

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ АМПУЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ГИДРИДА ГАФНИЯ

Полунин К.К., Базюк С.С., Гусейнов С.В., Кузма-Кичта Ю.А., Мельников Г.Н., Рисованый В.Д.

АО «НИИ НПО «ЛУЧ»,
142103, Московская обл., г. Подольск, ул. Железнодорожная, 24



Представлены результаты высокотемпературных ампульных испытаний перспективных поглощающих материалов на основе гидрида гафния (HfH_x). Разработаны методика и установка для ампульных испытаний. Установка для проведения ампульных испытаний представляет собой две коаксиально соединенные между собой вертикальные печи. Низкотемпературная печь используется для предварительного нагрева ампулы и выдержки между циклами, высокотемпературная печь – для изотермической выдержки при заданной программой испытаний температуре. Изготовлены образцы гидрида гафния δ - и ε -фазы, на часть образцов δ - HfH_x нанесено оксидное покрытие толщиной до 5 мкм. Получены экспериментальные данные по термической стабильности гидрида гафния в среде инертного газа (аргон, гелий) при температурах до 900°C. Проведено сравнение стойкости гидрида гафния, полученного прямым (сквозным) насыщением и спеканием порошка в условиях циклического термонагружения. По результатам испытаний HfH_x в замкнутой инертной среде отмечено, что высокотемпературная выдержка (при температурах до 900°C) таблеток δ - $\text{HfH}_{1,6}$ не приводит к диссоциации гидрида, в то время как ε - $\text{HfH}_{1,9}$ в инертной среде сохраняет стабильность до 650°C, а при достижении 800°C происходит выход водорода, что приводит к увеличению давления в ампуле и ее разгерметизации. Проведено численное моделирование эксперимента методом конечных элементов при помощи программного пакета ANSYS Mechanical 16.0 и определены скорость и время нагрева гидрида гафния до заданной температуры испытаний.

Ключевые слова: высокотемпературные испытания, выход водорода, гидрид гафния, поглощающий материал, реактор на быстрых нейтронах, стержень регулирования.

Для цитирования: Полунин К.К., Базюк С.С., Гусейнов С.В., Кузма-Кичта Ю.А., Мельников Г.Н., Рисованый В.Д. Высокотемпературные ампульные испытания гидрида гафния. // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2024. – № 3. – С. 68–80. DOI: <https://doi.org/10.26583/npe.2024.3.06>

© Полунин К.К., Базюк С.С., Гусейнов С.В., Кузма-Кичта Ю.А., Мельников Г.Н., Рисованый В.Д., 2024

ВВЕДЕНИЕ

Для стержней регулирования ядерных реакторов на быстрых нейтронах требуются поглощающие материалы с высокими сечениями захвата в быстром спектре энергий. Наибольшую эффективность поглощения быстрых нейтронов имеют изотопы ^{10}B , а из материалов с бором – карбид бора (B_xC , где $x = 4 - 10$) с обогащением бора до 97% по изотопу ^{10}B [1]. Карбид бора можно рассматривать как гомогенный поглощающий (изотопы ^{10}B) и замедляющий (атомы углерода и изотопы ^{11}B) материал. Атомы углерода и изотопа ^{11}B в быстром спектре нейтронов играют роль замедлителя, снижают энергию нейтронов, что приводит к увеличению скорости захвата нейтронов изотопами ^{10}B . При реакторном облучении на изотопах ^{10}B протекают ядерные реакции с образованием гелия и лития, что приводит к увеличению объема поглощающего материала до 30% и выделению гелия до $400 \text{ см}^3(\text{He})/\text{см}^3(\text{B}_4\text{C})$. Несмотря на значительную радиационную повреждаемость карбида бора [2], достаточно низкую совместимость с конструкционными материалами, высокую стоимость бора, обогащенного по изотопу ^{10}B , все действующие ядерные реакторы на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем используют в стержнях регулирования карбид бора различного обогащения по изотопу ^{10}B (от 19,8 до 97%).

Еще лучшую способность замедлять энергию быстрых нейтронов имеют атомы водорода. В 1980-е гг. были разработаны конструкции стержней регулирования «ловушечного» типа с гетерогенным размещением поглощающих (B_4C или Eu_2O_3) и замедляющих (ZrH_2) материалов [3]. Эти изделия прошли опытную эксплуатацию в реакторах БОР-60 и БН-600, но не нашли широкого применения по причине высокой активности радиоизотопов европия и низкой радиационной стойкости карбида бора.

Регулирующие стержни из гафния широко используются в реакторах с кипящей водой (BWR), поскольку гафний эффективно поглощает тепловые и надтепловые нейтроны [4–6]. Было высказано предположение [7], что гомогенное использование в одном материале атомов водорода и гафния должно увеличить скорость поглощения нейтронов в быстром спектре. В 1990-е гг. в реакторе БОР-60 были испытаны образцы гидрида гафния ($\text{HfH}_{1,6}$), которые показали высокую радиационную стойкость. В работе [8] показано, что гидрид гафния со стехиометрией $\text{HfH}_{1,3}$ имеет одинаковую физическую эффективность с карбидом бора 80%-го обогащения по изотопам ^{10}B в реакторах на быстрых нейтронах, при этом сохраняя ее более длительное время благодаря наличию цепочки изотопов $^{177}\text{Hf} \rightarrow (n, \gamma) \rightarrow ^{178}\text{Hf} \rightarrow (n, \gamma) \rightarrow ^{179}\text{Hf}$, каждый из которых имеет высокое сечение поглощения нейтронов в области промежуточных энергий. Это позволяет создавать стержни регулирования для быстрых натриевых реакторов с большим временем эксплуатации и меньшей стоимостью в сравнении с карбидом бора [9]. В период с 2010 по 2014 гг. в АО «ГНЦ НИИАР» проводились реакторные испытания и материаловедческие исследования макетов стержней регулирования с образцами гидрида гафния различной стехиометрии [10]. Основное внимание было уделено термической стабильности поглощающего материала до температур облучения 600°C .

