

# EFFECT OF HYDROGEN ON ZIRCONIUM ALLOYS FOR CORE ITEMS OF LIGHT-WATER REACTORS

S.V. Ivanova\*

*State Science Centre, R.F., A.A. Bochvar VNIINM, p.b. 369, Moscow, 123060, Russia*

## Introduction

Hydrogen has high activity in a zirconium lattice. Diffusion of hydrogen in zirconium takes place at low temperatures too; as the temperature is raised hydrogen diffusivity noticeably increases. Hydrogen diffuses to regions of lowest temperatures and highest tensile stresses resulted in the formation of local zones with a higher hydrogenation level.

Hydrogen diffusion under the action of stress (residual manufacturing or operating) and temperature gradients in zirconium items (ZI) of the reactor core (RC) of light-water reactors resulting in the formation of brittle zone with a lower cracking resistance may occur not only during their operation but also during storage at radioactive waste reprocessing plants. Diffusion of hydrogen available in ZI after fabrication is also possible under the effect of remained in them residual manufacturing stresses in the process of components storage before inserting in a reactor.

Since not all fabricated tubes of RC ZIs are inserted at once in the reactor where residual manufacturing stresses may relax partially or completely under the action of temperature, the manufacturing defects available in tubes may propagate during their storage before operation due to diffusion of hydrogen absorbed by the tubes during fabrication to the area of highest residual stress. Depending on hydrogenation level and temperature hydrogen picked up by ZIs is present either as a solid solution or brittle hydride phase. Hydrides precipitate when the concentration of hydrogen in ZI exceeds its terminal solid solubility (TSS) at the operating temperature of a particular item. That is why, it is important to know conditions under which hydrogen uptaken by ZIs is available in them as a solid solution with no hydride phase formed. In pile RC components are subject to stresses. Depending on the specific features of the operating conditions the RC components are affected by tensile or compressive stresses. Another factor, that may influence the TSS temperature of hydrogen in ZIs, is the composition and condition (cold worked, annealed

/recrystallized/) of an alloy from which they are fabricated.

Hydrogenation of RC ZIs (pressure tubes, as well as items of fuel assemblies (FA): fuel rods, guide thimbles, central tubes and space grids) during fabrication and operation may cause their failure during a long-term operation because of a decrease of their fracture toughness or a crack propagation upon delayed hydride cracking (DHC) under the action of residual manufacturing and operating stresses and absorbed hydrogen.

The objective of this work was to study hydrogen diffusion processes and its solubility in the Russian E110, E125 and E635 zirconium alloys as well as hydrogenation induced decrease of fracture toughness and DHC of RC ZIs and determination of factors affecting those processes (composition and structure-phase state of alloy, hydrogenation level, temperature, stresses, irradiation, wall thickness of ZI and direction of a defect evolution in it).

## Results and discussion

The method to determine hydrogen TSS which made it possible to evaluate the influence of stresses (tensile and compressive) that during the operation are acting on the temperature of hydrogen TSS in ZIs of RC as well as testing procedures to investigate the fracture toughness and DHC of tubes of thin-walled FA ZIs (fuel rod claddings, guide thimbles and central tubes) with less than 1 mm thin have been worked out. Investigations have been implemented as a result of which diffusion coefficients ( $D_H$ ) and the TSS temperature of hydrogen for E110, E125 and E635 alloys were derived; fracture toughness characteristics and DHC velocity for RC ZIs, including thin-walled FA ZIs, of E110, E125 and E635 alloys were determined.

It is established that the rate of hydrogen diffusion in zirconium alloys is to a significant extent governed by the composition of an alloy and its structure-phase state. Comparison of the  $D_H$  values for pure zirconium and the different zirconium alloys demonstrated that the content of Nb in alloy as well as the quantity of  $\beta$ -phase in the structure

\* Fax: (095) 196-67-01 E-mail: IvanovaS@bochvar.ru

of alloy produced the highest influence on  $D_H$ .

The temperature of hydrogen TSS in ZIs is noticeably dependent on their condition (cold worked or recrystallized) as well as on the magnitude and direction of stresses affecting them. Tensile stresses lower down the temperature of hydrogen TSS while compressive ones raise it.

It is revealed that if residual manufacturing stresses remain in ZIs tubes after fabrication the manufacturing defects (cracks) available in them might develop in the process of tubes storage before inserting in a reactor.

Hydrogen dissimilarly affects different fracture toughness characteristics (critical stress intensity factor, critical crack opening displacement, critical J-integral) of tubes of thin-walled FA ZIs fabricated from investigated alloys. This indicates that differentiated approach has to be applied to a choice of zirconium alloys to be used for various FA ZIs depending on the specific conditions of their operation and stress-strain state parameters.

