

Отделение реакторных материалов и технологий



Национальный исследовательский центр
«Курчатовский институт»

ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ОБОЛОЧКАХ ТВЭЛОВ ИЗ СПЛАВА Э110 В УСЛОВИЯХ «СУХОГО» ХРАНЕНИЯ

А.С. Фролов¹, Б.А. Гурович¹, Е.А. Кулешова^{1,2}, Д.А. Мальцев¹, Д.В. Сафонов¹,
Е.В. Алексеева¹

¹НИЦ «Курчатовский Институт», ² НИЯУ «МИФИ»



Сплавы на основе Zr для оболочек ТВЭЛОВ в реакторах типа PWR

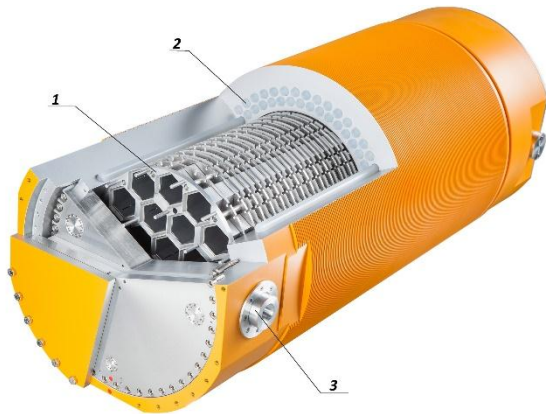
Сплав (страна и год разработки)		Химический состав, масс. %					
		Nb	Sn	Fe	Cr	Ni	O
●	Э110 (Russia, 1958)	0,90-1,10	-	< 0,05	-	-	< 0,099
●	Э125 (Russia, 1958)	2,4-2,7	-	< 0,05	-	-	< 0,099
▲	Э635 (Russia, 1971)	0,90-1,10	1,10-1,30	0,30-0,40	-	-	0,05-0,12
■	Zry-2 (USA, 1952)	-	1,20-1,70	0,07-0,20	0,05-0,15	0,03-0,08	0,10-0,14
■	Zry-4 (USA, 1952)	-	1,20-1,70	0,18-0,24	0,07-0,13	-	0,10-0,14
●	Zr-2,5Nb (Canada)	2,5-2,8	-	< 0,065	-	-	0,10-0,14
▲	ZIRLO (USA, 1990)	0,90-1,10	0,90-1,10	0,09-0,11	-	-	0,10-0,16
●	M5 (France, 1996)	0,80-1,20	-	0,015-0,06	-	-	0,11-0,17
▲	NDA (Japan, 1997)	0,1	1,0	0,27	0,16	0,01	0,09-0,13
▲	MDA (Japan, 1997)	0,45-0,55	0,7-0,9	0,18-0,24	0,07-0,13	-	0,09-0,13

Alloy systems: ● Zr-Nb; ▲ Zr-Nb-Sn-(Fe,Cr); ■ Zr-Sn-(Fe,Cr,Ni)

Markelov V.A., Novikov V.V., Kon'kov V.F., Tselishchev A.V., Dolgov A.B., Corrosion under irradiation of alloys type E110 and E635 in the conditions of water chemistry mode PWR, 2010



Сухое хранилище ОЯТ



- Корзина
- Каналы для установки нейтронного поглотителя
- Цапфы для транспортных операций с контейнером.

В зале хранения размещаются бетонные модули, а в них — герметичные пеналы с ОЯТ, заполненные азотно-гелиевой смесью. Охлаждает сборки наружный воздух, который самотеком поступает по воздуховодам. При этом не требуется принудительной вентиляции: воздух движется из-за определенного расположения каналов, а отвод тепла происходит за счет конвективного теплообмена.

Одним из основных процессов, способных привести к нарушению целостности оболочки твэла в процессе сухого хранения, является разрушение твэла вследствие ползучести оболочки. При этом ползучесть оболочки твэлов зависит от уровня напряжений в материале. В этой связи для выявления механизмов ползучести в процессе **«сухого»** хранения **необходимо проведение комплексных микроструктурных исследований** образцов оболочек твэлов, облученных до разных флюенсов.

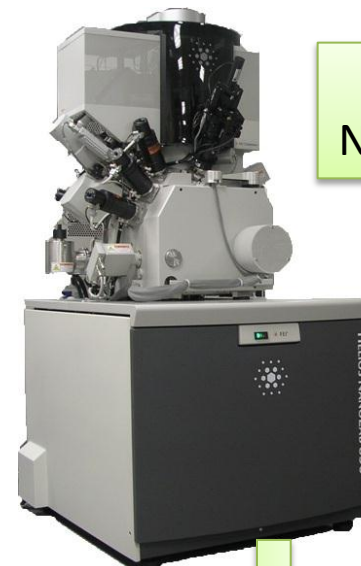
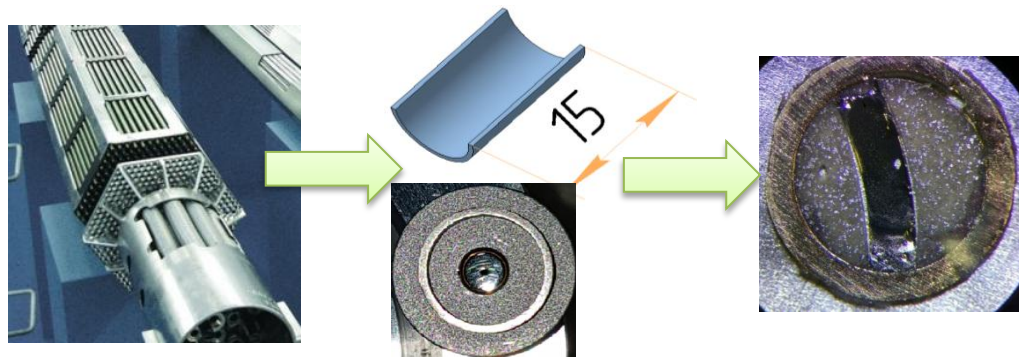


Исследованные материалы

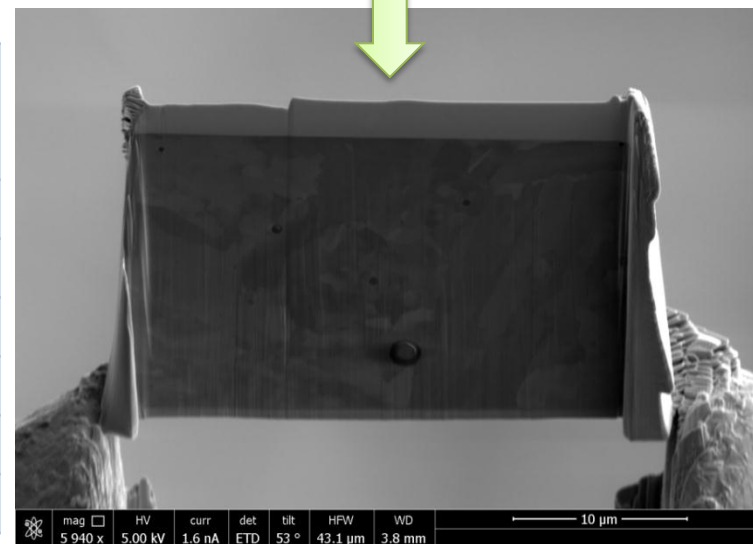
Было исследовано два типа образцов: на основе **губчатого** (Г-Zr) and **электролитического** (Э-Zr) циркония

- 1 • Исходное (необлученное)
- 2 • Облученное состояние – после облучения в составе ТВС ВВЭР-1000
- 3 • Облученное состояние после испытаний на ползучесть

циркония



FIB Helios NanoLab 650



№ Образца	Выгорание, МВт * сут / кгU	Флюенс(E>0,1MeV), ·10 ²⁶ м ⁻²	Доза, сна
0	0	0	0,0
1	<2	0,2	1,5
2	20	0,75	5,6
3	26	1,21	9,1
4	30	1,5	11,2
5	32	1,76	13,2



Оборудования для микроструктурных исследований



TEM Titan 80-300 (FEI)

Исследования структуры и фазового состава



SEM Merlin (Zeiss)

Оценка размеров и объемной плотности фазовых компонентов
Фрактографический анализ



APT Cameca LEAP-4000 HR

Определение химического состава на атомарном уровне



Машины для испытаний на ползучесть

Испытания на ползучесть при различных температурах и параметрах нагружения



Горизонтальная трубчатая печь

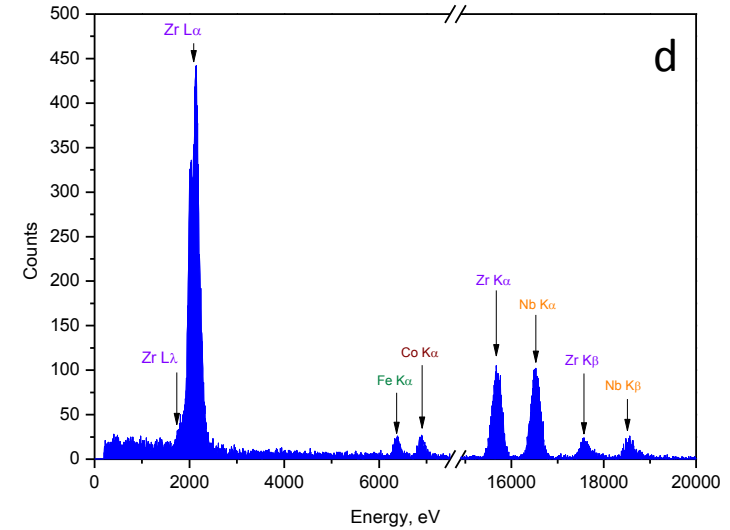
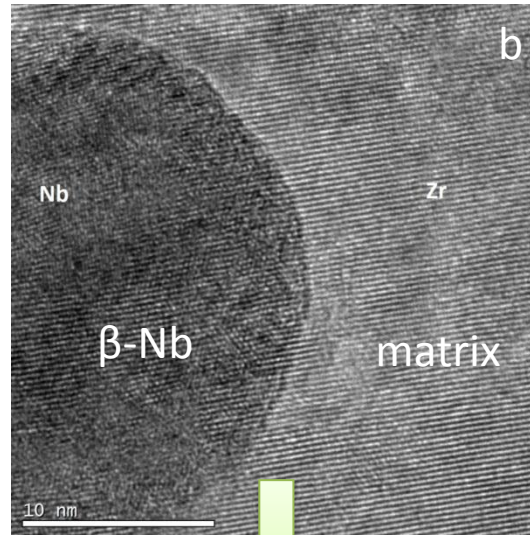
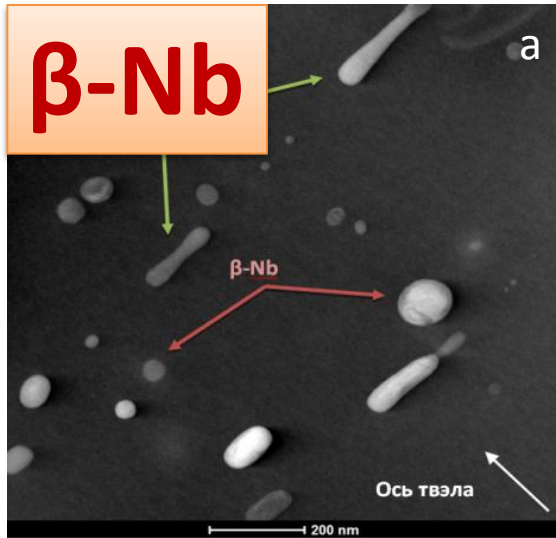
Наводороживание образцов

Исследования в исходном состоянии

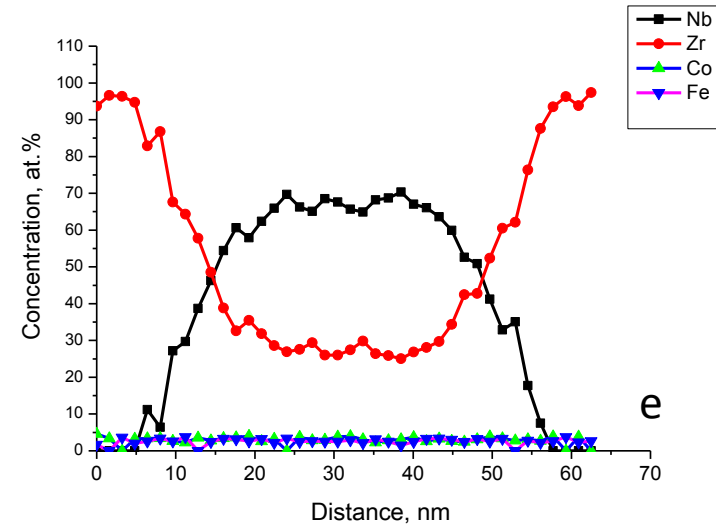
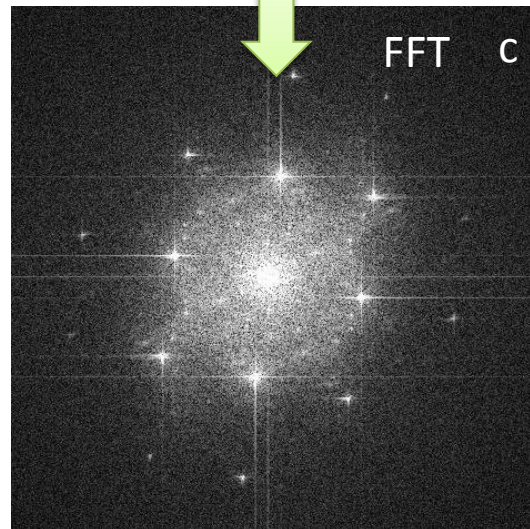


