

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ФИЗИКА
ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ

УДК 621.039.53

ПРЕДЕЛЫ РАСТВОРИМОСТИ ВОДОРОДА
В ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВАХ Э110ОПТ И Э635

© 2023 г. А. А. Плясов^{а, *}, А. В. Федотов^а, Н. С. Сабуров^а, Е. Н. Михеев^а,
А. В. Тенишев^б, М. Г. Исаенкова^б, В. В. Михальчик^б

^аВысокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
им. академика А.А. Бочвара (АО "ВНИИНМ"), Москва, 123060 Россия

^бНациональный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Москва, 115409 Россия

*E-mail: alex_plyasov@mail.ru

Поступила в редакцию 08.09.2022 г.

После доработки 27.09.2022 г.

Принята к публикации 27.09.2022 г.

В работе представлены результаты определения пределов растворимости водорода при растворении (TSSD) и при выделении (TSSP) в необлученных циркониевых сплавах Э110опт на основе губчатого циркония и Э635 на основе электролитического циркония. Измерения проводились с помощью методов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и горячей вакуумной экстракции (LECO). Показано, что в пределах погрешности TSSD и TSSP в сплавах Э110опт и Э635 совпадают, т.е., технология получения циркония не влияет на пределы растворимости водорода. Проведено сравнение полученных величин TSSD с данными для других циркониевых сплавов. Показано, что в пределах погрешности проведенного в настоящей работе эксперимента TSSD в циркониевых сплавах Циркалой-2, Циркалой-4, Zr-1%Nb, M5, ZIRLO, Э110опт и Э635 совпадают. Получены аппроксимационные зависимости от температуры пределов растворимости TSSD и TSSP для сплавов Э635 и Э110опт, необходимые для расчетного обоснования циркониевых комплектующих ТВС.

Ключевые слова: предел растворимости, водород, фазовая диаграмма, циркониевые сплавы, Э110опт, Э635, фазовый переход, гидрид циркония, дифференциальная сканирующая калориметрия

DOI: 10.56304/S2079562922030368

ВВЕДЕНИЕ

Накопление водорода в циркониевых элементах ТВС в ходе эксплуатации в реакторе, сопровождающее их коррозию в среде теплоносителя, приводит к образованию в материале оболочек, направляющих каналов и т.д. гидридов циркония. Механические свойства гидридов существенно отличаются от механических свойств матрицы [1], поэтому прочность и пластичность материала с гидридами может сильно отличаться от соответствующих параметров материала без гидридов. Кроме того, при определенных условиях могут проявляться эффекты нехарактерные для этого же материала в отсутствие водорода, такие как: снижение пластичности вследствие наличия радиально-ориентированных гидридов, переориентация гидридов, замедленное гидридное растрескивание и др. [1, 2].

Гидриды циркония выделяются в материале при превышении концентрацией водорода предела растворимости при соответствующей температуре. Это может происходить либо при наводороживании (увеличении концентрации водорода),

либо при снижении температуры. В последнем случае часть водорода, находящегося в твердом растворе при повышенной температуре, выделяется при охлаждении в виде гидридов циркония. В соответствии с фазовой диаграммой цирконий-водород [3], в диапазоне температур от комнатной до 400°C состав гидрида циркония лежит в интервале примерно от $ZrH_{1,66}$ до $ZrH_{1,5}$. Т.е. при снижении температуры, например, при расхолаживании реактора, содержание водорода в существовавших гидридах увеличивается и выделяются новые гидриды.

Концентрация водорода, достигаемая в оболочках и направляющих каналах (НК) за все время эксплуатации в реакторе, обычно не превышает ~600 ppm для циркониевых сплавов типа Zircaloy-4 ~350 ppm для сплава Э635 и ~100 ppm для сплавов типа Э110, M5. Таким образом, доля водорода в гидридах при определенной температуре материала определяется левой частью фазовой диаграммы, соответствующей малым концентрациям водорода.

Большинство экспериментов по измерению пределов растворимости в этой части фазовой диаграммы [4, 5] показало, что линия, разграничивающая области фаз твердого раствора и твердого раствора с гидридами, имеет температурный гистерезис. Так если образец из циркониевого сплава с гидридами нагревать, то при некоторой температуре произойдет полное растворение гидридов, если затем этот образец охлаждать, выделение гидридов начнется при другой – меньшей температуре. Таким образом, для каждой температуры есть два предела растворимости TSSD – предел растворимости при растворении и TSSP – предел растворимости при выделении.

Как оказалось, измеряемое значение TSSP сильно зависит от ряда факторов. Например, в [6], показано, что если при максимальной температуре есть не растворившиеся гидриды, при охлаждении выделение водорода из твердого раствора начинается при большей температуре, чем в случае полного растворения водорода при максимальной температуре. В [6] для этого предела растворимости было введено специальное обозначение TSSP2.

