На правах рукописи

САФОНОВ Денис Валерьевич

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ОБОЛОЧЕЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ, СУХОГО ХРАНЕНИЯ, А ТАКЖЕ ПРОЕКТНОЙ АВАРИИ

Специальность: 05.14.03 – Ядерные энергетические установки, включая проектирование, эксплуатацию и вывод из эксплуатации

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт»)

Научный руководитель: ***Кулешова Евгения Анатольевна,***
доктор технических наук, доцент, главный научный сотрудник Отдела аналитических методов исследования материалов и перспективных технологий НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва.

Официальные оппоненты: ***Кобылянский Геннадий Петрович,***
доктор технических наук, ведущий научный сотрудник отделения реакторного материаловедения АО «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов», г. Димитровград;

Белов Владислав Алексеевич,
кандидат технических наук, доцент Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», г. Москва.

Ведущая организация: АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им.академика А.А. Бочвара», г.Москва.

Защита диссертации состоится «26» октября 2021 г. в 15 ч. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 520.009.07 на базе НИЦ «Курчатовский институт» по адресу: 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1.
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» и на сайте www.nrcki.ru
Автореферат разослан «__» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д520.009.07,
кандидат физико-математических наук Д.А. Шкаровский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Современные тенденции развития ядерной энергетики требуют повышения безопасности работы ядерных энергетических установок как при штатных режимах работы, так и в случае проектных и запроектных аварий. При этом дополнительное внимание в рамках развития безопасности атомной энергетики уделяется безопасным и в тоже время экономически эффективным способам хранения отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Так, в странах с развитой ядерной энергетикой уже применяется, так называемая, модель «сухого хранения» ОЯТ, позволяющая снизить объем радиоактивных отходов и площадей, занятых под их хранение, а также капитальные затраты на содержание хранилищ. Кроме того, разработка данной технологии повысит конкурентоспособность России на международных рынках. Для развития технологии сухого хранения в России требуется создание прогнозных моделей поведения широко используемых циркониевых твэлов после окончания их жизненного цикла.

Другим направлением, призванным существенно повысить безопасность действующих и будущих ядерных реакторов, является программа разработки, так называемого, толерантного ядерного топлива. Данная программа включает разработку оболочек топливных элементов, а также самого уранового топлива, позволяющих свести к минимуму, либо исключить образование водорода в результате высокотемпературного окисления циркония водяным паром (паро-циркониевой реакции) в условиях проектных аварий, при этом не ухудшая и, по возможности, улучшая характеристики топливных элементов при штатной работе ядерной энергетической установки (ЯЭУ). Перспективным материалом в этом случае является сплав 42ХНМ, обладающий высокими механическими свойствами при штатных условиях работы реактора, а также отсутствием высокотемпературной реакции окисления водяным паром в случае проектных аварий.

В связи с этим рассматриваемые в диссертации вопросы, посвящённые исследованию эволюции структурно-фазового состояния использующихся материалов оболочек твэлов в условиях сухого хранения, а также перспективных материалов оболочек твэлов толерантного ядерного топлива в условиях максимальной проектной аварии типа LOCA являются значимыми с точки зрения науки и актуальными для атомной промышленности России.

Цели и задачи исследования

Целью настоящей комплексной работы по исследованию оболочечных материалов явилось:

- Исследование эволюции структурно-фазового состояния облученного сплава Э110 под действием термической ползучести в условиях сухого хранения ОТВС;
- Исследование эволюции структурно-фазового состояния облученного сплава 42ХНМ в температурно-временных условиях максимальной проектной аварии типа LOCA.

Для достижения поставленных целей были решены следующие задачи:

- Проведены сравнительные исследования изменения структурно-фазового состояния сплава циркония Э110 после облучения в условиях ВВЭР-1000 по сравнению с исходным состоянием;
- Проведены исследования элементов тонкой структуры сплава Э110, необходимые для создания прогнозной модели ползучести, определяющей изменение геометрических параметров твэлов в условиях, имитирующих сухое хранение;
- Проведены сравнительные исследования изменения структуры сплава 42ХНМ после облучения в условиях ВВЭР-1000 по сравнению с исходным состоянием;
- Проведены исследования эволюции структурно-фазового состояния сплава 42ХНМ в процессе длительных нагревов в интервале температур снижения пластических характеристик;
- Проведены исследования эволюции структурно-фазового состояния сплава 42ХНМ в процессе коротких нагревов, имитирующих температурно-временные условия максимальной проектной аварии типа LOCA.

Научная новизна работы

- Впервые установлено, что наибольший вклад в сопротивление сплава Э110 ползучести в заданных условиях сухого хранения, вносят глобулярные выделения β-Nb;
- Впервые показано, что в процессе испытаний на ползучесть оболочек твэлов из сплава Э110 в условиях, имитирующих сухое хранение, не происходит изменения фазового состава, а ползучесть, в первую очередь, определяется исходным состоянием сплава;
- Уточнены причины снижения пластических свойств сплава 42ХНМ при повышенных температурах и установлено, что за снижение пластических свойств ответственны образование зон прерывистого распада и выделений α-Cr, наряду с образованием пор по границам зерен;
- Впервые показано, что при нагревах в интервале температур снижения пластических характеристик сплава 42ХНМ в температурно-временных условиях

максимальной проектной аварии типа LOCA, объем фазовых превращений ниже, чем при длительных испытаниях на статическое растяжение кольцевых образцов.

Практическая значимость работы

- Полученные параметры структурно-фазовых составляющих сплава циркония Э110, в том числе после имитационных испытаний на ползучесть в условиях сухого хранения будут использованы при создании прогнозной модели ползучести, необходимой для аттестации технологии сухого хранения ОЯТ с оболочкой твэла из сплава Э110;
- Установленные особенности структурно-фазового состояния сплава 42ХНМ в условиях максимальной проектной аварии типа LOCA и показанное наличие остаточной пластичности в дальнейшем будут использованы при анализе возможности использования данного сплава в качестве материала оболочки толерантного твэла.

Степень обоснованности и достоверности полученных научных результатов

Достоверность научных положений, результатов и выводов, представленных в настоящей диссертационной работе, обоснована совокупностью проведенных структурных исследований, существующих и перспективных оболочечных материалов твэлов, облучавшихся в условиях ВВЭР-1000, с использованием современных аналитических методов (просвечивающей электронной микроскопии, растровой электронной микроскопии, атомно-зондовой томографии), а также расчетными данными, имеющими подтверждение результатами механических испытаний. Результаты, полученные в работе, хорошо согласуются с современными теоретическими представлениями, а также не противоречат известным данным научно-технической литературы. Результаты работы неоднократно были опубликованы в реферируемых международных журналах и апробированы на профильных научных конференциях, семинарах и школах.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту

- Закономерности эволюция структурно-фазового состояния циркониевого сплава Э110 в исходном и облученном в условиях ВВЭР-1000 состояниях, а также после имитационных испытаний на ползучесть при заданных параметрах сухого хранения;
- Влияние структурно-фазовых составляющих сплава Э110 на его стойкость к термической ползучести в условиях сухого хранения;

- Закономерности эволюция структурно-фазового состояния сплава 42ХНМ в результате коротких нагревов, имитирующих температурно-временные параметры максимальной проектной аварии типа LOCA;
- Влияние структурно-фазовых составляющих сплава 42ХНМ на изменение пластических характеристик в условиях максимальной проектной аварии типа LOCA.

Личный вклад автора

- Автором лично выполнены исследования сплавов Э110 и 42ХНМ во всех состояниях с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ);
- Автор лично произвел систематизацию, статистическую обработку, соответствующие аналитические оценки и расчеты результатов, полученных методами ПЭМ;
- Автор принял активное участие в анализе и интерпретации полученных экспериментальных данных и их корреляции с результатами механических испытаний.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, благодарности, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы из 140 наименования, содержит 150 страниц, 32 таблицы и 99 рисунков.

Апробация работы

Основные результаты диссертации опубликованы в 5 статьях и докладах, все в ведущих рецензируемых изданиях, рекомендованных в действующей перечне ВАК. Материалы докладывались и обсуждались на 12 международных и всероссийских конференциях.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели работы и решаемые задачи, научная новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе «Структурно-фазовое состояние и механические свойства использующихся и перспективных материалов твэлов в условиях эксплуатации, хранения, а также максимальной проектной аварии типа LOCA. Литературный обзор» проведен анализ научно-технической литературы по применению технологии сухого хранения ОТВС с оболочками твэлов из сплава циркония Э110, который выявил наличие ряда вопросов, решение которых

необходимо для создания прогнозной модели технологии сухого хранения. Одним из них является ползучесть оболочек из сплава Э110 в условиях повышенных температур и напряжений во процессе сухого хранения. Исследований сплава Э110 на ползучесть в условиях сухого хранения ранее не проводилось, что сделало необходимым проведение механических испытаний и последующих микроструктурных исследований для установления степени ползучести, недопустимой в процессе сухого хранения.