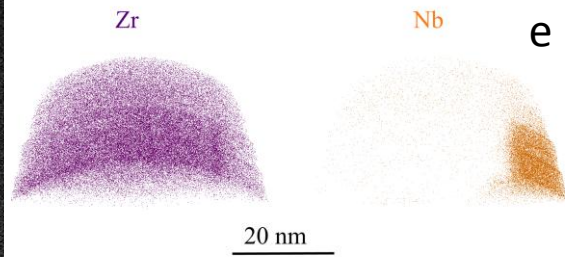
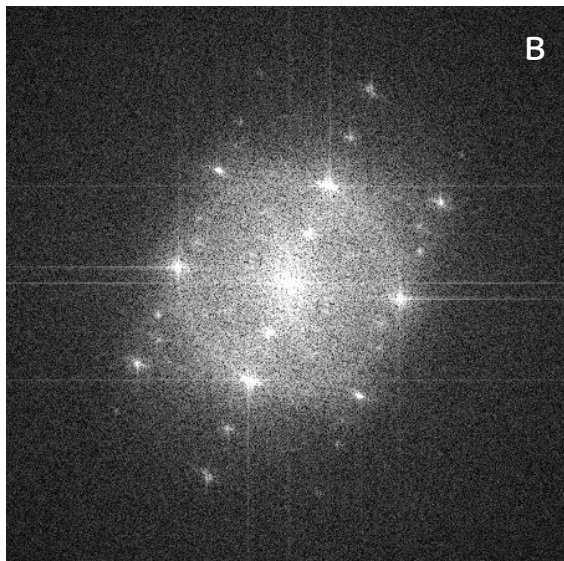
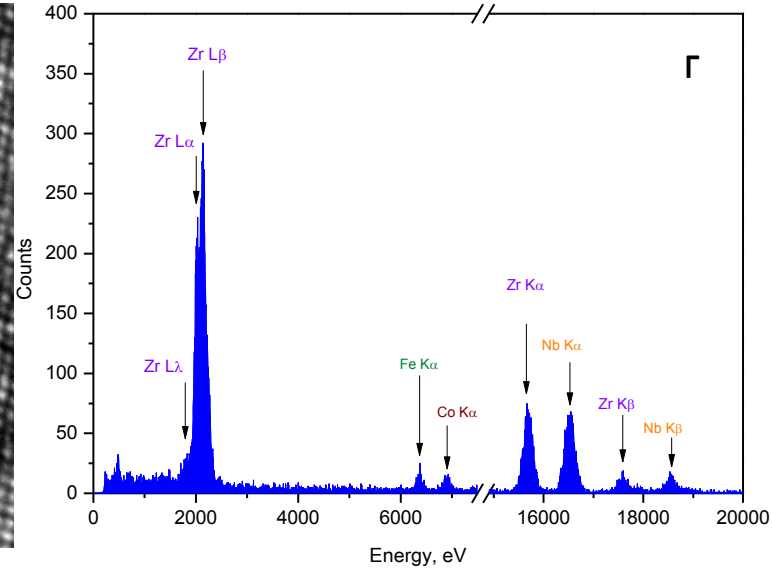
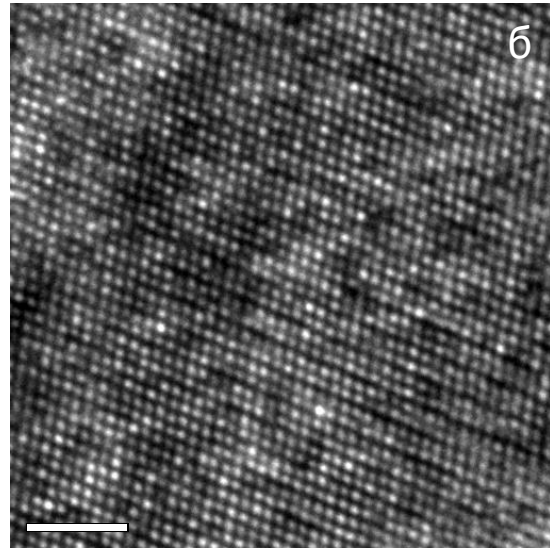
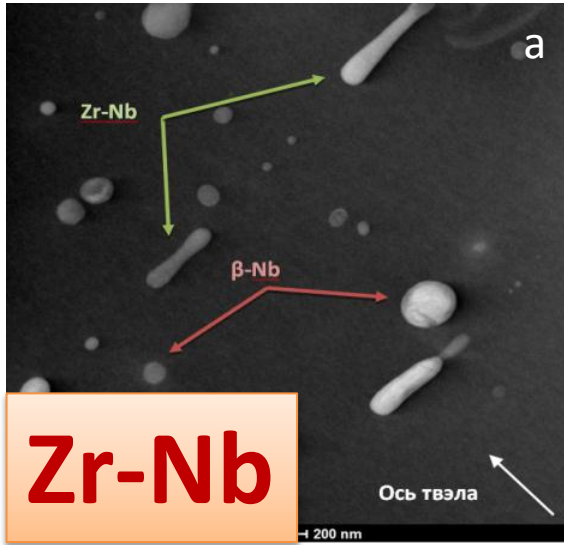
Исходное состояние. Состав и размер вторых фаз. 7

Фазовый состав в сходном состоянии представлен глобулярными выделениями β -Nb, выделениями Zr-Nb, фазами Лавеса, и гидридами.

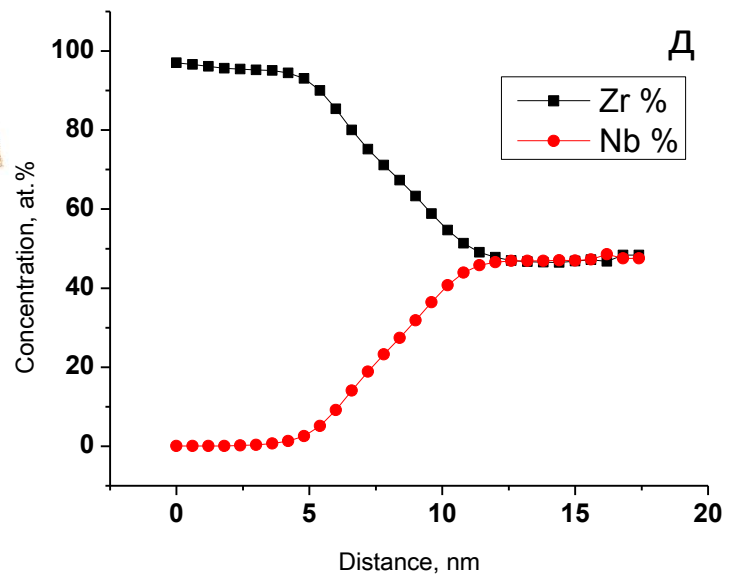


STEM (a), HRTEM (b) и FFT (c), EDX-спектр (d) и профиль (e) для β -Nb





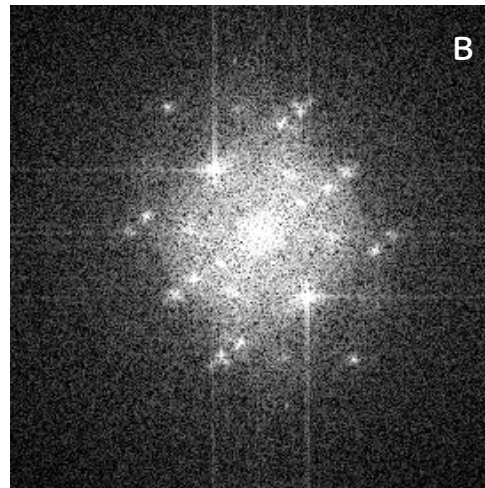
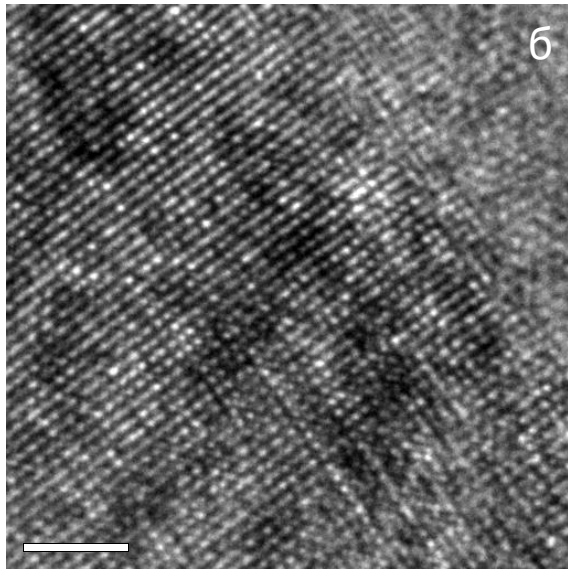
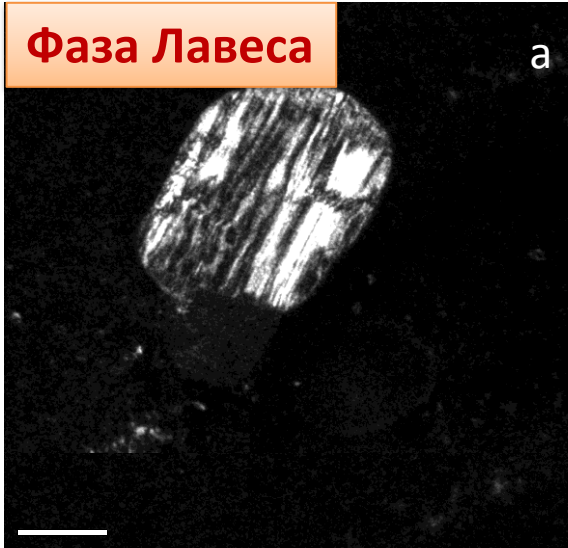
STEM (а), HRTEM (б) и ФФТ (в), EDX-спектр (г), EDX-профиль (д) и АЗТ-ката (е) для частицы Zr-Nb



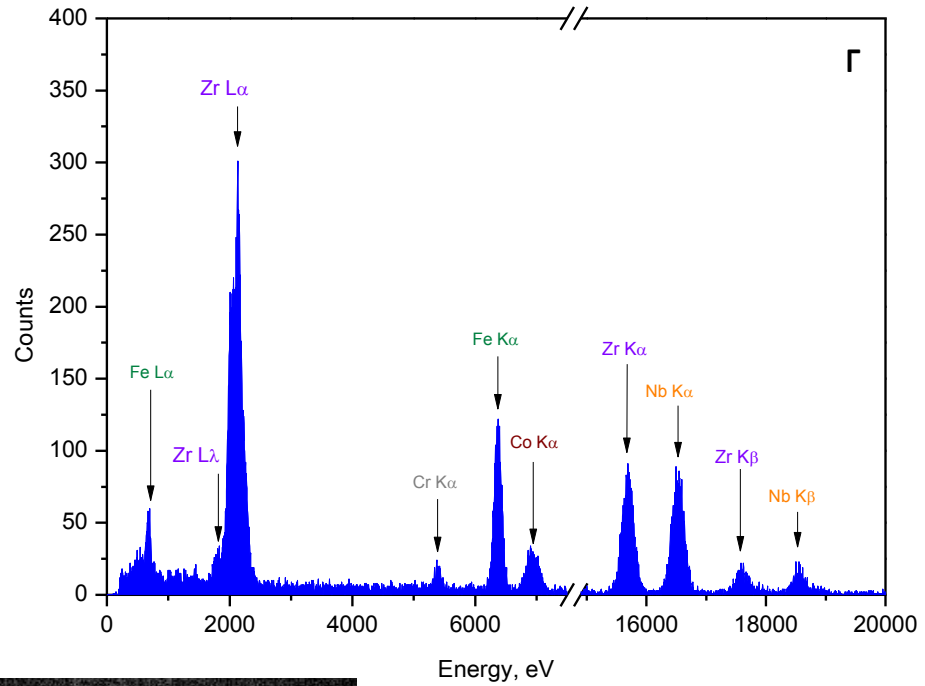
([100], $Nb_{0.81}Zr_{0.19}$ with FCC-lattice