На самом деле, как показали недавние работы [7–9], TSSD – это реальная граница фаз, а наличие второй линии – “сдвинутого” значения TSSP связано с кинетическими эффектами, проявляющимися при выделении гидридов из твердого раствора. При скоростях нагрева-охлаждения, применяемых при измерении фазовых диаграмм (от ~ 0.5 до $\sim 20\text{--}30^\circ\text{C}/\text{мин}$), действительно наблюдается отчетливо различимый гистерезис с разницей температур TSSD и TSSP $\sim 50\text{--}70^\circ\text{C}$, поскольку в этом случае характер процесса определяется образованием новой фазы (гидрида циркония), а диффузионные потоки водорода на масштабах порядка расстояния между макро-гидридами не успевают внести свой вклад. С уменьшением скорости изменения температуры кроме непосредственно выделения гидридов успевают происходить процессы роста уже существующих гидридов и эволюция распределения гидридов по размерам, что влияет на наблюдаемое значение TSSP. При еще более низких скоростях охлаждения, например, при выдержке при постоянной повышенной температуре в течение нескольких часов, наблюдается выделение гидридов до уровня концентраций водорода в растворе, соответствующих линии TSSD [7, 9]. Следовательно, для очень медленных процессов введение параметра TSSP теряет смысл. К настоящему времени вопросы, связанные с кинетикой выделения гидридной фазы, не являются в достаточной степени изученными, опубликованы, только несколько серьезных работ [7–9].

Тем не менее, поскольку основная часть лабораторных экспериментов с образцами из наводороженных циркониевых сплавов проводится в

диапазоне скоростей нагрева-охлаждения от ~ 0.1 до $\sim 10\text{--}20^\circ\text{C}/\text{мин}$, и в этом же диапазоне лежат скорости нагрева и расхолаживания ТВС при штатной работе в реакторе, знание зависимостей от температуры величин TSSD и TSSP для конкретных конструкционных сплавов является актуальным.

Принято считать, что предел растворимости водорода при растворении (TSSD) одинаков для всех циркониевых сплавов. Поэтому при проведении экспериментов с наводороженными образцами, либо при проведении расчетов в обосновании характеристик материала, например, при эксплуатации в реакторе или хранении ОТВС, используется единая зависимость TSSD для всех циркониевых сплавов. Чаще всего, применяются зависимости из [4, 10, 11].

В [12] проведен подробный анализ опубликованных к настоящему времени экспериментальных результатов по пределам растворимости водорода в различных циркониевых сплавах. Показано, что экспериментальные данные для TSSD, полученные разными методами, имеют довольно существенный разброс. Поэтому при построении аппроксимационных зависимостей пределов растворимости от температуры, которые впоследствии будут применяться для обоснования материала при эксплуатации или для определения параметров лабораторных экспериментов, следует ориентироваться на результаты, полученные одним методом (по возможности наиболее точным, достаточно разработанным). Среди таких методов выделяются дифференциальная сканирующая калориметрия и метод рентгеновской дифракции с использованием излучения от синхротрона.

Как показано в [12] экспериментов по определению пределов растворимости водорода в циркониевых сплавах отечественного производства до настоящего времени проводилось мало: для отдельных сплавов есть данные, не покрывающие весь эксплуатационный диапазон температур и концентраций водорода.

В данной работе представлены результаты проведенных впервые экспериментов по определению пределов растворимости водорода в российских циркониевых сплавах Э110опт и Э635 методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Измерения выполнены независимо в лабораториях теплофизики АО “ВНИИНМ” и НИЯУ “МИФИ”. В первой лаборатории изучался сплав Э110опт, а во второй – оба сплава. Проведен сравнительный и обобщающий анализ полученных данных, построен участок фазовой диаграммы цирконий-водород для сплавов Э110опт и Э635, определены коэффициенты соответствующих аппроксимационных зависимостей. Выполнено сравнение полученных зависимостей с результатами для других циркониевых сплавов.

1. ПАРАМЕТРЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

1.1. Материалы

Исходные патрубки длиной (35 ± 1) мм были отрезаны от штатных труб оболочек твэлов диаметром $\varnothing 9.1 \times 7.93$ мм из сплава Э110опт (на основе губчатого циркония) в полностью рекристаллизованном состоянии и штатных труб направляющих каналов (НК) диаметром $\varnothing 12.6 \times 10.9$ мм из сплава Э635 (на основе электролитического циркония) в частично-рекристаллизованном состоянии.

Каждый патрубок был подвергнут процедуре наводороживания из газовой фазы при фиксированной температуре в диапазоне $400\text{--}550^\circ\text{C}$ в зависимости от расчетной концентрации водорода. В процессе насыщения поглощенное количество водорода контролировалось по его давлению в установке. Для проверки качества наводороживания от каждого патрубка были отрезаны по одному кольцу толщиной 2 мм с каждой стороны и измерены фактически достигнутые концентрации водорода.

Поскольку ДСК измерения проводились независимо в двух лабораториях (АО «ВНИИНМ» и НИЯУ «МИФИ»), было использовано два разных подхода к выбору оптимальной формы и размера образцов. Образцы для ДСК применявшиеся в лаборатории АО «ВНИИНМ» были вырезаны из патрубков из сплава Э110опт после их разрезки и выпрямления. Образцы имели форму плоских дисков диаметром 5.6 мм и толщиной 0.59 мм. В ходе проведения отработки процедуры ДСК измерений применялись как одинарные образцы (1 диск), так и составные — до 3 дисков. Показано, что оптимальной является конфигурация — 1 диск. В лаборатории НИЯУ «МИФИ» тестировались варианты с образцами из сплавов Э110опт и Э635 в виде одинарных и двойных распрямленных и не распрямленных сегментов трубы. В качестве оптимальной конфигурации был выбран не разогнутый сегмент трубы, с характерными размерами $4.00 \times 4.00 \times 1.13$ мм для образцов из сплава Э635 и $4.00 \times 4.00 \times 0.99$ мм для образцов из сплава Э110опт.