Одним из главных недостатков использования гидрида гафния является вероятность высвобождения водорода при воздействии высоких температур. С учетом этого встает вопрос о безопасном использовании гидрида гафния в качестве нейтронопоглощающего материала ядерных реакторов. Немногочисленные исследования, посвященные диссоциации водорода из гидрида гафния [11–13], показывают, что существенное влияние на температуру десорбции оказывает среда испытаний. Анализ указанных работ позволил

установить, что в зависимости от условий испытаний начало разложения гидрида находится в диапазоне температур от 400 до 600°C. Таким образом, актуальным вопросом является определение параметров начала дегидрирования материала с целью недопущения появления водорода внутри активной зоны в проектных и запроектных авариях.

В статье представлены результаты испытаний ампул с гидридом гафния со стехиометрией $\text{HfN}_{1,6}$ и $\text{HfN}_{1,9}$ до температуры 900°C при различных режимах циклического нагрева. Проведено численное моделирование эксперимента методом конечных элементов при помощи программного пакета ANSYS Mechanical 16.0.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Высокотемпературные ампульные испытания

Для проведения ампульных испытаний изготовлены образцы гидрида гафния (рис. 1), которые имеют следующие характеристики: полученные прямым (сквозным) насыщением: фазовый состав – δ -фаза $\text{HfN}_x(\text{HfN}_{1,6})$, массовая доля водорода – $0,87 \pm 0,02\%$, плотность – $11,5 - 11,6 \text{ г/см}^3$; полученные спеканием: фазовый состав – ε -фаза $\text{HfN}_x(\text{HfN}_{1,9})$, массовая доля водорода – $1,09 \pm 0,01\%$, плотность – $10,4 - 10,6 \text{ г/см}^3$. На часть образцов гидрида гафния, полученных прямым насыщением, методом оксидного анодирования [14] было нанесено керамическое покрытие (HfO_2) толщиной до 5 мкм.

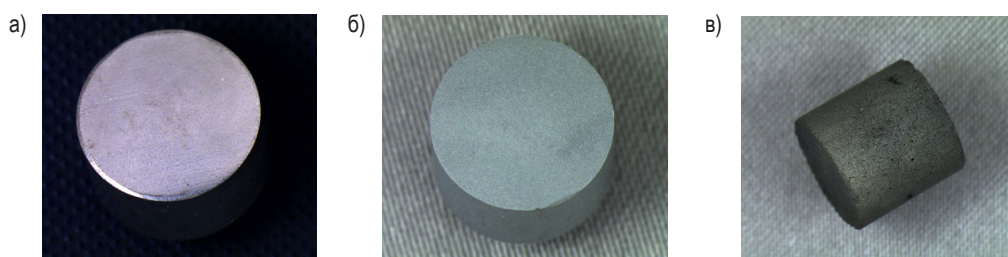


Рис. 1. Исходные образцы гидрида гафния: а) – $\text{HfN}_{1,6}$ без покрытия; б) – $\text{HfN}_{1,6}$ с покрытием; в) – $\text{HfN}_{1,9}$ без покрытия

Схема установки для проведения ампульных испытаний представлена на рис. 2а. Установка представляет собой две вертикально расположенные печи, коаксиально соединенные между собой. Низкотемпературная (верхняя) печь используется для предвари-

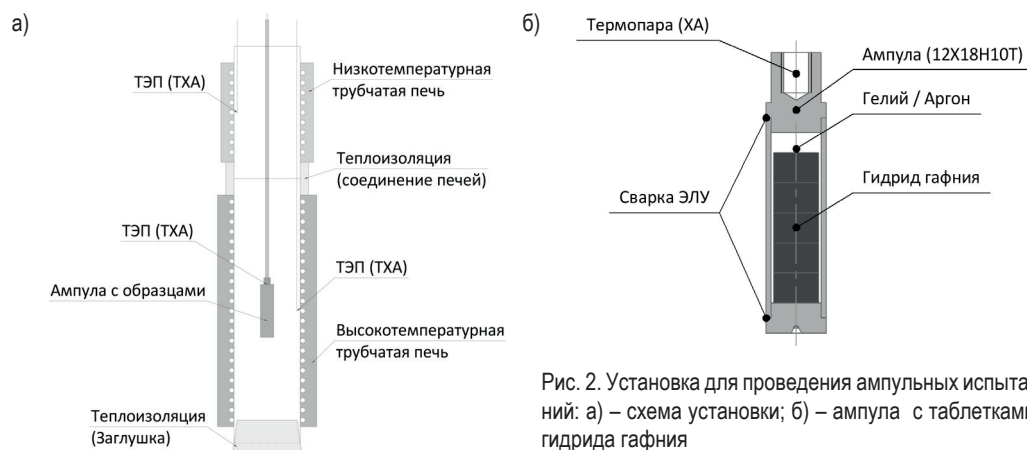


Рис. 2. Установка для проведения ампульных испытаний: а) – схема установки; б) – ампула с таблетками гидрида гафния

тельного нагрева ампулы с гидридом гафния и выдержки между циклами (максимальная температура 600 °С), высокотемпературная (нижняя) печь – для изотермической выдержки при заданной программой испытаний температуре (максимальная температура 1200 °С). Температура верхней печи при проведении испытаний составила $(215 \pm 10)^\circ\text{C}$, что соответствует температуре натриевого теплоносителя при перегрузке сборок реактора БН-800. Контроль температур печей производился при помощи хромель-алюмелевых термоэлектрических преобразователей (термопар ТХА), подключенных к регулятору температуры Термодат-17Е6. Погрешность измерения температуры в диапазоне испытаний (от комнатной до 1000 °С) в соответствии с руководством пользователя прибора Термодат и ГОСТ 6616 составляет

$\Delta T = \pm 6,6^\circ\text{C}$ – для температур от минус 40 до плюс 333 °С;

$\Delta T = \pm (4,1 + 0,0075T)^\circ\text{C}$ – для температур от 333 до 1000 °С.

