 100°C сопровождается увеличением скорости сорбции водорода в циркониевый сплав на один порядок. Известно, что скорость сорбции водорода характеризуется линейной зависимостью от времени наводороживания до насыщения водородом α -фазы, обусловленной зарождением и ростом зерен новой фазы. Перегибы на кривых сорбции соответствуют фазовому переходу, что приводит к изменению скорости диффузии водорода в материале. Фазовые переходы в системе цирконий-водород со слоем никеля при температуре 350°C и давлении в камере 1 атм. представлены на рисунке 38.

• $\alpha\text{-Zr}$

■ $\delta\text{-ZrH}_x$

▲ Ni

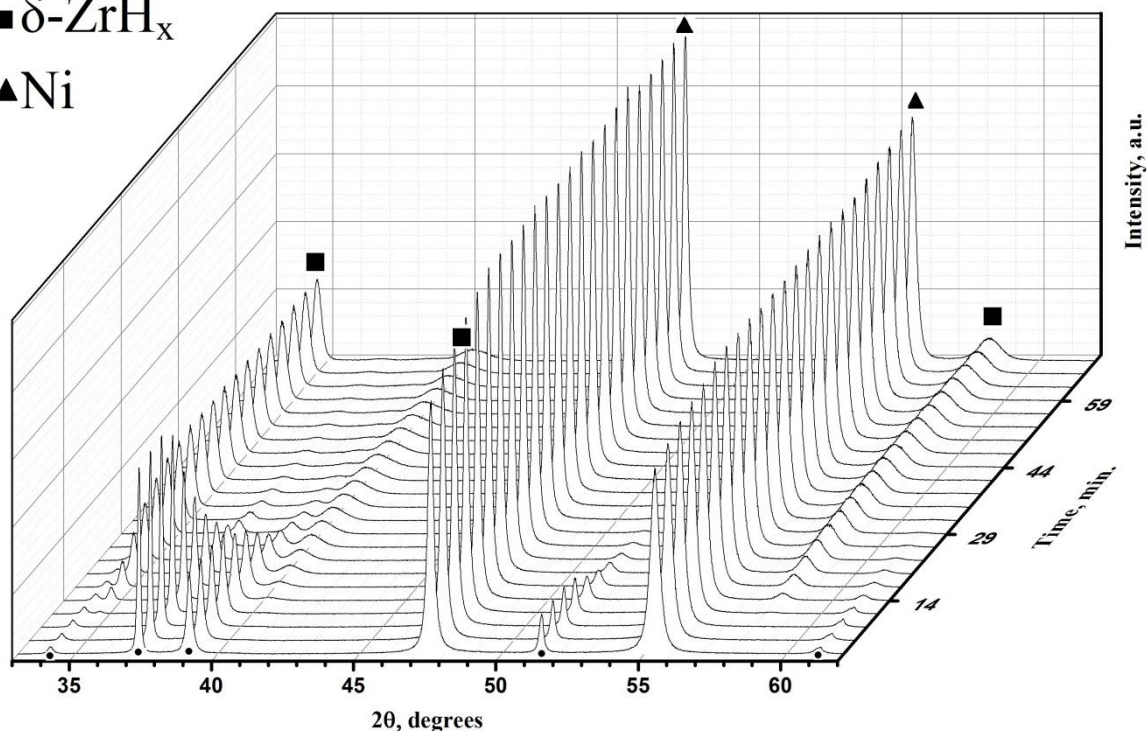


Рисунок 38 – Фазовые переходы в образце циркониевого сплава с никелевым покрытием в процессе газofазного наводороживания при температуре 350°C

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. Последующее насыщение водородом приводит к росту интенсивности фазы δ гидрида 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 гидрида 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 °C была регистрация дифрактограмм при линейном охлаждении со скоростью 6 °C/мин. Рентгенограммы, полученные при линейном охлаждении, представлены на рисунке 39. Фазовый анализ рентгенограмм, полученных в процессе линейного охлаждения от 350 °C до комнатной температуры, показал наличие кубической фазы гидрида циркония и кубической фазы никеля. В результате линейного охлаждения со скоростью 6 °C/мин. наблюдается сдвиг рефлексов фаз гидрида 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 гидрида циркония и никеля.

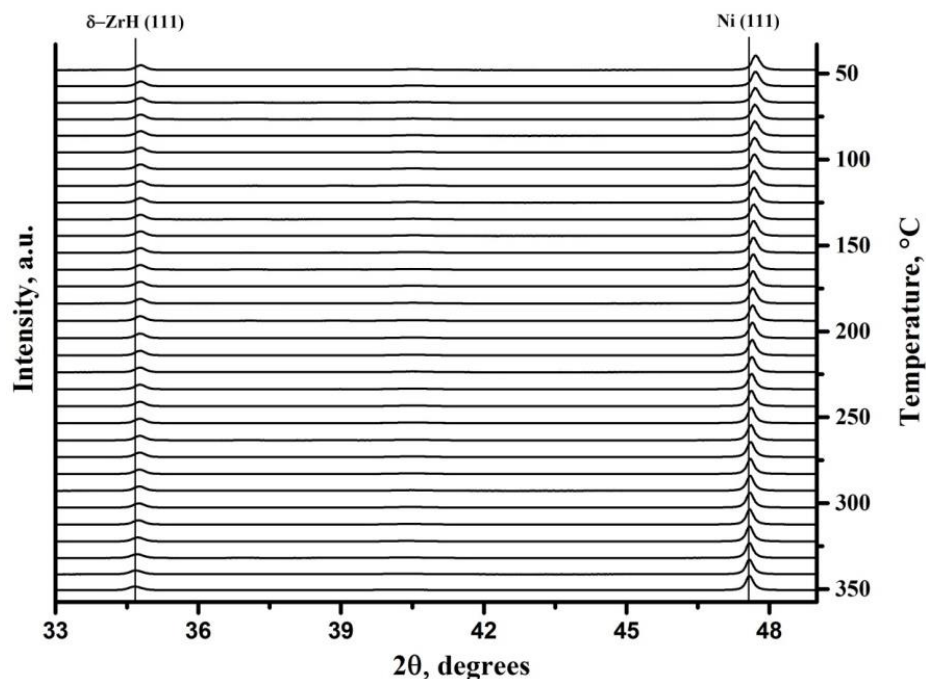


Рисунок 39 – Рентгенограммы, полученные в процессе линейного охлаждения со скоростью 6 °C/мин

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 40 и 41.

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.

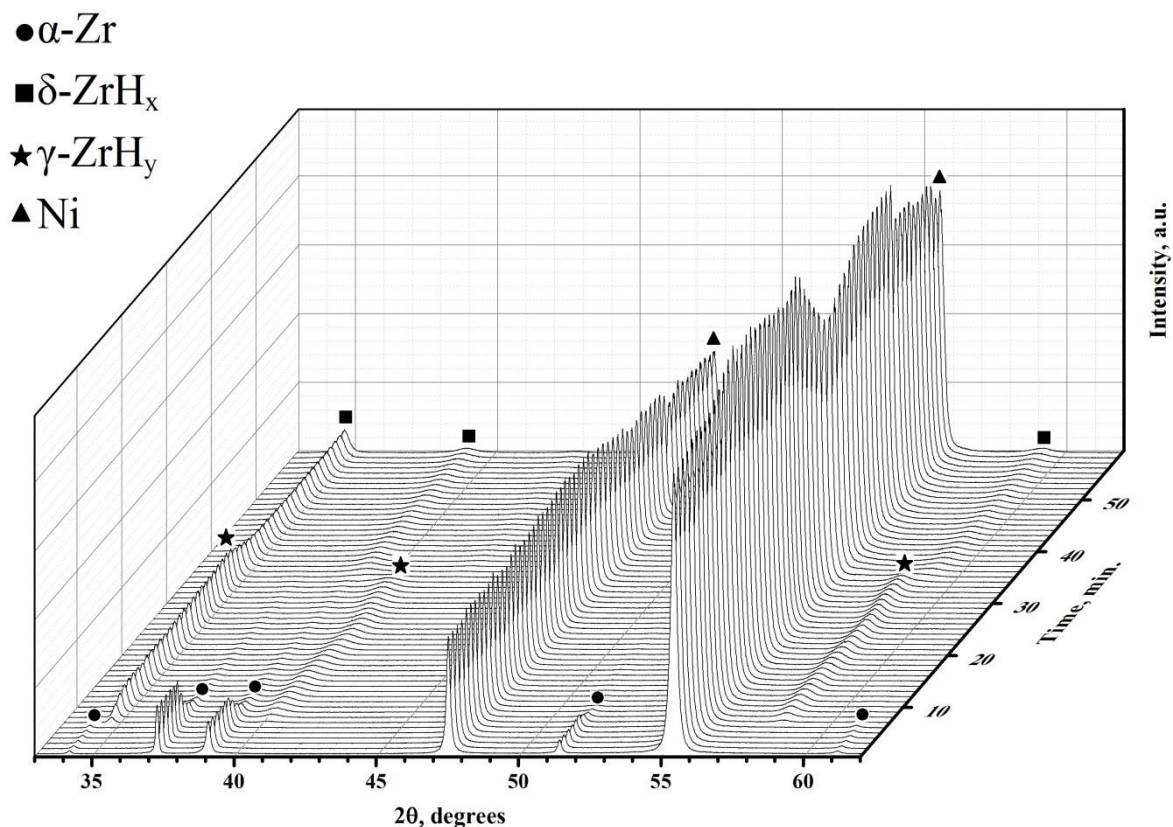


Рисунок 40 – Фазовые переходы в образце циркониевого сплава с никелевым покрытием в процессе газofазного наводороживания при температуре 450 °C

При температуре 550 °C метастабильная фазы γ гидроксида 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 °C. После чего происходит переход γ гидроксида циркония в δ гидрид. Увеличение времени наводороживания не приводит к значительному изменению дифрактограмм.