Фаза Лавеса



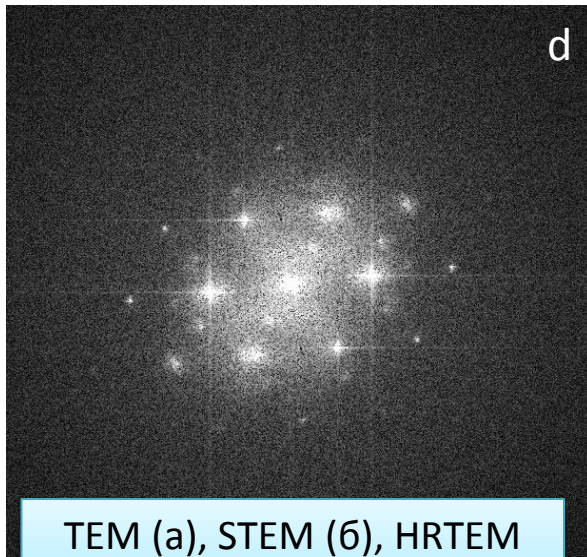
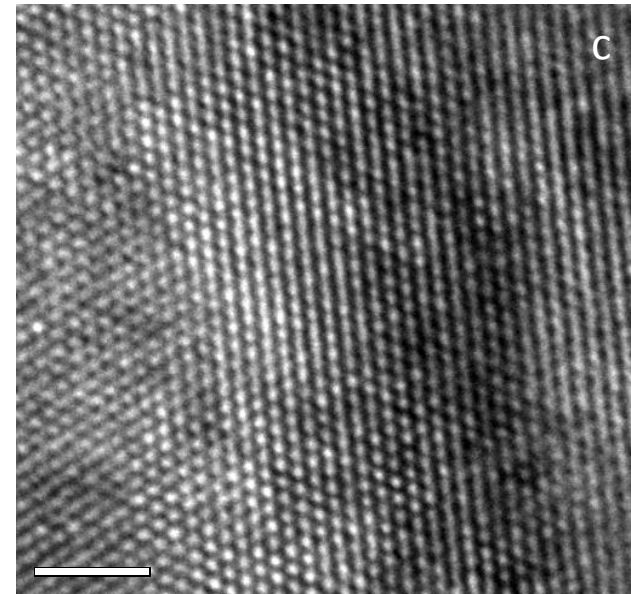
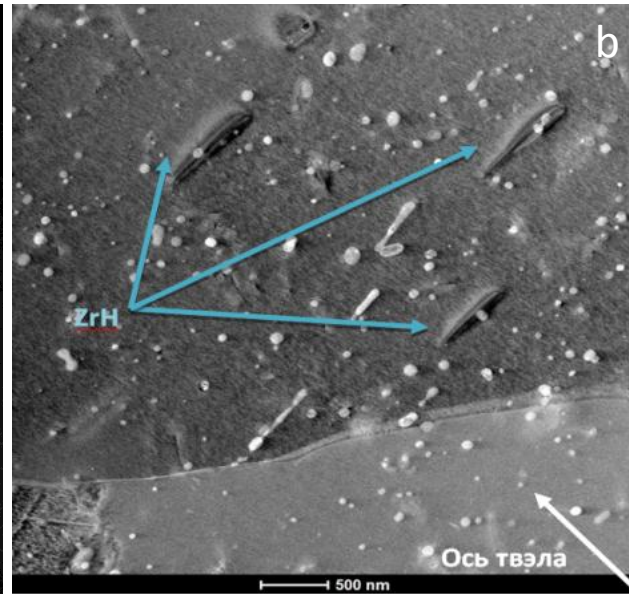
[100], $Zr(Nb,Fe)_2$



TEM (a), HRTEM (б) and ФФТ(в), EDX-спектр (г) для фазы Лавеса

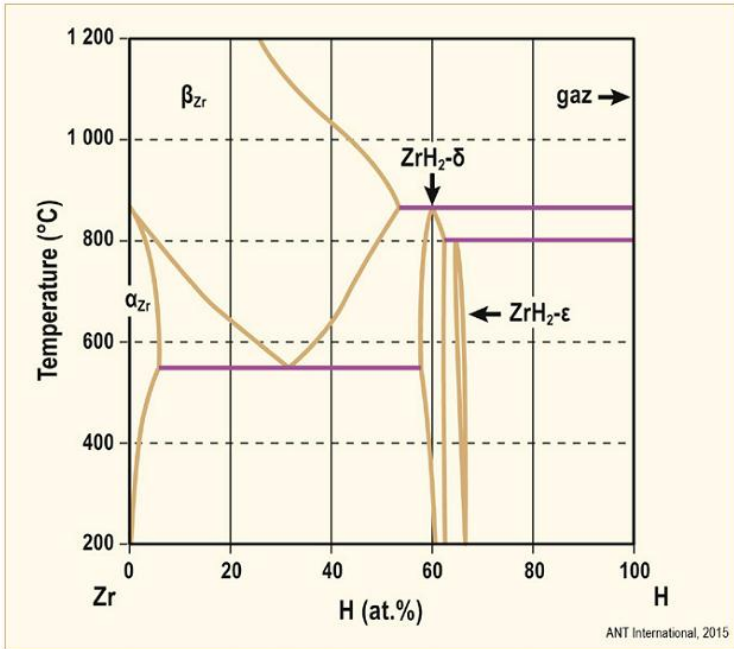


Гидриды

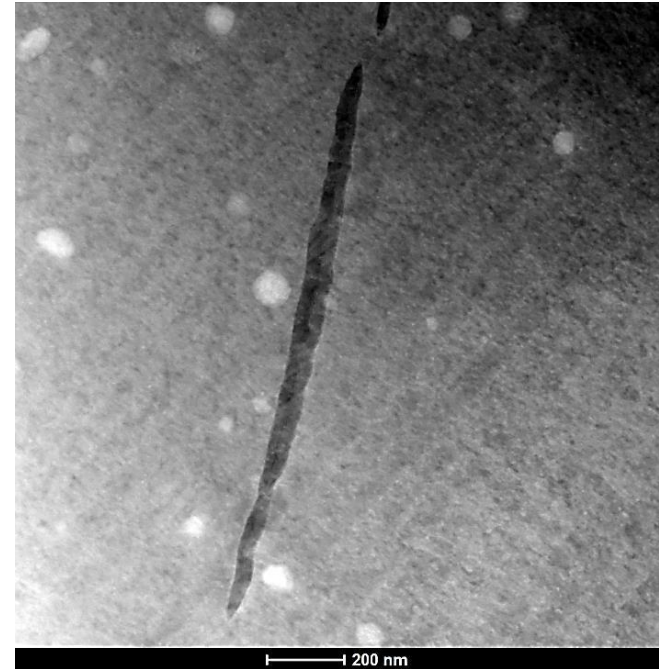


Часть гидридов относится к **δ-типу** с **ОЦК** решеткой и параметром $a = 4.78 \text{ \AA}$, при этом стехиометрия может варьироваться в пределах от $\text{ZrH}_{1.4}$ до $\text{ZrH}_{1.66}$. Однако, были обнаружены и менее стабильные с точки зрения термодинамики гидриды **γ-типа**, имеющие вытянутую форму и **тетрагональную решетку** с параметрами $a = 4.59 \text{ \AA}$ и $c = 4.97 \text{ \AA}$, расположенные преимущественно в теле зерна.

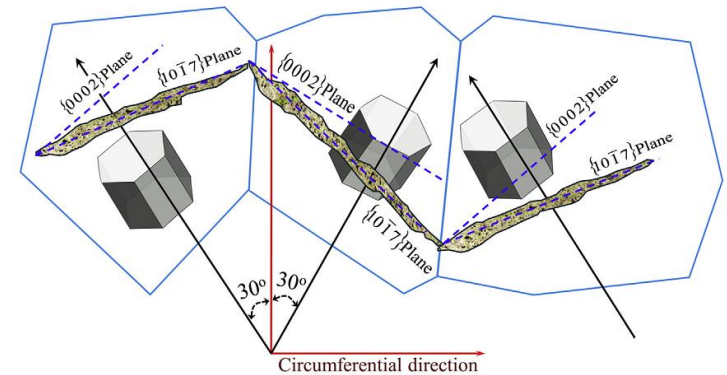
TEM (a), STEM (б), HRTEM (в) и ФФТТ (г) для гидридов



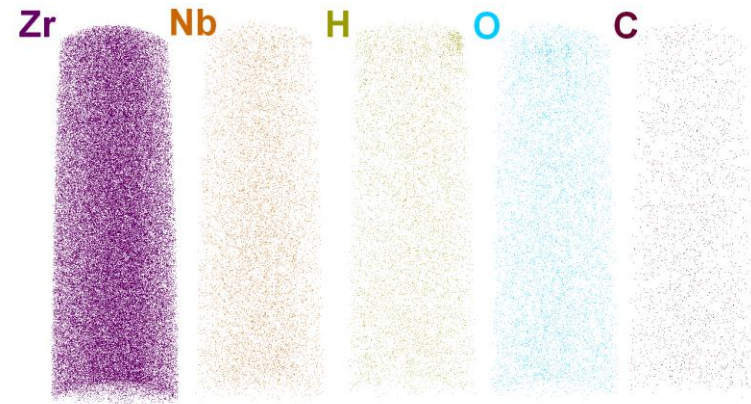
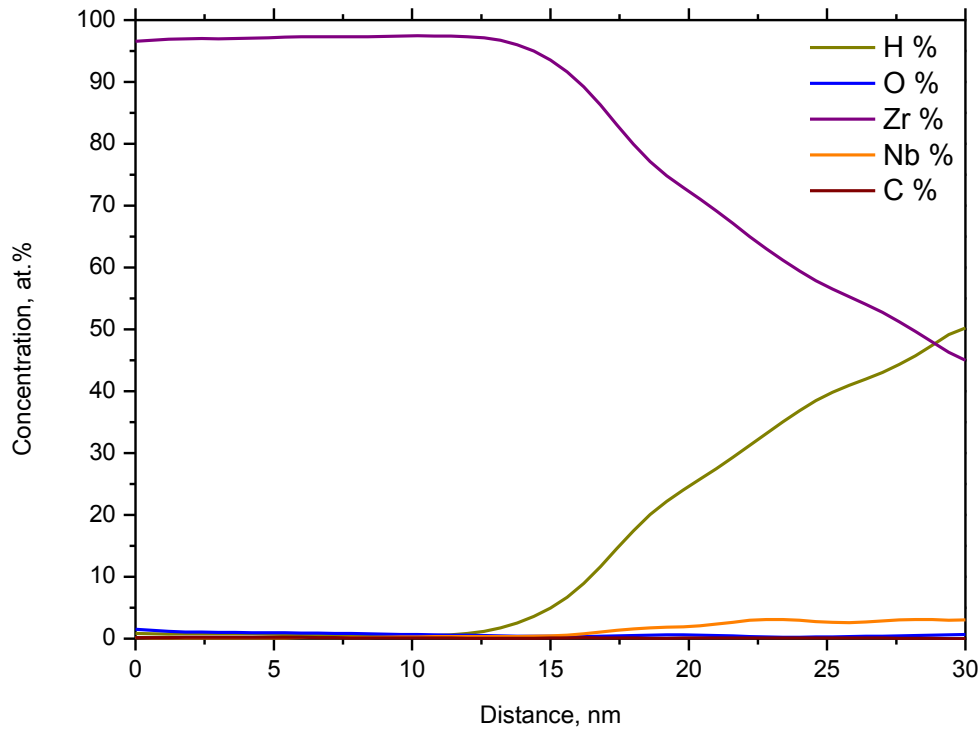
Zr-H phase diagram, after [Dupin et al, 1999]



Гидриды обоих типов при малом размере (менее 500-700 нм) ориентированы преимущественно вдоль базисных плоскостей ГПУ-решетки циркония. Более крупные гидриды расположены к этим плоскостям под некоторым углом, преимущественно вдоль плоскости **{10-17}**. Наиболее вероятная причина такой ориентации – кристаллографические несоответствия между решеткой гидридов и ГПУ-решеткой циркониевой матрицы.