Схема ампулы для испытаний представлена на рис. 26. Вкладыши из гидрида гафния размещаются на дне капсулы соосно внутренней поверхности ампулы. Термопара ТХА располагается в отверстии верхней торцевой заглушки ампулы. После размещения таблеток в ампуле проводится электронно-лучевая сварка оболочки и торцевых заглушек в среде инертного газа при давлении в камере от 0,10 до 0,12 МПа.

Ниже приведены основные этапы высокотемпературных ампульных испытаний:

- низкотемпературная печь с размещенной в изотермической зоне ампулой нагревается от комнатной температуры до $(215 \pm 10)^\circ\text{C}$ со скоростью, не превышающей 5 °С/мин, одновременно начинается нагрев высокотемпературной печи до заданной программой испытаний температуры; выбор температур испытаний обусловлен расчетами максимальных температур гидрида гафния для стержней регулирования БН-800 различного исполнения; диапазон температур высокотемпературной печи составил от 530 до 900 °С;

- по достижении заданной температуры в высокотемпературной печи ампула с образцами, закрепленная на термопаре, в течение пяти секунд перемещается в изотермическую зону;

- по достижении заданной температуры, регистрируемой с помощью термопары, находящейся в отверстии вблизи ампулы, начинается отсчет времени изотермической выдержки; выдержка при заданной температуре – не менее пяти минут;

- по окончании цикла ампула перемещается в изотермическую зону низкотемпературной печи, где остывает до 215 °С;

- при необходимости проведения циклических испытаний процесс повторяется;

- после завершения испытаний ампула извлекается и охлаждается на воздухе.

Посттестовые испытания образцов гидрида гафния включали в себя анализ внешнего вида (оценку целостности таблеток и состояние оксидного покрытия), измерение размеров, а также взвешивание и измерение плотности. Экспериментальную плотность определяли гидростатическим методом с использованием высокоточных электронных весов в автоматическом режиме.

Расчет нестационарного температурного поля ампулы

Расчет нестационарного температурного поля ампулы с вкладышами из гидрида гафния проведен в двумерной осесимметричной постановке и описан следующим уравнением теплопроводности:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right), \quad (1)$$

где $a = \frac{\lambda}{\rho \cdot C_p}$; r – координата в радиальном направлении, м; z – координата в продольном направлении, м; ρ – плотность вещества, кг/м³; C_p – удельная теплоемкость среды при постоянном давлении, Дж/(кг·К); λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К).

Для однозначности математической модели задаются начальные и граничные условия:

- начальное условие $T = T_0$;
- граничное условие 3-го рода: $-\lambda \cdot \text{grad}(T) + \alpha \cdot \Delta T = 0$, где α – коэффициент теплоотдачи от горячей среды к ампуле, Вт/(м²·К).

Начальная температура в расчетной модели задаётся согласно эксперименту равной 215°C. Нагрев ампулы осуществляется путем свободной конвекции в воздухе, где температура окружающей среды принимается равной согласно данным табл. 1. Коэффициент теплоотдачи рассчитывается по уравнению [15]

$$Nu = 0,76 \cdot (Gr \cdot Pr_f)^{0,25} \left(\frac{Pr_f}{Pr_w} \right)^{0,25}, \quad (2)$$

где Nu – число Нуссельта; Gr – число Грасгофа; Pr_f, Pr_w – число Прандтля текучей среды при температуре газа и стенки соответственно.

Все тепловые контакты в расчетной модели считаются идеальными. Ввиду относительно невысоких температур теплообменом излучением между поверхностями ампулы и печей пренебрегалось. Теплофизические свойства гидроксида гафния заданы исходя из полученных ранее экспериментальных данных [16], свойства остальных материалов взяты из справочника [17].

Таблица 1

Условия испытаний и содержимое ампул

Номер ампулы	1	2	3	4	5	6
Температура, °С	530	600	900	900	600	650
Длительность одного цикла, мин	360	360	5	5	5	5
Максимальный темп нагрева, °С/с	2,5	3,1	6,4	6,5	2,9	3,8
Количество циклов	1	1	1	1	6	6
Среда, газ (чистота)	Ar(4.3)	Ar(4.3)	He (5.5)	He (5.5)	He (5.5)	He (5.5)
Содержимое ампулы (в скобках указан номер таблетки)	δ-HfH _{1,6} без покрытия (1-1)	δ-HfH _{1,6} без покрытия (2-1)	δ-HfH _{1,6} без покрытия (3-1)	ε-HfH _{1,9} без покрытия (4-1)	δ-HfH _{1,6} без покрытия (5-1)	δ-HfH _{1,6} без покрытия (6-1)
	δ-HfH _{1,6} без покрытия (1-2)	δ-HfH _{1,6} без покрытия (2-2)	δ-HfH _{1,6} без покрытия (3-2)	ε-HfH _{1,9} без покрытия (4-2)	δ-HfH _{1,6} без покрытия (5-2)	δ-HfH _{1,6} без покрытия (6-2)
	δ-HfH _{1,6} с покрытием (1-3)	δ-HfH _{1,6} с покрытием (2-3)	δ-HfH _{1,6} с покрытием (3-3)	–	δ-HfH _{1,6} с покрытием (5-3)	δ-HfH _{1,6} с покрытием (6-3)
	δ-HfH _{1,6} с покрытием (1-4)	δ-HfH _{1,6} с покрытием (2-4)	δ-HfH _{1,6} с покрытием (3-4)	–	δ-HfH _{1,6} с покрытием (5-4)	δ-HfH _{1,6} с покрытием (6-4)
	–	–	–	–	ε-HfH _{1,9} без покрытия (5-5)	ε-HfH _{1,9} без покрытия (6-5)

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ

Проведены ампульные испытания гидрида гафния различной стехиометрии с покрытиями и без покрытий. В таблице 1 описаны условия проведения испытаний и содержимое ампул, в скобках указан номер гидридных таблеток. Ампулы, предназначенные для испытаний длительностью 360 мин (один цикл), заполнены аргоном. Остальные четыре ампулы заполнены гелием высокой чистоты. Замена аргона обусловлена повышенной чистотой и лучшими теплофизическими свойствами гелия, что гарантирует равномерное нагревание ампулы до заданной температуры испытаний.