Также проведен анализ научно-технической литературы по перспективным оболочечным материалам будущих толерантных твэлов, который показал, что одним из кандидатных материалов является сплав 42ХНМ, обладающий уникальным комплексом свойств, среди которых высокая прочность, отсутствие взаимодействия с пароводяной смесью при повышенных температурах, технологичность. При этом показано, что у данного сплава наблюдается резкое снижение пластичности в интервале температур возможных проектных аварий. Вследствие этого необходимо было исследовать поведение сплава 42ХНМ при нагревах в температурно-временных условиях максимальной проектной аварии типа LOCA для выяснения причин снижения пластических свойств и наличия остаточной пластичности сплава 42ХНМ в данных условиях.

Во второй главе «Материалы и методы исследований» приведен химический состав образцов исследованных сплавов циркония Э110, изготовленных по губчатой и электролитической технологиям, а также сплава 42ХНМ (см. таблица 1 и 2 соответственно).

Таблица 1 – Химический состав исследованных образцов сплава Э110

Материал	Содержание хим. элемента, мас.%								
	Zr	Nb	Fe	O	N	H	Hf	Cu	C
Э110 (губчатый)	98,8	0,99	0,05	0,086	<0,002	0,0004	0,004	<0,001	0,005
Э110 (электролитический)	98,8	1.0	0,02	0,037	0,003	0,0004	0,03	<0,001	0,01

Таблица 2 – Химический состав исследованных образцов сплава 42ХНМ

Содержание элементов, мас.%											
Cr	Ni	Mo	W	Fe	Al	Ti	C	Si	Mn	S	P
				не более			не более				
40,5-43,5	Основа	1,0-1,5	0,05-0,30	0,6	0,4	0,25	0,03	0,25	0,2	0,01	0,01

Исследования сплава Э110 проводились в трех различных состояниях: в исходном, после облучения в ВВЭР-1000 в качестве материала оболочек твэлов и после имитационных испытаний на ползучесть предварительно облученного

сплава. Графические изображения режимов имитационных испытаний на ползучесть сплава Э110 указаны на рисунке 1.

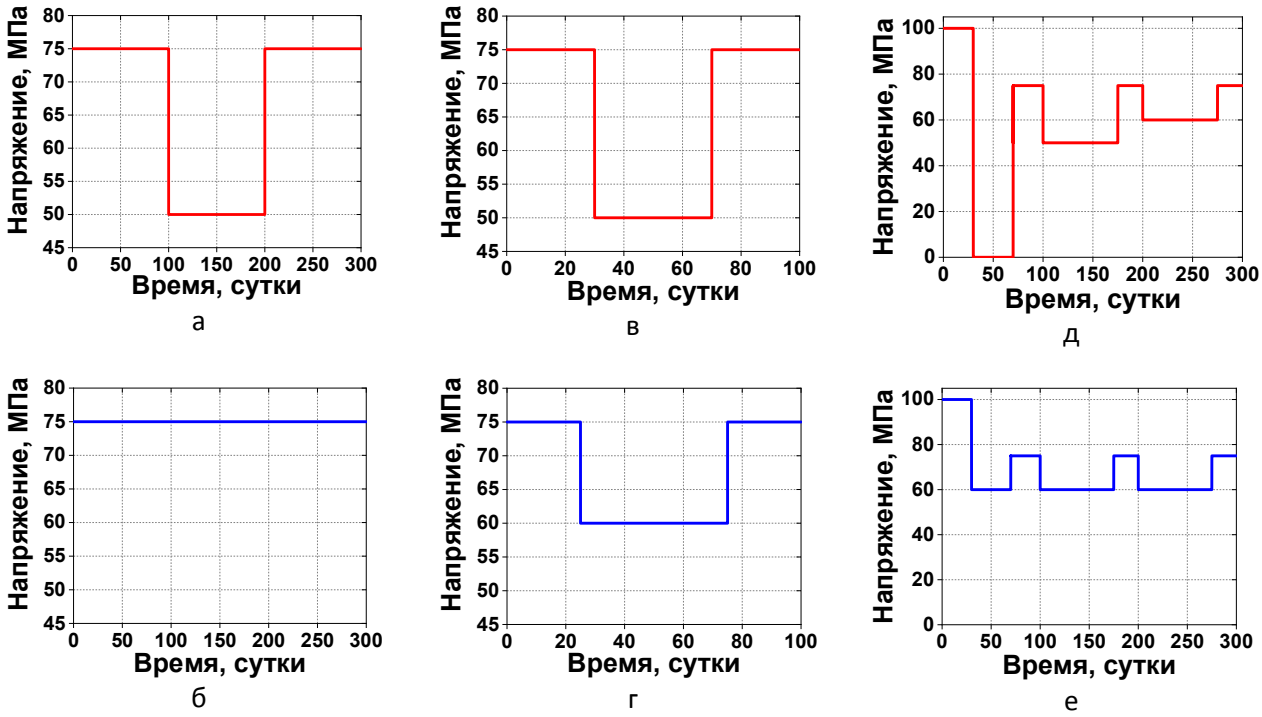


Рисунок 1 – Графическое представление режимов испытаний на ползучесть сплава Э110: а – режим №1 (Т=380°С), б – консервативный режим №1 (Т=380°С), в – режим №2 (Т=400°С), г – консервативный режим №2 (Т=420°С), д – режим №3 (Т=380°С), е – консервативный режим №3 (Т=400°С)

Исследования сплава 42ХНМ также проводились в трех состояниях: в исходном, после облучения в ВВЭР-1000 в виде материала оболочек пэлов и после имитационных изотермических отжигов. При этом отжиги приводились как длительные (~3600 с), соответствующие температурно-временным параметрам, описанным в литературе, так и короткие (~40 с), имитирующие реальные температурно-временные условия максимальной проектной аварии типа LOCA (в сценарии НИЦ «Курчатовский институт»). В таблице 3 указаны параметры режимов изотермических отжигов сплава 42ХНМ.

Таблица 3 – Параметры режимов изотермических отжигов сплава 42ХНМ

Длительные отжиги (ДО)			Короткие отжиги (КО)		
Температура, °С	Нагрев, с	Выдержка, с	Температура, °С	Нагрев, с	Выдержка, с
400	3900	~3600	450	20	~40
500	3720		550	20	
600	3660		600	20	
			650	25	
700	3780		700	27	
			750	28	

800	4200		800	26	
			850	22	
900	4500		950	20	
1000	4320		1050	26	
1150	6000				

Для оценки структурно-фазового состояния и свойств сплавов использовали следующие методы:

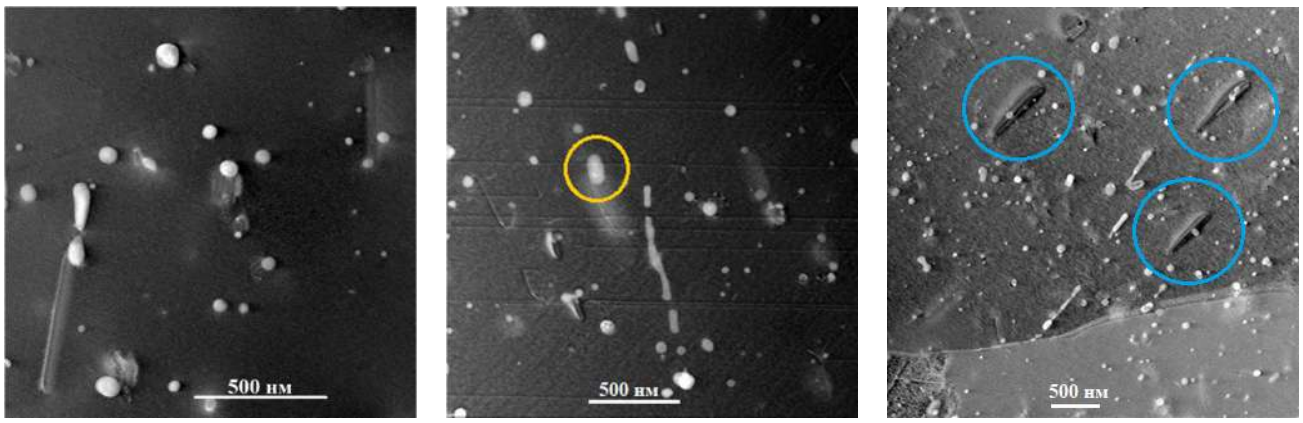
- Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) с использованием просвечивающего электронного микроскопа FEI Titan 80-300, оснащенного аналитической приставкой для энергодисперсионного спектрального анализа (EDX) и детектором для спектроскопии энергетических потерь электронов (EELS) для исследования структурно-фазового состояния сплавов Э110 и 42ХНМ в различных состояниях;
- Растровая электронная микроскопия (РЭМ) с использованием растрового электронного микроскопа Merlin Zeiss, оснащенного приставкой для энергодисперсионного (EDX) и волнового (WDS) спектрального анализа для исследования макроструктуры сплавов Э110 и 42ХНМ, а также проведения фрактографических исследований сплава 42ХНМ для определения доли хрупкого межзеренного разрушения в изломах кольцевых образцов после коротких имитационных отжигов и испытаний на статическое растяжение;
- Атомно-зондовая томография (АЗТ) с использованием атомного зонда Cameca LEAP 4000 HR для исследования морфологии мелкодисперсных выделений в сплаве Э110;
- Испытания на статическое растяжение кольцевых образцов из сплава 42ХНМ для определения изменения пластических свойств при различных изотермических отжигах проводили на универсальной испытательной машине Hegewald&Peschke (испытания проведены под руководством к.т.н. А.С. Фролова).
- Испытания на ползучесть твэльных труб из сплава Э110 для определения максимального удлинения вследствие ползучести проводили в машинах для испытаний материалов на ползучесть и длительную прочность УТС 1300-1-2-0,5-ПН в среде инертного газа (результаты механических испытаний получены под руководством к.т.н. Д.А. Журко).

