Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом»
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ИМЕНИ АКАДЕМИКА А.А. БОЧВАРА» (АО «ВНИИНМ»)

На правах рукописи

Шевяков Александр Юрьевич

ФОРМИРОВАНИЕ И ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК СПЛАВОВ ЦИРКОНИЯ ПРИ КОРРОЗИИ ВО ВНЕРЕАКТОРНЫХ И РЕАКТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

2.6.1 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук, научный руководитель АО «ВНИИНМ»
Новиков Владимир Владимирович

Москва – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Общая характеристика работы..... 4
1. Аналитический обзор литературы..... 10
1.1 Циркониевые сплавы, применяемые в ядерных энергетических установках..... 10
1.2 Структура и свойства циркония..... 11
1.3 Окисление циркония и его сплавов..... 12
1.4 Структурно-фазовое состояние оксидных пленок сплавов циркония..... 14
1.5 Выводы по главе 1..... 35
2. Материалы, методы получения и исследования оксидных пленок сплавов циркония.... 37
2.1 Исследуемые материалы после автоклавных испытаний..... 37
2.2 Исследуемые материалы, отработавшие в реакторе..... 38
2.3 Методика проведения автоклавных испытаний..... 40
2.4 Металлографическая оценка толщины оксидной пленки..... 42
2.5 Применение сканирующей электронной микроскопии для исследования оксидных пленок..... 43
2.6 Определения толщины оксидной пленки по высоте твэла после эксплуатации в реакторе..... 44
2.7 Выводы по главе 2..... 44
3. Методика подготовки образцов оксидных пленок и методика электронно-микроскопического исследования..... 45
3.1 Методика приготовления образцов продольного сечения необлученных оксидных пленок..... 45
3.2 Методика приготовления образцов продольного сечения облученных оксидных пленок..... 50
3.3 Методика приготовления образцов поперечного сечения облученных и необлученных оксидных пленок..... 53
3.4 Проведение ТЭМ исследований оксидных пленок..... 55
3.5 Рентгеноспектральный микроанализ..... 57
3.6 Методика обработки результатов..... 58
3.7 Выводы по главе 3..... 63
4. Структурно-фазовое состояние оксидных пленок образованных на поверхности оболочек твэлов из сплавов Э110 и Э635 после автоклавных испытаний..... 64
4.1 Структурно-фазовое состояние оксидных пленок образованных на поверхности оболочек твэлов из сплава Э110..... 64

4.2 Кинетика изменения морфологии частиц β-Nb в оксидных пленках образованных на поверхности оболочек твэлов из сплава Э110..... 67
4.3 Структурно-фазовое состояние оксидных пленок образованных на поверхности оболочек твэлов из сплава Э635..... 69
4.4 Кинетика изменения морфологии частиц фазы Лавеса в оксидных пленках образованных на поверхности оболочек твэлов из сплава Э635..... 71
4.5 Развитие пористости в оксидных пленках, образованных на поверхности оболочек твэлов из сплава Э635..... 76
4.6 Выводы по главе 4..... 80
5. Структурно-фазовое состояние оксидных пленок и свойства материалов оболочек твэлов из сплавов типа Э110 и Э635 после эксплуатации в реакторе..... 81
5.1 Влияние нейтронного облучения на эволюцию структурно-фазового состояния оболочек твэлов из сплавов типа Э110 и Э635..... 81
5.2 Структурно-фазовое состояние оксидной пленки на оболочке твэла из сплава Э110 после эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000..... 86
5.3 Структурно-фазовое состояние оксидной пленки на оболочке твэла из сплава Э635 после эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000..... 89
5.4 Влияние нейтронного облучения на развитие пористости в оксидных пленках и окисление оболочек твэлов из сплавов Э110 и Э635 при эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000..... 92
5.5 Структурно-фазовое состояние оксидных пленок, образованных в условиях реактора PWR..... 95
5.6 Анализ влияния легирующего состава на эксплуатационные характеристики циркониевых сплавов..... 102
5.7 Опыт промышленной эксплуатации оболочек твэлов из модернизированного сплава Э110М в реакторе ВВЭР-1000..... 109
5.8 Выводы по главе 5..... 112
Основные выводы..... 114
Список условных обозначений..... 116
Список литературы..... 117
Приложение: Акты об использовании результатов диссертационной работы..... 129

Общая характеристика работы

Актуальность темы

В настоящее время, большинство коммерческих ядерных установок в мире представляют собой легководные реакторы, с применением в активной зоне циркониевых материалов, малопоглощающих тепловые нейтроны. Сплавы циркония используются для изготовления оболочек и заглушек твэлов, а также элементов конструкции силового каркаса ТВС. Во время эксплуатации все элементы ТВС, включая твэлы, находятся в постоянном контакте с водой первого контура, которая циркулирует по активной зоне ядерного реактора для отвода тепла. В связи с этим циркониевые материалы испытывают постоянное коррозионное воздействие, что приводит к деградации их свойств.

На сегодняшний день программа развития атомной энергетики России направлена на повышение энергоэффекивности АЭС с реакторами типа ВВЭР-1000/1200, что приводит к более жестким условиям эксплуатации ТВС, предполагающим увеличение доли пара в теплоносителе, увеличение глубины выгорания топлива и длительности топливных циклов. Обеспечение эксплуатационной надежности, эффективности и безопасности использования ядерных установок приводят к необходимости разработки и модификации циркониевых сплавов с повышенными ресурсными характеристиками, а также изучению механистических процессов деградации материалов, одним из которых является коррозия. В связи с этим задача изучения коррозионных процессов и повышение коррозионной стойкости циркониевых сплавов, в первую очередь используемых в качестве материала оболочек твэлов, становится особенно актуальной.

Современные направления развития материалов оболочек твэлов водоохлаждаемых реакторов в отечественной и мировой практике предлагают использование сплавов двух систем легирования: бинарные сплавы системы Zr-Nb (сплавы типа Э110 и М5) и многокомпонентные сплавы системы Zr-Nb-Sn-Fe (сплавы типа Э635 и ZIRLO), существенно различающиеся между собой по коррозионной стойкости. Модернизация сплавов этих систем и разработка новых циркониевых материалов с более высокой коррозионной стойкостью для перспективных топливных циклов нуждается в изучении механизмов и закономерностей влияния состава сплавов на формирование структурно-фазового состояния и свойства оксидных пленок. Существует несколько особенностей микроструктуры оксида, которые, как предполагается, контролируют скорость окисления. К ним относятся: форма, размер и кристаллографическая текстура зерен; влияние частиц второй фазы; растрескивание; наноразмерная пористость; состояние границы раздела «металл-оксид», где происходит первичная реакция

электрохимического окисления. Одним из наиболее информативных методов исследования микроструктуры зарекомендовал себя метод аналитической трансмиссионной электронной микроскопии (АТЭМ), который успешно используется для изучения циркониевых сплавов. Детальный анализ структурных изменений в циркониевых сплавах и оксидах с использованием данного метода для установления механизмов окисления и влияния легирования на коррозионные свойства сплавов представляет большой научный и практический интерес.

Актуальность диссертации подтверждается её выполнением по научным договорам АО «ВНИИНМ», финансируемых АО «ТВЭЛ» в рамках корпоративных Программ по циркониевым материалам и технологиям для атомной энергетики на 2009-2026 гг. и международных программ лицензирования топлива ТВС-КВАДРАТ для его поставок на АЭС с реакторами PWR.

Цель и задачи работы

Определение структурно-фазового состояния оксидных пленок, образованных на оболочках твэлов из сплавов систем Zr-Nb и Zr-Nb-Sn-Fe после автоклавных испытаний и эксплуатации в реакторе, с выявлением факторов влияющих на деградацию их структуры и защитных свойств, для определения направлений оптимизации состава циркониевых сплавов и обоснования их использования.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработка и апробирование высокочувствительных методов исследования структурно-фазового состояния тонких оксидных пленок после автоклавных и реакторных испытаний.

2. Изучение структурно-фазового состояния оксидных пленок, образованных на поверхности оболочек твэлов из сплавов систем Zr-Nb и Zr-Nb-Sn-Fe, после автоклавных испытаний.

3. Изучение структурно-фазового состояния оксидных пленок, образованных на поверхности оболочек твэлов из сплавов систем Zr-Nb и Zr-Nb-Sn-Fe в условиях нейтронного облучения, в сравнении с результатами, полученными после автоклавных испытаний.

4. Анализ, с учётом данных по оксидным плёнкам, реакторных свойств по коррозии и формоизменению оболочек из сплавов систем Zr-Nb и Zr-Nb-Sn-Fe, и определение направления оптимизации их состава для перспективного использования в ТВС реакторов ВВЭР и PWR.

Научная новизна работы

1. Впервые в отечественной практике разработаны высокочувствительные методы подготовки и ТЭМ исследований структурно-фазового состояния оксидных пленок,

образованных на поверхности изделий из циркониевых сплавов во внереакторных и реакторных условиях.

2. Впервые для отечественных сплавов систем Zr-Nb и Zr-Nb-Sn-Fe изучены особенности формирования и эволюции структурно-фазового состояния и состава оксидных пленок при коррозии в автоклавах и реакторе. Выявлено наличие мелких, равноосных зерен тетрагональной и столбчатых зерен моноклинной фазы ZrO_2, образующих слоистую структуру оксида. Определена кинетика изменения кристаллической структуры и элементного состава выделений при формировании и росте оксидных пленок, характеризуемая аморфизацией частиц второй фазы при переходе из металлической матрицы в оксид и их растворением в результате нейтронного облучения с достижением флюенса не менее $2{,}0\times10^{22}$ см$^{-2}$ ($E \geq 0{,}1$МэВ).

3. Впервые выделены основные факторы, связанные с диффузионной подвижностью железа и ростом разориентированных столбчатых зерен оксидной пленки, определяющие пониженное коррозионное сопротивление многокомпонентных сплавов системы Zr-Nb-Sn-Fe в сравнении с бинарными Zr-Nb сплавами в условиях автоклавного окисления. Установлены закономерности влияния изменений кристаллической структуры и химического состава выделений фазы Лавеса при окислении на образование и развитие микропористости в оксидных пленках.

4. Впервые показано, что нейтронное облучение не приводит к развитию микропористости и изменениям в морфологии зеренного строения оксидных пленок оболочек твэлов, в сравнении с необлученным состоянием. Отсутствие увеличения дефектности оксидных пленок под облучением свидетельствует, что превалирующим фактором негативного влияния на ускорение коррозии сплавов системы Zr-Nb-Sn-Fe является содержание олова в их составе.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Разработаны и внедрены в практику АО «ВНИИНМ» и АО «ГНЦ НИИАР» комплексные методики изучения структурно-фазового состояния тонких оксидных пленок, позволяющие количественно оценивать их структуру и состав в дореакторных и послереакторных исследованиях и выявлять факторы, влияющие на коррозионное сопротивление материала.

2. Получены эксплуатационные характеристики оболочек твэлов из сплава Э110М в реакторах ВВЭР и PWR, обосновывающие его преимущества по сравнению с используемыми в настоящее время для оболочек твэлов сплавами Э110 и Э110опт.

3. Определен оптимальный диапазон содержания Sn (0,4 – 0,6) %, при содержании Fe на уровне 0,3 % и Nb на уровне 1,0 %, в сплавах системы Zr-Nb-Sn-Fe, для повышения коррозионной стойкости материала, с сохранением высокого уровня прочностных характеристик и сопротивления радиационному формоизменению. Такой состав сплава может

быть рекомендован для практического применения в качестве материала труб НК и других силовых элементов каркаса ТВС реакторов ВВЭР и PWR.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Разработанные методики подготовки и электронно-микроскопических исследований структурно-фазового состояния оксидных пленок, образованных на поверхности оболочек твэлов из сплавов систем Zr-Nb и Zr-Nb-Sn-Fe при автоклавных и реакторных испытаниях.

2. Экспериментальные данные по формированию структурно-фазового состояния и закономерностям перераспределения легирующих элементов в оксидных пленках, образованных на поверхности оболочек твэлов из сплавов систем Zr-Nb и Zr-Nb-Sn-Fe при автоклавных испытаниях.

3. Экспериментальные данные по структурно-фазовому состоянию оксидных пленок, образованных под облучением на поверхности оболочек твэлов из сплавов систем Zr-Nb и Zr-Nb-Sn-Fe при эксплуатации в реакторах ВВЭР и PWR.

4. Экспериментальные данные по обоснованию использования сплава Э110М в качестве материала оболочек твэлов реакторов ВВЭР и PWR.

5. Рекомендации по оптимизации содержания Sn в сплавах типа Э635 системы Zr-Nb-Sn-Fe.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием программных методов измерения структур материалов в сочетании со статистической обработкой результатов. Для каждого отдельного исследования было подготовлено и изучено не менее трех образцов. Полученные результаты по формированию и эволюции структурно-фазового состояния оксидных пленок, образованных на поверхности изделий из российских циркониевых сплавов согласуются с известными экспериментальными и теоретическими данными для зарубежных сплавов циркония, при сравнимых условиях проведения испытаний. Экспериментальные результаты, полученные методами оптической, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, а также внереакторные и реакторные характеристики оболочек твэлов, определенные в АО «ВНИИНМ», АО «ГНЦ НИИАР» (Россия), Студсвик (Швеция) и Халден-проект (Норвегия), согласуются между собой.

Апробация результатов работы

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях: 9-th International Conference WWER Fuel, Performance, Modelling and

Experimental Support (17-24 September 2011, Helena Resort, Bulgaria); VI евразийская научно-практическая конференция: Прочность неоднородных структур (Москва, МИСиС, 17-19 апреля 2012 г.); 17th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry (Индия, Хайдерабад, 3-7 февраля 2013); X Российская конференция по реакторному материаловедению (Россия, Димитровград, 27-31 мая 2013); 10-th International Conference on WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support (7-14 September 2013, Sandanski, Bulgaria); научная конференция посвященная 50-летию ОРМ “Новые материалы для инновационного развития атомной энергетики (Россия, Димитровград, 24-27 марта 2014); российская конференция: «Цирконий 21 века» (2-5июня 2014 года, ОАО «ЧМЗ», г. Глазов); всероссийская научная конференции «Материалы ядерной техники» (МАЯТ-2014) (Россия, Звенигород, 07-09 октября 2014 г.); 34 Бочваровский конкурс АО «ВНИИНМ» среди участников молодежного открытого конкурса (Москва, АО «ВНИИНМ», 17 ноября 2015); 35 Бочваровский конкурс АО «ВНИИНМ» (Москва, АО «ВНИИНМ», 24 ноября 2016); VIII евразийская научно-практическая конференция: Прочность неоднородных структур (Москва, МИСиС, 19-21 апреля 2016 г.); VIII Всероссийская конференция по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат» по тематике «Исследование конструкционных материалов и функциональных покрытий методами оптической, растровой и просвечивающей микроскопии, методами рентгеноструктурного и рентгеноспектрального микроанализа». (Россия, Москва, ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, 17 февраля 2016 г.); 18th International Symposium on zirconium in the nuclear industry (США, Хилтон Хед Айленд, 15-19 мая 2016); XI конференция по реакторному материаловедению, посвящённая 55-летию отделения реакторного материаловедения НИИАР (г. Димитровград, АО «ГНЦ НИИАР», 27-31 мая 2019 г.); XIII International Conference on WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support (15-21 September 2019, Sol Nessebar Resort, Nessebar, Bulgaria); 38 Бочваровский конкурс АО «ВНИИНМ» (Москва, АО «ВНИИНМ», 18 ноября 2019); 39 Бочваровский конкурс АО «ВНИИНМ» (Москва, АО «ВНИИНМ», 24 ноября 2019); TopFuel 2021 (06-10 June 2021, Santander, Spain); 20th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry (June 20-23, 2022, Ottawa, Ontario, Canada).

Основные результаты диссертации отражены не менее чем в 30 работах, из них 8 статей опубликованы в журналах из Перечня ВАК РФ или входят в международную базу данных цитирования Scopus.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 131 странице, содержит 102 рисунка, 12 таблиц, состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы из 125 наименований и приложения с актами об использовании результатов диссертационной работы.

Личный вклад соискателя

1. Разработка методик подготовки и проведения ТЭМ исследований продольного и поперечного сечений оксидных пленок, образованных на поверхности оболочек твэлов из сплавов из сплавов систем Zr-Nb и Zr-Nb-Sn-Fe при автоклавных и реакторных испытаниях.

2. Получение, обработка и анализ экспериментальных данных по формированию и эволюции структурно-фазового состояния и элементного состава оксидных пленок (с определением и идентификацией всех структурно-фазовых составляющих), образованных на поверхности оболочек твэлов при автоклавных и реакторных испытаниях. Анализ влияния кинетики изменения структуры и состава выделений частиц второй фазы при их окислении на защитные свойства оксидных пленок.

3. Обработка и анализ экспериментальных данных послереакторных исследований оболочек твэлов из сплавов систем Zr-Nb и Zr-Nb-Sn-Fe, предварительно облученных в ректоре БОР-60 и прошедших коррозионные испытания в «горячих» камерах АО «ГНЦ НИИАР».

4. Определение и выбор объектов исследований. Обработка и анализ результатов послереакторных исследований в «горячих камерах» Студсвика (Швеция) оксидных пленок оболочек твэлов из сплавов систем Zr-Nb и Zr-Nb-Sn-Fe после облучения в петле Халден-реактора (Норвегия). Оценка влияния структурно-фазового состояния оксидных пленок на коррозионное поведение оболочек.

5. Обработка и анализ экспериментальных данных послереакторных исследований оболочек твэлов из сплава Э110М после завершения опытно-промышленной эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000 на втором блоке Балаковской АЭС.

1. Аналитический обзор литературы

1.1. Циркониевые сплавы, применяемые в ядерных энергетических установках

Конструкционные материалы, используемые в активных зонах (АЗ) ядерных реакторов должны отвечать нескольким требованиям: хорошая коррозионная стойкость, достаточная механическая прочность, высокая теплопроводность и низкое сечение захвата тепловых нейтронов. Одним из немногих таких материалов является цирконий [1-3]. Однако, для повышения коррозионного сопротивления в воде и паре, увеличения механической прочности, повышения сопротивления формоизменению под воздействием нейтронного облучения необходимо проводить легирование циркония.

Легирование циркония такими элементами, как Cr, Fe и Ni было направлено на повышение его коррозионного сопротивления при окислении в паре. Легирование Sn и Nb было выбрано, для подавления вредного влияния примеси азота, существенно снижающего коррозионную стойкость циркония [1-3].

В настоящее время существует несколько основных направлений легирования: сплавы легированные только Nb или Nb, Fe, Sn (отечественные сплавы типа Э110, Э125 и Э635, зарубежные сплавы ZIRLO, MDA и т. д.) и сплавы легированные Sn, Fe, Cr, Ni (зарубежные сплавы типа Zircaloy-2 и Zircaloy-4) (таблица 1.1). Бинарные сплавы, содержащие Nb, были разработаны в СССР (сплавы Э110 и Э125) и Канаде (сплав Zr-2,5%Nb). Более современный сплав, такой как Э110опт (с регламентированным диапазоном содержаний железа от 400 до 700 ppm и кислорода от 700 до 990 ppm), является основным материалом оболочечных труб с утоненной стенкой для твэлов с повышенной ураноемкостью реакторов ВВЭР, а также успешно прошел опытно-промышленную эксплуатацию в качестве оболочек твэлов ТВС-К реактора PWR на АЭС «Ringhals». Уменьшить ползучесть оболочки позволяет применение более радиационно-стойкого циркониевого сплава Э110М, имеющего более высокое в сравнении со сплавом Э110опт содержание кислорода и железа, за счет которых обеспечивается повышенное сопротивление реакторному формоизменению. Высокую стойкость сплава Э110М к реакторной ползучести подтверждают результаты экспериментов в реакторе БОР-60 и результаты промышленной эксплуатации опытных твэлов на втором блоке Балаковской АЭС и четвертом блоке АЭС «Ringhals» в реакторе PWR. Другие современные сплавы, такие как Э635М, Opt. ZIRLO™, MDA и HANA, содержащие Sn, Nb и Fe, рассматриваются в качестве перспективных сплавов для оболочек твэлов и элементов силового каркаса ТВС, наряду со сплавами Э110опт., Э110М и М5™, содержащими Nb, с добавлением Fe и O [1, 4-19].

Таблица 1.1 – Состав промышленных циркониевых сплавов

Сплав	Sn, %	Nb, %	Fe, %	Cr, %	Ni, %	O, %
Э110	-	0,9-1,1	0,014	-	-	0,06
Э110опт	-	0,9-1,1	0,04-0,07	-	-	0,070-0,099
Э110М	-	0,9-1,1	0,075-0,135	-	-	0,10-0,14
Э125	-	2,5	0,015	-	0,007	0,05
Э635	1,1-1,4	0,9-1,1	0,3-0,5	-	-	0,05-0,07
Э635М	0,8	0,8	0,3	-	-	0,05-0,07
Zircaloy-2	1,2-1,7	-	0,07-0,2	0,05-0,15	0,03-0,08	-
Zircaloy-4	1,2-1,7	-	0,18-0,24	0,07-0,13	< 0,007	0,09-0,13
Zircaloy-4 low tin	1,3	-	0,2	0,1	-	0,11-0,16
Zr-2,5%Nb	-	2,5	< 0,15	-	-	0,09-0,13
ZIRLO	0,9-1,2	0,9-1,13	0,1	-	-	0,09-0,13
Opt. ZIRLO	0,67	1	0,1	0,08	-	0,1
M5	-	0,8-1,2	0,015-0,06	-	-	0,12
MDA	0,8	0,5	0,2	0,1	-	-
HANA-4	0,4	1,5	0,2	0,1	-	-
HANA-5	0,8	0,4	0,35	0,15	Cu 0,1	-

1.2. Структура и свойства циркония

Чистый цирконий при комнатной температуре находится в α-фазе имеет ГПУ решетку с параметрами: a = 0,323 нм, c = 0,515 нм и отношением a/c = 1,593. При температуре 865 °C происходит аллотропическое превращение α-фазы циркония в β-фазу с ОЦК решеткой (параметр решетки a = 0,359 нм). Температура плавления чистого циркониии 1860 °C. При полиморфных превращениях между α- и β- фазами циркония выполняются строгие ориентационно-кристаллографические соответствия, установленные Бюргерсом [1-3, 20-22]: $\{110\}_\beta \parallel (0001)_\alpha$, $\langle 111\rangle_\beta \parallel \langle 11\text{-}20\rangle_\alpha$. Некоторые физические свойства циркония приведены в таблице 1.2.

Помимо полиморфного высокотемпературного превращения чистого циркония обнаружено еще одно превращение, происходящее под воздействием высокого давления [1, 20]. При давлениях выше 6 ГПа образуется структура, отличная от α- и β- фаз, которая сохраняется при комнатной температуре и после снятия напряжения. Эта структура имеет ГПУ решетку с параметрами a = 0,504 нм, c = 0,311 нм и является ω-фазой циркония.

Таблица 1.2 Физические свойства циркония [2, 22]

	Размерность	Величина	$[11\bar{2}0]$	[0001]
Плотность	кг/м^3	6500	-	-
Коэффициент термического расширения	К$^{-1}$	$6{,}7\cdot10^{-6}$	$5{,}2\cdot10^{-6}$	$1{,}04\cdot10^{-5}$
Модуль Юнга	ГПа	-	99	125
Параметр решетки	нм	-	a = 0,323	c = 0,515
Теплопроводность	Вт·м$^{-1}$/К	22	-	-
Теплоемкость	Дж/кг·К	276	-	-
Сечение захвата тепловых нейтронов $^1n_0$	барн	0,185	-	-

1.3. Окисление циркония и его сплавов

Окисление сплавов циркония в реакторе ограничивает безопасную работу топливных элементов и, следовательно, ограничивает достижимые уровни выгорания ядерного топлива. Для повышения степени выгорания необходимо повышать длительность циклов работы элементов ТВС, что в свою очередь ставит более высокие требования к материалам [1, 23]. Эти требования по снижению коррозии и наводороживания циркониевых сплавов приводят к необходимости модификаций составов и структурно-фазовых состояний этих сплавов.

Циркониевые сплавы изучают уже более 70 лет, однако до сих пор нет глубокого понимания о влиянии их состава и структуры циркониевых сплавов на процесс коррозии и, как следствие, нет понимания в механизме окисления.

На рисунке 1.1 представлена диаграмма состояния сплавов системы Zr-O. В β-Zr растворимость кислорода составляет 10,4 ат.% (2 % масс.). В α-Zr растворимость кислорода еще выше – (29 ± 0,5) ат.% ((6,75 ± 0,1) %масс.) при T = (1900 – 2065) °C, а при комнатной температуре она составляет . (28 ± 1) ат.% ((6,5 ± 0,2) %масс.).

Высокая растворимость кислорода в цирконии делает сплавы системы Zr-O очень перспективными с точки зрения практического использования легирования кислородом как метода управления структурой и свойствами циркония и его сплавов. Из элементов внедрения в цирконии только кислород рассматривается не только как вредная примесь, но и как легирующий элемент.

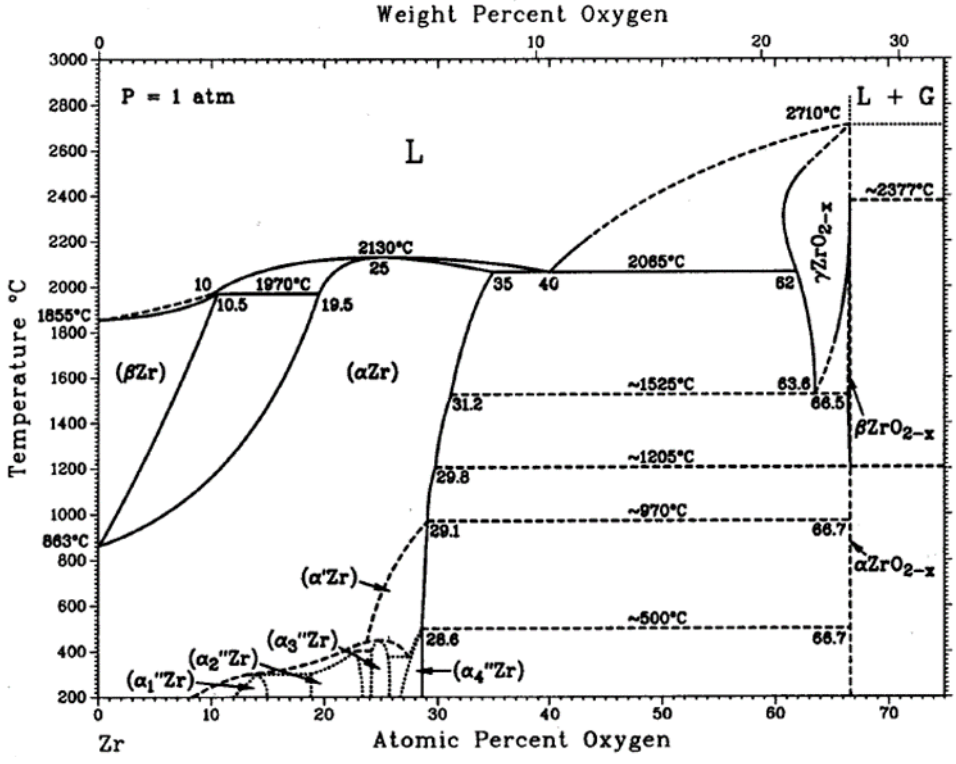


Рис. 1.1. Диаграмма состояния сплавов системы Zr-O

Окисление циркония происходит за счет диффузии атомов кислорода через оксидную пленку к поверхности металла. На начальной стадии окисления молекулы H_2O адсорбируются поверхностью корродирующего образца и, захватывая электроны, диссоциируют на ионы кислорода и протоны [1, 23-25]:

$$\square^{2+} + 2e + H_2O \rightarrow O^{2-} + 2H^+, \quad (1.1)$$

$$2O^{2-} + Zr \rightarrow ZrO_2 + 4e + \square^{2+}, \quad (1.2)$$

где □ – анионная (кислородная) вакансия;

e – электрон.

Далее кислород растворяется в металле, и когда его концентрация в поверхностном слое достигает ~ 30 ат.% (~ 7 мас.%), на поверхности образца возникает оксидная пленка ZrO_2. Вновь образующиеся ионы O^{2-} диффундируют сквозь пленку и, достигая металла, наращивают ее толщину (рисунок 1.2).

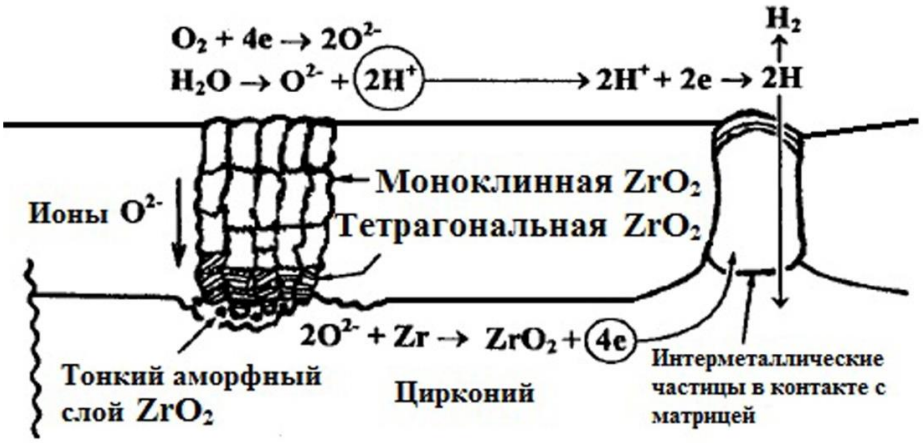


Рис. 1.2. Схема оксидной пленки [1]

Часть высвободившегося водорода образует с цирконием гидриды, которые в свою очередь могут приводить к растрескиванию.

Исходная оксидная пленка, формируемая на поверхности изделий из циркониевых сплавов, имеет черный цвет и является плотной и хорошо сцепленной с поверхностью металла. Такие пленки являются дефицитными по кислороду: их состав отвечает формуле ZrO_{2-x}, где $x < 0,5$. Рост этой оксидной пленки осуществляется по кубическому или параболическому закону [1, 22, 24, 26]:

$$\Delta w \sim t^{1/n}, \quad (1.3)$$

где Δw – привес по массе оксидной пленки (мг/дм^2) за время окисления t;

n – показатель степени принимающий значения 2 или 3, что соответствует параболическому или кубическому закону окисления.

Закону квадратичной параболы (n = 2) соответствует механизм диффузии кислорода через пленку по анионным вакансиям (т. е. по вакансиям кислородной подрешетки ZrO_2). С

увеличением времени окисления происходит переход к линейной скорости окисления [1, 23, 25] (так называемое явление перелома) и n ≈ 1 (рисунок 1.3).

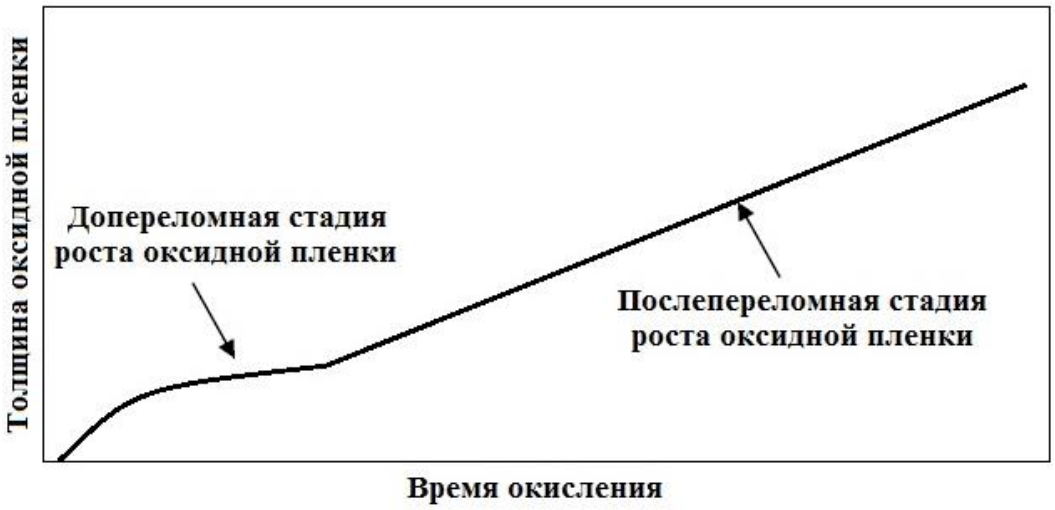


Рис. 1.3. Кинетика роста оксидной пленки

После перелома цвет пленки меняется от черного до белого (что связанно с уменьшением количества анионных вакансий и соответствует приближению к стехиометрическому составу ZrO_2), а защитные свойства пленки снижаются: структура оксида обогащается макроскопическими дефектами, пленка становится рыхлой и осыпающейся. Резкое увеличение скорости окисления после перелома связывают с относительно легким проникновением коррозионной среды с поверхности оксида по его несплошностям до весьма тонкого неповрежденного слоя, прилегающего непосредственно к металлу и играющего роль диффузионного барьера, лимитирующего скорость протекания коррозионных процессов [23, 25, 26].

В зависимости от толщины и микроструктуры, оксидная пленка, образованная на поверхности циркониевых изделий, представляет собой в большей или меньшей степени диффузионный барьер, защищающий металл. По мере роста и увеличения дефектности защитные свойства оксидных пленок ухудшаются, так как появляются несплошности: микроскопические и макроскопические трещины и поры.

1.4. Структурно-фазовое состояние оксидных пленок сплавов циркония

Диоксид циркония ZrO_2 является полиморфным и может существовать в трех различных кристаллических модификациях, по мере повышения температуры. Низкотемпературной модификацией является моноклинная решетка фазы ZrO_2. Высокотемпературными модификациями диоксида циркония являются тетрагональная и кубическая решетки. Температура плавления ZrO_2 составляет 2680 °С. В области температур от 2680 °С до 2370 °С ZrO_2 пребывает в кубической модификации. При температуре от 2370 °С до температуры

950 °C (при охлаждении) и 1150 °C (при нагревании) стабильной является тетрагональная модификация ZrO_2. Соответственно при температурах ниже 950 °C диоксид циркония ZrO_2 имеет моноклинную решетку (рисунок 1.4). Параметры решетки различных модификаций ZrO_2 представлены в таблице 1.3 [22, 24, 27].

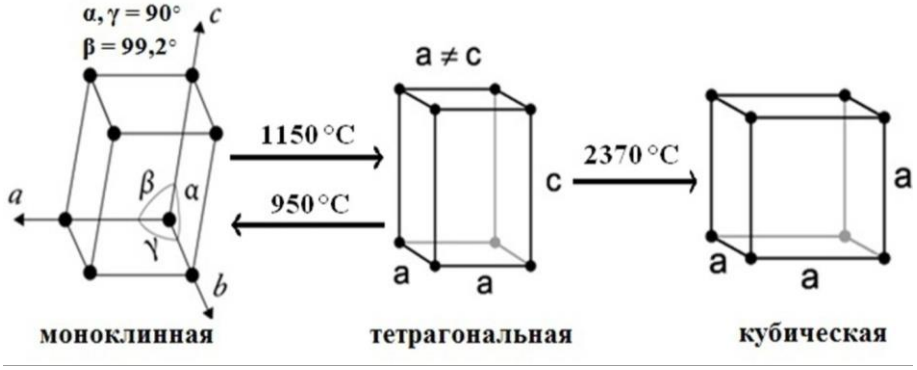


Рис. 1.4. Кристаллические модификации ZrO_2

Таблица 1.3 Кристаллографические данные различных модификаций ZrO_2

Кристаллическая решетка	a, Å	b, Å	c, Å	пространственная группа
моноклинная	5,07	5,11	5,27	$P2_1/c$
тетрагональная	3,62	5,26	5,26	$P4_2/nmc$
кубическая	5,14	5,14	5,14	Fm3m

Оксидные пленки толщиной более 3 мкм состоят преимущественно из столбчатых кристаллов моноклинной фазы ZrO_2, но часто содержат и метастабильные включения высокотемпературных модификаций (преимущественно тетрагональной фазы). Последнее объясняется стабилизирующем влиянием сжимающих напряжений, возникающих в пленке из-за разницы в параметрах кристаллических решеток металлического циркония, ZrO_2 и оксидов, образующихся на интерметаллических выделениях. Значительные коррозионные напряжения вблизи границы раздела «металл-оксид» (объемный эффект при фазовом превращении Zr → ZrO_2 составляет порядка 1,56) способствует кристаллизации аморфного слоя с преимущественным образованием метастабильных фаз [22, 25, 28].

В просвечивающем режиме работы электронного микроскопа было проведено электронно-микроскопическое исследование оксидных пленок на образцах труб и листов из сплавов Zircaloy-4, ZIRLO и Zr-2,5%Nb [28, 29]. Химический состав циркониевых сплавов приведен в таблице 1.1.

Образцы труб из этих сплавов были окислены в чистой воде при температуре 360 °C в течение 784 дней. Образцы листов из сплавов Zircaloy-4 и ZIRLO были окислены в воде содержащей 70 ppm Li при температуре 360 °C в течение 242 дня (Zircaloy-4) и 369 дней (ZIRLO), а образцы труб из сплава Zr-2,5%Nb были окислены при тех же условиях в течение 3 дней [28-30].

На рисунке 1.5 показана зависимость коррозионного привеса от времени окисления [10, 29]. Для испытаний в чистой воде сплав Zr-2,5%Nb имеет самую низкую скорость коррозии. Однако, при испытаниях в воде с литием сплав Zr-2,5%Nb показывает катастрофическую скорость коррозии, чего нельзя сказать о сплаве ZIRLO, показавший хорошие результаты, как в чистой воде, так и в воде содержащей 70 ppm Li. Результаты коррозионных испытаний в чистой воде и в воде с добавлением 70 ppm Li, для сплавов Zircaloy-4, ZIRLO и Zr-2,5%Nb, приведены в таблице 1.4 [29].