1.2. ДСК

В АО «ВНИИНМ» измерения проводились на калориметре Netzsch STA 449 F1 Jupiter. Образцы, помещенные в платиновые тигли с крышками и корундовыми вставками проходили термостабилизацию в течение 20 минут при температуре 40°C , нагревались от 40 до 600°C , выдерживались 5 мин при максимальной температуре и охлаждались до 150°C в потоке Ag 50 мл/мин. Тестировались две скорости нагрева-охлаждения 5 и $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. В итоге для обеспечения достаточной чувствительности и точности измерения температуры перехода была выбрана скорость $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

В НИЯУ «МИФИ» использовался калориметр Netzsch DSC 404 F1. Образцы помещались в платиновые тигли с крышками и дополнительными вставками из Y_2O_3 . ДСК измерения проводились в потоке Ag с расходом 70 мл/мин. Использовался следующий сценарий изменения температуры: термостабилизация образца при 50°C в течение 15 мин, нагрев со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры 580°C , выдержка 10 мин, охлаждение со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры 100°C , выдержка 10 мин, нагрев со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры 580°C , выдержка 10 мин, охлаждение со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры 100°C . Перед проведением ДСК образцов из циркониевых сплавов дважды был выполнен эксперимент со стандартным образцом из Al_2O_3 (диск массой 111.63 мг, высотой 1 мм, диаметром 6 мм). Результаты показали, что ДСК-сигнал стандартного образца хорошо воспроизводится — различия в сигналах для первого и второго измерений не превышают 1% .

В обеих лабораториях калибровка прибора по температуре и чувствительности проводилась на стандартных образцах (In, Sn, Bi, Zn и Al) в соответствии с ASTM E1363-13 [13]. Процедура калибровки состояла из трех последовательных нагревов и охлаждений образцов из стандартных веществ с измерением температур, соответствующих их плавлению и кристаллизации. Для расчета температур плавления использовались усредненные данные второго и третьего нагревов.

Также в обеих лабораториях для определения точки фазового перехода применялась методика, обоснованная в [14]: измерялась температура максимального наклона кривой ДСК (MST), с помощью встроенного программного обеспечения калориметра. Приборная погрешность измерения температуры составляет 0.6% , что для диапазона температур $200\text{--}550^\circ\text{C}$ соответствует абсолютной погрешности $3\text{--}5^\circ\text{C}$.

1.3. Определение концентрации водорода

Предполагая недостаточную степень однородности наводороживания исходных патрубков, после проведения ДСК в каждом образце из каждого сплава были определены концентрации водорода методом высокотемпературной вакуумной экстракции на установке ТСН-600 LECO. Для калибровки анализатора использовались стандартные образцы с концентрациями водорода 26 , 155 и 207 wrpm с погрешностями (1σ): 2.4 и 5 wrpm, соответственно. По этим данным оценена погрешность измерения концентрации водорода C для исследованных образцов при доверительной вероятности $P = 0.95$: 15% при $C < 100$ wrpm и 5% при $C > 100$ wrpm.

