

ВПЛИВ НАСИЧЕННЯ ВОДНЕМ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦИРКОНІЮ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

У статті наведено літературний огляд щодо впливу насичення воднем на властивості цирконієвих сплавів. Цирконієві сплави є незамінним конструкційним матеріалом для активної зони ядерних реакторів. Під час експлуатаційних навантажень неодмінно відбувається взаємодія цирконієвих матеріалів з елементами проникнення (кисень, азот, водень). Найбільшу спорідненість цирконій проявляє до водню. Одним із вразливих цирконієвих елементів є твельні трубки. Від їхньої цілісності залежить безпечна експлуатація ядерного реактора. З іншого боку, саме твельні трубки найбільше піддаються впливу дії водню. Тому систематизація знань про вплив водню на властивості цирконієвих трубок дозволить краще передбачити їх експлуатаційну поведінку. Згідно з науково-літературними даними залежно від об'єму поглинутого водню може відбуватися утворення твердого розчину або утворення гідридів цирконію. Показано залежність абсорбованого цирконієм водню від розрідження воденьвмісного середовища та температури. Хімічний склад цирконієвого сплаву також впливає на швидкість та кількість поглиненого водню. Наведено вплив водню на механічні властивості цирконієвих сплавів. Показано відмінності на поверхні руйнування після випробувань на розтяг за кімнатної температури залежно від кількості поглиненого водню. Наведено дані, які свідчать що атоми водню розташовуються в октаедричних або тетраедричних міжвузлових порожнинах гексагональної щільно упакованої ґратки цирконію. Показано, що в α -цирконію термічна розчинність водню вкрай мала, її значення становить ~ 6 ат. % при температурі евтектоїдного перетворення, а при кімнатній температурі розчинність водню α -Zr не перевищує $1 \cdot 10^{-5}$ мас. %. У високотемпературному β -Zr водень розчиняється аж до ~ 50 ат. %. Установлено, що погіршення властивостей цирконієвих елементів ядерних реакторів при експлуатації через дію водню, ймовірно, виникає через низку чинників: водневого окрихчення, формування великих масивних скупчень гідридів і уповільненого гідридного розтріскування. Показано, що напрямок розташування гідридів залежить від текстури матриці та від наявних в матеріалі напружень, які діють в процесі формування гідридів. Встановлено, що водень може проникати в метал через оксидну плівку, дифундуючи, наприклад по протяжним дефектам, таким як дислокації і межі зерен. Зазначено, що розчинність водню у цирконію залежить від наявних вже у металі інших елементів проникнення, зокрема розчинність водню в α -цирконію залежить від розчинного кисню в матриці металу, що підтверджується наведеною потріпною системою «Zr–O–H».

Ключові слова: цирконієвий сплав, насичення воднем, дифузія, гідрид, розчинність, властивості.

VASYL TRUSH

Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine

INFLUENCE OF HYDROGEN SATURATION ON CHARACTERISTICS OF ZIRCONIUM

The article presents a literature review on the effect of hydrogen saturation on the properties of zirconium alloys. Zirconium alloys are an indispensable structural material for the core of nuclear reactors. During operational loads, the interaction of zirconium materials with interstitial elements (oxygen, nitrogen, hydrogen) necessarily occurs. Zirconium shows the greatest affinity for hydrogen. One of the vulnerable zirconium elements is fuel rod tubes. The safe operation of a nuclear reactor depends on their integrity. In addition, it is fuel tubes that are most exposed to hydrogen. Therefore, the systematization of knowledge about the effect of hydrogen on the properties of zirconium tubes will make it possible to better predict their operational behavior. According to scientific literature data, depending on the volume of absorbed hydrogen, either a solid solution or zirconium hydrides can form. The dependence of the absorbed hydrogen zirconium on the dilution of the hydrogen medium and temperature is shown. The chemical composition of the zirconium alloy also affects the rate and amount of absorbed hydrogen. The effect of hydrogen on the mechanical properties of zirconium alloys is presented. The differences on the fracture surface after tensile tests at room temperature are shown depending on the amount of absorbed hydrogen. Data are presented that indicate that hydrogen atoms are located in octahedral or tetrahedral interstitial voids of a hexagonal close-packed zirconium lattice. It is shown that the thermal solubility of hydrogen in α -zirconium is extremely low, its value is ~ 6 at. % at the eutectoid transformation temperature, and at room temperature the solubility of α -Zr hydrogen does not exceed $1 \cdot 10^{-5}$ wt. %. In high-temperature β -Zr, hydrogen dissolves up to ~ 50 at. %. It has been established that deterioration of the properties of zirconium elements of nuclear reactors during operation due to exposure to hydrogen is likely due to a number of factors: hydrogen embrittlement, the formation of large massive accumulations of hydrides and delayed hydride cracking. It is shown that the direction of arrangement of hydrides depends on the texture of the matrix and on the stresses present in the material that act during the formation of hydrides. It has been established that hydrogen can penetrate into a metal through an oxide film, diffusing, for example, along extended defects such as dislocations and grain boundaries. It is noted that the solubility of hydrogen in zirconium depends on other penetration elements already present in the metal, for example, the solubility of hydrogen in α -zirconium depends on the soluble oxygen in the metal matrix, which is confirmed by the reduced «Zr–O–H» ternary system.

Key words: zirconium alloy, hydrogen saturation, diffusion, hydride, solubility, properties.

Постановка проблеми у загальному вигляді

та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями

Великий досвід експлуатації водоохолоджувальних ядерних реакторів показав, що водень, який накопичується в цирконієвих елементах конструкції під час експлуатації, після досягнення критичної

концентрації (загальної або локальної) є одним із базових критеріїв граничного стану цих елементів [1, 2]. Небезпека посилюється ще і тим, що присутність накопиченого в процесі експлуатації водню може згубно позначитися на стані цирконієвих комплектуючих тепловидільних збірок при подальших операціях поводження з відпрацьованим ядерним паливом та його тривалому зберіганні [3–5].

Постановка завдання

Систематизувати літературний огляд щодо впливу насичення воднем на комплекс властивостей цирконію та сплавів на його основі.