На рисунке 3 представлены зависимости температуры от времени в месте установки термопары с ампулой (наполненной гелием) для расчетных случаев (600 и 650°C), а также значения измеренной температуры для различных условий испытаний. Отклонение между результатами расчета и эксперимента не превышает 5%, что позволяет использовать расчетную модель при прогнозировании экспериментов.

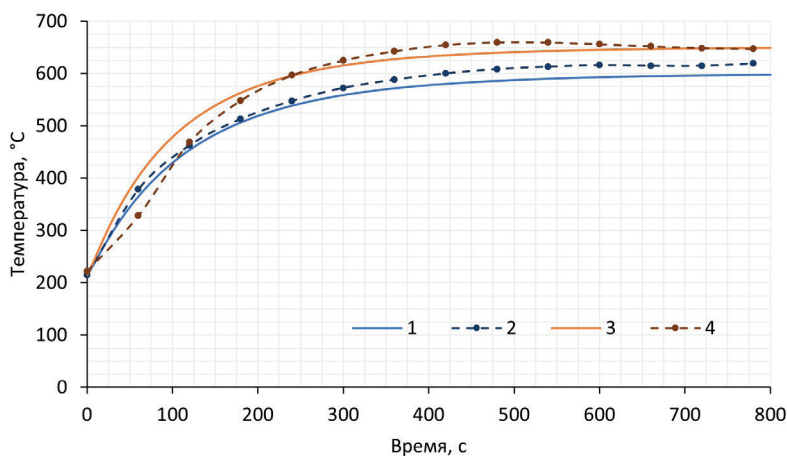


Рис. 3. Изменение температуры ампулы во времени для различных условий испытаний: 1 – 600°C (расчет); 2 – 600°C (эксперимент); 3 – 650°C (расчет); 4 – 650°C (эксперимент)

Расчетное моделирование нагрева ампулы с гидридом гафния позволило установить, что изменение температуры таблеток от начальной (215°C) до заданной в печи происходит в течение 10 мин. На рисунке 4 представлено распределение температурного поля в ампуле при установившемся стационарном режиме печи (600°C).

Из полученных результатов следует, что на нижнем торце ампулы температура минимальная. Высокий коэффициент теплопроводности материала термопары приводит к тому, что тепловой поток интенсивнее передается через ТХА к верхнему торцу ампулы.

На рисунке 5 представлены образцы гидрида гафния после их извлечения из ампул № 1 (530°C, 1 цикл) и № 2 (600°C, 1 цикл). Цвет таблеток $\text{HfH}_{1,6}$ без покрытий изменился с матового серого до цветов побежалости. Образцы сохранили свою целостность, однако на краях таблеток, испытанных при 530°C, наблюдаются сколы. Несмотря на образование сколов на образцах, покрытие, нанесенное на таблетки гидрида гафния, сохранило целостность, что подтверждает хорошую адгезию между подложкой и защитным слоем.

Изменение цвета таблеток может быть обусловлено двумя факторами:

- при сварке был использован аргон низкой чистоты (99,993 %);
- перед сваркой не весь воздух был откачан из ампулы.

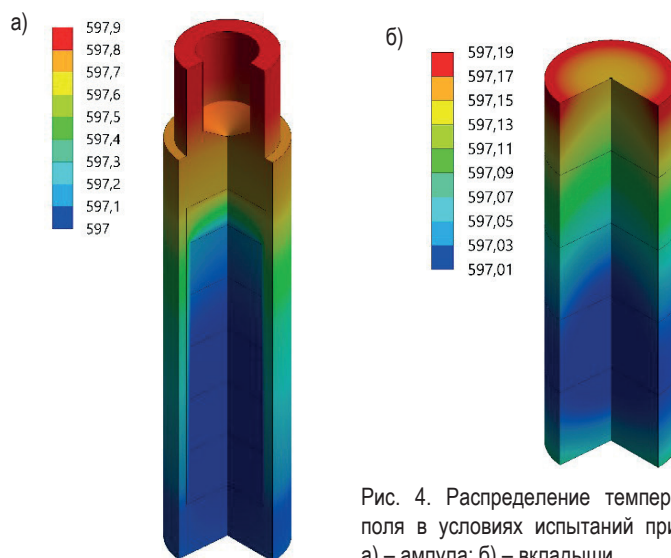


Рис. 4. Распределение температурного поля в условиях испытаний при 600°C: а) – ампула; б) – вкладыши

