

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Э110 ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ГАЗОФАЗНОГО НАВОДОРОЖИВАНИЯ

М.Н. Бабихина¹, В.Н. Кудияров¹, М.С. Сыртанов¹, З.С. Винокуров²

Научный руководитель: ассистент В.Н. Кудияров

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 5

E-mail: m.babihina@mail.ru

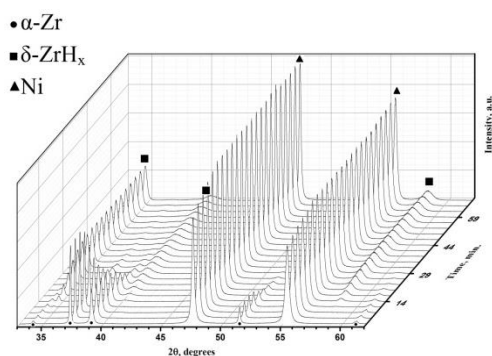
Аннотация. Исследованы образцы циркониевого сплава Э110 (Zr1%Nb) с никелевым слоем микронной толщины для сорбционной способности водорода. Проводились *In-situ* рентгенографические измерения процесса насыщения водородом образцов. С ростом температуры происходит увеличение скорости поглощения водорода сплавом Zr1%Nb. Фазовые переходы существенно влияют на скорость поглощения водорода при постоянной температуре. При температуре 350 °С процесс насыщения вызывает формирование только α -фазы циркония с последующим переходом в δ -гидрид. При температурах 450 – 550 °С происходит формирование промежуточной метастабильной тетрагональной фазы гидрида циркония с последующим переходом в δ -гидрид циркония.

Введение. Циркониевые сплавы получили широкое применение в качестве конструкционных материалов, используемых в активной зоне ядерных реакторов [1]. При эксплуатации таких сплавов в условиях контакта с водородосодержащими средами в них проникает водород, который существенно влияет на физико-химические и механические свойства материала [2]. Для исследования влияния накопления водорода на свойства циркониевых сплавов необходимо подготавливать экспериментальные образцы с различными концентрациями водорода и его различным распределением. Однако процесс наводороживания может быть затруднен из-за наличия тонкой оксидной пленки на поверхности образцов, что в значительной мере отразится на распределении водорода по объему материала. Нанесение никелевого покрытия способствует увеличению скорости сорбции водорода, а также никель обладает высокой проницаемостью для водорода. Более того, окисление никеля происходит менее активно, чем циркония, что способствует абсорбции водорода.

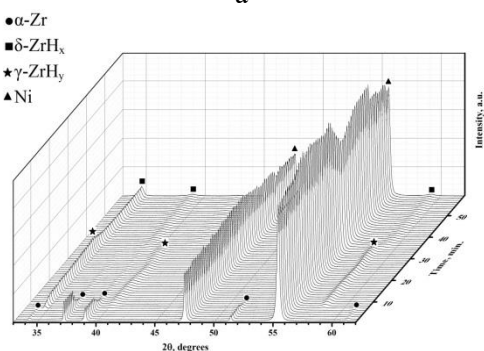
Материалы и методы. Для исследования использовались образцы циркониевого сплава Э110 размерами 20×20×0,5 мм. Образцы подверглись механической шлифовке с последующим высокотемпературным вакуумным отжигом при температуре 580 °С в течение 3 часов для снятия внутренних напряжений. Затем образцы подверглись ионной очистке с последующим нанесением слоя никеля на вакуумной установке «Радуга-спектр». После чего образцы насыщались из газовой среды на установке Gas Reaction Controller LPB. Фазовые переходы в системе цирконий-водород со слоем никеля при газофазном гидрировании исследовались *in-situ* на станции «Прецизионная дифрактометрия II» Института катализа СО РАН на 6 канале синхротронного излучения накопителя электронов ВЭПП-3.

Результаты. Фазовые переходы в системе цирконий-водород со слоем никеля при температуре 350 °С и давлении в камере 1 атм. представлены на рис. 1.

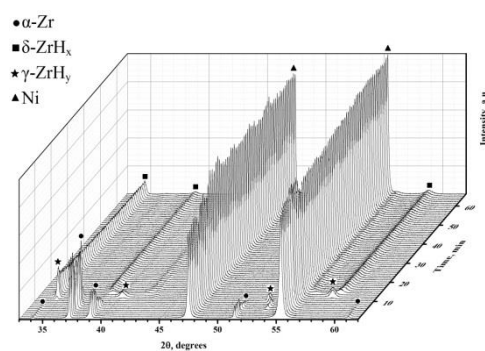
В начальный момент времени на рентгенограммах наблюдаются рефлексы характерные гексагональной решетке α фазы циркония и кубической фазы никеля. Сигналы, соответствующие гидриду циркония отсутствуют. Этот факт указывает на то, что водород находится в решетке в растворенном состоянии, либо захватывается 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 гидридов по всему анализируемому объему образца.



а



б



в

Рис. 1. Фазовые переходы в системе цирконий-водород с никелевым покрытием в процессе насыщения водородом при температурах а) 350, б) 450 и в) 550 °С

После 60 минут насыщения водородом дифракционные рефлексы, 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.

Исследование фазовых переходов в системе цирконий-водород с никелевым покрытием также проводилось в процессе наводороживания при температурах 450 °С и 550 °С при давлении в камере 1 атм. Результаты данного исследования представлены на рисунках 2.

Заключение. Исследовано взаимодействие водорода с циркониевым сплавом $Zr1\%Nb$ с нанесенным слоем никеля при газофазном гидрировании при температурах 350, 450 и 550 °С. Скорость поглощения водорода $Zr1\%Nb$ сплава увеличивается на порядок при повышении температуры. Фазовые переходы существенно влияли на скорость поглощения водорода при постоянной температуре. Исследования дифракции *in-situ* с использованием синхротронного излучения показали, что гидрирование сплава в температурном интервале 350-550 °С происходило по-разному. При температуре 350 °С гидрирование приводит только к фазовому переходу α -циркония к δ -гидриду циркония, тогда как при 450 и 550 °С процесс протекает с образованием метастабильной тетрагональной фазы гидрида циркония с последующим переходом в кубический гидрид циркония. Кроме того, время жизни метастабильной фазы уменьшалось с увеличением температуры гидрирования примерно от 30 минут при 450 °С до нескольких минут при 550 °С. Дальнейшее гидрирование сплава не меняет фазовый состав. Однако, δ -гидрид циркония имеет тенденцию к стехиометрическому ZrH_2 , что наблюдается сдвигом отражений до более низких углов дифракции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Steuwer A., Santisteban J. R., Preuss M., Peel M. J., Buslaps T., Harada M. Evidence of stress-induced hydrogen ordering in zirconium hydrides /A. Steuwer, J. R. Santisteban, M. Preuss, M. J. Peel, T. Buslaps, M. Harada // *Acta Materialia*. – 2009. – V. 57. – №. 1. – P. 145-152.
2. Кудияров В.Н., Пушилина Н.С., Лидер А.М., Тимченко Н.А. Особенности накопления и распределения водорода при насыщении титанового сплава ВТ1-0 электролитическим методом и из газовой среды /В.Н. Кудияров, Н.С. Пушилина, А.М. Лидер, Н.А. Тимченко// *Журнал технической физики*. – 2014. – Т. 84. – №. 9. – С. 117-121