Виклад основного матеріалу

До основних явищ деградації за участю водню, що відбувається в цирконієвих елементах конструкцій під час експлуатації, належать: водневе окрихчення (різке зменшення пластичності через гідрування), утворення великих масивних гідридів (дефектів типу сонячна корона, блістерів) і уповільнене гідридне розтріскування (поступове поетапне підростання тріщин, обумовлене одночасною дією напружень і водню). В основі кожного з цих явищ лежить фізико-хімічна взаємодія водню з цирконієм: фізична адсорбція, хемосорбція, розчинення водню і його дифузія, утворення гідридів і т.д. Отож, однією з важливих вимог до цирконієвих оболонок твелів є низьке поглинання водню, так як поглинений водень, при певних умовах, є причиною їх окрихчування і подальшого руйнування за механізмом уповільненої гідридного розтріскування, аж до розгерметизації оболонки [6–8]. Розчинність водню в цирконієвих сплавах при кімнатній температурі не перевищує 1×10^{-5} мас.%, а при температурі експлуатації ($\sim 350^\circ\text{C}$) це значення становить близько 2×10^{-2} мас.%. При перевищенні межі розчинності водню в цирконієвих сплавах відбувається утворення гідридних фаз, які надають найбільший окрихчувальний ефект, так як гідриди мають істотно меншу пластичність порівняно з цирконієм. Крім того, гідриди в цирконієвій матриці можуть служити ділянками зародження тріщин з подальшим їх розкриттям [7–9] і утворенням наскрізного руйнування.

В даний час відомі фазові діаграми більшості бінарних систем «метал-водень» [9]. При цьому дослідження фазових станів в системі «Zr–H» були одними з перших [10–12]. Діаграма фазових станів в «Zr–H» постійно уточняється; добре відпрацьована методика розрахунку положення ліній (границь розділу) на фазовій діаграмі [9]. Прийнято вважати рівноважними чотири фази [9]: твердий розчин водню в гексагональному щільно упакованому α -Zr; твердий розчин водню на основі об'ємноцентрованої кубічної високотемпературної β -фази Zr; нестехіометричний дигідрид δ -ZrH_{2-y} з гранецентрованою кубічною (ГЦК) підграткою Zr, а також дигідрид ε -ZrH_{2-x} з тетрагональною ($c/a < 1$), у якого область гомогенності простягається аж до стехіометричного складу ($x = \text{H}/\text{Zr} = 2$). ε -фаза утворюється з δ -фази при мартенситних перетворення δ -гідриду. Високотемпературна β -фаза Zr знаходиться в евтектоїдній рівновазі з α -Zr (H) і δ -ZrH_{2-y} в точці з координатами $T = 547^\circ\text{C}$ і $x = 5$. На додаток до цього за певних умов утворюється метастабільна γ -фаза з тетрагональною (ГЦТ, $c/a > 1$) граткою, яка розпадається на α -Zr + δ -ZrH_{2-y} з підвищенням температури до 255°C .

Основною інформацією при побудові діаграми станів є відомості про адсорбцію водню. Під адсорбцією (розчиненням, поглинанням) водню металом зазвичай мається на увазі перехід водню з H₂ в метал. Під терміном адсорбований водень розуміється весь поглинутий водень, що знаходиться як в твердому розчині, так і в гідридах. Розчинність – граничний вміст водню в твердому розчині. Воднева ємність – гранична кількість водню, яку здатний поглинути досліджуваний метал. Процес адсорбції водню включає кілька стадій (рис. 1):

- прихід молекулярного водню до поверхні;
- накопичення молекул водню на поверхні і їх дисоціація (фізична адсорбція, дисоціація і хімічна адсорбція (хемосорбція) молекул водню);
- перерозподіл атомів водню за обсягом (дифузія);
- утворення гідридів після досягнення межі розчинності водню в гідридоутворюючих металах, до яких відноситься і цирконій.

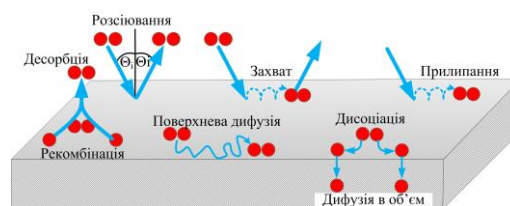


Рис. 1. Реакції на поверхні «газ / метал» [9]

В α -Zr термічна розчинність водню дуже низька, вона дорівнює ~ 6 ат. % (~ 600 ppm) при температурі евтектоїдного перетворення і зменшується з пониженням температури (рис. 2) [9]. За кімнатної температури термічна розчинність водню α -Zr не перевищує 1 ppm [12].

Кількість поглиненого водню залежить як від температури насичення, так і від розрідження, за якого відбувається насичення воднем. Зокрема у роботі [13] розглянуто зміну адсорбції водню цирконієм з

реакційного середовища в діапазоні тисків водню $2,3 \cdot 10^{-5} \dots 3,9 \cdot 10^{-2}$ Па за температури $T = 600^\circ\text{C}$. Згідно з отриманими даними збільшення розрідження водневого середовища на три порядки (з $2,3 \cdot 10^{-5}$ Па до $3,9 \cdot 10^{-2}$ Па) значно збільшується кількість водню абсорбованого цирконієм (рис. 3).

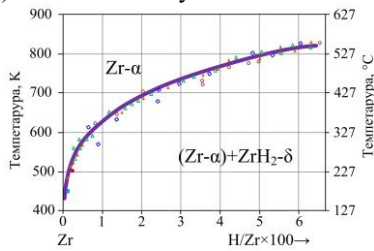


Рис. 2. Термічна розчинність водню в α -Zr [9]

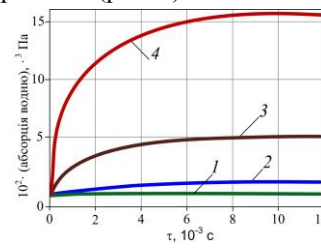


Рис. 3. Криві абсорбції водню цирконієм при $T=600^\circ\text{C}$ за різного тиску: 1 – $2,3 \cdot 10^{-5}$ Па, 2 – $2,0 \cdot 10^{-4}$ Па, 3 – $4,1 \cdot 10^{-3}$ Па, 4 – $3,9 \cdot 10^{-2}$ Па [13]

Згідно з літературними даними хімічний склад сплаву також впливає на швидкість поглинання водню. Відповідно до кінетичних кривих цирконієві сплави поглинають водень досить по-різному (рис. 4). Наприклад, термообробка при $T=320^\circ\text{C}$ сплаву Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe та Zr-1Nb у воденьвмісному газовому середовищі спричинює поглинання водню 0,42 мас.% та 0,39 мас.% відповідно. Поглинання водню сплавом Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe розпочалося лише через 11 год, досягнувши максимуму через 21 годину (рис. 4). У той же час сплав Zr-1Nb, навпаки, почав поглинати водень майже одразу; 0,3% водню він поглинув через 21 годину, а максимум досягнуто через 38 годин [14].