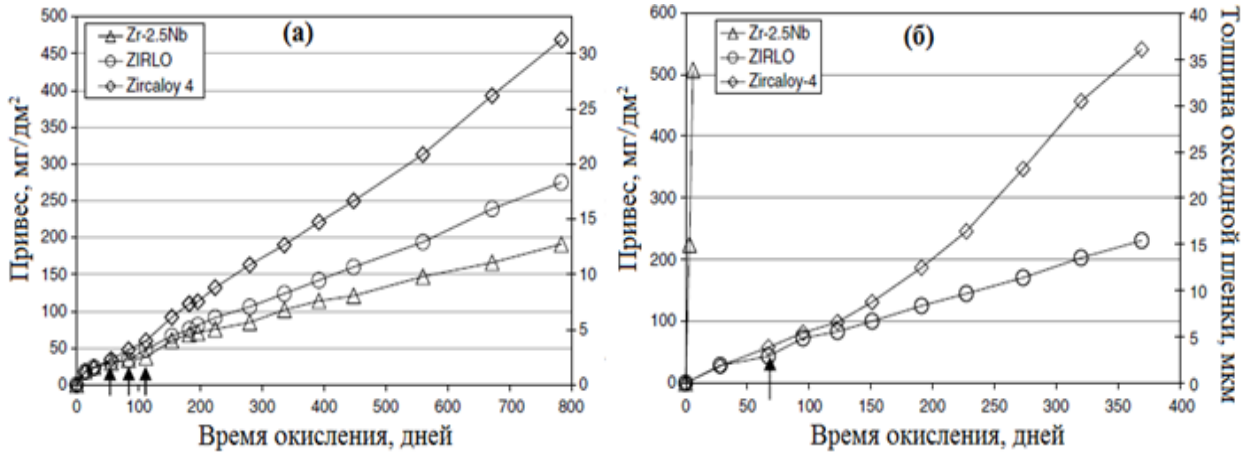


Рис. 1.5. Зависимость коррозионного сопротивления сплавов Zircaloy-4, ZIRLO и Zr-2,5%Nb в чистой воде (а) и в воде с добавлением 70 ppm Li (б)

Таблица 1.4 – Результаты коррозионных испытаний

Сплав	Режим	Толщина, мкм / Время перехода, сут	Послепереломная скорость коррозии (мг/дм^2/сут)
Zircaloy-4	Вода	(1,6 ± 0,4) / 28	0,58
	Вода с Li	Не наблюдается	2,02
ZIRLO	Вода	(2,3 ± 0,3)/ 84	0,33
	Вода с Li	(2,7 ± 0,7) / 67	0,59
Zr-2,5%Nb	Вода	(2,5 ± 0,3) / 112	0,21
	Вода с Li	Не наблюдается	84,6

Исследование макроструктуры оксидных слоев проводится при низком увеличении электронного микроскопа. На рисунке 1.6 (а, б) представлены светлопольные изображения оксидных пленок, образованных на сплавах ZIRLO и Zircaloy-4 при окислении в чистой воде. На снимках наблюдаются периодические продольные трещины, формирующие слоистую структуру оксидной пленки. Периодичность примерно постоянная по всей толщине оксида [29-31].

Периодичность была менее очевидной при окислении образцов в воде с литием (рисунок 1.6 (в, г)). Оксидная пленка, образованная на сплаве Zr-2,5%Nb, не показывает заметной периодичности, несмотря на наличие многих трещин, это относится также и к Zircaloy-4.

Послепереломная скорость коррозии для исследованных сплавов выше в воде с литием, чем в чистой воде. Возможно, что попадание лития в оксидную пленку ослабляет межкристаллитные границы, что приводит к повышению диффузии кислорода к границе раздела «металл-оксид» [28-35].

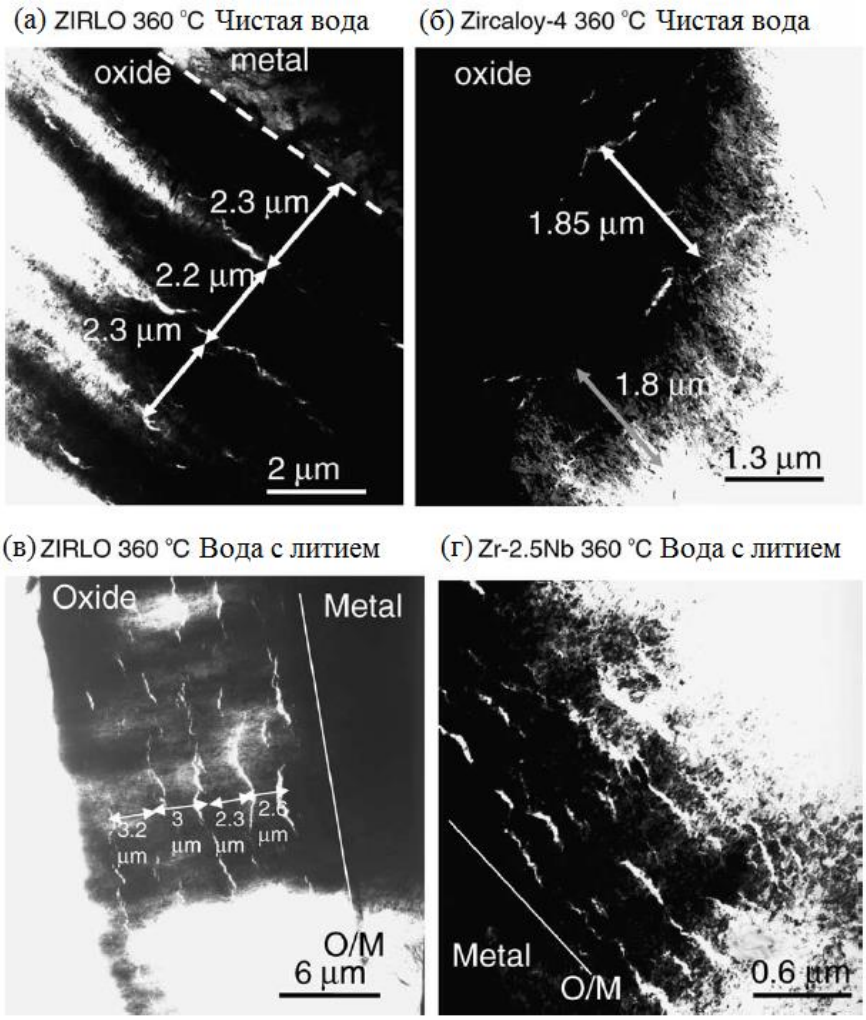


Рис. 1.6. Светлопольные ТЭМ-изображения оксидной пленки, образованной на сплавах ZIRLO (а) и Zircaloy-4 (б) в чистой воде, а также для ZIRLO (в) и Zr-2,5%Nb (г) в воде с литием

ТЭМ исследование показывает наличие столбчатых и равноосных зерен в структуре оксидных пленок. Область оксидной пленки вблизи трещин содержит значительную долю равноосных зерен. На рисунке 1.7 показаны три различных светлопольных изображения оксидной пленки, образованной на сплаве ZIRLO в воде с литием (а), сплаве ZIRLO (б) и Zircaloy-4 (в) в чистой воде. На рисунке 1.7 (г) показано светлопольное изображение оксидной пленки, образованной на сплаве ZIRLO в чистой воде, показывающее столбчатые зерна по обе стороны от области с равноосными зернами [30, 31, 34-36].

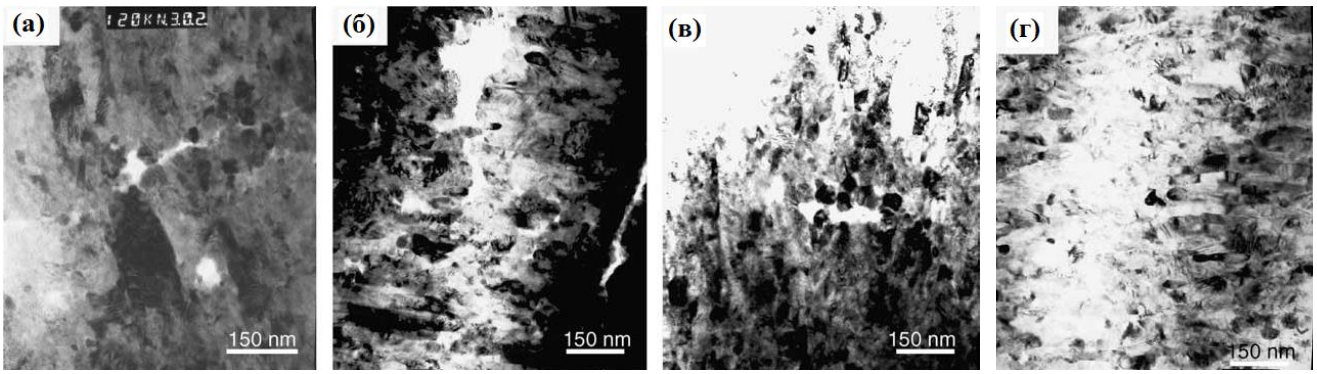


Рис. 1.7. Светлопольные изображения оксидной пленки, образованной на сплаве ZIRLO в воде с литием (а), сплаве ZIRLO (б, г) и Zircaloy-4 (в) в чистой воде

Связь трещин с наличием равноосных зерен может быть объяснена их, возможно, большей восприимчивостью к ионному травлению, или трещины могут образовываться за счет склонности равноосных зерен к растрескиванию при снятии напряжений во время охлаждения после автоклавных испытаний [28-30].

Во внешней части оксидной пленки плотность равноосных зерен выше, чем в остальной части оксида. В основном оксидные слои состоят из столбчатых зерен, ориентированных в направлении перпендикулярном к границе раздела «металл-оксид», периодически прерываемые тонкими слоями равноосных зерен [24, 28-34, 37].

Более детальное изучение морфологии столбчатых зерен оксидных пленок различных сплавов показывает различие в их строении (форма и размер зерен). На рисунке 1.8 показаны три изображения оксидных пленок возле границы раздела «металл-оксид» для сплавов Zircaloy-4, ZIRLO и Zr-2,5%Nb окисленных в чистой воде [28-31]. Размер столбчатых зерен различен для оксидных пленок различных сплавов, однако соотношение длинны зерна к ширине примерно 5:1. В оксиде образованном на Zircaloy-4 (рисунок 1.8 (а)) наблюдаются как равноосные, так и столбчатые зерна шириной от 10 до 28 нм. Диаметр равноосных зерен составляет от 5 до 20 нм. В оксиде сплава ZIRLO (рисунок 1.8 (б)) зерна преимущественно столбчатые, однако присутствует небольшая доля равноосных зерен. Ширина столбчатых зерен (25 – 33) нм, а диаметр равноосных зерен (17 – 24) нм. В оксидной пленке сплава Zr-2,5%Nb (рисунок 1.8 (в)) столбчатые зерна шире и длиннее, чем для оксидов других сплавов, а также плотность равноосных зерен существенно ниже. Ширина столбчатых зерен составляет (23 – 58) нм, а диаметр равноосных зерен (14 – 28) нм [29, 37-39].

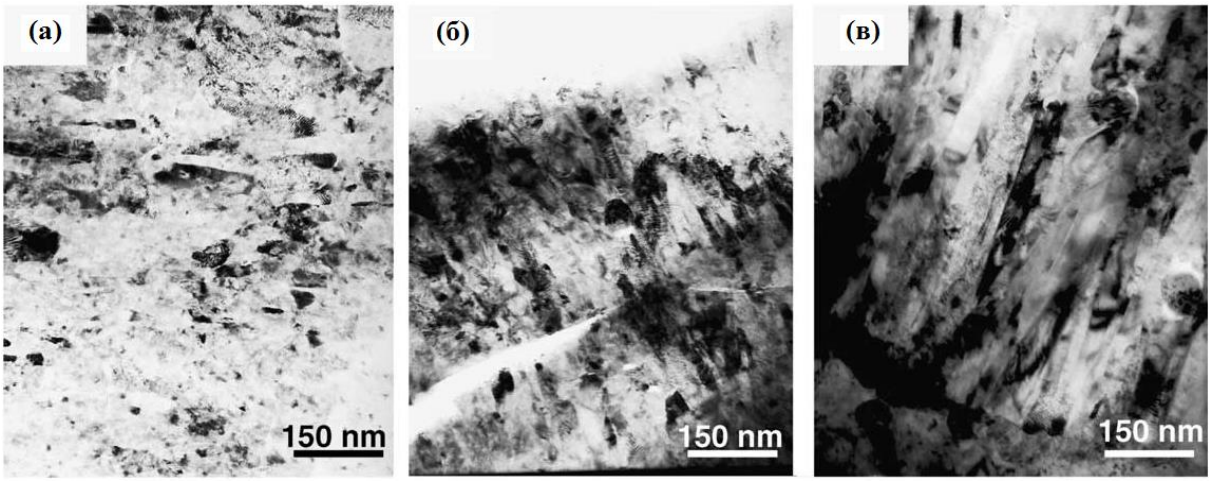


Рис. 1.8. Размер и форма зерен оксидов сплавов Zircaloy-4 (а), ZIRLO (б) и Zr-2,5%Nb (в)

При наклоне образца в колоне микроскопа зерна оксидной пленки сплава Zr-2,5%Nb коллективно изменяют свой контраст [29, 38]. Зерна оксида сплава Zircaloy-4 реагируют на наклон индивидуально, меняя свой контраст, вне зависимости друг от друга. Это означает, что столбчатые зерна в оксиде сплава Zr-2,5%Nb хорошо ориентированы по отношению друг к другу, в отличие от разориентации зерен оксида на сплаве Zircaloy-4 [28-32, 38, 39]. Степень разориентации столбчатых зерен оксидной пленки сплава ZIRLO является промежуточной.

В отличие от оксидной пленки образованной на сплаве Zr-2,5%Nb в чистой воде, оксидная пленка, образованная на этом сплаве в воде с литием, содержит главным образом равноосные зерна и множество небольших трещин (рисунок 1.9) [29-31, 38].

Таким образом, оксидная пленка для сплава с низкой скоростью коррозии содержит преимущественно четко ориентированные столбчатые зерна, тогда как оксидная пленка для сплава с высокой скоростью коррозии содержит мелкие равноосные зерна и небольшие разориентированные столбчатые зерна. Это позволяет заключить, что столбчатые зерна обладают высокими защитными свойствами [22, 29-31].

Существует зависимость растворенного в матрице вещества и размера зерен оксидной пленки. Наименьший размер зерна наблюдается в оксидной пленке Zircaloy-4 (1,5% Sn в твердом растворе), затем ZIRLO (который содержит в общей сложности 1% Sn + 0,4% Nb в твердом растворе), а наибольший размер зерна в оксидной пленке сплава Zr-2.5Nb (0,4% Nb в твердом растворе) [31, 38, 40-42].

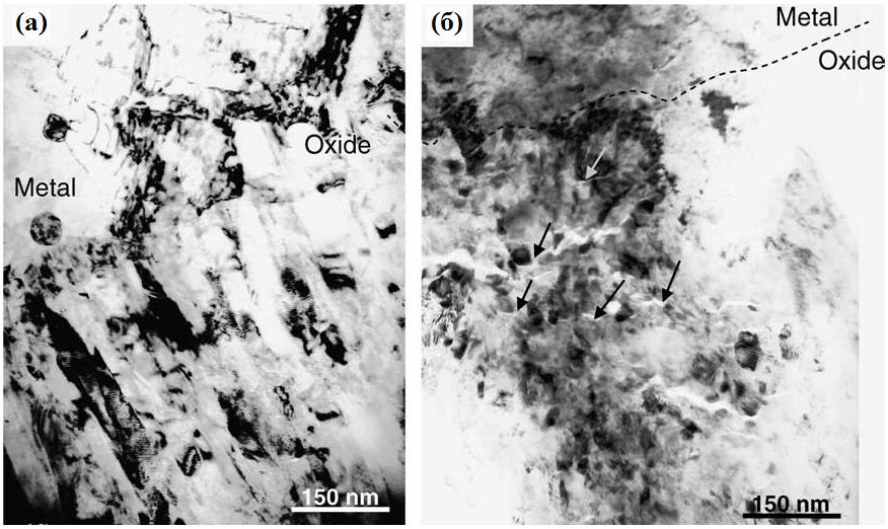


Рис. 1.9. Сравнение структуры и размера зерен оксидной пленки сплава Zr-2,5%Nb при окислении в чистой воде (а) и в воде с литием (б)

Кристаллографическая текстура оксидных слоев и ее изменение с расстоянием от границы раздела «металл-оксид» изучается при помощи дифракции электронов [28-43]. На рисунке 1.10 представлены электронограммы от центральной части оксидной пленки и от области, расположенной вблизи границы раздела «металл-оксид».

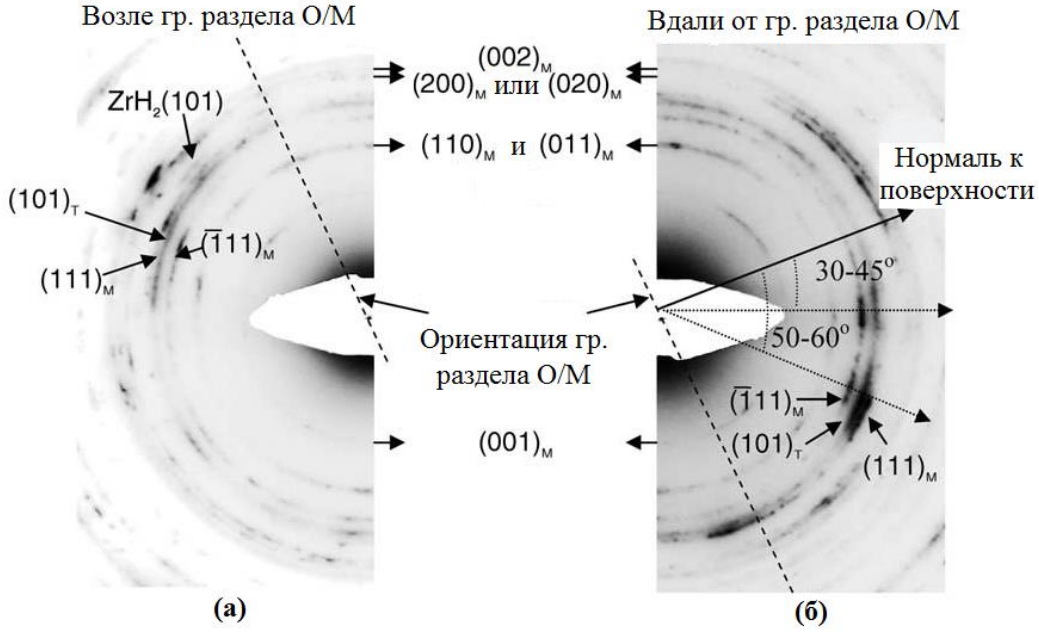


Рис. 1.10. Электронограммы от центральной части оксидной пленки (а) и от области, расположенной вблизи границы раздела «металл-оксид» (б)

Основные рефлексы получены от плоскостей $(111)_М$, $(-111)_М$, $(200)_М$, $(020)_М$ и $(002)_М$ моноклинной фазы ZrO_2, а также от плоскости $(101)_Т$ тетрагональной фазы. Рефлексы от некоторых плоскостей практически совпадают ввиду близких межплоскостных расстояний и невысокого разрешения электронной дифракции [28-31].

Анализ изменения интенсивности дуг рефлексов показывает, что плоскость $(-111)_M$ ориентирована в направлении примерно (30 – 45)° по отношению к нормали к границе раздела «металл-оксид», а плоскость $(111)_M$ под углом примерно (50 – 60)° [29, 30].

Изучение рефлексов от семейства плоскостей $\{200\}_M$ показывает, что плоскость $(200)_M$ ориентирована практически параллельно направлению роста оксидной пленки, а плоскость $(002)_M$ перпендикулярно.

Таким образом, на начальной стадии окисления происходит зарождение мелких равноосных зерен с большой долей тетрагональной фазы. Зерна, которые ориентированы в направлении $(110)_t$ параллельно границе раздела «металл-оксид», начинают расти в металл, приобретая столбчатое строение. Достигая определенной длины, уровень сжимающих напряжений становится недостаточным для стабилизации высокотемпературной модификации ZrO_2, в результате чего происходит мартенситное превращение тетрагональной (и возможно кубической) фазы в моноклинную, сопровождающееся локальным увеличением объема и образованием в пленке различного рода несплошностей – трещин и пор. Столбчатые зерна моноклинной фазы ZrO_2 сохраняют ориентацию роста $(110)_t$ параллельно $(002)_m$ параллельно границе раздела «металл-оксид» [30]. Схематически этот процесс представлен на рисунке 1.11.

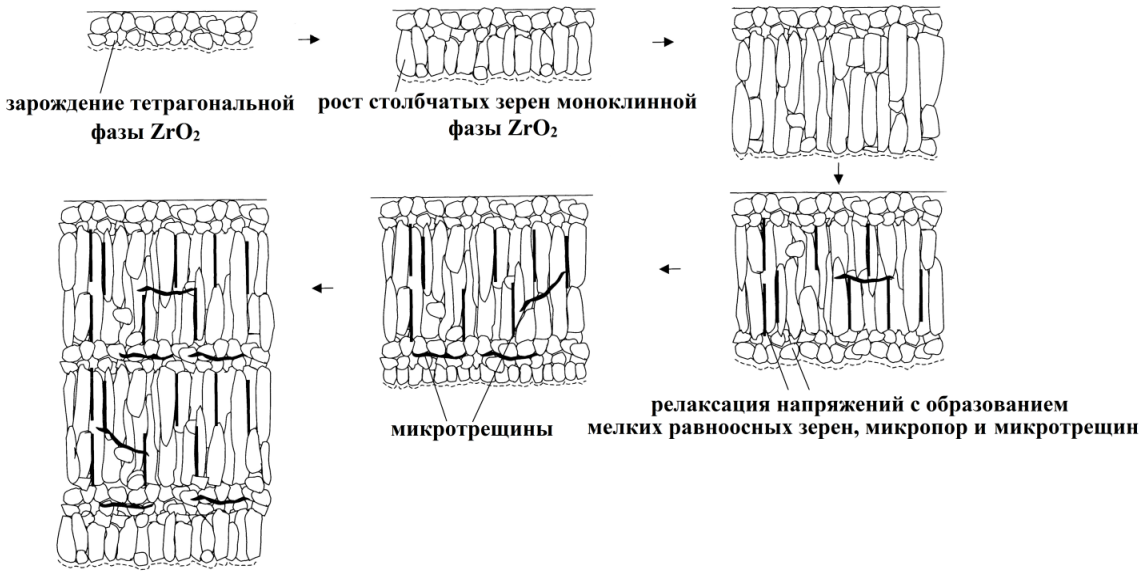


Рис. 1.11. Схематическое изображение механизма роста оксидной пленки

Зерна тетрагональной фазы, ориентированные не в направлении роста, остаются мелкими равноосными зернами. Малые несоответствия в кристаллической ориентации роста зерен моноклинной фазы приводят к возникновению напряженного состояния. Когда столбчатые зерна моноклинной фазы достигают определенного размера, происходит релаксация напряжений, приводящая к образованию мелких и равноосных зерен с высоким содержанием тетрагональной фазы, а также к образованию микропор и микротрещин в оксидном слое, что способствует повышенной диффузии кислорода к поверхности металла (рисунок 1.11). После

этого процесс роста столбчатых зерен повторяется. Это приводит к образованию периодической, слоистой структуры оксида [28-30, 41].

Граница раздела «металл-оксид» хорошо видна на сплаве Zr-2,5%Nb. На рисунке 1.12 видно присутствие больших столбчатых зерен в оксидной пленке, а также наличие на границе раздела «металл-оксид» блочных субоксидных зерен (ширина этих прямоугольных зерен (100 – 150) нм). Блочные зерна наблюдаются на металлической части границы раздела, которые существенно отличаются от равноосных металлических зерен [30, 38, 44].

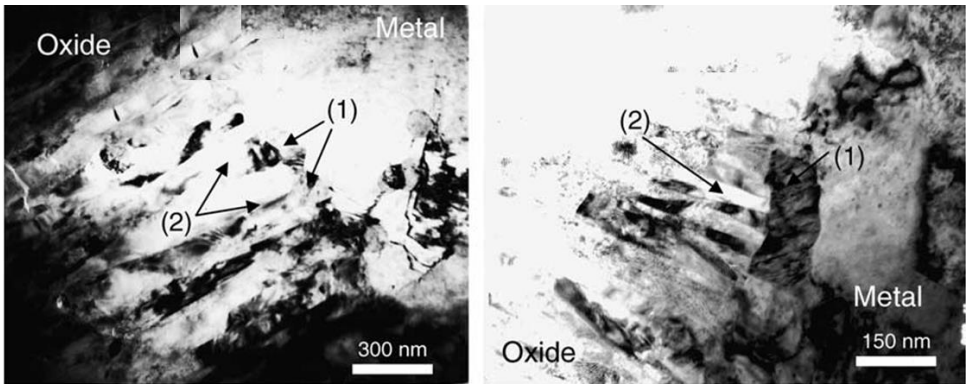


Рис. 1.12. Граница раздела «металл-оксид» сплава Zr-2,5%Nb окисленного в чистой воде: (1) блочные субоксидные зерна; (2) столбчатые зерна оксида

Распределение концентрации кислорода по толщине оксидной пленки и приповерхностному слою металла для сплавов Zircaloy-4 и Zr-2,5%Nb, окисленных в чистой воде при температуре 360 °С, представлено на рисунке 1.13 [28-31, 36-38, 41-44].

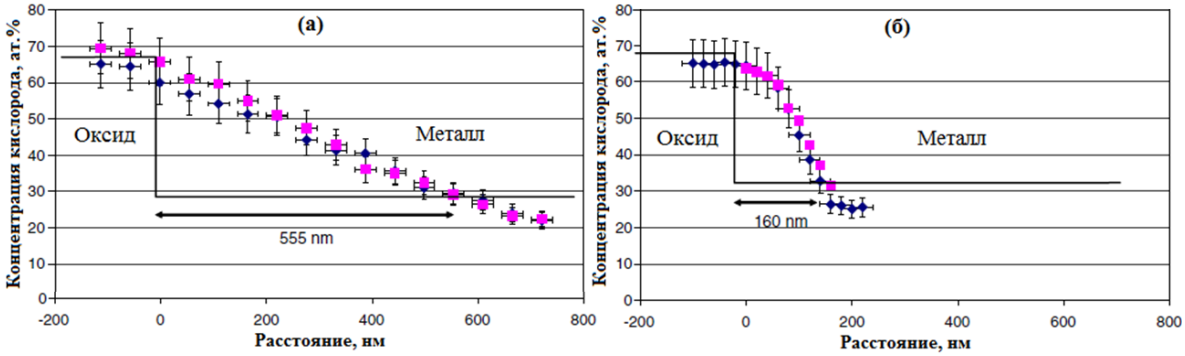


Рис. 1.13. Распределение концентрации кислорода по толщине оксидной пленки и приповерхностному слою металла для сплавов Zircaloy-4 (а) и Zr-2,5%Nb (б)

Сплошной линией в оксиде показан теоретический уровень кислорода в соединении ZrO_2 (66,7 ат.%), а сплошной линией в металле показан теоретический предел растворимости кислорода в α-Zr (29 ат.%). Из полученных данных видно, что в области металла вблизи границы раздела «металл-оксид», существенно превышен предел растворимости кислорода.

В сплаве Zircaloy-4 содержание кислорода уменьшается плавно от границы раздела «металл-оксид». Содержание кислорода становится ниже предела растворимости на расстоянии (500 –

650) нм от границы раздела. Для сплава Zr-2,5%Nb содержание кислорода уменьшается от 65% до 30% в субоксидном слое толщиной (10 – 200) нм. Ширина субоксидной области в металле, обогащенная кислородом, уменьшается для сплавов Zircaloy-4, ZIRLO, Zr-2,5%Nb. Показано, что чем меньше ширина этой области, тем медленнее происходит процесс роста оксидной пленки [23-31, 44-46].

Для каждого сплава ширина области, обогащенная кислородом, совпадает с шириной области, содержащей блочные субоксидные зерна. Таким образом, изначально происходит формирование метастабильного блочного субоксидного слоя, а затем формирование и рост зерен оксидной пленки.

На рисунке 1.14 показаны выделения частиц второй фазы, расположенные в оксидной пленке на различном удалении от границы раздела «металл-оксид» [29]. Оксидная пленка получена на сплаве ZIRLO, после окисления в чистой воде. Все обнаруженные выделения были частицами β-Nb. Обнаружить Zr-Nb-Fe выделения не удалось, ввиду их малой концентрации. Все выделения частиц второй фазы, расположенные в оксидной пленке на расстоянии до 550 нм от границы раздела «металл-оксид», имели кристаллическую структуру. На большем расстоянии от границы раздела частицы переходили в аморфное состояние [29, 41, 44, 45].

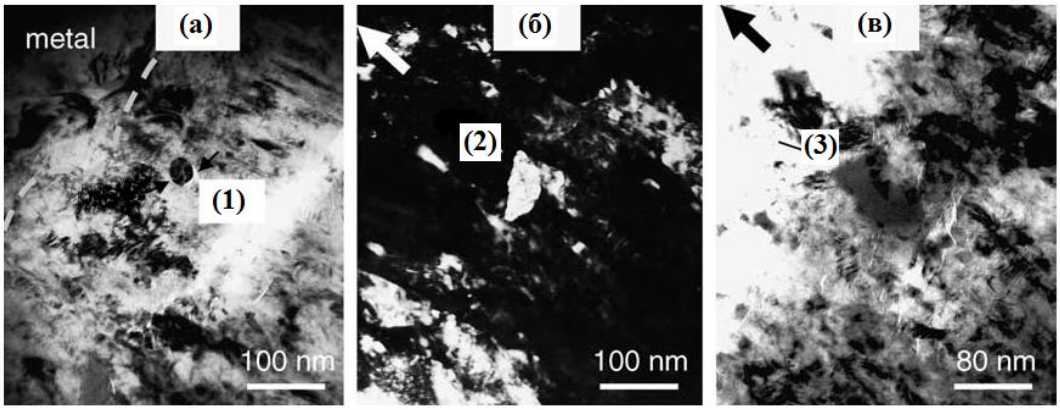


Рис. 1.14. Выделения второй фазы в оксидной пленке сплава ZIRLO: а) кристаллическая частица на расстоянии 60 нм от границы раздела; б) кристаллическая частица на расстоянии 500 нм от границы раздела; в) аморфная частица в оксидной пленке

На рисунке 1.15 показаны выделения частиц β-Nb в оксидной пленке образованной на сплаве Zr-2,5%Nb. Одна из этих частиц находится в металле и имеет кристаллическое строение, другая, находящаяся в оксидной пленке на расстоянии до 800 нм от границы раздела «металл-оксид», также имеет кристаллическое строение. Частица β-Nb, находящаяся в оксидной пленке на расстоянии более 800 нм от границы раздела, перешла в аморфное состояние. Вблизи некоторых кристаллических частиц, находящихся в оксидной пленке, обнаруживаются микротрещины. Это может быть связано с релаксацией напряжений за счет выхода легирующих элементов из выделений второй фазы в оксид при их аморфизации [30, 38, 44].

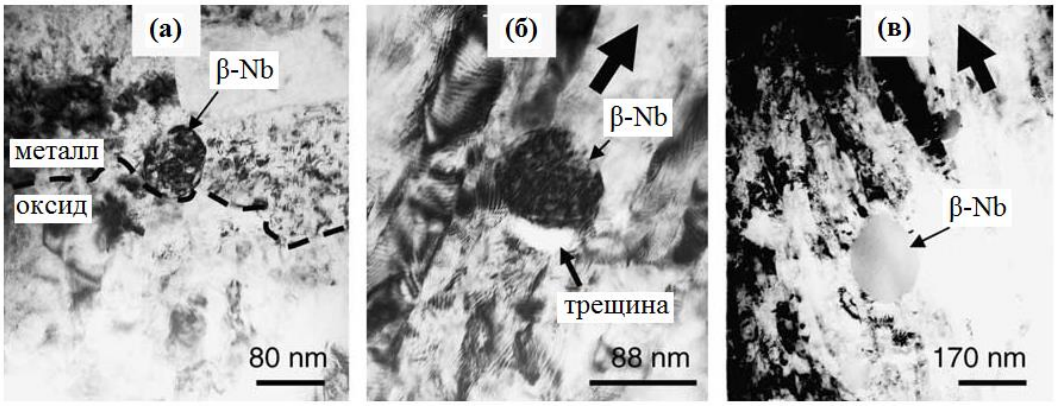
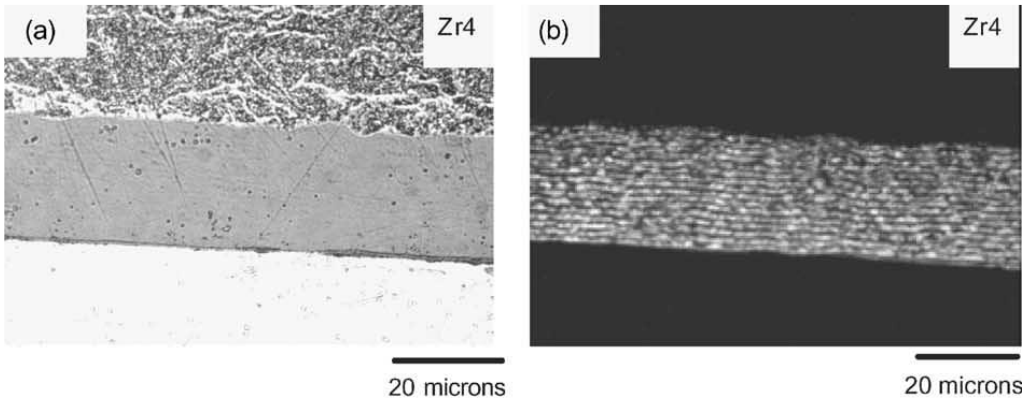


Рис. 1.15. Выделения частиц β-Nb: а) частица β-Nb в металле, вблизи границы раздела «металл-оксид»; б) кристаллическая частица β-Nb в оксидной пленке; в) аморфная частица β-Nb в оксидной пленке

Некоторые из выделений β-Nb, находящиеся в оксидной пленке, выглядят частично растворенными, с размытыми диффузными границами. Однако энергодисперсионный микроанализ не выявил различий в составах аморфных частиц и частично растворенных аморфных частиц [38, 44, 47].

На рисунке 1.16 показаны металлографические изображения оксидной пленки образцов Zircaloy-4, ZIRLO, Zr-2,5%Nb в отраженном и трансмиссионном свете, после окисления в воде при температуре 360 °C, в течение 784 дней. В трансмиссионном режиме наблюдается слоистая структура оксидной пленки [48].

Изначально кинетика роста оксидной пленки происходит по параболическому или кубическому закону до наступления переломной стадии [1, 22, 24]. Послепереломную стадию окисления можно представить как стадию, состоящую из нескольких периодов окисления, которые имитируют циклическую последовательность допереломной кинетики окисления, т.е. кинетики, идущей по параболическому или кубическому закону. Эта цикличность в росте оксидной пленки соответствует наличию слоистой структуры. Количество циклов в кинетике окисления соответствует количеству слоев в оксидной пленке [22].



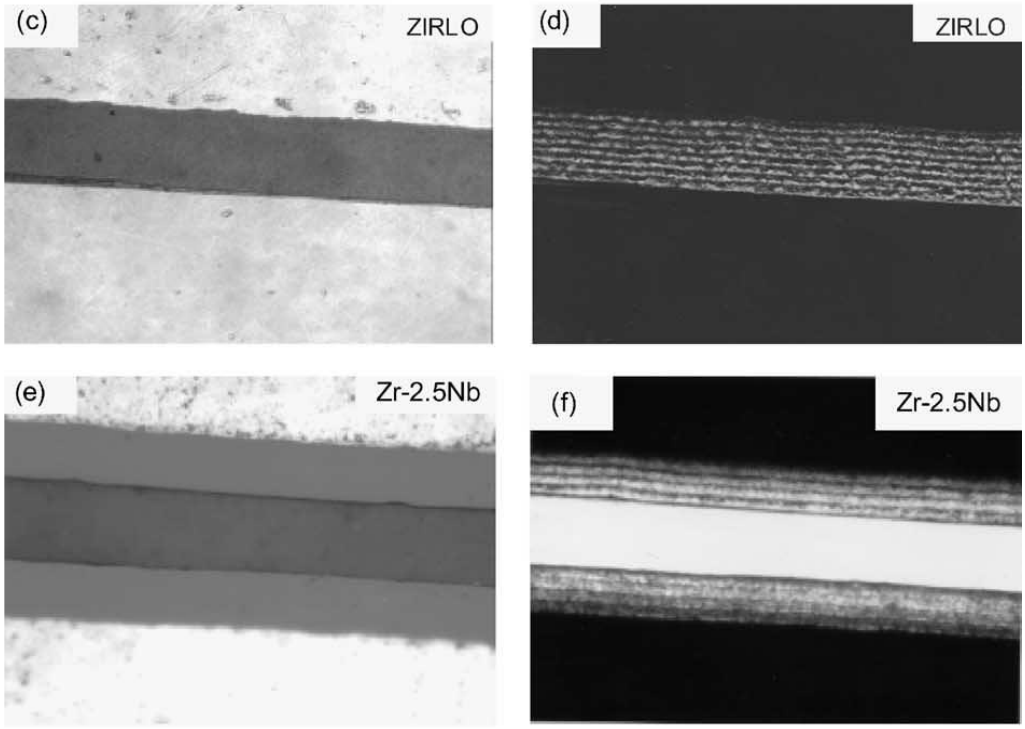


Рис. 1.16. Металлографические изображения оксидной пленки образцов Zircaloy-4, ZIRLO и Zr-2,5%Nb в отраженном и трансмиссионном свете

Однако при длительных временах окисления цикличность становится слабо выраженной и послепереломная стадия окисления соответствует линейному закону роста оксидной пленки. Это связанно с тем, что в оксидной пленке происходит накопление напряжений, приводящее к образованию пор и трещин. Скорость послепереломной стадии окисления коррелирует с толщиной слоев оксидной пленки (чем меньше толщина слоя, тем выше скорость коррозии). Это говорит о том, что легирующий состав и микроструктура сплава влияют на стабильность слоев, вызывая распад оксида. Слоистая структура соответствует кинетической коррозионной модели, основанной на периодическом образовании и разрушении защитной оксидной пленки [23, 24, 29, 48].