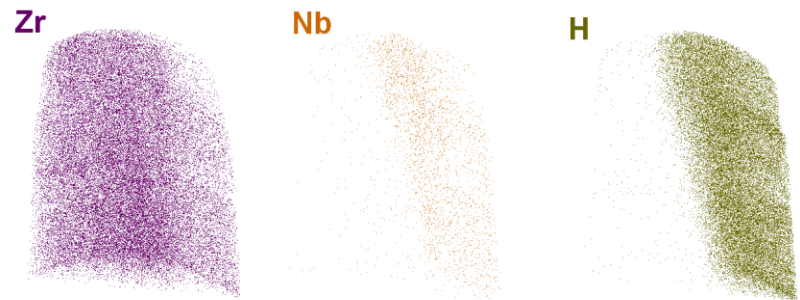


Образование гидридов с плоскостью залегания **{10-17}**



40 нм

3D-A3T карта

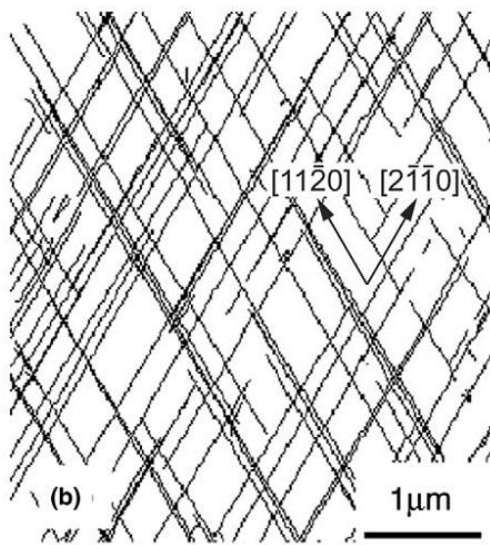
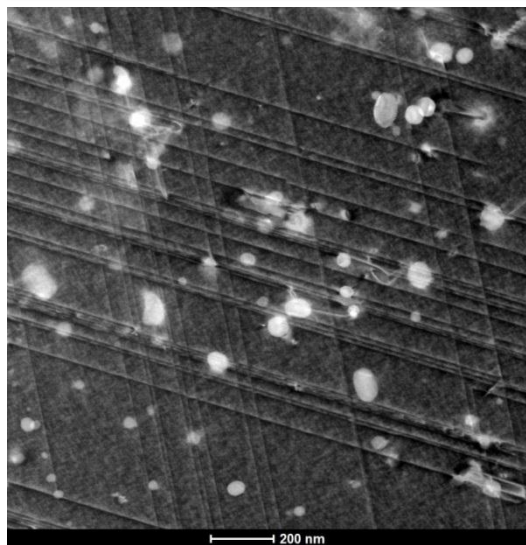


3D-A3T карта



В цирконии пластическая деформация, в основном, обусловлена скольжением. При этом система скольжения, вовлеченная в процесс деформации ГПУ материалов, зависит от отношения параметров решетки c/a . Для циркония это отношение составляет **1,593**.

Призматическая система первого порядка $\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ наиболее вероятна при деформации в диапазоне $(20-600)^\circ\text{C}$. Пирамидальная система скольжения $\{12\bar{1}1\}$ активизируется около 400°C , а базисная система скольжения $\{0001\}$ вовлекается в деформационный процесс при температурах выше 600°C .



Полученные изображения дислокационных структур находятся в полном соответствии с расчетами, и свидетельствует о наличии остаточной пластической деформации в исходных образцах в результате прокатки.

Дислокационная структура в деформированном сплаве на основе ZR

Monnet G., Devincere B., Kubin L.P. Dislocation study of prismatic slip systems and their interactions in hexagonal close packed metals: Application to zirconium // Acta Mater. 2004. Vol. 52, № 14. P. 4317–4328.



Материал	Плотность и размеры, нм						
	β-Nb		Zr-Nb		Zr(Nb,Fe) ₂		Zr-H
	d, nm	ρ, 10 ²⁰ m ⁻³	d, nm	ρ, 10 ¹⁹ m ⁻³	d, nm	ρ, 10 ¹⁹ m ⁻³	d, nm
Г-Zr	48±6	1,0±0,2	100-150	0,2-0,4	80-120	0,5-1,0	150-250
Э-Zr	34±6	1,5±0,2	100-150	0,1-0,3	80-120	0,2-0,3	150-250

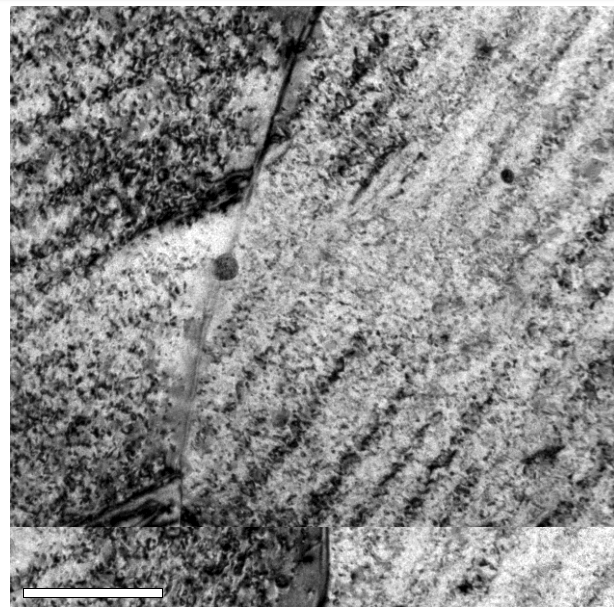
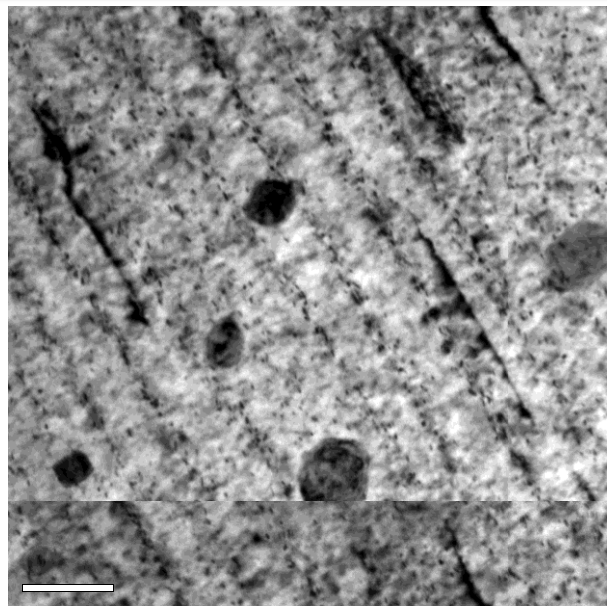
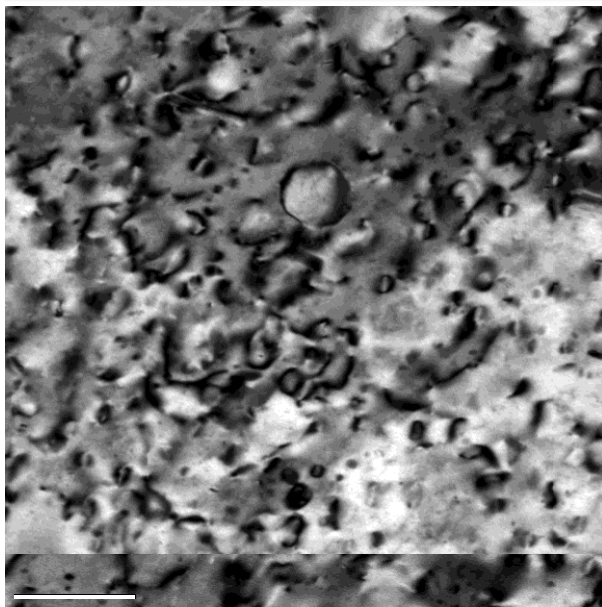
Материал	Фаза	Химический состав, ат.%				Решетка	Параметры решетки
		Zr	Nb	Fe	Cr		
Г-Zr	β-Nb,	9,2±1,3	90,8±1,3	–	–	BCC, FCC	3,31 Å; 4,35 Å
	Zr-Nb	50±10	50±10	–	–	BCC	3,50 Å
	Zr(Nb,Fe) ₂	49±6	37±9	13±9	0,9±0,5	Tetragonal	a=4,59 Å, c=4,95 Å
Э-Zr	β-Nb,	19±8	81±8	–	–	BCC, FCC	3,31 Å; 4,35 Å
	Zr-Nb	47±9	53±9	–	–	BCC	3,50 Å
	Zr(Nb,Fe) ₂	56±6	24±9	17,5±9	2,5±0,5	BCC, Tetragonal	a=4,59 Å, c=4,95 Å

**Исследования в состоянии после
облучения в составе ТВС ВВЭР-1000**

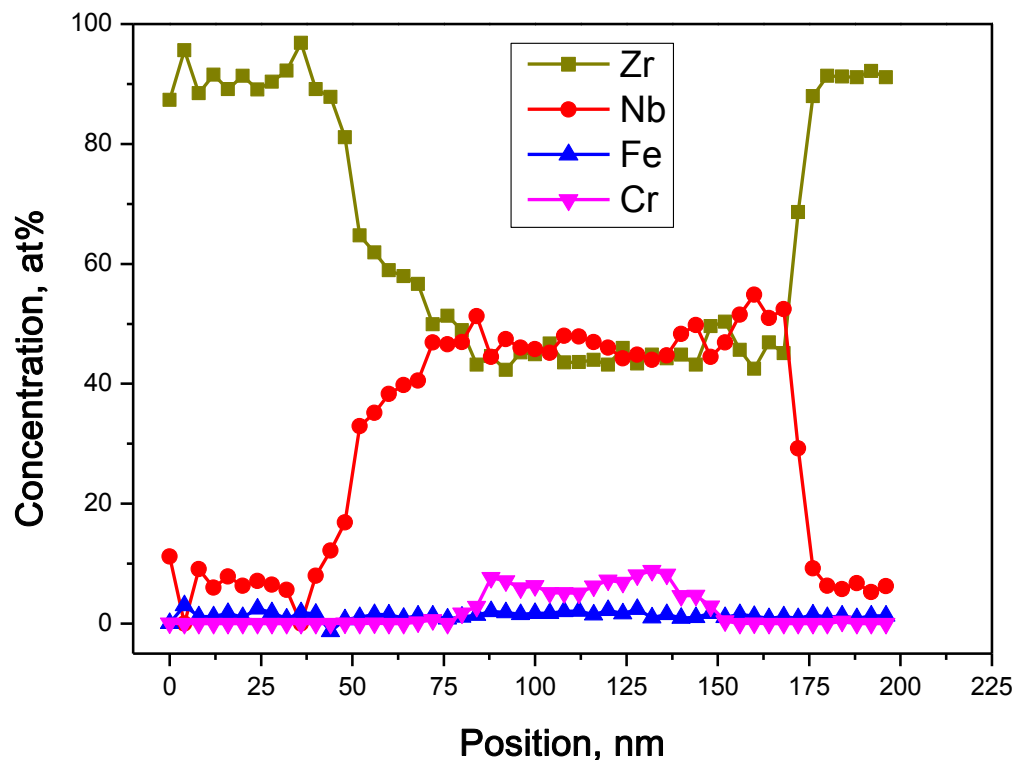
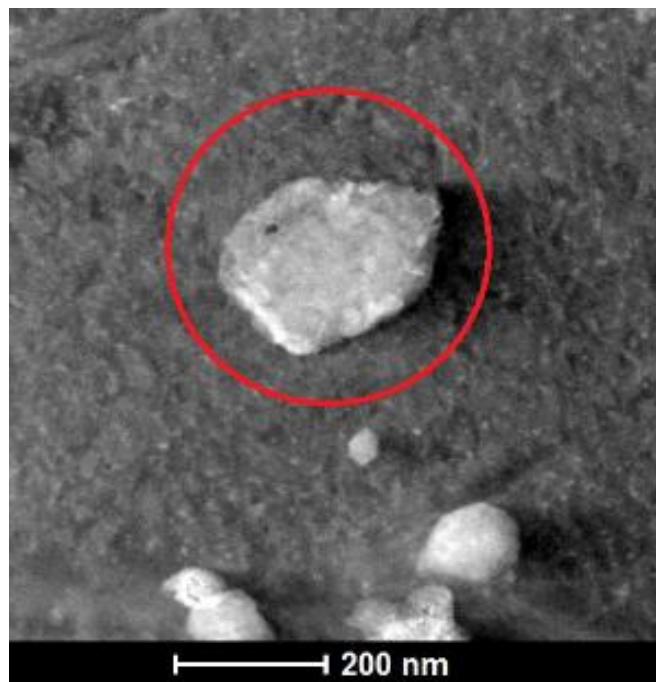


В исследованных образцах были обнаружены дислокационные петли **<a>-типа** (с вектором Бюргерса $\frac{1}{3} < 11\bar{2}0 >$), расположенные в призматических плоскостях, и петли **<c>-типа**, с плоскостью залегания, параллельными базисным плоскостям.