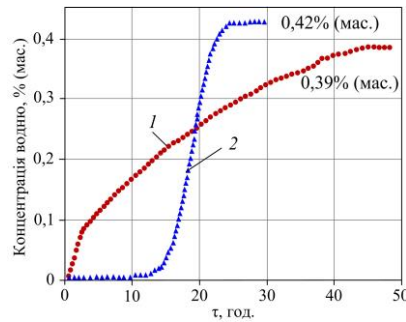


Рис. 4. Криві кінетики поглинання цирконієвих сплавів при 320°C термічно оброблених воднем за тиску 10 МПа: 1 - Zr-1%Nb, 2 - Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe [14]

Наявність водню у цирконієвих сплавах впливає на механічні властивості. Зокрема у роботі [14] наведено результати випробування на розтяг зразків зі сплаву Zr-1%Nb до та після наводнювання при 320°C протягом 48 год (вміст водню становив приблизно 0,4 мас.%). Порівнюючи результати добре видно, що спостерігається незначне підвищення міцності з відповідним зменшенням пластичності. Це зниження може бути пов'язане з поглиненим воднем та присутністю гідридів, які мають більш сильний характер впливу на втрати пластичності, ніж на міцність за розриву для сплавів Zr (рис. 5).

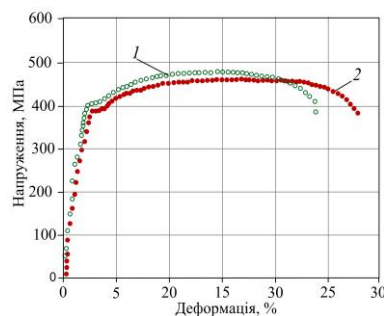


Рис. 5. Криві «напруження-деформація» сплаву Zr-1Nb до і після гідрування при 320°C протягом 48 год [14]: 1 – без водню, 2 – насичений воднем

Також у даній роботі показано відмінності на поверхні руйнування після випробувань на розтяг за кімнатної температури [14]. Зокрема, показано фрактограми відповідно насичених та ненасичених воднем зразків сплаву Zr-1%Nb (рис. 6). Отже, поверхня руйнування зразків у вихідному стані після випробувань на розтяг утворена коалесценцією мікропор. Вторинні тріщини спостерігалися в Zr-1%Nb було виявлено на зразках після наводнювання. Для наводнених зразків, (рис. 6 б) характерне пластичне руйнування і на мікрограмах також відображається наявність вторинних тріщин з квазірозщепленням. Згідно з результатами досліджень тріщина може поширюватися через інтерфейс між гідридом та матрицею, знижуючи пластичність.

Після насичення воднем подовження зменшувалося, а при фрактографічному аналізі зафіксовано вторинні тріщини. Аспект руйнування пластично-крихкий може бути пов'язаний з наявністю гідридів, які індукують значні локалізовані втрати опору, що призводить до утворення крихкої області, тоді як у ділянках, які не містять гідридів, злам залишається пластичним. Тільки більш висока концентрація гідридів могла викликати значну втрату міцності та пластичності.



Рис. 6. Поверхня руйнування сплаву Zr-1%Nb після випробувань на розтяг за кімнатної температури [14]:
а – ненасичений воднем, б – насичений воднем (стрілками позначено тріщини)

Тверді розчини водню в цирконії відносяться до фаз проникнення, відповідно атоми водню розташовуються в міжвузлях ґратки з атомів цирконію. У ГЦУ ґратках є два типи міжвузлових пустот: октаедричні і тетраедричні. За даними, представленими в роботах [15, 16] в α -Zr водень займає тільки тетраедричних пустоти.

У відповідності зі знаком теплового ефекту абсорбція водню існує двох типів, а саме: ендотермічна (з поглинанням тепла) і екзотермічна (з виділенням тепла). У металах, які поглинають водень по ендотермічній реакції з поглинанням тепла (алюміній, мідь, залізо), не утворюються гідриди. У металах, абсорбуючих водень по екзотермічній реакції (титан, цирконій, ванадій), після досягнення межі розчинності утворюються гідриди. Показано, що ентальпія розчинення водню в α -Zr $\Delta H_S \approx -58$ кДж/моль [15–17].

При охолодженні оболонок до кімнатної температури майже весь поглинутий водень виділяється у вигляді гідриду. Випадання гідридів здебільшого відбувається по межах зерен, а їх орієнтація залежить від внутрішніх напружень, текстури металу і зовнішніх впливів. Гідридні пластини можуть діяти за певних умов як тріщини, особливо при низьких температурах, що пояснюється крихкістю самих гідридів.

В результаті радіаційного зміцнення цирконієвих оболонок в гідриді зароджується тріщина, яка може поширюватися і на зміцнену матрицю. Зі зниженням температури окрихчувальна дія гідридів цирконію посилюється. Однак і при підвищених температурах окрихчувальна дія гідридів зберігається, якщо вміст водню в матеріалі перевищує межу розчинності за цієї температури.

Виявлено, що товщина гідриду, що накопичуються на зовнішній поверхні кільцевого зразка, вирізаного з цирконієвої твельної трубки відрізняється від товщини гідриду внутрішньої частини [18]. Зокрема, у роботі зазначено, що товщина гідридного шару прямо пропорційно збільшується із збільшенням концентрації водню у зразку вирізаного з тонколистового матеріалу може становити 100...170 мкм. Аналіз показав, що у внутрішній частині кільцевого зразка, вирізаного з твельної трубки міститься від 120 до 210 ppm водню. Тоді як на зовнішній частині локальна концентрація водню в гідридному шарі була в діапазоні від 1500 до 3000 ppm. Локальна концентрація водню в гідридному шарі приблизно втричі вища за усереднену концентрацію по всьому зразку.

Після перевищення вмісту водню значення межі розчинності, відбувається формування гідридів в об'ємі матеріалу. Напрямок розташування гідридів залежить від багатьох факторів: текстури матриці, наявних в матеріалі напружень, які діють в процесі формування гідридів, швидкості нагріву та охолодження тощо [19–23]. Гідриди цирконію мають розташування, зокрема: тангенціальне або радіальне (рис. 7) [19]. Як зазначають науковці [19] тангенціальні гідриди притаманні для цирконієвих трубок тангенціальні з сильною радіальною орієнтацією базових полюсів при насиченні воднем. Радіальні гідриди можна сформувати, наприклад, шляхом повторного нагрівання матеріалу під час термічного циклу [19].