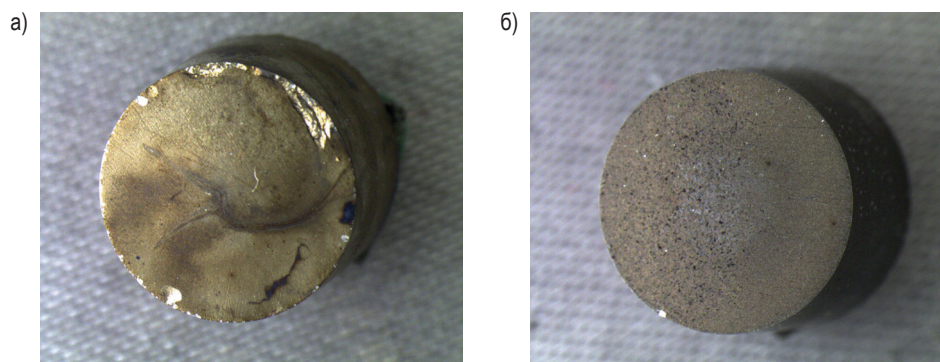


Рис. 5. Образцы после испытаний (1 цикл, 530 и 600°C): а) – $\text{HfN}_{1,6}$ без покрытия (1-1); б) – $\text{HfN}_{1,6}$ с покрытием (2-4)

Измерения образцов показали, что диаметр и высота таблеток сохраняются как для ампулы № 1, так и для ампулы № 2. Ввиду образования сколов изменение массы таблеток, испытанных при 530°C, зафиксировать не удалось. Для образцов гидроксида гафния, испытанных при 600°C, изменения масс и размеров не превосходят погрешности измерений.

Проведены испытания ампул № 3 и № 4 в соответствии с параметрами, представленными в табл. 1. Деформация и разгерметизация ампулы после испытаний по результатам визуального осмотра не отмечены.

После испытаний все четыре образца сохранили свою целостность, два из них представлены на рис. 6. У образца № 3-3 появился синий оттенок, на поверхности образовались белые вкрапления, а на поверхности образца № 3-2 – цвета побежалости. Оксидное покрытие, предварительно нанесенное на образец № 3-3, частично разрушено.

Несмотря на разрушение оксидного покрытия потери водорода для образцов данной серии не отмечено. Согласно проведенным измерениям, массогабаритные характеристики, а также плотность таблеток сохранились ($\rho \approx 11,5 \text{ г/см}^3$).

Ампула № 4 содержала два образца гидроксида гафния $\epsilon\text{-HfN}_{1,9}$ без защитного покрытия. Во время проведения испытания при достижении 820°C произошла разгерметизация ам-

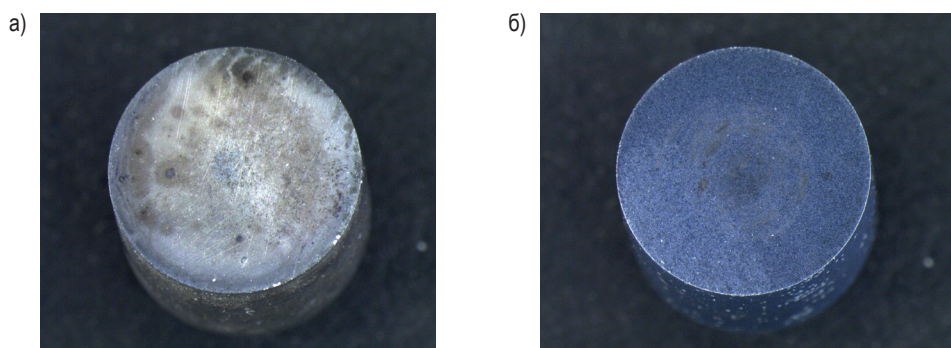


Рис. 6. Образцы после испытаний (900°C, 1 цикл): а) – $\text{HfN}_{1,6}$ без покрытия (3–2); б) – $\text{HfN}_{1,6}$ с покрытием (3–3)

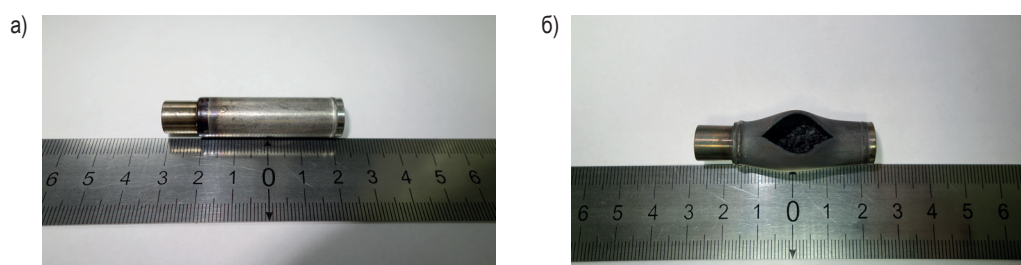


Рис. 7. Ампула № 4 с гидридом гафния: а) – до испытаний; б) – после испытаний (900°C, 1 цикл)

пулы, в связи с чем испытания были остановлены. Разрыв оболочки произошел вследствие выхода водорода из гидрида гафния и повышения давления в ампуле в процессе нагрева. На рисунке 7 представлена ампула до и после испытаний. Таблетки гидрида гафния полностью разрушены.

Таким образом, для образцов гидрида гафния, полученных методом спекания, критической температурой можно считать 800°C, при достижении которой происходит выход водорода и их разрушение. При выборе конструкции ПЭЛ следует отдать предпочтение варианту с негерметичным ПЭЛ, наполняемым натрием в процессе эксплуатации.

Проведены циклические испытания ампулы № 5 при следующих параметрах: температура изотермической выдержки – 600°C, шесть циклов. Скорость нагрева ампулы, согласно полученным опытным данным, в диапазоне от 215 до 600°C составила 55°C/мин.