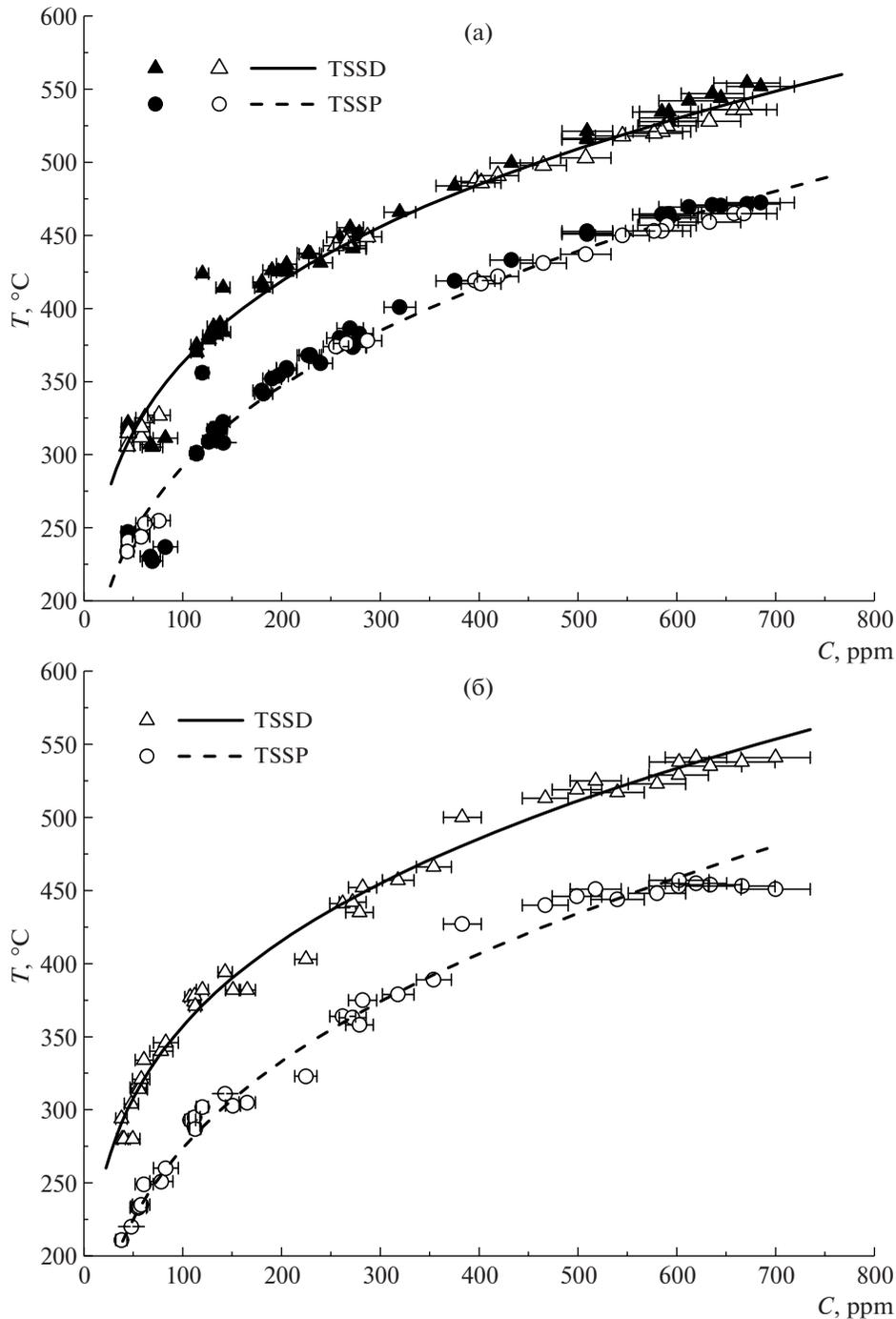


Рис. 1. Пределы растворимости водорода TSSD и TSSP: (а) сплав Э110опт, (б) сплав Э635 (черные точки – АО “ВНИИНМ”, белые точки – НИЯУ “МИФИ”, линии – аппроксимация).

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены полученные в настоящей работе зависимости пределов растворимости водорода при растворении $C_{TSSD}(T)$ и при выделении гидридов $C_{TSSP}(T)$ от температуры для сплавов Э110опт и Э635 в диапазоне концентраций водорода до 700 ppm.

Из рис. 1 следует, что, во-первых, результаты ДСК, полученные в разных лабораториях на разных сериях образцов, совпадают в пределах погрешности. Во-вторых, отчетливо наблюдается гистерезис растворимости. В-третьих, проведенные эксперименты выполнены с достаточной точностью. Наконец, в пределах погрешности не представляется возможным разрешить различие в

Таблица 1. Коэффициенты b и k для зависимости (2) в сплаве Э110опт, полученные при отличающихся в два раза скоростях нагрева–охлаждения

Предел	Лаборатория	k, K	b
TSSD	АО “ВНИИНМ”	2.16 ± 0.14	5.4 ± 0.2
	НИЯУ “МИФИ”	2.38 ± 0.09	5.75 ± 0.11
TSSP	АО “ВНИИНМ”	1.74 ± 0.14	5.1 ± 0.2
	НИЯУ “МИФИ”	1.89 ± 0.08	5.36 ± 0.12

Таблица 2. Рассчитанные коэффициенты для зависимостей (1) и (2)

Предел	k	b	A, ppm	$D, \text{кДж/моль}$
<u>Сплав Э110опт</u>				
TSSD	2.32 ± 0.10	5.66 ± 0.14	$4.57 \cdot 10^5$	44.4 ± 1.9
TSSP	1.85 ± 0.09	5.29 ± 0.13	$1.95 \cdot 10^5$	35.4 ± 1.7
<u>Сплав Э635</u>				
TSSD	2.24 ± 0.11	5.56 ± 0.16	$3.63 \cdot 10^5$	2.9 ± 2.1
TSSP	1.68 ± 0.10	5.08 ± 0.16	$1.20 \cdot 10^5$	32.1 ± 1.9

результатах, полученных при отличающихся скоростях нагрева–охлаждения (рис. 1а). Количественно этот результат будет подтвержден ниже.

Все имеющиеся литературные данные для эмпирических зависимостей пределов растворимости водорода в циркониевых сплавах от температуры (например, [4, 5, 10, 12]), обычно записываются в виде:

$$C = A \exp\left(-\frac{D}{RT}\right), \quad (1)$$

либо в виде, так называемой, зависимости Аррениуса:

$$\lg(C) = b - k \frac{1000}{T}, \quad (2)$$

где C – концентрация водорода, ppm; A , D , b и k – константы; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К. Константы в формулах (1) и (2) связаны соотношениями: $b = \lg A$ и $k = (D/R) \lg e / 1000$.

Для построения аппроксимационных зависимостей пределов растворимости водорода от температуры следует учесть, что: а) согласно (2), зависимость $\lg(C)$ от $1000/T$ – линейная, б) относительная погрешность измерения температуры не превышает 0.6%, т.е., мала, в) погрешности измерения концентрация водорода 5% и более. В таких условиях можно применить метод наименьших квадратов с весами.

На рис. 2 представлены полученные зависимости Аррениуса для пределов растворимости водорода в сплавах Э110опт и Э635, а также экспериментальные точки.

Для выявления вклада скорости нагрева–охлаждения при определении пределов растворимости проведено вычисление коэффициентов зависимостей $\lg(C)$ от $1000/T$ (величин b и k) для сплава Э110опт по результатам, полученным в двух разных лабораториях при отличающихся в два раза скоростях (10 и 20°С/мин). Результаты расчетов для доверительной вероятности $P = 0.95$ приведены в табл. 1. Видно, что полученные значения совпадают в пределах погрешности, за исключением коэффициента b для предела TSSD. Следовательно, при имеющемся уровне погрешности эти данные невозможно достоверно отличить друг от друга.

Поэтому далее все экспериментальные результаты для сплава Э110опт, полученные в обеих лабораториях, были использованы для построения единой аппроксимационной зависимости Аррениуса для сплава Э110опт.

