

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»**



На правах рукописи

КУРСКИЙ Руслан Александрович

**Формирование структуры гидридов в процессе сухого хранения
ОЯТ в зависимости от эксплуатационных факторов и ее влияние
на механические характеристики оболочек твэлов реакторов ВВЭР**

Специальность 2.4.9. – Ядерные энергетические установки, топливный цикл,
радиационная безопасность

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2023 г.

Работа выполнена в Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт»)

Научный руководитель: *Забусов Олег Олегович*
кандидат физико-математических наук,
начальник отдела реакторного материаловедения
Отделения реакторных материалов и технологий
НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва.

**Официальные
оппоненты:** *Марков Дмитрий Владимирович*
доктор технических наук, генеральный директор
АО «Научно-исследовательский институт
технической физики и автоматизации», г. Москва;

Белов Владислав Алексеевич,
кандидат технических наук, доцент, доцент
кафедры металловедения и физики прочности
Национального исследовательского
технологического университета «МИСиС»,
г. Москва.

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

Защита диссертации состоится 5 марта 2024 г., начало в 14:00, на заседании диссертационного совета 02.1.003.04 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 « ____ » _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 02.1.003.04
кандидат физико-математических наук



Д.А. Шкаровский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В настоящее время существующих мощностей по переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) реакторов типа ВВЭР недостаточно для хранения текущих поступлений вновь выгруженного, а также переработки уже имеющегося топлива. Чтобы решить проблему хранения огромного количества ОЯТ, накопленного в России, и для повышения привлекательности российских проектов за рубежом, было принято решение о разработке технологии “сухого хранения”, широко применяемой в других странах. Данная технология сочетает в себе ряд преимуществ по сравнению с существующей технологией “мокрого” хранения в плане безопасности и экономической эффективности.

Для внедрения технологии “сухого хранения” на территории РФ, а также для поддержания конкурентоспособности отечественного топлива на мировом рынке атомной энергетики необходимо обосновать условия, при которых ядерное топливо отечественного производства сможет безопасно храниться в сухих хранилищах в течение длительного времени. Ключевыми требованиями при обеспечении ядерной безопасности в процессе транспортировки и хранения ОЯТ являются гарантия сохранности топлива в хранилище и непопадание продуктов деления (ПД) в окружающую среду. Одним из основных барьеров, препятствующим распространению ПД для топлива реакторов ВВЭР-1000, является оболочка твэлов, изготовленная из отечественного сплава Э110 на основе циркония.

Основной причиной, способной привести к деградации свойств оболочек твэлов из циркониевых сплавов во время сухого хранения, является гидридное охрупчивание, обусловленное физическими процессами, связанными с накоплением водорода и образованием гидридов. Для обоснования режимов безопасного сухого хранения ОЯТ необходимо прогнозировать структуру гидридов и её влияние на изменение механических свойств оболочечного материала в зависимости от истории эксплуатации и характеристик последующего длительного хранения в широком диапазоне варьируемых параметров.

В данной диссертационной работе проведены исследования эволюции структуры гидридов в образцах оболочек твэлов в облученном и исходном состояниях в условиях, имитирующих режимы сухого хранения, с варьированием в широком диапазоне различных параметров испытаний (температура, время выдержки, содержание водорода, напряжения, термоциклирование), а также проведена качественная оценка изменения механических свойств в зависимости от структуры гидридов. Полученные результаты позволят определить безопасные режимы сухого хранения ОЯТ реакторов ВВЭР-1000, а также описать поведение

свойств материала оболочек твэлов из сплава Э110 в зависимости от истории эксплуатации и условий хранения и послужат основой для валидации физико-математической модели переориентации гидридов, заложенной в основу разрабатываемого в данный момент термомеханического кода улучшенной оценки для обоснования сухого хранения ОТВС ВВЭР.

Цели и задачи исследования

Целью исследования является выявление закономерностей влияния структуры гидридов в оболочках твэлов из сплава Э110, сформировавшейся в условиях эксплуатации и последующего сухого хранения, на изменение механических свойств и создание базы экспериментальных данных для прогнозирования поведения оболочечного материала в процессе всего цикла хранения.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Проведение термомеханических испытаний, имитирующих условия сухого хранения ОЯТ ВВЭР-1000 в широком диапазоне варьируемых параметров, на необлученных и облученных образцах оболочек твэлов из сплава Э110.
2. Получение и анализ базы экспериментальных данных для определения закономерностей влияния параметров термомеханических испытаний, имитирующих условия сухого хранения, на формирование структуры гидридов.
3. Проведение комплексной оценки параметров структуры гидридов и выбор наиболее значимых критериев, наилучшим образом коррелирующих с механическими характеристиками.
4. Определение пороговых напряжений переориентации гидридов.
5. Выявление основных тенденций влияния структурных параметров гидридов на механические характеристики оболочек твэлов из сплава Э110 при различных условиях эксплуатации и хранения.

Научная новизна

- Впервые проведено комплексное исследование эволюции структуры гидридов облученного и необлученного сплава Э110 на различных этапах эксплуатации твэла, в том числе после испытаний, имитирующих условия сухого хранения в широком диапазоне варьируемых параметров, а также выявлены параметры, оказывающие влияние на формирование структуры радиально-ориентированных гидридов в процессе сухого хранения.

- Впервые определены критические значения параметров радиально-ориентированной микроструктуры гидридов, формирование которой приводит к снижению механических характеристик оболочек твэлов из сплава Э110.

- Установлено наличие ненулевой пластичности при комнатной температуре для облученных образцов из сплава Э110, испытанных при консервативных (закритических) режимах.

- Впервые использован программный код для оценки структуры гидридов в сплаве Э110 и определены метрики, наилучшим образом коррелирующие с пластическими свойствами.

Практическая значимость работы

- Выявленные закономерности формирования структуры гидридов в зависимости от различных эксплуатационных факторов и параметров хранения позволяют обосновать возможность безопасного использования сухого хранения ОЯТ реакторов ВВЭР-1000 на длительный срок.

- Определены критические условия (такие как температура и окружные напряжения), при которых сохраняются пластические свойства оболочечного материала Э110, позволяющие обосновать температурные режимы в хранилище и выбор конструкционных материалов как для транспортных контейнеров, так и для контейнеров, предназначенных для длительного хранения.

- Экспериментальная база данных, сформированная в результате комплексных исследований, проведенных в рамках программы «Разработка и обоснование безопасности применения ядерного топлива для реакторных установок проекта АЭС 2006: экспериментальные и расчетно-теоретические исследования для обоснования сухого хранения ТВС новых типов», принятой АО «ТВЭЛ» для обоснования безопасного длительного (50-100 лет) сухого хранения ОТВС ВВЭР и ОТВС КВАДРАТ российского производства, послужила основой для верификации одного из модулей расчетного комплекса РТОП-СХ.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных научных результатов основана на проведении комплексных исследований оболочечного материала Э110 после термомеханических испытаний, имитирующих условия сухого хранения ОЯТ, непротиворечивости полученных выводов и заключений существующим представлениям об изменении структуры и свойств материалов оболочек ТВЭЛов из циркониевых сплавов. Сформулированные в диссертации положения и выводы обоснованы и подтверждены полученными экспериментальными результатами исследований и их статистическим анализом.

Основные результаты работы опубликованы в 4 статьях в изданиях, рекомендованных ВАК, а также докладывались и обсуждались на 6 научных межотраслевых и международных конференциях.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту

1. Основные закономерности эволюции структуры гидридов в условиях сухого хранения ОЯТ в широком диапазоне варьируемых параметров в облученном и необлученном состояниях для сплава Э110.
2. Методика оценки структурных параметров гидридов.
3. Определение на основании полученной экспериментальной базы данных наиболее значимых факторов, влияющих на формирование радиально-ориентированной структуры гидридов.
4. Оценка пороговых напряжений формирования структуры радиально ориентированных гидридов.
5. Оценка механических свойств оболочек твэлов в зависимости от параметров структуры гидридов и истории эксплуатации.

Личный вклад автора

1. Автор лично участвовал во всех этапах подготовки и проведения термомеханических испытаний облученных и необлученных образцов.
2. Автор лично участвовал во всех этапах исследований структуры гидридов, расчётах структурных параметров и анализе полученных результатов.
3. Автор лично выполнил статистический анализ полученной базы данных по механическим характеристикам и определил степень их корреляции со структурой гидридов.
4. Автор лично выполнил определение критичных структурных параметров гидридов для сплава Э110 с использованием методики автоматического расчёта.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и списка литературы из 127 наименований, содержит 154 страницы, 14 таблиц и 65 рисунков.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе «Формирование структуры гидридов в процессе сухого хранения ОЯТ и её влияние на механические свойства» проведен анализ литературных данных процесса формирования структуры гидридов в материалах оболочек твэлов во время сухого хранения. Анализ показал, что гидридное охрупчивание наряду с радиационным охрупчиванием является причиной деградации свойств оболочек твэлов из циркониевых сплавов. Кинетика накопления водорода в циркониевых сплавах чувствительна к химическому составу, а формирование структуры гидридов во время сухого хранения в большей степени зависит от эксплуатационных факторов (выгорание топлива, содержание водорода) и режима хранения (максимальная температура, скорость

охлаждения), чем от текстуры материала. Наиболее опасной с точки зрения снижения пластичности является структура гидридов, состоящая из радиальных стеков, насквозь пересекающих оболочку по толщине.

Для обоснования безопасности сухого хранения необходимо прогнозировать структуру гидридов в зависимости от эксплуатационных характеристик и параметров хранения, при которых материал оболочки сохраняет удовлетворительную пластичность. На данный момент существующей экспериментальной базы данных недостаточно для описания процесса поведения материала оболочек твэлов сплава Э110 в условиях сухого хранения ОЯТ ВВЭР-1000 на длительный срок.

Во второй главе «Материалы и методы исследования» приведены химический состав (см. таблицу 1) и механические характеристики исследуемых материалов по данным завода-изготовителя в необлученном состоянии (см. таблицу 2), характеристики исследуемых облученных образцов (см. таблицу 3), режимы термомеханические испытаний (ТМИ) и испытаний на ползучесть (ИП), а также описание методик исследований, использованных в работе. При ТМИ напряжения на оболочку, в первую очередь окружные, создавались путём заполнения внутренней полости образцов инертным газом, нагрев и охлаждение осуществлялись со скоростью 6 °С/ч. При ИП дополнительное действие аксиальных напряжений обеспечивалось за счёт нагружения захватами испытательной машины, скорость охлаждения – 3-5 °С/мин.

