

3. Турчин В.Ф., Козлов В.П., Машкевич М.С. Использование методов математической статистики для решения некорректных задач. — Успехи физ. наук, 1970, т. 102, вып. 3, с. 345.
4. Тихонов А.Н., Гончарский А.Ф., Степанов В.В., Ягола А.Г. Регуляризующие алгоритмы и априорная информация. М.: Наука, 1986.
5. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1986.
6. Арсенин В.Я., Крянев А.В. Применение методов решения некорректных задач при автоматизации математической обработки результатов физических экспериментов. — В сб.: Автоматизация научных исследований в экспериментальной физике. М.: Энергоатомиздат, 1987, с. 3—18.
7. Пытьев Ю.П., Шишмарев Н.А. Курс теории вероятностей и математической статистики для физиков. М.: Изд-во МГУ, 1983.

Поступило в Редакцию 6.07.98

УДК 621.039:669.296

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ДИФфуЗИЯ ВОДОРОДА В ОКИСЛЕННЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ

*Шмаков А.А., Смирнов Е.А. (МИФИ), Брухертзойфер Х.  
(Институт им. Пауля Шеррера, Швейцария)*

Распределение и диффузию водорода в окисленных сплавах на основе циркония изучали методом термодесорбционного анализа на установке LECO RH-402 [1, 2]. Основные характеристики образцов приведены в таблице, где Zr-357 и Zr-628 — стандарты для калибровки анализатора LECO.

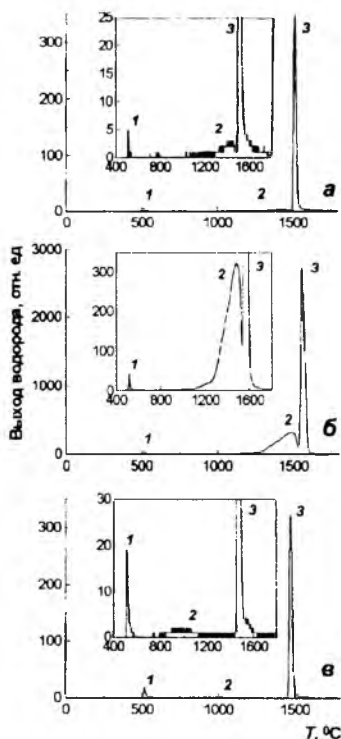
### Классификация образцов

| Тип, № | Образец                 | Оксидный слой, мкм | Примечание                                                           |
|--------|-------------------------|--------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 1      | Zr-628                  | $\geq 30$          | Содержание водорода $700 \pm 30$ мг/кг                               |
| 2      | Циркалой-4              | $\sim 60$          | Автоклавирование: $T = 350$ °C, $P \sim 15$ МПа                      |
| 3      | Циркалой-4              | Не измеряли        | Фрагмент оболочки твэла BWR                                          |
| 4      | Zr-357                  | $\geq 30$          | Содержание водорода $400 \pm 30$ мг/кг                               |
| 5      | Zr-357 без оксида       |                    | Оксид удален механически                                             |
| 6      | Оксид сплава циркалой-4 | $\sim 60$          | Отделен химически от образца типа № 2                                |
| 7      | Оксид сплава Zr—1 % Nb  | $\sim 200$         | Автоклавирование: $T = 1000$ °C, $P \sim 7$ МПа; отделен механически |

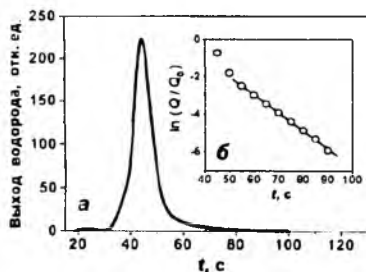
Для того чтобы минимизировать фоновую составляющую, каждый эксперимент был подготовлен в индивидуальном порядке по методике, подробно изложенной в работе [1]. Наличие предварительно обезгаживаемой легкоплавкой теплопередающей среды (олова) обеспечивало надежный и быстрый теплообмен между стенками графитовых тиглей и образцами.