В табл. 2 приведены рассчитанные коэффициенты для зависимостей пределов растворимости водорода от температуры в сплавах Э110опт и Э635 для формул вида (1) и (2). Из приведенных данных для коэффициентов b и k непосредственно следует, что в пределах погрешностей полученные зависимости для сплавов Э110опт и Э635 совпадают. Большее отличие средних значений коэффициентов для зависимости $C_{TSSP}(T)$, скорее всего, связано с тем, что значения этой величины зависят от особенностей кинетики процесса, а ряд данных (для сплава Э110опт) был получен с отличающимися скоростями нагрева–охлаждения.

На рис. 3 для сравнения представлены аппроксимационные кривые $C_{TSSD}(T)$ и $C_{TSSP}(T)$ для сплавов Э110опт и Э635 в виде (1) с параметрами, при-

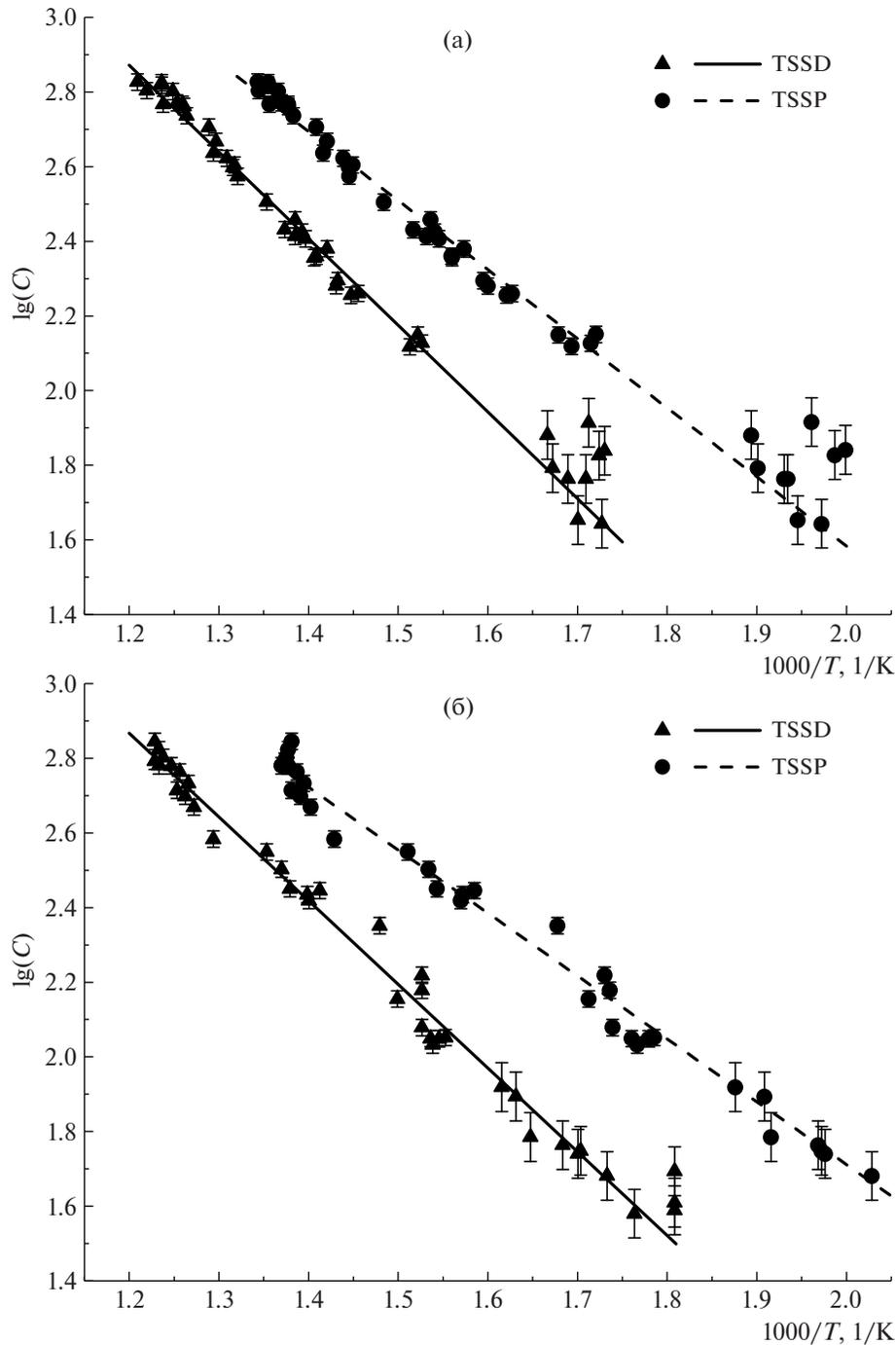


Рис. 2. Пределы растворимости водорода TSSD и TSSP (зависимости Аррениуса): (а) сплав Э110опт, (б) сплав Э635.

веденными в табл. 2 (чтобы не загромождать рисунок, погрешности приведены только у отдельных точек кривых для сплава Э110опт, для сплава Э635 погрешности концентрации водорода имеют те же значения). Видно, что в пределах погрешности полученные зависимости совпадают.

Сравним полученные результаты с опубликованными данными по циркониевым сплавам за-

рубежного производства, поскольку как указано в [12] для сплавов Э110опт и Э635 в данный момент нет экспериментальных результатов подходящих для сравнения. Однако, сначала обсудим, какие из имеющихся данных следует использовать, чтобы сравнение имело смысл.