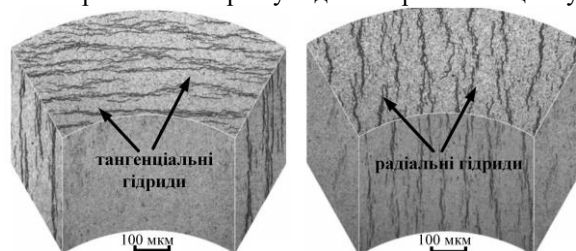


Рис. 7. Різні розташування і орієнтація гідридних виділень [19]

Гідриди знижують здатність сплаву до пластичної деформації і зменшують його тріщиностійкість. Ступінь негативного впливу гідридів на властивості сплаву визначається такими факторами як концентрація водню, температура, розміри і морфологія гідридів, їх орієнтація по відношенню до наявних напружень і рівномірність розподілу гідридів за об'єму матеріалу. Процес руйнування цирконієвого сплаву з гідридами

можна розділити на три етапи: 1 - утворення тріщин в гідридах (крихка фаза), 2 - руйнування гідридів і вихід тріщин в цирконієву матрицю, 3 - поширення тріщини в цирконієвої матриці. При низькій пластичності цирконієвої матриці найбільш ймовірно розтріскування перемичок, що призводить до злиття гідридних тріщин і макроскопічному руйнуванню сплаву. У цирконієвої матриці деформація локалізується поблизу гідридних пластин, що призводить до утворення пор, що, в свою чергу, веде до макров'язкого руйнування матеріалу [18, 19, 22, 24].

Джерелом водню, який проникає у твельні трубки також може бути окиснення металу за високотемпературної взаємодії з теплоносієм (1):



Накопичення атомарного водню можливо також у теплоносії під дією опромінення. Проте, концентрація водню, розчиненого в оболонках твєлів, зростає приблизно лінійно з приростом кисню (рис. 8) [25, 26].

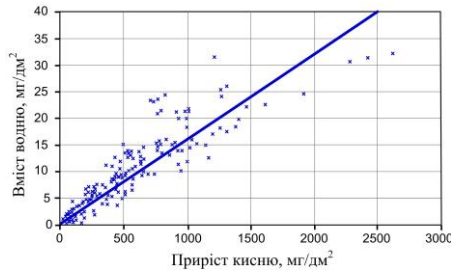


Рис. 8. Вміст водню в залежності від приросту кисню при окисненні сплаву Zircaloy-2 при температурі 310...350°C [25, 26]

Встановлено, що коефіцієнт дифузії водню прямо пропорційно залежить від температури насичення, а максимальна розчинність водню залежить від складу сплаву цирконію (рис. 9, рис. 10) [26].

Встановлено, що водень може проникати в метал через оксидну плівку, дифундує, наприклад по протяжним дефектам, таким як дислокації і межі зерен [27]. Поглинання водню металом при окисненні залежить від мікроструктури і складу оксидної плівки і металу (велику роль відіграє також наявність частинок вторинних фаз в металі) [28].

Одним з критеріїв безпечної експлуатації твєлів реакторів є обмеження на товщину оксидних плівок. Залежно від хімічного складу сплаву, термічної і термомеханічної обробки, умов експлуатації цирконієвих елементів механізми зростання оксидної плівки можуть істотно змінюватися. Відомо, що на початковій стадії рівномірної корозії відбувається утворення тонкої чорної оксидної плівки, міцно зчепленої з металом. При цьому швидкість окислення контролюється дифузійною атомів кисню через оксид, і початковий ріст оксидної плівки відбувається переважно за кубічним або параболічним законам аж до товщини близько 1,5-3 мкм. Внутрішня частина плівки є нестехіометрична, зовнішня – близька до стехіометричного складу. Така плівка є захисним бар'єром для окиснення і проникнення водню. Ця стадія зростання оксидної плівки носить назву допереломної. Однак з подальшим зростанням плівки відбувається збільшення механічних напруг на межі метал / оксид і, при певній товщині можуть утворюватися тріщини. При товщині оксиду більше 1.5-3 мкм кінетика зростання оксидної плівки різко змінюється, і перша стадія повторюється заново. Ця стадія має назву післяпереломної і характеризується наявністю великої кількості дефектів в оксидній плівці, таких як тріщини і пори [3, 9]. Як показують експерименти, тріщини розвиваються вздовж границь розділу оксид/метал [25, 29].

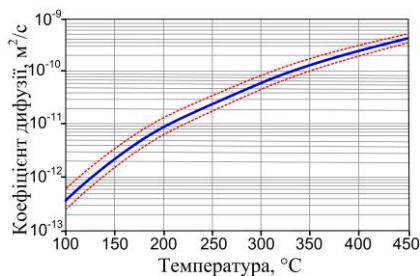


Рис. 9. Коефіцієнт дифузії водню в цирконії за різних температур [26]

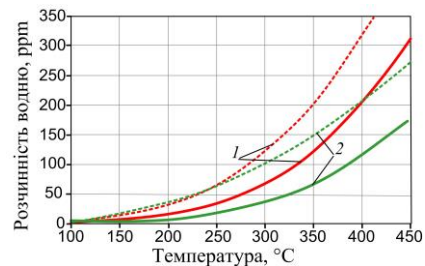


Рис. 10. Криві розчинності водню (суцільна лінія) і преципітації (пунктир) для цирконієвих сплавів: 1 – Э110 і Э-635, 2 – Zr-2,5Nb [26]

Формування тріщин забезпечує швидкий доступ окислювача до поверхні металу, що призводить до прискорення зростання оксидного. Формування захисної оксидної плівки може початися заново і процес повториться спочатку.

Авторами роботи [30] відмічено, що наявність оксидного поверхневого шару впливає на насичення воднем цирконієвих сплавів (рис. 11).

Необхідно також відмітити, що розчинність, елементів проникнення у цирконію залежить від наявних вже у металі інших елементів проникнення. Наприклад, розчинність водню в α -цирконію залежить від

розчинного кисню в матриці металу. Для оцінки розчинності водню в твердому розчині $Zr[O]$, можна використовувати потрійну діаграму «Zr–O–H» (рис. 12). За низького вмісту кисню (0...15% ат.), розчинність водню в альфа фазі збільшується, а потім, при вмісті кисню 15...28%, зменшується [31].