Дислокационные петли **<a>-типа** при определенных условиях облучения формируют **«кордиройный»** контраст. Объемная плотность данных структурных элементов при облучении выходит на насыщение $(3-4) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ при сравнительно малых дозах



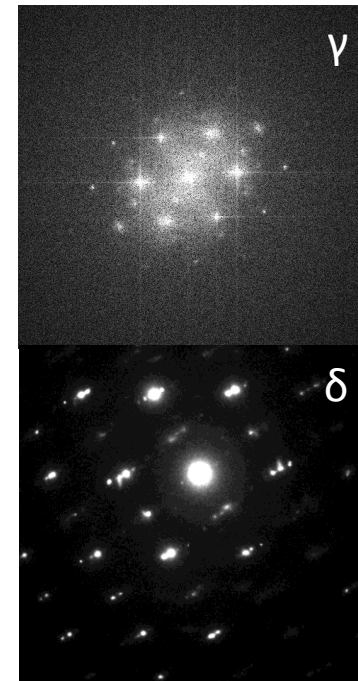
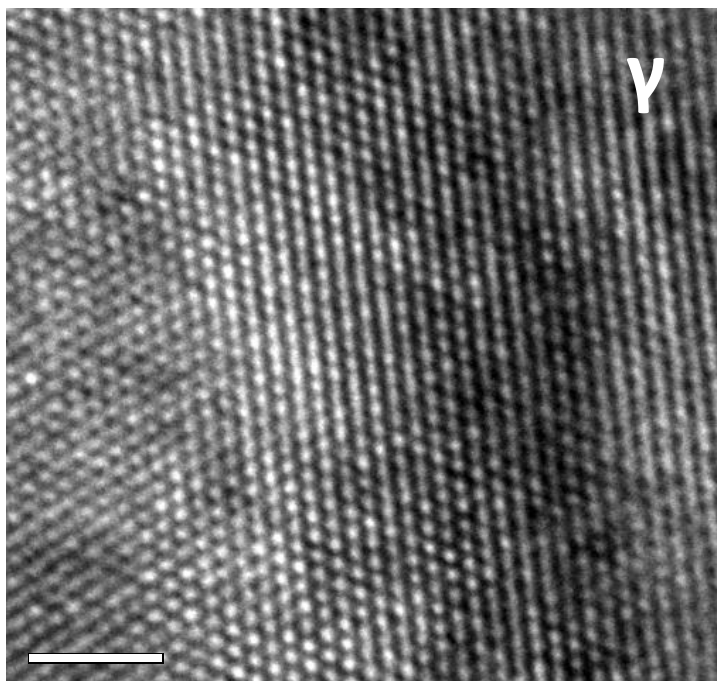
Дислокационные структуры в сплаве Э110 после облучения в составе ТВС: светлопольное ТЕМ-изображение дислокационных петель **<a>-типа** (а), дислокационных петель с **<c>-компонентой** (б), **«кордиройный»** контраст (в).



В исследованных образцах обнаружены включения на основе циркония, ниобия и железа типа $Zr(Nb,Fe,Cr)_2$ (кубическая фаза Лавеса), имеющие объемно-центрированную кубическую решетку с параметром $a=3,50 \text{ \AA}$, располагающиеся в теле зерен.

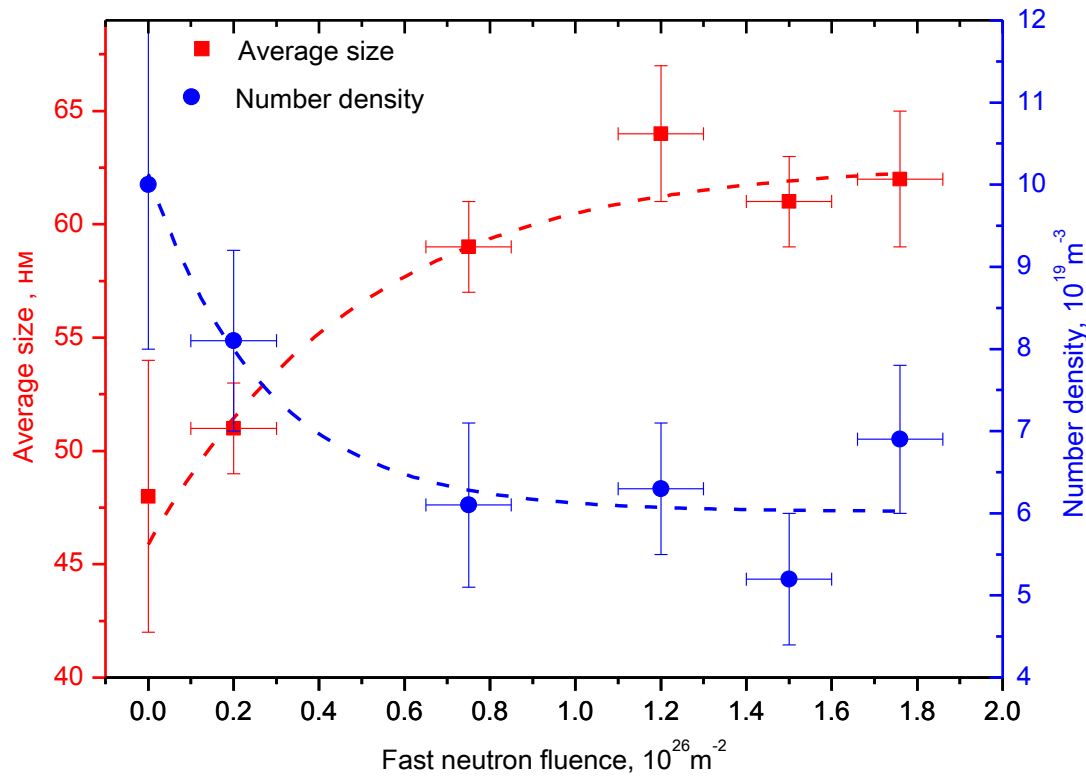
По краям выделений данного типа образуется слой, обедненный хромом. для данных фаз наблюдается резкое снижение содержания в них железа

Плотность и размеры выделений **фазы Лавеса** после облучения остались на уровне исходных значений

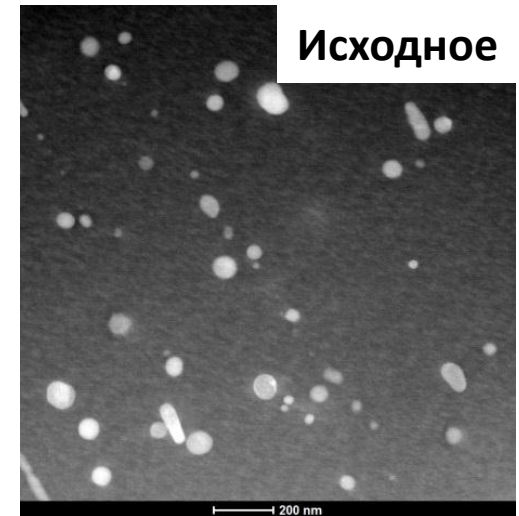


в исследованных образцах обнаружены гидриды, расположенные в теле зерна и преимущественно ориентированные вдоль базисных плоскостей ГПУ-решетки матрицы циркония.

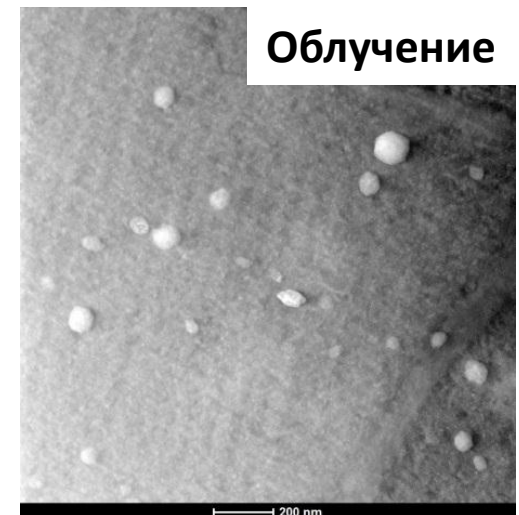
Основным типом гидридов в сплавах на основе циркония согласно являются **δ-гидриды ZrH_x** и **γ-гидриды ZrH** . В исследованных образцах часть гидридов относится к **δ-типу** с объемноцентрированной кубической решеткой и параметром **$a=4,78 \text{ \AA}$** , а также стехиометрией в пределах от **$ZrH_{1.4}$** до **$ZrH_{1.66}$** . Однако встречается и менее стабильная с точки зрения термодинамики **γ-форма** гидридов, вытянутой формы, имеющие тетрагональную решетку с периодами **$a=4,59 \text{ \AA}$** и **$c=4,97 \text{ \AA}$** , располагающиеся преимущественно в теле зерен.



После нейтронного облучения **наблюдается некоторое увеличение среднего размера** глобулярных выделений β -Nb по сравнению с исходным состоянием, при этом содержание ниобия в фазах данного типа снижается по мере увеличения флюенса быстрых нейтронов. Также происходит некоторое снижение их объемной плотности

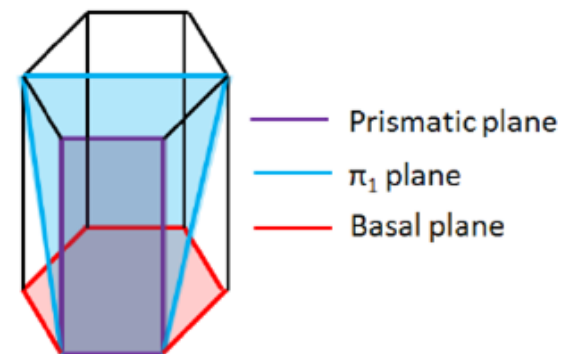


Облучение

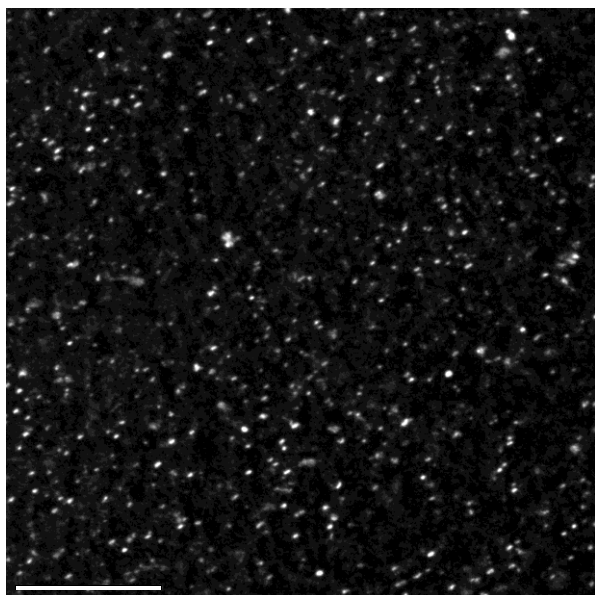




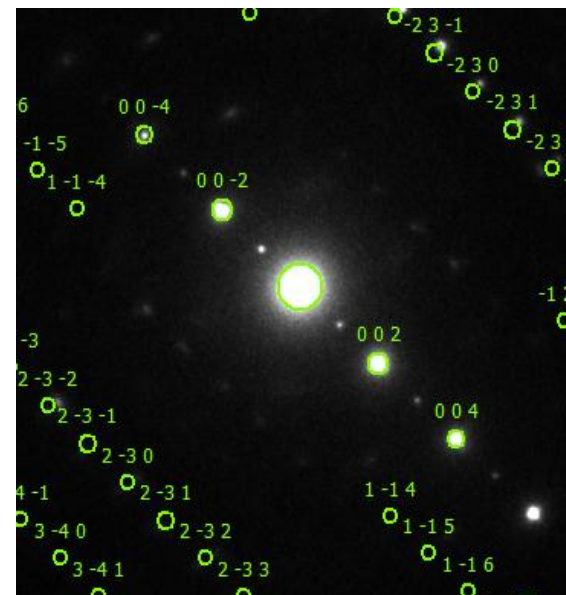
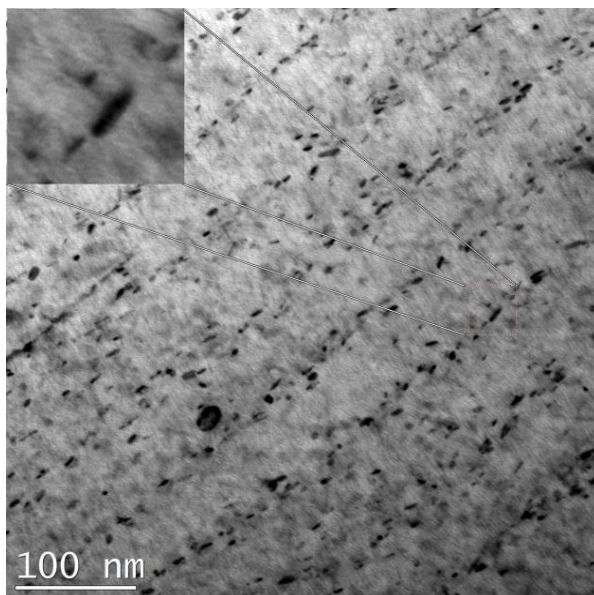
В образцах сплава **Э110** происходит образование **выделений мелкодисперсной фазы**, имеющие иглообразную форму, когерентные с матрицей и образующие двумерную периодическую структуру в виде преципитатов, выстроенных вдоль **базисных плоскостей**. Среднее расстояние между рядами **~50-70 нм**