На рисунке 8 представлены фотографии образцов после их извлечения из ампулы. Образец гидрида гафния, полученный спеканием, сохранил свою целостность, трещины

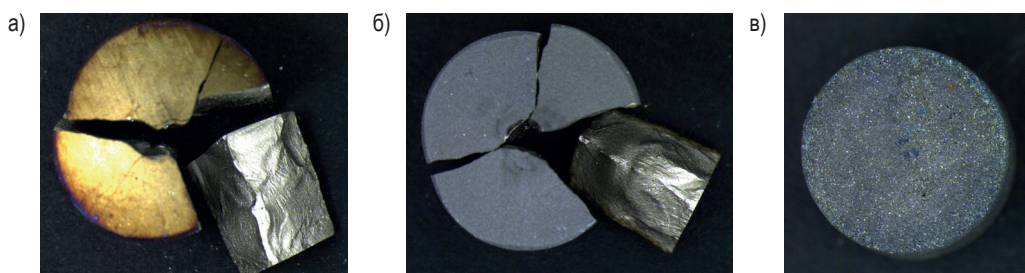


Рис. 8. Образцы после испытаний (600°C, 6 циклов): а) – $\text{HfN}_{1,6}$ без покрытия (5-2); б) – $\text{HfN}_{1,6}$ с покрытием (5-3); в) – $\text{HfN}_{1,9}$ без покрытия (5-5)

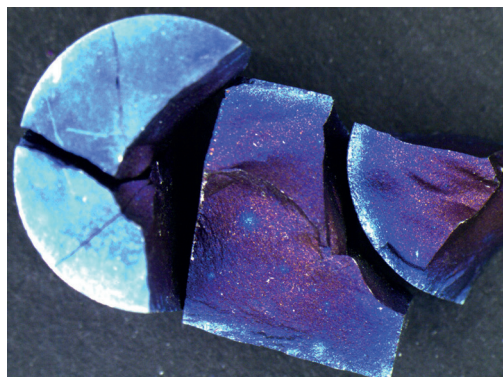


Рис. 9. Гидрид гафния $HfH_{1,6}$ без покрытия (6-2) после испытаний ($650^{\circ}C$, 6 циклов)

и сколы отсутствуют. Все образцы, полученные методом прямого насыщения, разрушены. Цвет поверхности образцов без покрытия изменился с серебристого на золотистый, местами синий (характерные цвета побежалости).

Проведены циклические испытания гидроксида гафния при температуре $650^{\circ}C$ (см. табл. 1). Скорость нагрева ампулы с температуры 215 до $650^{\circ}C$ (по данным, полученным с помощью измерения термопарой ТХА) составила $60^{\circ}C/мин$. В отличие от предыдущего испытания в данном эксперименте разрушения гидроксида гафния, полученного сквозным насыщением, не произошло.

Все таблетки, за исключением № 6-2, сохранили свою целостность без образования каких-либо трещин и сколов. При этом излом таблетки № 6-2 приобрел синий цвет, что свидетельствует о её раннем разрушении, до того момента, как весь оставшийся в ампуле кислород адсорбировался на поверхности образцов (рис. 9).

Сохранившиеся таблетки были взвешены и измерены. Образец гидроксида гафния, полученный спеканием, был поврежден при разделке ампулы. Сравнение характеристик образцов с исходными данными представлено в табл. 2. Незначительное изменение массогабаритных параметров обусловлено, по всей видимости, образованием оксидного слоя на поверхности образцов.

Таблица 2

Характеристика образцов после ампульных испытаний ($650^{\circ}C$, шесть циклов)

Номер образца	Тип образца	Изменение массы, %	Изменение диаметра, %	Изменение высоты, %
6-1	$HfH_{1,6}$ без покрытия	0,03	0,22	0,14
6-2	$HfH_{1,6}$ без покрытия	Нет данных	Нет данных	Нет данных
6-3	$HfH_{1,6}$ с покрытием	0,02	0,11	0
6-4	$HfH_{1,6}$ с покрытием	0,01	0,22	0

Образцы гидроксида гафния направлены на посттестовый анализ, включающий в себя измерение содержания водорода и комплекс материаловедческих исследований (анализ микроструктуры образцов, определение фазового состава и измерение микротвердости), что является предметом дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны методика и установка для проведения ампульных испытаний образцов вкладышей гидроксида гафния в диапазоне температур до $900^{\circ}C$.

Проведены высокотемпературные испытания гидроксида гафния в инертной среде и осуществлен анализ образцов, включающий в себя оценку целостности образцов, измерение массогабаритных характеристик и плотности.

Осесимметричное конечно-элементное моделирование нагрева ампулы показало, что вкладыши из гидрида гафния равномерно нагреваются со скоростью от 2,5 до 6,5°C/с (в зависимости от условий) до температур испытаний менее чем за 10 минут.

Впервые показано, что высокотемпературная выдержка в замкнутом объеме инертной среды (при температурах до 900°C) образцов гидрида гафния, полученных прямым насыщением, не приводит к диссоциации гидрида, что свидетельствует об их высокой термической стабильности.

Показано, что гидрид гафния, полученный спеканием, в замкнутом объеме инертной среды сохраняет стабильность до 650°C. При достижении 800°C происходит выход водорода, что приводит к увеличению давления в ампуле и ее разгерметизации.