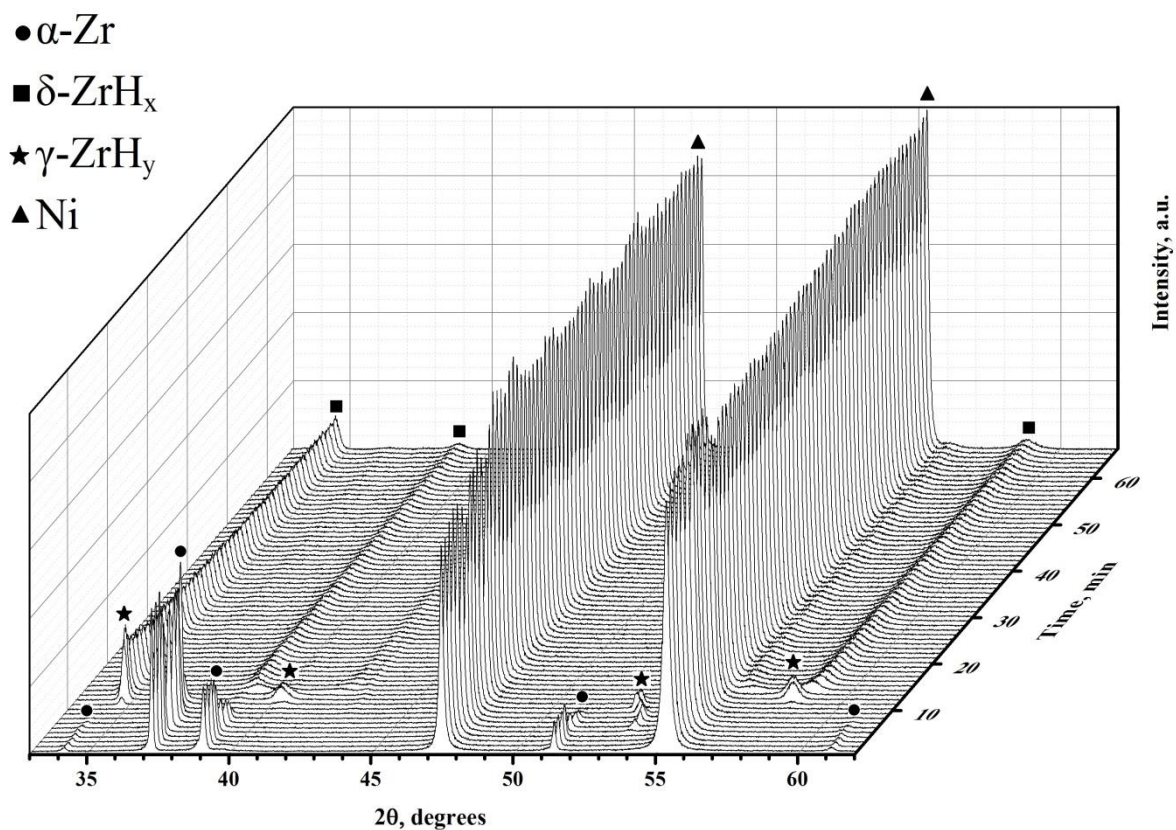


Рисунок 41 – Фазовые переходы в образце циркониевого сплава с никелевым покрытием в процессе газofазного наводороживания при температуре 550 °C

Характер изменения дифракционных картин при линейном нагреве и охлаждении при температурах 450 °C и 550 °C остается таким же, как при температуре 350 °C.

После охлаждения предварительно наводороженных образцов были проведены исследования термостимулированной десорбции водорода для лучшего понимания процессов взаимодействия водорода с циркониевым сплавом. На рисунке 42 представлены кривые термостимулированной десорбции водорода из образцов циркониевого сплава после гидрирования до концентрации 0,15 масс. %.

Метод термодесорбционной спектроскопии состоит в определении потока водорода, который десорбируется в процессе постоянного нагрева с заданной скоростью, и построению графика зависимости относительной интенсивности десорбции водорода от температуры. В таком случае на графике имеются

максимумы интенсивности десорбции водорода при разных температурах, каждый максимум соотносится к разным возможным состояниям водорода в металле. Интенсивность выхода водорода возрастает после определенной температуры по причине того, что скорость десорбции водорода из конкретного положения увеличивается сильнее, чем уменьшается содержание водорода в таком положении. После того как весь водород десорбируется из данного состояния, интенсивность выхода водорода понижается до первоначального уровня. Значение температуры максимума выхода водорода определяется энергией связи в определенном состоянии и скорости нагрева. Интенсивность максимума зависит от содержания водорода в каждом состоянии и скорости нагрева. Соответственно, положение пика отражает состояние водорода в образце.

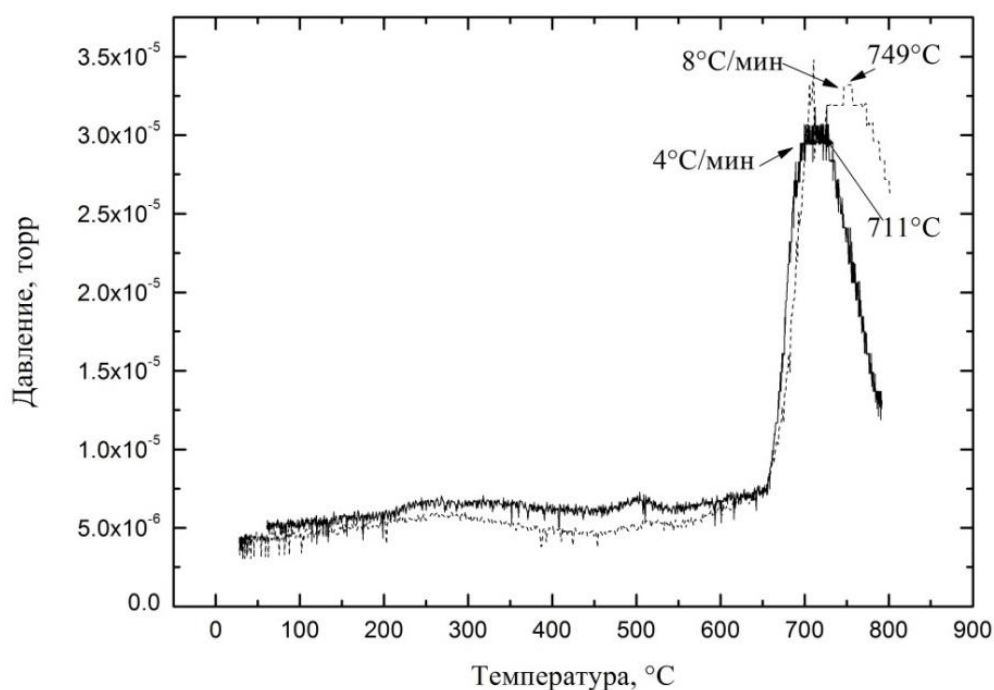


Рисунок 42 – Кривые термостимулированной десорбции водорода из циркониевого сплава Э110 после газофазного гидрирования до концентрации 0,15 масс. %

Анализ спектров ТДС был осуществлен с использованием аналитической модели Ли и Ли [84-85], при котором энергия связи водорода определяется из формулы:

$$\frac{d \ln(\beta/T^2)}{d(1/T)} = -\frac{E}{R}$$

где β – это скорость нагрева, T – температура при которой наблюдается максимум интенсивности десорбции водорода. Значение энергии связи водорода в циркониевом сплаве Э110 составило 136 кДж/моль.

Результаты исследования фазовых переходов в системе цирконий-водород под действием температуры представлены на рисунке 43.