Во-первых, наибольшее число опубликованных данных по растворимости водорода в различ-

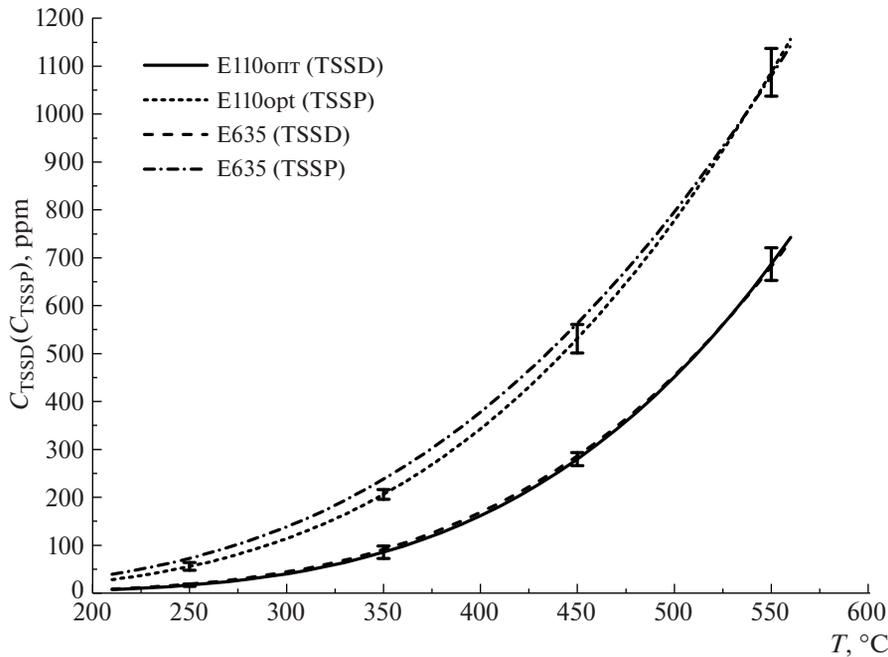


Рис. 3. Пределы растворимости водорода для сплавов Э110опт и Э635 (аппроксимационные зависимости).

ных циркониевых сплавах относится к пределу растворимости при растворении, т.е. TSSD. Результаты для TSSP редки и, как показано в [7–9], очень чувствительны к кинетике процесса, поэтому для обоснованного сравнения с ними необходимо, чтобы эксперименты проводились в полностью идентичных условиях, включая одинаковые скорости нагрева-охлаждения и одинаковые максимальные температуры нагрева, а эти условия объективно различны в разных экспериментах. Таким образом, будем сравнивать только результаты для TSSD.

Во-вторых, при сравнении следует использовать данные, полученные с тем же (либо более высоким) уровнем точности. Пределы растворимости, полученные менее точными методами (с большей погрешностью) и, методами с возможными систематическими ошибками в таком анализе следует исключить, поскольку, как показано в [12], в этом случае погрешность аппроксимационных зависимостей будет настолько высока, что превысит расстояние между кривыми TSSD и TSSP. Таким образом, будем сравнивать только результаты полученные методами ДСК и рентгеновской дифракции с использованием излучения от синхротрона.

На рис. 4 представлены результаты настоящей работы вместе с удовлетворяющими указанным выше критериям опубликованными данными для других циркониевых сплавов, а также аппроксимационная кривая из библиотеки MATPRO (ри-

сунок состоит из двух частей для большей наглядности). Чтобы не загромождать рисунок, планки приборных погрешностей для кривой, полученной в настоящей работе, отмечены только для нескольких точек. При сравнении результатов, представленных на рис. 4, следует также учесть, что авторы [15–20] утверждают, что погрешность определения концентрации водорода составляет 3–5 ppm. Однако, наш опыт подобных измерений показывает, что нельзя измерить C с такой низкой погрешностью, поскольку даже при больших временах выдержки в процессе наводороживания наблюдается различная концентрация водорода в образцах, отрезанных от одного патрубка. Кроме того, калибровка прибора (LECO) осуществляется по эталонным образцам, в которых содержание водорода имеет большую погрешность. По нашим оценкам погрешность величины C , определенной рассматриваемым способом, не может быть ниже ~5%. Следовательно, погрешности экспериментальных точек из работ [15–20] порядка значений, отложенных на нашей кривой.

С учетом сделанных оговорок из рис. 4 следует, что большинство результатов для необлученных циркониевых сплавов Циркалой-2, Циркалой-4, Zr–1%Nb, M5, ZIRLO, Э110опт и Э635, полученных методами ДСК и рентгеновской дифракции с использованием излучения от синхротрона, совпадают в пределах погрешности. Таким образом, предел растворимости водорода при растворении (TSSD) в перечисленных цирконие-