С использованием синхротронного излучения, проводятся исследования кристаллической структуры, а также доли фазовых составляющих в различных участках оксидной пленки по ее толщине. На рисунке 1.17 представлена дифрактограмма полученная от оксидной пленки, образованной на образце из сплава ZIRLO на расстоянии 1,25 мкм от границы раздела «металл-оксид», после окисления в чистой воде.

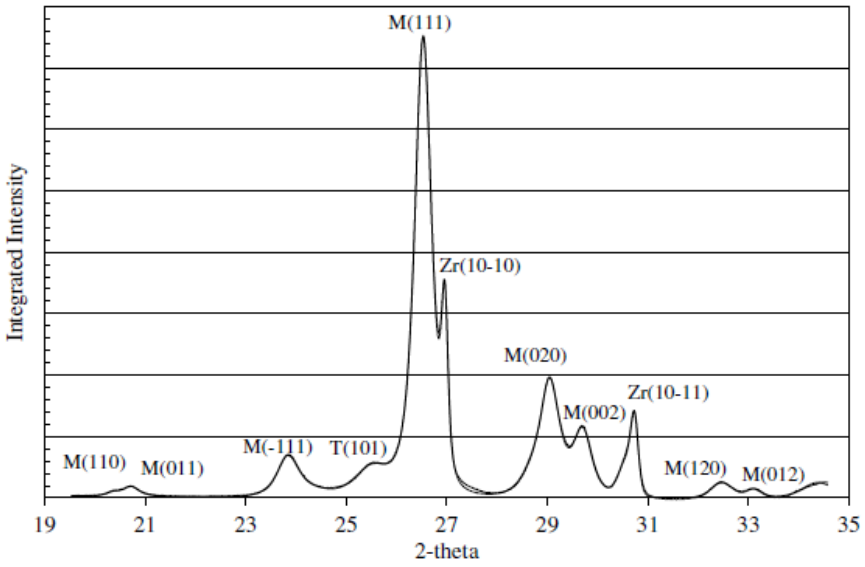


Рис. 1.17. Дифрактограмма оксидной пленки сплава ZIRLO на расстоянии 1,25 мкм от границы раздела «металл-оксид»

По идентифицированию пиков на дифрактограмме были определены фазы, входящие в состав оксидной пленки. Помимо пиков, полученных от α-Zr и моноклинной фазы ZrO_2, на дифрактограмме присутствует пик, который был идентифицирован как пик от отражающей плоскости (101) тетрагональной фазы ZrO_2 [29-31, 48].

Количество тетрагональной фазы уменьшается с увеличением расстояния от границы раздела «металл-оксид». На рисунке 1.18 показаны три дифрактограммы полученные на расстоянии 1,25, 5 и 13 мкм от границы раздела «металл-оксид», для сплава ZIRLO. Величина пика, соответствующего тетрагональной фазе, уменьшается с расстоянием от границы раздела «металл-оксид» [48-50].

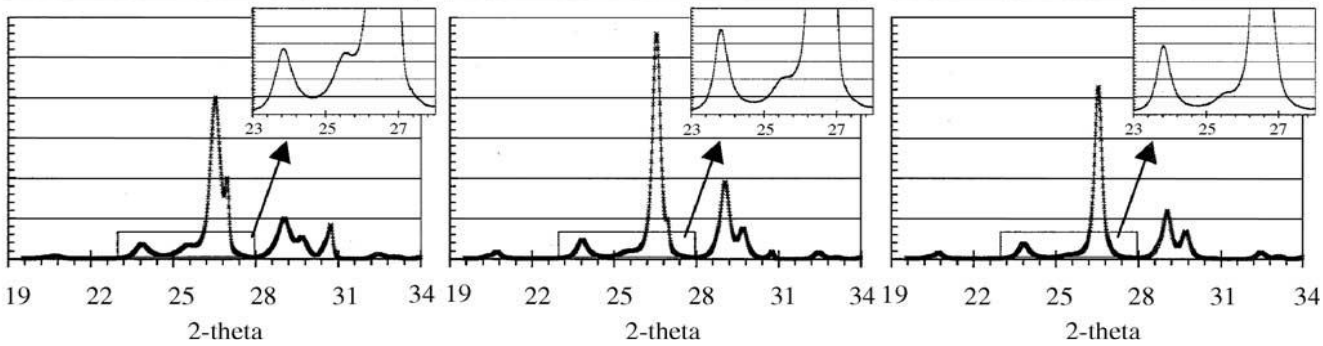


Рис. 1.18. Дифрактограммы оксидной пленки, полученные на расстоянии 1,25 мкм (а), 5 мкм (б) и 13 мкм (в) от границы раздела «металл-оксид»

При помощи разделения пиков различных фаз, присутствующих в оксидной пленке и дальнейшего расчета ширины пиков на полувысоте, можно определить количество каждой фазы.

На рисунке 1.19 показаны пики интенсивности от отражающей плоскости (101) тетрагональной фазы ZrO_2 и от плоскости (020) моноклинной фазы ZrO_2 сплава ZIRLO [28-31, 48].

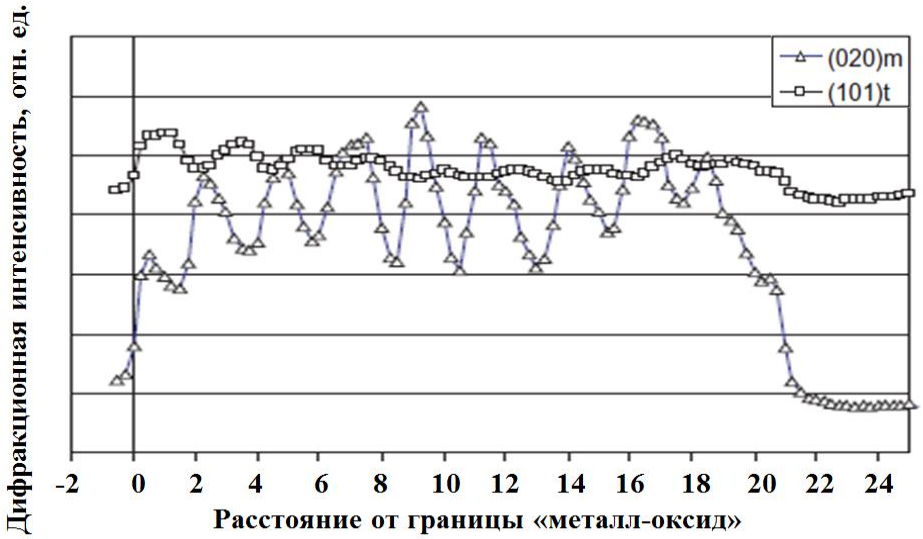


Рис. 1.19. Пики интенсивности для (101) тетрагональной фазы и (020) моноклинной фазы оксидной пленки

Наблюдается периодический характер распределения интенсивности пиков по толщине оксидной пленки, причем число пиков совпадает с числом полос, наблюдаемых в оптическом микроскопе (рисунок 1.15). Также видно, что пики не совпадают по фазе (когда наблюдается максимум интенсивности от (020) моноклинной фазы, интенсивность от (101) тетрагональной фазы является минимальной и наоборот). Такое периодическое изменение интенсивности означает, что слоистая структура оксидной пленки вызвана микроструктурными особенностями ее строения [22, 29, 48, 50].

Применение дифрактометрического метода позволяет определить размер зерен в оксидных пленках. Так, по уширениям дифракционных максимумов на дифрактограммах, полученные значения размера зерен тетрагональной составляющей оксидной пленки лежат в области (10 – 20) нм, а моноклинной – (40 – 60) нм. Отмечено также, что сплав Zr-2,5%Nb, показывающий лучшее коррозионное сопротивление в чистой воде, имеет больший размер зерна моноклинной фазы, по сравнению со сплавами Zircaloy-4 и ZIRLO [30, 38, 48, 51, 52].

На рисунке 1.20 показано распределение доли тетрагональной фазы для разных сплавов, по толщине оксидной пленки, нормированное на максимальное значение, полученное для каждого оксида [48]. Для каждого сплава представлено распределение доли тетрагональной фазы с учетом поправки на текстуру оксида и без нее. Наибольшее количество тетрагональной фазы наблюдается для сплава ZIRLO, и составляет примерно 15,4% (без учета текстуры).

Наибольшая доля тетрагональной фазы наблюдается в пределах (2 – 3) мкм у границы раздела «металл-оксид» и снижается при подходе к границе «оксид-вода».

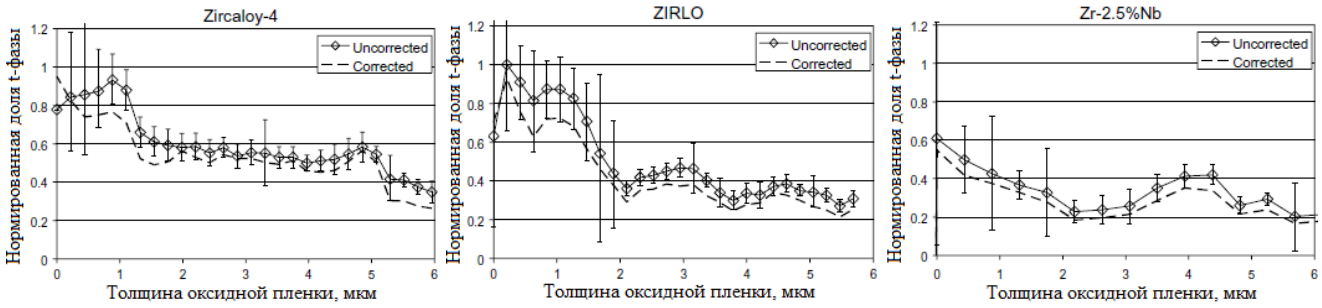


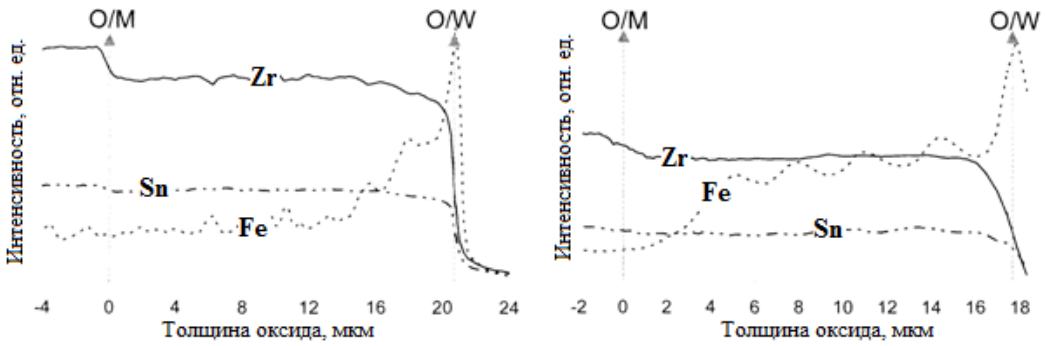
Рис. 1.20. Распределение нормированной доли тетрагональной фазы по толщине оксида

Большинство исследователей обнаруживают повышенную долю тетрагональной фазы в оксидных пленках многокомпонентных циркониевых сплавов (Zircaloy-4, ZIRLO и т. д.) по сравнению с оксидной пленкой бинарных сплавов Zr-Nb систем, имеющих лучшее коррозионное сопротивление [38, 44, 47, 48, 53-57].

При трансформации тетрагональной фазы в моноклинную происходит образование микропор и трещин. Если предположить, что такая повышенная дефектность оксидной пленки приводит к перелому в коррозии, то движущая сила такого перелома будет пропорциональна количеству тетрагональной фазы в допереломной оксидной пленке. Однако нельзя точно утверждать, что повышенная доля тетрагональной фазы приводит к ускорению коррозии [47].

Исследования показывают, что общая доля тетрагональной фазы сильно повышена в тонких оксидных пленках и уменьшается по мере увеличения толщины оксида. Так для оксидной пленки толщиной 0,5 мкм доля тетрагональной фазы в (1,5 – 2) раза выше, чем в оксидной пленке толщиной 2 мкм [28-31, 48].

Отмечено, что чем выше содержание железа в сплаве, тем выше доля тетрагональной фазы в оксидной пленке [30, 31, 50, 52, 53]. Железо и другие переходные металлы стабилизируют тетрагональную фазу. Спектры распределения Zr, Fe и Sn по толщине оксидной пленки, полученные по результатам рентгено-флуоресцентного анализа, представлены на рисунке 1.21 [30, 31]. Из представленных распределений видно, что железо имеет периодических характер распределения в оксидной пленке сплава ZIRLO, причем периодичность совпадает с периодами слоистой структуры оксидной пленки и распределением доли тетрагональной фазы.



а) б)

Рис. 1.21. Данные рентгено-флуоресцентного анализа по распределению Zr, Sn и Fe по толщине оксидной пленки после коррозионных испытаний в чистой воде (а) и в воде с добавлением 70 ppm Li (б)

Содержание доли тетрагональной фазы в оксидной пленке качественно пропорционально содержанию олова в сплаве, таким образом, олово также может оказывать стабилизирующее влияние на тетрагональную фазу [22, 29-31, 48, 58-61]. Было показано, что доля тетрагональной фазы в оксидной пленке сплава Zr-Cr-Fe-Sn, содержащего 1,2% Sn, в два раза выше, чем в аналогичном сплаве, содержащем 0,5% Sn [48].

Коррозионное сопротивление сплавов типа ZIRLO с содержанием олова на уровне от 1 до 0%, возрастает с понижением олова в сплаве (рисунок 1.22) [58-61]. У сплава ZIRLO состава Zr-0,09% Fe-0,92% Sn-0,91% Nb наблюдается перелом в коррозионной кинетике после 140 дней выдержки. В сплаве с содержанием олова на уровне 0,01% перелома в коррозионном поведении не наблюдается вплоть до 540 дней выдержки. Следует отметить, что до переходной стадии в кинетике окисления всех сплавов с различным содержанием олова, разницы практически не наблюдается. Это говорит о том, что транспортные механизмы и скорости диффузии во всех сплавах являются одинаковыми.

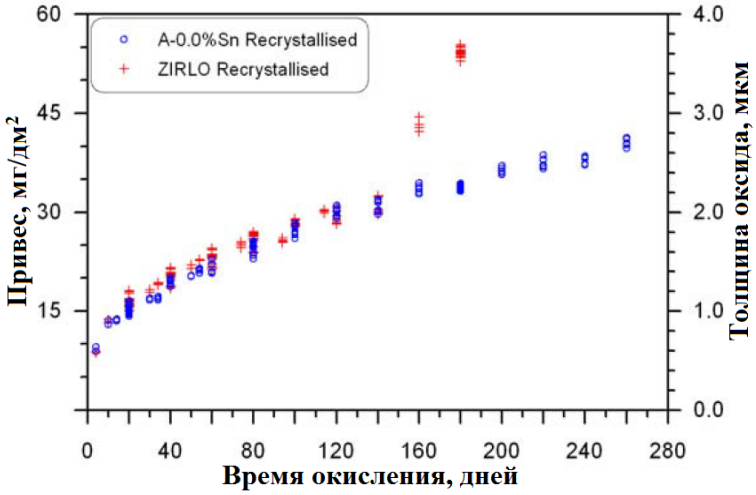


Рис. 1.22. Кинетика окисления сплавов ZIRLO и ZIRLO без олова в воде с добавлением 2 ppm Li и 1000 ppm B

Благотворное влияние снижения олова, с точки зрения водной коррозии, ранее было показано, для Zircaloy-4 [62] и ZIRLO [60, 63].

Другие исследования [64] по влиянию содержания олова на структурно-фазовое состояние образующейся оксидной пленки, проводимые на сплавах типа Zircaloy (Zr-x% Sn-0,19% Fe-0,1% Cr), с содержанием олова от 0,09 до 1,41%, в паре при температуре 400 °С, в течение 300 суток, также показали, что сплавы с пониженным содержанием олова обладают более высоким коррозионным сопротивлением. На рисунке 1.23 представлена зависимость привеса от содержания олова, после 300 суток коррозионных испытаний в паре при температуре 400 °С и давлении 10,3 МПа.

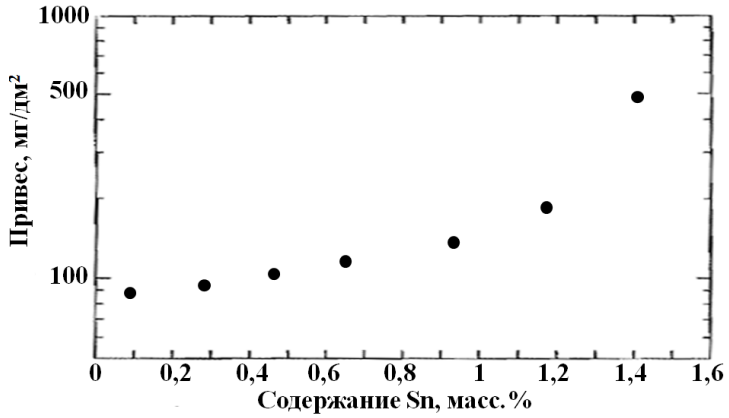


Рис. 1.23. Зависимость привеса оксидной пленки от содержания олова

Результаты электронно-микроскопических исследований структурно-фазового состояния сплавов покали, что при снижении содержания олова в сплаве происходит уменьшение среднего размера выделений частиц второй фазы. Сплавы с меньшим средним размером выделений показывают лучшее коррозионное сопротивление.

Получение и расчет электронограмм позволил определить структурные составляющие оксидной пленки. Мелкозернистая составляющая оксидной пленки, прилегающая к поверхности металла, является тетрагональной фазой ZrO_2 [28-31, 50, 64]. Толщина слоя тетрагональной фазы лежит в пределах от 200 до 300 нм. Столбчатая структурная составляющая оксидной пленки является моноклинной фазой ZrO_2. Ширина столбчатых зерен имеет значение (20 – 30) нм, а длина (100 – 200) нм.

По мнению авторов [64], в процессе окисления олово, полностью растворенное в циркониевой матрице, переходит в оксидную пленку. Часть олова, превышающая предел растворимости в оксидной пленке, может выпадать в виде сегрегаций по границам зерен фазы ZrO_2. Окисление оловянных сегрегаций и образование SnO (или Sn_3O_4) приводит к увеличению объема и созданию напряжений в оксидной пленке. Несоответствие объемов оксида циркония и оксида олова приводит к снижению плотности оксидной пленки, и как следствие повышенной коррозии сплава.

Некоторые Zr-сплавы, такие как ZIRLO (Zr-1,0% Nb-1,0% Sn-0,1% Fe), M5(Zr-1% Nb-O), NDA (Zr-0,1% Nb-1,0% Sn-0,27% Fe-0,16% Cr), J-сплавы (Zr-Nb-(Cr)) и т. д. [65-70] были разработаны в качестве замены сплава Zircaloy-4. Основное отличие этих сплавов от Zircaloy-4 это содержание в их составе Nb, который является важным легирующим элементом. Коррозионные свойства Nb-содержащих циркониевых сплавов сильно зависят от микроструктуры сплава и содержания Nb в циркониевой матрице.

При изучении влияния β-фазы на коррозионное сопротивление, было показано, что скорость коррозии Zr-Nb сплавов увеличивается при образовании β-Zr фазы (~ 20 масс% Nb), и уменьшается с образованием β-Nb фазы (~ 80 масс% Nb).

Для исследования влияния содержания Nb на коррозионное сопротивление бинарных циркониевых сплавов было выбрано восемь вариантов состава, которые представлены в таблице 1.5 [47].

Таблица 1.5 – Составы выбранных сплавов (данные анализа)

Nb (масс%)	0,00	0,05	0,11	0,21	0,33	0,42	0,51	0,62
Fe (ppm)	720	680	720	720	690	700	710	660
Cr (ppm)	83	75	85	90	83	78	81	94
O (ppm)	677	660	705	673	672	687	704	710
C (ppm)	33	37	36	35	38	36	35	36
Zr	Ост.	Ост.	Ост.	Ост.	Ост.	Ост.	Ост.	Ост.

На рисунке 1.24 показано коррозионное поведение двойных Zr-x% Nb сплавов в воде при температуре испытаний 300 и 360 °C. Было отмечено [47, 71, 72], что коррозионная стойкость зависит от содержания Nb. Нелегированный Zr показывает самое низкое коррозионное сопротивление. Коррозионное сопротивление повышается с повышением содержания Nb, до уровня 0,2%. После чего коррозионная стойкость непрерывно снижалась, с увеличением содержания Nb. При температуре 300 °C сплав Zr-0,1% Nb показал наилучшее коррозионное сопротивление, а при температуре 360 °C сплав Zr-0,2% Nb.

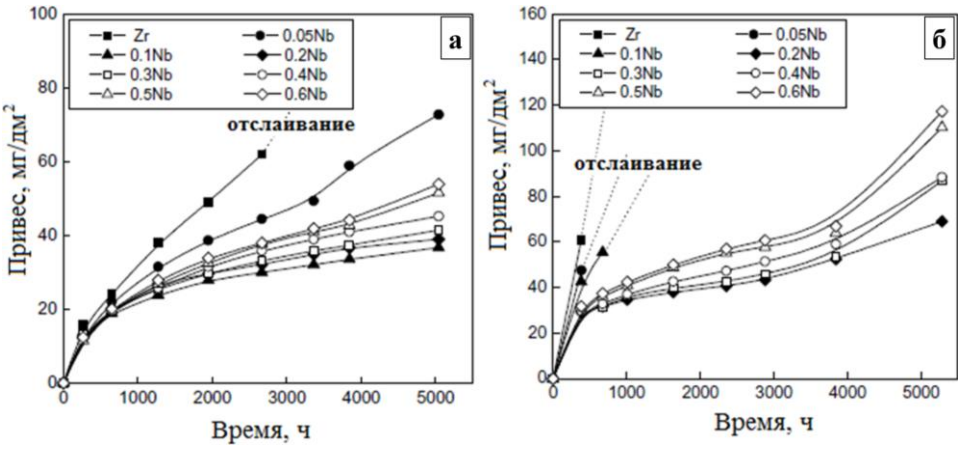


Рис. 1.24. Окисление двойных Zr-x% Nb сплавов при температуре 300 °C (а) и 360 °C (б)

На рисунке 1.25 показано коррозионное поведение двойных Zr-x% Nb сплавов в паре при температуре испытаний 400, 450 и 500 °С. Самую низкую скорость коррозии при 400 °С показали сплавы Zr-0,2% Nb и Zr-0,3% Nb. При температуре испытаний 450 и 500 °С лучшее коррозионное сопротивление показал сплав Zr-0,3% Nb, в то время как сплав Zr-0,2% Nb показал плохое коррозионное сопротивление с отслаиванием оксидной пленки. Существует критическое содержание Nb в двойных сплавах, при котором наблюдается переход от хорошего коррозионного сопротивления к плохому.

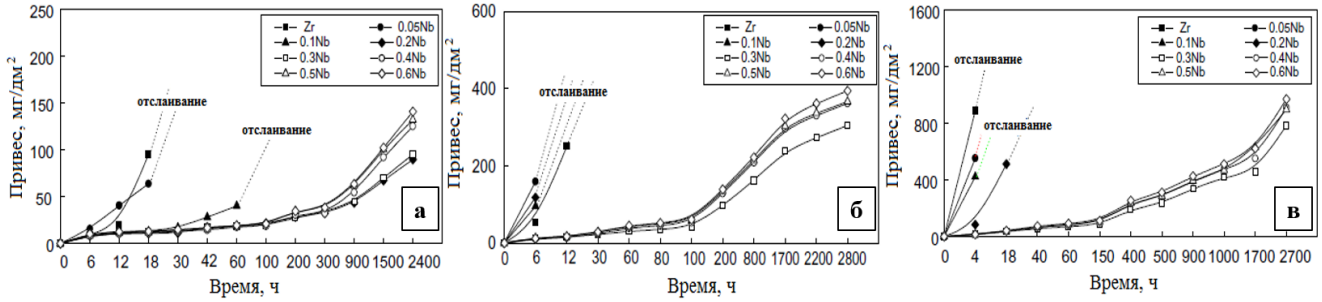


Рис. 1.25. Коррозионное поведение двойных Zr-x% Nb сплавов в паре при температуре испытаний 400 °С (а), 450 °С (б) и 500 °С (в)

На рисунке 1.26 показана зависимость между конечным привесом оксидной пленки и содержанием Nb в сплаве, после коррозионных испытаний при различных температурах. Привес быстро снижается с увеличением содержания Nb, достигая минимального значения, а затем слегка увеличивается с увеличением содержания Nb [47, 71]. Количество Nb соответствующее наилучшему коррозионному сопротивлению изменяется от 0,1% до 0,3% с увеличением температуры испытаний от 300 до 500 °С.

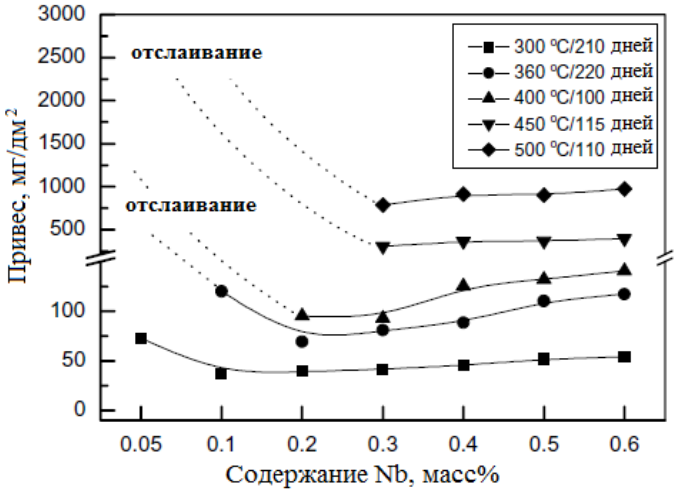


Рис. 1.26. Зависимость между коррозионным привесом и содержанием Nb в сплаве

Таким образом, коррозионное поведение двойных Zr-x% Nb сплавов различно, в зависимости от температуры испытания. Увеличение температуры испытаний приводит к

повышению предела растворимости и, соответственно, содержания Nb в α-Zr матрице, а также изменению концентрации выделений второй фазы.

На рисунке 1.27 представлена фазовая диаграмма Zr-Nb бинарных сплавов, на которую наложена зависимость привесов после коррозионных испытаний от концентрации Nb [47]. Видно, что сплавы, содержащие Nb меньше предела растворимости, обладают плохой коррозионной стойкостью для всех температур испытания. Соответственно, важным фактором, отвечающим за коррозионное поведение бинарных Zr-x% Nb сплавов, является концентрация Nb в матрице.

После рекристаллизационного отжига при температуре 590 °C, весь Nb в сплаве Zr-0,3% Nb находится в твердом растворе, так как его содержание не достигает предела растворимости. При коррозионных испытаниях в паре при температуре 400 °C, предел растворимости Nb становится меньше, чем 0,3% и часть его выходит из матрицы с образованием выделений второй фазы, что позволяет поддерживать равновесную концентрацию Nb в матрице. Поэтому можно предположить, что сплавы, содержащие Nb больше предела растворимости при температуре испытания, обладают хорошим коррозионным сопротивлением, в связи с равновесной концентрацией Nb в матрице.

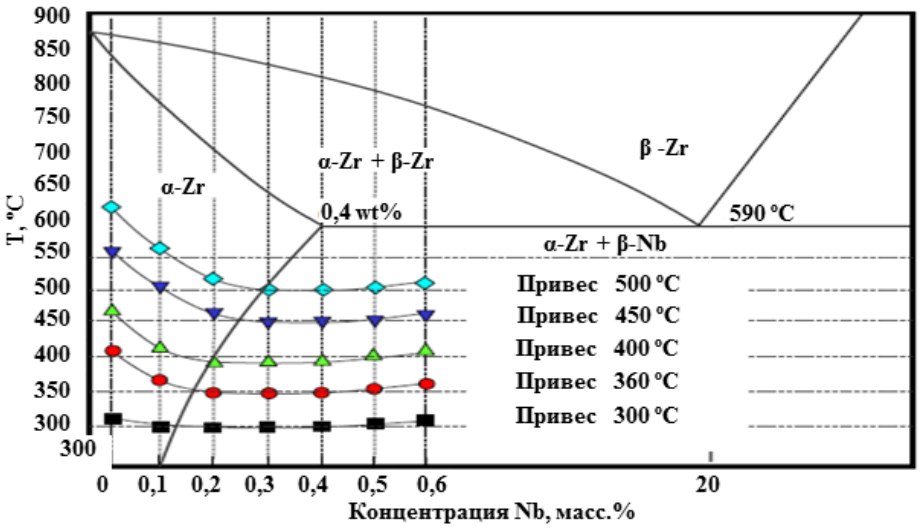


Рис. 1.27. Zr-Nb фазовая диаграмма с наложением привесов после коррозионных испытаний

На рисунке 1.28 показано ТЭМ-изображение поперечного сечения оксидных пленок, образованных на сплавах Zr-0,05% Nb, Zr-0,3% Nb и Zr-0,5% Nb, имеющих равную толщину. Коррозионные испытания проводились в паре при температуре 400 °C [47].

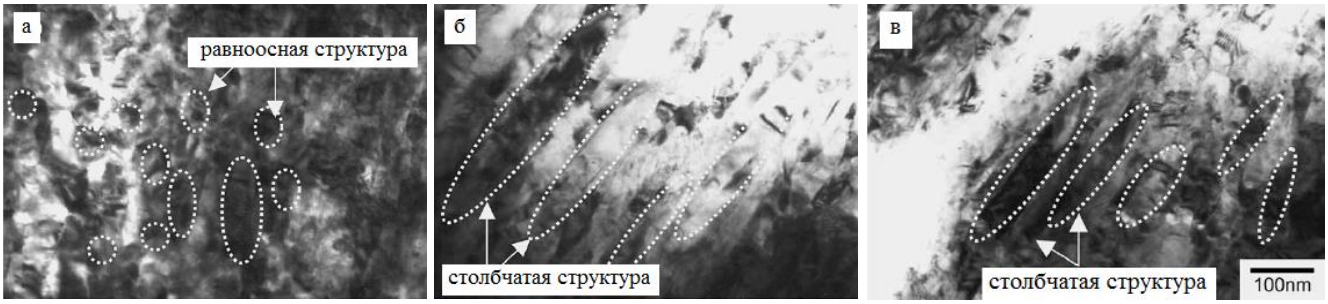
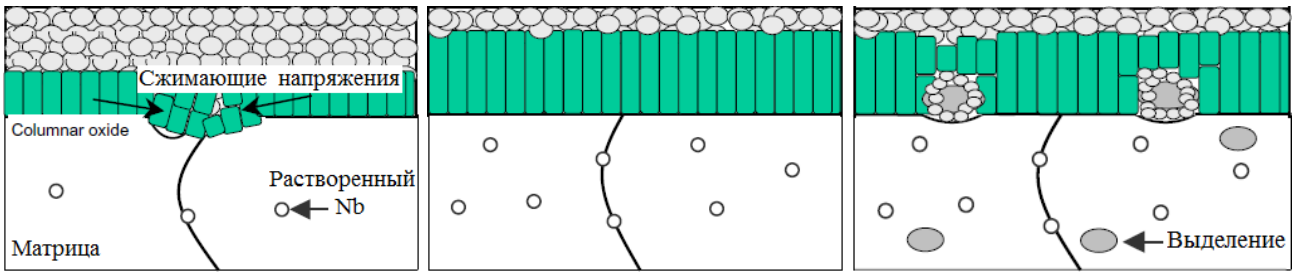


Рис. 1.28. ТЭМ-изображения поперечного сечения оксидных пленок, полученных на сплавах Zr-0,05% Nb (а), Zr-0,3% Nb (б) и Zr-0,5% Nb (в)

Оксидная пленка, образованная на поверхности сплава Zr-0,05% Nb, состоит, в основном, из равноосных зерен (рисунок 1.28а). Сплав Zr-0,3% Nb, показавший наилучшее коррозионное сопротивление, имеет оксидную пленку, зеренная структура которой является столбчатой (рисунок 1.28б). Между тем, оксидная пленка, образованная на сплаве Zr-0,5% Nb, содержит как столбчатые зерна, так и равноосные (рисунок 1.28в). Коэффициент диффузии кислорода по границам зерен в оксидной пленке в 10^8 раз выше, чем по телу зерна [76, 77]. Таким образом, равноосная структура оксидной пленки, имеющая высокую долю границ зерен и зачастую содержащая микротрещины, имеет низкий уровень защиты при окислении. Столбчатая же структура напротив, имеет высокий уровень защиты при окислении.

На основании коррозионного поведения, структуры оксидных пленок и наличия выделений второй фазы, коррозионное сопротивление двойного сплава Zr-x%Nb можно объяснить содержанием Nb в матрице (рисунок 1.29).



а) б) в)

Рис. 1.29. Корреляция между содержанием Nb в матрице и коррозионным сопротивлением сплава: а) содержание Nb меньше предела растворимости; б) содержание Nb равно пределу растворимости; в) содержание Nb больше предела растворимости

Коррозионное поведение можно разделить на три категории в зависимости от содержания Nb в матрице: 1) концентрация Nb меньше предела растворимости (Nb < 0,2 масс%); 2) концентрация Nb равна пределу растворимости (Nb = 0,3 масс%); 3) концентрация Nb больше предела растворимости (Nb > 0,5 масс%).

Если концентрация Nb в матрице меньше предела растворимости, то коррозия ускоряется из-за высокого уровня сжимающих напряжений на границе с матрицей. Содержание Nb в матрице,

соответствующее пределу растворимости, способствует преимущественному росту столбчатых зерен оксидной пленки, обладающих высокими защитными свойствами. В случае, когда содержание Nb в матрице больше предела растворимости, происходит выделение частиц второй фазы, также принимающих участие в окислении. Это приводит к нарушению столбчатости и повышению доли границ вблизи выделений [47, 71].

1.5. Выводы по главе 1

1. Анализ литературных данных показал, что имеется достаточно обширный объем экспериментального материала по исследованиям структурно-фазового состояния оксидных пленок, образованных на поверхности изделий из сплавов циркония. Несмотря на это, на сегодняшний день нет определенного механистического понимания влияния состава и структуры изделий на процесс их окисления, что не позволяет целенаправленно корректировать структурно-фазовое состояние и элементный состав сплавов для повышения работоспособности материалов входящих в состав ТВС реакторов ВВЭР и PWR. Кроме того, опубликованных данных по послереакторным исследованиям структуры оксидных пленок практически нет.

2. Основными структурными составляющими оксидных пленок являются моноклинная и тетрагональная фазы ZrO_2. Моноклинная фаза ZrO_2 присутствует в оксидной пленке преимущественно в виде столбчатых зерен, а высокотемпературная тетрагональная фаза в виде мелких, равноосных зерен. Основные литературные данные свидетельствуют о высоком уровне защитных свойств оксидных пленок с преимущественно столбчатыми зернами. Оксидные пленки, содержащие высокую долю равноосных зерен, напротив, обладают низким коррозионным сопротивлением. Выделения частиц второй фазы, попадающие в оксидную пленку при окислении, переходят в аморфное состояние. Это может способствовать созданию дополнительных напряжений, и приводить к появлению локальных несплошностей в оксидной пленке.

3. Влияние легирующего состава сплавов на основе циркония существенно сказывается на их коррозионном сопротивлении. Так железо, входящее в состав сплава с оловом, может стабилизировать высокотемпературную тетрагональную фазу в оксидной пленке, что вызывает создание дополнительных напряжений и приводит к ее растрескиванию. Олово, находящееся в твердом растворе циркониевой матрицы и присутствующее в оксидной пленке при окислении, также может приводить к возникновению напряженного состояния в оксидном слое, что сопровождается снижением коррозионного сопротивления сплава. Ниобий, находящийся в матрице на уровне предела растворимости, способствует преимущественному росту защитных

столбчатых зерен оксидной пленки. Когда его содержание меньше предела растворимости, возникает высокий уровень сжимающих напряжений на границе с металлом, приводящий к ускорению коррозии. Превышение предела растворимости способствует образованию частиц β-Nb также принимающих участие в окислении и создающих локальное нарушение столбчатости в оксидной пленке.

Анализ литературных данных по изучению взаимосвязи процессов окисления циркониевых сплавов с формированием структурно-фазового состояния оксидных пленок, направленный на изучение механизмов и установление закономерностей влияния состава и структуры сплавов на их коррозионную стойкость, позволил сформулировать цель диссертационной работы и поставить задачи исследований, по изучению особенностей микроструктуры оксидных пленок после автоклавных и реакторных испытаний (для отечественных циркониевых сплавов) и выявлению факторов, влияющих на их защитные свойства.

2. Материалы, методы получения и оценки оксидных пленок сплавов циркония

2.1. Исследуемые материалы после автоклавных испытаний

Исследование структурно-фазового состояния оксидных пленок, образованных на поверхности оболочек твэлов из сплавов типа Э110 и Э635, после автоклавных испытаний и эксплуатации в реакторе в условиях воздействия теплоносителя и нейтронного облучения проводили с целью выявления факторов влияющих на деградацию их структуры и защитных свойств.