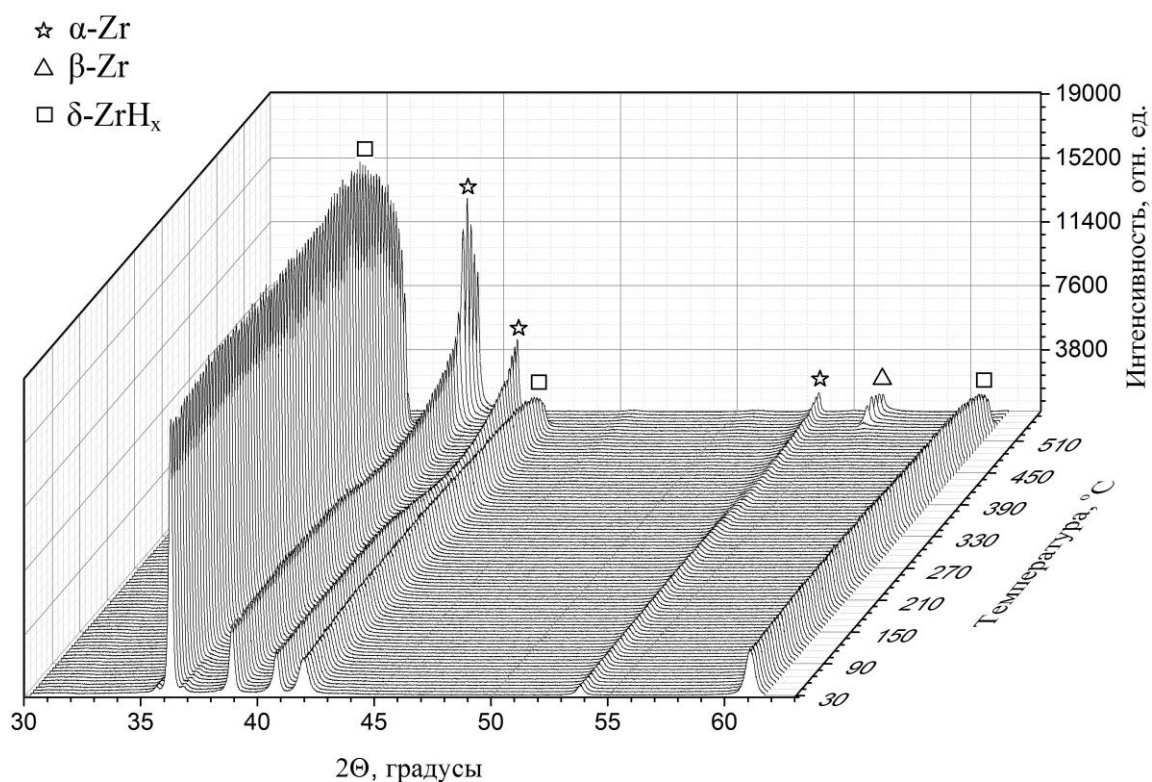


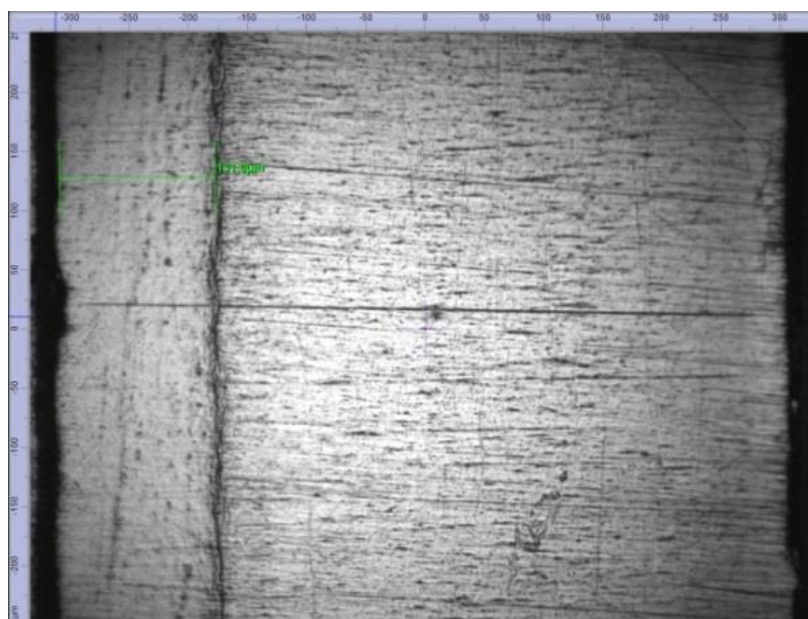
Рисунок 43 – Фазовые переходы в циркониевом сплаве Э110 с концентрацией водорода 0,15 масс.% при линейном нагреве

Линейный нагрев со скоростью 6 °C/мин приводит к уменьшению интенсивности рефлексов гидридной фазы при температуре 522 °C. Полное разложение гидроксида циркония происходит при температуре 540 °C. Однако выход водорода из образца при данной температуре не наблюдается (рисунок 5). Это

объясняется наличием тонкой окисной пленки на поверхности циркония, которая препятствует выходу водорода с поверхности материала в вакуум. При такой температуре растворимость водорода в α -фазе циркония достаточно велика, поэтому водород после распада гидридов растворяется в решетке материала. Дальнейшее увеличение температуры приводит к появлению рефлексов β -фазы циркония, что соответствует границе раздела между областями существования фаз $\alpha+\delta$ и $\alpha+\beta$. При этом растворимость водорода в β -фазе циркония опять же велика и десорбция начинается только при температуре около 660 °С.

4.2 Исследование свойств сформированного при газофазном наводороживании гидридного обода в циркониевом сплаве Э110

На рисунке 44 показаны микрофотография поперечного шлифа после наводороживания и результаты исследования распределения водорода по толщине образцов методом оптической спектроскопии высокочастотного тлеющего разряда на приборе Profiler2. Интенсивность сигнала элементов представлена в относительных единицах, так как для определения концентрации водорода данным методом необходимы эталонные образцы по водороду и кислороду в циркониевых сплавах. Однако по соотношению сигналов различных элементов можно судить о соотношении количества данных элементов в образцах.



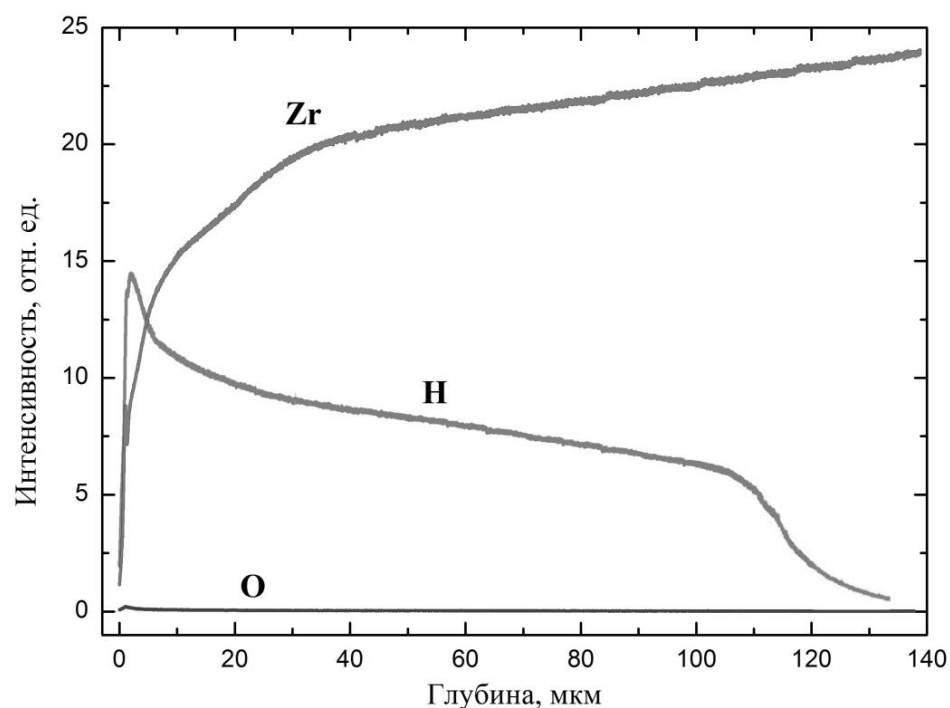


Рисунок 44 – Микрофотография поперечного шлифа после наводороживания и распределение водорода в образце

Как показали исследования, в образце имеется слой до ~ 120 мкм с высоким содержанием водорода. При этом с ростом глубины растет интенсивность сигнала циркония, что говорит о снижении концентрации водорода и о наличии градиента распределения водорода в самом гидридном слое. Это объясняется тем, что низкая температура наводороживания и высокая скорость проникновения за счет очистки поверхности и высокого давления приводят к формированию гидридов непосредственно после проникновения водорода в материал. Следовательно, гидридный слой у внешней поверхности образцов растет в процессе наводороживания. При этом водород проникает в образец через уже сформированный гидрид, что приводит к неравномерному распределению водорода в самом слое. Т.е. у внешней оболочки сконцентрировано наибольшее количество водорода, которое уменьшается с ростом глубины.

Этот факт подтверждается изучением распределения твердости и нанотвердости образцов по поперечному шлифу.

На рисунке 45 показаны микрофотографии поперечного шлифа после наводороживания до и после измерения микротвердости.