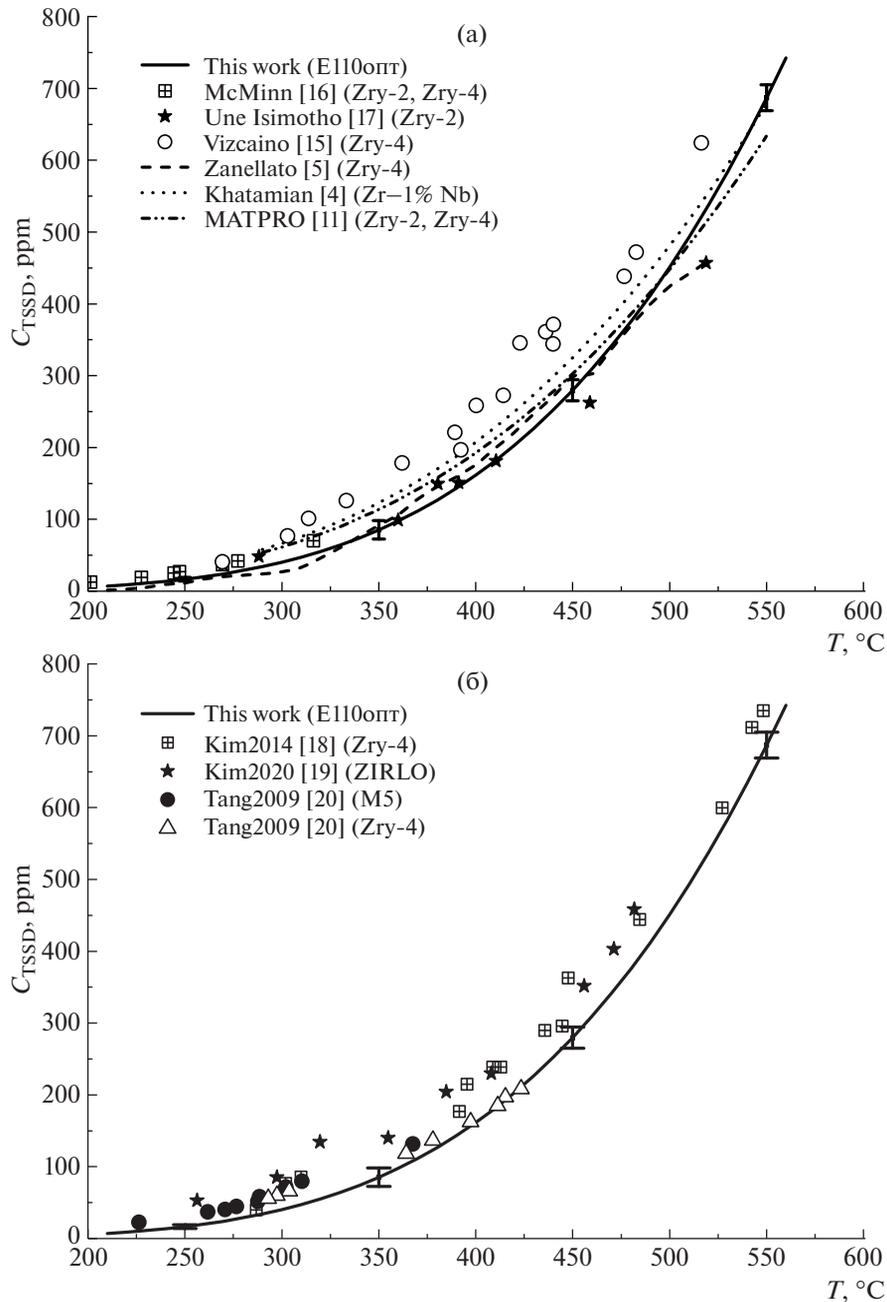


Рис. 4. Пределы растворимости водорода при растворении (TSSD) для различных сплавов.

вых сплавах одинаков в пределах точности проведенных в настоящей работе измерений.

Что касается аппроксимационной зависимости из базы MATPRO, полученной на основе анализа массива данных по сплавам Циркалой-2,4 [11], погрешности этой зависимости еще выше, поскольку при ее построении были использованы результаты, полученные разными методами с разной точностью, а такой подход к выбору данных для обобщения приводит к большим погрешно-

стям [12]. Следовательно, в пределах погрешности зависимость из [11] также совпадает с результатами настоящей работы.

Согласно рис. 4а особняком стоят данные для материала необлученных канальных труб из сплава Циркалой-4, приведенные в работе [15] – наблюдается выходящее за пределы погрешности отличие от результатов, полученных другими авторами. Однако, это несовпадение легко объяснимо. Во всех рассмотренных работах по ДСК,

включая настоящую работу, для определения точки перехода по кривой ДСК использовалась точка максимального наклона (MST), а авторы [15] используют точку начала роста сигнала, отстоящую от MST на $\sim 25^\circ\text{C}$. Если на рис. 4а сдвинуть вправо все точки из работы [15] на 25°C большинство из них совпадет в пределах погрешности с остальными данными.

Интерес также представляет вопрос, как изменятся пределы растворимости водорода, если циркониевый сплав будет подвергнут нейтронному облучению. Что касается TSSD, ответ практически очевиден – облучение может влиять на кинетику растворения гидридов, но нет причин для изменения температуры фазового перехода. Для TSSP ситуация другая. Гидриды начинают выделяться на несовершенствах решетки (удельный объем гидрида циркония больше удельного объема матрицы). Таким образом, дополнительные протяженные дефекты решетки, возникшие под действием нейтронного облучения, образуют “благоприятные” места для новых гидридов. Следовательно, облучение может упростить выделение гидридов и изменить величину TSSP. Однако, на данный момент это только гипотеза, требующая подтверждения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты проведенных впервые экспериментов по определению пределов растворимости водорода в необлученных циркониевых сплавах Э110опт на основе губчатого циркония и Э635 на основе электролитического циркония. Для измерения температур фазовых переходов растворения и выделения гидридов циркония использовался метод дифференциальной сканирующей калориметрии, а для измерения концентраций водорода – метод инфракрасной абсорбции (горячей вакуумной экстракции).