Для разработки методики по приготовлению и электронно-микроскопическому исследованию оксидных пленок, были отобраны образцы оболочечных труб из промышленных сплавов Э110 (Zr-1% Nb) и Э635 (Zr-1% Nb-0,35% Fe-1,2% Sn) после автоклавных испытаний в деаэрированной воде при температуре T = 360 °C и давлении p = 18,6 МПа (таблица 2.1). Для каждого отдельного исследования было подготовлено и изучено не менее трех образцов. Кинетика окисления этих сплавов, при проведении длительных автоклавных испытаний, представлена на рисунке 2.1.

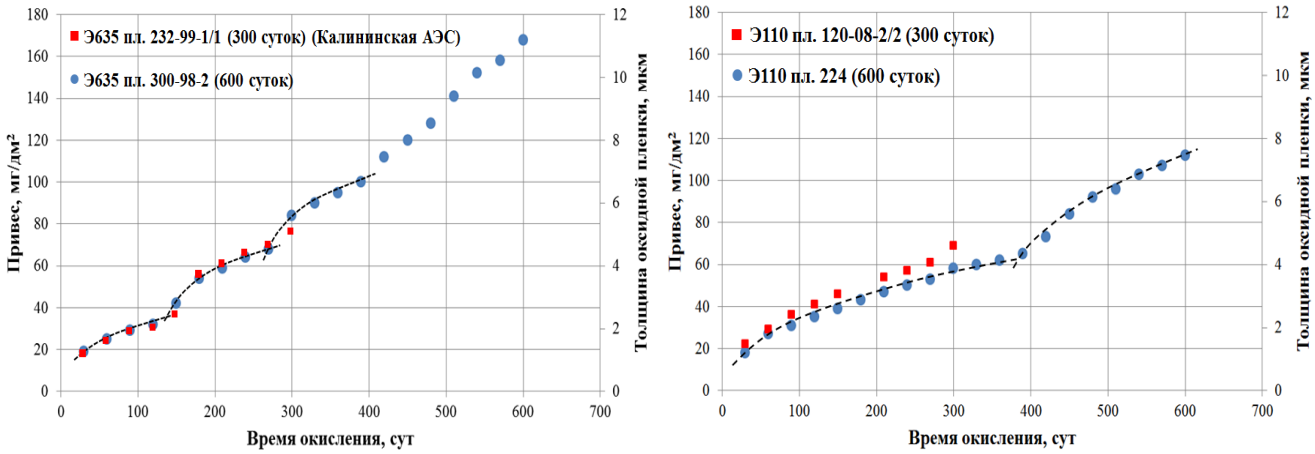
Таблица 2.1 – Исследованные сплавы после автоклавных испытаний

Сплав	Продолжительность окисления, сут	Привес, мг/дм^2	Толщина оксидной пленки, мкм
Э110	60	29,3	1,9
	120	41,1	2,7
	300	68,2	4,5
	600	112,0	7,4
Э635	50	22,8	1,5
	120	33,8	2,2
	300	78,8	5,2
	600	168,0	11,1

Толщина оксидной пленки, полученной при окислении оболочечной трубы из сплава Э110, составляла от 1,9 мкм до 7,4 мкм, что соответствовало времени окисления (60 – 600) суток.

Для исследования оксидных пленок, полученных на оболочечных трубах из сплава Э635, были подобраны окисленные образцы с толщиной оксидной пленки от 1,5 мкм до 11,1 мкм, что соответствовало времени окисления от 50 до 600 суток.

Кроме того, проведено исследование оксидной пленки, образованной на оболочке твэла из сплава Э635 пл. 232-99-1/1 после 300 суток окисления. Оболочки твэлов из этой партии отработали 6 лет на Калининской АЭС в составе сборки ТВСА № СВГ0047 и были исследованы в «горячих» камерах АО «ГНЦ НИИАР».



а) б)

Рис. 2.1. Кинетика окисления сплава Э635 (а) и Э110 (б)

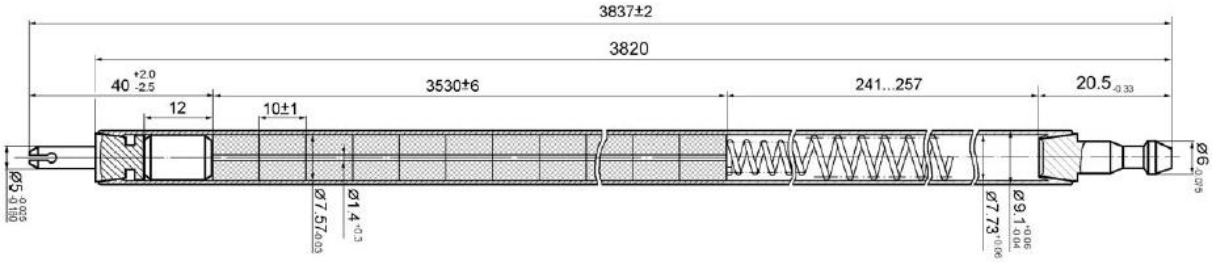
Все оболочечные трубы в исходном состоянии до автоклавных испытаний имели полностью рекристаллизованную структуру. Выделениями частиц второй фазы в сплаве Э110 являлись частицы β-Nb, а в сплаве Э635 частицы фазы Лавеса – $Zr(Nb,Fe)_2$.

Кроме этого, исследования оксидных пленок были проведены на образцах оболочек твэлов из сплавов Э110опт (Zr-1% Nb-0,04% Fe), Э110М (Zr-1% Nb-0,09% Fe), Э125 (Zr-2,5% Nb-0,04% Fe) Э635М (Zr-0,8% Nb-0,33% Fe-0,8% Sn) после проведения автоклавных испытаний в воде PWR с содержанием (9 – 12) ppm Li и 1800 ppm B при 350 ºС в течение 930 суток. Эти материалы являлись образцами свидетелями оболочек экспериментальных твэлов испытанных в петле Халден реактора.

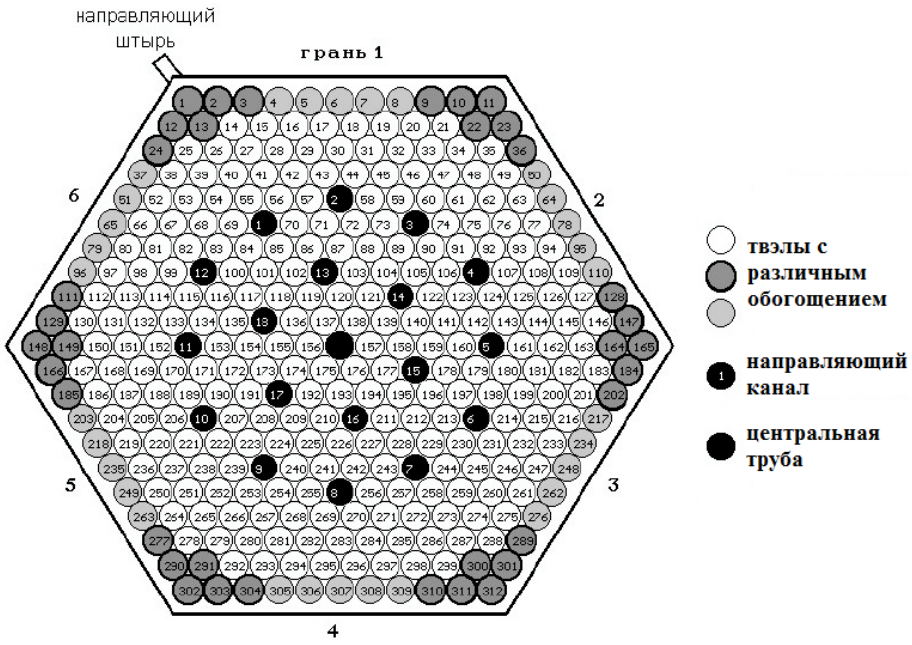
2.2. Исследуемые материалы, отработавшие в реакторе

В качестве материала для проведения послереакторных исследований оксидных пленок были определены оболочки твэлов из сплавов Э110 и Э635. Для выбора наиболее подходящих твэлов и участков на них была предусмотрена подготовка программы исследований, учитывающая, в том числе, наличие таких объектов в защитной камере АО «ГНЦ НИИАР». В результате определили использование твэла из ТВСА с оболочкой из сплава Э635, а также твэла из ТВСА-АЛЬФА с оболочкой из сплава Э110, отработавших 6 лет и 3 года в реакторе ВВЭР-1000 Калининской АЭС соответственно [78, 79].

Для электронно-микроскопических исследований структурно-фазового состояния облученной оксидной пленки, образованной на поверхности оболочки из сплава Э635 из ТВСА был выбран твэл 21 с выгоранием 72,4 МВт·сут/кгU. Для облученной оксидной пленки, образованной на поверхности оболочки из сплава Э110 из ТВСА, выбрали твэл 11 с выгоранием 41,6 МВт·сут/кгU. Общий эскиз твэлов и их картограмма размещения в тепловыделяющей сборке представлены на рисунке 2.2.



а)



б)

Рис. 2.2. Общий эскиз твэлов из ТВСА и картограмма их размещения в сборке

Толщина оксидной пленки на наружной поверхности оболочек изменяется с высотной координатой и выгоранием твэлов. По мере увеличения высотной координаты до (2800 – 3000) мм наблюдается увеличение толщины оксидной пленки, далее ее спад (рисунок 2.3). Наименьшая толщина оксида наблюдается на уровне газосборника твэлов.

На каждом выбранном твэле был определен участок с высотной координатой ~ 3000 мм, на котором наблюдается максимальная толщина оксидной пленки. Температура участка оболочки твэла на этой координате при эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000 составляет ~ 350 °С. Также на этих участках были проведены электронно-микроскопические исследования структурно-фазового состояния материала матрицы.

Толщина оксидной пленки для твэла 21 из сплава Э635 на высоте 3000 мм составляет 80 мкм, а для твэла 11 из сплава Э110 – 7 мкм.

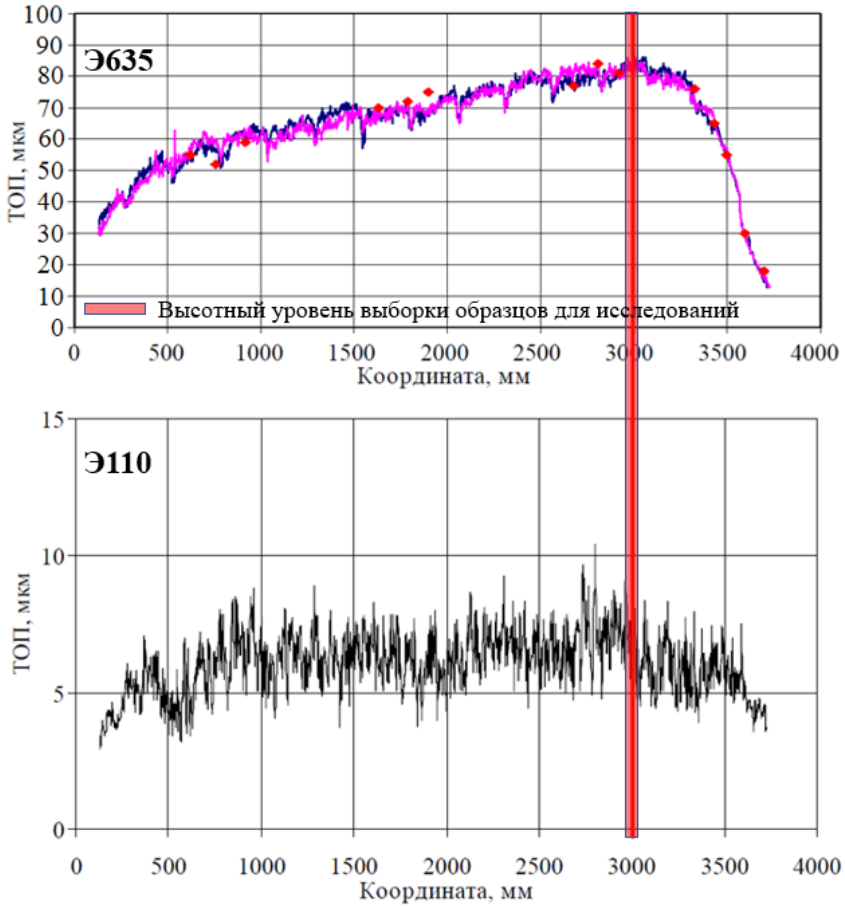


Рис. 2.3. Распределение толщины оксидной пленки по высоте твэлов

В «горячих камерах» Студсвика были проведены структурные исследования коррозионного состояния твэлов из сплавов Э110М, Э110опт, Э125 и Э635М после облучения в Халден-реакторе HBWR. Испытания экспериментальных твэлов в петле Халден-реактора проводились при заданной на наружной поверхности оболочек расчетной температуре 351 °С в борно-литиевом (до 10 ppm Li) водно-химическом режиме с объемным паросодержанием до 2,0 % и длительностью 907 эффективных суток. Максимальное выгорание топлива в экспериментальных твэлах составило ~ 60 МВт·сут/кгU.

2.3. Методика проведения автоклавных испытаний

Проведение длительных коррозионных испытаний в автоклавах выполняли по аттестованной методике.

Автоклав, изготовленный из коррозионностойкой стали, снабжен трубопроводами высокого давления, стравливаемым вентилем и предохранительной мембраной. Подвеска для образцов также изготовлена из коррозионностойкой стали. Объем автоклава для испытаний в деаэрированной воде составляет 1,8 дм^3. Температура проведения автоклавных испытаний до 370 °С, а давление до 40 МПа. Печь для нагрева автоклава имеет мощность 3 кВт.

Для регулирования температуры в печи используется аттестованная хромель-алюмелевая термопара. Электронный регулятор напряжения типа «Минетерм» обеспечивает поддержание температуры в автоклаве с точностью до 1 °С. Давление в автоклаве регулируется стрелочным манометром МП-4У. При испытаниях в воде предел манометра составляет от 0 до 40 МПа.

В качестве образцов для автоклавных испытаний использовали патрубки от оболочек твэлов. Площадь поверхности образца должны быть не менее 0,1 $дм^2$.

Перед проведением коррозионных испытаний необходимо подготовить поверхность образцов. Это достигается путем поочередного выполнения следующих операций:

- кипячение образцов в дистиллированной воде;

- травление в растворе состава: 30% H_2O + 30% H_2SO_4 + 30% HNO_3 + 10% HF. Съем металла с поверхности образцов должен надежно гарантировать устранение последствий механической обработки изделий до готового размера и нагартованного слоя на поверхности образца;

- предварительная промывка в холодной проточной воде;

- щелочная обработка при температуре от 60 до 80 °С;

- сушка и оценка состояния подготовленной поверхности. Поверхность подготовленных образцов должна быть светлой и блестящей;

- кипячение образцов в дистиллированной воде;

- сушка и обезжиривание поверхности образцов.

Перед загрузкой предварительно подготовленных образцов в автоклав, проводится их взвешивание. Кроме того, внутренняя поверхность самого автоклава, должна быть промыта дистиллированной водой и протерта тканью. Приспособления для крепления образцов в рабочей зоне автоклава (подвеска, крепления, зажимы) должны быть проверены на отсутствие на их поверхности следов коррозии, промыты в дистиллированной воде и протерты тканью, смоченной этиловым спиртом.

Подготовленные образцы для испытаний крепятся на подвеске проволокой из нержавеющих материалов. Образцы на подвеске должны быть расположены таким образом, чтобы при загрузке в автоклав они находились в рабочей зоне и не соприкасались друг с другом и поверхностью автоклава. При проведении испытаний с определением удельных привесов на подвеску вместе с опытными образцами крепят контрольные образцы привеса (КО) в количестве не менее трех штук (рисунок 2.4).

При достижении температуры 150 °С проводится дегазация автоклава в течение 10 минут. По мере повышения температуры и давления, отмечается время выхода автоклава на заданный режим. Отсчет времени автоклавирования образцов при заданном режиме испытаний проводят с момента времени выхода на режим. После выдержки автоклава при заданном режиме в

течение установленного времени отключают нагрев печи и фиксируют время отключения. Автоклав открывают после того, как избыточное давление упадет до нулевого значения, а температура не будет превышать 50 °С. После этого, подвеску с образцами достают из автоклава, образцы снимают с подвески, протирают тканью, смоченной в этиловом спирте, укладывают на фильтровальную бумагу или ткань и сушат на воздухе не менее 1 часа.

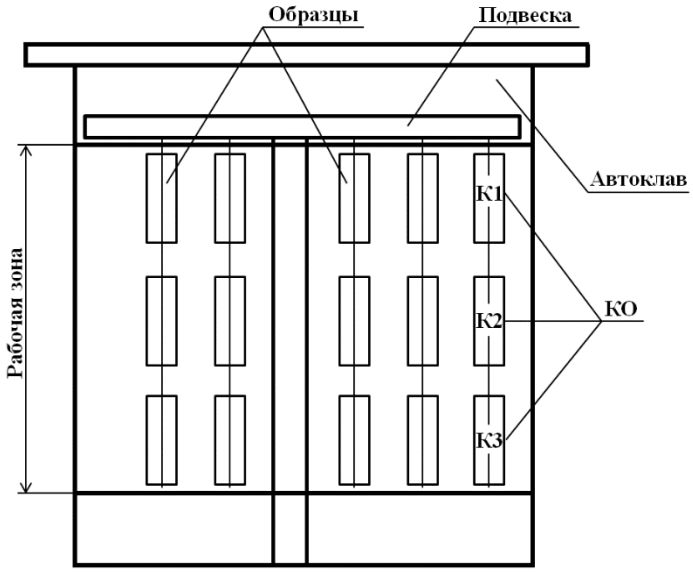


Рис. 2.4. Схема размещения опытных образцов и КО в автоклаве

Автоклавированные образцы взвешивают, и определяют удельный привес ΔР, мг/дм^2 по формуле:

$$\Delta P = (m_2-m_1)/S, \quad (2.1)$$

где m_1 – масса образца до автоклавирования, мг;

m_2 – масса образца после автоклавирования, мг;

S – площадь поверхности образца, дм^2.

2.4. Металлографическая оценка толщины оксидной пленки

Оценка толщины оксидной пленки, образованной на поверхности образца после коррозионных испытаний, проводится в соответствии с аттестованной методикой.

Перед проведением оценки толщины оксидной пленки, необходимо подготовить образец в виде шлифа для металлографического исследования. Подготовка образца оболочечной трубы с оксидной пленкой проводится путем обезжиривания его поверхности, запрессовки в смолу и дальнейшей полировки с поочередным использованием суспензий различной величины.

Принцип измерения толщины оксидной пленки заключается в получении цифровых изображений шлифа поперечного сечения образца трубы из сплавов циркония после коррозионных испытаний при помощи микроскопа Olympus GX-51 и устройства ввода изображений в компьютер. Далее, при помощи прикладной программы Stream Basic,

необходимо провести ручное построение отрезков линий, характеризующих толщину коррозионной пленки и вычислить длины этих отрезков.

Измерения проводятся как минимум на пяти полях зрения, располагающихся на достаточном расстоянии друг от друга (они не должны пересекаться). Измерение толщины оксидной пленки по одному полученному металлографическому изображению необходимо провести не менее чем в пяти различных местах.

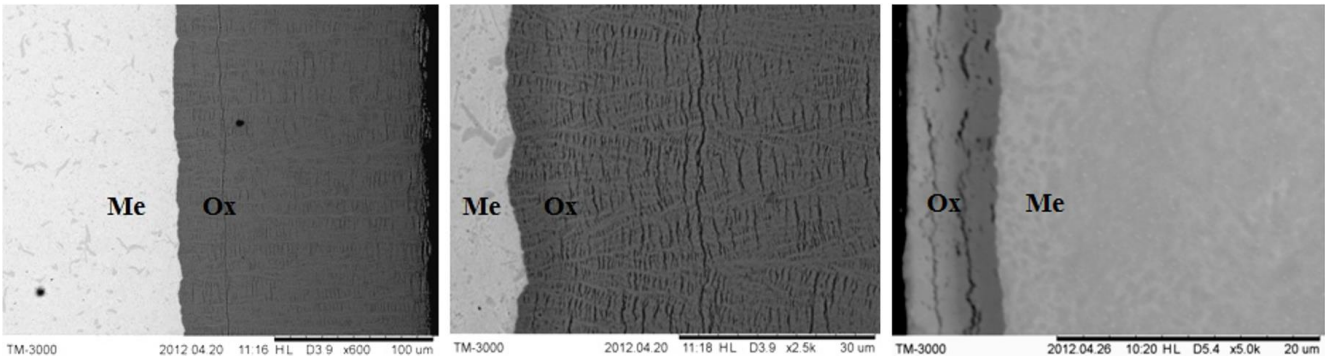
2.5. Применение сканирующей электронной микроскопии для исследования оксидных пленок

Проведение СЭМ исследований окисленных труб, позволяет оценить толщину и морфологию оксидной пленки. Подготовка образцов для СЭМ исследований проводится путем запрессовки труб с оксидной пленкой в смолу, дальнейшего шлифования, полирования и подтравливания в реактиве состава 45% H_2O + 45% HNO_3 + 10% HF. В результате получаются образцы с четко выраженной границей «металл-оксид» и наглядной макроструктурой оксидной пленки (рисунок 2.5).

По полученным изображениям можно оценить равномерность толщины оксидной пленки, распределение дефектов (трещин) по толщине оксидной пленки и их соответствие периодической, слоистой структуре оксидной пленки.

Возможность работы в режиме ESEM (режим низкого вакуума) на сканирующем микроскопе TM3000 фирмы HITACHI, дает возможность проводить исследования непроводящих материалов. В результате отпадает необходимость использования специальной проводящей смолы при подготовке образца.

При помощи энергодисперсионного микроанализатора SwiftED3000 фирмы OXFORD можно проводить измерения химического состава оксидной пленки и матрицы, а также получать качественные спектры распределения химических элементов вдоль заданной линии (linescan).



а) б) в)

Рис. 2.5. Пример СЭМ изображения оксидных пленок толщиной 135 мкм (а, б) и 6 мкм (в)

2.6. Определения толщины оксидной пленки по высоте твэла после эксплуатации в реакторе

Толщина оксидной плёнки на наружной поверхности оболочек твэлов после эксплуатации в реакторе измеряется вихретоковым (ВТ) методом с использованием накладного датчика по аттестованной методике. Толщина оксидной пленки измеряется по всей длине оболочек твэлов. Исследования проводятся на приборе «Fisherscop» с накладным ВТ-датчиком. Расстояние от катушки вихретокового преобразователя до металлической основы оболочки автоматически пересчитывается в значение толщины оксидной пленки (рисунок 2.3).

Распределение толщины пленки как по длине твэла, так и по азимуту, неравномерно. Об этом свидетельствуют разные значения толщины, измеренные на одной и той же координате в двух противоположных азимутальных направлениях. Неравномерность в распределении толщины оксидной пленки по длине твэла проявляется также в ее уменьшении в месте расположения дистанционирующих решеток.

Помимо проведения ВТ исследований, толщина оксидной пленки на отработавших в реакторе оболочках твэлов оценивается также и металлографическим методом.

2.7. Выводы по главе 2

1. В качестве материалов для исследования структурно-фазового состояния оксидных пленок использованы оболочки твэлов из промышленных сплавов типа Э110 и Э635, а также их модификации после проведения длительных автоклавных испытаний, промышленной эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000 и коррозионных испытаний в условиях облучения Халден-реактора.

2. Для научной обоснованности, достоверности и согласованности результатов систематических исследований большого количества образцов во внереакторных условиях и после нейтронного облучения применены современные методы получения оксидных пленок при проведении автоклавных испытаний и определения их макрохарактеристик, в том числе: оптическая металлография и сканирующая электронная микроскопия.

3. Методика подготовки образцов оксидных пленок и методика электронно-микроскопического исследования

3.1. Методика приготовления образцов продольного сечения необлученных оксидных пленок

Для проведения трансмиссионных электронно-микроскопических исследований необходимо подготовить образец из оксидной пленки, прозрачный для электронов. Не менее важное требование к образцу – возможность осуществления различных манипуляций, не повреждая его. Таким образом, готовый для исследований образец должен иметь отверстие в центре, область вокруг которого прозрачна для электронов, и достаточно толстые края.

Образцы из оксидных пленок для ТЭМ исследований, были приготовлены из вырезанных сегментов окисленных труб, которые в дальнейшем утоняли с внутренней стороны.

На первом этапе подготовки образцов для ТЭМ исследований проводилось механическое вырезание заготовок в виде сегментов окисленной трубы размером не менее чем 4×4 мм. Вырезание осуществляли на станке MiniTom фирмы Struers или вручную, при помощи ножовки.

После этого производили механическое шлифование и полирование внутренней поверхности исходных образцов с использованием абразивных материалов, до появления гладкой поверхности металла (на внешней поверхности сегмента трубы оксидная пленка сохраняется). После этого сегмент трубы подвергали химическому травлению в реактиве состава 30% H_2SO_4 + 30% HNO_3 + 30% H_2O + 10% HF до минимально возможной толщины ~ (100 – 200) мкм, сохраняя поперечные размеры заготовки (рисунок 3.1). Для этого на торцевые грани отшлифованного сегмента наносили защитный слой лака, предотвращающий их растравливание и соответствующее уменьшение линейных размеров образца.

Рис. 3.1. Вырезание, механическое шлифование, полирование и травление сегментов труб до появления гладкой поверхности металла

На второй стадии в предварительно подготовленном образце необходимо было создать область оксидной пленки свободной от металла. Для этого на установке TenuPol-5 фирмы Struers (рисунок 3.2) путем односторонней (со стороны металла) струйной электролитической полировки [80-84] стравливали весь металл (в области диаметром 1,5 мм) до внутренней поверхности оксидной пленки. Образец со стороны оксидной пленки был защищен от попадания электролита прозрачным скотчем, который не мешает срабатыванию фотоэлемента при полном стравливании металла.

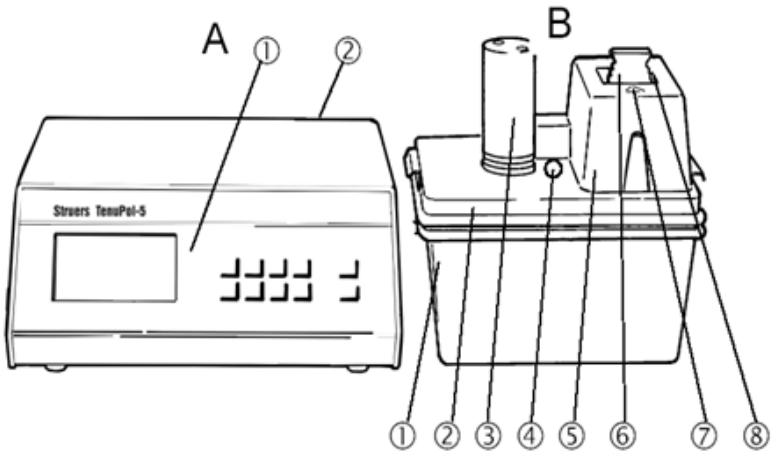


Рис. 3.2. Внешний вид TenuPol-5: А) контрольный блок (блок управления) с панелью управления контрольного блока (1), выключателем электропитания (2); В) полировальный блок: резервуар (1), основная панель (2), помпа.(3), гнездо термометра (4), защитный кожух (5), держатель образцов (6), полировальное гнездо (7), держатель форсунки (8)

Прибор TenuPol-5, оснащенный автономной компьютерной приставкой, позволяет оператору проводить электролитическое утонение, контролируя температуру электролита, напряжение и ток в процессе полировки.

Электролиты, как правило, состоят из трех компонент: поверхностного окислителя, депассиватора, препятствующего образованию оксидной пленки, и связующего материала, обеспечивающего образование толстого вязкого слоя, участвующего в грубой полировке. Конкретный состав электролита определяется материалом образца. При электролитической полировке на поверхности объекта образуется два слоя: относительно вязкий толстый слой, отвечающий за сглаживание макронеровностей, и находящийся под ним слой меньшей толщины, обеспечивающий тонкую полировку, делающую поверхность блестящей. Устойчивость и толщина слоев, определяющие качество поверхности, зависят от приложенного потенциала, состава электролита, его температуры и скорости перемешивания [80, 85].

Требование при полировке состоит в том, чтобы воздействие электролита не было преимущественным на каком-либо элементе структуры, и чтобы растворение не зависело от кристаллографической ориентации образца. Другими словами, не должно происходить

травление. Выполняется ли это требование, можно выяснить, исследуя вольтамперную характеристику. Вид идеальной вольтамперной характеристики представлен на рисунке 3.3.

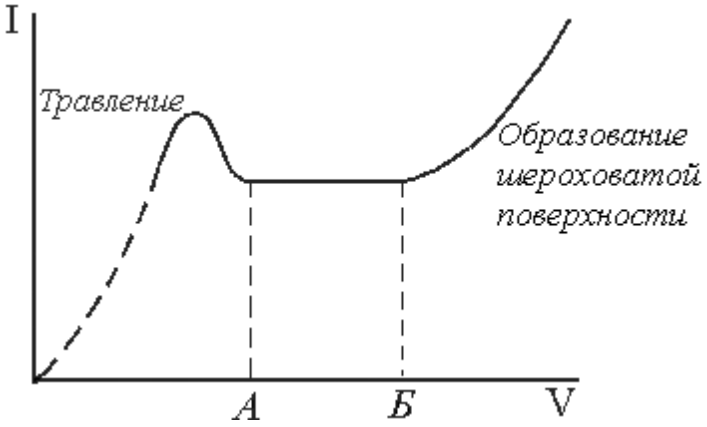


Рис. 3.3. Идеальная вольтамперная характеристика

При значениях потенциала меньших, чем потенциал в точке А, происходит растворение без образования устойчивого поверхностного слоя, что вызывает травление образца. При условиях, соответствующих участку кривой правее точки Б, происходит выделение газов с анода образца, разрушающих полирующие слои. Наиболее подходящими являются условия полировки, соответствующие участку АБ, где происходит полировка, сопровождаемая непрерывным образованием и растворением пассивирующего слоя.

При электрополировке следует учитывать рассеяние энергии, приводящее к повышению температуры и, если возможно, то желательно обеспечить отвод выделяющегося тепла. Охлаждение полезно по нескольким причинам. Во-первых, снижается плотность анодного тока, что делает полировку более медленной, а значит, лучше контролируемой. Во-вторых, при низких температурах сильно возрастает ширина плато, что облегчает выбор условий полировки и контролируемость процесса утонения [80, 86].

Принимая во внимание всё выше сказанное, работы по электролитическому утонению образцов начались с получения вольтамперной характеристики, дающей представление об оптимальных режимах утонения.

Для электролитической полировки использовали электролит состава: 85% CH_3COOH и 15% $HClO_4$. Рабочая температура электролита находилась в пределах от 10 до 15 °С. Значение напряжения в процессе электролитической полировки составляло (10 – 20) В. Режимы электролитической полировки выбирали с малым давлением струи электролита на образец, чтобы не повредить оксидную пленку при стравливании металла (рисунок 3.4). Для относительно высокого давления струи электролита на образец выбирали ручной режим полировки. Экспериментально определив скорость утонения материала и, измерив толщину образца, останавливали процесс электролитической полировки, не повреждая тем самым

оксидную пленку. Для ускорения электролитической полировки был использован режим «двойной струи» с ниспадающим давлением электролита после заданного времени.

После появления внутренней поверхности оксидной пленки (после стравливания металла) происходит срабатывание фотоэлемента, прекращающее процесс электролитической полировки. В результате в образце образуется лунка с оксидной пленкой, свободной от металла.

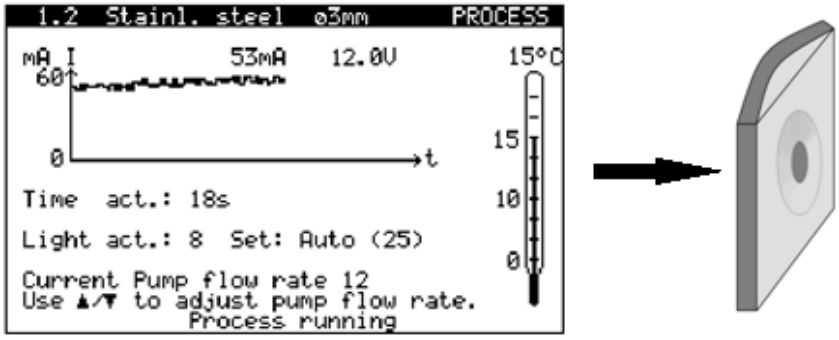


Рис. 3.4. Отображение процесса протекания утонения фольги

В некоторых случаях образовавшаяся область оксидной пленки свободная от металлической основы является небольшой. Для увеличения размера этой области применяется кратковременное химическое травление образца в реактиве состава: 30% H_2SO_4 + 30% HNO_3 + 30% H_2O + 10% HF, с дальнейшим промыванием в чистой воде. После каждой серии травления проводили визуальный осмотр образца. При достижении необходимого размера области оксидной пленки свободной от металлической основы промывали образец в этиловом спирте и высушивали для дальнейшей подготовки к ТЭМ исследованию.

На заключительной стадии подготовки образца оксидной пленки для ТЭМ исследований, проводили ионное утонение в установке Ion Mill 1010 фирмы Fischione с использованием ионов Ar^+. Если инертный газ (например, Ar или Ar^+) используется для травления, то распыление является результатом передачи импульса между падающим ионом и поверхностью образца. Если используется газ, вступающий в химическую реакцию с материалом образца, то распыление увеличивается [86–90]. Скорость ионного травления в значительной степени зависит от угла между образцом и источником ионов (рисунок 3.5). Оптимальный угол падения не должен превышать 10°. Как следует из рисунка 3.5, при таких значениях скорость распыления не самая высокая. Однако, чем круче угол падения, тем больше глубина проникновения ионов, и тем больше возникающая шероховатость и число привносимых радиационных дефектов. Кроме того, большие углы падения могут приводить к селективному (композиционному) распылению и, соответственно, к селективному утонению [91].

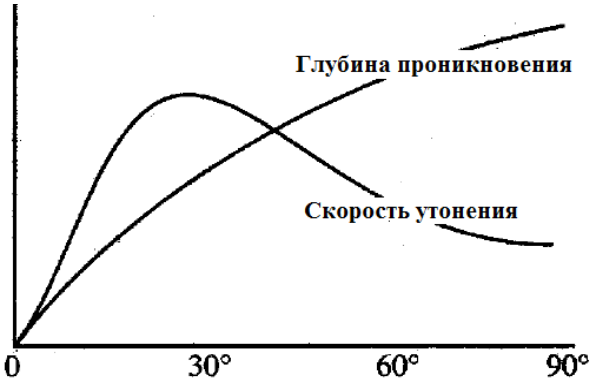


Рис. 3.5. Зависимость глубины проникновения и скорости утонения от угла падения

Система ионного травления модели 1010 является полностью программируемой, которая включает в себя следующие характеристики: два независимо регулируемых источника ионов с разрядом полого анода (HAD), позволяющих быстро протравливать или более последовательно полировать образец; автоматическое управление газовыделением; безмасляную вакуумную систему; возможность регулирования угла травления от 0 до 45°; возможность вращения или наклона образца при утонении; дополнительный предметный столик, охлаждаемый жидким азотом; дополнительную функцию автоматического прекращения процесса [92]. Источники ионов с разрядом полого анода (HAD) (рисунок 3.6) работают в диапазоне напряжения экстрактора, выбираемом пользователем (от 0,5 кВ до 6 кВ) и силы тока (от 3 мА до 8 мА), способные производить ток ионного луча до 400 мкА. При грубом приближении переменное напряжение изменяет среднее значение ионной мощности, в то время как переменный ток изменяет ионный поток. Они изготовлены из алюминия, латуни, полимеров и нержавеющей стали.

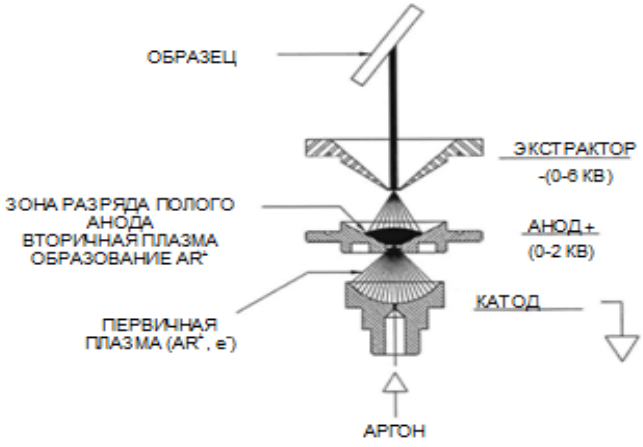


Рис. 3.6. Источник иона с разрядом полого анода (HAD)

В процессе ионного утонения образцов оксидных пленок ускоряющее напряжение, подаваемое на каждую из двух пушек, составляло 5 кВ, а сила тока – 6 мА. Угол наклона образца относительно ионных пучков (угол скольжения) был не более 10°.

Меняя режимы ионного утонения (одностороннее или двустороннее, время ионного утонения каждой стороны, ускоряющее напряжение и сила тока экстрактора, угол бомбардировки, вращение образца или его колебания), можно получить образец оксидной пленки для ТЭМ исследований в любом заданном сечении, параллельном плоскости раздела «металл–оксид» (рисунок 3.7).