Таблица 1 - Химический состав исследованных материалов по данным завода-изготовителя

Материал	Содержание элементов, мас. %								
	Zr	Nb	Fe	O	N	H	Hf	Cu	C
Э110-э*	98,8	1,0	0,02	0,037	0,003	0,0004	0,03	<0,001	0,01
Э110-г**	98,8	0,99	0,05	0,086	<0,002	0,0004	0,004	<0,001	0,005

*- на основе электролитического циркония; ** - на основе губчатого циркония

Таблица 2 - Технические параметры исследованных твэльных труб

Материал	Стандарт изготовления	Диаметр внешний, мм	Диаметр внутренний, мм	$\sigma_{0,2}$, МПа		σ_m , МПа	
				при 23°С	при 380°С	при 23°С	при 380°С
Э110-э	ТУ 001.437-2014	9,1	7,73	343	167	402	196
Э110-г	ТУ 001.392-2006	9,1	7,93	372	167	421	196

Таблица 3 – Номенклатура исследованных облученных образцов

Образец	Выгорание, МВт·сут/кг U	Повреждающая доза, сна	Область вырезки
1	37-44	9,7	Верхняя часть топливного столба
2		6,7	
3	43-49	14,6	Средняя часть топливного столба
4	37-44	11,8	
5		10,2	Верхняя часть топливного столба
6		7,44	
7		7,06	
8		9,25	
9		1,97	Газосборник
10		0,384	
11		46-50	
12	1,5		
13	0,69		
14	37-44	11,4	Верхняя часть топливного столба
15		12,4	Средняя часть топливного столба
16		12,1	

Для проведения комплексного исследования особенностей формирования структуры гидридов и её влияния на механические свойства сплава Э110 использовались следующие методы:

- наводороживание необлученных образцов методом катодной зарядки до содержания водорода 50, 100 и 200 ppm и проведение диффузионного отжига для равномерного распределения водорода по толщине оболочки;
- измерение содержания водорода методом высокотемпературной экстракции на установке JUWE-STROHLEIN Hmat 225;
- определение механических характеристик методом одноосного статического растяжения кольцевых образцов при комнатной температуре на универсальной испытательной машине ZWICK/ROELL Z030 (испытания проведены сотрудниками НИЦ «Курчатовский институт» под руководством к.т.н. Д.А. Журко);

- определение значений истинной пластичности по результатам испытаний кольцевых образцов и построения модели методом конечных элементов (МКЭ) в программе Comsol 5.6, валидированной с помощью DIC (digital image correlation – цифровая корреляция изображений) метода (исследования проведены под руководством и совместно с к.т.н. А.С. Фроловым и с.н.с. И.В. Федотовым);
- просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) с использованием электронного микроскопа FEI Titan 80-300 и растровая электронная микроскопия (РЭМ) с использованием электронного микроскопа Merlin для определения параметров структуры в различных состояниях (исследования проведены совместно с к.т.н. А.С. Фроловым, к.т.н. Д.В. Сафоновым и к.т.н. Д.А. Мальцевым);
- фрактографические исследования с использованием растрового электронного микроскопа Zeiss Supra VP40 для определения характера разрушения и преимущественных мест зарождения хрупкой трещины в изломах (исследования проведены совместно с к.т.н. Д.А. Мальцевым);
- оценка структурных параметров гидридов с помощью оптической микроскопии с использованием стандартной программы обработки изображений ImageJ и программного кода, написанного в среде Matlab для определения наиболее репрезентативных метрик, в наилучшей степени коррелирующих с пластическими свойствами (исследования проведены совместно с сотрудниками ЛТВЭЛ ОРМиТ НБИКС-пт НИЦ «Курчатовский институт»).

В третьей главе «Исследование изменения структурных параметров гидридов и их влияние на механические свойства оболочек твэлов из сплава Э110 в условиях сухого хранения» приведены результаты структурных исследований и механических испытаний материалов в различных состояниях.

Необлученное состояние. Основной целью проведенных исследований было выявление закономерностей формирования структуры гидридов в зависимости от параметров испытаний. При ТМИ необлученных образцов варьировались следующие параметры испытаний: материал оболочки, содержание водорода, окружные напряжения, количество термоциклов, скорость охлаждения и время выдержки.

На рисунке 1 представлены значения коэффициентов ориентации K_L и фактора связности радиальных гидридов (RHCF - Radial hydride continuity factor) для содержания водорода 50, 100 и 200 ppm в зависимости от окружных напряжений при температуре испытаний 340 °С. Было выявлено, что образцы с содержанием водорода 50 ppm характеризуются невысокими связностью и долей радиально-ориентированных гидридов до напряжений 80 МПа. При этом для более высокого уровня напряжений связность и доля радиальных гидридов становится существенной, что отражается высокими коэффициентами K_L и RHCF.

При достижении напряжений 120 МПа наблюдается образование стеков гидридов, насквозь пересекающих толщину оболочки.

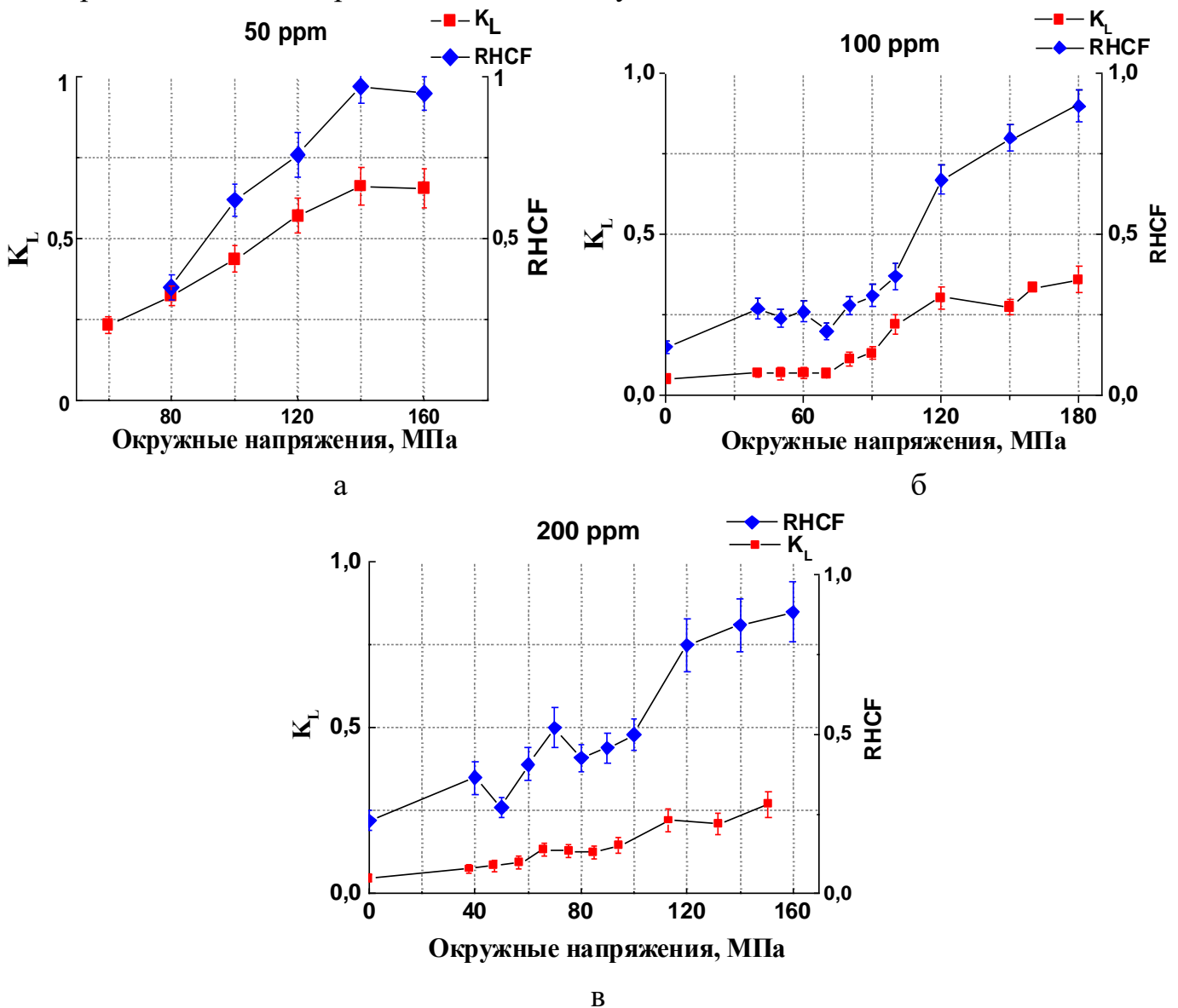


Рисунок 1– Зависимость коэффициентов K_L и RHCF от окружных напряжений для образцов с содержанием водорода: а) 50 ppm, б) 100 ppm и в) 200 ppm

Образцы с содержанием водорода 100 ppm и 200 ppm представлены длинными связными стеками гидридов, однако сохраняется преимущественная тангенциальная ориентация гидридов. Это может быть связано с неполным растворением гидридов в процессе ТМИ и недостаточным уровнем напряжений для переориентации гидридов. При напряжениях более 120 МПа в образцах с содержанием водорода 100 ppm происходит заметное увеличение доли радиальных гидридов и коэффициента связности. Наличие связных радиально-тангенциальных стеков, насквозь пересекающих оболочку по толщине наблюдалось при окружных напряжениях $\approx 160-180$ МПа. При содержании водорода 200 ppm доля радиальных гидридов несколько ниже, чем в образцах с содержанием водорода 50 и 100 ppm. Значительной переориентации гидридов не

было обнаружено вплоть до окружных напряжений 160 МПа. Тем не менее при окружных напряжениях $\approx 160-180$ МПа наблюдается высокая связность гидридов в радиальном направлении.

На рисунке 2 представлены значения параметра ориентации гидридов K_L в зависимости от материала и длительности выдержки. Было установлено, что изменение данных параметров испытаний не оказывает существенного влияния на ориентацию гидридов. Поэтому основной массив экспериментальных данных был получен на образцах из губчатого циркония при длительности выдержки 40 суток.