Литература

1. *Рисованый В.Д., Захаров А.В., Клочков Е.П., Гусева Т.М.* Бор в ядерной технике. Изд. 2. – Димитровград: ОАО «ГНЦНИИАР», 2011. – 668 с. ISBN 5-9483-016-7.
2. *Waltar A.E., Reynolds A.B.* Fast Breeder Reactors. – New York: Pergamon Press, 1981. – 853 p. ISBN 0-08-025983-9.
3. *Рисованый В.Д., Захаров А.В., Клочков Е.П.* Поглощающие материалы и органы регулирования ядерных реакторов: учебное пособие для вузов. – М.: Издательский дом МЭИ, 2012. – 392 с. ISBN 978-5-383-00662-7.
4. *Kuwaе R., Obata M., Sato K., Shima S.* Development of Zircaloy Clad Hafnium Rods for BWR Long Life Neutron Absorbers. // *Journal of Nuclear Science and Technology*. – 1986. – 23 (2). – PP. 185–187. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/18811248.1986.9734968>
5. *Horn R.M., Frew B.D., Van Diemen P.* Thermal Spectrum Control Rod Materials. // *Comprehensive Nuclear Materials*. – 2012. – V. 3. – PP. 485–507. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00077-X>
6. *Joyce M.* Mainstream Power Reactor Systems. // *Nuclear Engineering: A Conceptual Introduction to Nuclear Power*. – 2018. – PP. 227–261. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100962-8.00010-X>
7. *Risovany V.D., Klochkov E.P., Ponomarenko V.B.* Hafnium in nuclear engineering. – La Grange Park, Ill.: American Nuclear Society. – 2001. – 101 p. ISBN 978-0894485664.
8. *Iwasaki T., Konashi K.* Development of Hydride Absorber for Fast Reactor – Application of Hafnium Hydride to Control Rod of Large Fast Reactor. // *Journal of Nuclear Science and Technology*. – 2009. – V. 46. – No. 8. – PP. 874–882. DOI: <https://doi.org/10.1080/18811248.2007.9711595>
9. *Ikeda K., Moriwaki H., Ohkubo Y., Iwasaki T., Konashi K.* Application of hafnium hydride control rod to large sodium cooled fast breeder reactor. // *Nuclear Engineering and Design*. – 2014. – V. 278. – PP. 97–107. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nucengdes.2014.07.002>
10. *Konashi K., Itoh K., Yokoyama T., Yamawaki M.* Utilization Research and Development of Hydride Materials in Fast Reactors. // *Advances in Science and Technology*. – 2014. – V. 94. – PP. 23–31. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.94.23>
11. *Dolukhanyan S.K., Alexanian A.G., Hakobian A.G.* Interaction of Hafnium with Hydrogen and Nitrogen in the Combustion Regime. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 1995. – V. 20. – No. 5. – PP. 391–395.
12. *Hirai M., Sakurai H., Yuda R., Ouchi A., Konashi K.* Study on an innovative fast reactor utilizing hydride neutron absorber – Fabrication and high temperature behavior of hafnium hydride pellets. / *Proceedings of the 2010 International Congress on Advances in Nuclear Power Plants - ICAPP'10*. – 2010.
13. *Konashi K., Yamawaki M.* Utilization of Hydride Materials in Nuclear Reactors. // *Advances in Science and Technology*. – 2010. – V. 73. – PP. 51–58. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.73.51>

14. Polunin K.K., Mokrushin A.A., Bragin S. Yu., D.S. Kiselev, Kuzma-Kichta Yu.A. Protective Coating of Irradiation Device for Fast-Neutron Reactor // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – 1683, 032040. – 7 p. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1683/3/032042>

15. Петухов Б.С., Генин Л.Г., Ковалев С.А., Соловьев С.Л. Теплообмен в ядерных энергетических установках: учеб. пособие для вузов/ 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во Моск. энергетич. ин-та, 2003. – 548 с. ISBN 5-7046-0843-4.

16. Полунин К.К. Беспечалов Б.Н., Зайцев Д.А., Киселев Д.С., Кузма-Кичта Ю.А., Урусов А.А., Чуви-ков С.В. Гидрид гафния: исследование теплофизических и механических свойств. // Новое в российской электроэнергетике. – 2023. – № 1. – С. 6–16.

17. Чиркин В.С. Теплофизические свойства материалов ядерной техники: справочник. – М.: Атомиздат, 1968. – 484 с.

Поступила в редакцию 23.04.2024

Авторы

Полунин Кирилл Константинович, ведущий научный сотрудник,

E-mail: PoluninKK@sialuch.ru

Базюк Сергей Сергеевич, главный научный сотрудник, к.т.н.,

E-mail: BazukSS@sialuch.ru

Гусейнов Сеймур Васифович, инженер 2 категории,

E-mail: GuseynovSV@sialuch.ru

Кузма-Кичта Юрий Альфредович, ведущий научный сотрудник, профессор, д.т.н.

E-mail: kuzma@itf.mpei.ac.ru

Мельников Геннадий Николаевич, старший научный сотрудник, к.т.н.,

E-mail: MelnikovGN@sialuch.ru

Рисованный Владимир Дмитриевич, научный руководитель, профессор, д.т.н.

E-mail: VDMRisovanyy@rosatom.ru

UDC 621.039.4

High-temperature ampoule tests of hafnium hydride

Polunin K.K., Bazyuk S.S., Guseynov S.V., Kuzma-Kichta Yu.A., Melnikov G.N., Risovanyy V.D.

*Joint-Stock Company «Scientific Research Institute Scientific Production Association «LUCH»,
24 Zheleznodorozhnaya St., 142103 Podolsk, Moscow Reg., Russia*

Abstract

The paper presents the results of high-temperature ampoule tests for advanced absorbing materials based on hafnium hydride (HfH_x). An installation and a methodology have been developed for the ampoule testing. The ampoule test installation consists of two vertical furnaces coaxially connected to each other. A low-temperature furnace is used for the ampoule preheating and exposure between cycles, and a high-temperature furnace is used for isothermal exposure to the temperature specified by the test program. Samples of δ - and ε -phase hafnium hydride were prepared, and an up to $5\mu\text{m}$ thick oxide coating was applied to some of the δ - HfH_x samples. Experimental data were obtained on the thermal stability of hafnium hydride in an inert gas environment (argon, helium) at temperatures of up to 900°C . A comparison was made between the resistance of hafnium hydride obtained by direct (through) saturation and sintering of powder in conditions of cyclic thermal loading. Based on the results of the HfH_x testing in

a closed inert environment, it was noted that high-temperature exposure of the δ -HfH_{1.6} pellets (to temperatures of up to 900°C) does not lead to the hydride dissociation, while ε -HfH_{1.9} in an inert environment remains stable at up to 650°C, and there is hydrogen release taking place as a temperature of 800°C is reached, which leads to an increase in the ampoule pressure and to the ampoule depressurization. The experiment was numerically simulated by the finite element method using the ANSYS Mechanical 16.0 code, and the hafnium hydride heating rate and time to the specified test temperature were determined.