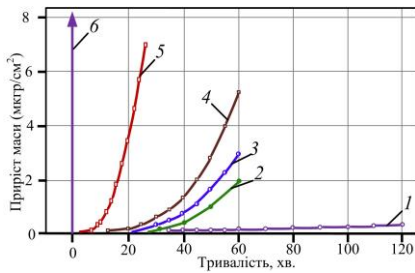


Рис. 11. Вплив оксидних шарів на наводнювання Zr, 150°C: 1 – плівка за кімнатної температури; 2 – попередній нагрів у O_2 за кімнатної температури; 3 – попередній нагрів за 150°C (товщина плівки ~63Å); 4 – попередній нагрів плівки за 250°C (товщина плівки ~500Å); 5 – попередній нагрів за 275°C (товщина плівки ~500Å); 6 – попередній нагрів, без плівки [30]

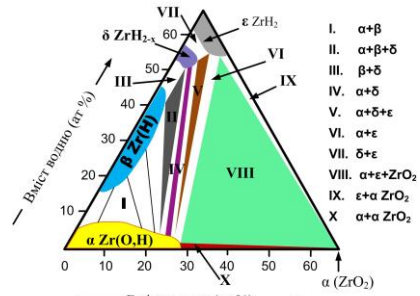


Рис. 12. Потрійна система «Zr–O–H» за температури $T = 700^\circ C$ [31]

На поверхні оболонкових труб за дії робочого середовища, в результаті реакції окислення, відбуватиметься формування шару збагаченого киснем (оксидного шару), а також в матрицю металу дифундуватиме водень (рис. 13) [32]. Враховуючи, що водень володіє дуже низькою розчинністю у цирконії (80 ppm при 300°C і 200 ppm при 400°C), то у випадку перевищення межі розчинності надлишковий водень виділяється у вигляді фази – гідриду цирконію.

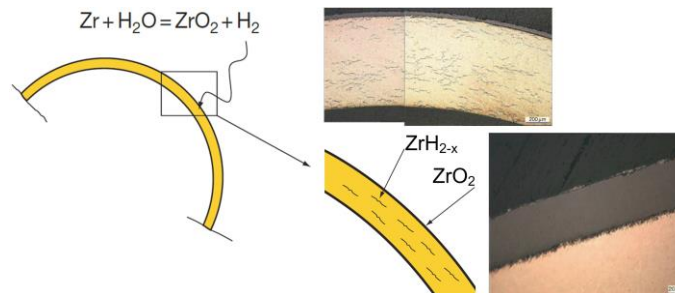


Рис. 13. Формування оксиду та гідриду цирконію на оболонці труб зі сплаву Zircaloy [32]

У науко-технічній літературі також є результати, що засвідчують зміну втомних властивостей цирконію залежно від вмісту водню. Наприклад, у роботі [34] відмічають, що із підвищенням вмісту водню (у діапазоні 0...800 мкг/г) кількість циклів до руйнування сплаву Zr-1,0Sn-0,3Nb-0,3Fe-0,1Cr за температури $T = 375^\circ C$ і амплітуди деформації $\epsilon_a = \pm 1,2\%$ зменшується на 30% (рис. 14). У той же час автори даної роботи зазначають, що за меншої деформації, а саме $\epsilon_a = \pm 0,5\%$ максимальних напружень циклу підвищуються (рис. 15). Таке підвищення максимальних руйнівних напружень циклу автори пояснюють тим, що відбувається так зване водневе розм'якшення (*hydrogen-induced softening*) завдяки певним сформованим гідридам.

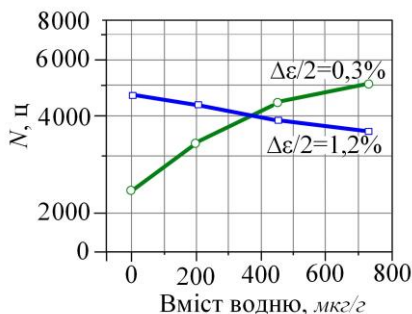


Рис. 14. Втомна довговічність сплаву Zr-1,0Sn-0,3Nb-0,3Fe-0,1Cr при $T = 375^\circ C$ за різного вмісту водню при різній амплітуді деформації ϵ_a [34]

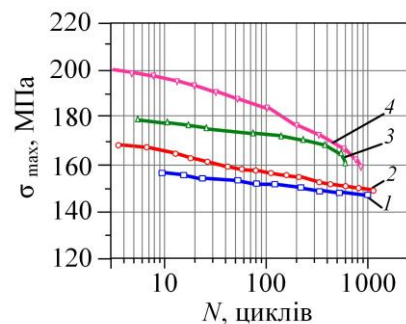


Рис. 15. Максимальні напруження циклу сплаву Zr-1,0Sn-0,3Nb-0,3Fe-0,1Cr за різного вмісту водню при $T = 375^\circ C$ при амплітуді деформації $\epsilon_a = \pm 0,5\%$: 1 – $C_H = 0$ мкг/г; деформації $\epsilon_a = \pm 0,5\%$: 2 – $C_H = 200$ мкг/г, 3 – $C_H = 450$ мкг/г, 4 – $C_H = 730$ мкг/г [34]

Величина дифузії водню у сплави цирконію залежить від багатьох факторів: температури, тиску середовища, хімічного складу сплаву, попередньої хіміко-термічної обробки. У роботі [35] показано, що

дифузія водню в цирконії також визначається наявністю в ньому кисню. Різниця не велика, хоча автор робить висновок, що кисень сприяє покращенню дифузії водню.

Також у роботі [33] показано зміну сегрегації водню у цирконії залежно від вмісту кисню (рис. 16). Відповідно до отриманих результатів автори припускають, що розширення ґратки цирконію киснем збільшує дифузію водню і поглинання. Це важливий результат, тому що область, яка розміщена безпосередньо нижче оксиду, містить розчинений кисень і тому може виступати в якості вікна для проникнення ізоотопів водню, якщо водень проникає в цю область. Ця інформація буде поєднуватися з більш прикладною роботою динамічної SIMS (вторинної електронної мас спектроскопії), щоб забезпечити емпіричну модель входу водню в трубки тиску CANDU.