Начальная стадия облучения



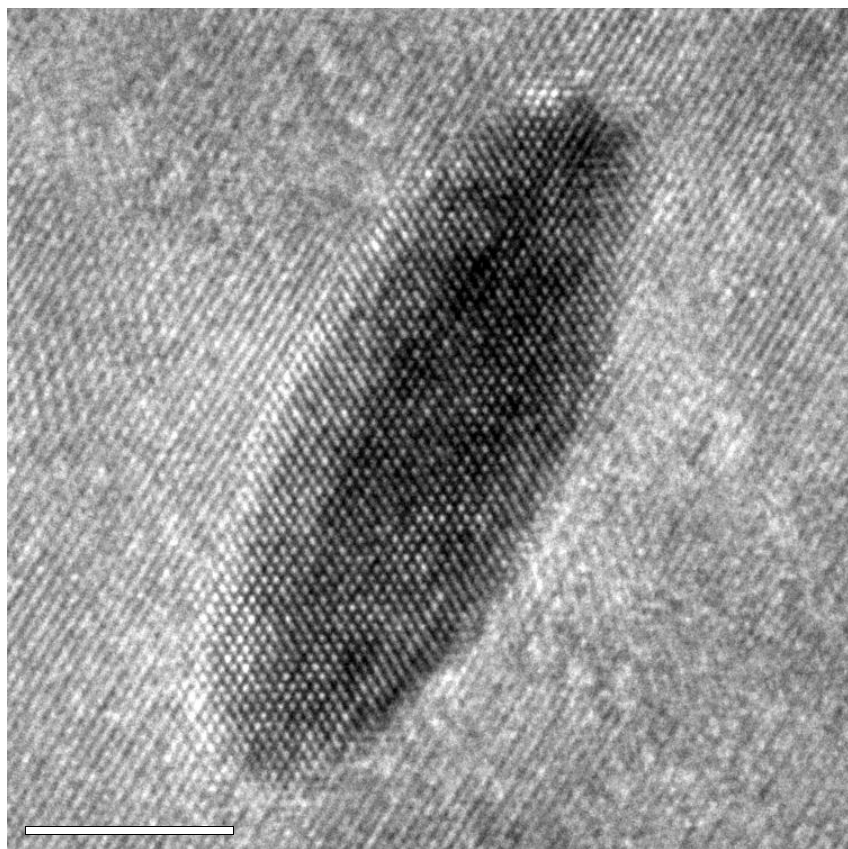
Выход на насыщение



Типичные темнопольное (а) и светlopольное (б) изображения выделений мелкодисперсной фазы и соответствующая картина микродифракции (в) (ось зоны [32-50]) для образцов сплава Э110 после нейтронного облучения

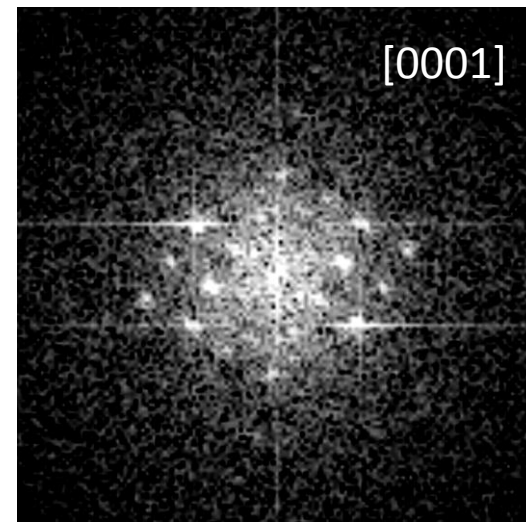
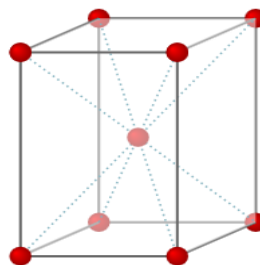


Кристаллическая решетка выделений мелкодисперсной фазы **ОЦК** ($a \sim 3.3 \text{ \AA}$)

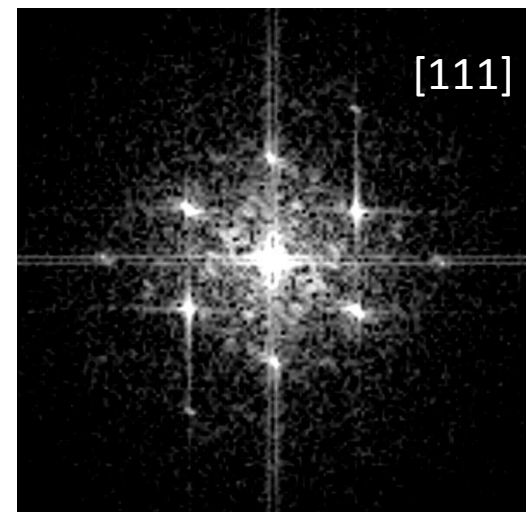


BCC lattice

$a \sim 3.3 \text{ \AA}$



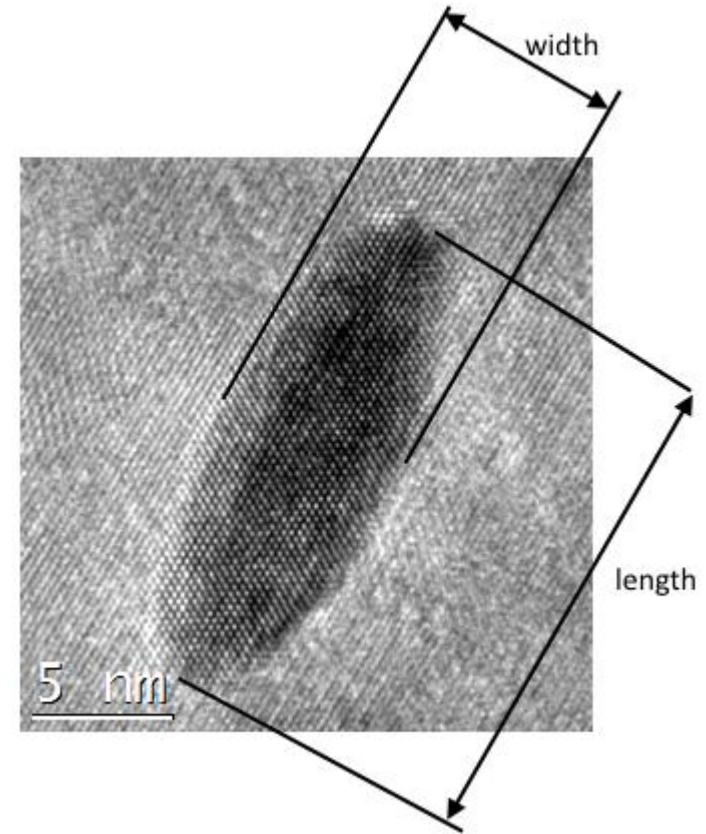
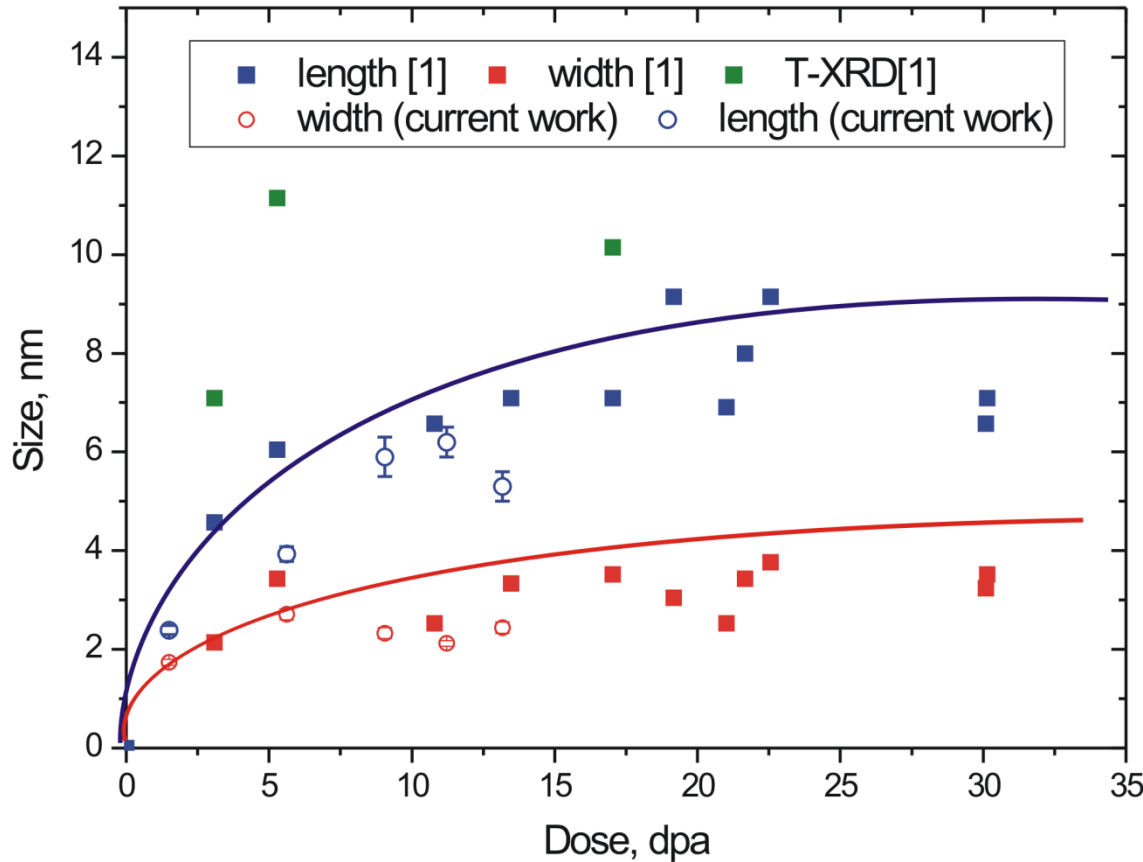
Матрица



Мелкодисперсная фаза(**ОЦК**)



В процессе нейтронного облучения происходит **увеличение линейных размеров частиц мелкодисперсной фазы с выходом на асимптотическое значение**

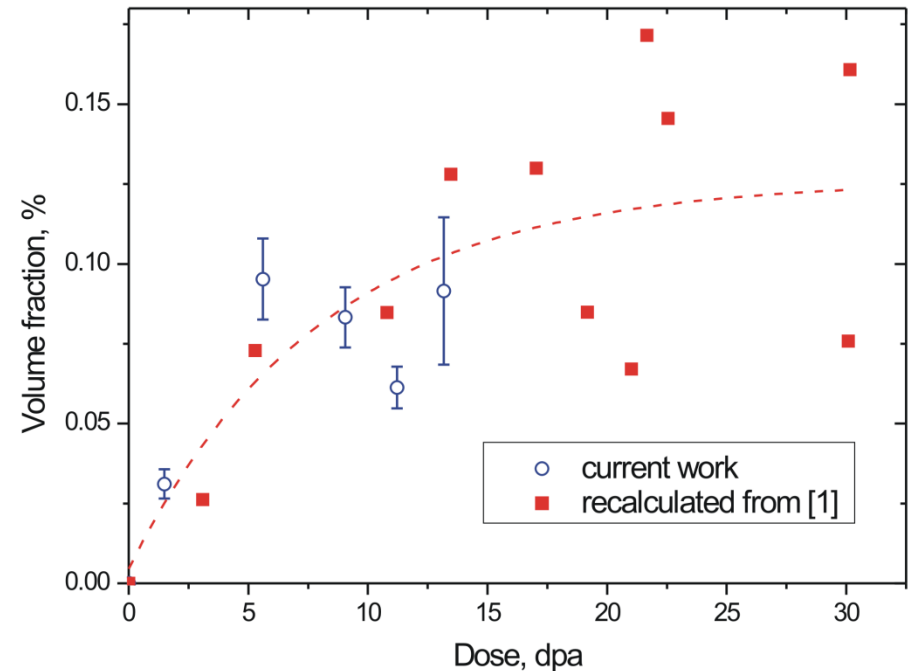
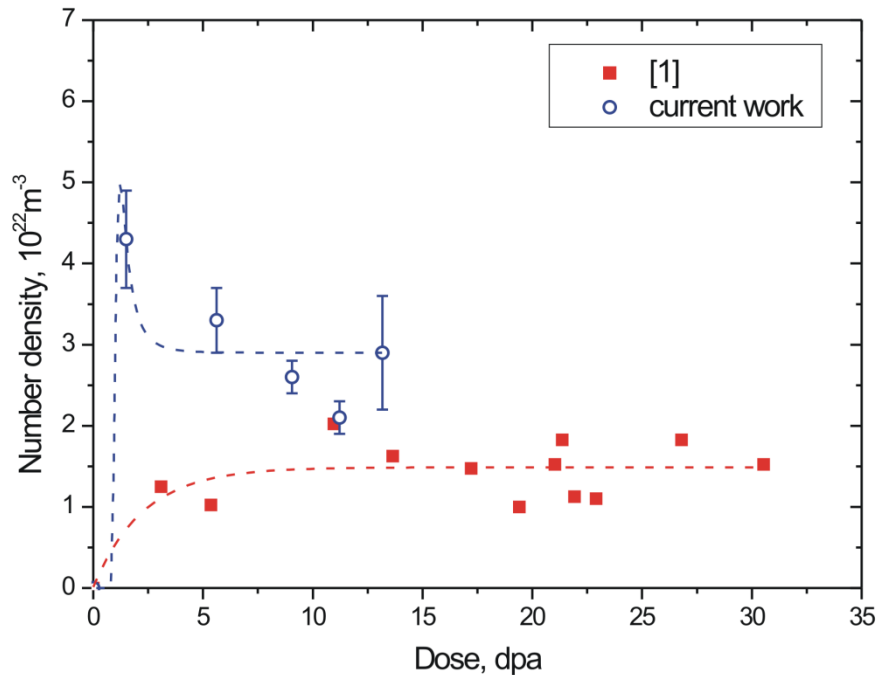


1. Doriot S. Verhaeghe B. Béchade J.-L. Menut D. Gilbon D. Mardon J.-P. Cloué J.-M. Miquet A. Legras L. Microstructural Evolution of M5 TM7 Alloy Irradiated in PWRs up to High Fluences—Comparison With Other Zr-Based Alloys // Zircon. Nucl. Ind. 17th Vol. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 2015. P. 759–799.