Наиболее полно в работе автор использовал методы просвечивающей электронной микроскопии для исследования эволюции структурно-фазового состояния сплавов Э110 и 42ХНМ. Полученные результаты хорошо коррелируют с результатами других методов исследований.

В третьей главе «Эволюция структурно-фазового состояния материалов оболочек твэлов из сплава Э110 в условиях облучения в ВВЭР-1000 и последующего сухого хранения» проведены исследования структурно-фазового состояния сплава Э110 в исходном состоянии, после облучения в ВВЭР-1000 и

после имитационных испытаний на ползучесть в условиях сухого хранения. В сплаве Э110 в исходном состоянии, изготовленного по двум технологиям (Г - губчатый Э110 и Э - электролитический Э110), было установлено наличие следующих фазовых составляющих (см. рисунок 2):

- частицы β-Nb округлой формы, имеющие объемно-центрированную кубическую решетку с параметром а=3,31 Å, располагающиеся преимущественно в теле зерна; помимо β-Nb, встречаются фазы гантельного типа Zr-Nb малой плотности. Данные фазы, имеющие ГЦК-решетку с параметром а=4,35 Å, обладают переменным составом и, как и β-Nb, располагаются в теле зерна.
- включения на основе циркония, ниобия и железа типа $Zr(Nb,Fe)_2$ (кубическая фаза Лавеса) , имеющие объемно-центрированную кубическую решетку с параметром а=3,50 Å, располагающиеся в теле зерна. В данных фазах в небольшом количестве присутствует также хром;
- гидриды циркония, расположенные в теле зерна и преимущественно ориентированные вдоль базисных плоскостей ГПУ-решетки матрицы циркония.



а б в

Рисунок 2 – Типичные изображения исходных фаз в сплаве Э110:
а – глобулярный β-Nb, б – фаза Лавеса $Zr(Nb,Fe)_2$, в – гидриды циркония

В таблице 4 приведены параметры исходных фаз в сплаве Э110.

Таблица 4 – Параметры исходных фаз в Г-Zr и Э-Zr в необлученном состоянии

Материал	Вторые фазы					
	β-Nb		$Zr(Nb,Fe)_2$		Zr-H	
	d, нм	ρ, 10^{20}м$^{-3}$	d, нм	ρ, 10^{19}м$^{-3}$	l, нм	ν, %
Г-Zr	48±6	1,0±0,2	100±20	0,75±0,25	200±50	~0,01
Э-Zr	34±6	1,5±0,2	100±20	0,25±0,05	200±50	~0,01

Видно, что незначительные различия для сплава Э110, изготовленного по разным технологиям, заключаются в различной плотности исходной глобулярной фазы β-Nb, а также некотором различие плотности фазы Лавеса $Zr(Nb,Fe)_2$.

Также проведены исследования зеренной структуры, показавшие, что в обоих сплавах средний размер зерна составляет 3,3±0,3 мкк и 3,6±0,3 мкм для губчатого и электролитического Э110 соответственно. Исследование границ зерен не выявило наличия зернограничных сегрегаций после штатной термомеханической обработки сплава Э110.

Облучение в условиях ВВЭР-1000 приводит к эволюции фазового состава по мере увеличения дозы облучения, которая коррелирует со степенью выгорания топлива. При этом степень выгорания топлива меняется по высоте твэла (см. рисунок 3).

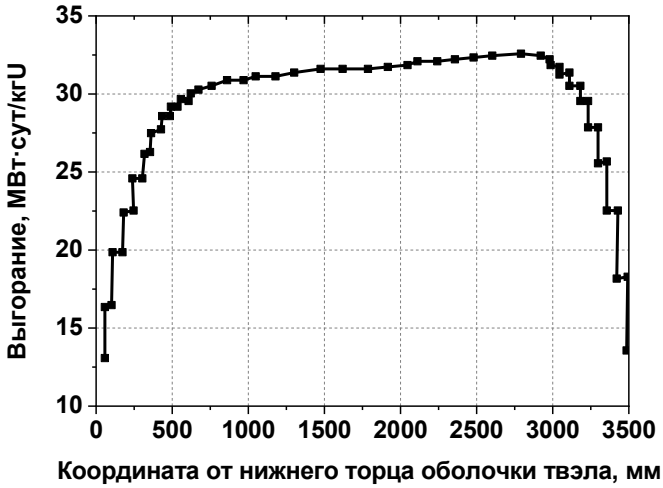
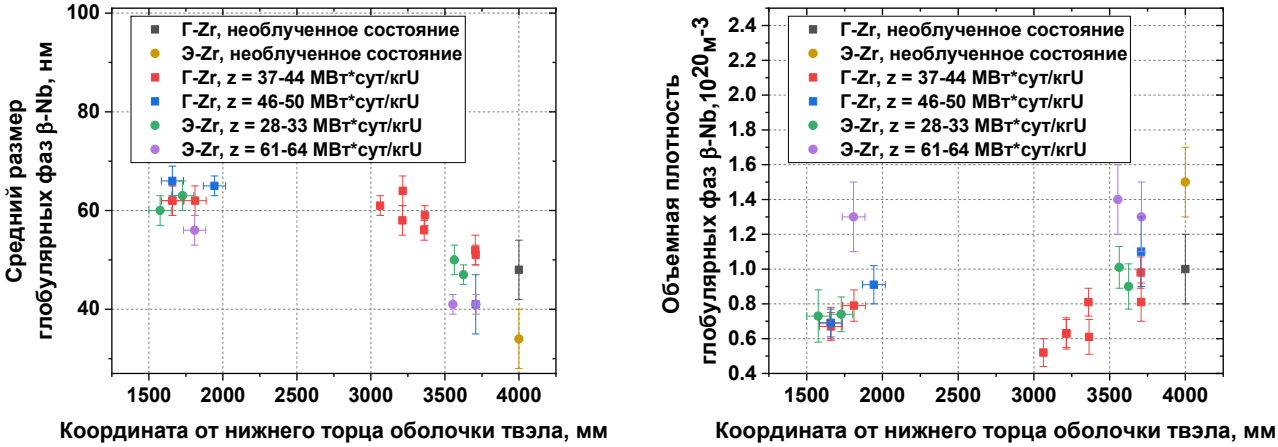


Рисунок 3 – Типичная зависимость выгорания топлива от высоты активной зоны

Под действием облучения происходит увеличение размера (см. рисунок 4а) и снижение плотности (см. рисунок 4б) и содержания ниобия в исходных глобулярных выделениях β-Nb при увеличении выгорания топлива (z). Данная зависимость характерна и для губчатого, и для электролитического сплава Э110.



а б

Рисунок 4 – Размер (а) и плотность (б) глобулярных выделений β-Nb в сплаве Э110 после облучения в ВВЭР-1000

После облучения наблюдается образование вторичной мелкодисперсной фазы на основе Nb (см. рисунок 5). Большинство из этих выделений имеют ОЦК-решетку с параметром a=3,44 Å, однако небольшое число выделений имеют ГПУ-решетку с параметрами a=5,0 Å и c=3,1 Å. При этом с ростом выгорания топлива (с увеличением дозы облучения) как для губчатого, так и для электролитического сплава Э110 наблюдается увеличение линейных размеров мелкодисперсной фазы. Зависимость объемной плотности данных частиц от выгорания носит сложный характер. В области газосборника (минимальное выгорание) наблюдается образование мелкодисперсных выделений плотностью до $(4\div5)\cdot10^{22}$м$^{-3}$. Дальнейшее увеличение выгорания приводит к их коагуляции и снижению плотности, а также образованию упорядоченной двумерной структуры рядов.

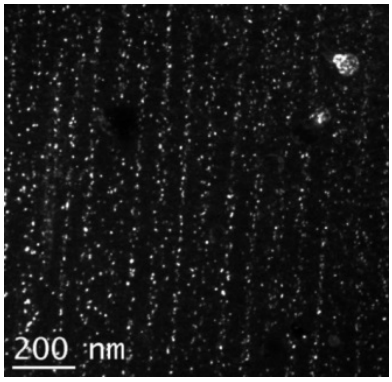


Рисунок 5 – Типичное изображение образовавшихся мелкодисперсных выделений Nb в сплаве Э110 с максимальным выгоранием топлива

Значимого изменения плотности и размеров фазы Лавеса $Zr(Nb,Fe)_2$ в результате облучения не наблюдается. При этом после облучения в сплаве Э110 наблюдаются δ-гидриды ($ZrH_{1,6}$), имеющие ГЦК решетку с параметром a~4,777 Å. δ-гидриды имеют форму пластин, ориентированных вдоль оси твэла и располагаются в теле зерна, но могут и пересекать межзеренную границу; γ-гидриды (ZrH), имеющие ГЦТ решетку с параметрами a~4,586 Å и c~4,948 Å. γ-гидриды имеют игольчатую форму и расположены либо по периферии стеков δ-гидридов, либо как дисперсные частицы вне связи с δ-гидридами.