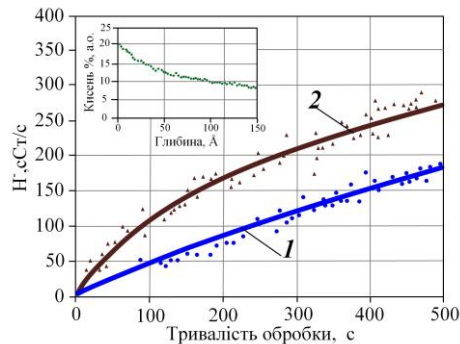


Рис. 16. Вплив кисню на сегрегацію водню у цирконії при $T = 199^{\circ}\text{C}$:
1 – у вихідному стані, 2 – після обробки у кисневмісному середовищі [33]

На думку вчених С. Lemaignan (Франція) [3] та А.Т. Motta (США), одним із негативних наслідків, до яких призводить наявність водню в Zr може бути сповільнене гідридне розтріскування. Згідно з їхніми дослідженнями гідридна фаза формується, коли локальна концентрація водню перевищує максимальну розчинність в α -Zr. Наприклад, гранична розчинність водню в α -Zr за температури $T = 300^{\circ}\text{C}$ є досить малою і становить лише 80-100 ppm. Як відзначають автори у роботі орієнтація гідридів цирконію не є однаковою по товщині ТВЕЛ'них трубках. Одним із факторів, що визначають їх розташування, є напружений стан поверхонь трубки. Вони зазначають, що на внутрішній частині трубки гідриди розташуються в основному вздовж радіальних площин, у той час як на зовнішній частині гідриди мають тенденцію до розташування в тангенціальному напрямку (рис. 17).

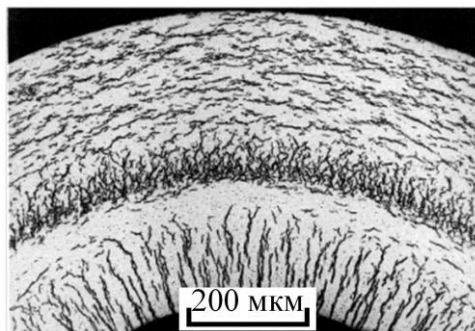


Рис. 17. Розташування гідриду цирконію по товщині цирконієвої твельної трубки [3, 33, 34]

Науковцями J. Birchley і L. Fernandez-Moguel з інституту ім. П. Шеррера (Швейцарія) [35] було встановлено деякі закономірності насичення цирконієвого сплаву Zry-4 після обробки в різних газових середовищах. Зокрема показано, що найбільший приріст маси приріст даного сплаву після обробки на повітрі, а найменший – після обробки в чистому азоті.

Також особливої уваги з практичної точки зору потребує вивчення властивостей цирконієвих сплавів за одночасної дії елементів проникнення, наприклад водню та кисню. Так, у роботі [36] експериментально встановлено, що збільшення вмісту водню за однакового вмісту кисню призводить до зниження пластичності (рис. 18).

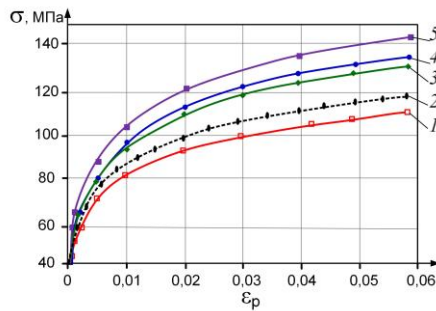


Рис. 18. Криві напруження-деформація Zr при 300°C: 1 – Zr1-0,31%O - 0,175%Н; 2 – Zr1-0,31%O - 0,119%Н; 3 – Zr2-0,65%O - 0,119%Н; 4 – Zr2-0,65%O - 0,091%Н; 5 – Zr2-0,65%O - 0,046%Н [36]

Встановлено, що при високотемпературній взаємодії цирконію з азотом та водяною парою наслідки суттєво залежать від пропорцій цих складників. Зокрема показано, що найбільший руйнівний ефект за температури 800°C матиме місце за 90%N₂ та 10%H₂O (рис. 20) [37], що корелює з приростом маси.

Висновки з даного дослідження і перспективи подальших розвідок у даному напрямі

Підсумовуючи результати досліджень, які наведені у науково-технічній літературі, за впливом вмісту водню на низку властивостей цирконієвих сплавів, можна зробити такі висновки:

- розчинення водню у цирконії з утворенням твердого розчину проникнення істотно залежить від наявних вже у металі елементів проникнення;
- досліджено, що в залежності від вмісту водню він або розчиняється або призводить до формування гідридів;
- гідриди спричиняють окрихчення металу;
- показано, що наявність оксидного шару впливає на поглинання водню металом;
- наведено відмінності розташування гідриду цирконію по товщині цирконієвої твельної трубки.

Література

1. 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 / Маркелов В.А., Новиков В.В., Никулина А.В. и др. Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы. 2006. № 2 (67). С. 63–72.
2. Влияние наводороживания на анизотропию механических свойств твельных труб из сплава Zr-1%Nb / Стоев П.И., Воеводин В.Н., Папиров И.И., Тихоновский М.А., Виноградов Д.В., Вьюгов Н.П. Вопросы атомной науки и техники. 2016. № 2(102). С. 38–45.
3. Lemaignan C. and Motta A.T. Zirconium Alloys in Nuclear Applications. Materials Science and Technology. 2006. P. 2–51.
4. Раймовский А.С., Никулина А.В., Решетников Н.Г. Циркониевые сплавы в атомной энергетике. М. : Энергоатомиздат, 1981. 232 с.
5. Влияние высокотемпературного отжига в водяном паре на структуру оболочек из сплава циркония с 1%Nb / Ищенко Н.И., Петельгузов И.А., Слабоспицкая Е.А., Василенко Р.Л. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2005. № 5 (88). С. 115–120.
6. Shmakov A., Hermann A., Steinemann M., Vlassov A., Smirnov E., Subbotin A., Bruchertseifer H. Separate determination of hydrogen in zirconium alloys and in their oxide. Rep. PSI TM-43-97-03, Switzerland, Villigen, 199.
7. Yamanaka S., Tanaka T., Miyake M. Effect of oxygen on hydrogen solubility in zirconium. J. Nucl. Mater. 1989. v. 167. p. 231–237.
8. Yamanaka S., Fujita Y., Uno M., Katsura M. J. Influence of interstitial oxygen on hydrogen solubility in metals. Alloys & Comp. 1999. v. 293–295. p. 42–51.
9. Черняева Т.П., Остапов А.В. Водород в цирконии. Часть 1. Вопросы атомной науки и техники. 2013. Т. 87. № 5. С. 16–32.
10. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения. Выпуск II. М. : Мир, 1971.
11. Дуглас Д. Металловедение циркония. Пер. с англ. Под ред. чл.-корр. АН СССР А.С. Займовского. М. : Атомиздат, 1975. 360 с.
12. Aladjem A. Zirconium-Hydrogen. Solid State Phenomena. 1996 Vols. 49-50. P. 281–330. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.49-50.281>.
13. Naito S. Kinetics of hydrogen absorption by α -zirconium. The Journal of Chemical Physics. 1983. 79(6). P. 3113–3120.
14. Oliveira L. M. de, Silva R. V. da, Santos D. S. dos, & Ribeiro R. M. Hydrogen Kinetics and Hydride Formation Effect on Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe. Alloys for Nuclear Application. Materials Research. 2017. Vol. 20, suppl. 2. P. 786–791.