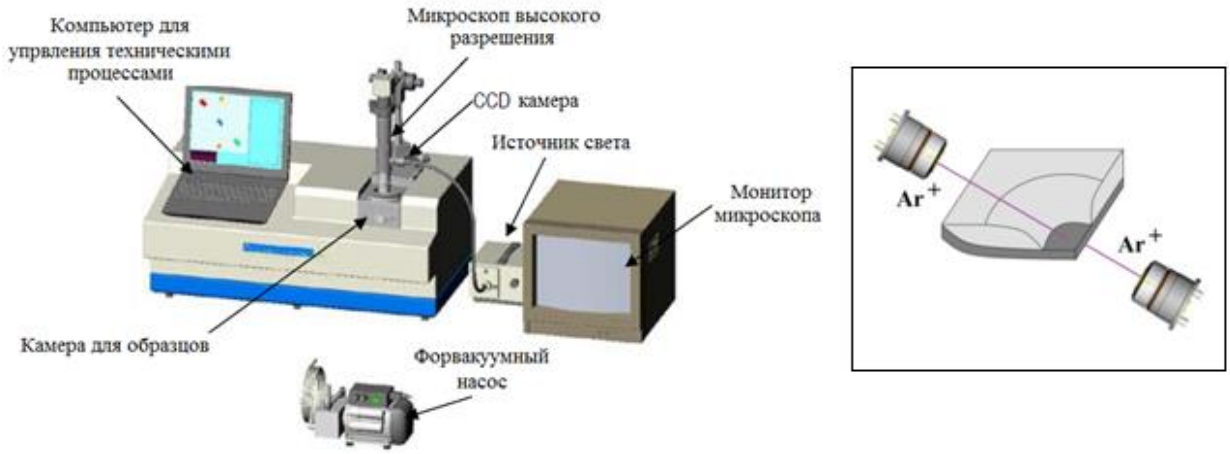
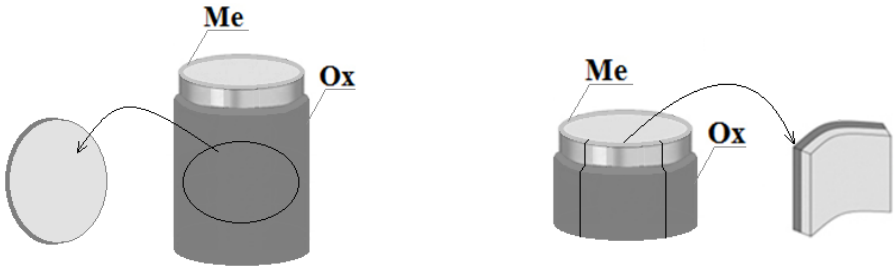


Рис. 3.7. Система ионного утонения предварительно подготовленной оксидной пленки

3.2. Методика приготовления образцов продольного сечения облученных оксидных пленок

Для приготовления образцов для ТЭМ исследований из облученных оксидных пленок, образованных на поверхности отработавших оболочек твэлов, вырезают диски диаметром 3 мм в защитных камерах, при помощи полого сверла (рисунок 3.8а). Если в качестве образца используется отрезанное от оболочки твэла кольцо высотой от 3 до 5 мм, то образец можно готовить из вырезанного вручную в защитной камере сегмента этого кольца (рисунок 3.8б).



а) б)

Рис. 3.8. Вырезание в защитной камере дисков диаметром 3 мм из оболочек твэлов (а) и вырезание сегментов из кольцевых образцов (б)

После вырезки соответствующего образца, первым этапом его подготовки было механическое шлифование и полирование в защитном боксе внутренней поверхности на наждачной бумаге, с постепенным уменьшением величины зерна абразива.

Для обеспечения отсутствия прямого контакта оператора с образцом в перчаточном защитном боксе, используется специальный металлический держатель для механического шлифования со штоковой полостью под образец. При прямом контакте держателя и образца происходит нарушение целостности оксидной пленки, вплоть до ее полного истирания. Для предотвращения этого явления на торцевую поверхность штока наносится слой фторопласта, при контакте с которым оксидная пленка не царапается и не истирается.

После окончания процесса шлифования получается гладкая поверхность металлической основы, на внешней стороне которой сохраняется целая оксидная пленка. Толщина образца на этой стадии не должна превышать (300 – 350) мкм.

После этого, как и для необлученного образца, применялась односторонняя (со стороны металла), струйная электролитическая полировка на установке TenuPol-5 фирмы Struers (рисунок 3.2). Установка располагается в перчаточном защитном боксе. Для электролитической полировки использовали электролит состава: 95% этилового спирта (C_2H_5OH) и 5% хлорной кислоты ($HClO_4$). При использовании такого электролита необходимо его охлаждение до низкой температуры во время рабочего процесса. Это было достигнуто путем помещения резервуара с электролитом в емкость с жидким азотом. В результате рабочая температура электролита находилась в пределах от -25 до -18 °С. Значение напряжения в процессе электролитической полировки составляло (25 – 30) В, при этом значение силы тока находилось на уровне 25 мА. После срабатывания фотоэлемента, образуется лунка в металле со свободной внутренней поверхностью оксидной пленки.

Конечной стадией подготовки образца для ТЭМ исследований из облученной оксидной пленки является ионное утонение предварительно подготовленной области в установке Ion Mill 1050 фирмы Fischione с использованием ионов Ar^+ (Рисунок 3.9).

Рис. 3.9. Система ионного травления Ion Mill 1050

Система ионного травления Ion Mill 1050 является полностью программируемой, которая включает следующие характеристики: два независимо регулируемых, точно сфокусированных источника ионов; широкий диапазон задаваемых напряжений от 0,1 до 6 кВ который позволяет быстро протравливать или более последовательно полировать образец; автоматическое управление газовыделением; безмасляную вакуумную систему; возможность варьирования угла травления от 0 до 10°; возможность вращения или качания образца; дополнительный предметный столик, охлаждаемый жидким азотом; дополнительную функцию автоматического прекращения процесса [93]. Выбор одного или двух источников ионов позволяет протравливать образец с одной или с обеих сторон.

В результате того, что все образцы находятся в облученном состоянии, необходимо защитить внутреннюю поверхность камеры системы ионного травления от распыляемого активного материала. Это было достигнуто путем изготовления специального алюминиевого стаканчика (рисунок 3.10), который одевается поверх держателя с образцом, не давая тем самым распыленному материалу осаждаться на внутренние стенки камеры. Практически весь распыленный активный материал осаждается на внутренней поверхности алюминиевого стаканчика.

В процессе ионного утонения оксидной пленки ускоряющее напряжение, подаваемое на каждую из двух пушек, составляло 5 кВ. Ионные пушки были наклонены относительно образца на угол 10°. Скорость вращения образца составляла 3 об/мин. Как и для необлученного образца, меняя режимы ионного травления, можно получить образец оксидной пленки для ТЭМ исследований в любом заданном сечении, параллельном плоскости раздела «металл–оксид».

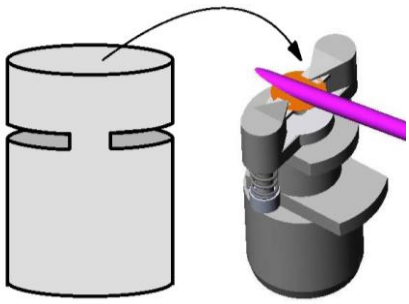


Рис. 3.10. Защитный стаканчик и держатель для образцов в системе ионного травления

После завершения процесса ионного утонения, внутренняя поверхность защитного алюминиевого стаканчика и держатель были загрязнены распыленным активным материалом образца. При прямом контакте ватной палочки с загрязненными поверхностями оказалось, что загрязнение является не снимаемым. Таким образом, после нескольких подготовленных образцов, необходимо утилизировать загрязненные защитный стаканчик и держатель, а также изготовить новые, чистые.

3.3. Методика приготовления образцов поперечного сечения облученных и необлученных оксидных пленок

Для приготовления поперечного сечения образцов из оксидных пленок для ТЭМ исследований, необходимо предварительно вырезанные сегменты трубы с оксидной пленкой поместить в трубную заготовку (в случае облученных образцов, все операции проводятся в защитных камерах и перчаточных защитных боксах) [30, 86]. В качестве трубной заготовки использовали циркониевую трубку с внешним диаметром 4,5 мм и внутренним диаметром 3,5 мм. Для того чтобы сегменты надежно и прочно держались внутри трубной заготовки, необходимо все полости заполнить эпоксидным клеем, который обладает высокой прочностью и электропроводностью, а также высоким сопротивлением разрушению под воздействием электронного пучка (рисунок 3.11).

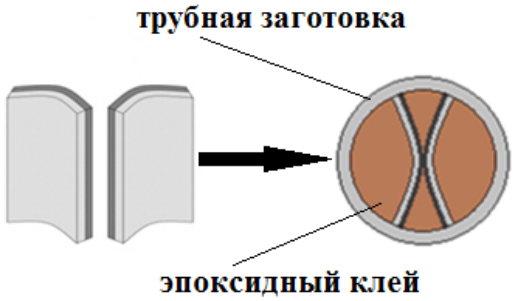


Рис. 3.11. Помещение сегментов трубы с оксидной пленкой в трубную заготовку

Для приготовления эпоксидного клея использовали специальную эпоксидную смолу и затвердитель G1 Epoxy, фирмы Gatan, предназначенные для подготовки поперечного сечения образцов для ТЭМ и СЭМ исследований. На десять частей эпоксидной смолы добавляли одну часть затвердителя. После тщательного перемешивания заливали, полученный эпоксидный клей, в трубную заготовку, с находящимися внутри сегментами окисленной трубы. Затвердевание эпоксидного клея протекает при повышенной температуре (чем выше температура, тем выше скорость затвердевания). Поэтому трубную заготовку с эпоксидным клеем помещали на разогретую до температуры (100 – 120) °С плитку, в специальном контейнере, плотно закрывающем нижнюю часть трубки. Это предотвращает вытекание эпоксидного клея из трубной заготовки. При такой температуре процесс затвердевания длится (2 – 3) минуты.

После полного затвердевания эпоксидного клея нарезали трубку на диски толщиной порядка (300 – 500) мкм на станке MiniTom фирмы Struers. Затем, в случае необлученного материала, эти диски утоняли вручную, механически, до толщины порядка 100 мкм, путем шлифования и полирования на абразивной бумаге различной зернистости, постепенно переходя от крупнозернистой к мелкозернистой. Для облученных образцов использовали специальный держатель для механического шлифования со штоковой полостью для образца.

Для получения области необходимого размера, прозрачной для электронов и сохранения достаточной прочности образцов (перед ионным травлением) применяли механическое утонение дисков на установке для шлифования лунок (димплер) Model 200 Dimpling Grinder фирмы Fischione (рисунок 3.12). В случае с облученным образцом, установка располагается в перчаточном, защитном боксе.

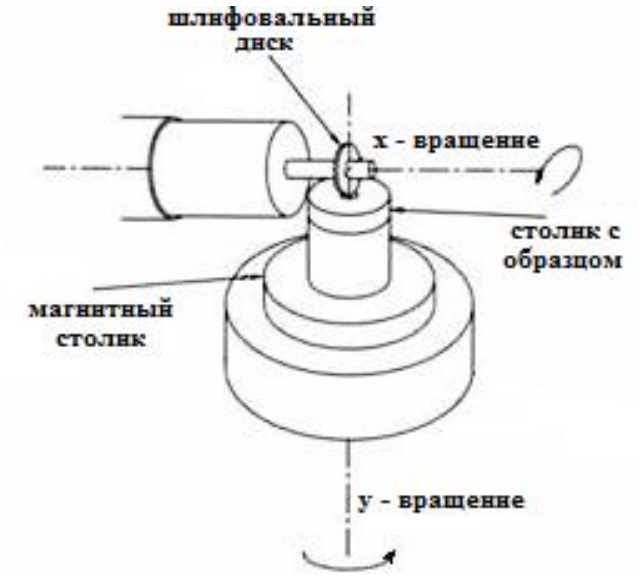


Рис. 3.12. Схема процесса шлифования лунки

Процесс шлифования, включающий вращение образца вокруг перпендикулярной к нему оси, и одновременное вращение находящегося в контакте с образцом шлифовального круга, вокруг перпендикулярной к кругу оси, обеспечивает уменьшение толщины образца в его центре до нескольких микрометров. При этом периферия образца сохраняется относительно жёсткой, что сильно облегчает работу с образцом.

Образец закрепляется на специально сконструированной подложке, состоящей из двух частей, которая удерживается магнитом на столике. Закрепление образца на подложке осуществляется путем приклеивания его на желатин, который легко растворяется в горячей воде. Таким образом, отделение образца от подложки, не приводит к повреждению образца.

Процесс шлифования можно проводить в одном из двух режимов: режим шлифования на определенную глубину, либо режим шлифования по времени.

В используемом димплере хорошо контролируется нагрузка, и толщина удаленного материала (т.е. глубина лунки). Обычно в результате сформированной лунки центральная область имеет толщину порядка 10 мкм, хотя точности прибора достаточно, чтобы делать ее менее 1 мкм, т.е. практически прозрачную для ТЭМ исследований.

Шлифовка производится при помощи специальных шлифовальных порошков и паст. Если необходимо снять большое количество материала, можно использовать пасту с зернистостью (6 – 9) мкм. Минусом является то, что большие зёрна могут царапать поверхность образца. В

некоторых случаях, может оказаться выигрышным начинать с более мелкой пасты (3 – 6) мкм, и шлифовать на ней до толщины образца (20 – 40) мкм, а затем использовать финишную пасту (0,5 – 1) мкм.

Следует иметь в виду, что механическая шлифовка при утонении образцов оставляет поверхность поврежденной. Глубину поврежденного слоя грубо можно оценить как трехкратный размер зерна шлифовального порошка или пасты (абразива). Так что абразив размером 1 мкм создает повреждений слой глубиной 3 мкм. Поэтому механическую шлифовку и полировку нужно проводить, последовательно уменьшая размер зерна так, чтобы, во-первых, удалять слой, поврежденный предыдущим абразивом, и, во-вторых, так, чтобы финишная толщина образца была, по крайней мере, в 2 раза толще, чем размер зерна последнего абразива [91, 94].

На последнем этапе подготовки образец подвергается ионному травлению в установке Ion Mill 1010 (Ion Mill 1050 для облученных образцов) фирмы Fischione с использованием ионов Ar. Так как образец предварительно сошлифован до очень малой толщины, близкой к прозрачной для ТЭМ исследований, то при ионном травлении необходимо убрать только относительно малый слой материала. Это сводит к минимуму возникающие неоднородности по толщине образца.

3.4. Проведение ТЭМ исследований оксидных пленок

Трансмиссионная электронная микроскопия – одна из самых мощных методик исследования микроструктуры материалов, позволяющая получать аналитическую информацию о составе и кристаллографии материалов на площадях от нескольких микрометров до десятых долей нанометра.

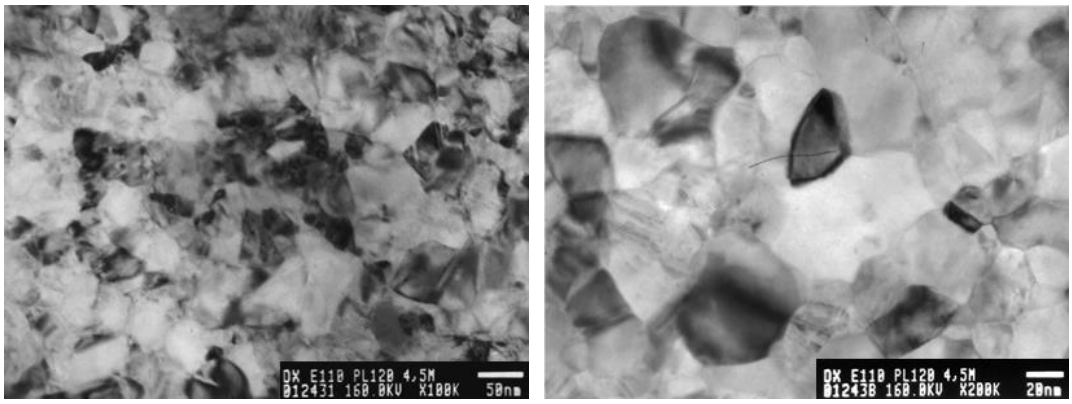
Воздействие облучения на материал проявляется, в первую очередь, в перераспределении легирующих элементов вследствие накопления радиационных повреждений и протеканию радиационно-индуцированных диффузионных процессов, вызывающих распад твердых растворов, фазовые превращения, выделение мелких радиационно-индуцированных фаз и образование дислокаций различного типа. Все эти радиационно-индуцированные изменения требуют тщательного анализа для проверки различных моделей протекания процессов под облучением и прогнозирования деградации свойств [95].

ТЭМ исследование было направлено на изучение микроструктуры, фазового и химического составов, кристаллической структуры и морфологии оксидных пленок и выделений частиц второй фазы, с определением параметров решетки, во внереакторных и послереакторных условиях.

Исследования проводились на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2000FXII фирмы JEOL при ускоряющем напряжении 160 кВ. Микроскоп JEM-2000FXII снабжен гониометром бокового типа и держателями для быстрой смены образцов (EM-SQH) с углом наклона до ±45° и позволяющим производить вращение образцов на углы до ±180° при одновременном наклоне гониометра на углы до ± 45° (EM-SRH10).

Для определения структурно-фазовых параметров (фазового состояния оксидной пленки, идентификация выделений, структурное состояние выделений и т.д.) применяли методы электронной микродифракции с выделенной области (SAD), микромикродифракции ((K-M) patterns) и анализ изменения контраста выделений при наклоне образца.

Ввиду мелкозернистого строения оксидной пленки, исследования проводились при высоком разрешении и высоких увеличениях микроскопа – от ×100000 до ×500000 крат. Пример структуры оксидной пленки, полученной трансмиссионным методом, представлен на рисунке 3.13.



а) б)

Рис. 3.13. Микроструктура оксидной пленки ZrO_2 при увеличении ×100000 (а) и ×200000 (б)

При ТЭМ исследовании мы наблюдаем проекцию просвечиваемого электронами участка образца толщиной (50 – 150) нм, содержащего частицы, границы зерен, поверхностные дефекты и т. д [96, 97]. Полученные результаты дают представление о морфологии зеренной структуры оксидной пленки, о кристаллической структуре и параметрах решетки оксидной пленки, о распределении и морфологии выделений частиц второй фазы в оксидной пленке. Перед началом процесса исследования проводится полная юстировка электронного микроскопа в соответствии с операционной инструкцией [98].

Выявление типичных участков микроструктуры оксидной пленки осуществляется путем просмотра всей поверхности образца, с последующей регистрацией выбранных участков. На изображениях автоматически указывается краткая информация – номер негатива, увеличение и масштабная линейка (маркер), ускоряющее напряжение микроскопа, и введенная вручную краткая информация об образце.

3.5. Рентгеноспектральный микроанализ

Анализ химического состава матрицы или частиц второй фазы в материалах дает важную информацию о его свойствах и, таким образом, является неотъемлемой частью оценки микроструктуры материала или микроструктурных изменений, происходящих в материале. Анализ химического состава представляет собой как качественную (идентификация элементов), так и количественную оценку (количество элементов в анализируемой области в атомных или весовых процентах). Можно определить и распределение отдельных элементов в анализируемой области (картирование).

Для определения элементного состава оксидной пленки и выделений вторых фаз использовали метод энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (РМА) на анализаторе EDAX Genesis XM2 60, которым оснащен трансмиссионный электронный микроскоп.

Метод РМА основывается на принципе анализа рентгеновского излучения, возникшего при взаимодействии анализируемого атома с электроном, ускоренным напряжением. Вследствие взаимодействия происходит выбивание электрона из электронной оболочки анализируемого атома, а освободившееся место впоследствии занимает другой электрон с более высокого энергетического уровня. Разность энергии между первоначальным энергетическим уровнем и вновь занятым энергетическим уровнем излучается в форме кванта характеристического рентгеновского излучения.

Перед началом проведения микроанализа проводится калибровка энергодисперсионного (ED) детектора по K и L линиям Zr. Количественный анализ проводили по программам ZAF, MThin, RTS/FLS. Из-за невысокой разрешающей способности анализатора (133 эВ), идентификацию элементов проводили по K линиям железа, олова, кислорода и по L линиям циркония и ниобия. Элементный анализ проводится в соответствии с операционной инструкцией [99].

РМА анализ облученных образцов показывает, что из-за наведенной активности появляется паразитный спектр с пиками в районе К-линий Nb и Zr. При количественной обработке спектра с активного образца основная ошибка в определении концентрации элементов будет для Nb, так как площадь этого пика от характеристического рентгеновского излучения Nb сравнима с площадью пика от наведенной активности в районе К-линии Nb. Для определения количества Nb, без учета наведенной активности, проводится набор спектра в условиях отсутствия взаимодействия электронного пучка с материалом образца, то есть спектр набирается с отверстия в образце. При вычитании этого результата от результатов основного спектра, получаем содержание Nb в образце.

Анализ площади при низких увеличениях позволяет получить данные о составе оксидной пленки. Проведение анализа в точке, с использованием минимального размера электронного зонда ~ 10 нм, дает возможность определить состав матрицы и выделений вторых фаз, присутствующих в оксидной пленке. Благодаря анализу при ТЭМ исследовании образца, можно добиться высокого пространственного разрешения, благодаря чему можно определить состав достаточно тонких выделений. Чем тоньше исследуемый образец, тем лучшего пространственного разрешения можно добиться. Однако недостатком тонких образцов является более низкая интенсивность сигнала и следующее из этого меньшее отделение сигнала от шума по сравнению с массивными образцами. В результате на тонком образце невозможно определить очень низкую концентрацию отдельных элементов, как в случае с массивными образцами [95-97].

При повторяемых много раз анализах было обнаружено, что ошибка измерения находится в пределах 3σ, где σ – среднее квадратичное отклонение установления концентрации химического элемента (масс. %). Параметр σ всегда автоматически учитывается анализатором и приводится в каждом анализе для всех анализируемых элементов.

3.6. Методика обработки результатов

Обработку результатов электронно-микроскопических исследований проводили по стандартным методикам [80-83, 85, 96, 97].

Определение среднего размера зерен. Размер зерен определяли по методу секущих, подсчитывая количество пересечений границ зерен с линиями секущих на определенной длине. Секущие проводили взаимно перпендикулярно основным направлениям ориентировки зерен.

Определение концентрации пор в оксидной пленке. Концентрацию микро- и нанопор в различных участках оксидной пленке по ее толщине определяли путем прямого подсчета их количества на микроизображениях, снятых при увеличениях (×100000 – ×200000) крат. Количественный расчет проводили по формуле:

$$\rho = \frac{N \cdot M^2}{S \cdot t} \text{ (м}^{-3}\text{)}, \qquad (3.1)$$

где N – количество пор в исследуемом участке;

S – площадь изображения, м^2 (например, 5 см × 8 см = $5\times10^{-2} \times 8\times10^{-2}$ м^2);

M – увеличение на изображении (например, 100×10^3);

t – толщина исследуемого образца, м (например, 1500 Å = 150×10^{-9} м = $1{,}5\times10^{-7}$ м).

Например, подсчет микропор в оксидной пленке, образованной на поверхности оболочки твэла из сплава Э635, на расстоянии 1 мкм от границы раздела «металл-оксид», показывает, что

их концентрация будет равна $0{,}4\times10^{20}$ м$^{-3}$. Погрешность в определении концентрации микропор с учетом ошибки в измерении толщины исследуемого образца достигает 20%.

Определение толщины исследуемого образца. Методом, позволяющим получить наиболее точное значение толщины исследуемого участка образца, является метод дифракции электронов в сходящемся пучке (CBED), основанный на измерении положений минимумов интенсивностей в дифрагированных пучках электронов [82]. В этом случае дифракционное пятно размывается в диск, на котором будет проявляться тонкая структура дифрагированного пучка. Съемку проводят при двухлучевом приближении.

При динамических условиях дифракции и при учете аномального поглощения, что реализуется в относительно толстых кристаллах, толщина образца определяется по формуле:

$$t = \frac{\sqrt{2}d^2}{\lambda}\left[\left(\frac{R_1}{R}\right)^2 - 2\left(\frac{R_2}{R}\right)^2 + \left(\frac{R_3}{R}\right)^2\right]^{-\frac{1}{2}}, \quad (3.2)$$

где t – толщина образца, нм;

d – межплоскостное расстояние, нм;

λ – длина волны электронов, нм;

R_1, R_2, R_3 – расстояния от главного максимума дифрагированного пучка до трех минимумов интенсивности, следующих один за другим;

R – расстояние между прямым и дифрагированным пучком.

Величины R_1, R_2, R_3, R можно измерять в любых удобных единицах, независимо от увеличения микродифракционной картины (рисунок 3.14).

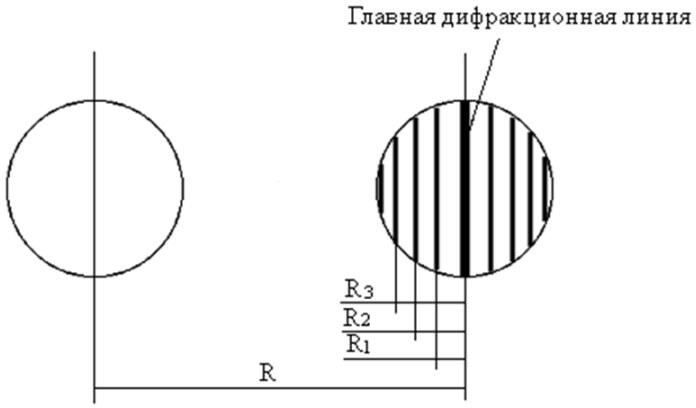


Рис. 3.14. Схематический вид электронограммы при динамических условиях дифракции

В случае кинематического приближения, когда аномальное поглощение отсутствует, что реализуется для тонких участков, толщина образца будет равна:

$$t = \frac{R\cdot d^2}{\Delta R\cdot\lambda}, \quad (3.3)$$

где ΔR – расстояние между двумя соседними минимумами в распределении интенсивности дифрагированного пучка, а остальные обозначения приведены выше.

Точность определения толщины образца зависит, в основном, от точности измерений величин ΔR и R (рисунок 3.15).

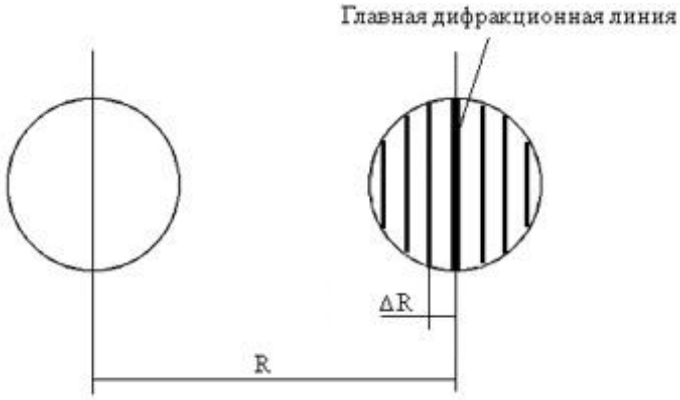


Рис. 3.15. Схематический вид электронограммы при кинематических условиях дифракции

Идентификация фаз. В процессе роста оксидной пленки происходит формирование и трансформация различных фаз. Для идентификации фазового состава оксидной пленки проводят определение типа кристаллической решетки, ее параметров и элементного состава. Одним из методов определения типа решетки и ее параметров является метод дифракции электронов, основанный на получении, расшифровки и индицировании электронограмм [80, 83, 97].

Положение дифракционного рефлекса на электронограмме (для плоскостей с расстоянием d_{hkl}) определяется соотношением:

$$R = \frac{\lambda L}{d_{hkl}}, \tag{3.4}$$

где R – расстояние от центрального пятна;

λ – длина волны электронов;

L – расстояние от образца до экрана или пластинки.

Величину λL обычно используют как дифракционную постоянную микроскопа C. Значение C определяется экспериментально по стандартным образцам.

В случае, когда известно вещество, от которого получается электронограмма, идентификация сводится к тому, чтобы определить индексы каждого узла обратной решетки. В дополнение к калибровочной электронограмме (от стандартного вещества) требуется только таблица соответствующих межплоскостных расстояний d_{hkl}, для сопоставления с расчетными данными.

Для тетрагональной и моноклинной кристаллических систем, межплоскостные расстояния (таблица 3.1) для плоскостей (h k l) выражаются через параметры решеток (a, b, c) и углы между ними (β) следующим образом:

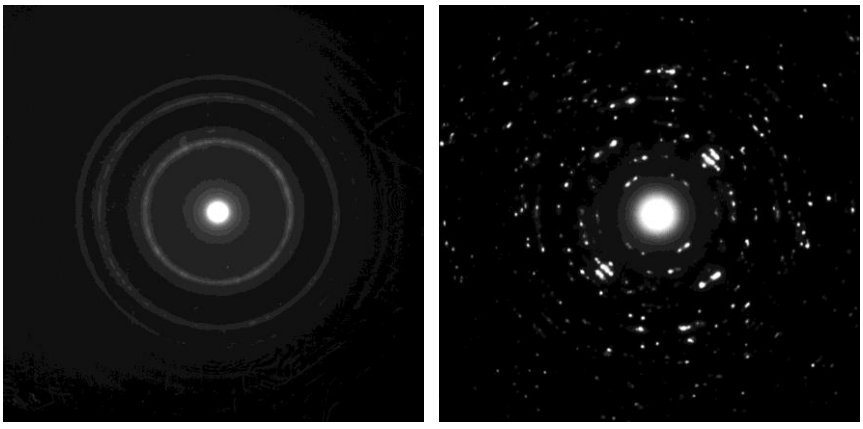
(моноклинная) $$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2}\left(\frac{h^2}{sin^2\beta}\right) + \frac{1}{b^2}k^2 + \frac{1}{c^2}\left(\frac{l^2}{sin^2\beta}\right) - \frac{2hl\,cos\,\beta}{ac\,sin\,\beta}, \quad (3.5)$$

(тетрагональная) $$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2}(h^2 + k^2) + \frac{1}{c^2}l^2, \quad (3.6)$$

Таблица 3.1 – Межплоскостные расстояния для фаз оксида циркония [81, 100]

Фаза оксидной пленки	Индекс hkl	Межплоскостное расстояние, нм
Моноклинная: a = 0,507 нм, b = 0,511 нм, c = 0,527 нм, β = 99,2°	001	0,527
	010	0,511
	100	0,507
	011	0,367
	101	0,365
	110	0,360
	111	0,285
	002	0,263
	020	0,256
	200	0,254
Фаза оксидной пленки	Индекс hkl	Межплоскостное расстояние, нм
Тетрагональная: a = 0,362 нм, c = 0,526 нм.	101	0,298
	002	0,263
	110	0,256
	112	0,183
	200	0,181
	103	0,158
	211	0,155
	202	0,149
	004	0,132
	220	0,128

Электронограммы, соответствующие моноклинной и тетрагональной фазам оксидной пленки, представлены на рисунке 3.16. Тетрагональная составляющая оксидной пленки имеет ультрамелкозернистую структуру, в результате чего, рефлексы на электронограмме образуют систему концентрических колец (рисунок 3.16а).



а) б)

Рис. 3.16. Электронограмма тетрагональной (а) и моноклинной (б) фазы ZrO_2

Для определения состояния выделений частиц второй фазы, находящихся в оксидной пленке, был применен метод микромикродифракционного анализа, а также метод анализа контраста выделений при наклоне образца.

На электронограммах полученных при микромикродифракционном анализе аморфных частиц присутствуют только диффузные кольца, а от частиц, сохранивших свое кристаллическое строение, на электронограмме присутствуют рефлексы (рисунок 3.17).

Метод анализа контраста при наклоне образца заключается в сравнении двух изображений, полученных с одного места, при различных углах наклона гониометра. Кристаллические выделения будут менять свой контраст при наклоне образца, ввиду изменения отражающих плоскостей кристаллической решетки. Аморфные выделения свой контраст не меняют при наклоне образца, из-за отсутствия дальнего порядка в расположении атомов (рисунок 3.18).

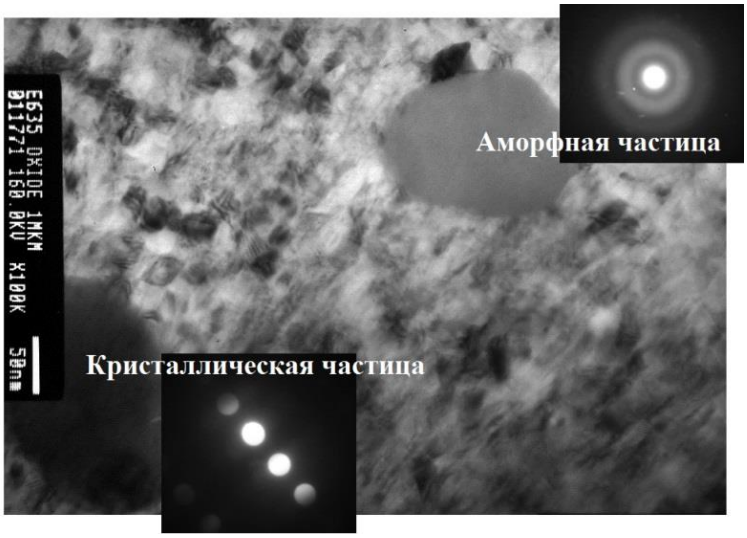
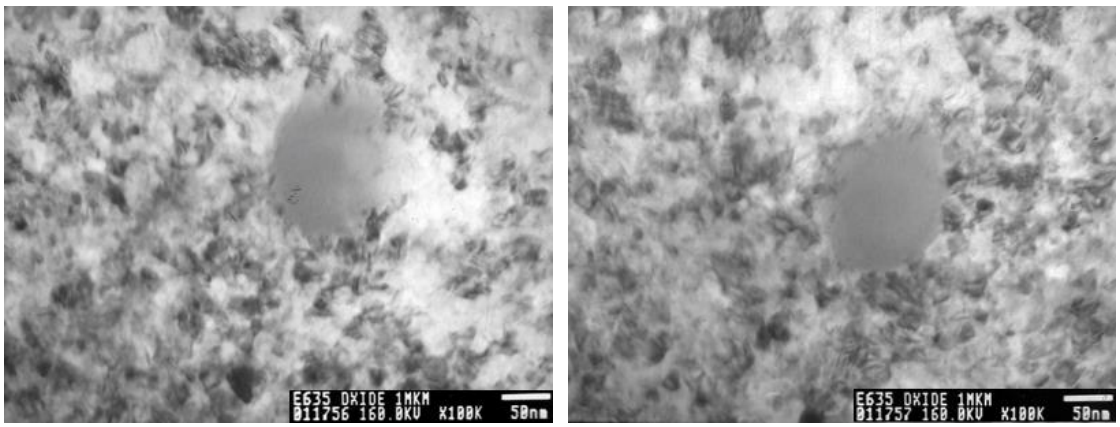


Рис. 3.17. Аморфная и кристаллическая частицы в оксидной пленке и соответствующие им микромикродифракционные картины



а) б)

Рис 3.18. Отсутствие изменения контраста частицы второй фазы при наклоне образца: угол наклона 0° (а) и 10° (б)

3.7. Выводы по главе 3

1. Разработаны и внедрены в практику АО «ВНИИНМ» и АО «ГНЦ НИИАР» методики подготовки образцов оксидных пленок в продольном и поперечном направлениях для проведения ТЭМ исследований, после автоклавных испытаний и эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000.

2. Разработаны и внедрены в практику АО «ВНИИНМ» и АО «ГНЦ НИИАР» аналитические методы исследований структурно-фазового состояния и элементного состава оксидных пленок во внереакторных условиях и после нейтронного облучения: трансмиссионная электронная микроскопия, электронная микродифракция, рентгеноспектральный энергодисперсионный микроанализ.

3. Разработанные методы подготовки и электронно-микроскопического анализа позволяют проводить детальные, послойные исследования морфологии, структурно-фазового состояния и элементного состава оксидных пленок по всей их толщине, начиная от границы раздела «металл-оксид» и заканчивая внешней поверхностью.

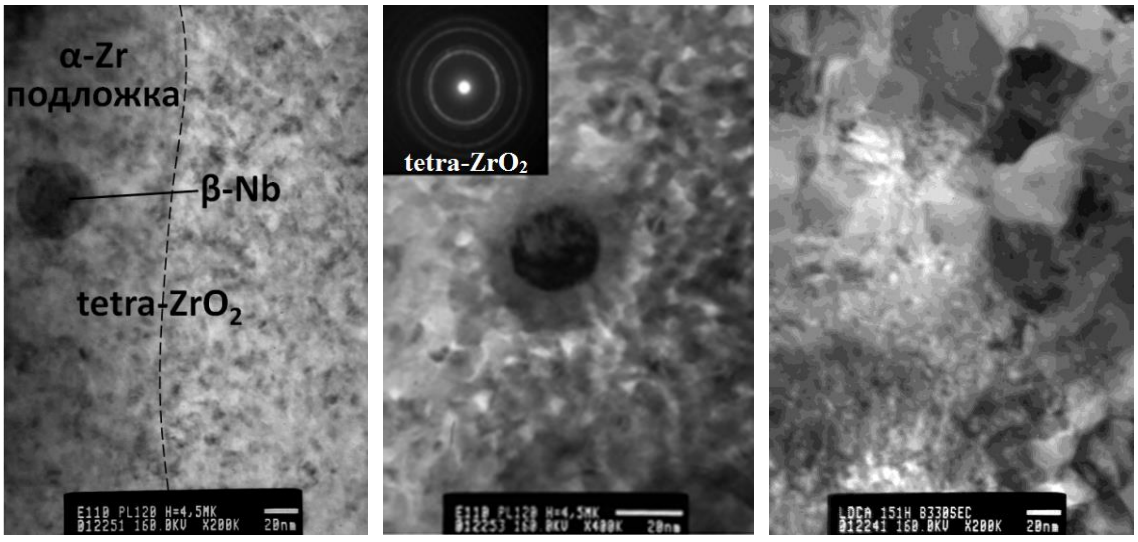
4. Структурно-фазовое состояние оксидных пленок, образованных на поверхности оболочек твэлов из сплавов Э110 и Э635 после автоклавных испытаний

4.1. Структурно-фазовое состояние оксидных пленок, образованных на поверхности оболочек твэлов из сплава Э110

По результатам автоклавных испытаний оболочек твэлов из сплава Э110 в деаэрированной воде при температуре 360 °С и давлении 18,6 МПа в течение 300 и 600 суток, толщина образованных оксидных пленок не превышала 4,5 и 7,5 мкм соответственно. Кинетика окисления при этом, соответствует параболическому закону (рисунок 2.1б).