После облучения наблюдается появление дислокационных петель <a>- и <c>-типа. Как показали исследования, изменения плотности и размеров дислокационных петель <a>-типа в интервале исследованных выгораний топлива не наблюдается, что свидетельствует о выходе на насыщение данных параметров при всех изученных выгораниях. Подробные исследования дислокационных петель <c>-типа ввиду их малой плотности не проводили.

При этом под облучением как в губчатом, так и в электролитическом сплаве Э110 зеренная структура, а также состав границ остаются неизменными.

Проведение имитационных испытаний на ползучесть сплава Э110 в заданных условиях сухого хранения не приводит к значимому изменению зеренной структуры, а также фазового состава. При этом наблюдается отжиг дислокационных петель <a>-типа с образованием винтовых и смешанных дислокаций с вектором Бюргерса, преимущественно, типа $\frac{1}{3}a\langle 11\bar{2}0\rangle$ (см рисунок 6).

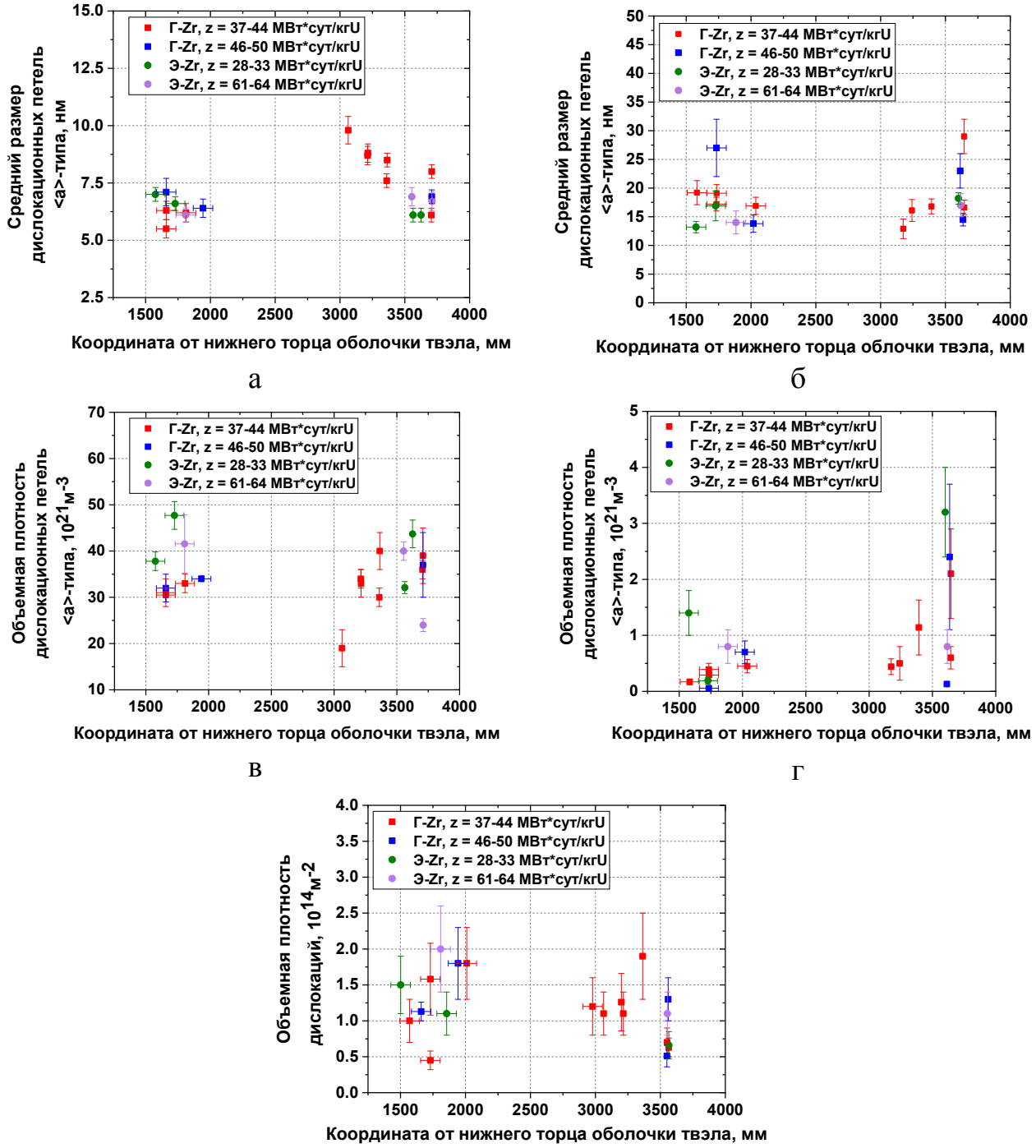
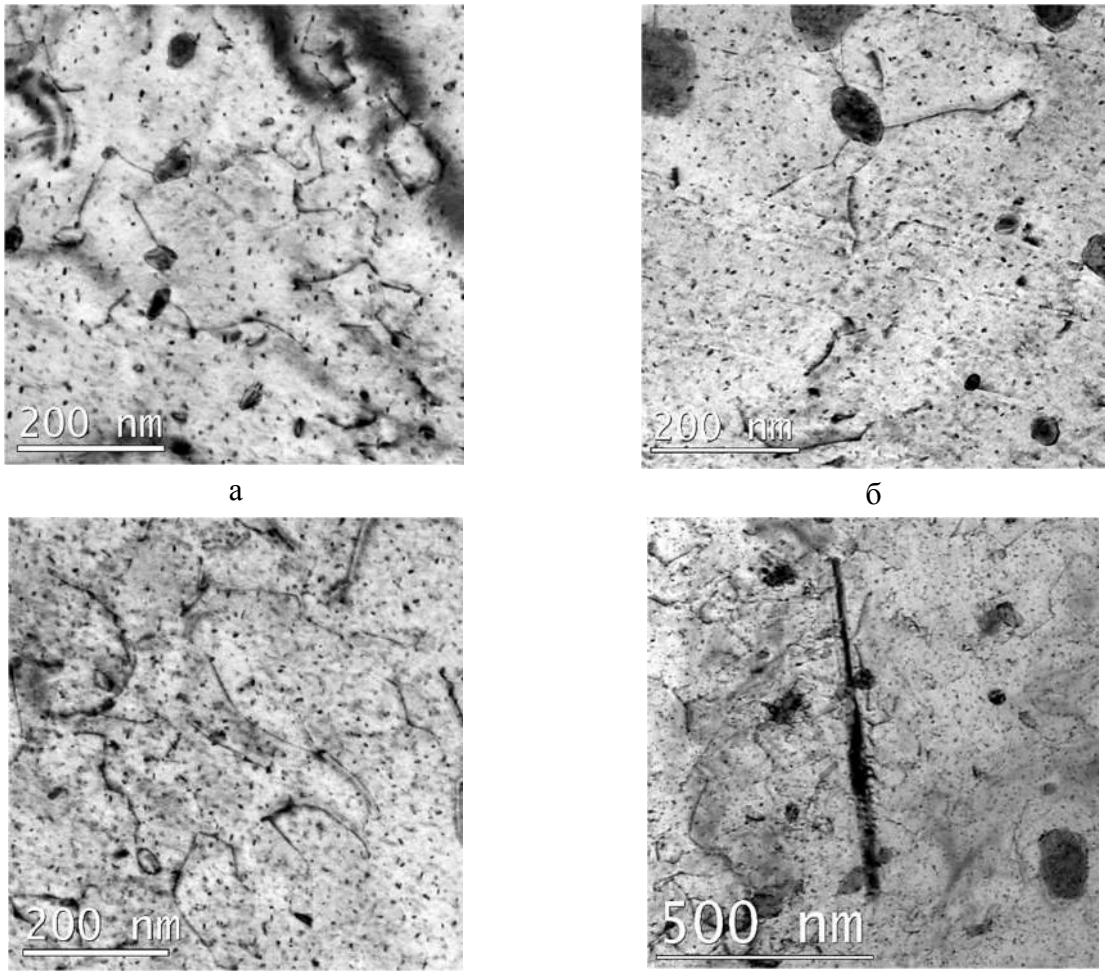


Рисунок 6 – Типичные параметры дислокационной структуры в сплаве Э110 до (а, в) и после испытаний на ползучесть (б, г, д): а, б – средний размер дислокационных петель <a>-типа, в, г – плотность дислокационных петель <a>-типа, д – плотность дислокаций

В условиях реализации ползучести происходит скольжение дислокаций, а сопротивление материала ползучести определяется его возможностями к торможению и закреплению дислокаций на потенциальных «стопорах». Так, по данным результатов ПЭМ-исследований, дислокации эффективно закрепляются на следующих стопорах: глобулярных выделениях β-Nb, выделениях мелкодисперсной фазы на основе Nb, оставшихся дислокационных петлях, а также гидридах циркония (см. рисунок 7).