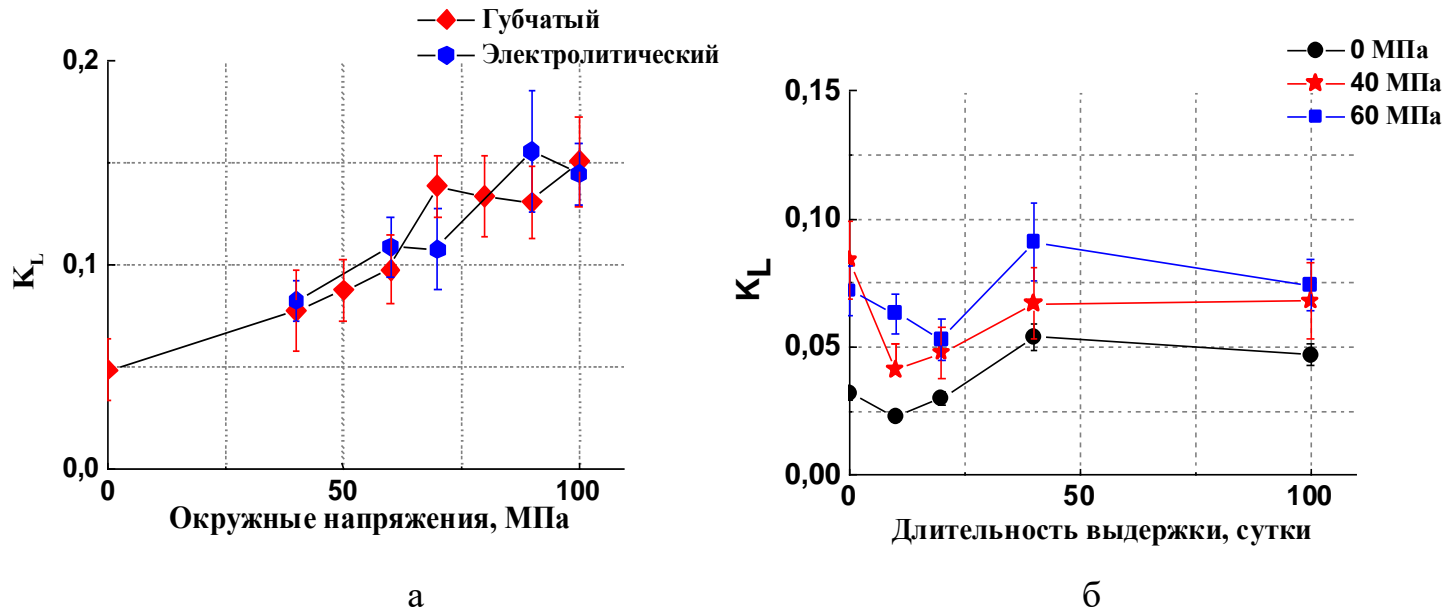
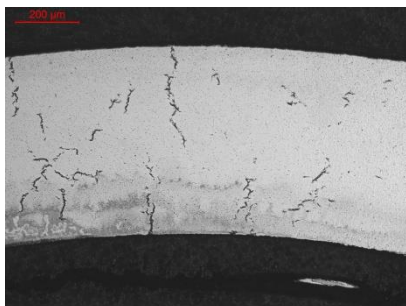
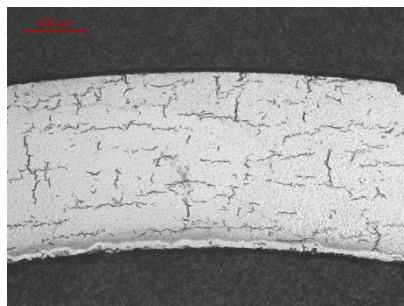


Рисунок 2 – Зависимость коэффициента ориентации гидридов K_L от а) материала, б) длительности испытаний

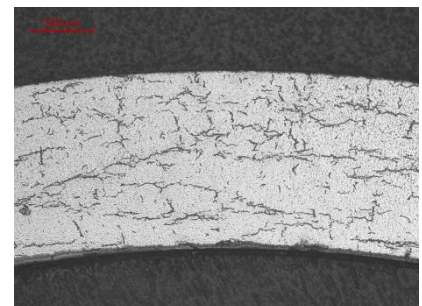
Для определения влияния скорости охлаждения на ориентацию гидридов были проведены ТМИ со скоростями охлаждения 12, 30 и 60 °С/ч. На рисунке 3 представлена структура гидридов для образцов с различной скоростью охлаждения и различным содержанием водорода.



C=50 ppm; v=12 °C/ч



C=100 ppm; v=12 °C/ч



C=200 ppm; v=12 °C/ч

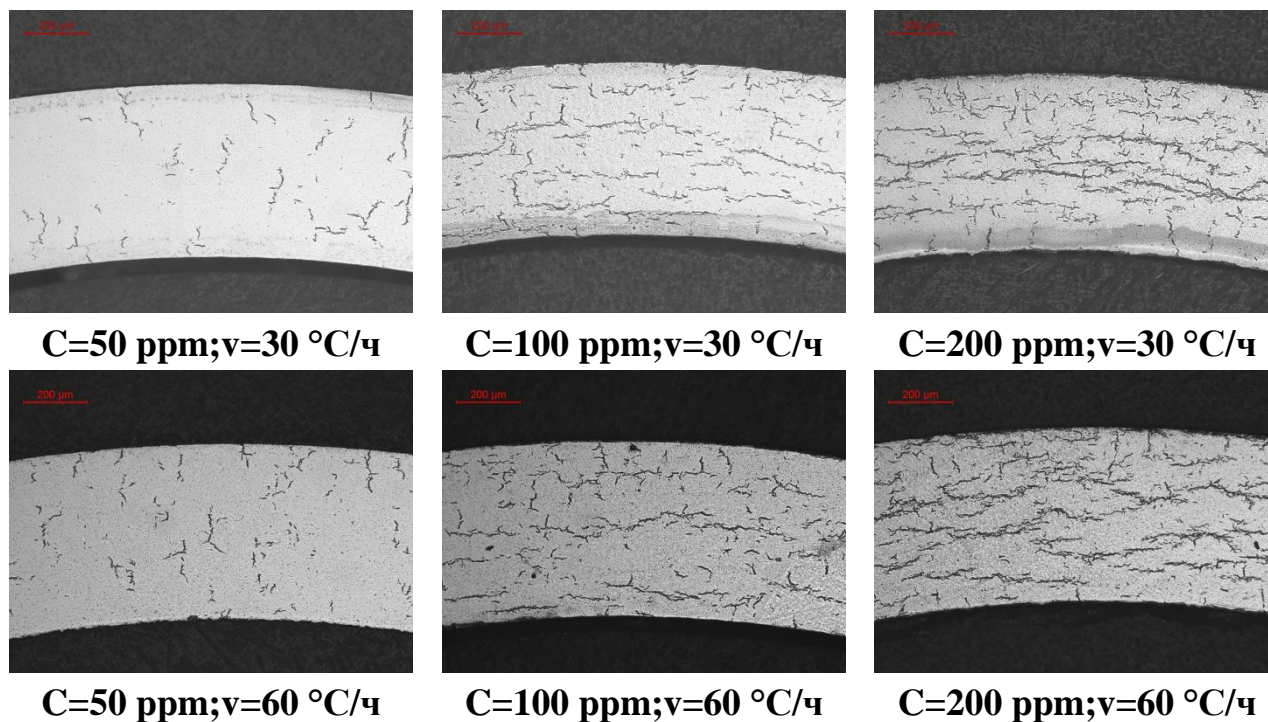


Рисунок 3 – Изображения структуры гидридов в необлученных образцах, испытанных с различной скоростью охлаждения

На рисунке 4 приведены значения параметров ориентации K_L и $RHCF$ испытанных образцов. Параметр K_L практически не чувствителен к изменению скорости охлаждения и для одного и того же содержания водорода K_L практически не меняется. В то же время для параметра $RHCF$ для образцов с содержанием водорода 50 и 100 ppm выявлено, что более низкая скорость охлаждения способствует объединению гидридов в продолжительные стеки, что выражается в повышенной связности гидридов радиальном направлении. В образцах с содержанием водорода 200 ppm $RHCF$ практически не отличается для разных скоростей охлаждения, вероятно, из-за высокой доли нерастворившихся исходных тангенциально ориентированных гидридов, которые вносят основной вклад при расчетах параметров ориентации.

По результатам испытаний образцов с различным количеством термоциклов было установлено, что многократный (до 8 циклов) перепад температур в диапазоне 250-380 °C не оказывает значительного влияния на связность и ориентацию гидридов.

На рисунке 5 представлены значения коэффициентов ориентации для образцов с содержанием водорода 50, 100 и 200 ppm в зависимости от окружных напряжений. По результатам всех испытаний была выявлена тенденция увеличения доли радиальных гидридов с некоторого порогового значения окружных напряжений.

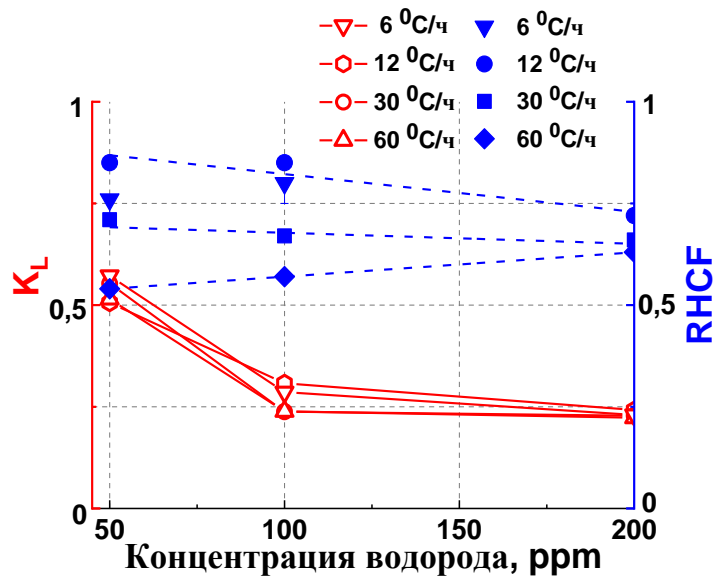


Рисунок 4 - Зависимость коэффициентов ориентации K_L и RHCF от скорости охлаждения для образцов с содержанием водорода 50, 100 и 200 ppm

В качестве критерия пороговых напряжений в данной работе была принята такая величина напряжений, при котором доля радиальных гидридов (K_L) отличается от исходного состояния до испытаний более чем на два среднеквадратичных отклонения. Так для образцов с содержанием водорода 50 ppm $\sigma_{\text{порог}} \sim 60$ МПа, для образцов с содержанием водорода 100 ppm $\sigma_{\text{порог}} \sim 90$ МПа, а для образцов с концентрацией водорода 200 ppm $\sigma_{\text{порог}} \sim 120$ МПа.