На основе полученных экспериментальных данных построен участок фазовой диаграммы цирконий-водород для сплавов Э110опт и Э635 в диапазоне концентраций водорода < 700 ppm и аппроксимационные зависимости пределов растворимости TSSD и TSSP от температуры. В пределах точности проведенных измерений достоверно обнаружен температурный гистерезис растворимости водорода. Показано, что пределы растворимости водорода при растворении (TSSD) в сплавах Э110опт (на основе губчатого циркония) и Э635 (на основе электролитического циркония) совпадают в пределах погрешности. Таким образом, получено экспериментальное подтверждение того, что технология производства циркония, используемого при изготовлении сплавов Э635 и Э110опт, не влияет на растворимость водорода в них. Кроме того, совпадение результатов, полученных в разных лабораториях, подтверждает их достоверность.

Большой объем полученных экспериментальных данных позволил тщательно оценить погрешности и провести сравнение величин TSSD с имеющимся к настоящему времени массивом литературных данных для других циркониевых сплавов. Показано, что в пределах погрешности проведенного в настоящей работе эксперимента TSSD в необлученных циркониевых сплавах Циркалой-2, Циркалой-4, Zr-1%Nb, M5, ZIRLO, Э110опт и Э635 совпадают.

Полученные результаты будут использованы в отечественных кодах для расчетного обоснования эксплуатации элементов ТВС из циркониевых сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Puls M.P. The Effect of Hydrogen and Hydrides on the Integrity of Zirconium Alloy Components. Delayed Hydride Cracking. 2012. London: Springer-Verlag.
2. Motta A.T., Capolungo L., Chen L.-Q., et al. // J. Nucl. Mater. 2019. V. 518. P. 440.
3. Zuzek E., Abriata J.P., San-Martin A., Manchester F.D. // Bull. Alloys Phase Diagr. 1990. V. 11. P. 384.
4. Khatamian D. // J. Alloys Compd. 1999. V. 293–295. P. 893.
5. Zanellato O., Preuss M., Buffiere J.-Y., et al. // J. Nucl. Mater. 2012. V. 420. P. 537.
6. Pan Z.L., Puls M.P. // J. Alloys Compd. 2000. V. 310. P. 214.
7. Lacroix E., Motta A.T., Almer J.D. // J. Nucl. Mater. 2018. V. 509. P. 162.
8. Kaufholz P., Stuke M., Boldt F., Péridis M. // J. Nucl. Mater. 2018. V. 510. P. 277.
9. Lacroix E., Simon P.-C.A., Motta A.T., Almer J.D. // Proc. 19th Int. Symp. Zirconium in the Nuclear Industry. West Conshohocken, PA, USA. 2021. P. 67.
10. Kearns J.J. // J. Nucl. Mater. 1967. V. 22. P. 92.
11. Allison C.M., Berna G.A., Chambers R., et al. // SCDAP/RELAP5/MOD3.1 Code Manual. Vol. IV: MATPRO—A Library of Materials Properties for Light-Water-Reactor Accident Analysis. 1993. Idaho Natl. Engin. Environ. Lab. NUREG/CR-6150 EGG-2720.
12. Plyasov A.A., Novikov V.V., Devyatko Yu.N. // Phys. At. Nucl. 2020. V. 83. P. 1328.
13. ASTM 1363-18. Standard Test Method for Temperature Calibration of Thermomechanical Analyzers. 2018.
14. Khatamian D. // J. Nucl. Mater. 2010. V. 405. P. 171.
15. Vizcaino P., Banchik A.D., Abriata J.P. // J. Nucl. Mater. 2002. V. 304. P. 96.
16. McMinn A., Darby E.C., Schofield J.S. // ASTM Spec. Tech. Publ. 2000. V. 1354. P. 173.
17. Une K., Ishimoto S. // J. Nucl. Mater. 2003. V. 322. P. 66.
18. Kim J.S., Kim Y.S. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 16442.
19. Kim J.S., Kim T.H., Kim K., Kim Y.S. // Nucl. Eng. Technol. 2020. V. 52 (8). P. 1742.
20. Tang R., Yang X. // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. V. 34. P. 7269.

Hydrogen Solubility in Zirconium Alloys E110opt and E635

A. A. Plyasov^{1, *}, A. V. Fedotov¹, N. S. Saburov¹, E. N. Mikheev¹,
A. V. Tenishev², M. G. Isaenkova², and V. V. Mikhailchik²

¹Bochvar High-Tech Research Institute of Inorganic Materials (VNIINM), Moscow, 123060 Russia

²National Research Nuclear University MEPHI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

*e-mail: alex_plyasov@mail.ru

Received September 8, 2022; revised September 27, 2022; accepted September 27, 2022

Abstract—The hydrogen terminal solubilities for dissolution (TSSD) and precipitation (TSSP) in non-irradiated sponge-based E110opt alloy and electrolytic zirconium E635 alloy are presented. TSS measurements for these alloys were made for the first time. Samples were examined using the methods of differential scanning calorimetry (DSC) and hot vacuum extraction spectrometry. Terminal solid solubilities (TSSD and TSSP) in E110opt and E635 alloys are shown to be coincident with each other within the experimental uncertainty interval. This means that there is no distinguishable difference between TSS in sponge-based and electrolytic zirconium alloys. Resulting TSSD values for E110opt and E635 alloys were compared with those for zirconium alloys Zircaloy-2, Zircaloy-4, Zr-1%Nb, M5, Zirlo and shown to be identical within the errors. Approximation dependencies of TSSD and TSSP solvi in E110opt and E635 alloys were derived. These dependencies will be used in nuclear fuel performance codes to calculate behavior of the zirconium reactor core components in different regimes of operation.

Keywords: terminal solid solubility, hydrogen, phase diagram, Zr-based alloys, hysteresis, differential scanning calorimetry