а б в г

Рисунок 7 - Типичные изображения дислокаций, закрепленных на различных барьерах: а - глобулярные выделения β-Nb, б - мелкодисперсные выделения β-Nb, в - дислокационные петли, г - гидриды

Поскольку вторые фазы, образовавшиеся под облучением, в процессе испытаний на ползучесть при одинаковых режимах в исследованных образцах стабильны, влияние испытаний на ползучесть для различных образцов можно оценить, исходя из качественной оценки вклада каждого типа структурных элементов в упрочнение материала. В первом приближении величина деформации при реализации ползучести при прочих равных условиях обратно пропорциональна пределу текучести. Для оценки сопротивления сплава ползучести можно

воспользоваться стандартным соотношением Орована для оценки изменения предела текучести:

$$\Delta\sigma_{0,2}=\alpha\cdot M\cdot G\cdot b\cdot\sqrt{\rho_V\cdot d}, \quad (1)$$

где M – фактор Тейлора, G – модуль сдвига и b – модуль вектора Бюргерса, ρ_V и d – соответственно плотность структурных элементов и их средние размеры, полученные экспериментальными методами, α – константа прочности барьера (по литературным источникам изменяется в пределах от 0 до 1 и зависит от типа барьера).

Для консервативной оценки стойкости материалов к ползучести были учтены дислокационные петли с параметрами, соответствующими состоянию после облучения до испытаний на ползучесть. Следует отметить, что дислокации в данных расчетах не учитывались, поскольку их образование происходит в процессе реализации процесса ползучести и отжига дислокационных петель, а их плотность является зависимой переменной, так как коррелирует с прошедшей деформацией при испытаниях на ползучесть. При этом торможение дислокаций гидридными фазами циркония представляется маловероятным вследствие растворения гидридов при повышенных температурах сухого хранения. Учет фаз Лавеса $Zr(Nb,Fe)_2$ при регрессионном анализе также не проводился ввиду малой плотности данных выделений.

В таблицах 5-6 приведены расчетные значения параметров из формулы 1 для образцов оболочек твэлов после испытаний на ползучесть, имитирующих условия сухого хранения, а также коэффициенты множественной регрессии связи аксиальной деформации с параметрами микроструктуры.

Таблица 5 – Оценка эффективности дислокационных барьеров в образцах оболочек твэлов, испытанных по режиму №1

№ образца	$\sqrt{\rho_V\cdot d}_{\beta-Nb}$, 10^6м$^{-1}$	$\sqrt{\rho_V\cdot d}_{\text{мелк}}$, 10^7м$^{-1}$	$\sqrt{\rho_V\cdot d}_{\text{петли}}$, 10^7м$^{-1}$	$\Delta\varepsilon_Z$, %
1	2,09	1,30	1,85	0,46
2	2,09	1,33	1,77	0,79
3	2,13	1,51	1,31	0,44
4	2,31	1,42	1,63	0,08
5	2,22	0,99	1,71	0,14
6	2,31	1,37	1,60	0,55
7	2,07	0,94	1,66	1,03

Таблица 6 – Коэффициенты множественной регрессии связи аксиальной деформации с параметрами микроструктуры образцов оболочек твэлов

Структурная составляющая	β-коэффициент
Глобулярные выделения β-Nb	**-0,6±0,2**

Мелкодисперсная фаза	-0,16±0,08
Дислокационные петли	-0,08±0,05

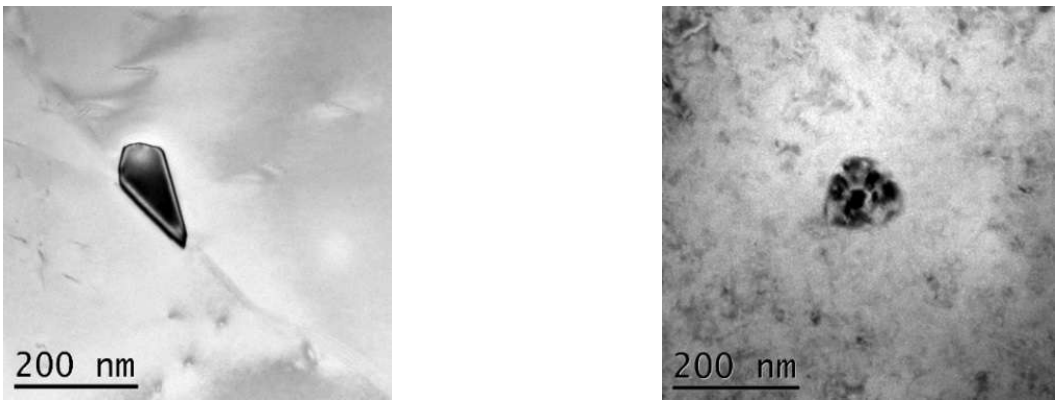
Из таблиц 5-6 следует, что наибольшее влияние на сопротивление материала ползучести оказывают исходные глобулярные выделения β-Nb, в то время как мелкодисперсная фаза на основе Nb и дислокационные петли практически не влияют на сопротивление сплава Э110 ползучести.

Таким образом, на основании проведенных микроструктурных исследований образцов облученных твэлов после испытаний на ползучесть можно сделать вывод о фазовой стабильности данных материалов в процессе указанных испытаний – как размеры, так и объемная доля фазовых выделений остаются на уровне значений, характерных для указанных образцов в состоянии до испытаний на ползучесть.

Поскольку глобулярные выделения β-Nb формируются при изготовлении твэлов из сплава Э110, то это означает, что стойкость к ползучести определяется, в основном, структурой и фазовым составом оболочек твэлов до облучения. При этом, хотя параметры глобулярных выделений β-Nb различны для губчатого и электролитического сплава в необлученном состоянии, они оба показывают хорошую стойкость к термической ползучести в условиях сухого хранения.

В четвертой главе «Исследование сплава 42ХНМ в качестве кандидатного материала для оболочек толерантных твэлов» проведенные исследования сплава 42ХНМ, показали, что в исходном состоянии фазовый состав представлен следующими выделениями фаз (см. рисунок 8):

- Выделения частиц α-Cr, имеющие вытянутую форму, расположенные преимущественно в теле зерна и имеющие ОЦК-решетку с параметром а~2,88 Å;
- Выделения нитрида титана TiN, характеризующиеся ромбической формой, расположенные преимущественно в теле зерна и имеющие ГЦК решетку (типа NaCl) с параметром решетки а~4,24 Å.



а б

Рисунок 8 – Типичное изображение выделений α-Cr (а) и TiN (б)

В таблице 7 показано влияние облучения на параметры структурных элементов в сплаве 42ХНМ.

Таблица 7 – Параметры структурных элементов в сплаве 42ХНМ в исходном состоянии и после облучения в ВВЭР-1000

Состояние	α-Cr		TiN		Дислокационные петли		Поры		Зернограничные сегрегации, Ni/Cr ат.%
	d, нм	ρ, 10^{17} $м^{-3}$	d, нм	ρ, 10^{18} $м^{-3}$	d, нм	ρ, $10^{21}м^{-3}$	d, нм	ρ, $10^{21}м^{-3}$	
Исходное	300± 50	1,6± 0,2	90± 10	4,4± 0,6	-	-	-	-	-
Облученное D~5 сна	350± 50	1,8± 0,2	160± 20	17± 0,2	5,3± 0,3	11±3	6,3± 0,2* 2,7± 0,2**	2,5±0,5	73/27
Облученное D~12 сна	350± 50	1,9± 0,2	170± 20	1,8± 0,2	5,0± 0,3	12±3	1,8± 0,1	48±12	75/25

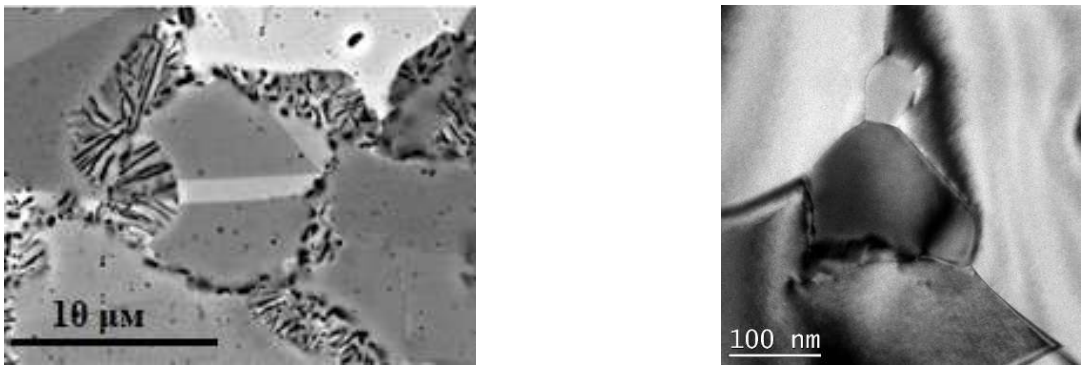
* - Крупные пор
** - Мелкие поры

Из таблицы 7 видно, что облучение в условиях ВВЭР-1000 приводит к увеличению размеров с одновременным уменьшением плотности выделений TiN. При этом параметры выделений α-Cr значимо не изменяются. Облучение в реакторе приводит также к образованию дислокационных петель Франка с дефектом упаковки, плотность которых не изменяется с увеличением дозы от 5 до 12 сна. В теле зерна, а также в выделениях α-Cr наблюдаются поры (вакансионные и газонаполненные) большой плотности.

На границах зерен, а также на дислокационных петлях формируются радиационно-индуцированные сегрегации с обогащением по никелю и обеднением по хрому. При этом содержание никеля на границе растет с увеличением дозы облучения.