Keywords: high-temperature tests, dehydrogenation, hafnium hydride, absorbing material, fast neutron reactor, control rod.

For citation: Polunin K.K., Bazyuk S.S., Guseynov S.V., Kuzma-Kichta Yu.A., Melnikov G.N., Risovanyy V.D. High-temperature ampoule tests of hafnium hydride. *Izvestiya vuzov. Yadernaya energetika*. 2024, no. 3, pp. 68–80; DOI: <https://doi.org/10.26583/npe.2024.3.06> (in Russian).

References

1. Risovanyy V.D., Zakharov A.V., Klochkov E.P., Guseva T.M. Boron in nuclear technology. Ed. 2. Dimitrovgrad, SSC RIAR JSC Publ., 2011, 668 p. ISBN 5-9483-016-7 (in Russian).
2. Waltar A.E., Reynolds A.B. *Fast Breeder Reactors*. New York: Pergamon Press, 1981, 853 p. ISBN 0-08-025983-9.
3. Risovanyy V.D., Zakharov A.V., Klochkov E.P. *Absorbing materials and regulatory bodies of nuclear reactors*. Moscow, MPEI Publ., 2012, 392 p. ISBN 978-5-383-00662-7 (in Russian).
4. Kuwae R., Obata M., Sato K., Shima S. Development of Zircaloy Clad Hafnium Rods for BWR Long Life Neutron Absorbers. *Journal of Nuclear Science and Technology*. 1986, 23 (2), pp. 185–187. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/18811248.1986.9734968>
5. Horn R.M., Frew B.D., Van Diemen P. Thermal Spectrum Control Rod Materials. *Comprehensive Nuclear Materials*. 2012, v. 3, pp. 485-507. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00077-X>.
6. Joyce M. Mainstream Power Reactor Systems. *Nuclear Engineering: A Conceptual Introduction to Nuclear Power*. 2018, pp. 227–261. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100962-8.00010-X>
7. Risovanyy V.D., Klochkov E.P., Ponomarenko V.B. *Hafnium in nuclear engineering*. La Grange Park, Ill. American Nuclear Society, 2001, 101 p. ISBN 978-0894485664.
8. Iwasaki T., Konashi K. Development of Hydride Absorber for Fast Reactor – Application of Hafnium Hydride to Control Rod of Large Fast Reactor. *Journal of Nuclear Science and Technology*. 2009, v. 46, no. 8, pp. 874–882. DOI: <https://doi.org/10.1080/18811248.2007.9711595>.
9. Ikeda K., Moriwaki H., Ohkubo Y., Iwasaki T., Konashi K. Application of hafnium hydride control rod to large sodium cooled fast breeder reactor. *Nuclear Engineering and Design*. 2014, v. 278, pp. 97–107. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nucengdes.2014.07.002>
10. Konashi K., Itoh K., Yokoyama T., Yamawaki M. Utilization Research and Development of Hydride Materials in Fast Reactors. *Advances in Science and Technology*. 2014, v. 94, pp. 23–31. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.94.23>
11. Dolukhanyan S.K., Alexanian A.G., Hakobian A.G. Interaction of Hafnium with Hydrogen and Nitrogen in the Combustion Regime. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1995, v. 20, no. 5, pp. 391–395.
12. Hirai M., Sakurai H., Yuda R., Ouchi A., Konashi K. Study on an innovative fast reactor utilizing hydride neutron absorber – Fabrication and high temperature behavior of hafnium hydride pellets. Proceedings of the 2010 International Congress on Advances in Nuclear Power Plants – ICAPP'10. 2010.
13. Konashi K., Yamawaki M. Utilization of Hydride Materials in Nuclear Reactors. *Advances in Science and Technology*. 2010, v. 73, pp. 51–58. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.73.51>

14. Polunin K.K., Mokrushin A.A., Bragin S.Yu., D.S. Kiselev, Kuzma-Kichta Yu.A. Protective Coating of Irradiation Device for Fast-Neutron Reactor. *Journal of Physics: Conference Series*. 2020, 1683, 032040, 7 p. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1683/3/032042>

15. Petukhov B.S., Genin L.G., Kovalev S.A., Solovyov S.L. *Heat exchange in nuclear power plants*. Ed. 3. Moscow, MPEI Publ., 2003, 548 p. ISBN 5-7046-0843-4 (in Russian).

16. Polunin K.K., Bespechalov B.N., Zaitsev D.A., Kiselev D.S., Kuzma-Kichta Yu.A., Urusov A.A., Chuvikov S.V. Hafnium hydride: study of thermophysical and mechanical properties. *Novoe v rossijskoj elektroenergetike*. 2023, no. 1, pp. 6–16 (in Russian).

17. Chirkin V.S. *Thermophysical properties of nuclear engineering materials: reference book*. Moscow, Atomizdat, 1968, 484 p. (in Russian).

Authors

Kirill K. Polunin, leading researcher

E-mail: PoluninKK@sialuch.ru

Sergey S. Bazyuk, chief researcher, Cand. Sci. (Engineering)

E-mail: BazukSS@sialuch.ru

Seymour V. Guseynov, engineer

E-mail: GuseynovSV@sialuch.ru

Yuri A. Kuzma-Kichta, leading researcher, professor, Dr. Sci. (Engineering)

E-mail: kuzma@itf.mpei.ac.ru

Gennady N. Melnikov, senior researcher, Cand. Sci. (Engineering)

E-mail: MelnikovGN@sialuch.ru

Vladimir D. Risovanyy, scientific director, professor, Dr. Sci. (Engineering)

E-mail: VDmRisovanyy@rosatom.ru