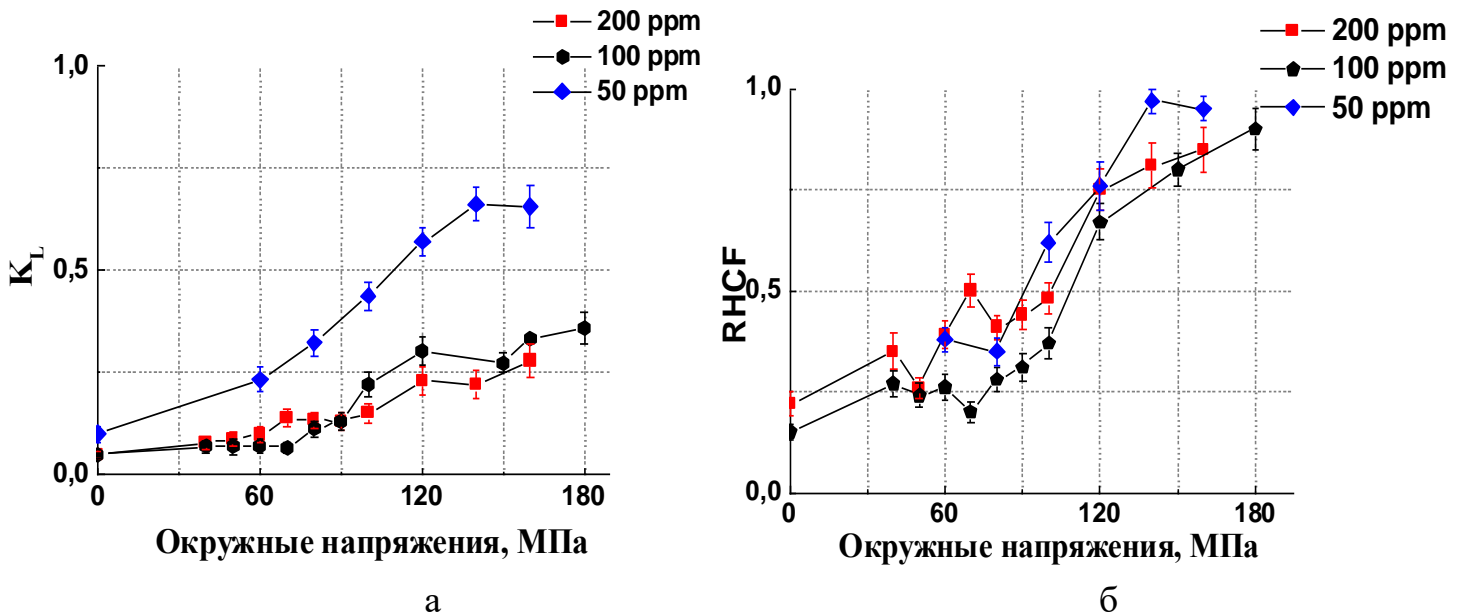


Рисунок 5 - Зависимость коэффициентов ориентации от окружных напряжений:
а) K_L , б) RHCF

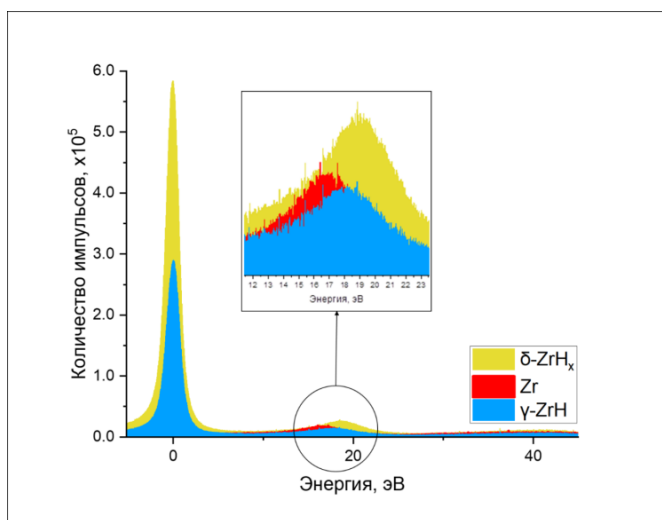
Для выявления параметров испытаний, оказывающих наибольшее влияние на ориентационные параметры гидридов (K_L и RHCF), полученные результаты были статистически обработаны методом множественного регрессионного

анализа (см. таблицу 4). Было выявлено, что основным фактором, влияющим на ориентацию гидридов, являются окружные напряжения.

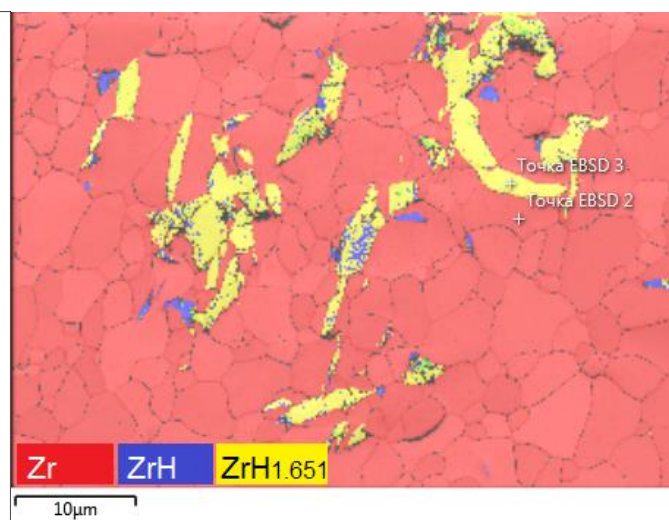
Таблица 4 - Результаты множественного регрессионного анализа

Для коэффициента ориентации K_L			
Содержание водорода, wppm	50	100	200
β_i – стандартизованные коэффициенты регрессии			
Окружные напряжения	1	0,96	0,98
Термоциклы	-	0,02	0,19
Длительность выдержки	-	0,076	0,06
Для коэффициента $RHCF$			
Содержание водорода, wppm	50	100	200
β_i – стандартизованные коэффициенты регрессии			
Окружные напряжения	1	0,83	0,57
Термоциклы	-	0,04	0,51
Длительность выдержки	-	0	0,13

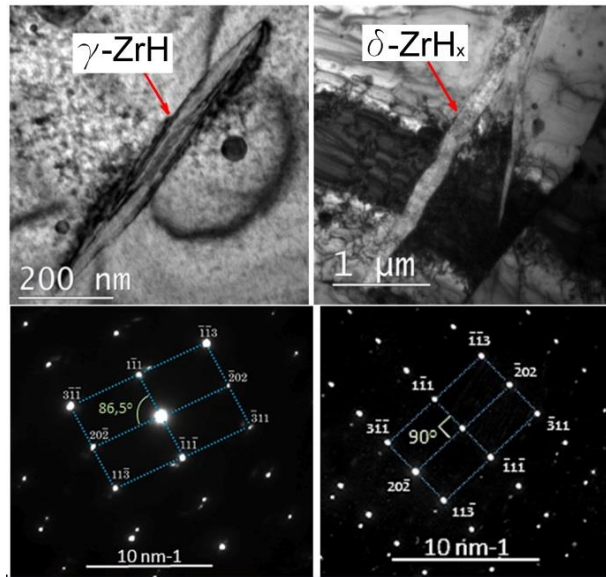
Проведенный методами ПЭМ и РЭМ микроструктурный анализ выявил наличие следующих вторичных выделений: глобулярный β -Nb, фазы Лавеса $Zr(Nb,Fe)_2$ и гидриды циркония. В исследованных образцах выявлено наличие гидридов только двух типов: γ - и δ -типов (см. рисунок 6).



а



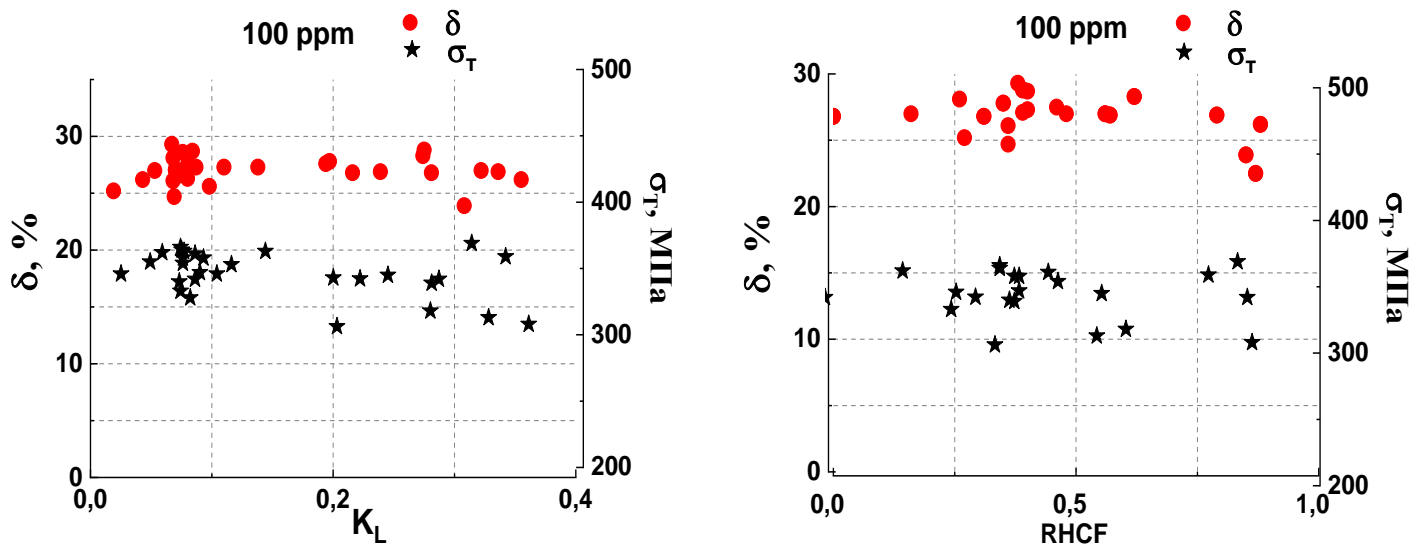
б



В

Рисунок 6 - а) EELS-спектров в области энергии пика плазменных потерь, б) многослойная EBSD карта фаз, в) картины микродифракции для двух типов гидридов с осью зоны $\langle 121 \rangle$

По результатам механических испытаний кольцевых образцов на статическое растяжение было установлено, что, несмотря на небольшое снижение пластических свойств для образцов с высокой долей радиальных гидридов, резкого падения пластичности не наблюдалось, все образцы разрушились вязко с характерной для пластичных образцов шейкой в месте разрыва (см. рисунок 7).