Длительные изотермические отжиги (~3600 с) проводились с целью установления причины снижения пластических свойств сплава 42ХНМ при повышенных температурах.

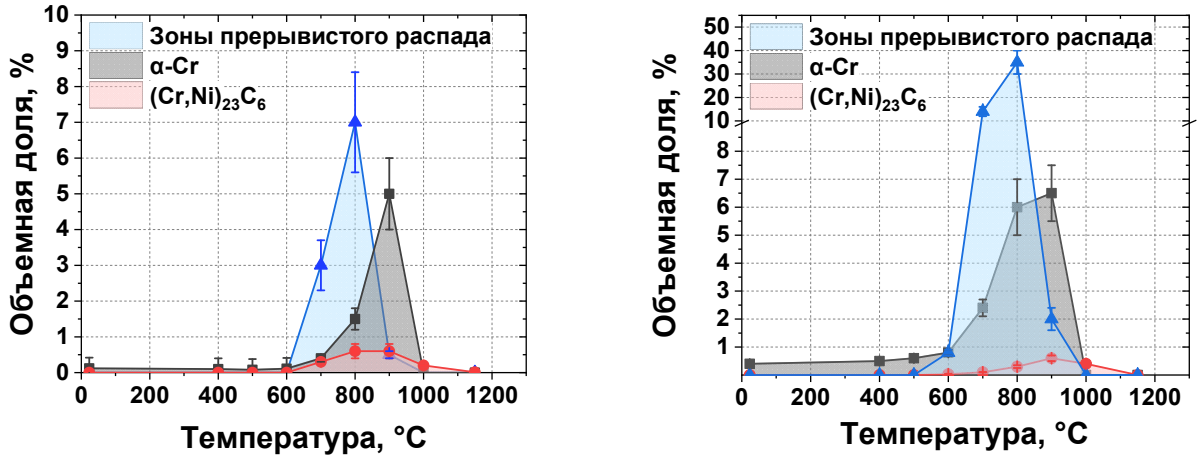
Длительные изотермические отжиги исходных и облученных образцов из сплава 42ХНМ приводят к образованию зон прерывистого распада твердого раствора и дополнительных выделений α-Cr в интервале температур (600-900)°С, (см. рисунок 9а) и появлению карбидов типа $(Cr,Ni)_{23}C_6$ при температуре 600°С, сохраняющихся при дальнейшем повышении температуры вплоть до 1000°С (см. рисунок 9б).



а б

Рисунок 9 – Типичные изображения зон прерывистого распада (а) и карбидов типа $(Cr,Ni)_{23}C_6$ (б)

Необходимо отметить, что при совпадении интервалов температур образование дополнительных выделений в сплаве 42ХНМ при длительных изотермических отжигах объемная доля выделений в облученном материале **значительно** выше, чем в необлученном (см. рисунок 10).



а б

Рисунок 10 – Объемная доля фазовых составляющих в исходном (а) и облученном (б) сплаве 42ХНМ при различных температурах длительного отжига

Для исследования фазовых превращений в сплаве 42ХНМ в связи с пластическими характеристиками в условиях аварии типа LOCA были проведены короткие (~40 с) изотермические отжиги.

Короткие изотермические отжиги облученного сплава 42ХНМ также приводят к образованию дополнительной плотности выделений α-Cr, зон прерывистого распада и карбидов типа $(Cr,Ni)_{23}C_6$, однако, все фазовые превращения проходят в меньшем объеме, чем в облученном и необлученном сплаве при длительных отжигах (см. рисунок 10 и 11).

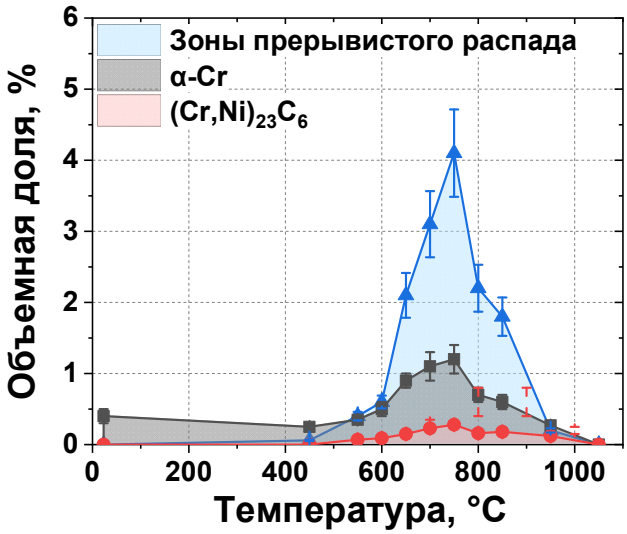
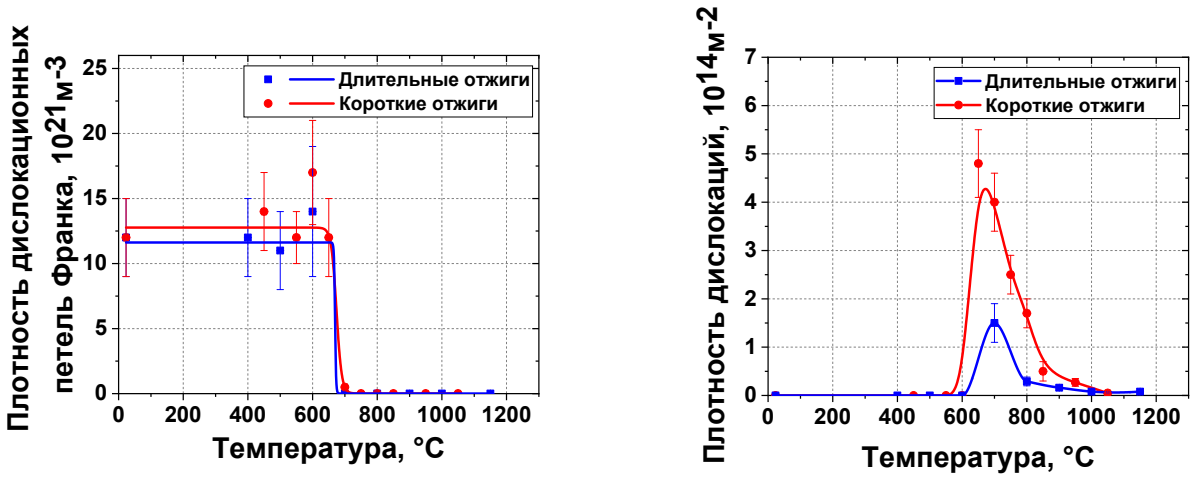


Рисунок 11 – Объемная доля фазовых составляющих в облученном сплаве 42ХНМ при различных температурах короткого отжига

Образовавшиеся под облучением дислокационные петли Франка в процессе длительных выдержек отжигаются при температурах выше 600°С с образованием дислокаций, которые также отжигаются при дальнейшем повышении температуры. При коротких отжигах данный процесс смещается на 50°С в область более высоких температур ввиду малого времени протекания диффузионных процессов отжига дислокационных петель (см. рисунок 12).



а б

Рисунок 12 – Эволюция дислокационной структуры в облученном сплаве 42ХНМ при различных отжигах: а – дислокационные петли Франка, б - дислокации

Подобная ситуация наблюдается для радиационно-индуцированный зернограничных сегрегаций. Их отжиг при длительных выдержках протекает в интервале температур (400-700)°С, в то время как при коротких отжигах этот процесс смещается на 50°С в область более высоких температур (см. рисунок 13).

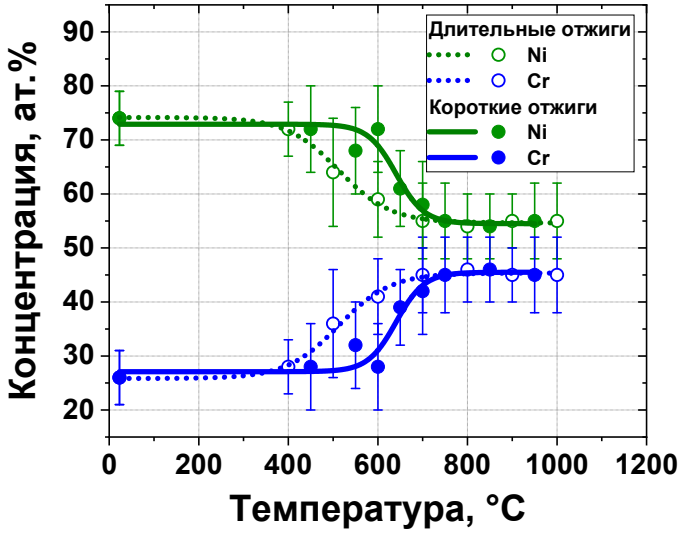


Рисунок 13 – График зависимости уровня зернограничных сегрегаций от температуры отжига

Образовавшиеся под облучением поры в теле зерна начинают отжигаться при температуре выше 600°С как при длительных, так и при отжигах с короткими выдержками. При этом в теле зерна плотность пор уменьшается с увеличением их размера. При повышении температур отжига до (650-700)°С наблюдается образование пористости на границах зерен. Важно отметить, что в то время как значение плотности пор на границах зерен при длительных отжигах выходит на насыщение в интервале температур (700-900)°С, плотность пор при коротких отжигах постоянно растет с увеличением температуры, что объясняется малым временем для протекания диффузионных процессов, ответственных за коагуляцию пор (см. рисунок 14).