Эксперименты по изучению распределения водорода проводили в режиме нагрева образцов от 480 до 2100 °C со скоростью 1,62 град/с. Типичные термодесорбционные кривые приведены на рис. 1. Установлено, что при указанных условиях анализа кривые выхода водорода из двухфазных образцов (оксид + металл) имеют три явных пика. В то же время кривые выхода водорода из однофазных образцов (оксид или металл) содержат по единственному пику, причем пики выхода водорода из чисто металлических образцов (№ 5) и образцов-оксидов (№ 6, 7) аналогичны соответственно высоко- ( $1480 \pm 40$  °C) и низкотемпературным пикам (500 °C) на кривых газовой выделении из двухфазных образцов. Отмеченная корреляция позволяет идентифицировать низкотемпературный пик (1) как выход водорода из оксидной фазы, промежуточный и высокотемпературный пики (2 и 3 соответственно) — как выход водорода из металла.

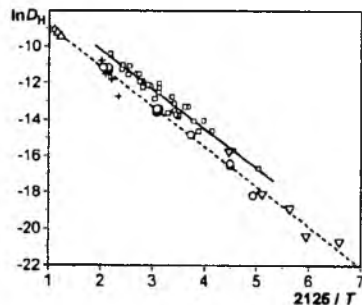
Известно, что растворимость водорода в сплавах Zr—O как функция концентрации кислорода описывается кривой с максимумом [3]. Этот факт, связанный, по-видимому, с особенностями деформационного взаимодействия между атомами водорода и кислорода, может объяснять раздвоение «металлического» пика (см. рис. 1), указывающее на неоднородность распределения водорода в металлической фазе [4—6]. Возможно, что водород, мигрируя от поверхности раздела фаз оксид—металл в глубь образца, предпочтительно концентрируется на том локальном участке диффузионной зоны кислорода, где его растворимость максимальна. В этом случае пик 2 характеризует выход водорода, содержащегося в диффузионной зоне кислорода,



Р и с. 1. Выход водорода из типовых образцов № 1 (а), 2 (б) и 3 (в): а — пики 1, 2, 3—7, 32, 650 мг/кг; б — 57, 2950, 5050 мг/кг; в — 35, 40, 494 мг/кг соответственно



Р и с. 2. Выход водорода из образца типа № 5 при 1550 °С (а) и соответствующая зависимость  $\ln(Q/Q_0) = f(t)$  (б)



пик 3 — выход водорода из глубины образца. Следует отметить, что на кривых выхода водорода из образцов типа № 5 пик 2 отсутствует, поскольку значительная часть диффузионной зоны кислорода в этих образцах удалена вместе с оксидом.

Методику линейного термодесорбционного анализа использовали для определения концентрации водорода в оксидной и металлической фазах оболочек отработавших твэлов BWR. Результаты показали, что соответствующие фрагменты (циркалой-4) содержат водород в количестве 300—600 мг/кг. При этом до 40% всего водорода приходится на долю оксидной фазы.

Эксперименты по определению коэффициентов диффузии водорода ( $D_H$ ) в твердых растворах цирконий—кислород были выполнены в интервале 1450—1650 °С на стандартных цилиндрических ( $r = 0,076$  см) образцах типа № 5, содержащих кислород в количестве ~ 1500 мг/кг. В качестве примера на рис. 2, а приведена кривая газовыделения при 1550 °С. Для расчета  $D_H$  использовали уравнение, описывающее испарение диффундирующего вещества из гомогенного цилиндра в вакуум. По каждой полученной изотермической кривой термодесорбции была построена логарифмическая зависимость

$$\ln(Q/Q_0) = \text{const} - t/\tau, \quad (1)$$

где  $Q_0$ ,  $Q$  — количество водорода в образце до анализа и в момент времени  $t$  соответственно;  $\tau = r^2/(2,405^2 D_H)$  [7]. Постоянные  $\tau$  и  $D_H$  вычисляли по тангенсу угла наклона соответствующего прямолинейного участка (см. рис. 2, б). Рассчитанные  $D_H$  вместе с наиболее надежными данными [8—14] представлены на рис. 3, причем результаты [12—14] пересчитаны в соответствии с известным соотношением  $D_H \sim (m_{D,T}/m_H)^{1/2} D_{D,T}$  между массой и коэффициентом диффузии соответствующих изотопов водорода [13].