Проведенное электронно-микроскопическое исследование выявило наличие двух структурных составляющих оксидной пленки вблизи границы раздела «металл-оксид». Одна из них находится в непосредственной близости к поверхности металла и имеет ультрамелкозернистую равноосную структуру. Размер зерна составляет (5 – 10) нм. Микродифракционные исследования структуры показали, что эта составляющая фазы ZrO_2 является тетрагональной и имеет ОЦТ решетку (рисунок 4.1). Параметры решетки тетрагональной фазы ZrO_2 имеют значения: a = 0,36 нм, c = 0,53 нм, c/a = 1,45.

Доля тетрагональной фазы ZrO_2 в оксидной пленке значительно снижается с увеличением расстояния от границы раздела «металл-оксид» к внешней поверхности оксидной пленки. Тетрагональной фазы ZrO_2 практически не наблюдается на расстояниях, превышающих 1 мкм от границы раздела «металл-оксид».

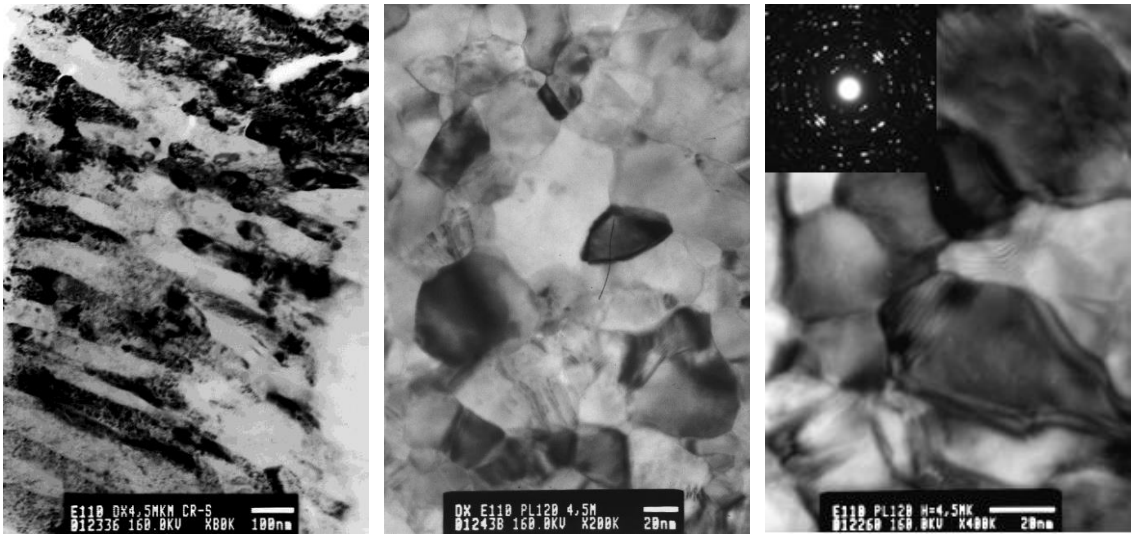


а) б) в)

Рис. 4.1. Микроструктура оксидной пленки вблизи границы раздела «металл-оксид»:
а) α-Zr фаза, на которой расположена тетрагональная фаза ZrO_2; б) выделение частицы β-Nb в тетрагональной фазе ZrO_2; в) переход от тетрагональной к моноклинной фазе ZrO_2

Вторая (основная) структурная составляющая оксидной пленки представляет собой моноклинную модификацию фазы ZrO_2, что подтверждается микродифракционными исследованиями (рисунок 4.2). Анализ и обработка полученных электронограмм показали, что параметры решетки моноклинной модификации фазы ZrO_2 имеют значения: a = 0,51 нм, b = 0,51 нм, c = 0,53 нм, c/a = 1,04.

Морфология зерен моноклинной модификации оксидной пленки имеет столбчатое строение (рисунок 4.2а). Рост этих зерен ориентирован в направлении перпендикулярном границе раздела «металл-оксид» [22, 28-31]. Поперечный размер столбчатых зерен моноклинной модификации оксида циркония составляет порядка (20 – 60) нм, что значительно больше размера зерен тетрагональной фазы. Моноклинная и тетрагональная составляющие фазы ZrO_2 имеют близкие межплоскостные расстояния [22, 27, 81, 101].



а) б) в)

Рис. 4.2. Микроструктура моноклинной фазы ZrO_2: а) продольное сечение столбчатых зерен; б), в) поперечное сечение столбчатых зерен

По мере удаления от границы раздела «металл-оксид» к внешней поверхности оксидной пленки (с увеличением времени окисления) основной структурной составляющей становится ее моноклинная модификация. Тетрагональной составляющей фазы ZrO_2 практически не наблюдается (рисунок 4.3). Присутствие тетрагональной составляющей в различных участках по толщине оксидной пленки, возможно в виде отдельных зерен.

Как отмечается в [22, 28-31, 37-43, 58, 61] мелкие, равноосные зерна тетрагональной фазы ZrO_2, стабилизированные высокими сжимающими напряжениями в оксидной пленке, с увеличением времени окисления приобретают столбчатое строение с трансформированием в моноклинную фазу. Небольшие отклонения от соосности в росте столбчатых зерен моноклинной фазы ZrO_2 приводят к возникновению участков с напряженным состоянием. В этих участках может стабилизироваться тетрагональная фаза оксидной пленки.

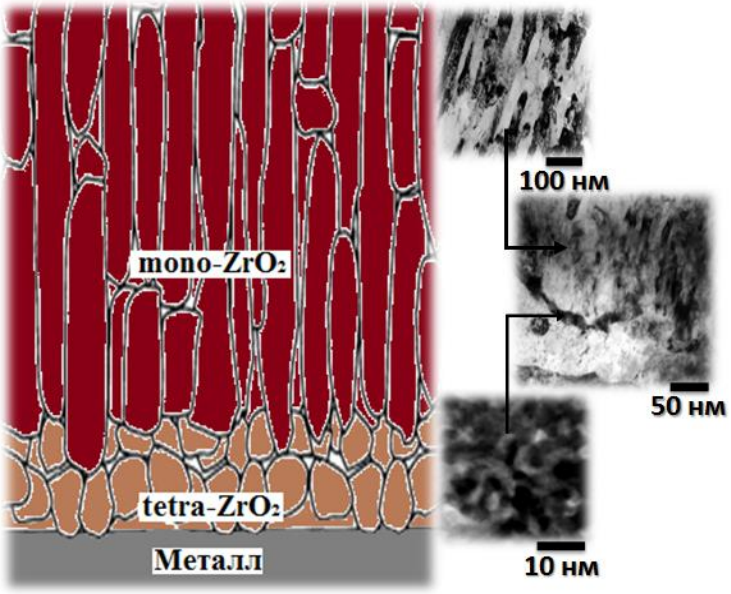


Рис. 4.3. Схематическое изображение структуры оксидной пленки

Исследование прилегающих к поверхности металла слоев оксидной пленки методом электронной дифракции показало, что эти участки имеют явно выраженную текстуру. Это свидетельствует о преимущественном направлении роста кристаллитов оксидной пленки, в результате чего она приобретает столбчатое строение. На электронограмме проявляются рефлексы в виде отдельных дуг, что свидетельствует о некотором рассеянии текстуры (рисунок 4.4) [22, 80, 83, 85, 101]. Просматривается картина, повторяющая зеренную структуру основного материала. Так, мелкие зерна ZrO_2, расположенные в пределах одного зерна металла, имеют близкую ориентацию, т. е. более совершенную текстуру. Размер областей с близкой кристаллографической ориентировкой составляет около 3 мкм, что соответствует среднему размеру зерна в металле. Это свидетельствует об эпитаксиальном росте оксидной пленки во время окисления.

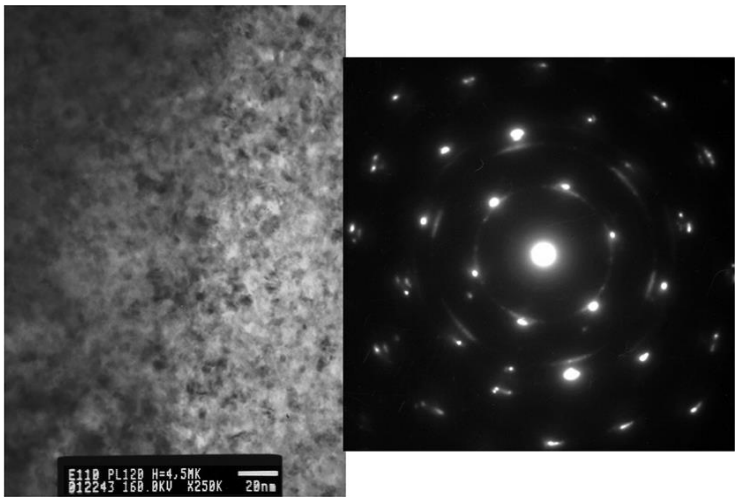
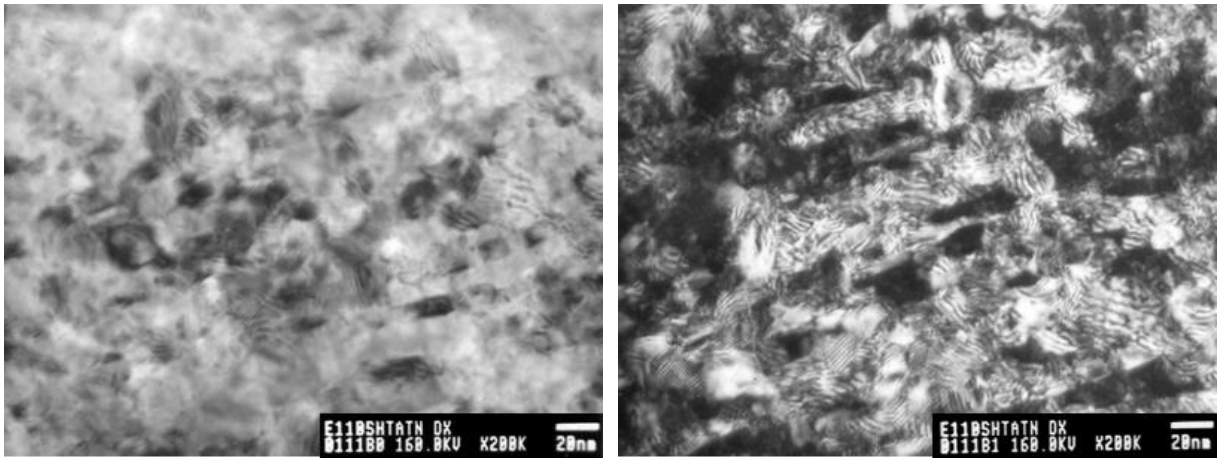


Рис. 4.4. Слой оксидной пленки, прилегающий к поверхности металла и электронограмма с дугообразными рефлексами и рефлексами от α-Zr матрицы

Кроме результатов электронной дифракции приповерхностных слоев оксидной пленки, было проведено ее исследование в режиме темного поля. Из результатов этого исследования видна преимущественная ориентировка кристаллитов ZrO_2 в пределах широкой области (рисунок 4.5), которая связана с ориентировкой зерен основного материала.



а) б)

Рис. 4.5. Светлопольное (а) и темнопольное (б) изображение приповерхностного слоя ZrO_2

4.2. Кинетика изменения морфологии частиц β-Nb в оксидных пленках, образованных на поверхности оболочек твэлов из сплава Э110

Электронно-микроскопические исследования показали, что в оксидной пленке, находящейся вблизи границы раздела «металл-оксид» присутствуют выделения частиц β-Nb имеющие ОЦК решетку с параметром а = 0,33 нм. Эти частицы переходят в оксидную пленку из металлической матрицы в процессе коррозии оболочки за счет продвижения фронта окисления и роста оксида в металлическую матрицу. Состав этих частиц практически не отличается от состава частиц β-Nb в металлической матрице: (80 – 90) ат.% Nb + (20 – 10) ат.% Zr.

По мере увеличения времени окисления наблюдается процесс аморфизации выделений частиц второй фазы в оксидной пленке. Одновременно с этим происходит изменение их элементного состава: наблюдается обеднение частиц β-Nb по ниобию и одновременное их обогащение по кислороду (рисунок 4.6). Подобные результаты полностью согласуются с известными в мировой практике [28-31, 37, 38, 44, 47-51] экспериментальными данными, полученными на зарубежных циркониевых сплавах.

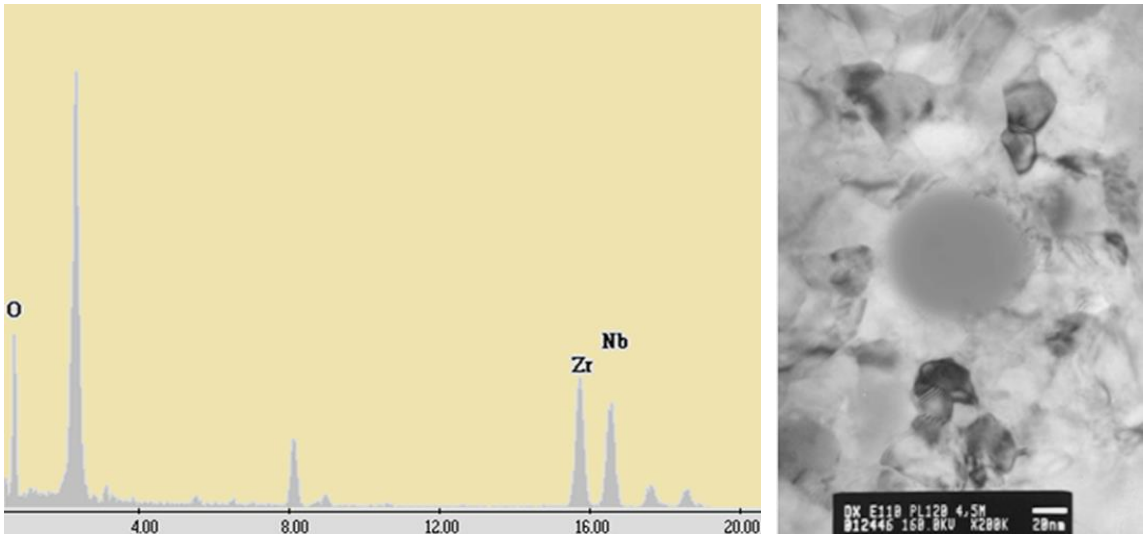
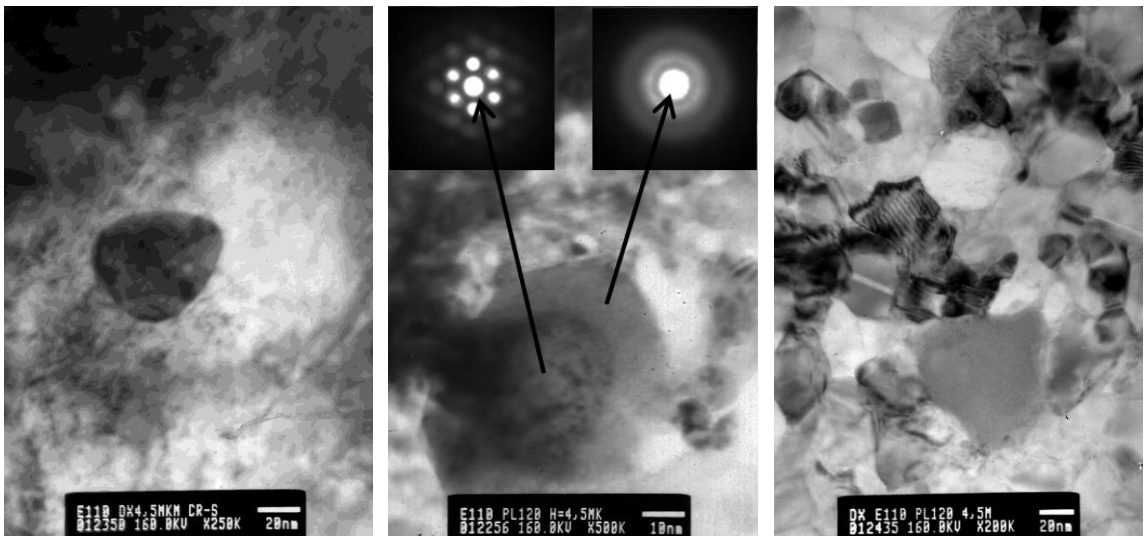


Рис. 4.6. Рентгеновский энергодисперсионный спектр частицы β-Nb в оксидной пленке

На рисунке 4.7 показана эволюция выделений частиц β-Nb расположенных в оксидной пленке на различном удалении от границы раздела «металл-оксид». Все выделения частиц второй фазы, расположенные в оксидной пленке на расстоянии до (400 – 500) нм от границы раздела «металл-оксид» имеют кристаллическую структуру с ОЦК решеткой. При удалении от границы раздела «металл-оксид» начинается процесс аморфизации периферийной части выделений, что подтверждается результатами микромикродифракционного анализа. На электронограмме от центральной части частицы присутствуют рефлексы, а от периферийной части диффузные кольца (рисунок 4.7б). При достижении толщины оксидной пленки (1200 – 1500) нм, все выделения частиц β-Nb переходят в аморфное состояние. Это выявлено в результате анализа их контраста при наклоне образца (нет изменения контраста при наклоне), а также с помощью микромикродифракционного анализа.

Таким образом, диффузия кислорода через границу раздела «оксид-выделение» приводит к обеднению частиц β-Nb по ниобию и нарушению дальнего порядка структуры, что способствует их последующей аморфизации. Аморфные выделения частиц β-Nb наблюдаются по всей толщине оксидной пленки, вплоть до ее внешней поверхности.

Электронно-микроскопические исследования структуры оксидных пленок в различных сечениях по их толщине, начиная от границы раздела «металл-оксид» и заканчивая внешней поверхностью, показали, что оксидные пленки практически не содержит дефектов в виде микропор и микротрещин. Оксидные пленки, образованные на поверхности оболочек твэлов из сплава Э110, являются плотными и обладают высокими защитными свойствами.



а) б) в)

Рис. 4.7. Кинетика изменения частиц β-Nb в оксидной пленке: а) кристаллическая частица; б) начало процесса аморфизации частицы; в) аморфная частица

4.3. Структурно-фазовое состояние оксидных пленок, образованных на поверхности оболочек твэлов из сплава Э635

Кинетика окисления оболочки твэла из сплава Э635 в деаэрированной воде при температуре 360 °С и давлении 18,6 МПа в течение 300 суток представлена на рисунке 2.1а. Из рисунка видно, что после времени окисления ~ 150 суток наблюдается переход от одного слоя оксидной пленки с параболическим законом роста к другому, с сохранением параболической закономерности. Максимальная толщина оксидной пленки на поверхности оболочки твэла при этом составляет 5,2 мкм. Образовавшаяся за время окисления пленка являлась плотной, без признаков отслоений.

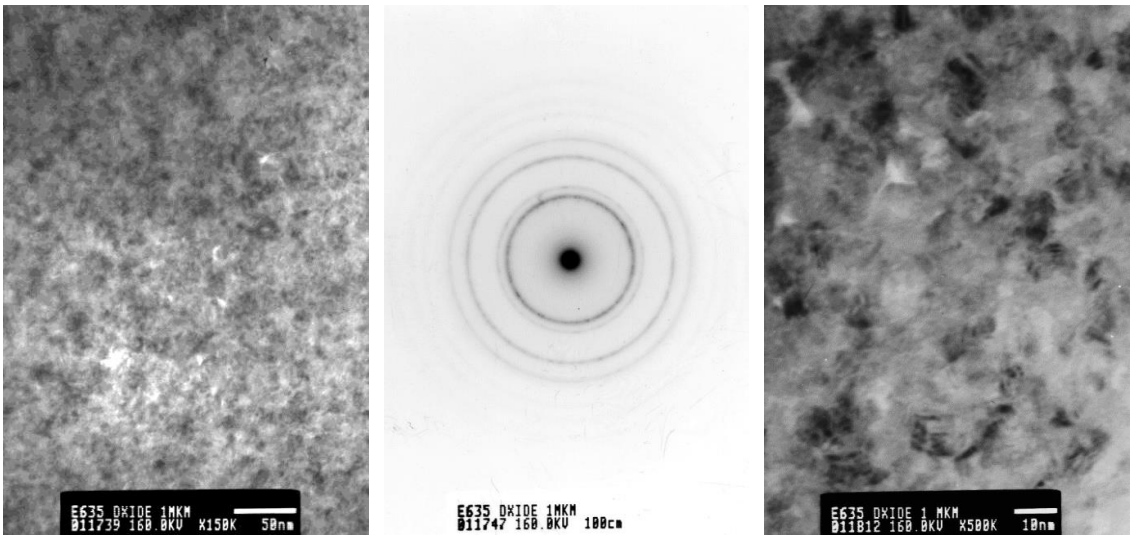
При проведении автоклавных испытаний оболочки твэла из сплава Э635 в течение 600 суток при тех же условиях окисления, наблюдается образование трех явно выраженных слоев, соответствующих параболическому закону окисления и роста оксидной пленки. После этого наступает стадия, близкая к линейной стадии роста оксидной пленки (рисунок 2.1а). Толщина образовавшейся оксидной пленки при этом составляет 11,1 мкм. Однако наблюдаемая стадия роста оксидной пленки близкая к линейной может представлять собой набор параболических закономерностей с малым периодом следования. Переход от третьего слоя с явно выраженной параболической зависимостью роста оксидной пленки к стадии близкой к линейной наблюдается после 400 суток окисления.

По результатам проведенного электронно-микроскопического исследования структурно-фазового состояния оксидных пленок толщиной от 1,5 до 11,1 мкм, образованных на поверхности оболочек твэлов из сплава Э635, обнаружено, что на начальной стадии своего

роста они содержит значительную долю тетрагональной фазы ZrO_2. Эта фаза состоит из мелких, равноосных зерен размером (5 – 10) нм (рисунок 4.8). Тетрагональная фаза ZrO_2 находится в непосредственной близости к поверхности металла. Полученная от этой фазы электронограмма (рисунок 4.8б) представляет собой набор концентрических кольцевых рефлексов, что свидетельствует о ее мелкодисперсности.

Присутствие вблизи границы раздела «металл-оксид» значительной доли высокотемпературной тетрагональной фазы оксида циркония, обусловлено стабилизирующим влиянием высоких сжимающих напряжений, возникающих из-за разницы удельных объемов металлической матрицы и образующегося на поверхности оксида циркония [1, 22-25].

По результатам исследования приповерхностных слоев оксидной пленки в режиме электронной дифракции и темного поля наблюдается преимущественная ориентировка кристаллитов ZrO_2 в пределах областей, размер которых составляет ~ 3 мкм. Такая преимущественная ориентировка роста (локальная текстура) кристаллитов ZrO_2 связана с ориентировкой зерен основного материала оболочечной трубы из сплава Э635, на поверхности которой начинается образование и рост оксидной пленки.



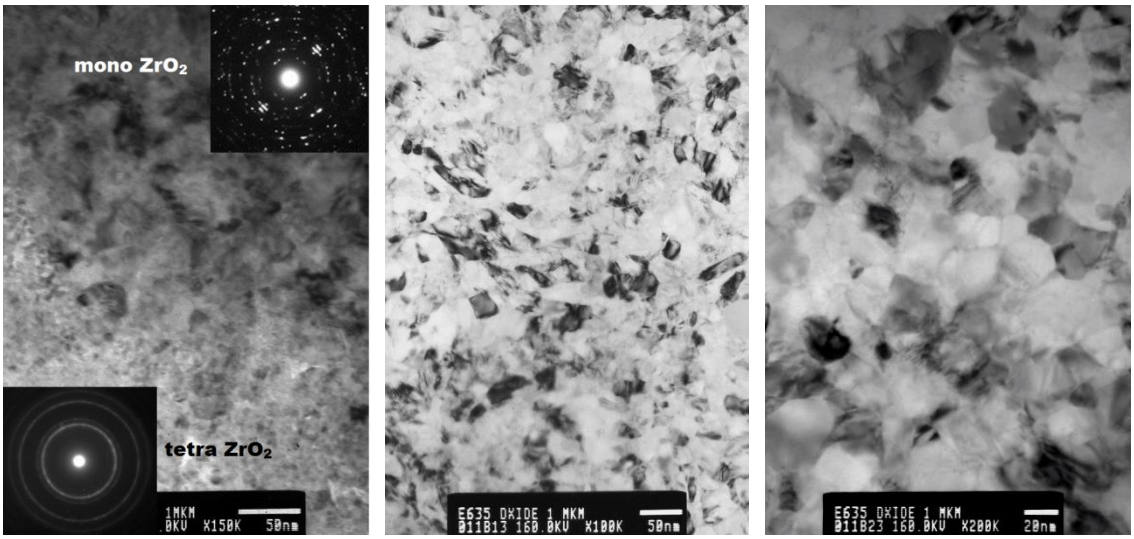
а) б) в)

Рис. 4.8. Тетрагональная фаза ZrO_2: а), в) зеренная структура вблизи границы раздела «металл-оксид»; б) электронограмма от тетрагональной фазы ZrO_2

Постепенно, с увеличением времени окисления, происходит переход от мелких, равноосных зерен тетрагональной фазы ZrO_2, к столбчатым зернам моноклинной фазы ZrO_2. Поперечный размер столбчатых зерен моноклинной фазы составляет (10 – 40) нм, что существенно превышает размер зерен тетрагональной фазы.

Одновременное присутствие в оксидной пленке вблизи границы раздела «металл-оксид» моноклинной и тетрагональной модификаций фазы ZrO_2 представлено на рисунке 4.9.

Моноклинная и тетрагональная составляющие оксидной пленки имеют близкие составы, а также близкие межплоскостные расстояния (таблица 3.1). По мере удаления от границы раздела «металл-оксид» наличие тетрагональной составляющей ZrO_2 в оксидной пленке практически не наблюдалось. Присутствие тетрагональной фазы ZrO_2 в оксидной пленке на участках, удаленных от границы раздела «металл-оксид» возможно в виде локальных областей с отдельными равноосными зернами, которые являются результатом стабилизирующего влияния высоких напряжений на этих участках [22-25].



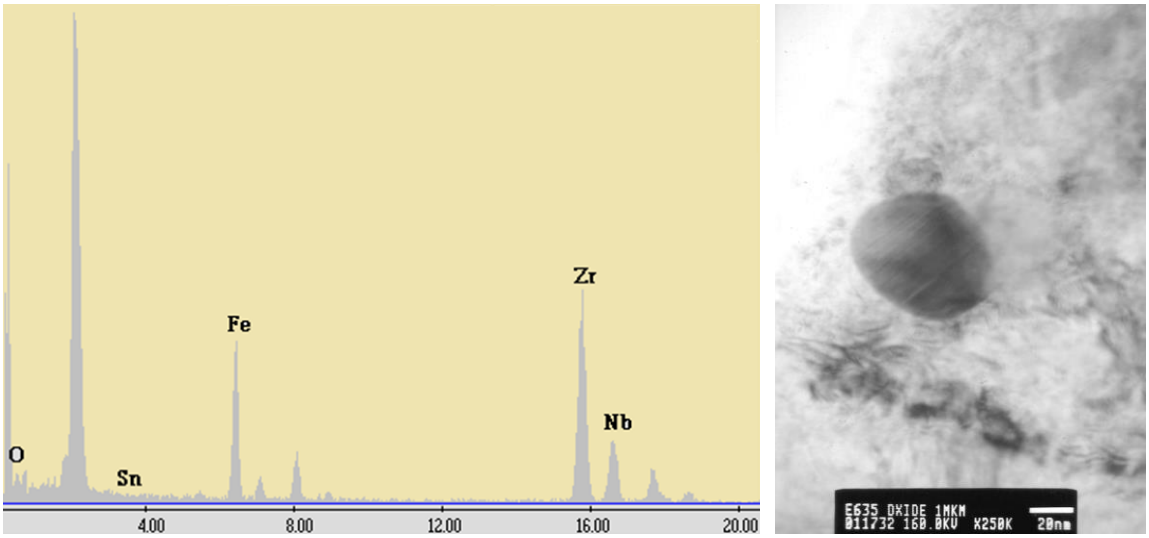
а) б) в)

Рис. 4.9. Переход от тетрагональной к моноклинной фазе ZrO_2: а) двухфазное состояние оксидной пленки; б), в) моноклинная фаза оксидной пленки

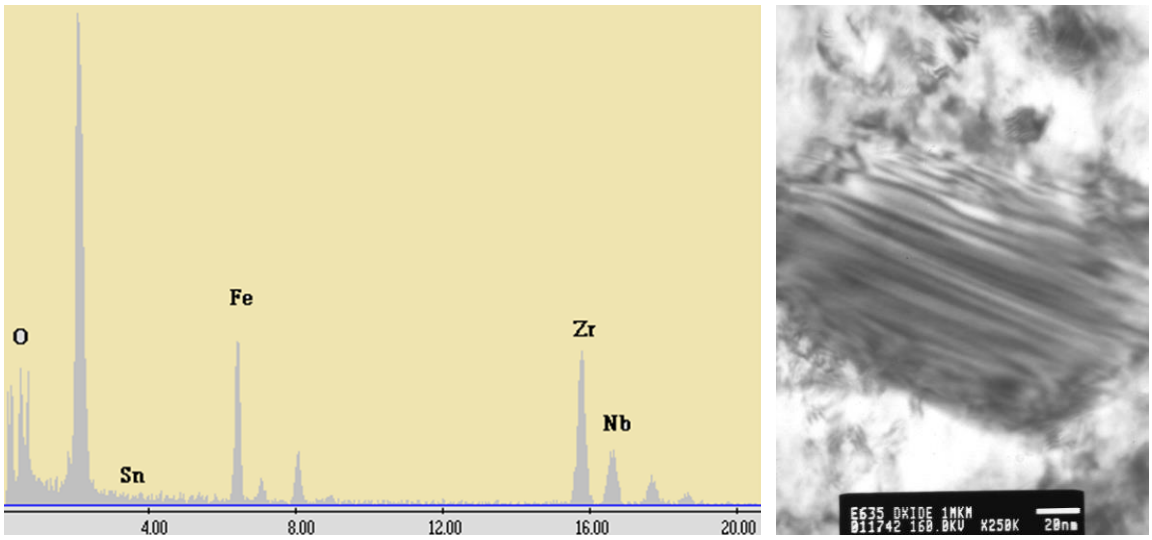
4.4. Кинетика изменения морфологии частиц фазы Лавеса в оксидных пленках образованных на поверхности оболочек твэлов из сплава Э635

Проведенное электронно-микроскопическое исследование показало, что оксидные пленки, образованные на поверхности оболочек твэлов из сплава Э635, содержат в своем составе интерметаллидные выделения частиц второй фазы. Все эти выделения являются частицами фазы Лавеса, перешедшими из металлической матрицы в оксидную пленку по мере продвижения границы фронта окисления в глубь металла. Вблизи границы раздела «металл-оксид» все частицы фазы Лавеса – $Zr(Nb,Fe)_2$ находятся в кристаллическом состоянии и имеют ГПУ решетку с параметрами: a = 0,534 нм, c = 0,865 нм, c/a = 1,619. Полученные значения параметров решеток согласуются с данными [7, 103, 104].

Элементный состав выделений частиц фазы Лавеса в оксидной пленке был определен с применением рентгеновского энергодисперсионного микроанализа. Он оказался близок к составу выделений частиц фазы Лавеса в металле: 35 ат.% Zr + 35 ат.% Nb + 30 ат.% Fe (рисунок 4.10).



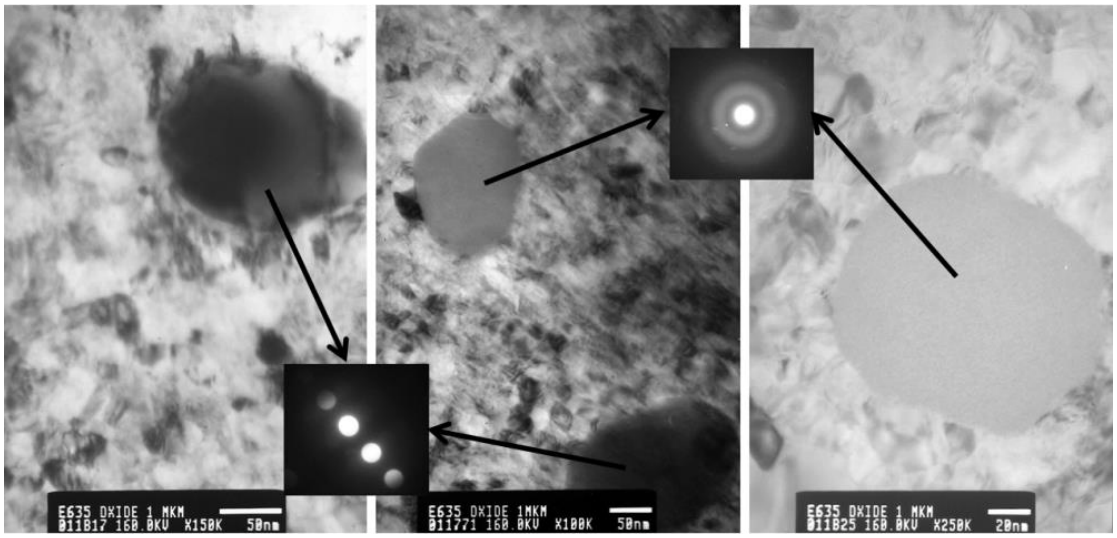
а)



б)

Рис. 4.10. Элементный анализ частиц фазы Лавеса: а) в металле; б) в оксидной пленке

По мере увеличения времени окисления, или при удалении от границы раздела «металл-оксид» к внешней поверхности оксидной пленки происходит трансформация частиц фазы Лавеса из кристаллического в аморфное состояние (рисунок 4.11). На сравнительно небольших расстояниях от границы раздела «металл-оксид» имеются участки оксидной пленки, на которых можно наблюдать одновременное присутствие частиц фазы Лавеса как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии (рисунок 4.11б).



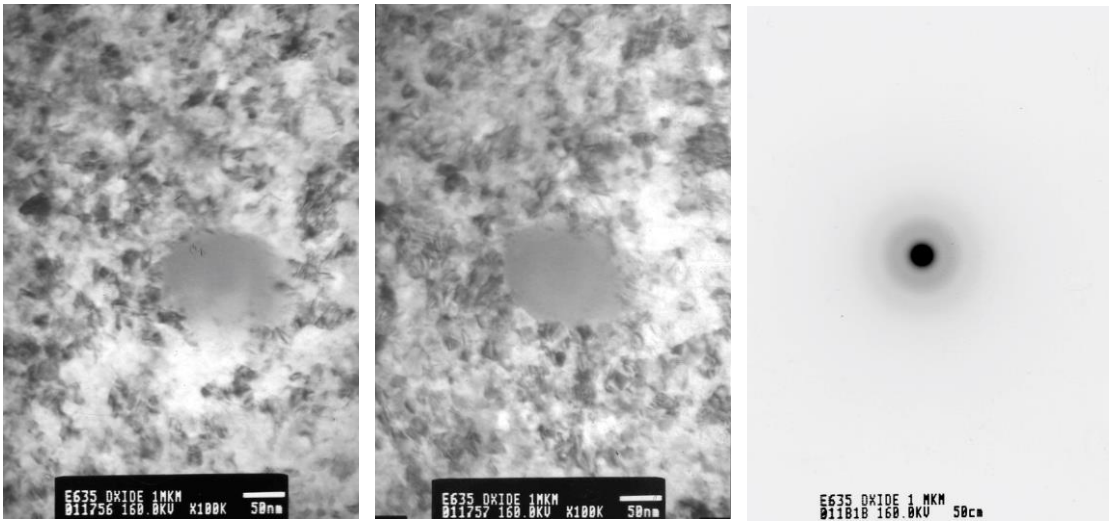
а) б) в)

Рис. 4.11. Переход частиц фазы Лавеса из кристаллического в аморфное состояние: а) кристаллическая частица фазы Лавеса; б) одновременное присутствие кристаллической и аморфной частиц фазы Лавеса; в) аморфная частица фазы Лавеса

Процесс аморфизации частиц фазы Лавеса выявлен в результате анализа их контраста при наклоне образца, а также с помощью проведенного микромикродифракционного анализа (рисунок 4.12). На электронограмме от аморфной частицы фазы Лавеса присутствуют только диффузные кольца. В частице фазы Лавеса, сохранившей свое кристаллическое строение, напротив, видны рефлексы. Отсутствие изменения контраста частиц фазы Лавеса при наклоне образца также свидетельствует об их аморфизации.

Процесс аморфизации частиц фазы Лавеса начинается на расстоянии порядка (100 – 200) нм от границы раздела «металл-оксид». До этого расстояния все частицы фазы Лавеса находятся в кристаллическом состоянии с ГПУ решеткой. На расстояниях порядка (500 – 600) нм от границы раздела «металл-оксид» все частицы фазы Лавеса переходят в аморфное состояние.

По результатам проведенных электронно-микроскопических исследований оксидных пленок, в сечениях превышающих расстояние (500 – 600) нм от границы раздела «металл-оксид» не выявлено частиц фазы Лавеса, сохранивших свое кристаллическое строение. Присутствие аморфных частиц фазы Лавеса наблюдается вплоть до внешних поверхностей оксидных пленок, образованных на поверхности оболочек твэлов из сплава Э635.