The velocity of defect evolution via the DHC mechanism in tubes of thin-walled FA ZIs is dependent on the alloy composition and structure-phase state, wall thickness of ZI, direction of defect evolution in it (axial, tangential or radial) and the operation conditions (temperature, stresses, neutron irradiation).

Irradiation under in-pile conditions substantially raises the crack propagation velocity upon DHC. At the hydrogenation level 0.01% mass the DHC velocity of pressure tubes increases by  $10^2$ - $10^3$  times depending on their structure-phase state.

## Conclusion

Hydrogen effected processes in zirconium alloys and items fabricated from them are studied. Effect of hydrogen on properties and the operating ability of RC ZIs of light-water reactors was determined.

## References

1. Ivanova S.V. Effect of residual stresses on delayed hydride cracking of zirconium tubes // *Journal of Atomic energy*, 1994, Vol.76, Issue 2, p. 155-158.
2. Ivanova S.V., Shikov A.K., Bocharov O.V. Mechanisms of hydrogen degradation of zirconium items during their long storage before and after operation in light-water reactors // *Symposium «New functional materials and ecology»*, 26-29 November 2002, Zvenigorod, p. 64-65
3. Efsing P, Pettersson K. The influence of temperature and yield strength on delayed hydride cracking in hydrided Zircaloy-2 // *Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium*, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 11-14 September 1995. ASTM STP 1295, Bradley E.R. and Sabol G.P., Editors, American Society for Testing and Materials, 1996, p.394-404.
4. Ivanova S.V. Delayed hydride cracking of zirconium pressure tubes – factor responsible for their operating ability // *Fourth Symposium on reactor material*, 15-19 May 1994, Dimitrovgrad, 1995, p. 61-70.
5. Edsinger K. A review of fuel degradation in BWRs // *An International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance*, Park City, Utah, USA, 10-13 April 2000, p.162-179.

# ВОЗДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА НА ЦИРКОНИЕВЫЕ СПЛАВЫ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ АКТИВНЫХ ЗОН РЕАКТОРОВ НА ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНАХ

Иванова С.В.\*

Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов  
имени академика А.А. Бочвара (ФГУП ВНИИНМ),  
а/я 369, 123060, Москва, Россия

## Введение

Водород обладает высокой подвижностью в решетке циркония. Диффузия водорода в цирконии наблюдается и при низких температурах, с повышением температуры его диффузионная подвижность заметно увеличивается. Водород диффундирует в области действия наименьших температур и наибольших растягивающих напряжений, приводя к образованию локальных зон с повышенным уровнем наводороживания.

Диффузия водорода под действием градиентов температур и напряжений (остаточных технологических или эксплуатационных) в циркониевых изделиях (ЦИ) активных зон (АЗ) реакторов на тепловых нейтронах, вызывающая образование в этих изделиях хрупких областей с пониженной трещиностойкостью, может происходить как при их эксплуатации, так и при хранении на предприятиях по переработке радиоактивных отходов. Возможна также диффузия имеющегося в ЦИ после изготовления водорода в процессе их хранения под действием сохранившихся в них после изготовления остаточных технологических напряжений.

Поскольку не все трубы ЦИ АЗ из изготовленной партии сразу ставятся в реактор, где в результате действия температуры остаточные напряжения могут частично или полностью срелаксировать, то возможно развитие имеющихся в трубах технологических дефектов под действием остаточных напряжений в период их хранения на складе до постановки в реактор, обусловленное диффузией водорода, поглощенного трубами в процессе изготовления, в области действия наибольших остаточных напряжений [1, 2].

В зависимости от уровня наводороживания и температуры поглощенный ЦИ водород находится в них либо в виде твердого раствора, либо в виде хрупкой гидридной фазы. Выпаде-

ние гидридов происходит, когда концентрация водорода в ЦИ превышает значение предельной растворимости в твердом растворе (ПРТ) для температуры эксплуатации данного изделия. Поэтому важно знать, при каких условиях поглощенный ЦИ водород будет находиться в них в виде твердого раствора без образования гидридной фазы. В реакторе компоненты АЗ работают под действием напряжений. В зависимости от особенностей условий эксплуатации на компоненты АЗ могут действовать напряжения растяжения или сжатия. Другим фактором, который может оказывать влияние на ПТР водорода в ЦИ, является состав и состояние сплава (холоднодеформированное, отожженное рекристаллизованное/), из которого данное изделие изготовлено.

Наводороживание ЦИ АЗ (технологических каналов и каналов системы управления и защиты, а также изделий, входящих в состав тепловыделяющих сборок (ТВС): твэлов, направляющих каналов, центральных труб и дистанционирующих решеток) в процессе изготовления и эксплуатации может явиться причиной разрушения этих изделий при больших длительностях эксплуатации из-за снижения их вязкости разрушения или развития дефектов в результате замедленного гидридного растрескивания (ЗГР) под действием остаточных технологических и эксплуатационных напряжений и поглощенного водорода [3, 4, 5].