15. 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
16. 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.
17. Колачев Б.А. Водородная хрупкость цветных металлов. М. : Металлургия, 1985. 216 с.
18. Fumihisa Nagase and Toyoshi Fuketa Investigation of hydride rim effect on failure of Zircaloy-4 cladding with tube burst test *Journal of nuclear science and technology*, January 2005. Vol. 42, № 1, p. 58-65.
19. Hydride formation zirconium alloys Nimishkavi Anantha Phana. A thesis submitted to McGill University in partial fulfillment of the requirements of the degree of doctor of philosophy. Kiran, Kumar, 2011. 236 P.
20. 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. T. 431, № 1. P. 155-161.
21. 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. C. 58-65.
22. Кудияров В.Н. Закономерности формирования гидридного обода в оболочечных трубах из циркониевого сплава Э110 при газофазном наводороживании. Диссертация на соискание степени кандидата технических наук за специальностью 01.04.07 – физика конденсированного состояния. Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, 2017. 118 с.
23. 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.
24. Калин 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.
25. Kammenzind B.F., Franklin D.G., Peters H.R., Duffin W.J. Hydrogen pickup and redistribution in alpha-annealed Zircaloy-4. *Zirconium in the Nuclear Industry: 11th International Symposium*, 1996. ASTM STP 1295: pp. 338-370.
26. Колесник М.Ю. Моделирование процессов перелома кинетики окисление и переориентации гидридов в циркониевых оболочках твэлов. Диссертация на соискание степени канд. техн. наук за специальностью 05.14.03 – ядерные энергетические установки, включая проектирование, эксплуатацию и вывод из эксплуатации. Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований. Москва, Троицк, 2018. С. 26-27.
27. Smith T. Kinetics and mechanism of Hydrogen permeation of oxide films on zirconium. *Journal of Nuclear Materials*. 1966. Vol. 18. P. 323-336.
28. Cox Y.-M. Wong A hydrogen uptake micro-mechanism for Zr alloys. *Journal of Nuclear Materials*. 1999. Vol. 270. P. 134-146.
29. Кинетика поглощения водорода в твэльных оболочках из сплава Zr-1%Nb / 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. Вопросы атомной науки и техники. 2009. Т. 93, № 2. С. 90–94.
30. Rudling P. Zr alloy corrosion hydrogen pickup. *ANT International*, Molnlycke, Sweden, 2013, P. 96.
31. Anghel C. Modified oxygen and hydrogen transport in Zr-based oxides. *Doctoral Thesis Division of Corrosion Science Department of Materials Science and Engineering Royal Institute of Technology*. Stockholm, Sweden, 2006. 256 p.
32. Allen T.R., Konings R.J.M., and Motta A.T. Corrosion of Zirconium Alloys. In: Konings R.J.M., (ed.) *Comprehensive Nuclear Materials*. 2012. vol. 5. P. 49-68.
33. Zhou Jun, Li Zhongkui, Zhang Jianjun, Tian Feng. Effect of hydrogen content on low-cycle fatigue behavior of Zr-Sn-Nb aLloy. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, 41(9): 1531-1534.
34. Tapping R. L., Chan P. K., Norton P. R., & Zhang C.-S. SIMS studies of the corrosion of zirconium. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*. 1995. 146-147. P. 75–89.
35. Manfred P. Puls The Effect of Hydrogen and Hydrides on the Integrity of Zirconium Alloy Components. *Springer London Heidelberg New York Dordrecht .Springer-Verlag London* 2012. 475 p.
36. Birchley Jonathan, Leticia Fernandez-Moguel. Simulation of air oxidation during a reactor accident sequence: Part 1 – Phenomenology and model development. *Annals of Nuclear Energy* 40 (2012) 163–170.
37. Gulbransen E. A., & Andrew K. F. Mechanism of the Reaction of Hydrogen with Zirconium. *Journal of The Electrochemical Society*. 1954. 101(7), P. 348.
38. Steinbrueck M., da Silva F.O., Grosse M. Oxidation of Zircaloy-4 in steam-nitrogen mixtures at 600–1200°C. *Journal of Nuclear Materials* (2017).