На ранних стадиях облучения происходит формирование выделений мелкодисперсной фазы, однако образование двумерных структур не наблюдается. Зависимость объемной плотности от дозы облучения, по-видимому, **имеет максимум в области малых доз**, что объясняется начальной стадией формирования выделений мелкодисперсной фазы с их последующей коагуляцией.

С увеличением флюенса быстрых нейтронов наблюдается **рост объемной доли** выделений мелкодисперсной фазы, с выходом на насыщение дозе облучения **~5 сна**, что согласуется с аналогичными исследованиями сплава **M5** [1] (с учетом пересчета результатов ТЕМ-исследований) и **Zr-1%Nb**

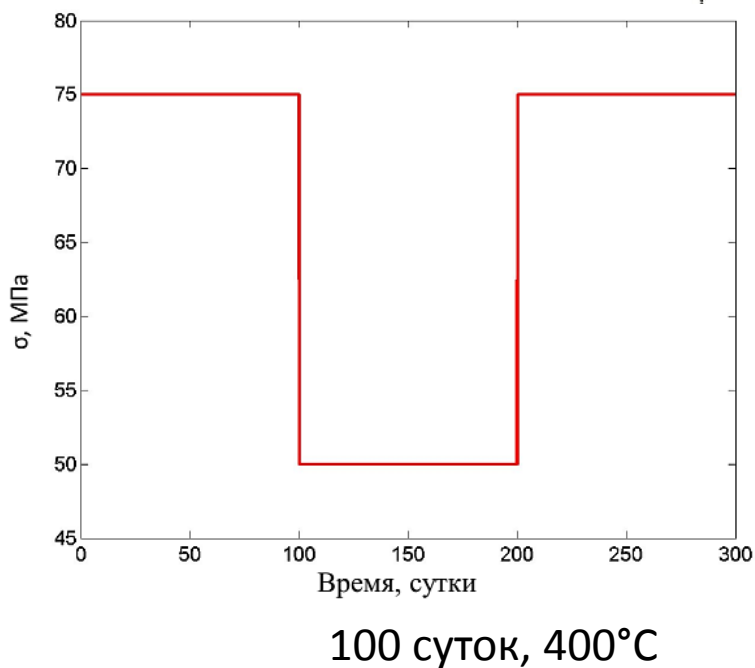
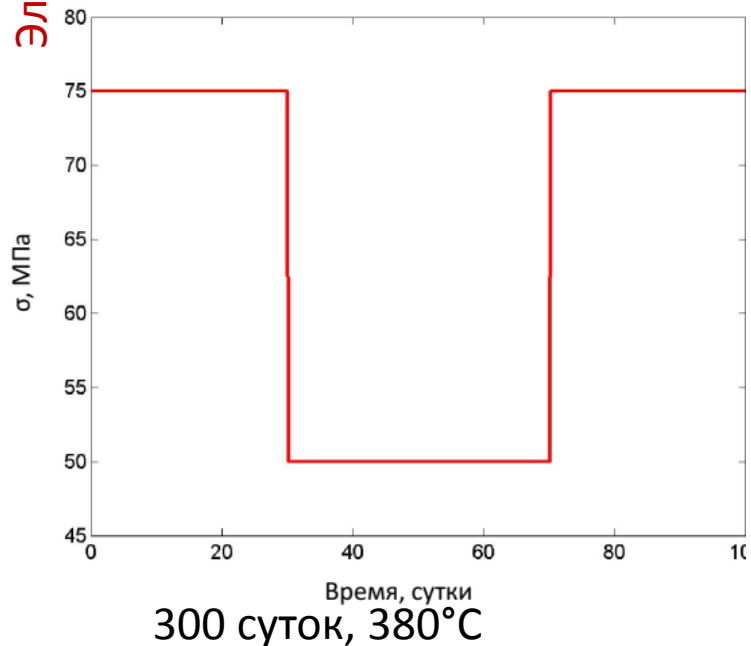


**Исследования в состоянии после
облучения в составе ТВС ВВЭР-1000
и испытания на ползучесть**



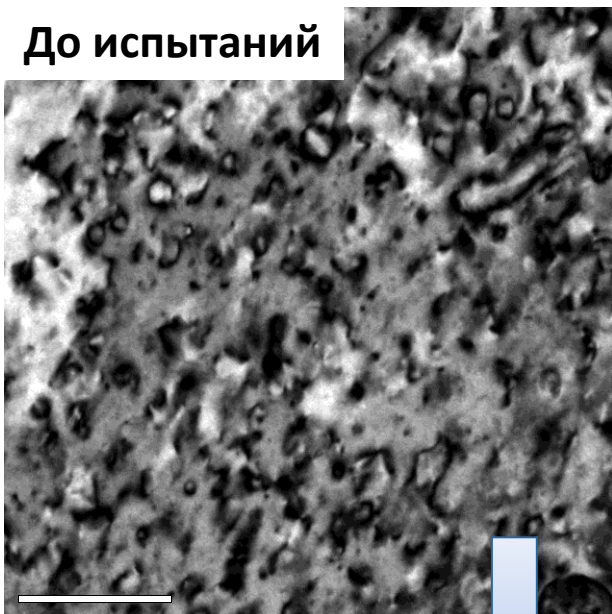
Губчатый
Электр-й

Флюенс 10^{26} м^{-2} , $E > 0.1 \text{ МэВ}$	Параметры испытаний	Удлинение после снятия нагрузки, мм
1,6	100 суток, 400°C	0,46
1,4	300 суток, 380°C	0,42
1,0	Тисп.=380°C, Рвн.=37,5МПа; Рокр.= 75МПа; t=100 суток	0,11
0,2	100 суток, 400°C	0,79
1,3	100 суток, 400°C	0,08
1,4	100 суток, 400°C	0,14





До испытаний



После испытаний



По сравнению с состоянием поставки (после облучения в составе ТВС ВВЭР-1000, до испытаний на ползучесть) в процессе испытаний на ползучесть **происходит отжиг данных радиационных дефектов** – значительное снижение объемной плотности с одновременным увеличением среднего размера (**для дислокационных петель а-типа**).

Испытания на ползучесть **не приводят к значимому изменению дислокационных петель <с>-типа**, формирование которых характерно для образцов оболочек твэлов, облученных до сравнительно больших повреждающих доз

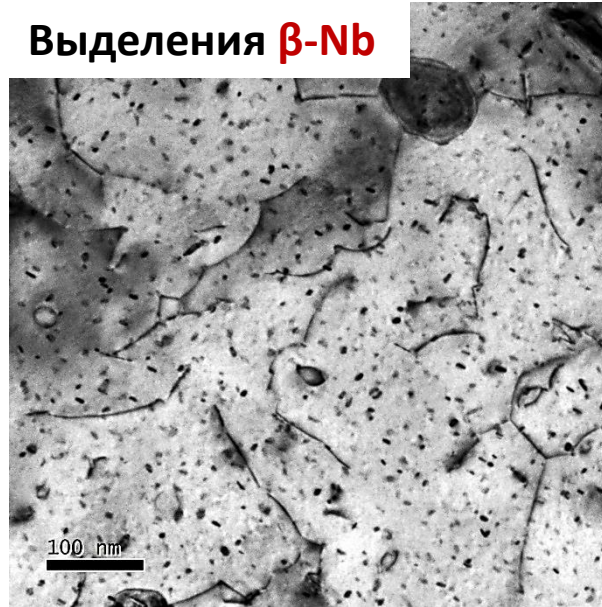
Флюенс 10^{26} м^{-2} , $E > 0.1$ МэВ	До испытаний		После испытаний		
	Дислокационные петли <a>-типа		Дислокационные петли <a>-типа		Дислока ции
	\bar{d} , нм	$\bar{\rho}$, 10^{21} м^{-3}	\bar{d} , нм	$\bar{\rho}$, 10^{21} м^{-3}	$\bar{\rho}$, 10^{14} м^{-3}
1,6	9,8±0,6	35±7	13±2	0,4±0,1	1,1±0,3
1,4	8,8±0,4	33±3	16±2	0,50±0,12	1,1±0,3
1,0	8,5±0,3	40±4	16,8±1,3	1,1±0,2	1,8±0,6
0,2	8±0,3	39±6	29±3	0,6±0,2	0,7±0,2
1,3	7,0±0,3	38±2	13±1	1,4±0,4	1,6±0,5
0,3	6,1±0,3	48±3	18±1	3,2±0,8	0,8±0,2



Мелкодисперсная фаза



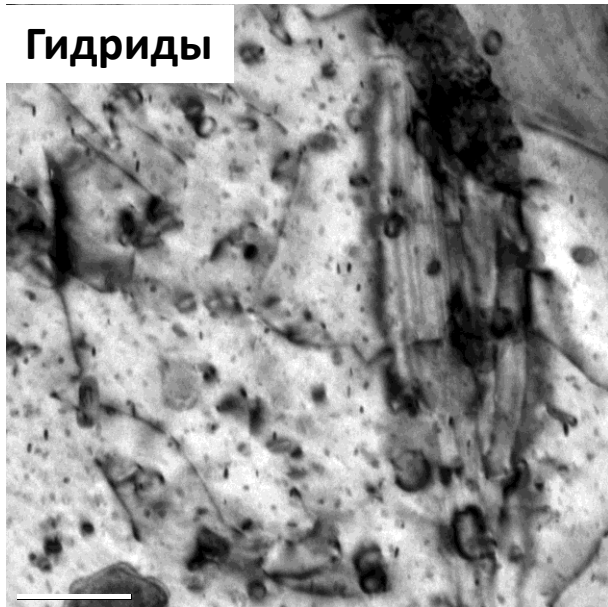
Выделения β -Nb



Дислокационные петли

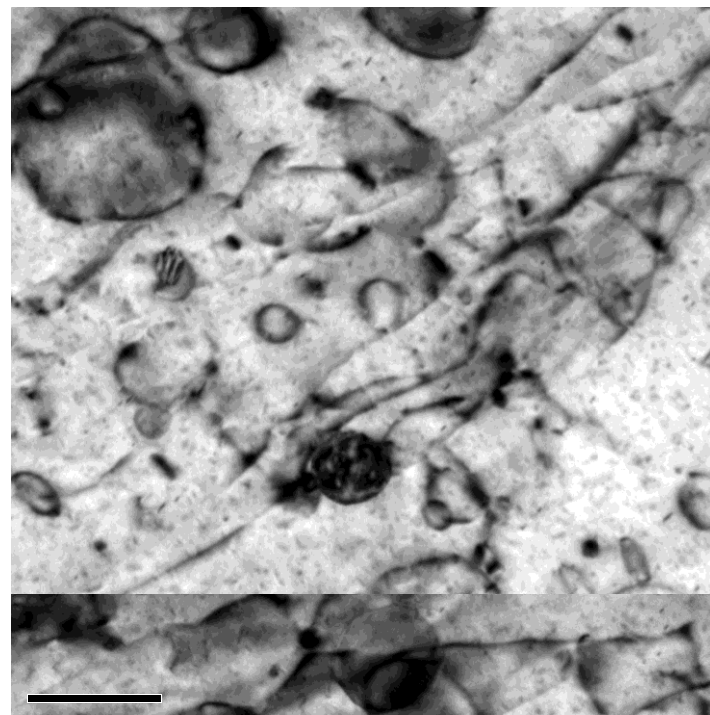
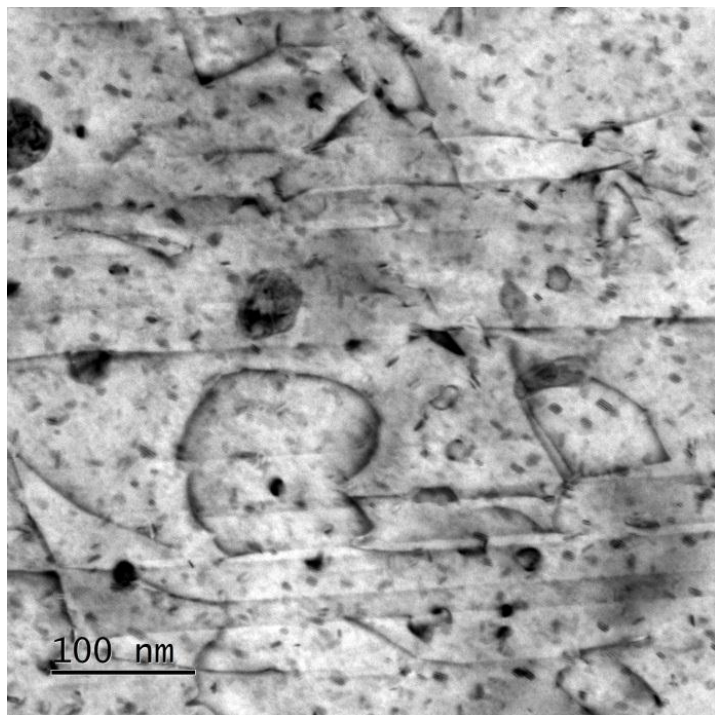


Гидриды



В процессе испытаний на ползучесть – формируются винтовые и смешанные дислокации. Большая часть из них имеет вектор Бюргерса с нулевой $\langle c \rangle$ -компонентой, преимущественно типа $\frac{1}{3}a\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Как показали проведенные микроструктурные исследования, стопорами дислокаций в облученных оболочках твэлов из сплава Э110 могут выступать:

- дислокационные петли;
- выделения мелкодисперсной фазы;
- глобулярные выделения β -Nb;
- фазы Zr-Nb;
- гидриды δ - и γ -типа.