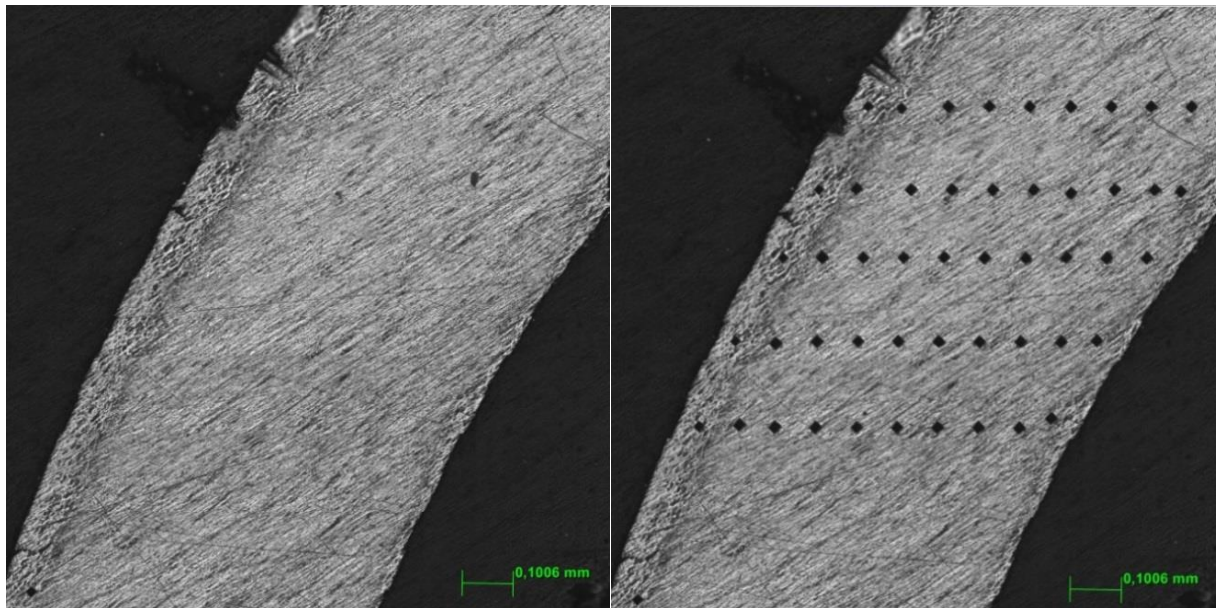
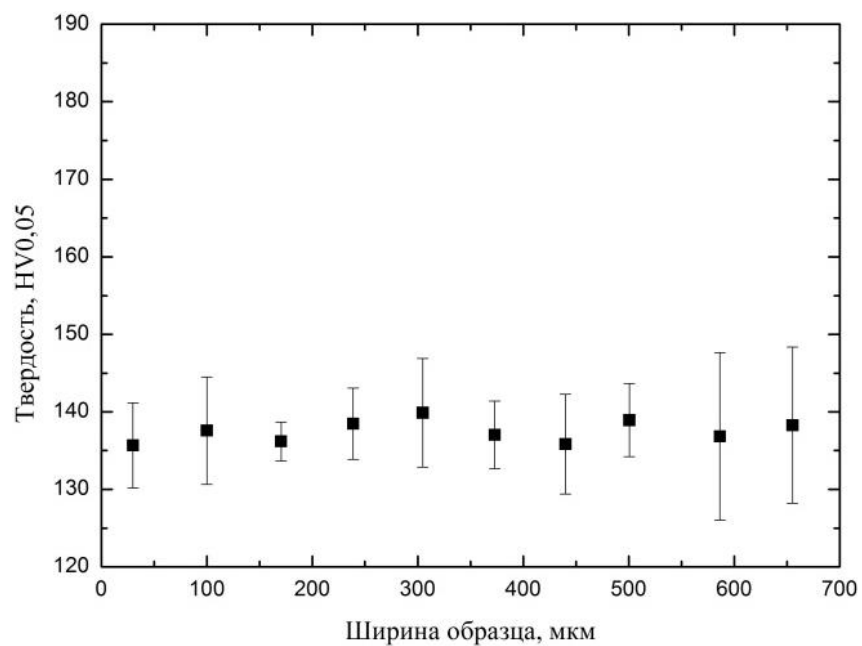


Рисунок 45 – Микрофотография поперечного шлифа после наводороживания и распределение водорода в образце

Результаты измерения микротвердости образцов до и после наводороживания представлены на рисунке 46. Гидридный слой характеризуется высокой твердостью по сравнению с объемом материала.



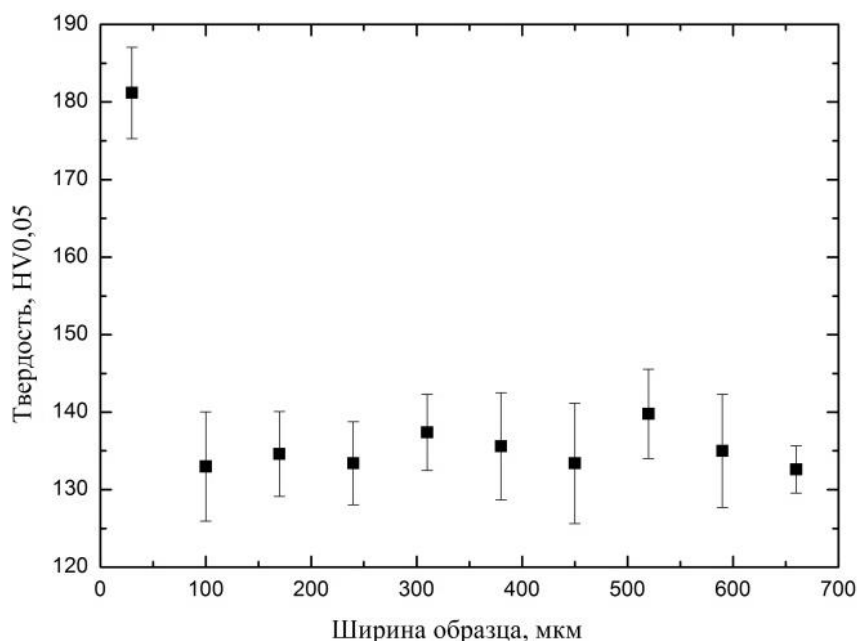


Рисунок 46 – Результаты измерения микротвердости образцов до (а) и после (б) наводороживания

Объем циркониевого сплава характеризуется равномерным распределением твердости по толщине. После наводороживания при температуре ниже пороговой твердость до глубины 100 мкм существенно возрастает, что объясняется формированием гидридного обода.

Результаты исследования распределения нанотвердости образцов по поперечному шлифу представлены на рисунке 47.

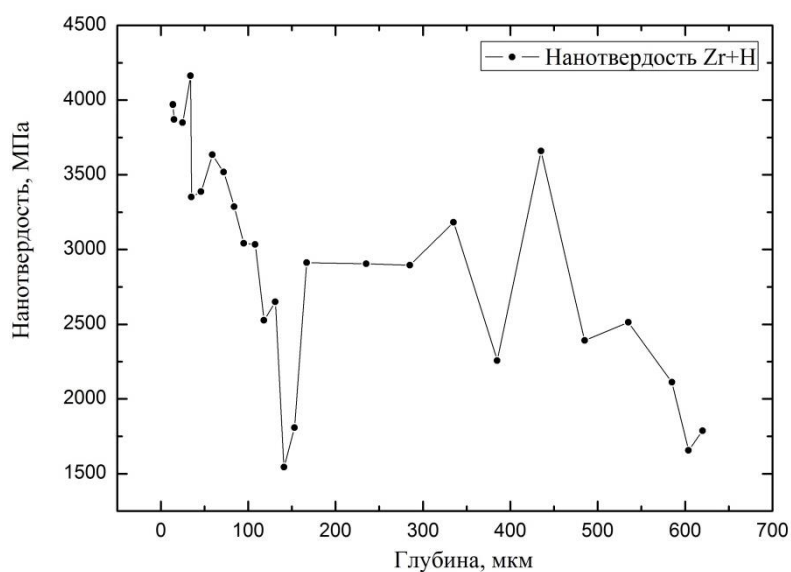


Рисунок 47 – Результаты измерения нанотвердости циркониевого сплава Э110 с гидридным слоем 130 мкм

Как показали исследования, твердость в гидридном слое падает от внешней стороны к объему материала, что так же свидетельствует о наличии градиента концентрации водорода в гидридном ободе, наличие которого в свою очередь подтверждает предложенный механизм формирования гидридного обода.

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.

Для окончательного формулирования и описания указанного механизма проведено исследование и выполнен анализ кинетических кривых проницаемости водорода через циркониевый сплав Э110 при различных температурах. На рисунке 48 представлена кривая проницаемости водорода при температуре 550 °С через циркониевый сплав Э110 после ионной очистки с нанесенным слоем никеля.