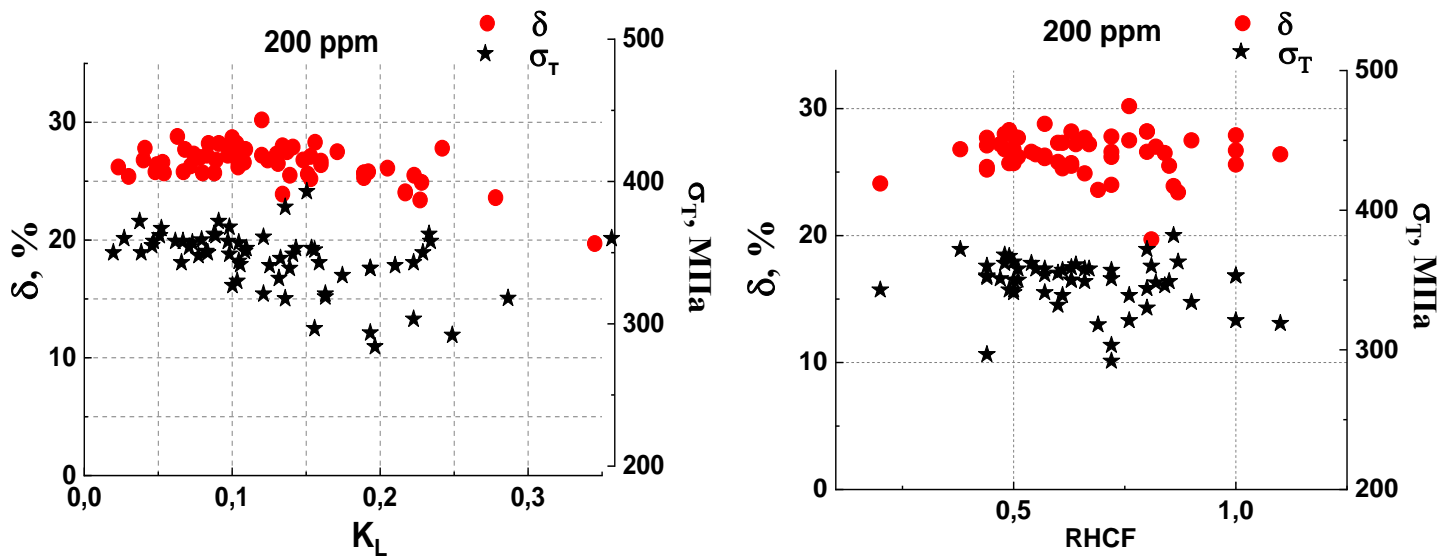


Рисунок 7 - Значения условной деформации (δ) и условного предела текучести (σ_T) в зависимости от K_L и RHCF для необлученных образцов с содержанием водорода 100 и 200 ppm

Облученное состояние. В образцах после облучения содержание водорода составляло в среднем 20-40 ppm, при этом максимальные значения были зафиксированы в районе газосборника (до 60 ppm). После высокотемпературных испытаний (ИП и ТМИ) содержание водорода находилось в диапазоне от 30 до 80 ppm, что несколько выше, чем в исходном облученном состоянии, что может являться следствием диффузии водорода из оксидного слоя.

Методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии были выявлены основные тенденции изменения структурно-фазового состава и структуры дефектов кристаллической решетки под действием реакторного облучения и ТМИ, имитирующих условия сухого хранения.

После облучения наблюдается образование дислокационных петель а-типа, которые при достижении определенной повреждающей дозы (соответствующей выгоранию топлива ~ 30 МВт·сут/кгU и более) формируют, так называемый, «кордиройный» контраст. Под действием эксплуатационных факторов по мере роста дозы облучения наблюдается перераспределение ниобия. Происходит увеличение размера исходных глобулярных выделений β -Nb при уменьшении содержания в них ниобия, а также образование мелкодисперсной фазы на основе ниобия. При этом наблюдается снижение матричного содержания ниобия. Значимого изменения химического состава, среднего размера и объемной плотности фаз Лавеса $Zr(Nb,Fe)_2$ не наблюдалось. Кроме того, в образцах облученных оболочек твэлов присутствуют γ - и δ -гидриды.

В структуре исследованных облученных образцов до термических испытаний протяженные стеки гидридов длиной в сотни микрометров, характерные для необлученных наводороженных образцов, отсутствуют (см. рисунок 8). Некоторые элементы стеков расположены внутри отдельных зерен,

сильно разориентированных по отношению друг к другу, что, по-видимому, связано со структурными факторами. В таблице 5 представлены структурные параметры гидридов, определенные по снимкам РЭМ.

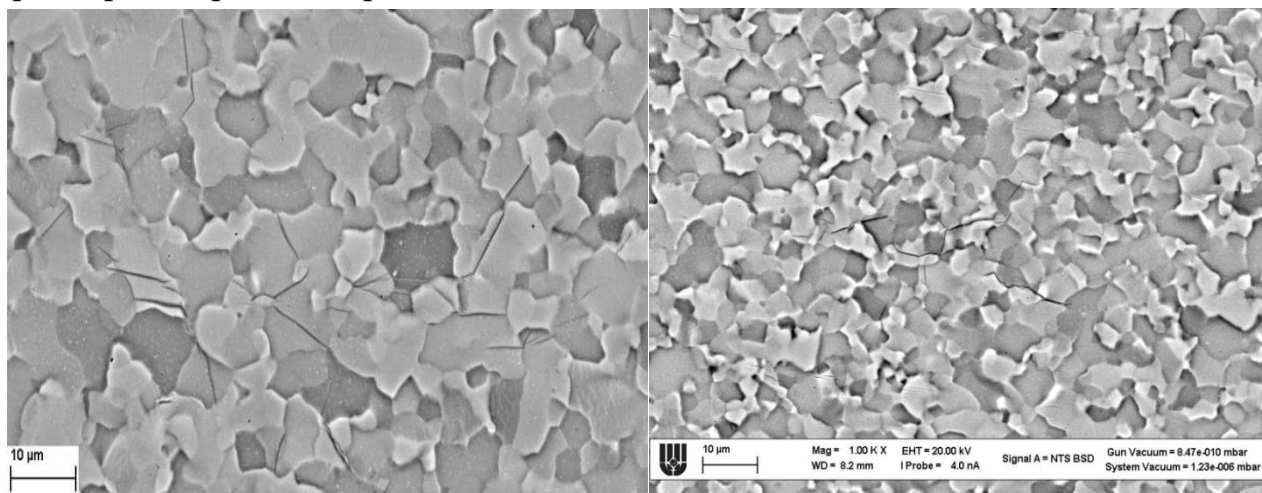


Рисунок 8 - РЭМ изображения гидридов в образцах после облучения

Таблица 5 - Параметры гидридов в образцах облученных оболочек ТВЭЛОВ

Образец	Средний размер гидридов, мкм	Поверхностная плотность гидридов, $10^9 \cdot \text{м}^{-2}$	K_L
5	1.9 ± 0.1	4.1	0.46
6	1.5 ± 0.1	3.5	0.34
7	1.8 ± 0.2	2.4	0.5
10	1.7 ± 0.2	1.1	0.28
16	2.6 ± 0.1	2.61	0.35
13	2.4 ± 0.2	1.72	0.33

В процессе ИП и ТМИ под воздействием повышенной температуры происходит отжиг радиационно-индуцированных дислокационных петель а-типа, заключающийся в снижении их плотности при одновременном увеличении размера. При этом часть петель в процессе отжига раскрывается, превращаясь в винтовые или смешанные дислокации.

Сравнительный анализ фазового состава показал, что значимых изменений после высокотемпературных испытаний не происходит. Так, установлено, что в процессе термических испытаний не наблюдается значимого изменения химического состава, среднего размера и объемной плотности глобулярных выделений $\beta\text{-Nb}$, фаз типа Zr-Nb, а также фаз Лавеса $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$. В таблице 6 приведены параметры фазового состава и дислокационной структуры в образцах до и после ТМИ.

По результатам измерений размеров и объемной доли гидридов в облученном сплаве Э110 до и после ТМИ наблюдается значительное увеличение объемной доли гидридов циркония, что определяется, в первую очередь, характером охлаждения и структурой образцов после ТМИ, которые способствуют выходу водорода из твердого раствора и образованию гидридов.

Таблица 6 - Параметры фазового состава и дислокационной структуры образцов 2 и 4 до и после ТМИ

№ образца	2				4			
	До ТМИ		После ТМИ		До ТМИ		После ТМИ	
	d , нм	ρ , 10^{20} м^{-3}	d , нм	ρ , 10^{20} м^{-3}	d , нм	ρ , 10^{20} м^{-3}	d , нм	ρ , 10^{20} м^{-3}
$\beta\text{-Nb}$	53 ± 2	$0,81 \pm 0,08$	42 ± 2	$0,99 \pm 0,08$	59 ± 3	$0,67 \pm 0,08$	48 ± 3	$1,02 \pm 0,09$
$\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$	100 ± 20	$0,04 \pm 0,02$	110 ± 20	$0,03 \pm 0,01$	100 ± 20	$0,05 \pm 0,02$	110 ± 20	$0,03 \pm 0,01$
Мелкодисперсная фаза на основе Nb	$2,1 \pm 0,1^*$ $5,2 \pm 0,2^{**}$	290 ± 40	$2,2 \pm 0,1^*$ $6,1 \pm 0,3^{**}$	280 ± 70	$2,3 \pm 0,1^*$ $4,8 \pm 0,3^{**}$	250 ± 50	$2,4 \pm 0,1^*$ $6,0 \pm 0,4^{**}$	290 ± 80
Дислокационные петли	$7,6 \pm 0,3$	300 ± 20	23 ± 2	$1,6 \pm 0,5$	$6,3 \pm 0,4$	305 ± 15	21 ± 3	$1,1 \pm 0,4$

*- размер малой диагонали; **- размер большой диагонали

После ИП гидриды имеют длину до нескольких десятков микрометров, равномерно распределены по поверхности образца и имеют хаотично-ориентированную структуру. Формирование структуры гидридов после ИП определяется, по-видимому, высокой скоростью охлаждения образцов после испытаний (порядка $3\text{-}5^\circ\text{C}/\text{мин}$) и в большей степени связано с локальными структурными факторами, такими как зеренная структура циркония. На рисунке 9 представлены фотографии структуры гидридов образцов 5, 6 и 7 после ИП.