Как видно из рис. 3, можно условно выделить две основные группы коэффициентов  $D_H$ . Первая из них [8—12] характеризует диффузию водорода в сплавах с относительно низким содержанием кислорода (менее 1350 мг/кг) и описывается в интервале 150—700 °С уравнением Аррениуса

$$D_H(\text{Zr}) = (2,9 \pm 0,8) 10^{-3} \exp[-(9150 \pm 300)/RT]. \quad (2)$$

Вторая группа коэффициентов охватывает данные [8 (эксперименты по дегазации), 13, 14], настоящей работы и представляет результаты исследования диффузии водорода в сплавах, концентрация кислорода в которых значительна (более 1350 мг/кг). Соответствующее уравнение, полученное для 50—1650 °С, имеет вид

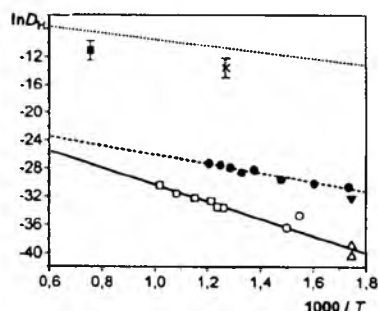
$$D_H(\text{Zr} - \text{O}) = (1,2 \pm 0,2) 10^{-3} \exp[-(9300 \pm 200)/RT]. \quad (3)$$

Сравнение выражений (2), (3) показывает, что повышение концентрации кислорода в растворе  $\text{Zr}-\text{O}-\text{H}$  (по меньшей мере, до 11300 мг/кг) приводит, скорее, к уменьшению предэкспоненциального множителя, чем к увеличению энергии активации.

Для определения  $D_H$  в оксидных пленках использовали типовые образцы № 6, 7. При этом предполагали, что в уравнении (1)  $\tau = h^2/(\pi^2 D_H)$ , где  $h$  — толщина оксида. Рассчитанные коэффициенты вместе с известными данными о диффузии изотопов водорода в оксидной фазе циркониевых сплавов [14—18] представлены на рис. 4, причем коэффициенты  $D_T$  и  $D_D$  [14, 16, 17] пересчитаны как и для случая диффузии в металлической фазе.

Р и с. 3. Диффузия водорода в металлической фазе циркониевых сплавов с концентрацией кислорода в твердом растворе менее 1350 мг/кг ( $\square$  — [8—12], — — аппроксимация) и более 1350 мг/кг ( $\Delta$  — настоящая работа;  $+$  — [8], дегазация;  $\bigcirc$  — [13];  $\nabla$  — [14]; - - - — аппроксимация)

Р и с. 4. Диффузия водорода в тонких плотных оксидах циркония ( $\square$  — [15], — — аппроксимация), сплава циркалой-2 ( $\circ$  — [14]), сплава Zr—2,5% Nb ( $\Delta$  — [16]), в тонких пористых оксидах сплава Zr—2,5% Nb ( $\bullet$  — [15], --- — аппроксимация;  $\blacktriangledown$  — [17]), толстых дефектных оксидах циркониевых сплавов ( $\cdots$  — теоретическая оценка [18], настоящая работа:  $\times$ ,  $\blacksquare$  — образец № 6 и 7 соответственно)