References

1. Costoyanie razrabotki i osvoeniya cirkonievyyh splavov dlya tvelov i TVS aktivnykh zon yadernykh vodoohlazhdaemykh reaktorov v obespechenii perspektivnykh toplivnykh ciklov i konkurentosposobnosti na mirovom rynke / Markelov V.A., Novikov V.V., Nikulina A.V. i dr. Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Ser. Materialovedenie i novye materialy. 2006. № 2 (67). S. 63–72.
2. Vliyaniye navodorozhivaniya na anizotropiyu mekhanicheskikh svoystv tvelnnykh trub iz splava Zr-1%Nb / Stoev P.I., Voevodin V.N., Papirov I.I., Tihonovskiy M.A., Vinogradov D.V., Vyugov N.P. Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. 2016. № 2(102). S. 38–45.
3. Lemaignan C. and Motta A.T. Zirconium Alloys in Nuclear Applications. Materials Science and Technology. 2006. P. 2–51.
4. Pajmovskiy A.S., Nikulina A.V., Reshetnikov N.G. Cirkonievyye splavy v atomnoy energetike. M. : Energoatomizdat, 1981. 232 c
5. Vliyaniye vysokotemperaturnogo otzhiga v vodyanom pare na strukturu obolochek iz splava cirkoniya s 1%Nb / Ishenko N.I., Petelguzov I.A., Slabospickaya E.A., Vasilenko R.L. Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya: Fizika radiacionnykh povrezhdeniy i radiacionnoe materialovedenie. 2005. № 5 (88). S. 115–120.
6. Shmakov A., Hermann A., Steinemann M., Vlassov A., Smirnov E., Subbotin A., Bruchertsseifer H. Separate determination of hydrogen in zirconium alloys and in their oxide. Rep. PSI TM-43-97-03, Switzerland, Villigen, 199.
7. Yamanaka S., Tanaka T., Miyake M. Effect of oxygen on hydrogen solubility in zirconium. J. Nucl. Mater. 1989. v. 167. p. 231–237.
8. Yamanaka S., Fujita Y., Uno M., Katsura M. J. Influence of interstitial oxygen on hydrogen solubility in metals. Alloys & Comp. 1999. v. 293–295. p. 42–51.
9. Chernyaeva T.P., Ostapov A.V. Vodorod v cirkonii. Chast 1. Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. 2013. T. 87. № 5. S. 16–32.
10. Goldshmidt X. Dzh. Splavy vnedreniya. Vypusk II. M. : Mir, 1971.
11. Douglas D. Metallovedenie cirkoniya. Per. s angl. Pod red. chl.-korr. AN SSSR A.S. Zajmovskogo. M. : Atomizdat, 1975. 360 s.
12. Aladjem A. Zirconium-Hydrogen. Solid State Phenomena. 1996 Vols. 49-50. P. 281–330. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.49-50.281>.
13. Naito S. Kinetics of hydrogen absorption by a-zirconium. The Journal of Chemical Physics. 1983. 79(6). P. 3113–3120.
14. Oliveira L. M. de, Silva R. V. da, Santos D. S. dos, & Ribeiro R. M. Hydrogen Kinetics and Hydride Formation Effect on Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe. Alloys for Nuclear Application. Materials Research. 2017. Vol. 20, suppl. 2. P. 786–791.
15. Khoda-Bakhsh R., Ross D.K. Determination of the hydrogen site occupation in the a phase of zirconium hydride and in the a and b phases of titanium hydride by inelastic neutron scattering. Journal of Physics F: Metal Physics. 1982. Vol. 12, № 1. P. 15–24
16. 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.
17. Kolachev B.A. Vodorodnaya hrupkost cvetnykh metallov. M. : Metallurgiya, 1985. 216 s.
18. Fumihisa Nagase and Toyoshi Fuketa Investigation of hydride rim effect on failure of Zircaloy-4 cladding with tube burst test Journal of nuclear science and technology, January 2005. Vol. 42, № 1, p. 58-65.
19. Hydride formation zirconium alloys Nimishkavi Anantha Phana. A thesis submitted to McGill University in partial fulfillment of the requirements of the degree of doctor of philosophy. Kiran, Kumar, 2011. 236 p.
20. 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. T. 431, № 1. R. 155-161.
21. 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. S. 58-65.
22. Kudiyarov V.N. Zakonomernosti formirovaniya gidridnogo oboda v obolocheknykh trubakh iz cirkonievogo splava E110 pri gazofaznom navodorozhivani. Dissertatsiya na soiskanie stepeni kandidata tekhnicheskikh nauk za specialnostyu 01.04.07 – fizika kondensirovannogo sostoyaniya. Federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya «Natsionalnyy issledovatel'skiy Tomskiy politekhnicheskij universitet», Tomsk, 2017. 118 s.
23. 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.
24. Kalin B.A., Shmakov A.A. Povedenie vodoroda v reaktornykh splavakh cirkoniya. Materialy Vtorogo mezhdunarodnogo seminar. Vzaimodeystvie izotopov vodoroda s konstrukcionnymi materialami, g. Sarov, aprel 2004 g.
25. Kammenzind B.F., Franklin D.G., Peters H.R., Duffin W.J. Hydrogen pickup and redistribution in alpha-annealed Zircaloy-4. Zirconium in the Nuclear Industry: 11th International Symposium, 1996. ASTM STP 1295: pp. 338-370.
26. Kolesnik M.Yu. Modelirovaniye processov pereloma kinetiki oksileniya i pereorientatsii gidridov v cirkonievyykh obolochkakh tvelov. Dissertatsiya na soiskanie stepeni kand. tehn. nauk za specialnostyu 05.14.03 – yadernyye energeticheskiye ustanovki, vklyuchaya proektirovaniye, ekspluatatsiyu i vyvod iz ekspluatatsii. Troickiy institut innovatsionnykh i termoyadernykh issledovaniy. Moskva, Troick, 2018. S. 26-27.
27. Smith T. Kinetics and mechanism of Hydrogen permeation of oxide films on zirconium. Journal of Nuclear Materials. 1966. Vol. 18. P. 323-336.
28. Cox Y.-M. Wong A hydrogen uptake micro-mechanism for Zr alloys. Journal of Nuclear Materials. 1999. Vol. 270. P. 134-146.
29. Kinetika poglosheniya vodoroda v tvelnnykh obolochkakh iz splava Zr-1%Nb / Glazunov G.P., Azhazha V.M., Andreev A.A., Baron D.I., Bondarenko M.N., Kitaevskiy K.M., Konotopskiy A.L., Neklyudov I.M., Svinarenko A.P., Stolbovoy V.A. Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. 2009. T. 93, № 2. S. 90–94.
30. Rudling P. Zr alloy corrosion hydrogen pickup. ANT International, Molnlycke, Sweden, 2013, P. 96.
31. Anghel C. Modified oxygen and hydrogen transport in Zr-based oxides. Doctoral Thesis Division of Corrosion Science Department of Materials Science and Engineering Royal Institute of Technology. Stockholm, Sweden, 2006. 256 p.
32. Allen T.R., Konings R.J.M., and Motta A.T. Corrosion of Zirconium Alloys. In: Konings R.J.M., (ed.) Comprehensive Nuclear Materials. 2012. vol. 5. P. 49-68.
33. Zhou Jun, Li Zhongkui, Zhang Jianjun, Tian Feng. Effect of hydrogen content on low-cycle fatigue behavior of Zr-Sn-Nb aLloy. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(9): 1531-1534.
34. Tapping R. L., Chan P. K., Norton P. R., & Zhang C.-S. SIMS studies of the corrosion of zirconium. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes. 1995. 146-147. P. 75–89.
35. Manfred P. Puls The Effect of Hydrogen and Hydrides on the Integrity of Zirconium Alloy Components. Springer London Heidelberg New York Dordrecht .Springer-Verlag London 2012. 475 p.
36. Virchley Jonathan, Leticia Fernandez-Moguel. Simulation of air oxidation during a reactor accident sequence: Part 1 – Phenomenology and model development. Annals of Nuclear Energy 40 (2012) 163–170.
37. Gulbransen E. A., & Andrew K. F. Mechanism of the Reaction of Hydrogen with Zirconium. Journal of The Electrochemical Society. 1954. 101(7), P. 348.
38. Steinbrueck M., da Silva F.O., Grosse M. Oxidation of Zircaloy-4 in steam-nitrogen mixtures at 600–1200°C. Journal of Nuclear Materials (2017). Рецензія/Peer review : 07.03.2022 p. Надрукована/Printed :07.05.2022 p.