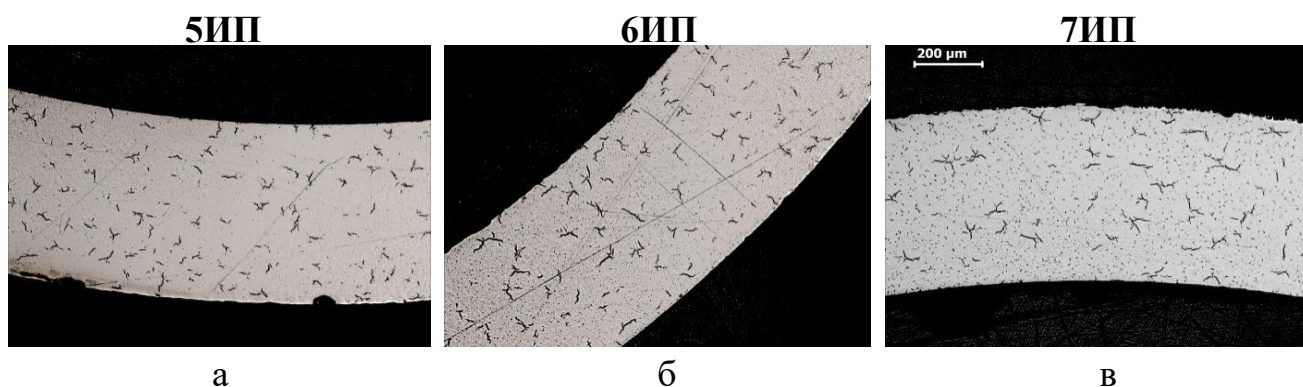


Рисунок 9 - Изображения структуры гидридов после ИП образцов: а) 5, б) 6 и в) 7

После ТМИ структура гидридов качественно отличается от структуры после ИП. Структура гидридов представлена продолжительными стеками длиной несколько сотен микрометров, имеющих преимущественно радиальную или тангенциальную ориентацию. На рисунке 10 представлены фотографии

структуры гидридов, полученных с помощью оптического микроскопа и РЭМ образцов после ТМИ.

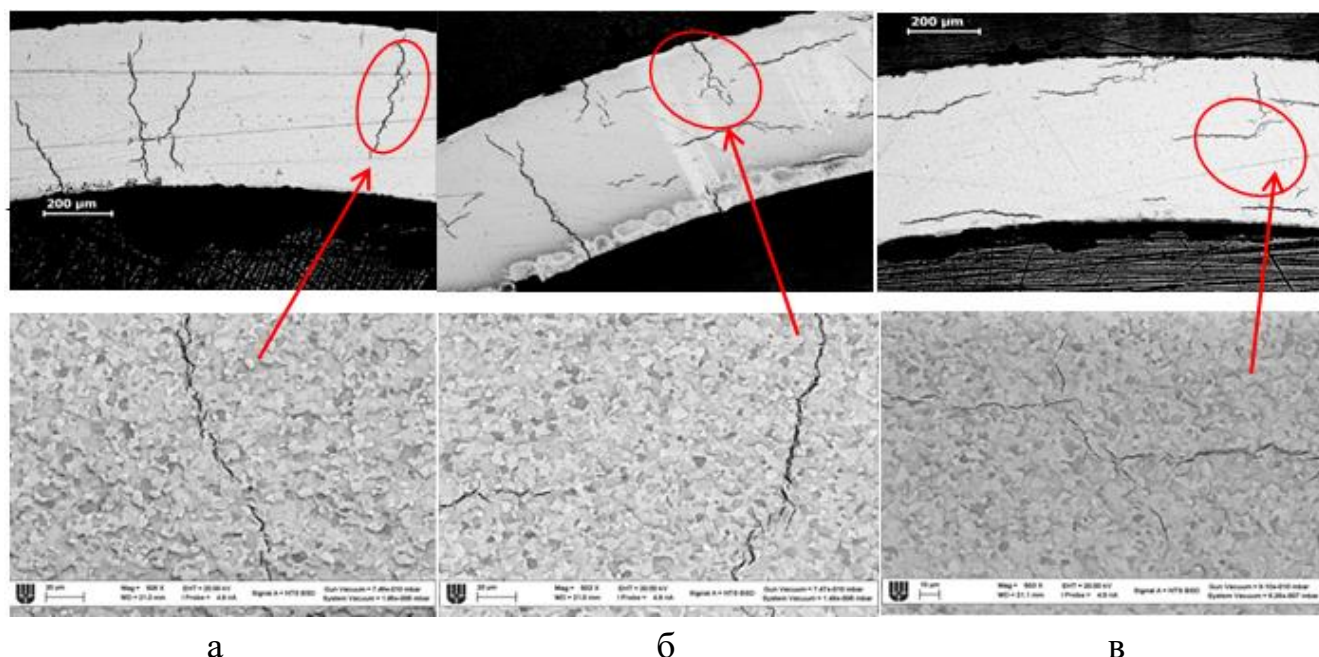


Рисунок 10 - Изображения структуры гидридов образцов: а) 5ТМИ, б) 6ТМИ и в) 7ТМИ

Такое различие в структуре между состояниями после облучения, ИП и ТМИ, в первую очередь, может быть обусловлено разной скоростью охлаждения. По-видимому, при быстром охлаждении (резком снижении температуры) водород не успевал продиффундировать и достигнуть предела растворимости в твердом растворе с выделением избытка в виде гидридных фаз. Поэтому образование гидридных фаз происходило хаотично в тех местах, куда успел продиффундировать водород. В этом случае морфология гидридов в большей степени связана с зеренной структурой сплава. В случае же ТМИ скорость охлаждения была достаточно медленная ($6\text{ }^{\circ}\text{C/ч}$), что способствовало более полному прохождению диффузионных процессов и приближению к равновесным условиям для выделения гидридов.

На рисунке 11 представлены значения коэффициентов R_{HCF} и K_L для всех образцов после ТМИ в зависимости от окружных напряжений и режимов испытаний. Для коэффициента R_{HCF} сохраняется тенденция к увеличению с ростом окружных напряжений, тогда как для параметра K_L наблюдаются отклонения. При напряжениях 80 МПа и более наблюдается образование продолжительных стеков гидридов, насквозь пересекающих оболочку по толщине.

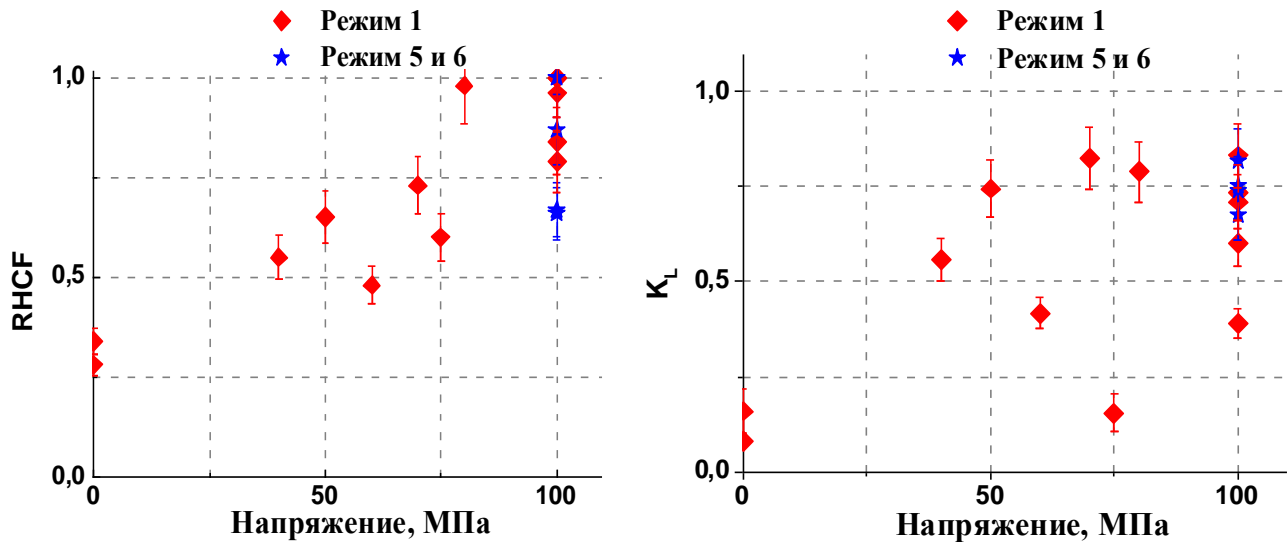


Рисунок 11 - Коэффициенты ориентации $R_{НСF}$ и K_L в зависимости от окружных напряжений для образцов после ТМИ, испытанных по режимам 1, 5 и 6

При отсутствии связных радиальных стеков гидридов в состоянии после облучения и после ИП резкого снижения пластических свойств не обнаружено. После облучения наблюдается повышение прочностных и падение пластических характеристик по сравнению с исходным состоянием, что связано с образованием радиационных дефектов. Во время ИП температура выдержки превышает температуру эксплуатации оболочки твэла, вследствие чего происходит отжиг радиационных дефектов и частичный возврат механических свойств.

После ТМИ, имитирующих условия сухого хранения, механические характеристики определяются сформировавшейся структурой гидридов. На рисунке 12 представлены кривые растяжения образцов после ТМИ при докритических ($\sigma_{окр} < 80$ МПа) и закритических ($\sigma_{окр} \geq 80$ МПа) режимах хранения.