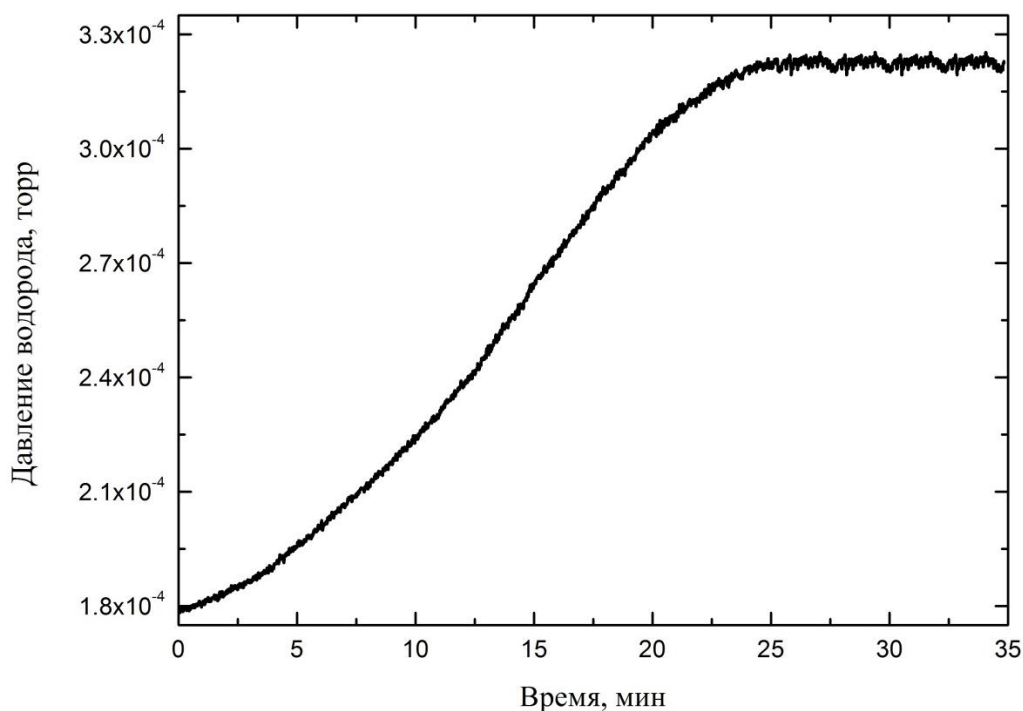


Рисунок 48 – Кривая проницаемости водорода при температуре 550 °С через циркониевый сплав Э110 после ионной очистки с нанесенным слоем никеля

На основе полученной кривой возможно построение модели проникновения водорода через циркониевые сплавы, представленной на рисунке 49.

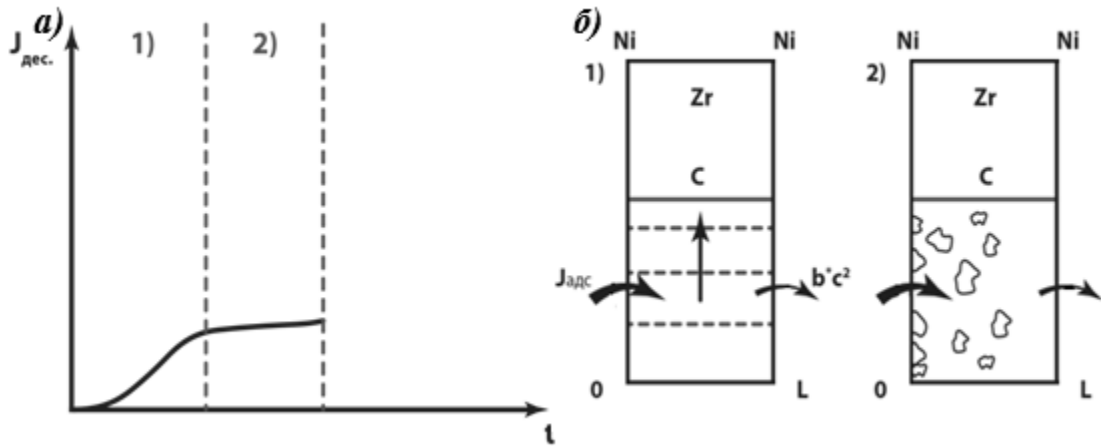


Рисунок 49 – Модель проникновения водорода через циркониевую мембрану при температуре 550 °С: а) схематическая кинетическая кривая проницаемости с двумя участками, б) схематическое изображение проникновения водорода и гидридообразования в объеме мембраны

Процесс проникновения можно условно разделить на две стадии. На первой стадии, после появления давления водорода во входном объёме, за счет адсорбции водорода на входной стороне, быстрой диффузии и низкой скорости десорбции на выходной стороне происходит рост концентрации растворенного водорода равномерно по всей толщине образца. При этом наблюдается и рост потока десорбции с выходной стороны мембраны, поскольку он связан с концентрацией растворенного водорода.

На второй стадии, при дальнейшем накоплении водорода в мембране, концентрация в растворе достигает уровня предельной растворимости. При этом начинается образование зародышей гидридной фазы в объеме мембраны, а рост концентрации в растворе прекращается. В силу того, что выходной поток связан с концентрацией водорода в α -фазе (при малой объемной доли δ -фазы), наблюдается прекращение роста потока (Рисунок 49а, участок 2).

Данные закономерности проникновения водорода при температуре 550 °С хорошо коррелируют с данными *in-situ* РСА исследования при наводороживании (рисунок 40). Далее было проведено исследование проницаемости водорода через циркониевый сплав при температуре 350 °С, кривая проницаемости представлена на рисунке 50.

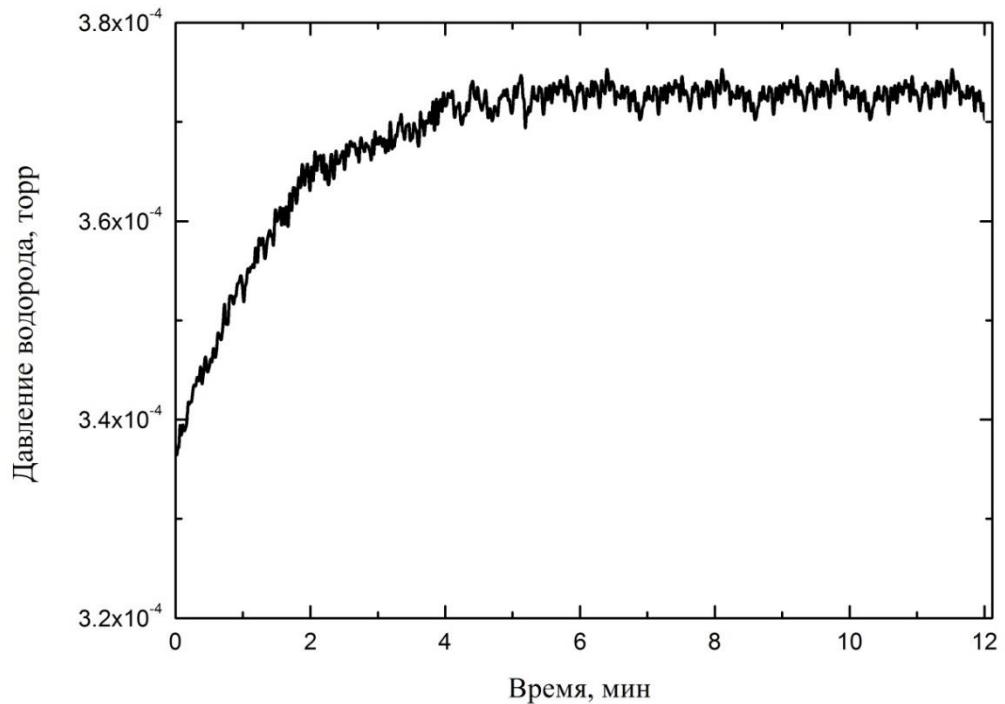


Рисунок 50 – Кривая проницаемости водорода при температуре 350 °С через циркониевый сплав Э110 после ионной очистки с нанесенным слоем никеля

В отличие от процесса проницаемости при температуре 550 °С, который имеет две стадии и первая стадия (стадия диффузии водорода в α -фазе циркония) длится около 20 минут, процесс проницаемости при температуре 350 °С первую стадию практически не имеет, что свидетельствует о том, что образование гидридной фазы начинается практически сразу с началом наводороживания, что и объясняет формирование гидридного обода при наводороживании при температурах ниже пороговой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВООДЫ ПО РАБОТЕ

Диссертационная работа посвящена исследованию закономерностей формирования гидридного обода в оболочечных трубах из циркониевого сплава Э110 при газофазном наводороживании. Проблема проникновения и накопления водорода и последующее формирование гидридов в объеме циркониевых оболочечных труб водо-водяных энергетических реакторов по-прежнему остается актуальной. Образование хрупких гидридов в циркониевой матрице, во-первых, приводит к существенному изменению механических свойств, а во-вторых, может вызывать сквозное разрушение оболочек по механизму замедленного гидридного растрескивания. Степень негативного воздействия гидридов во многом определяется особенностями их распределения и ориентации. Проблема формирования гидридного обода является достаточно новой и малоизученной. Поэтому изучение закономерностей формирования гидридного обода в отечественном циркониевом сплаве является важным и необходимым для прогнозирования поведения оболочечных труб при формировании гидридного обода.

Полученные в ходе выполнения диссертационного исследования результаты позволяют сделать следующие 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 при температурах ниже пороговой температуры $(400 \pm 20)^\circ\text{C}$ до различных концентраций водорода. 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 твердости и содержания водорода по толщине.

4. Экспериментально доказано, что модификация поверхности циркониевого сплава Э110 методом ионная очистка аргоном (при напряжении 2000 В, мощности 1000 Вт, силе тока 0,5 А, давлении $6 \cdot 10^{-2}$ Па в течении 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 °С, 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.