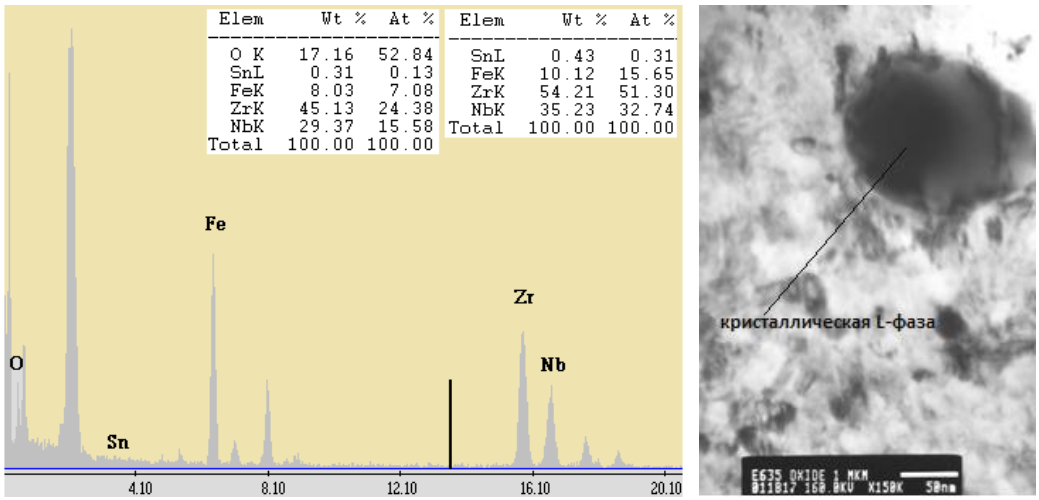


а) б) в)

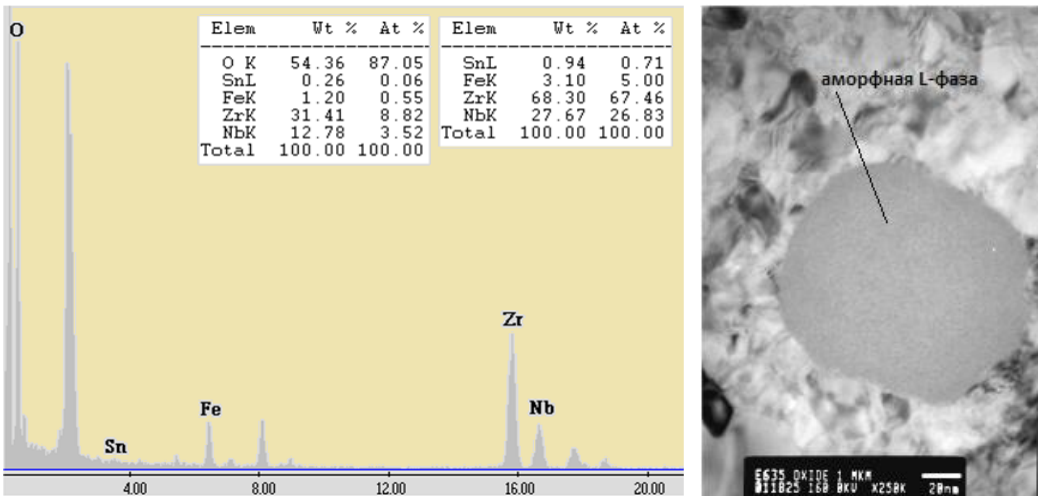
Рис. 4.12. Отсутствие изменения контраста частицы фазы Лавеса при наклоне образца: а) угол наклона 0°; б) угол наклона 10°; в) электронограмма от аморфной частицы фазы Лавеса

Результаты проведения энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа показывают, что процесс аморфизации выделений частиц фазы Лавеса сопровождается изменением их элементного состава. Наблюдается обеднение этих выделений по железу и ниобию, а также их обогащение по кислороду. Энергодисперсионные спектры и качественные составы от кристаллической и аморфной частиц фазы Лавеса представлены на рисунке 4.13.

В результате диффузии атомов кислорода из оксидной пленки в выделения частиц фазы Лавеса через границу раздела «оксид-выделение» образуются твердые растворы внедрения. Свободная энергия решетки частиц фазы Лавеса увеличивается, по мере увеличения концентрации атомов кислорода (с увеличением времени окисления) [22, 105-108]. В итоге происходит выход легирующих элементов (железа и ниобия) из частиц фазы Лавеса в оксидную пленку, приводящий к снижению свободной энергии системы, потере дальнего порядка и соответствующей аморфизации частиц.



а)

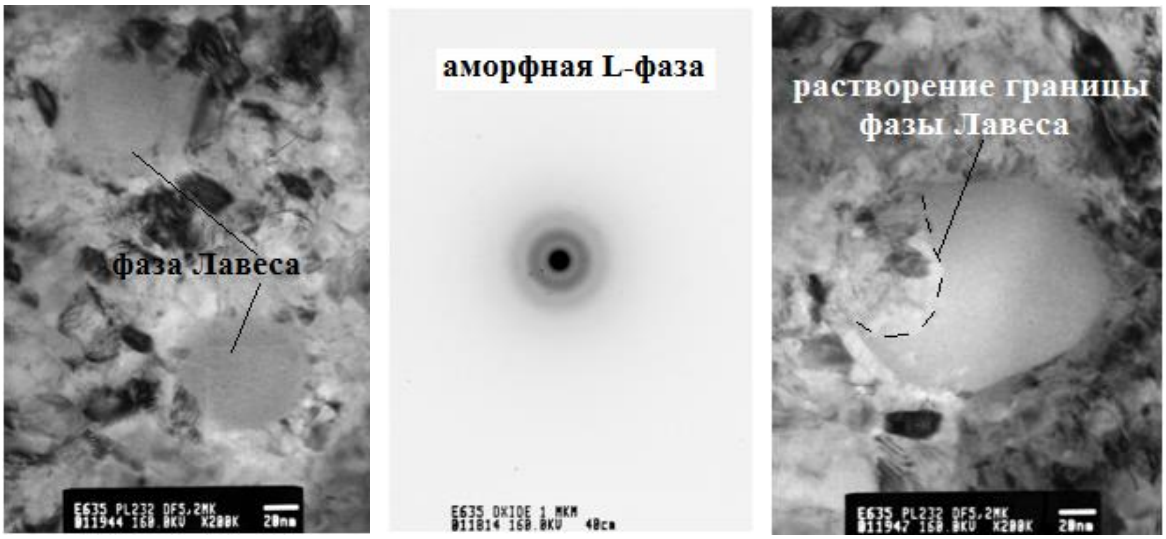


б)

Рис. 4.13. Элементный анализ частиц фазы Лавеса в оксидной пленке: а) кристаллическая частица; б) аморфная частица

По мере удаления от границы раздела «металл-оксид» к внешней поверхности оксидной пленки происходит все больший выход атомов железа и ниобия из частиц фазы Лавеса в оксид, что приводит к их частичному и возможно полному растворению (рисунок 4.14).

Проведенный ряд электронно-микроскопических исследований внешней поверхности оксидной пленки, на поздней стадии своего роста (время окисления 600 суток), не выявил полного отсутствия выделений частиц фазы Лавеса в своем составе. Таким образом определить стадию окисления оболочки твэла, при которой, возможно, происходит полное растворение частиц фазы Лавеса, не удалось.

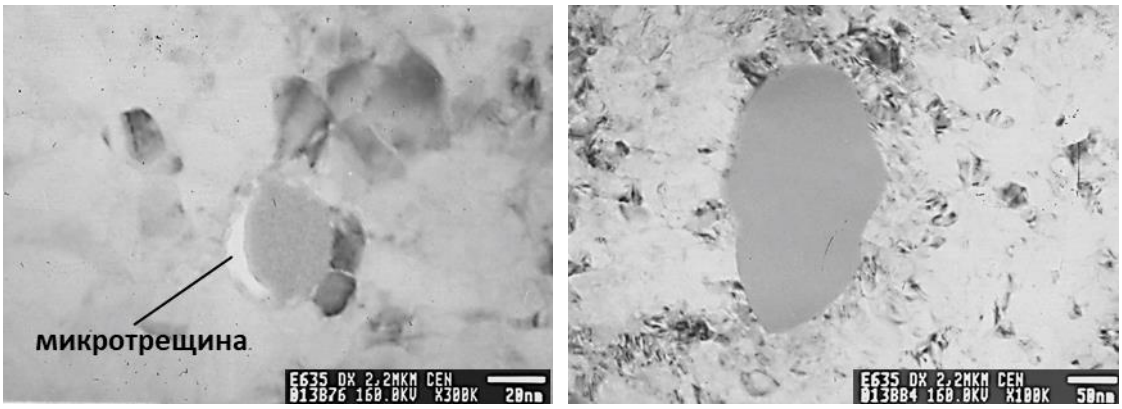


а) б) в)

Рис. 4.14. Аморфные частицы фазы Лавеса в оксидной пленке (а) с соответствующей электронограммой (б), а также частичное растворение границы фазы Лавеса в оксидной пленке

4.5. Развитие пористости в оксидных пленках, образованных на поверхности оболочек твэлов из сплава Э635

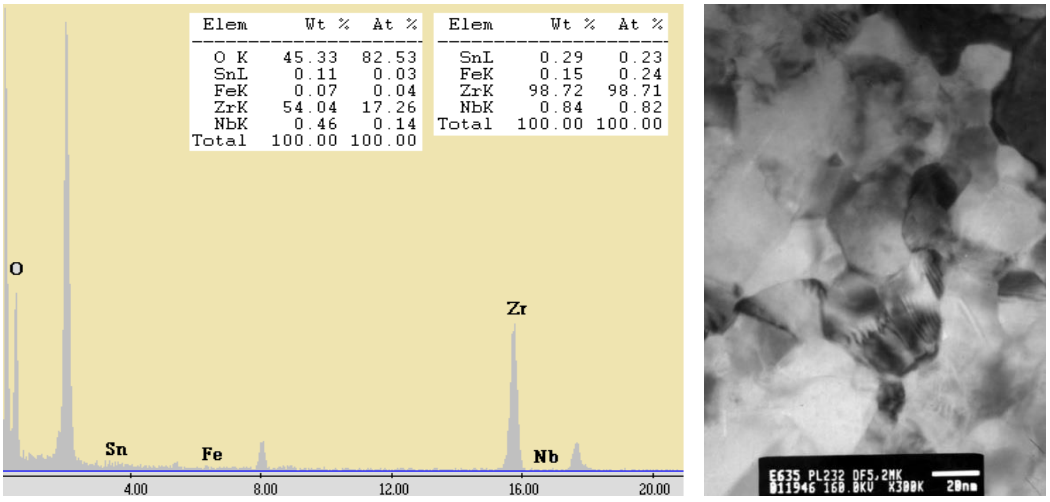
Установленное изменение элементного состава частиц фазы Лавеса при окислении происходит одновременно с увеличением концентрации микропор и микротрещин в оксидных пленках. Эти выделения перешли в оксидную пленку из основного металла, за счет продвижения фронта окисления и роста оксида в металлическую матрицу. Вблизи некоторых выделений, перешедших в оксидную пленку из основного металла, за счет продвижения фронта границы окисления и роста оксида в металлическую матрицу, наблюдается растрескивание (рисунок 4.15а). Подобное явление часто встречается в структуре оксидных пленок и связано с тем, что удельный объем выделения меньше по сравнению с удельным объемом оксида, в результате этого возникает напряжение на границе их раздела. Релаксация этих напряжений при дальнейшем окислении и последующей аморфизации приводит к растрескиванию прилегающего к частице оксидного слоя. Помимо этого, подобное растрескивание может инициироваться за счет дифференциального теплового расширения частиц второй фазы и оксида циркония при охлаждении [30, 38, 44].



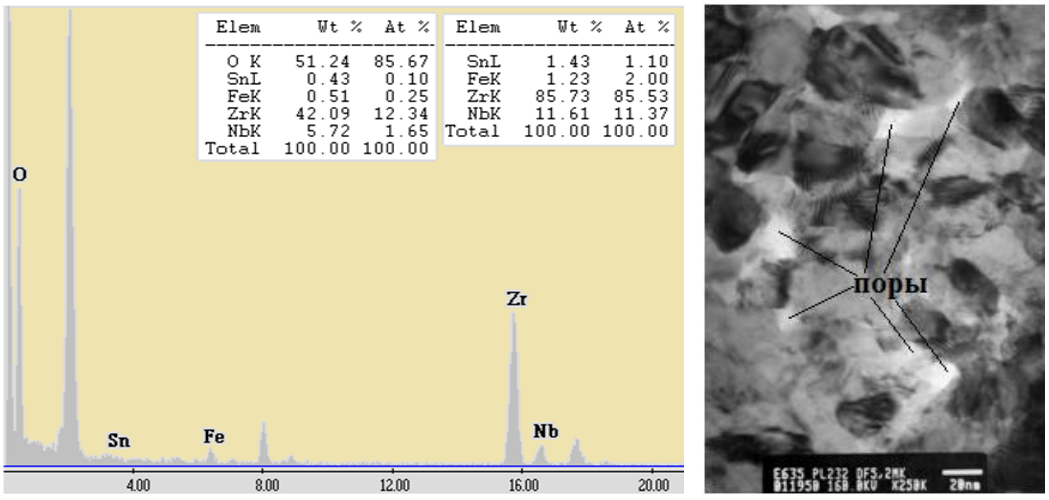
а) б)

Рис. 4.15. Выделения частиц фазы Лавеса в оксидной пленке: а) частица с микротрещиной; б) частица без микротрещины

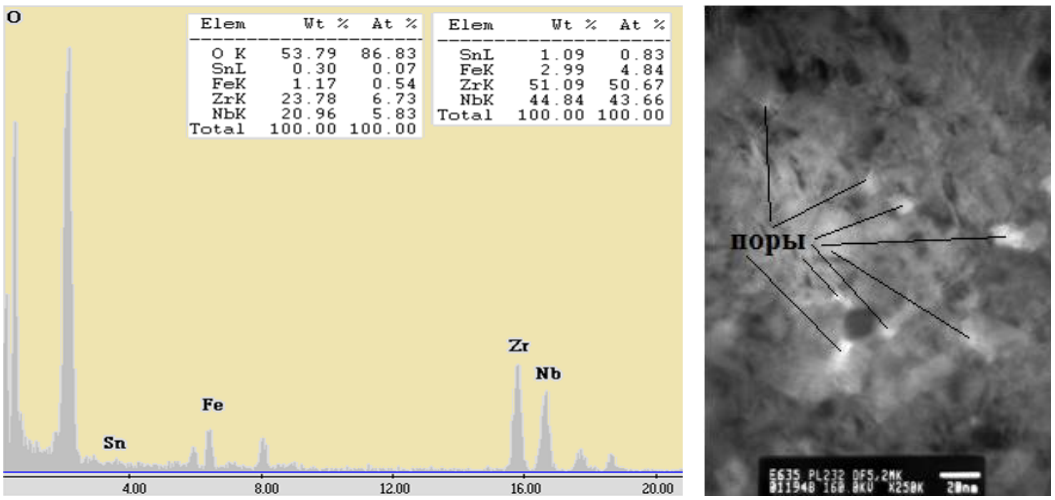
По результатам проведенного энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа показано, что в областях оксидных пленок, имеющих микропоры, наблюдается повышенное содержание легирующих элементов, таких как железо и ниобий. Соседние области, не содержащие дефектов структуры в виде микропор и микротрещин, не показывают повышенного содержания железа и ниобия в своем составе (рисунок 4.16).



а)



б)

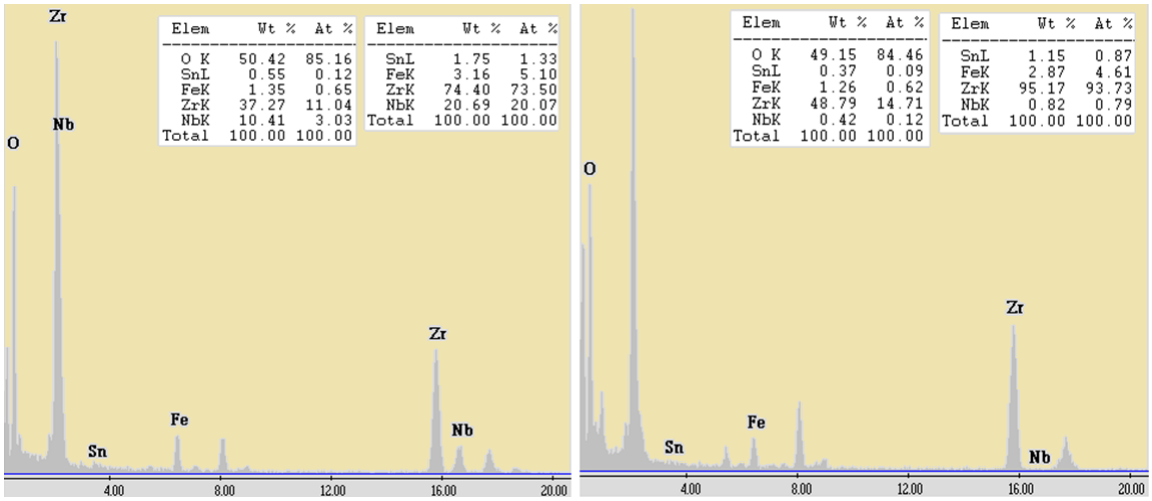


в)

Рис. 4.16. Рентгеновские спектры и составы областей оксидной пленки сплава Э635 после 300 суток окисления: а) бездефектная область на расстоянии 2,5 мкм от границы «металл-оксид»; б) область, содержащая микропоры на расстоянии 2,5 мкм от границы «металл-оксид»; в) область, содержащая микропоры на расстоянии 5 мкм от границы «металл-оксид»

Электронно-микроскопическое исследование структурно-фазового состояния оксидной пленки толщиной 11,1 мкм (после окисления оболочки твэла в течение 600 суток) показало, что как в центральной, так и во внешней ее частях наблюдается высокая концентрация дефектов, таких как микропоры и микротрещины.

Проведенный энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализ показал, что дефектные области центральной части оксидной пленки (сечение на расстоянии ~ 6 мкм от границы раздела «металл-оксид») имеют повышенное содержание железа и ниобия в своем составе, что обусловлено обеднением частиц фазы Лавеса этими легирующими элементами при окислении. Вблизи внешней поверхности оксидной пленки дефектные области, содержащие микропоры, обогащены только железом, в то время как ниобий равномерно распределяется по всей площади оксидной пленки (рисунок 4.17).



а) б)

Рис. 4.17. Элементный анализ дефектных областей оксидной плени после 600 суток окисления: а) центральная часть оксидной пленки (6 мкм); б) внешняя часть оксидной пленки (11 мкм)

С увеличением времени окисления оболочек твэлов из сплава Э635 происходит выход атомов железа и ниобия из аморфизованных частиц фазы Лавеса в оксидную пленку. Часть этих частиц может растворяться в оксидной пленке. Кроме того отмечено, что в образующихся на поверхности оболочек твэлов из сплава Э635 оксидных пленках происходит развитие микропористости. Проведенные электронно-микроскопические исследования структурно-фазового состояния оксидных пленок показали, что эти процессы взаимосвязаны между собой.

Процесс перераспределения атомов железа и ниобия между выделениями частиц фазы Лавеса и окружающей оксидной пленкой приводит к развитию в ней микропористости. Об этом свидетельствуют данные, о повышенном содержании этих легирующих элементов в дефектных областях оксидной пленки.

Вероятно, что в результате выхода атомов железа и ниобия из выделений фазы Лавеса в оксидную пленку при их окислении и аморфизации, возникают диффузионные потоки вакансий, уравновешивающие атомарный массоперенос от частиц к матрице оксида, и приводящие в итоге к образованию и развитию микропористости в структуре оксидного слоя. [106-109]. Для понижения поверхностной свободной энергии образовавшихся несплошностей в виде микропор в оксидной пленке происходит диффузия атомов железа и ниобия к поверхности этих дефектов, с осаждением на них. Таким образом, в оксидной пленке образуются локальные области с микропорами, содержание железа и ниобия в которых повышено.

Проведенный ряд исследований структурно-фазового состояния продольных сечений оксидных пленок, находящихся на различном удалении от границы раздела «металл-оксид», позволил изучить кинетику развития микропористости по всей толщине оксидных пленок. По мере приближения к внешней поверхности оксидной пленки, концентрация микропор возрастает (рисунок 4.18). Одновременно, с возрастанием концентрации микропор, начинает меняться локальный состав областей, содержащих эти дефекты. На поздних стадиях окисления ниобий, локализованный в дефектных областях оксидной пленки, распределяется равномерно по всему оксиду, а железо остается в области содержащей микропоры. Кроме того, существенно увеличивается концентрация железа во внешних слоях оксидной пленки.

Таким образом, диффузионное перераспределение легирующих элементов (железо и ниобий) между выделениями частиц фазы Лавеса, находящимися в оксидной пленке, и оксидной пленкой приводит к образованию микропор, что в свою очередь приводит к повышенной диффузии кислорода к границе раздела «металл-оксид» и ускоренному окислению изделий из сплава Э635.

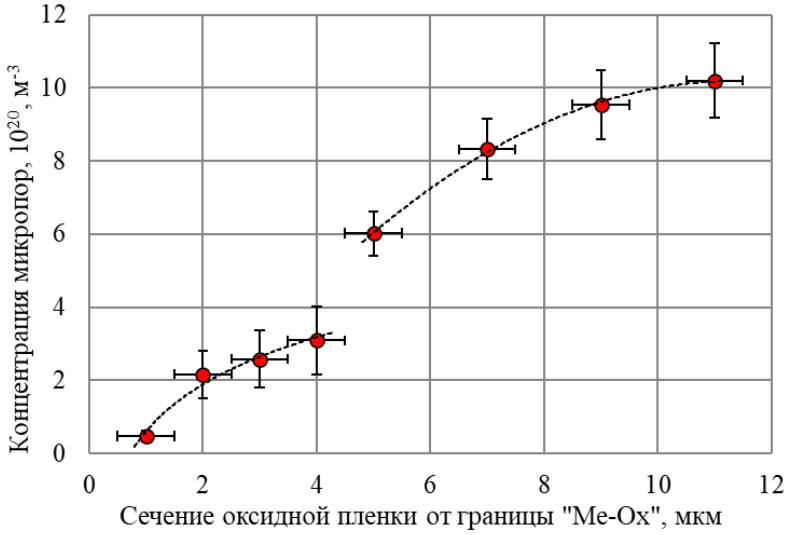


Рис. 4.18. Распределение концентрации микропор по толщине оксидной пленки, образованной на поверхности оболочки твэла из сплава Э635

4.6. Выводы по главе 4

1. Исследования образцов после проведения автоклавных испытаний показали, что в области оксидной пленки, прилегающей к поверхности металла, наблюдается большая доля тетрагональной фазы. Это вызвано стабилизирующим влиянием напряжений на границе раздела «металл-оксид». Таким образом, на начальной стадии окисления происходит зарождение мелких равноосных зерен с большой долей тетрагональной фазы, из которых впоследствии вырастают столбчатые зерна моноклинной фазы оксида.

2. Все выделения частиц второй фазы, переходящие в оксидную пленку из матрицы при автоклавном окислении, претерпевают аморфизацию. Так, для оболочек твэлов из сплава Э110 процесс аморфизации выделений β-Nb в оксидной пленке начинается на более поздней стадии окисления, чем аморфизация выделений частиц фазы Лавеса при окислении оболочек твэлов из сплава Э635.

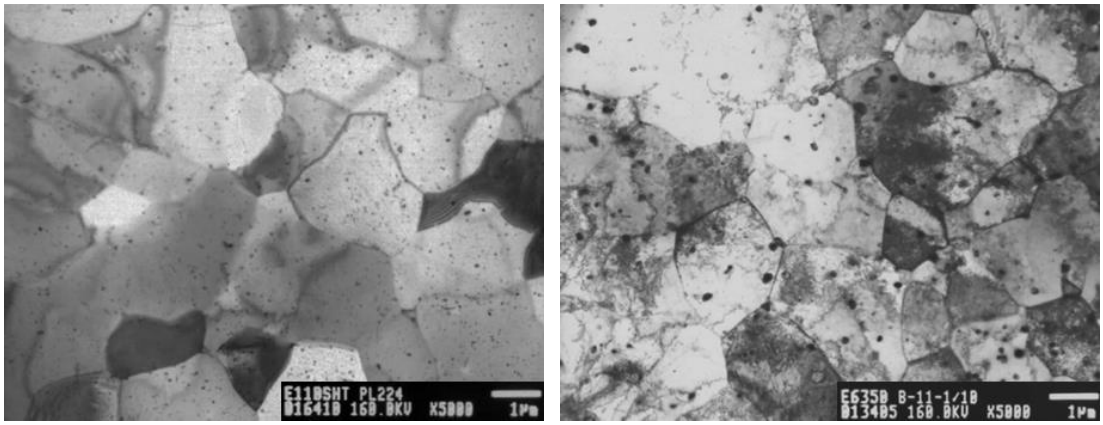
3. Концентрация дефектов в оксидных пленках образованных на поверхности оболочек твэлов из сплава Э110, в виде микропор является незначительной и составляет порядка $(1 – 2)\times10^{20}$ м$^{-3}$, причем это значение практически не меняется по мере роста оксидной пленки.

Концентрация микропор в оксидных пленках, образованных на поверхности оболочек твэлов из сплава Э635 изменяется с увеличением времени окисления. При приближении к внешней поверхности оксидной пленки концентрация микропор существенно возрастает (рисунок 4.18). Проведенное электронно-микроскопическое исследование показало, что этому процессу способствует перераспределение легирующих элементов (железо и ниобий) между выделениями фазы Лавеса и оксидной пленкой в результате окисления и аморфизации частиц. Повышенная дефектность оксидных пленок способствует диффузии кислорода к поверхности металла и ускоренному окислению изделий из сплава Э635.

5. Структурно-фазовое состояние оксидных пленок и свойства материалов оболочек твэлов из сплавов типа Э110 и Э635 после эксплуатации в реакторе

5.1. Влияние нейтронного облучения на эволюцию структурно-фазового состояния оболочек твэлов из сплавов типа Э110 и Э635

До нейтронного облучения оболочки твэлов из сплавов типа Э110 и многокомпонентных систем типа Э635, после заключительного отжига, находятся в полностью рекристаллизованном состоянии. Максимальный размер зерен, определенный по методу секущих, достигает 8 мкм, а средний размер находится в диапазоне от 3 до 4 мкм (рисунок 5.1).



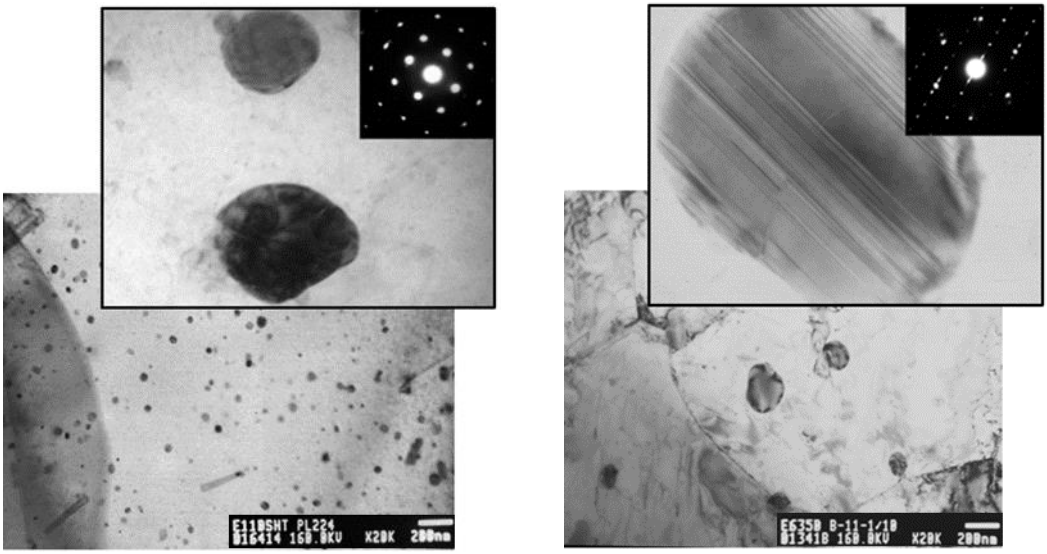
а) б)

Рис. 5.1. ТЭМ изображения структуры образцов труб из сплавов: а) Э110; б) Э635

Выделениями частиц второй фазы в сплаве Э110 являются мелкодисперсные глобулярные частицы β-Nb, со средним размером около 50 нм и концентрацией $(0,9 – 1,3)\times10^{20}$ $м^{-3}$, равномерно распределенные как по телу зерен, так и по их границам (рисунок 5.2а). В сплаве Э635 выделениями второй фазы являются частицы фазы Лавеса $Zr(Nb,Fe)_2$, средний размер которых обычно находится на уровне (80 – 100) нм, а концентрация составляет $(0,2 – 0,3)\times10^{20}$ $м^{-3}$ (рисунок 5.2б). Распределение частиц фазы Лавеса, также является равномерным.

До нейтронного облучения, в сплаве Э110 выделения частиц β-Nb имеют ОЦК решетку с параметром а = 0,33 нм. Состав этих выделений: (80 – 90) ат.% Nb + (20 – 10) ат.% Zr. В сплаве Э635 выделения фазы Лавеса имеют ГПУ решетку с параметрами а = 0,54 нм, с = 0,87 нм, состав которых: 35 ат.% Zr + 35ат.% Nb + 30 ат.% Fe.

Электронно-микроскопические исследования структурно-фазового состояния сплавов типа Э635, показали, что олово, содержащееся в составе сплавов на уровне до 1,2 %, находится в твердом растворе и выделений не образует.



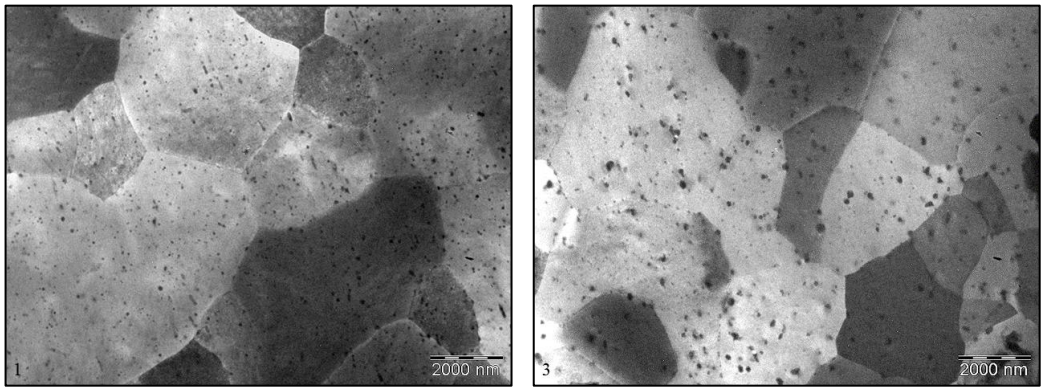
а) б)

Рис. 5.2. Выделения частиц β-Nb в сплаве Э110 (а) и частиц фазы Лавеса в сплаве Э635 (б)

Микроструктура труб оболочек твэлов из сплавов Э110 и Э635 после нейтронного облучения характеризуется наличием равноосных зерен с равномерным распределением частиц второй фазы. Все зерна являются полностью рекристаллизованными (рисунок 5.3).

Нейтронное облучение приводит к перераспределению легирующих элементов между частицами вторых фаз и матрицей, радиационно-индуцированному выделению (РИВ) новых фаз, развитию дислокационной структуры, аморфизации частиц и другим явлениям, зависящим от условий облучения [102-104, 110-115].

На начальном этапе облучения, при низкой повреждающей дозе, микроструктура оболочечных труб из сплавов Э110 и Э635 изменяется незначительно. Происходит формирование радиационных дефектов, в виде дислокационных петель **a**- и (**a+c**)-типа, залегающих в призматических и пирамидальных плоскостях.



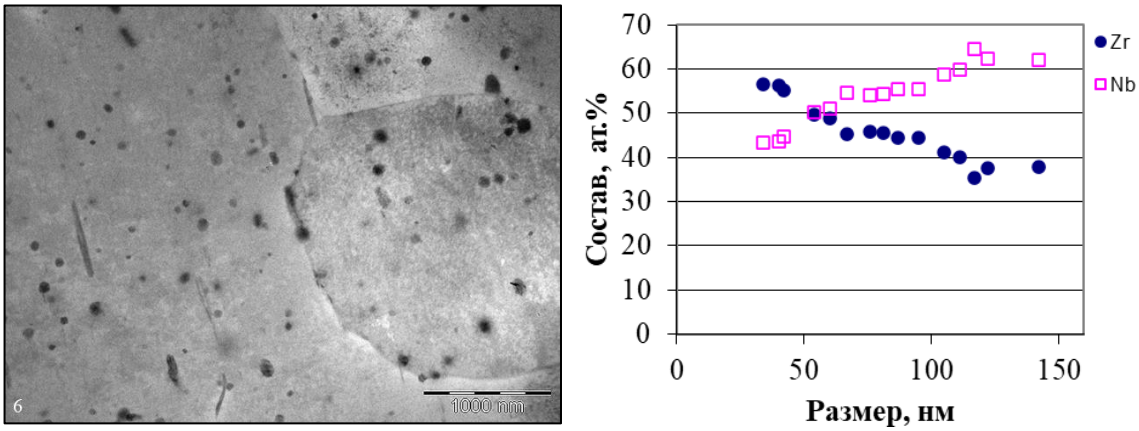
а) б)

Рис. 5.3. Структура сплавов Э110 (а) и Э635 (б) после нейтронного облучения

Сплав Э110. При возрастании флюенса нейтронов (до 1×10^{22} см$^{-2}$ (E ≥ 0,1МэВ)), в сплаве Э110 средний размер выделений β-Nb немного увеличивается, а их концентрация снижается.

При этом происходит обеднение частиц β-Nb по ниобию. Энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализ частиц β-Nb показывает снижение содержания ниобия в них с (80 – 90) ат.% до (50 – 60) ат.%. Параметр кристаллической решетки частиц, также соответствует содержанию ниобия в них на уровне (50 – 60) ат.%.

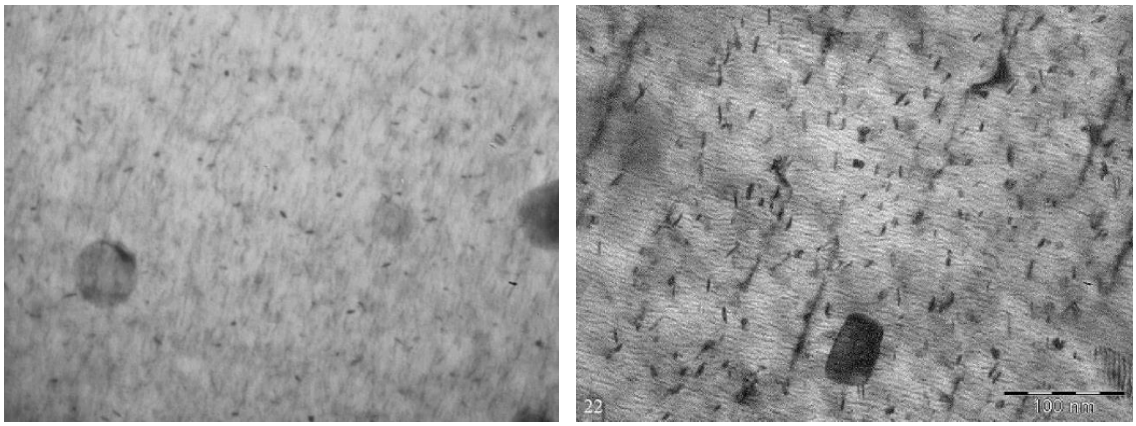
Отмечена зависимость элементного состава частиц β-Nb от размера. По мере уменьшения диаметра частиц наблюдается снижение процентного содержания ниобия (рисунок 5.4).



а) б)

Рис. 5.4. Выделения частиц β-Nb в сплаве Э110 после облучения (а) и график зависимости элементного состава этих частиц от размера (б)

Помимо глобулярных выделений β-Nb, образуются вторичные выделения радиационно-индуцированной фазы размером до 10 нм, имеющие пластинчатую или игольчатую форму и обогащенные ниобием (рисунок 5.5). При флюенсах облучения больше 2×10^{22} см$^{-2}$ (E ≥ 0,1МэВ) размер и концентрация РИВ изменяются незначительно.

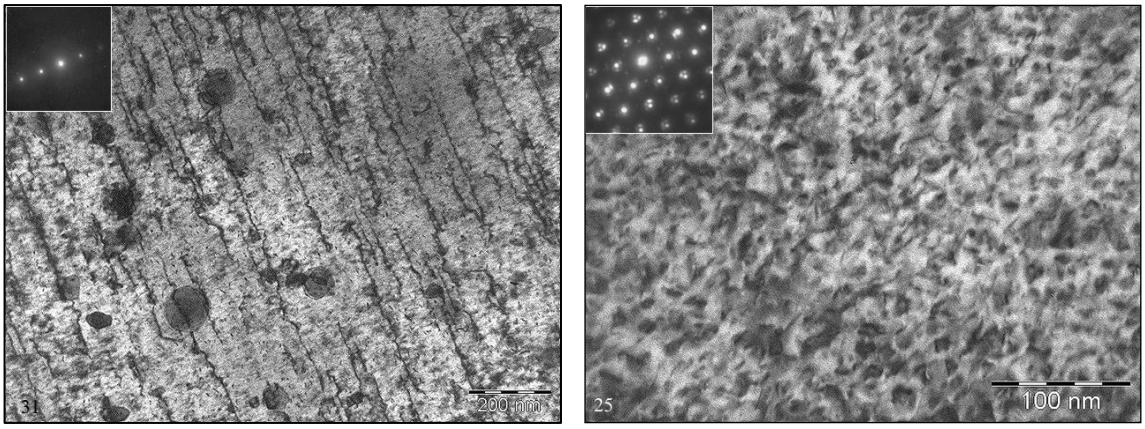


а) б)

Рис. 5.5. РИВ в структуре сплава Э110 после облучения (F = 2×10^{22} см$^{-2}$ (E ≥ 0,1МэВ)) в реакторе БОР-60 (а) и в реакторе ВВЭР-1000 (б)

Помимо дислокационных петель **a**- и (**a**+**c**)-типа, нейтронное облучение приводит к образованию **c**-дислокаций, которые залегают в базисной плоскости кристаллической решётки α-Zr матрицы. Концентрация **c**-дислокаций при флюенсе нейтронов ~ 1×10^{22} см$^{-2}$ (E ≥

0,1МэВ) не высока. Эти петли видны в условиях действующего отражения **g** = 0002, когда дислокации **a**-типа невидимы. При достижении высоких флюенсов нейтронов (> 2×10^{22} $см^{-2}$ (E ≥ 0,1МэВ)) существенно повышается плотность дислокационных петель **c**-типа. На рисунке 5.6 представлена типичная дислокационная структура.