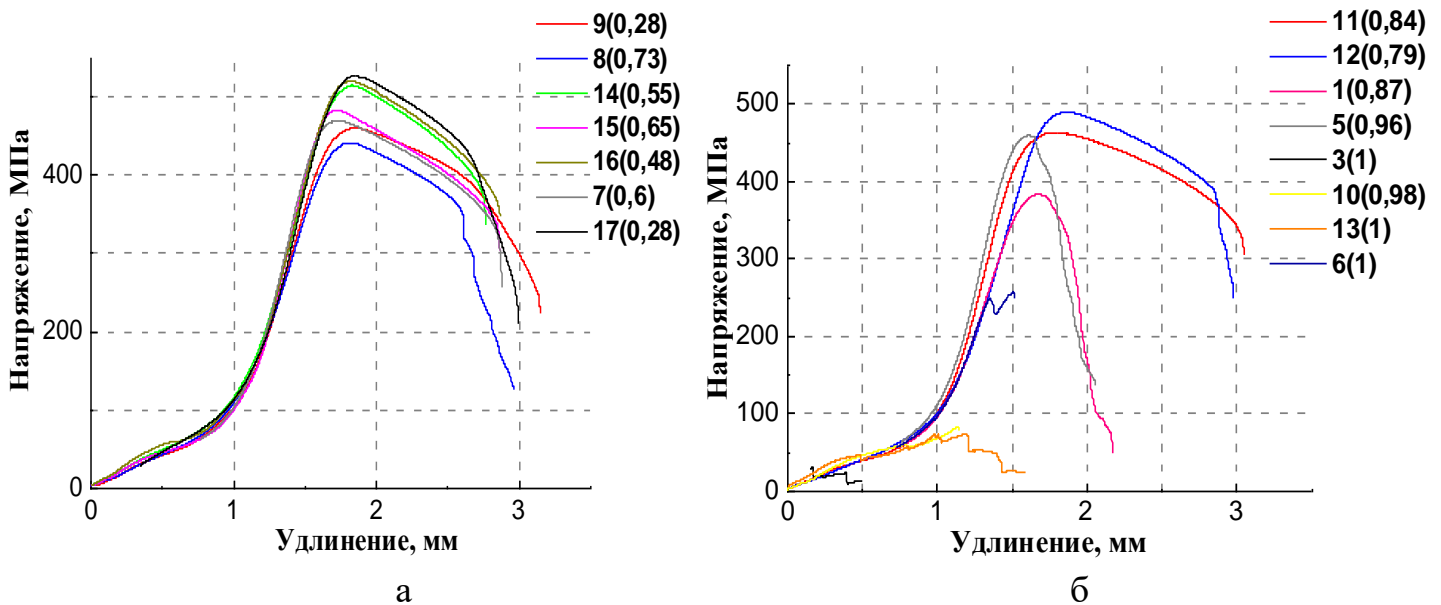


Рисунок 12 – Кривые растяжения образцов после ТМИ при: а) докритических режимах испытаний, б) закритических режимах испытаний

На графиках указан номер образца, а в скобках приведены значения параметра $RHCF$. Было установлено, что при значениях $RHCF \sim 0,9$ и более происходит значительное падение характеристик пластичности, при этом разрушение происходит еще на стадии распрямления кольцевого образца до момента достижения условного предела текучести. Такие образцы не имели шейки в месте разрушения, характерной для пластичных образцов. Трещина распространялась по прямолинейной траектории (см. рисунок 13), немного отклоняясь от первоначального направления. По всей видимости, направление ее распространения в структуре сплава обусловлено образованием цепочки радиально-ориентированных гидридов. Такая структура характеризуется гораздо более низкой работой разрушения, чем циркониевая матрица.

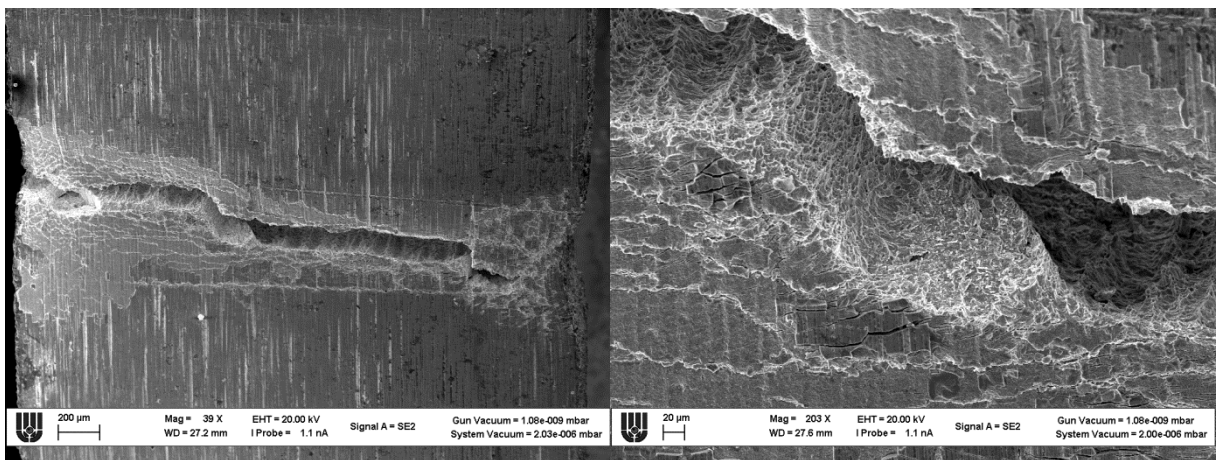


Рисунок 13 – Увеличенное изображение разрушенного образца после ТМИ

Несмотря на столь значимое снижение пластичности и разрушение на стадии распрямления, кольцевые образцы подверглись значительному формоизменению. Для оценки накопленной локальной пластической деформации в образцах, разрушившихся до стадии распрямления, применена расчетная МКЭ-модель, валидированная на основе согласования расчетных и экспериментальных диаграмм растяжения и согласования расчетных и экспериментальных значений максимальных деформаций на поверхности образца. По результатам расчёта были определены истинная кривая упрочнения и расчётная кривая нагрузка-перемещение, хорошо согласующаяся с экспериментальными кривыми (см. рисунок 14).

Для образцов после ТМИ с различным уровнем пластичности были построены кривые нагрузка-удлинение и расчётная кривая (см. рисунок 15). Из данных видно, что расчётная диаграмма растяжения для исходного состояния также хорошо согласуется с экспериментальными диаграммами растяжения группы образцов после ТМИ, что в том числе, позволяет применить построенную расчётную модель к образцам после ТМИ.

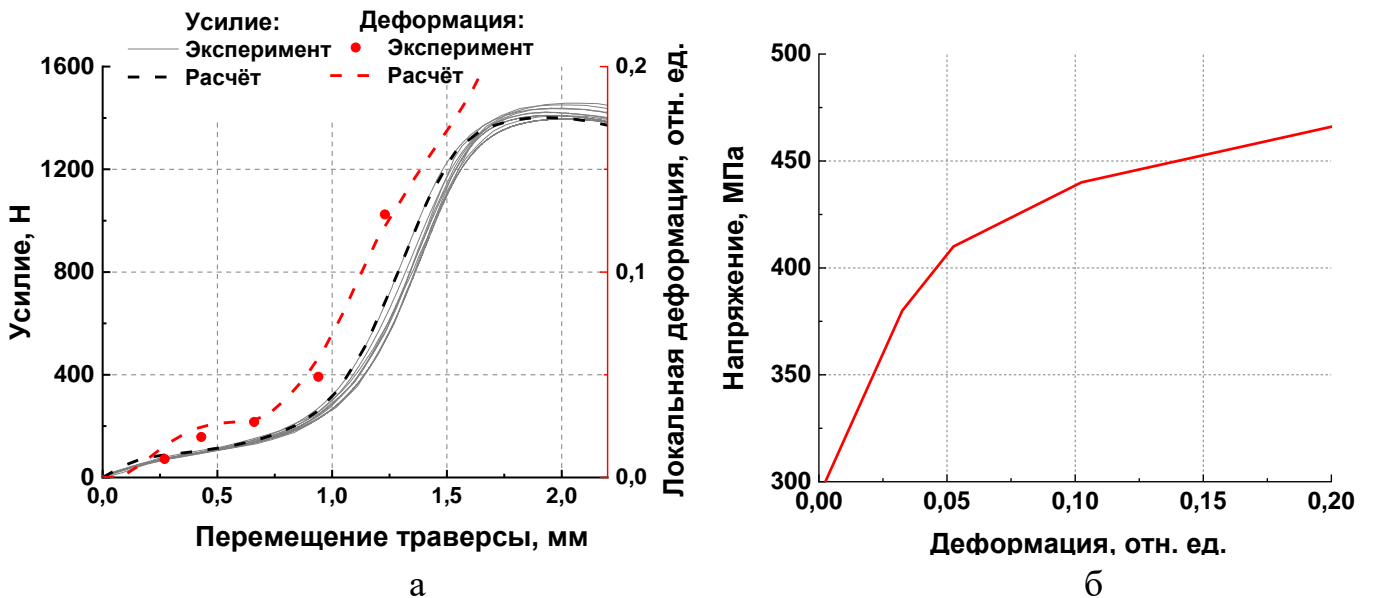


Рисунок 14 -Расчетная кривая: а) нагрузка-перемещение, б) упрочнения

Для кольцевых образцов, разрушившихся до этапа распрямления, были определены критические перемещения опор захватов, соответствующие моменту разрушения. На основании расчётной модели были определены значения максимальной эквивалентной пластической деформации, соответствующей критическим перемещениям опор захватов. Выявленная по результатам проведенных расчётов остаточная ненулевая пластичность образцов 4,10 и 13 после ТМИ указывает на способность оболочечного материала Э110, испытанного при закритических условиях хранения, подвергаться пластической деформации до момента разрушения, что является необходимым условием при обосновании безопасности сухого хранения ОЯТ.

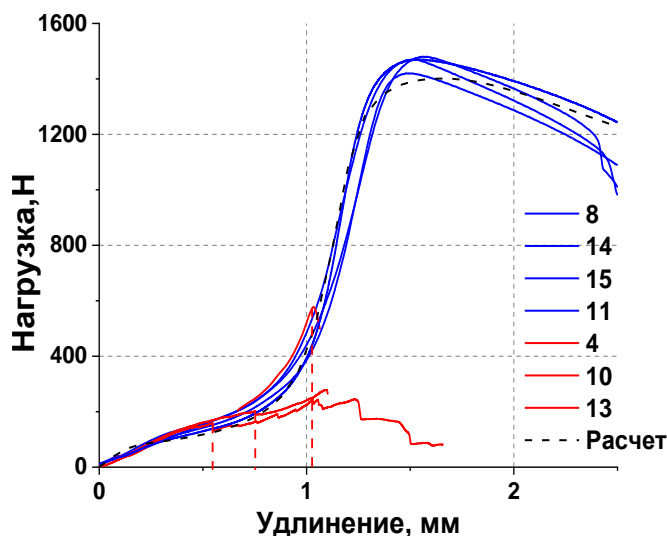


Рисунок 15 – Экспериментальные и расчетная диаграммы нагрузка-удлинение

Для усовершенствования методики оценки параметров структуры гидридов и определения наиболее репрезентативного коэффициента переориентации с точки зрения прогнозирования механических свойств впервые для сплава Э110 применялся программный код QuantifyingHydrideMicrostructure, ранее

используемый для зарубежных сплавов. На основании программного вычисления рассчитывались коэффициенты НСС, $RHCF_a$, RHF, RHCP и RHCP_45, учитывающие в той или иной степени связность гидридов. Был произведен расчёт и выполнен анализ параметров ориентации для всех испытанных образцов только в состоянии после ТМИ, которые являются наиболее приближенными к условиям сухого хранения с точки зрения скорости охлаждения и формирования структуры гидридов. В качестве характеристики, учитывающей комплекс механических свойств, в частности, для хрупких кольцевых образцов используется энергия разрушения на единицу площади, которая рассчитывается по формуле:

$$F = \int_0^{SF} f(N) ds \quad (1)$$

где, F – энергия разрушения на единицу площади, SF – удлинение образцам (мм), $f(N)$ – нагрузка в поперечном сечении (Н), в качестве площади использовалось значение площади поперечного сечения кольцевого образца (mm^2).