В заключении автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.ф.-м.н. Лидеру Андрею Марковичу и научному консультанту д.т.н. Маркелову Владимиру Андреевичу, а коллективу кафедры общей физики ТПУ за помощь в организации экспериментов и обсуждении результатов диссертации. Отдельную благодарность автор выражает сотрудникам кафедры за

их неоценимую помощь: к.ф.-м.н. Пушилиной Н.С., к.т.н. Лаптеву Р.С., к.т.н. Гаранину Г.В, Кашкарову Е.Б., Сыртанову М.С.

Автор выражает благодарность сотрудникам Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН д.ф.-м.н. Шмакову А.Н. и Винокурову З.С. за помощь в проведении экспериментов на источнике синхротронного излучения и интерпретации полученных результатов.

Также автор благодарит коллектив отдела разработки циркониевых материалов Всероссийского научно-исследовательского института неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара за совместную работу по исследованию наводороженных труб циркониевого сплава, в отдельности выражая благодарность с.н.с. Сабурову Н.С. за помощь в исследованиях.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. Займовский А.С. Циркониевые сплавы в атомной энергетике / А.С. Займовский, А.В. Никулина, Н.Г. Решетников. – М.: Энергоатомиздат, 1981. – 232 с.
2. Маркелов В.А., Новиков В.В., Никулина А.В., Шишов В.Н., Перегуд М.М., Коньков В.Ф., Целищев А.В., Шиков А.К., Кабанов А.А., Бочаров О.В., Аржакова В.М., Ахтонов С.Г., Лосицкий А.Ф., Черемных Г.С., Штуца М.Г., Агапитов В.А., Заводский С.Ю., Молчанов В.Л., Пименов Ю.В., Долгов А.Б. Состояние разработки и освоения циркониевых сплавов для твэлов и ТВС активных зон ядерных водоохлаждаемых реакторов в обеспечении перспективных топливных циклов и конкурентоспособности на мировом рынке // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы. – 2006. № 2 (67). – С. 63 – 72.
3. Azevedo C.R.F. Selection of fuel cladding material for nuclear fission reactors // Engineering Failure Analysis. – 2011. – V. 18. – P. 1943 – 1962.
4. Hallstadius L., Johnson S. Lahoda E. Cladding for performance fuel // Progress in Nuclear Energy. – 2012. – V. 57. – P. 71 – 76.
5. Власов Н.М., Федик И.И. Водородное охрупчивание сплавов циркония // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2003. № 8. – С. 48 – 51.
6. Иванова С.В., Шиков А.К., Бочаров О.В. Наводороживание циркониевых изделий в процессе изготовления и эксплуатации – фактор, ограничивающий ресурс их работы в реакторах ВВЭР и РБМК // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2003. № 8. – С. 40 – 45.
7. Zielinski A., Sobieszczyk S. Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – V. 36. – P. 8619 – 8629.
8. Дуглас Д.Л. Металловедение циркония: пер. с англ. / Д.Л. Дуглас; Под ред. А.С. Займовского. – М. : Энергоатомиздат. – 1975. – 360 с.

9. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов / Б.А. Колачев. – М. : Металлургия, 1985. – 217 с.
10. Kearns J.J. Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha – phase of zirconium. Zircaloy-2 and Zircaloy-4 // Journal of Nuclear Materials. – 1967. V. 22. – P. 292.
11. Nagase F. Hydride behavior in Zircaloy cladding tube during high-temperature transients // Journal of Nuclear Materials. – 2011. V. 415. – P. 117 – 122.
12. Daum R.S. The influence of a hydrided layer on the fracture of Zircaloy-4 cladding tubes. Chapter in Book: Hydrogen effects on material behavior and corrosion deformation interactions. – P. 249 – 259 / Ed. by N.R. Moody, A.W. Thompson, G.S. Was and R.H. Jones. – TMS (The Minerals and Materials Society). – 2003. – 1064 p.
13. Motta A.T., Chen L.Q. Hydride formation in zirconium alloys // The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. – 2012. V. 64. – P. 1403 – 1408.
14. Nagase F., Fuketa T. Investigation of hydride rim effect on failure of Zircaloy-4 cladding with tube burst test // Journal of Nuclear Science and Technology. – 2005. – T. 42. – №. 1. – С. 58-65.
15. 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>.
16. 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.
17. Тюрин Ю. И. Аккумулирующие свойства водорода в твердом теле / Ю. И. Тюрин, И. П. Чернов. – М.: Энергоатомиздат, 2000. – 285 с.
18. Водород в металлах: В 2-х т.: Пер. с англ. / Под ред. Г. Алефельда, И. Фёлькиля. – М. : Мир, 1981. – Т. 2. Прикладные аспекты. – 1981. – 430 с.
19. Калинин Б.А., Шмаков А.А. Поведение водорода в реакторных сплавах циркония. Материалы Второго международного семинара «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами», г. Саров, апрель 2004 г.

20. Шмаков А.А. Абсорбция водорода оболочками твэлов легководных реакторов // Научная сессия МИФИ. – 1999. Т. 13. – С. 129 – 131.
21. Кидо Тосия, Сугано Мицутеру. Разработка метода изменения содержания водорода в сплавах циркония // Журнал Японской ассоциации атомной энергетики, выпуск на японском языке. – 2002. Т. 1. – №4. – С. 469 – 471.
22. Черняева Т.П., Остапов А.В. Водород в цирконии. Часть 1 // Вопросы атомной науки и техники. – 2013. Т. 87. – №5. – С. 16 – 32.
23. Черняева Т.П., Остапов А.В. Водород в цирконии. Часть 2. Состояние и динамика водорода в цирконии // Вопросы атомной науки и техники. – 2014 Т. 87. – №2. – С. 3 – 16.
24. Глазунов Г.П., Ажажа В.М., Андреев А.А., Барон Д.И., Бондаренко М.Н., Китаевский К.М., Конотопский А.Л., Неклюдов И.М., Свиначенко А.П., Столбовой В.А. Кинетика поглощения водорода в твэльных оболочках из сплава Zr-1%Nb // Вопросы атомной науки и техники. – 2009 Т. 93. – №2. – С. 90 – 94.
25. Steinbruck M. Hydrogen absorption by zirconium alloys at high temperatures // Journal of Nuclear Materials. – 2004. – 334. – P. 58 – 64.
26. Huang J.-H., Yeh M.-S. Gaseous hydrogen embrittlement of a hydrided zirconium alloy // Metallurgical and materials transaction A. – 1998. – V. 29. – P. 1047 – 1056.
27. Terrani K.A., Balooch M., Wongsawaeng D., Jaiyen S., Olander D.R. The kinetics of hydrogen desorption from and adsorption on zirconium hydride // Journal of Nuclear Materials. – 2010. – Vol. 397. – №1-3. – P. 61 – 68.
28. Zuzek E., Abriata J.P., San-Martin A., Manchester F.D. The H-Zr (Hydrogen-Zirconium) system // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1990. – Vol. 11. – №4. – P. 385 – 395.
29. Zuzek E. On equilibrium in the Zr-H system // Surface and Coatings Technology. – 1986. – Vol. 28. – №3-4. – P. 323 – 338.
30. Khoda-Bakhsh R., Ross D.K. Determination of the hydrogen site occupation in the α phase of zirconium hydride and in the α and β phases of titanium

hydride by inelastic neutron scattering // Journal of Physics F: Metal Physics. – 1982. – Vol. 12. – №1. – P. 15 – 24.

31. Blanter M.S., Golovin I.S., Granovskiy, Sinning H.-R. Strain-induced interaction of hydrogen atoms with dissolved atoms in IVA group metals // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – Vol. 345. – №1-2. – P. 1 – 9.

32. Колачев Б.А. Водородная хрупкость цветных металлов. – М. : Металлургия. – 1985. – С. 216.

33. Sawatzky A. Hydrogen in Zircaloy-2: Its distribution and heat of transport. Journal of Nuclear Materials, 2 (4), 321-328.

34. Choi Y., Lee J.W., Lee Y.W., Hong S.I. Hydride formation by high temperature cathodic hydrogen charging method and its effect on the corrosion behavior of Zircaloy-4 tubes in acid solution // Journal of Nuclear Materials. – 1998. – Т. 256. – №. 2. – С. 124-130.

35. John J.T., De P.K., Gadiyar H.S. High temperature cathodic charging of hydrogen in zirconium alloys and iron and nickel base alloys. – Bhabha Atomic Research Centre, 1990. – №. BARC--1544.

36. Kuhr S.H. An Electrolytic Method to Form Zirconium Hydride Phases in Zirconium Alloys with Morphologies Similar to Hydrides Formed in Used Nuclear Fuel : дис. – Texas A & M University, 2012.

37. Коррозия и защита химической аппаратуры. Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность. Том 9 / Под ред. Сухотина А.М., Шрейдера А.В., Арчакова Ю.И. – Ленинград: Изд-во Химия. – 1963. – С. 576.

38. Багрянский К.В., Кузьмин Г.С. Сварка никеля и его сплавов. – М. : Машгиз. – 1963. – С. 164.