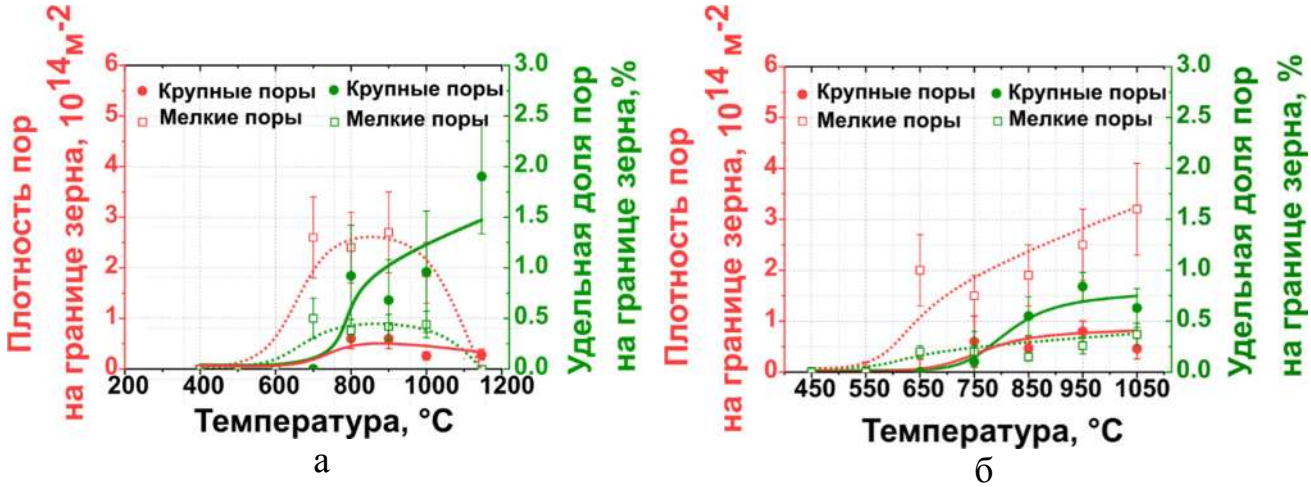


Рисунок 14 – Эволюция пор на границе зерен в процессе длительных (а) и коротких (б) отжигов образцов сплава 42ХНМ после облучения в ВВЭР-1000

Для оценки влияния фазовых превращений на механические свойства сплава 42ХНМ были проведенные испытания на растяжение кольцевых образцов после коротких отжигов, соответствующих температурно-временным параметрам максимальной проектной аварии типа LOCA. Испытания образцов[1] с максимальной дозой облучения показали, что пластичность сплава 42ХНМ, не снижается ниже уровня 1,6% (при локальной пластической деформации ~0,2%) (см. рисунок 16а). Проведенные дальнейшие фактографические исследования показывают, что в интервале максимального снижения пластических свойств сплава 42ХНМ наблюдается хрупкое межзеренное разрушение (см. рисунок 16б).

Типичное изображение поверхности излома в области хрупкого межзеренного разрушения представлено на рисунке 15.

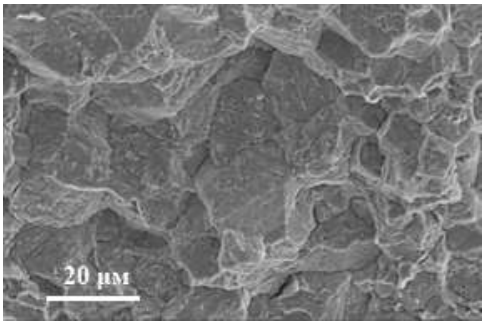
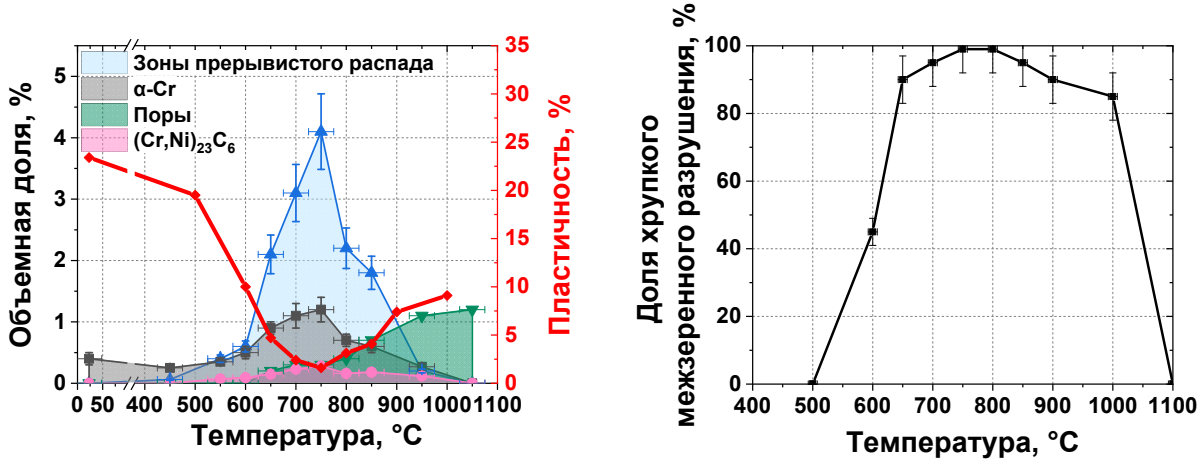


Рисунок 15 – РЭМ-изображение поверхности излома облученного образца сплава 42ХНМ, испытанного при температуре 750°С

При этом на участках с хрупким межзеренным разрушением содержатся выделения α-Cr большой плотности. Данный факт показывает, что разрушение происходит по границам зерен, на которых ПЭМ-исследованиями обнаружены зоны прерывистого распада и дополнительные выделения α-Cr. Необходимо отметить, что КТР α-Cr меньше, чем КТР матрицы твердого раствора хрома в никеле ($КТР_{\alpha\text{-}Cr} < КТР_{42ХНМ} \sim 1{,}7$ раза при температуре 750-800°С), что может приводить к дополнительным напряжениям, а также образованию несплошностей в результате отслаивания фаз от матрицы в процессе изменения температуры. При этом неполное восстановление свойств при повышении температуры выше интервала растворения фаз α-Cr и зон прерывистого распада (см. рисунок 16а) может объясняться появлением зернограничной пористости, снижающей когезивную прочность границ зерен (см. рисунок 16а).

[1] Испытания проведены под руководством к.т.н. Фролова А.С.



а б

Рисунок 16 – График зависимости пластичности облученного сплава 42ХНМ и объемной доли элементов микроструктуры (а) и зависимость доли хрупкого межзеренного разрушения (б) от температуры испытаний

Таким образом, проведенные исследования фазового состава, а также механических свойств сплава 42ХНМ, подвергнутого воздействию коротких нагревов, имитирующих условия максимальной проектной аварии для ВВЭР-1000 типа LOCA, показывают, что максимальное снижение его пластических характеристик (до 1,6% при Т=750°С) в интервале температур (600-800)°С обусловлено образованием по границам зерен **зон прерывистого распада** и **выделений α-Cr**, (КТР которого меньше, чем КТР матрицы 42ХНМ в 1.7 раз), наряду с образованием **пор** по границам зерен, совместно снижающих когезивную прочность границ зерен и способствующих значительному снижению пластичности и хрупкому зернограничному разрушению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Для оценки работоспособности материалов оболочек твэлов методами ПЭМ, РЭМ и АЗТ проведены исследования структурно-фазового состояния сплава циркония Э110 (в исходном и облученном состояниях, а также после испытаний на ползучесть в условиях сухого хранения) и сплава 42ХНМ в качестве кандидатного материала оболочек твэлов (в исходном и облученном состояниях, а также после различных нагревов, в том числе, имитирующих условия максимальной проектной аварии типа LOCA);
2. Для сплава Э110, изготовленного по двум технологиям, установлено, что в исходном состоянии фазовый состав представлен выделениями глобулярного β-Nb, фазой Лавеса Zr(Nb,Fe)2, а также гидридами циркония;
3. После облучения губчатого и электролитического сплава Э110 в условиях ВВЭР-1000 происходит увеличение размера исходных глобулярных выделений β-Nb при уменьшении содержания в них ниобия; образование

вторичной мелкодисперсной фазы на основе Nb, размер которой увеличивается с увеличением выгорания топлива; образование дислокационных петель, значение плотности которых под облучением при исследованных выгораниях топлива выходит на насыщение;

4. Испытания на ползучесть при заданных режимах испытаний (имитирующих условия сухого хранения) облученного губчатого и электролитического сплава Э110 не приводят к значимым изменениям фазового состава. При этом в процессе испытаний наблюдается отжиг радиационных дефектов – дислокационных петель <a>-типа с образованием сетки дислокаций, закрепленных на стопорах различного типа;