Задачей работы являлось изучение процессов диффузии и растворимости водорода в российских циркониевых сплавах Э110, Э125 и Э635, а также снижения вязкости разрушения и ЗГР ЦИ АЗ, обусловленных их наводороживанием, и определение факторов, влияющих на эти процессы (состав и структурно-фазовое состояние сплава, уровень наводороживания, температура, напряжения, облучение, толщина стенки ЦИ и направление развития в нем дефекта).

\* Факс: (095) 196-67-01 E-mail: IvanovaS@bochvar.ru

## Результаты и обсуждение

Разработаны метод определения ПРТ водорода, который позволил оценить влияние напряжений (растяжения и сжатия), действующих в процессе эксплуатации, на температуру ПРТ водорода в ЦИ АЗ, а также методики испытаний на вязкость разрушения и ЗГР труб тонкостенных ЦИ ТВС (оболочек твэлов, направляющих каналов и центральных труб), толщина стенки которых менее 1 мм. Проведены исследования, в результате которых получены коэффициенты диффузии ( $D_H$ ) и температура ПРТ водорода для сплавов Э110, Э125 и Э635, определены характеристики вязкости разрушения и скорость ЗГР для ЦИ АЗ, в том числе для тонкостенных ЦИ ТВС, из сплавов Э110, Э125 и Э635.

Установлено, что скорость диффузии водорода в циркониевых сплавах в значительной степени определяется составом сплава и его структурно-фазовым состоянием. Сравнение значений  $D_H$  для чистого циркония и различных циркониевых сплавов показало, что наибольшее влияние на  $D_H$  оказывает массовое содержание в сплаве Nb, а также количество  $\beta$ -фазы в структуре сплава.

Температура ПРТ водорода в ЦИ заметно зависит от их состояния (холодно-деформированное или рекристаллизованное), а также от величины и направления действующих на них напряжений. Напряжения растяжения снижают температуру ПРТ водорода в ЦИ, напряжения сжатия повышают.

Обнаружено, что если в трубах ЦИ после изготовления сохраняются остаточные напряжения, то в процессе хранения до постановки труб в реактор возможно развитие существующих в них технологических дефектов (трещин) под действием водорода.

Действие водорода по-разному проявляется на различные характеристики вязкости разрушения (критический коэффициент интенсивности напряжений, критическое раскрытие трещины, критический J-интеграл) труб тонкостенных ЦИ ТВС из исследуемых сплавов. Это указывает на необходимость дифференцированного подхода к использованию циркониевых сплавов для различных изделий ТВС в зависимости от особенностей условий их эксплуатации и параметров напряженно-деформированного состояния.

Скорость развития дефектов в трубах ЦИ АЗ под действием механизма ЗГР зависит от состава и структурно-фазового состояния циркониевого сплава, толщины стенки изделия, на-

правления развития в нем дефекта (осевое, тангенциальное, радиальное) и условий эксплуатации (температура, напряжения, облучение).

Облучение в реакторных условиях существенно увеличивает скорость развития трещин в ЦИ в результате ЗГР. При уровне наводороживания 0,01 мас.% под действием облучения скорость ЗГР труб технологических каналов из сплава Э125 возрастает в  $10^2$ - $10^3$  раза в зависимости от их структурно-фазового состояния.

## Выводы

Изучены процессы, происходящие под действием водорода в циркониевых сплавах и изготовленных из них изделиях. Определено воздействие водорода на свойства и работоспособность ЦИ АЗ реакторов на тепловых нейтронах.

## Литература

1. Иванова С.В. Влияние остаточных напряжений на замедленное гидридное растрескивание циркониевых труб // Атомная энергия, 1994, Т.76, Вып.2, с. 155-158.
2. Иванова С.В., Шиков А.К., Бочаров О.В. Механизмы водородной дегградации циркониевых изделий при длительном хранении до и после эксплуатации в легководных реакторах // Материалы научно-практической конференции материаловедческих обществ России «Новые функциональные материалы и экология», 26-29 ноября 2002, Звенигород, с. 64-65
3. Efsing P, Pettersson K. The influence of temperature and yield strength on delayed hydride cracking in hydrided Zircaloy-2 // Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 11-14 September 1995. ASTM STP 1295, Bradley E.R. and Sabol G.P., Editors, American Society for Testing and Materials, 1996, p.394-404.
4. Иванова С.В. Замедленное гидридное растрескивание циркониевых канальных труб – фактор, определяющий их работоспособность // Сборник докладов Четвертой межотраслевой конференции по реакторному материаловедению, 15-19 мая 1994, Димитровград, 1995, с. 61-70.
5. Edsinger K. A review of fuel degradation in BWRs // An International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance, Park City, Utah, USA, 10-13 April 2000, p.162-179.