39. Катализ. Электронные явления / Под ред. Баландина А.А., Бонч-Бруевича В.Л., Рогинского З.Р. – пер. с англ. – М. : Издательство иностранной литературы. – 1958. – С. 390.

40. Навалихина М.Д., Крылов О.В. Гетерогенные катализаторы гидрирования // Успехи химии. – 1998. Т. 67. – №7. – С. 656 – 687.

41. Bhadeshia H.K.D.H. Prevention of hydrogen embrittlement in steels // ISIJ International. – 2016. – Т. 56. – № 1. – С. 24-36.
42. Choo W.Y., Lee J.Y. Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron // Metallurgical and Materials Transactions A. – 1982. Т. 13. – № 1. С. 135-140.
43. Afanasieva E.Y., Evdakimov I.A., Khoruzhii O.V., Likhanskii V.V., Sorokin A.A. Modeling of fuel rods hydriding failures in water reactors // Transactions of 17th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology (SMiRT 17). – 2003. №C03-1.
44. Jernkvist L.O., Massih A.R. A numerical model for delayed hydride cracking of zirconium alloy cladding tubes: [Электронный ресурс].Режим доступа к СТ.:http://www.http://dSPACE.mah.se/bitstream/handle/2043/12394/SMiRT19_C01_3.pdf?sequence=2&isAllowed=y.
45. Kim J.H., Lee M.H., Jeong Y.H., Lim J.G. Behavior of zirconium fuel cladding under fast pressurization rates // Nuclear Engineering and Design. – 2008. – Т. 238. – №. 6. – С. 1441-1447.
46. Kim J.H., Lee M.H., Choi B.K., Jeong Y.H. Effect of the hydrogen contents on the circumferential mechanical properties of zirconium alloy claddings // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – Т. 431. – №. 1. – С. 155-161.
47. Nagase F., Fuketa T. Investigation of hydride rim effect on failure of Zircaloy-4 cladding with tube burst test // Journal of Nuclear Science and Technology. – 2005. – Т. 42. – №. 1. – С. 58-65.
48. Nagase F., Sugiyama T., Fuketa T. Optimized ring tensile test method and hydrogen effect on mechanical properties of zircaloy cladding in hoop direction // Journal of Nuclear Science and Technology. – 2009. – Т. 46. – №. 6. – С. 545-552.
49. Lobo R.M., Andrade A.H.P., Castagnet M. Hydride embrittlement in Zircaloy components // International Nuclear Atlantic Conference. – 2011. ISBN: 978-85-99141-04-5.
50. Шмаков А.А. Феноменологическое описание диффузии водорода в сплавах циркония // Научная сессия МИФИ. – 1999. Т. 9. – С. 167 – 170.

51. Marshal R.P. Control of hydride orientation in Zircaloy by fabrication practice // *Journal of Nuclear Materials*. – 1967. Vol. 24. – P. 49 – 59.
52. Перлович Ю.А., Грехов М.М., Исаенкова М.Г., Фесенко В.В., Калинин Б.А., Якушин В.Л. Изменение структуры и текстуры в объеме оболочечных труб их сплавов на основе циркония при ионно-плазменной обработке поверхности // *Вопросы атомной науки и техники*. – 2004. – №3. – С. 59 – 65.
53. Kim Y.S., Ahn S.B., Cheong Y.M. Precipitation of crack tip hydrides in zirconium alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – Т. 429. – №. 1. – С. 221-226.
54. Kim Y.S., Park S.S. Stage I and II behaviors of delayed hydride cracking velocity in zirconium alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – Т. 453. – №. 1. – С. 210-214.
55. Eadie R.L., Coleman C.E. Effect of stress on hydride precipitation in zirconium-2.5% niobium and on delayed hydride cracking // *Scripta Metallurgica*. – 1989. – Т. 23. – №. 11. – С. 1865-1870.
56. Kim Y.S. Crack tip stress effect on delayed hydride cracking velocity of Zr-2.5 Nb tubes // *Materials Science and Engineering: A*. – 2008. – Т. 490. – №. 1. – С. 146-150.
57. Shek G.K., Graham D.B. Effects of loading and thermal maneuvers on delayed hydride cracking in Zr-2.5 Nb alloys // *Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium*. – ASTM International, 1989.
58. Zhao C., Song X., Yang Y., Zhang B. Hydrogen absorption cracking of zirconium alloy in the application of nuclear industry // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – Т. 38. – №. 25. – С. 10903-10911.
59. Puls M.P. Review of the thermodynamic basis for models of delayed hydride cracking rate in zirconium alloys // *Journal of Nuclear Materials*. – 2009. – Т. 393. – №. 2. – С. 350-367.
60. Dutton R., Nuttall K., Puls M.P., Simpson L.A. Mechanisms of hydrogen induced delayed cracking in hydride forming materials // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1977. – Т. 8. – №. 10. – С. 1553-1562.

61. Ambler J. F. R. Effect of direction of approach to temperature on the delayed hydrogen cracking behavior of cold-worked Zr-2.5 Nb // Zirconium in the Nuclear Industry. – ASTM International, 1984.

62. Шмаков А.А., Калинин Б.А., Смирнов Е.А. Расчет скорости гидридного растрескивания в облученных твэлах легководных реакторов // Атомная энергия. – 2003. – Т. 95. – №. 5. – С. 363-367.

63. Шмаков А.А., Калинин Б.А., Иолтуховский А.Г. Теоретическое исследование кинетики гидридного растрескивания в сплавах циркония // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2003. – №. 8. – С. 35-40.

64. Wei J., Frankel P., Blat M., Ambard A., Comstock R.J., Hallstadius L., Lyon S., Cottis R.A., Preuss M. Autoclave study of zirconium alloys with and without hydride rim // Corrosion Engineering, Science and Technology. – 2012. – Т. 47. – №. 7. – С. 516-528.

65. Motta A.T., Chen L.Q. Hydride formation in zirconium alloys // JOM. The Journal of the Minerals, Metals and Materials Society. – 2012. – Т. 64. – №. 12. – С. 1403-1408.

66. Daum R.S., Majumdar S., Bates D.W., Motta A.T., Koss D.A., Billone M. C. On the embrittlement of Zircaloy-4 under RIA-relevant conditions // Zirconium in the Nuclear Industry: Thirteenth International Symposium. – ASTM International, 2002.

67. Pierron O.N., Koss D.A., Motta A.T., Chan K.S. The influence of hydride blisters on the fracture of Zircaloy-4 // Journal of Nuclear Materials. – 2003. – Т. 322. – №. 1. – С. 21-35.

68. Tomiyasu K., Sugiyama T., Fuketa T. Influence of cladding-peripheral hydride on mechanical fuel failure under reactivity-initiated accident conditions // Journal of Nuclear Science and Technology. – 2007. – Т. 44. – №. 5. – С. 733-742.

69. Aomi M., Baba T., Miyashita T., Kamimura K., Yasuda T., Shinohara Y., Takeda T. Evaluation of hydride reorientation behavior and mechanical properties for high-burnup fuel-cladding tubes in interim dry storage // Zirconium in the Nuclear Industry: 15th International Symposium. – ASTM International, 2009.

70. Методы исследования систем металл-водород: И.П. Чернов, Ю.П. Черданцев, Ю.И. Тюрин. - М.: Энергоатомиздат; Томск: STT, 2004. – С. 270.
71. Casanova T., Crousier J. The influence of an oxide layer on hydrogen permeation through steel // Corrosion Science. – 1996. – Т. 38. – №. 9. – С. 1535-1544.
72. Frappart S., Feaugas X., Creus J., Thebault F., Delattre L., Marchebois H. Study of the hydrogen diffusion and segregation into Fe–C–Mo martensitic HSLA steel using electrochemical permeation test // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2010. – Т. 71. – №. 10. – С. 1467-1479.
73. McBreen J., Nonis L., Beck W. A method for determination of the permeation rate of hydrogen through metal membranes // Journal of the Electrochemical Society. – 1966. – Т. 113. – №. 11. – С. 1218-1222.
74. Frappart S., Feaugas X., Creus J., Thebault F., Delattre L., Marchebois H., Hydrogen solubility, diffusivity and trapping in a tempered Fe–C–Cr martensitic steel under various mechanical stress states // Materials Science and Engineering: A. – 2012. – Т. 534. – С. 384-393.
75. Devanathan M.A.V., Stachursky Z. The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium // Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – The Royal Society, 1962. – Т. 270. – №. 1340. – С. 90-102.
76. Гельд П.В. Водород в металлах и сплавах. М.: Металлургия. 1974. 272 с.
77. Чернов И. П., Черданцев Ю. П., Лидер А. М., Тюрин Ю. И., Пушилина Н. С., Иванова С. В. Водородопроницаемость сформированных электронной обработкой защитных покрытий циркониевых сплавов // Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования, 2010. т. – №3. – С. 96-102.
78. Грабовецкая Г.П., Никитенков Н.Н., Мишин И.П., Душкин И.В. Диффузия водорода в субмикрокристаллическом титане // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – № 2. – С. 55–59.

79. Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С. Водород и несовершенства структуры металлов. М.: Metallurgy. 1979. 221 с.
80. Востряков А.А., Пастухов Э.А., Сидоров Н.И., Ченцов В.П. Высокотемпературная диффузия водорода в цирконии, ниобии, тантале. Расплавы. 2012.
81. Барышева Т.В., Анисимова И.А., Гуськова Е.И., Ермолова М.И. Диффузия водорода в титановых и циркониевых сплавах. Расплавы. 1977.
82. Черняева Т. П., Стукалов А. И., Грицина В. М. Поведение кислорода в цирконии // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физики радиационных повреждений и радиационное материаловедение (77). – 2000. – №2. – С. 71-85.
83. Broom D.P., Moretto P. Accuracy in hydrogen sorption measurements // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – Т. 446. – С. 687-691.
84. Z. Physik 62, 95 (1930).
85. Voskuilen T., Zheng Y., Pourpoint T. Development of a Sievert apparatus for characterization of high pressure hydrogen sorption materials // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – Т. 35. – №. 19. – С. 10387-10395.
86. Cheng H.H., Deng X.X., Li S.L. Design of PC based high pressure hydrogen absorption/desorption apparatus // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – Т. 32. – №. 14. – С. 3046-3053.
87. Nelis T., Pallosi J. Glow discharge as a tool for surface and interface analysis // Applied Spectroscopy Reviews. – 2006. – Т. 41. – №. 3. – С. 227-258.
88. Lider A.M., Pushilina N.S., Kudiiarov V.N., Kroening M. Investigation of hydrogen distribution from the surface to the depth in technically pure titanium alloy with the help of glow discharge optical emission spectroscopy // Applied Mechanics and Materials. – Trans Tech Publications, 2013. – Т. 302. – С. 92-96.
89. Lee S.M., Lee Y.L. Structural relaxation and hydrogen solubility in an amorphous Pd₈₀Si₂₀ alloy // Journal of Applied Physics. – 1988. – Т. 63. – №. 9. – С. 4758-4760.
90. Choo W.Y., Lee J.Y. Hydrogen trapping phenomena in carbon steel // Journal of Materials Science. – 1982. – Т. 17. – №. 7. – С. 1930-1938.

91. Izumi T., Itoh G. Thermal desorption spectroscopy study on the hydrogen trapping states in a pure aluminum // *Materials transactions*. – 2011. – Т. 52. – №. 2. – С. 130-134.
92. Furuya Y., Takasaki A., Mizuno K., Yoshiie T. Hydrogen desorption from pure titanium with different concentration levels of hydrogen // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – Т. 446. – С. 447-450.
93. Eliezer D., Tal-Gutelmacher E., Cross C. E., Boellinghaus T. Hydrogen trapping in β -21S titanium alloy // *Materials Science and Engineering: A*. – 2006. – Т. 421. – №. 1. – С. 200-207.
94. Tal-Gutelmacher E., Eliezer D., Abramov E. Thermal desorption spectroscopy (TDS) – Application in quantitative study of hydrogen evolution and trapping in crystalline and non-crystalline materials // *Materials Science and Engineering: A*. – 2007. – Т. 445. – С. 625-631.
95. Pressouyre G.M., Bernstein I.M. An example of the effect of hydrogen trapping on hydrogen embrittlement // *Metallurgical Transactions A*. – 1981. – Т. 12. № 5. – С. 835-844.
96. Шмаков А.Н., Толочко Б.П., Жогин И.Л., Шеромов М.А. Станция «Прецизионная дифрактометрия II» на канале СИ №6 накопителя электронов ВЭПП-3 // Рентгеновское, синхротронное излучение, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-био-инфо-когнитивные технологии: Тез. докл. VII нац. конф. РСНЭ-НБИК 2009: 16-21 ноября 2009 г. – М.: ИК РАН – РНЦ КИ, 2009. – С. 559.
97. Шмаков А.Н., Иванов М.Г., Толочко Б.П., Шарафутдинов М.Р., Анчаров А.И., Жогин И.Л., Шеромов М.А. Новые возможности для рентгенодифракционных исследований в Сибирском центре СИ // Книга тезисов XVIII Междунар. конф. По использованию синхротронного излучения, СИ. – 2010. – Новосибирск, 2010. – С. 68.
98. Аульченко В.М. Однокоординатный рентгеновский детектор // Школа молодых специалистов «Синхротронное излучение. Дифракция и рассеяние»: Программа и сборник лекций. – Новосибирск, 2009. – С. 6-9.

99. Terrani K.A., Balooch M., Wongsawaeng D., Jaiyen S., Olander D.R. The kinetics of hydrogen desorption from and adsorption on zirconium hydride // Journal of Nuclear Materials. – 2010. – Т. 397. – №. 1. – С. 61-68.

100. 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.

Приложение 1. Акт об использовании результатов диссертационной работы в АО «ВНИИНМ»

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ «РОСАТОМ»
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО



ВНИИНМ
имени А.А.Бочвара

«ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ИМЕНИ
АКАДЕМИКА А.А. БОЧВАРА» (АО «ВНИИНМ»)

123060, Москва, а/я 369, АО «ВНИИНМ»; Телеграф: 123060, Москва, «ПЕРЕКАТ»; Телерадио: 111674, Москва, «ДИВО»; Телефон: 8 (499) 190-4994.
Факс: 8 (499) 196-4168, 8 (495) 742-5721. <http://www.bochvar.ru>. E-mail: post@bochvar.ru
ОКПО 07625329, ОГРН 5087746697198, ИНН/КПП 7734598490/773401001

24.03.17 № 99-19/345

На № _____ от _____

[Об использовании результатов
диссертационной работы]

УТВЕРЖДАЮ



Заместитель генерального
директора
Новиков В.В.

Акт

Об использовании результатов диссертационной работы Кудиярова Виктора Николаевича «Закономерности формирования гидридного обода в оболочечных трубах из циркониевого сплава Э110 при газофазном наводороживании», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Представленные в диссертационной работе результаты по изучению закономерностей взаимодействия водорода с циркониевым сплавом Э110, а так же разработанная методика формирования гидридного обода в оболочечных трубах из указанного сплава используются в работе подразделений АО «ВНИИНМ» при исследовании процессов водородного охрупчивания и замедленного гидридного растрескивания сплавов на основе циркония. Предложенные в работе способ и параметры наводороживания циркониевых сплавов используются при подготовке экспериментальных образцов оболочечных труб циркониевых сплавов с различными концентрациями водорода и его различным распределением для проведения механических испытаний в обоснование проектных критериев работоспособности твэлов водо-водяных реакторов.

Основанием для проведения работ являлись:

Договор № 300-3/345-57-2014 ОАО «ТВЭЛ» с ОАО «ВНИИНМ».

Договор № 345-57/2-2014 от 03.09.2014 ОАО «ВНИИНМ» с НИ ТПУ.

Программа НИОКР в обоснование повышения технико-экономических характеристик ядерного топлива для действующих, строящихся и перспективных атомных электростанций п.2.7 «Ядерное топливо и эффективные топливные циклы АЭС в период 2012-2016 гг. и на перспективу до 2020 г.»

Полученные результаты и зависимости были использованы при подготовке отчета о НИР по договору АО «ВНИИНМ» с АО «ТВЭЛ» №300-3/345-57-2014 (инв. № 12243) для экспериментального обоснования критерия по предельной концентрации водорода для оболочек твэлов из сплава Э110опт на основе губки.

Представленные в диссертационной работе результаты были доложены совместно с сотрудниками АО ВНИИНМ на 15-ом международном симпозиуме Metal-Hydrogen Systems (МН2016), а также на 10-ой Международной школе молодых ученых и специалистов имени А.А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» (IHISM'15). Полученные результаты были высоко оценены международным научным сообществом и специалистами в области взаимодействия водорода с материалами.

Главный научный сотрудник
отдела разработки циркониевых материалов,

д-р техн. наук

 – А.В. Никулина

Приложение 2. Акт об использовании результатов диссертационной работы на кафедре общей физики ФТИ ТПУ



УТВЕРЖДАЮ

Директор Инженерной школы

ядерных технологий ТПУ

О.Ю. Долматов

2017 г.

внедрения результатов диссертационной работы

Кудиярова Виктора Николаевича

Комиссия в составе:

председатель: профессор кафедры ОФ, д.п.н. Ларионов В.В. члены комиссии: профессор кафедры ОФ, д.ф.-м.н., заслуженный деятель науки РФ Чернов И.П., профессор кафедры ОФ, д.ф.-м.н., Крючков Ю.Ю. составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Кудиярова В.Н. «ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ГИДРИДНОГО ОБОДА В ОБОЛОЧЕЧНЫХ ТРУБАХ ИЗ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Э110 ПРИ ГАЗОФАЗНОМ НАВОДОРОЖИВАНИИ» представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния, используются в учебном процессе на кафедре общей физики Томского политехнического университета в методических материалах следующих дисциплин: «Аккумулирующие свойства водорода в металлах и сплавах», «Дефекты в твердых телах и модифицирование материалов», «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.

Председатель комиссии

В.В. Ларионов

Члены комиссии

И.П. Чернов

Ю.Ю. Крючков