5. Проведенный регрессионный анализ на основе данных исследования структурно-фазового состояния сплава Э110 в различных состояниях, а также результатов испытаний на ползучесть показал, что наиболее существенное влияние на сопротивление сплава Э110 термической ползучести оказывают исходные глобулярные выделения β-Nb. При всех выбранных режимах термомеханических испытаний на ползучесть, сплав Э110 демонстрирует достаточное сопротивление ползучести в условиях сухого хранения;

6. Установлено, что облучение сплава 42ХНМ в условиях ВВЭР-1000 в интервале повреждающих доз (5-12) сна приводит к незначительному изменению фазового состава относительно исходного состояния, который представлен выделениями α-Cr и TiN. Однако образуются радиационные дефекты - дислокационные петли, а также вакансионные и газонаполненные поры, плотность которых растет с увеличением дозы облучения. Кроме того, облучение приводит к образованию радиационно-индуцированных сегрегаций с обеднением границ зерен по хрому;

7. Длительные отжиги (~3600 с) облученного сплава 42ХНМ характеризуются отжигом дислокационных петель, радиационно-индуцированных сегрегаций и частичным отжигом пор в теле зерна при 700°С. При этом наблюдается образование пор на границе зерен с их максимальной плотностью в температурном интервале максимального снижения пластических свойств. Дополнительно образуются зоны прерывистого распада твердого раствора и выделения α-Cr высокой плотности;

8. Короткие отжиги (~40 с, имитирующие температурно-временные условия максимальной проектной аварии для ВВЭР-1000 типа LOCA) приводят к аналогичной трансформации структуры, что и длительные отжиги облученного сплава, однако, все процессы отжига сдвигаются в область более высоких температур. Объемная доля зон прерывистого распада и выделений α-Cr по сравнению с длительными отжигами, существенно снижается. При этом доля пор

на границах зерен при коротких отжигах возрастает во всем исследованном интервале температур;

9. Температурные зависимости пластичности и объемных долей выделений зон прерывистого распада и фаз α-Cr показывают взаимообратную зависимость, а максимум объемной доли фаз совпадает с минимальными пластическими свойствами сплава 42ХНМ. При этом снижение пластических свойств совпадает с появлением пор на границе зерен;

10. Проведенные комплексные исследования фазового состава и механических свойств сплава 42ХНМ в условиях, имитирующих максимальную проектную аварию для ВВЭР-1000 типа LOCA, показывают, что снижение пластических характеристик в интервале температур (600-800)°С вероятно обусловлено образованием по границам зерен зон прерывистого распада и выделений α-Cr (КТР которого меньше, чем КТР матрицы 42ХНМ в 1.7 раз), наряду с образованием пор по границам зерен. Однако пластичность сплава 42ХНМ после коротких отжигов не снижается ниже 1,6% (при 750°С).

Основные публикации по теме диссертации:

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. B.A. Gurovich, A.S. Frolov, E.A. Kuleshova, D.A. Maltsev, D.V. Safonov, E.V. Alekseeva, TEM-studies of the dislocation loops and niobium-based precipitates in E110 alloy after operation in VVER-type reactor conditions Material Characterization, Volume 150, April 2019, Pages 22-30;

2. E.A. Kuleshova, D.A. Maltsev, A.S. Frolov, E.V. Krikun, D.V. Safonov, I.V. Kozlov, Structure and Phase Composition of Zirconium Fuel Claddings in Initial State and after Creep Tests, KnE Materials Science | 15th International School-Conference "New materials – Materials of innovative energy, Pages 20-31;

3. Б. А. Гурович, А. С. Фролов, Е. А. Кулешова, Д. А. Мальцев, Д. В. Сафонов, В. Н. Кочкин, Е. В. Алексеева, Н. В. Степанов, Деградация материалов оболочек твэлов на основе циркония в условиях эксплуатации реакторов типа ВВЭР Вопросы материаловедения, №3 (95), 2018, стр. 191-205;

4. B.A. Gurovich, A.S. Frolov, E.A. Kuleshova, D.A. Maltsev, D.V. Safonov, S.V. Fedotova, V.N. Kochkin, P.P. Panferov, Structural evolution features of the 42XNM alloy during neutron irradiation under VVER conditions, Journal of Nuclear Materials, Volume 543, January 2021;

5. Р.А. Курский, Д.В. Сафонов, О.О. Забусов, А.Б. Гайдученко, А.Б. Брагин, А.В. Рожков, Д.А. Мальцев, Переориентация гидридов в необлученных оболочечных трубах из сплава Э110 в условиях, имитирующих длительное сухое

хранение отработавшего ядерного топлива, Физика Металлов и Металловедение, №122 (9), 2021.

Материалы конференций:

1. Kuleshova E.A., Frolov A.S., Maltsev D.A., Krikun E.V., Safonov D.V., Kozlov I.V. Structure and phase composition of zirconium shell in initial and after creep tests states// тезисы доклада в сборнике материалов конференции «Новые материалы – Материалы инновационной энергетики: разработка, методы исследования и применение» - 2017;
2. Кулешова Е.А., Забусов О.О., Брагин А.С. Фролов А.С., Мальцев Д.А., Сафонов Д.В., Крикун Е.В. Влияние длительной изотермической выдержки на переориентацию гидридных фаз в материалах газонаполненных образцов оболочек твэлов в реакторах типа ВВЭР-1000// тезисы доклада в сборнике материалов конференции «Новые материалы – Материалы инновационной энергетики: разработка, методы исследования и применение» - 2017;
3. Кулешова Е.А., Фролов А.С., Мальцев Д.А., Крикун Е.В., Сафонов Д.В., Козлов И.В. Эволюция структуры и фазового состава сплава Э110 в процессе ползучести// тезисы доклада в сборнике материалов «Юбилейной XV Курчатовской междисциплинарной молодежной научной школы» - 2017;
4. Кулешова Е.А., Фролов А.С., Мальцев Д.А., Крикун Е.В., Сафонов Д.В., Козлов И.В. Исследование морфологии и распределения гидридов в оболочках твэлов сплава Э110 под воздействием повышенных температур и внутреннего давления// тезисы доклада в сборнике материалов «Юбилейной XV Курчатовской междисциплинарной молодежной научной школы» - 2017;
5. Кулешова Е.А., Фролов А.С., Мальцев Д.А., Кутузов Л.В., Крикун Е.В., Сафонов Д.В., Козлов И.В., Степанов Н.В. Структурная стабильность сплава на основе циркония под воздействием облучения и рабочей температуры// тезисы доклада в сборнике материалов «Всероссийской молодежной конференции «Научные исследования и технологические разработки в обеспечение развития ядерных технология нового поколения» - 2018;
6. Кулешова Е.А., Фролов А.С., Мальцев Д.А., Алексеева Е.В., Сафонов Д.В., Козлов И.В. Структура и фазовый состав оболочек твэлов из сплава циркония Э110, эксплуатировавшихся в условиях реактора ВВЭР-1000// тезисы доклада в материалах конференции// тезисы доклада в сборнике материалов «2-ой Международной конференции молодых специалистов по ядерным энергетическим установкам» - 2018;
7. Кулешова Е.А., Фролов А.С. Мальцев Д.А., Алексеева Е.В., Козлов И.В., Кутузов Л.В., Степанов Н.В. Сафонов Д.В. деградация материалов оболочек твэлов на основе циркония в условиях эксплуатации реакторов типа ВВЭР// тезисы доклада в сборнике материалов «IX-ой Евразийской научно-практической конференции «прочность неоднородных структур ПРОСТ-2018» - 2018;

8. Кулешова Е.А., Фролов А.С. Мальцев Д.А., Федотова С.В., Алексеева Е.В., Сафонов Д.В. Структурно-фазовое состояние сплава 42ХНМ в исходном состоянии и после облучения в составе ВВЭР// тезисы доклада в сборнике материалов «16 Международной школе-конференции по теме «Новые материалы: Толерантное ядерное топливо» - 2018;

9. Кулешова Е.А., Забусов О.О., Фролов А.С., Мальцев Д.А., Крикун Е.В., Брагин А.С., Сафонов Д.В., Курский Р.А., Рожков А.В. Формирование структуры гидридов в образцах оболочек твэлов из сплава циркония// тезисы доклада в сборнике материалов «16 Международной школе-конференции по теме «Новые материалы: Толерантное ядерное топливо» - 2018;

10. Frolov A.S., Gurovich B.A., Kuleshova E.A., Maltsev D.A., Safonov D.V., Alekseeva E.V. Phase and structural transformation in the fuel cladding rods from E110 alloy in the conditions of dry storage// тезисы доклада в сборнике материалов «11-th Conference on Reactor Materials Science» - 2019;

11. Гурович Б.А., Кулешова Е.А., Фролов А.С., Мальцев Д.А., Алексеева Е.В., Сафонов Д.В. Эволюция структурно-фазового состояния оболочек твэлов из сплава Э110 в условиях, имитирующих сухое хранение// тезисы доклада в сборнике материалов «Международной научно-технической школы-семинара по ядерным технологиям для молодых ученых, специалистов, студентов и аспирантов» - 2019;

12. Кулешова Е.А., Фролов А.С., Мальцев Д.А., Федотова С.В., Сафонов Д.В. предварительные исследования сплава 42ХНМ в качестве кандидатного материала оболочек толерантных твэлов// тезисы доклада в сборнике материалов «XVI Курчатовской междисциплинарной молодежной научной школы» - 2019.