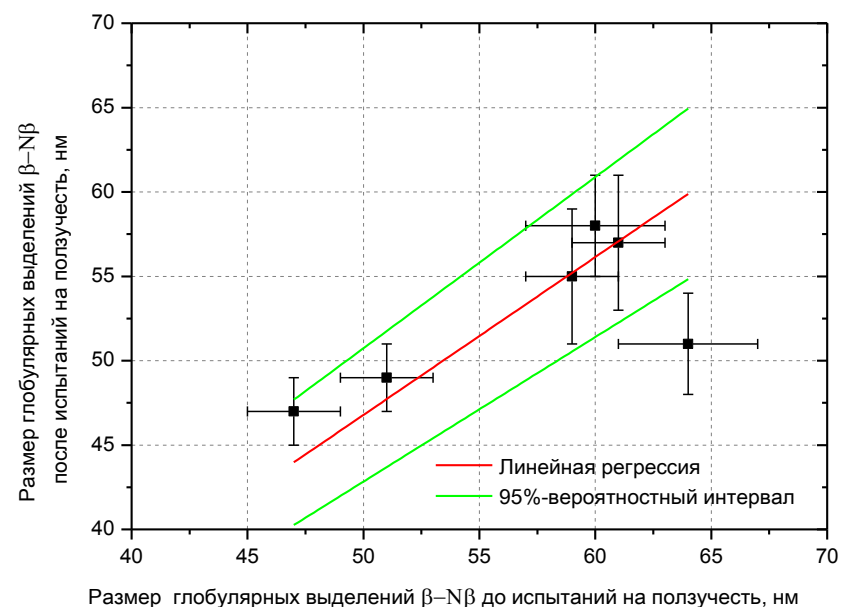
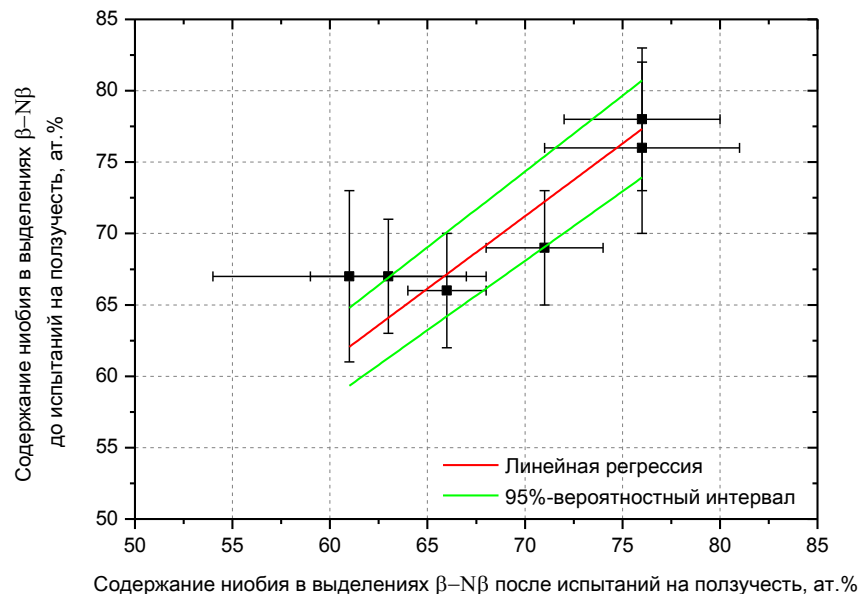
При пластической деформации $\sim 0,6-0,8\%$ вдоль оси оболочек твэлов наблюдается активное формирование дислокаций и скольжение их в плоскости $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, что свидетельствует о **реализации механизма ползучести** в исследованных образцах. При таком скольжении дислокаций последние взаимодействуют с дислокационными петлями, другими дислокациями, а также выделениями вторых фаз, что проявляется в изгибах дислокационных линий (что свидетельствует о внутренних напряжениях) и пр.



Флюенс 10^{26} м^{-2} , $E > 0.1$ МэВ	Вторые фазы					
	$\beta\text{-Nb}$		Zr-Nb		$\text{Zr}(\text{Nb,Fe})_2$	
	\bar{d} , нм	$\bar{\rho}$, 10^{19} м^{-3}	\bar{d} , нм	$\bar{\rho}$, 10^{19} м^{-3}	\bar{d} , нм	$\bar{\rho}$, 10^{19} м^{-3}
1,6	61±2	5,2±0,8	110±20	0,4±0,1	100±20	0,5±0,1
	57±4	7,7±0,9	110±20	0,3±0,1	120±20	0,4±0,1
1,4	64±3	6,3±0,8	110±20	0,3±0,1	100±20	0,3±0,1
	51±3	8,6±1,2	120±20	0,4±0,1	120±20	0,4±0,1
1,0	59±2	6,1±1,0	120±30	0,3±0,1	110±20	0,4±0,2
	55±4	8,5±1,2	120±20	0,4±0,1	120±20	0,4±0,1
0,05	51±2	8,1±1,1	110±20	0,3±0,1	100±20	0,3±0,1
0,24	49±2	8,9±1,4	110±20	0,5±0,1	110±20	0,3±0,1
1,3	60±3	7,3±1,5	110±20	0,3±0,1	100±20	0,4±0,1
	58±3	9,2±1,5	110±20	0,4±0,2	110±20	0,4±0,1
0,3	47±2	9,0±1,3	110±20	0,3±0,1	100±20	0,2±0,1
	47±2	10,5±1,8	120±20	0,5±0,1	120±20	0,3±0,1

В процессе испытаний на ползучесть в исследованных образцах не происходит изменение химического состава, среднего размера и объемной плотности глобулярных выделений $\beta\text{-Nb}$, фаз типа Zr-Nb , а также фаз Лавеса $\text{Zr}(\text{Nb,Fe})_2$.

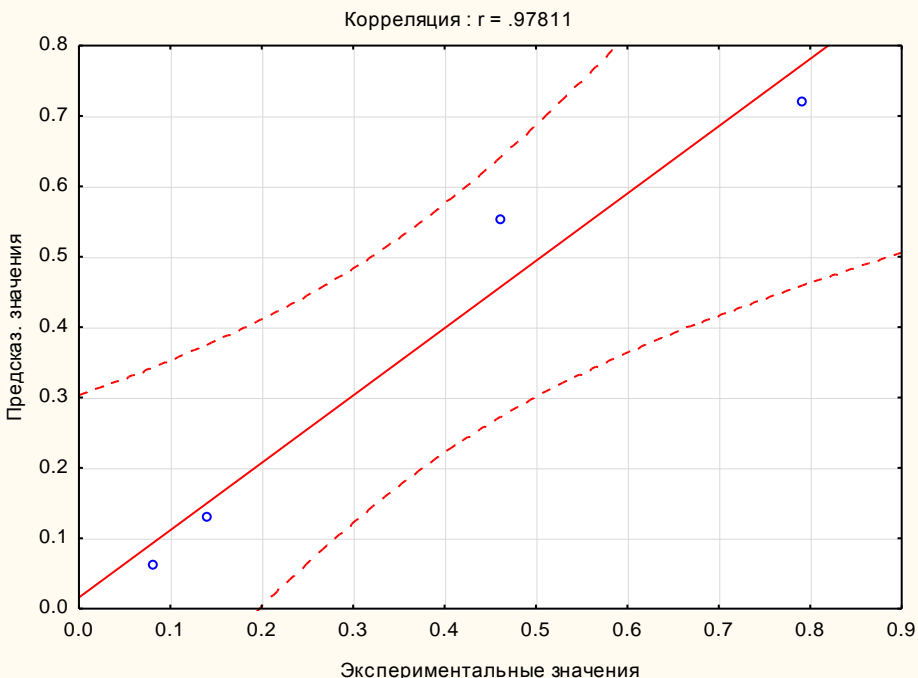
Проведенные испытания не оказали значимого влияния на размеры, объемную плотность, а также тип распределения в объеме мелкодисперсных фаз на основе ниобия.





Поскольку вторые фазы в процессе испытаний на ползучесть при рассмотренных режимах в исследованных образцах стабильны, влияние испытания на ползучесть для различных образцов можно оценить исходя из качественной оценки вклада каждого типа микроструктурных элементов в упрочнение. Для этого можно воспользоваться стандартным соотношением Орована: $\Delta\sigma_{0,2i} = \alpha \cdot M \cdot G \cdot b \cdot \sqrt{\rho_V \cdot d}$, сопоставив полученные данные с аксиальным удлинением

Сравнение экспериментальных значений аксиальной деформации с расчетными



Оценка эффективности дислокационных барьеров ($\sqrt{\rho_V \cdot d}$) в исследованных образцах твэлов

Флюенс 10^{26} м^{-2} , $E > 0.1$ МэВ	$\sqrt{\rho_V \cdot d}_{\beta-Nb}$, 10^6 м^{-1}	$\sqrt{\rho_V \cdot d}_{\text{мелк}'}$, 10^7 м^{-1}	$\Delta\epsilon_{\theta}$, %	$\Delta\epsilon_Z$, %	$\Delta\epsilon_R$, %
1,6	2.14	1.30	-0,19	0.46	0,27
0,24	2.09	1.33	-0,31	0.79	0,48
1,3	2.31	1,20	-0,02	0.08	0,06
0,3	2.22	0.90	-0,13	0.14	0,01

Структурная составляющая	β -коэффициент
β -Nb	-0,9±0,2
Мелкодисперсная фаза	0,3±0,2

Видно, что основной вклад в стойкость к ползучести вносят глобулярные выделения β -Nb (по крайней мере на ранней стадии ползучести)



Проведен комплекс микроструктурных исследований оболочек твэльных труб из сплава **Э110** на основе губчатого циркония после эксплуатации в составе **ТВС ВВЭР-1000** до достижения выгораний **~35 МВт·сут/кгU**.

Образуются дислокационные петли **<a>-типа**, залегающие в призматических плоскостях ГПУ-решетки циркония. При этом в рассматриваемом диапазоне флюенсов быстрых нейтронов, объемная плотность данных элементов структуры находятся на стадии насыщения – $(3-4) \cdot 10^{22} \text{м}^{-3}$.

При больших выгораниях характерно образование дислокационных структур, имеющих **<c>**-компоненту.

увеличивается средний размер и снижается плотность глобулярных выделений $\beta\text{-Nb}$, а также уменьшается содержание в них ниобия, что приводит к перераспределению данного элемента в матрице. Последнее играет важную роль в формировании двумерных периодических структур виде **рядов мелкодисперсной фазы** на основе ниобия, залегающих в базисных плоскостях **ГПУ-решетки** циркония.

В процессе испытаний на ползучесть в исследованных образцах не происходит изменения химического состава, среднего размера и объемной плотности глобулярных выделений $\beta\text{-Nb}$, фаз типа Zr-Nb, мелкодисперсных фаз, а также фаз Лавеса $\text{Zr}(\text{Nb},\text{Fe})_2$.

При испытаниях на ползучесть происходит отжиг дислокационных петель – увеличение их среднего размера с одновременным снижением объемной плотности, а также формирование в основном винтовых дислокаций с вектором Бюргерса $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, с последующим скольжением вдоль призматических плоскостей типа $\{10\bar{1}0\}$.

Основной вклад в стойкость к ползучести (на имеющейся на сегодняшний день базе образцов) вносят глобулярные выделения $\beta\text{-Nb}$. Однако это будет проверяться по мере накопления данных в рамках НИОКР по «Сухому хранению».



Спасибо за внимание!