Очевидно, что диффузионная подвижность водорода в оксидах определяется особенностями их микроструктуры. Лишь плотные тонкие пленки являются для водорода мощным диффузионным барьером. Если в структуре тонких оксидов появляются микропоры [19], то водород диффундирует преимущественно по указанным дефектам и значения существенно увеличиваются. Когда оксидные пленки достигают критической толщины (2—3 мкм), наблюдается явление «перелома», после которого их структура значительно обогащается макроскопическими дефектами. Последнее объясняет высокие значения  $D_H$ , полученные в настоящей работе.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shmakov A.A., Hermann A., Steinemann M. e.a. Separate Determination of Hydrogen in Zirconium Alloys and in Their Oxides. Rep. TM-43-97-03, PSI, Switzerland, 1997.
2. Bruchertseifer H., Bart G., Hermann A. e.a. Investigation of hydrogen distribution in oxidized zirconium alloys by thermo-release method. — In Proc.: Annual Meeting on Nuclear Technology «Jahrestagung Kerntechnik'98», München, Germany, 1998, p. 351—354.
3. Yamanaka S., Tanaka T., Miyake M. Effect of oxygen on hydrogen solubility in zirconium. — J. Nucl. Mater., 1989, v. 167, p. 231—237.
4. Roy C. Hydrogen Distribution in Oxidized Zirconium Alloys by Autoradiography. Rep. AECL-2085, 1964.
5. Stern A., Khatamian D., Laursen T. e.a. Hydrogen and deuterium profiling at the surface of zirconium alloys. — J. Nucl. Mater., 1987, v. 148, p. 257—265.
6. Laursen T., Leslie J., Tapping R. Corrosion of Zr—2,5 wt% Nb pressure tube material in D<sub>2</sub>O steam: deuterium depth distribution measured by nuclear reaction analysis. — Ibid., 1991, v. 182, p. 151—157.
7. Зайт В. Диффузия в металлах. Пер. с нем. М.: Изд. иностр. лит., 1958, с. 32.
8. Mallett M., Albrecht W. Low-pressure solubility and diffusion of hydrogen in zirconium. — J. Electrochem. Soc., 1957, v. 104, № 3, p. 142—146.
9. Sawatzky A. The diffusion and solubility of hydrogen in the alpha-phase of zircaloy-2. — J. Nucl. Mater., 1960, v. 2, № 1, p. 62—68.
10. Kearns J. Diffusion coefficient of hydrogen in alpha zirconium, zircaloy-2 and zircaloy-4. — Ibid., 1972, v. 43, p. 330—338.
11. Kammenzind B., Franklin D., Peters H. e.a. Hydrogen pickup and redistribution in alpha-annealed zircaloy-4. — In: Proc. 11th Intern. Symp. «Zirconium in the Nuclear Industry», ASTM STP 1295, American Soc. for Testing and Materials, 1996, p. 338—370.
12. Cupp C., Flubacher P. An autoradiographic technique for study of tritium in metals and its application to diffusion in zirconium at 149 °C to 240 °C. — J. Nucl. Mater., 1962, v. 6, № 2, p. 213—228.
13. Greger G., Munzel H., Kung W. e.a. Diffusion of tritium in zircaloy-2. — Ibid., 1980, v. 88, p. 15—22.
14. Austin J., Elleman T., Verghese K. Tritium diffusion in zircaloy-2 in the temperature range — 78 to 204 °C. — Ibid., 1974, v. 51, p. 321—329.
15. Khatamian D., Manchester F. An ion beam study of hydrogen diffusion in oxides of Zr and Zr—Nb (2,5 wt%). — Ibid., 1989, v. 166, p. 300—306.
16. Warr B., Elmoselhi M., Newcomb S. e.a. Oxide characteristics and their relationship to hydrogen uptake in zirconium alloys. — In: Proc. 9th Intern. Symp. «Zirconium in the Nuclear Industry», ASTM STP 1132, American Soc. for Testing and Materials, Philadelphia, 1991, p. 740—757.
17. Elmoselhi M., Warr B., McIntyre S. A study of the hydrogen uptake mechanism in zirconium alloys. — In: Proc. 10th Intern. Symp. «Zirconium in the Nuclear Industry», ASTM STP 1245, American Soc. for Testing and Materials, Philadelphia, 1994, p. 62—77.
18. Smith T. Kinetics and mechanism of hydrogen permeation of oxide films on zirconium. — J. Nucl. Mater., 1966, v. 18, p. 323—336.
19. Wadman B. Mechanisms of Uniform Corrosion of Zirconium Alloys in Water and Steam. Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, 1994.