По результатам корреляционного анализа было выявлено, что коэффициенты $RHCF_m$, RHCP и RHCP_45 в наилучшей степени описывают поведение пластических характеристик и позволяют наиболее точно прогнозировать механические свойства материала Э110 взамен ранее используемой метрики K_L (см. таблицу 7).

Таблица 7 - Коэффициенты корреляции между δ (относительная деформация) и F (энергия разрушения на единицу площади) и параметрами ориентации для образцов в состоянии после ТМИ

	K_L	НСС	$RHCF_a$	RHF	RHCP	RHCP_45	$RHCF_m$
δ	-0,37	-0,55	-0,55	-0,38	-0,69	-0,73	-0,7
F	-0,71	-0,72	-0,69	-0,6	-0,79	-0,78	-0,88

На основании полученных экспериментальных данных в рамках реализации договора по созданию расчетного комплекса для обоснования длительного сухого хранения ОТВС в ГНЦ РФ ТРИНИТИ была разработана и верифицирована модель переориентации гидридов в оболочках твэлов, вошедшая в расчетный код «ГИДРАД». Программа получила свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2022615980 в 2022 году (правообладатель: АО «ТВЭЛ»). Расчетный модуль учитывает влияние внешних напряжений, температуры и эффекта памяти гидридов и позволяет прогнозировать долю радиально-ориентированных гидридов в оболочках твэлов, изготовленных из сплавов на основе циркония при термомеханических режимах, характерных для эксплуатации, транспортировки и хранения ОЯТ. Модуль входит в состав расчетного комплекса РТОП-СХ, который был аттестован в 2021 году ФБУ «НТЦ ЯРБ» при Ростехнадзоре РФ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования характеристик структуры гидридов и фазовых составляющих в сплаве Э110 в необлученном, облученном состояниях и после термомеханических испытаний (ТМИ) в широком диапазоне варьируемых параметров, имитирующих сухое хранение, а также выявлены закономерности изменения механических свойств сплава Э110 в изученных состояниях. При этом сделаны следующие выводы:

1. Установлено для сплава Э110 во всех исследованных состояниях присутствуют γ - и δ -гидриды. После нейтронного облучения наблюдаются закономерные образование радиационных дефектов и структурно-фазовые изменения вторичных фаз. После высокотемпературных испытаний происходит отжиг радиационных дефектов, при этом значимых изменений вторичных фаз не наблюдается.

2. Проведенный множественный регрессионный анализ полученной экспериментальной базы данных по структурным параметрам гидридов в различных состояниях показал, что наиболее значимым фактором, оказывающим влияние на ориентацию гидридов, является уровень окружных напряжений в процессе ТМИ.

3. Определено, что пороговые напряжения переориентации гидридов в радиальном направлении для наводороженного необлученного сплава Э110 растут с увеличением содержания водорода и для образцов при содержании водорода 50, 100 и 200 ppm составляет 60, 90 и 120 МПа, соответственно.

4. Показано, что наиболее неблагоприятная структура радиально-ориентированных стеков гидридов, насквозь пересекающих оболочку по толщине, наблюдается в образцах с содержанием водорода 50 ppm при $\sigma_{окр}$ более 120 МПа и в образцах с содержанием водорода 100 и 200 ppm при $\sigma_{окр}$ более 160 МПа.

5. Установлено, что в образцах в исходном состоянии даже при значительной переориентации гидридов при закритичных условиях ТМИ ($\sigma_{окр} > 100$ МПа) сохраняется достаточно высокий уровень пластичности ($\delta > 20$ %).

6. По результатам комплексной оценки структурного состояния выявлены критичные элементы структуры, ответственные за изменение механических свойств сплава Э110 в различных состояниях:

- после реакторного облучения и охлаждения в бассейне выдержки повышение прочностных и снижение пластических характеристик обусловлено возникновением радиационно-индуцированных элементов структуры.

- после выдержки при высоких температурах (340 - 400°C) и дальнейшей высокой скорости охлаждения (в условиях ползучести) наблюдаемый частичный возврат механических свойств связан с отжигом радиационных дефектов при отсутствии значимых изменений в размерах и плотности вторичных выделений. При этом формирование хаотично-ориентированной мелкодисперсной структуры гидридов

при данных условиях не оказывает значимого влияния на механические характеристики.

- после ТМИ, имитирующих условия сухого хранения, при медленной скорости охлаждения (6 °С/ч), а также в сочетании с высоким содержанием водорода (~80 ppm) и достаточным уровнем окружных напряжений (80-100 МПа) значимое снижение механических свойств сплава Э110 обусловлено образованием связных радиально-тангенциальных стеков гидридов, насквозь пересекающих оболочку по толщине.

7. Установлено, что после ТМИ, в том числе при закритических режимах (T_{\max} до 400 °С и $\sigma_{\text{окр}}$ до 100 МПа), даже при формировании радиально-ориентированной структуры гидридов, истинная пластичность, выявленная по результатам моделирования МКЭ, показала ненулевые значения, что является необходимым условием обоснования безопасности сухого хранения ОЯТ.

8. Доказана перспективность применения методики QuantifyingHydrideMicrostructure с использованием программного кода для оценки структурных параметров гидридов в сплаве Э110, позволяющей определить наиболее репрезентативные метрики (RHCF_m, RHCP₄₅ и RHCP) для прогнозирования поведения материала оболочек в зависимости от структуры гидридов.

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

Публикации в научных журналах, рекомендованных ВАК РФ:

1. Factors influencing reorientation of hydrides in unirradiated cladding tubes from E110 alloy under conditions of long-term dry storage of SNF / R. A. Kurskiy, A. V. Rozhkov, O. O. Zabusov, A. B. Gaiduchenko, A. S. Bragina D. A. Maltsev, D. V. Safonov, and A. A. Shishkin // Physics of Atomic Nuclei – 2021. - Vol. 84, No. 10, pp. 1665–1671. DOI: 10.1134/S1063778821100203.

2. Reorientation of hydrides in unirradiated clad tubes made of alloy E110 under conditions simulating long-term dry storage of spent nuclear fuel / R.A. Kurskiy, D. V. Safonov, A. V. Rozhkov, O. O. Zabusov, A.S. Frolov, E.A. Kuleshova, A. B. Gaiduchenko, A. S. Bragin, D. A. Maltsev, E.A. Vasilieva, M.A. Skundin // Physics of Metals and Metallography – 2021.- Vol. 122, No. 9 pp. 861-868. DOI:10.1134/S0031918X21090076.

3. Влияние термомеханического воздействия на структуру гидридов в облученных оболочечных трубах из сплава Э110 в условиях длительного «сухого» хранения отработавшего ядерного топлива / Р. А. Курский, А. В. Рожков, О. О. Забусов, Д. А. Мальцев, М. А. Скундин, А. П. Бандура, Е. А. Васильева, А. А. Шишкин // Вопросы материаловедения.- 2022.- № 1(109). С. 199-214. DOI: 10.22349/1994-6716-2022-109-1-00-00.

4. Эволюция структуры гидридов в облученном сплаве Э110 при термомеханических испытаниях, имитирующих закритические (предельные) режимы сухого хранения / Р.А. Курский, Д.В. Сафонов, О.О. Забусов,

А.С. Фролов, Д.А. Мальцев, А.В. Рожков, А.А. Шишкин // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2023. – № 1. – С. 108-120. DOI: 10.26583/пре.2023.1.09.

Публикации в сборниках тезисов и докладов:

5. Влияние условий длительного послереакторного хранения на структуру гидридов и механические характеристики образцов оболочечных труб, изготовленных из сплава Э110 / Е.А. Кулешова, Р.А. Курский, О.О. Забусов и др., // Тезисы докладов X всероссийской молодежной конференции «Научные исследования и технологические разработки в обеспечение развития ядерных технологий нового поколения». Димитровград, 17-18 марта 2021- Димитровград: ГНЦ НИИАР, 2021.- С. 64.

6. The effect of hydride formation and reorientation on mechanical properties of E110 cladding tubes under dry storage conditions of spent nuclear fuel/ R.A.Kurskiy, D.V.Safonov, O.O.Zabusov, A.V. Rozhkov // Тезисы докладов 7-ой международной конференции и 14-ой международной школы молодых учёных и специалистов имени А.А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами». Гатчина, 22–28 августа 2021 г., Гатчина: НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, 2021. - С. 23-25.

7. Эволюция структуры гидридов в процессе сухого хранения отработавшего ядерного топлива и её влияние на механические свойства материалов оболочек твэлов реактора ВВЭР-1000/ Р.А. Курский, О.О. Забусов, Д.А. Мальцев, Д.В. Сафонов // Тезисы докладов молодежной научно-практической конференции «Материалы и технологии в атомной энергетике». Москва, 22-23.06.2022.- Москва: АО «ВНИИНМ», 2022 – С. 28-30.

8. Влияние термомеханических испытаний, имитирующих условия сухого хранения ОЯТ реакторов ВВЭР-1000, на переориентацию гидридов в оболочках сплава Э110 / Р.А. Курский, О.О. Забусов, Д.В. Сафонов, А.В. Рожков // Тезисы докладов молодежной научно-практической конференции «Материалы и технологии в атомной энергетике». Москва, 22-23.06.2021.- Москва: АО «ВНИИНМ», 2022 – С. 89.

9. Формирование структуры гидридов в оболочках твэлов в условиях сухого хранения отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) / Р.А. Курский, О.О. Забусов, А.В. Рожков // Сборник тезисов Пятнадцатой Международной Школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. INISM'22 Junior», Саров, 03-09.07.22.- Саров, ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2022 - С. 133.

10. Структурные изменения в оболочках твэлов из сплава Э110 в процессе длительного сухого хранения / Р.А. Курский, О.О. Забусов, Д.В. Сафонов // Сборник трудов XI-ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур» - ПРОСТ 2023. 18-20 апреля 2023 года. - Москва, НИТУ МИСИС. – М.: ООО «Студио-Принт», 2023. – С. 64.