а) б)

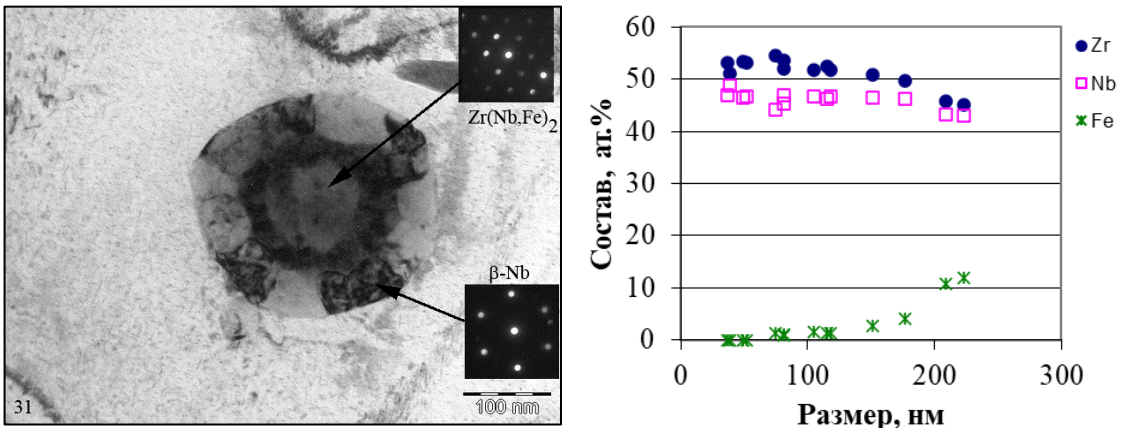
Рис. 5.6. Дислокационная структура сплава Э110 после нейтронного облучения:
а) дислокации **c**-типа; б) дислокации **a**-типа

Кинетику структурных изменений, происходящих в сплаве Э110 под действием нейтронного облучения, можно разделить на две стадии. Первая стадия завершается примерно при флюенсах $(1,5 – 2)\times10^{22}$ $см^{-2}$ (E ≥ 0,1МэВ) и характеризуется, в основном, радиационно-ускоренной диффузией ниобия из матрицы, вследствие которой происходит зарождение и рост мелкодисперсной фазы, а также незначительное увеличение размера крупных частиц (существовавших до облучения). При флюенсах превышающих значение 2×10^{22} $см^{-2}$ (E ≥ 0,1МэВ) в системе продолжает действовать только стимулированная баллистическим перемешиванием диффузия Zr в выделения [7, 103, 104, 111, 116].

Сплав Э635. В сплаве Э635 облучение до флюенса 1×10^{22} $см^{-2}$ (E ≥ 0,1МэВ) приводит к уменьшению содержания железа в фазе Лавеса до (5 – 10) ат.% и ее превращению в выделение типа «β-Nb». Под облучением происходит трансформация решетки ГПУ в ОЦК. Параметр кристаллической решетки частицы соответствует содержанию ниобия в ней около 60 ат.%.

При флюенсе нейтронов $\sim1\times10^{22}$ $см^{-2}$ (E ≥ 0,1МэВ) трансформация кристаллической решётки в крупных частицах фазы Лавеса происходит не полностью. Центральная часть сохраняет ГПУ-структуру, а в поверхностных слоях образуются блоки β-Nb выделений с ОЦК-решёткой. На рисунке 5.7 показан анализ зависимости элементного состава выделений фазы Лавеса от размера. Полученные графики показывают, что состав частиц диаметром менее 150 нм почти не зависит от размера и только для крупных частиц, где трансформация ещё не завершилась,

отмечено наличие железа в количестве до 10 ат.%. Содержание железа тем больше, чем больше диаметр частицы.

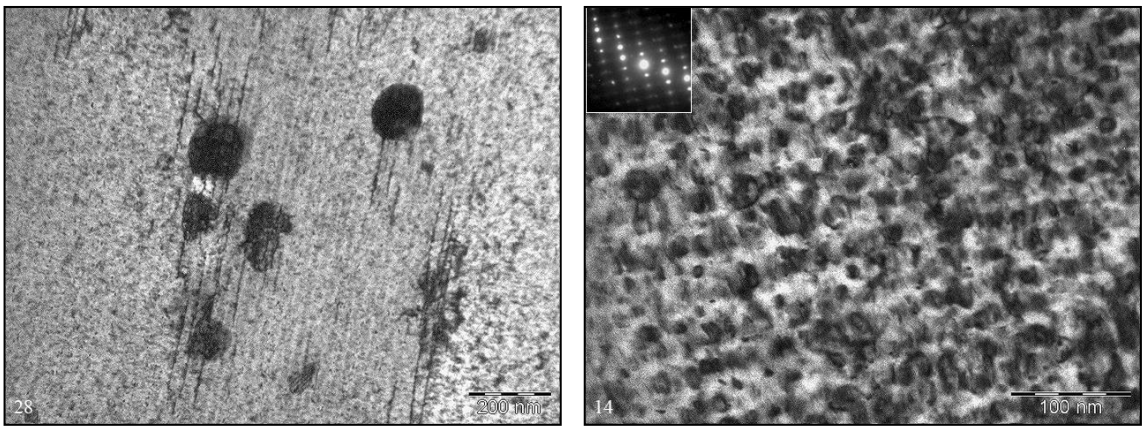


а) б)

Рис. 5.7. Частично трансформированная фаза Лавеса с дифракцией от центральной части и периферии (а) и график зависимости элементного состава частиц фазы Лавеса от размера (б)

Количество вторичных РИВ мелкодисперсной фазы существенно меньше, чем в сплаве Э110. Плотность **c**-дислокаций при этом очень низкая.

Повышение флюенса нейтронов до значений более 2×10^{22} $см^{-2}$ ($E \geq 0{,}1$МэВ) приводит к появлению дислокаций **c**-типа вблизи выделений трансформированной фазы Лавеса (рисунок 5.8).



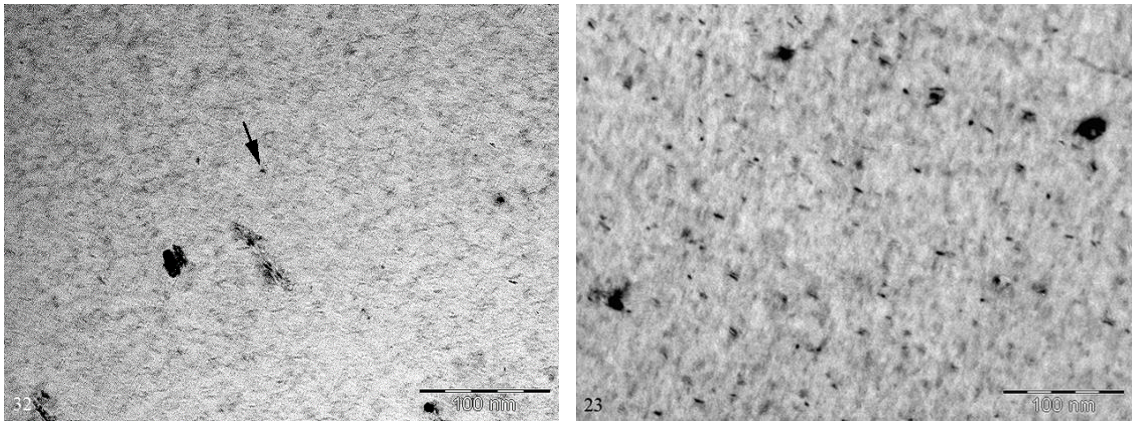
а) б)

Рис. 5.8. Дислокационная структура сплава Э635 после облучения: а) **c**-дислокации вблизи некоторых частиц фазы Лавеса; б) радиационные дислокационные петли **a**-типа

При дальнейшем повышении флюенса нейтронов происходит образование дислокаций **c**-типа не только около выделений, но и в объеме зерен, однако их концентрация не значительна.

Железо, перешедшее из частиц фазы Лавеса в твердый раствор, и олово находятся в матрице на уровне состава сплава. Дальнейшего изменения структуры и состава практически не наблюдается.

Выделения радиационно-индуцированной мелкодисперсной фазы встречаются гораздо реже, по сравнению со сплавом Э110, являются более мелкими и помимо ниобия обогащены, возможно, железом. Это свидетельствует о влиянии содержания олова и железа в матрице (т.е. состава твердого раствора) на их зарождение (рисунок 5.9). Их распределение часто носит упорядоченный характер в виде рядов, параллельных базисным плоскостям, что связано с напряжениями в материале и легированием сплава железом и оловом [7, 103, 104, 110-115].



а) б)

Рис. 5.9. РИВ в структуре сплаве Э635 после облучения в реакторе БОР-60 ($F = 2\times10^{22}$ см$^{-2}$ ($E \geq 0{,}1$МэВ)) (а) и в реакторе ВВЭР-1000 ($F = 3\times10^{22}$ см$^{-2}$ ($E \geq 0{,}1$МэВ)) (б)

В сплаве Э635 под облучением наблюдается сильная радиационно-стимулированная диффузия атомов железа из выделений в матрицу. Выделения частиц фазы Лавеса в сплаве Э635, имеют анизотропную ГПУ-решетку, не стойкую к облучению [7, 103, 104, 111, 116].

Под действием облучения формируются и эволюционируют радиационные дефекты в виде дислокационных петель **a**- и **c**-типов с вектором Бюргерса 1/3[11-20] и 1/2[0001] или 1/6[20-23]. **C**-компонентные петли обычно залегают в базисных или пирамидальных плоскостях ГПУ решетки и имеют преимущественно вакансионный характер. Дислокационные петли **a**-типа располагаются преимущественно в призматических плоскостях и являются междоузельными [7, 103, 104, 115, 116].

5.2. Структурно-фазовое состояние оксидной пленки на оболочке твэла из сплава Э110 после эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000

Впервые в России было проведено электронно-микроскопическое исследование структурно-фазового состояния центральной части облученной оксидной пленки образованной на поверхности оболочки твэла из сплава Э110 на губчатой основе. Эта оболочка отработала 3 года в составе сборки ТВСА-АЛЬФА на Калининской АЭС до выгорания ~ 41,6 МВт·сут/кгU. Толщина образовавшейся на поверхности оболочки твэла оксидной пленки не превышала 8 мкм.

Для определения структурно-фазовых параметров облученной оксидной пленки (размер зёрен, фазовый состав, идентификация структурного состояния выделений частиц второй фазы и прочее) применяли методы электронной микроскопии с использованием микродифракции с выделенной области и микромикродифракции. Трансмиссионные электронно-микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе JEOL JEM-2000FX II при ускоряющем напряжении 120 кВ. Для определения элементного состава фазовых составляющих оксидной пленки использовали энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализатор Genesis XMS 60 фирмы «EDAX» (приставка к микроскопу).

По результатам электронно-микроскопических исследований было выявлено наличие двух структурных составляющих оксидной пленки. Как и в необлученном состоянии, основная структурная составляющая оксидной пленки представляет собой моноклинную модификацию фазы ZrO_2, что подтверждается микро- и микромикродифракционными исследованиями (рисунки 5.10 и 5.11). Поперечный размер столбчатых зерен моноклинной модификации оксида циркония составляет от 20 до 60 нм.

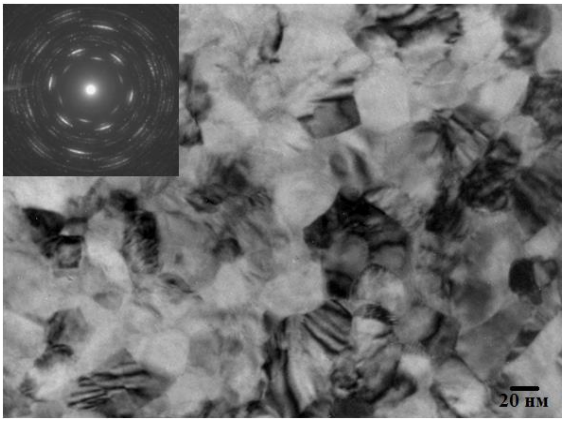


Рис. 5.10. Микроструктура моноклинной фазы ZrO_2

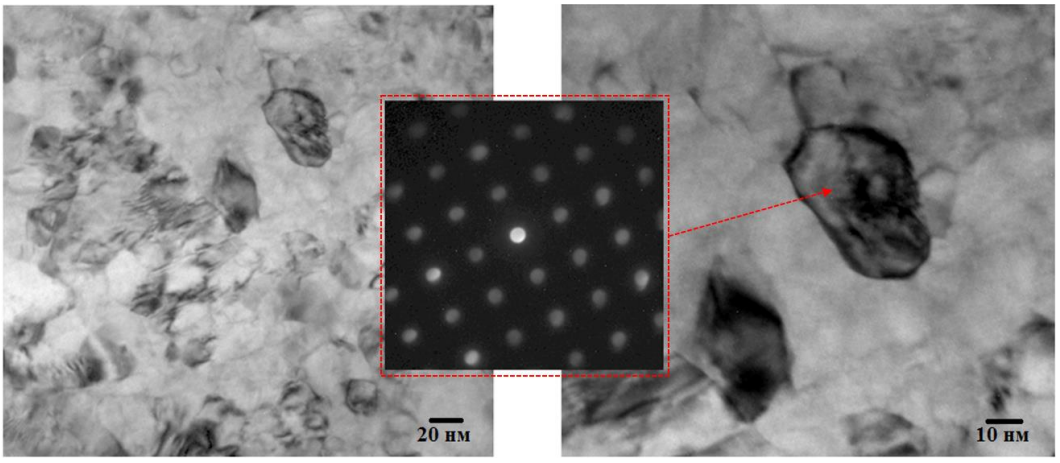


Рис. 5.11. Дифракционная картина от зерна моноклинной фазы ZrO_2

Помимо моноклинной составляющей оксидной пленки было обнаружено незначительное количество тетрагональной фазы ZrO_2, в виде отдельных зерен. Ввиду того, что моноклинная и

тетрагональная составляющие фазы ZrO_2 имеют близкие межплоскостные расстояния, то бывает сложно выделить отдельные рефлексы тетрагональной фазы на электронограмме и провести ее точную идентификацию.

Структура оболочек твэлов из сплава Э110 содержит в своем составе выделения частиц β-Nb, имеющие ОЦК решетку. Как было показано ранее, при окислении оболочечных труб из этого сплава в условиях автоклавных испытаний происходит процесс аморфизации выделений β-Nb в оксидной плёнке (см. рисунок 4.7). На ранних стадиях окисления, или в области оксидной пленки, находящейся вблизи границы раздела «металл-оксид», частицы β-Nb имеют кристаллическую структуру. При дальнейшем увеличении времени окисления, или при удалении от границы раздела «металл-оксид», начинается процесс аморфизации частиц второй фазы в оксидной пленке. При этом меняется элементный состав выделений: происходит обеднение частиц по ниобию и обогащение по кислороду.

Первое, проведенное электронно-микроскопическое исследование облученной оксидной пленки, образовавшейся на поверхности оболочки твэла из сплава Э110 при промышленной эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000, не выявило наличия выделений частиц β-Nb в своем составе. Как было показано ранее, при нейтронном облучении изделий из сплава Э110 исходные выделения фазы β-Nb претерпевают существенные изменения. Вероятно, влияние нейтронного облучения реактора ВВЭР-1000 на эволюцию структурно-фазового состояния оксидной пленки приводит к растворению обедненных по ниобию частиц β-Nb, наряду с растворением частиц мелкодисперсной радиационно-индуцированной фазы.

Проведенный энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализ показал, что оксидная пленка содержит штатное количество ниобия в своем составе и представляет собой фазу ZrO_2 (Рисунок 5.12).

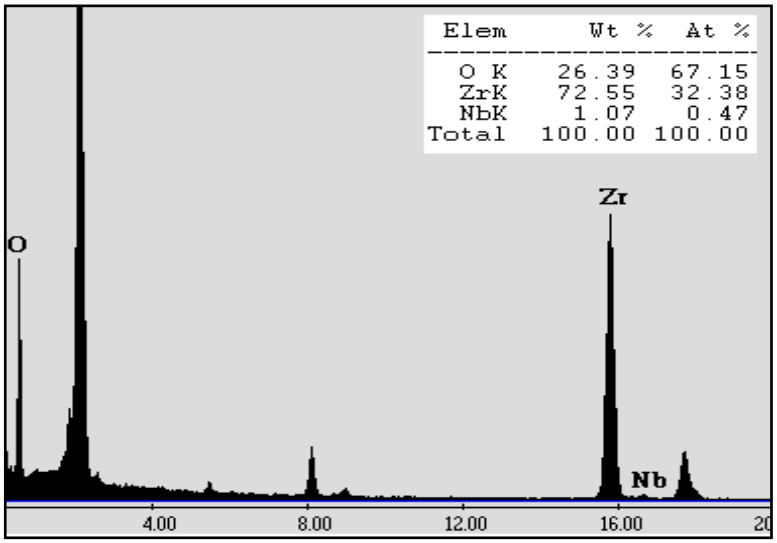


Рис. 5.12. Рентгеновский энергодисперсионный спектр и состав оксидной пленки

Электронно-микроскопическое исследование облученной оксидной пленки, образованной на поверхности оболочки твэла из сплава Э110, показало, что она является достаточно плотной, однако встречаются участки, содержащие в своем составе незначительное количество дефектов в виде отдельных микропор (рисунок 5.13). Наличие незначительного количества дефектов в оксидной пленке после эксплуатации оболочки твэла в условиях реактора ВВЭР-1000 свидетельствует о ее высоких защитных свойствах и сопротивлении развитию микропористости.

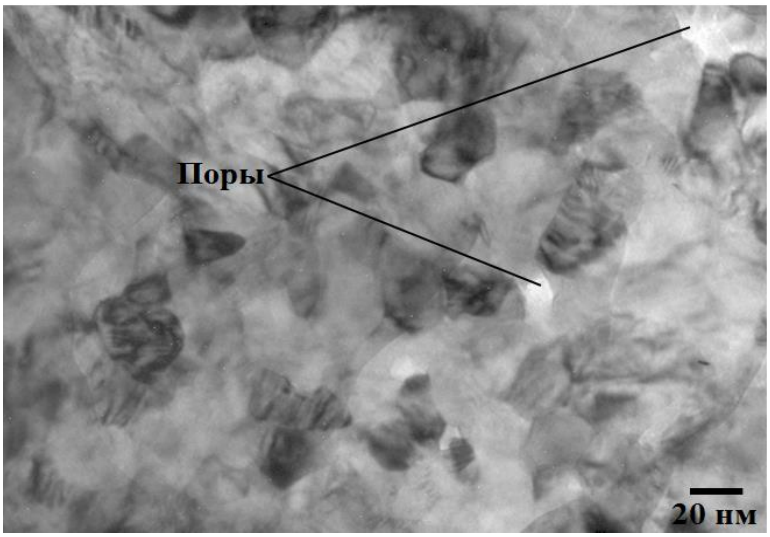


Рис. 5.13. Область оксидной пленки, содержащая микропоры

5.3. Структурно-фазовое состояние оксидной пленки на оболочке твэла из сплава Э635 после эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000

Впервые в России было проведено электронно-микроскопическое исследование структурно-фазового состояния центральной части облученной оксидной пленки, образовавшейся на поверхности оболочки твэла из сплава Э635 после эксплуатации в ядерном реакторе. Эта оболочка отработала в составе сборки ТВСА на Калининской АЭС 6 топливных кампаний. Максимальное выгорание по твэлу составило ~ 72 МВт·сут/кгU. Максимальная толщина оксидной пленки достигла 80 мкм. Сплошная оксидная пленка плотно сцеплена с металлической основой, граница раздела «металл-оксид» имеет ровный профиль. В оксидной пленке наблюдаются микротрещины тангенциальной ориентации, равномерно распределенные по ее толщине. Характер их расположения свидетельствует о признаках формирования слоистой структуры в оксидной пленке (рисунок 5.14).

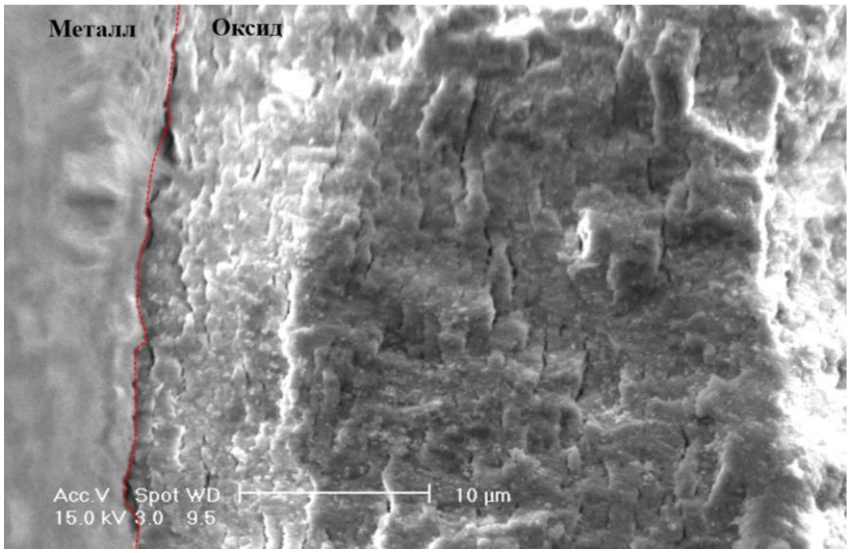


Рис. 5.14. СЭМ изображение макроструктуры оксидной пленки на оболочке отработавшего твэла из сплава Э635

Методом ТЭМ была исследована центральная часть оксидной пленки с максимальной толщиной около 80 мкм на высотном уровне оболочки твэла ~ 3000 мм. Результаты ТЭМ-исследований показали, что структура оксидной пленки образованной на поверхности оболочки твэла из сплава Э635 при промышленной эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000 схожа со структурой оксидной пленки образованной на оболочке твэла из сплава Э110 в аналогичных условиях. Зерна оксидной пленки являются преимущественно моноклинной фазой ZrO_2, что подтверждается микродифракционными исследованиями (рисунок 5.15). Поперечный размер столбчатых зерен моноклинной модификации оксида циркония составляет (15 – 45) нм. Помимо моноклинной составляющей оксидной пленки в ее структуре присутствует незначительное количество тетрагональной фазы ZrO_2, в виде отдельных зерен.

В исходном состоянии сплав Э635 содержит в своем составе выделения частиц фазы Лавеса $Zr(Nb,Fe)_2$, имеющие ГПУ решетку. Как отмечалось ранее, при окислении оболочечных труб из этого сплава в автоклавных условиях происходит процесс аморфизации выделений частиц фазы Лавеса в оксидной пленке (см. рисунок 4.11). В области оксидной пленки, находящейся на расстоянии порядка (100 – 200) нм от границы раздела «металл-оксид» начинается процесс аморфизации выделений фазы Лавеса, в результате которого часть выделений теряет свое кристаллическое строение. При достижении оксидной пленкой толщины (500 – 600) нм, все выделения частиц фазы Лавеса переходят в аморфное состояние. Наряду с изменением структурного состояния выделений частиц фазы Лавеса, происходит существенное изменение их химического состава. Ниобий и железо переходят из выделений в окружающую оксидную пленку, при этом сами выделения обогащаются по кислороду.

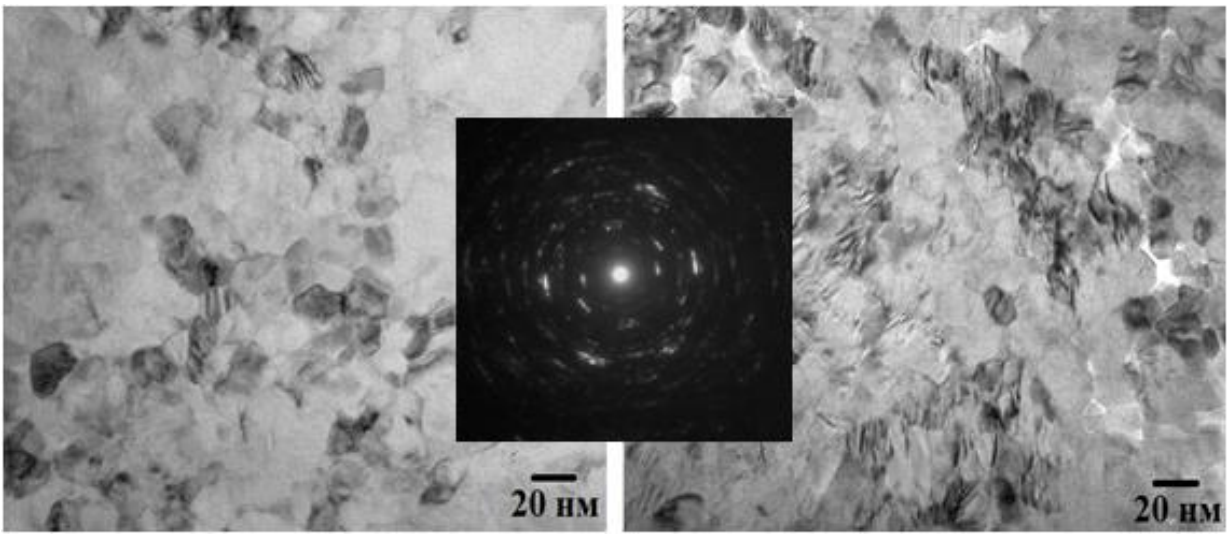


Рис. 5.15. ТЭМ изображение микроструктуры оксидной пленки и дифракционная картина от зерен моноклинной фазы ZrO_2

По результатам первого в России электронно-микроскопического исследования оксидной пленки, образованной на поверхности оболочки твэла из сплава Э635 после 6 лет промышленной эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000, показано, что структура оксидной пленки не содержит в своем составе выделений частиц фазы Лавеса. Как было показано ранее, при облучении изделий из сплава Э635 происходит трансформация исходных частиц фазы Лавеса. Вероятно, воздействие нейтронного облучения в реакторе ВВЭР-1000 приводит к растворению в оксидной пленке трансформированных частиц фазы Лавеса, при их окислении и аморфизации по мере протекания процесса коррозии.

Проведенный энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализ показал, что оксидная пленка содержит ниобий, железо и олово в количестве, соответствующем составу сплава (рисунок 5.16).

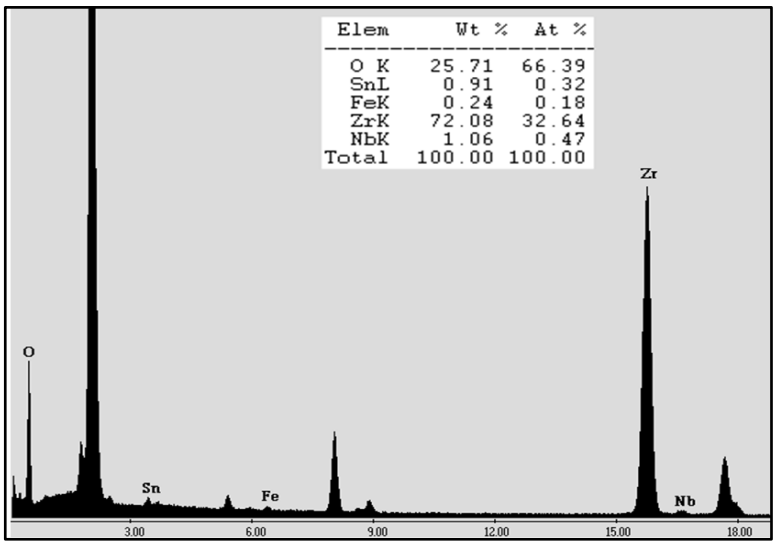


Рис. 5.16. Рентгеновский энергодисперсионный спектр и состав оксидной пленки

Электронно-микроскопическое исследование структурно-фазового состояния оксидной пленки, образованной на поверхности оболочки твэла из сплава Э635 после промышленной эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000, показало, что она содержит значительное количество дефектов в виде микропор и микротрещин (рисунок 5.17).

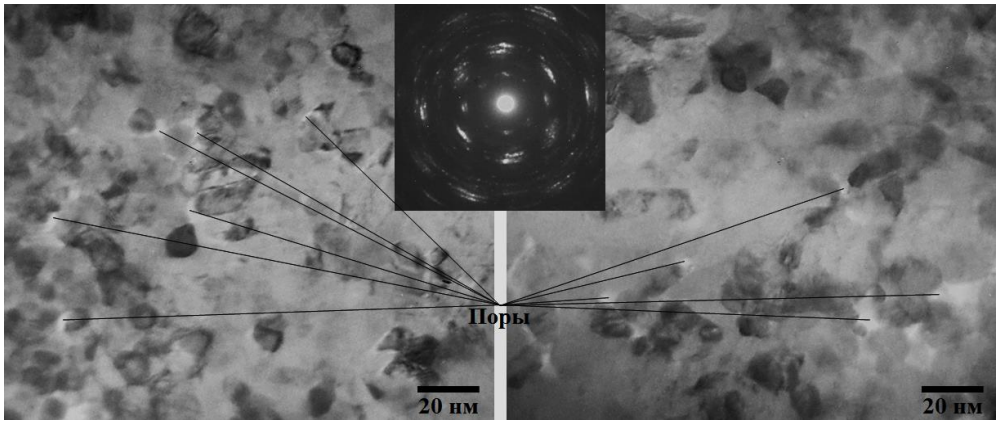


Рис. 5.17. Область оксидной пленки, содержащая микропоры

5.4. Влияние нейтронного облучения на развитие пористости в оксидных пленках и окисление оболочек твэлов из сплавов Э110 и Э635 при эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000

Первые результаты послереакторных исследований структурно-фазового состояния оксидных пленок, образованных на внешней поверхности оболочек твэлов из сплавов Э110 и Э635, показали наличие двух структурных составляющих в своем составе (моноклинная и тетрагональная фазы). Отсутствие в оксидной плёнке выделений частиц вторых фаз, таких как β-Nb в сплаве Э110 и фазы Лавеса в сплаве Э635, свидетельствует о влиянии нейтронного облучения на процесс их растворения.

Количество дефектов в виде микропор и микротрещин в оксидной пленке образованной на поверхности оболочки твэла из сплава Э110 в условиях нейтронного облучения, соответствует количеству дефектов в оксидных пленках, образованных при проведении длительных автоклавных коррозионных испытаний и не превышает значений $(1 – 2)\times10^{20}$ м$^{-3}$. При этом толщины оксидных пленок, полученные после автоклавных испытаний и промышленной эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000, имеют сопоставимые значения.

Оксидные пленки, образованные на поверхности оболочек твэлов из сплава Э110 во внереакторных и реакторных условиях, являются плотными, не отслаивающимися и не растрескивающимися. Сопоставление полученных результатов свидетельствует о том, что реакторное облучение не вносит никаких изменений в структурное состояние оксидных пленок, которые могли бы повлиять на изменение кинетики окисления оболочки твэла из сплава Э110 при эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000.

Исследование центральной части оксидной пленки толщиной 80 мкм, образованной на поверхности оболочки отработавшего в реакторе ВВЭР-1000 твэла из сплава Э635, показало, что концентрация микропор в ней находится на уровне ~ $(11 – 12)\times10^{20}$ $м^{-3}$. Это также сравнимо с необлучённым состоянием оксидной пленки, образованной на поверхности оболочки твэла из сплава Э635 после длительных автоклавных коррозионных испытаний (рисунок 5.18).

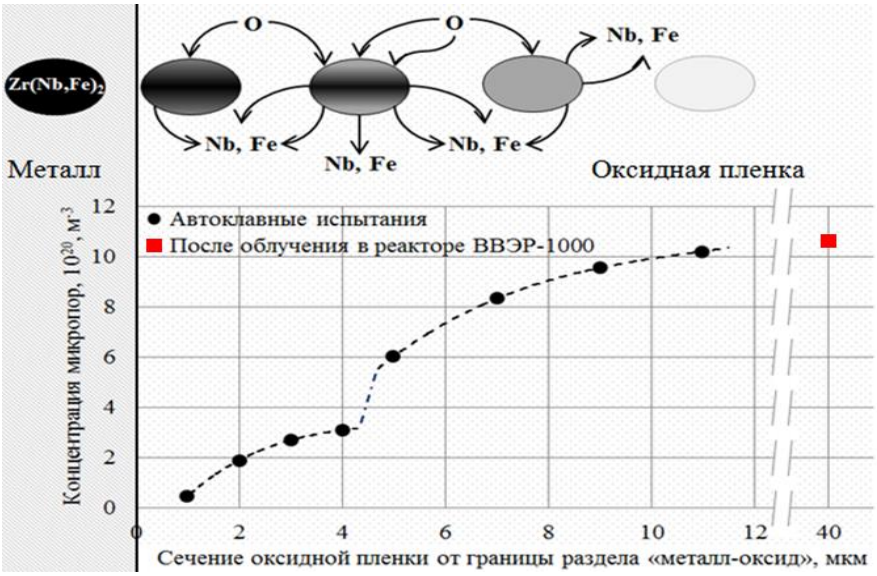


Рис. 5.18. Распределение концентрации микропор по толщине оксидной пленки на оболочке твэла из сплава Э635

Существенных различий в микроструктуре оксидных слоев и концентрации в них микропор после проведения длительных автоклавных и реакторных испытаний оболочек твэлов из сплава Э635 не наблюдается вплоть до толщин оксидных пленок ~ 40 мкм, образованных при эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000.

Как было показано ранее, в процессе окисления оболочек твэлов происходит рост оксидной пленки на их поверхности за счет продвижения фронта окисления в металлическую циркониевую матрицу. В результате, выделения частиц второй фазы оказываются в оксидной пленке, где происходит изменение их структурно-фазового состояния и элементного состава. Нейтронное облучение в реакторе ВВЭР-1000 способствует ускоренному выходу атомов железа из частиц фазы Лавеса в окружающую их оксидную пленку при окислении оболочек твэлов из сплава Э635, что приводит к интенсивному развитию микропористости в оксидной пленке на ранних стадиях облучения. После достижения оксидной пленкой толщины, при которой частицы фазы Лавеса полностью обедняются по железу, дальнейшего развития микропористости не происходит. Последующий рост оксидной пленки на поверхности оболочки твэла из сплава Э635 в условиях нейтронного облучения в реакторе ВВЭР-1000 происходит без существенного изменения уровня микропористости во внешних слоях оксида. Микропористость остается на уровне, достигнутом на ранних стадиях облучения. Этот уровень

имеет значение сопоставимое со значением уровня микропористости в оксидных пленках образованных при длительных автоклавных коррозионных испытаниях оболочек твэлов из сплава Э635.

Таким образом, ускорение коррозии оболочек твэлов из сплава Э635 наблюдаемое при их эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000, в условиях нейтронного облучения, происходит не за счет развития микропористости в структуре оксидных пленок. На протяжении всего срока эксплуатации изделий концентрация микропор в сечениях оксидной пленки удаленных от границы раздела «металл-оксид» существенно не изменяется и находится на уровне ~ (11 – 12)×10^{20} $м^{-3}$. Нейтронное облучение способствует лишь ускоренному образованию микропор (в сравнении с развитием микропористости в условиях автоклавных испытаний) в структуре оксидных пленок на начальной стадии окисления частиц фазы Лавеса, за счет дополнительного вклада радиационно-стимулированной диффузии атомов железа. Достигаемый уровень микропористости в облученной оксидной пленке не зависит от нейтронного облучения (лимитирующего скорость порообразования), а определяется только наличием частиц фазы Лавеса в структуре материала и соответственно содержанием железа в сплаве.

Сопоставление результатов по кинетике окисления и структуре оксидных пленок, образованных на поверхности оболочек твэлов из сплавов бинарной системы Zr-Nb (Э110) и многокомпонентной системы Zr-Nb-Sn-Fe (Э635) в условиях автоклава и реакторного облучения показывает, что основным фактором, негативно влияющим на ускорение коррозии оболочек твэлов из сплава Э635 при эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000, является наличие олова в твердом растворе.

Результаты проведения электронно-микроскопических исследований структурно-фазового состояния показывают, что олово, входящее в состав сплава, не образует выделений второй фазы или каких-либо сегрегаций ни в материале матрицы, ни в оксидных пленках образованных на поверхности оболочек твэлов из сплава Э635 при проведении автоклавных испытаний и эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000, а находится в твердом растворе. Ускорение коррозии оболочек твэлов из сплава Э635 при нейтронном облучении в реакторе ВВЭР-1000 может быть связано с изменением валентности олова, в результате которой повышается число анионных вакансий в оксидной пленке. Увеличение числа анионных вакансий в оксидной пленке приводит к возрастанию скорости диффузии ионов кислорода через оксидную пленку к границе раздела «металл-оксид» с образованием соединения ZrO_2. Нейтронное облучение приводит к стимулированию диффузионных процессов миграции ионов кислорода в оксидной пленке за счет развития радиационно-индуцированных вакансионных путей, образованных изменением валентности олова под облучением.

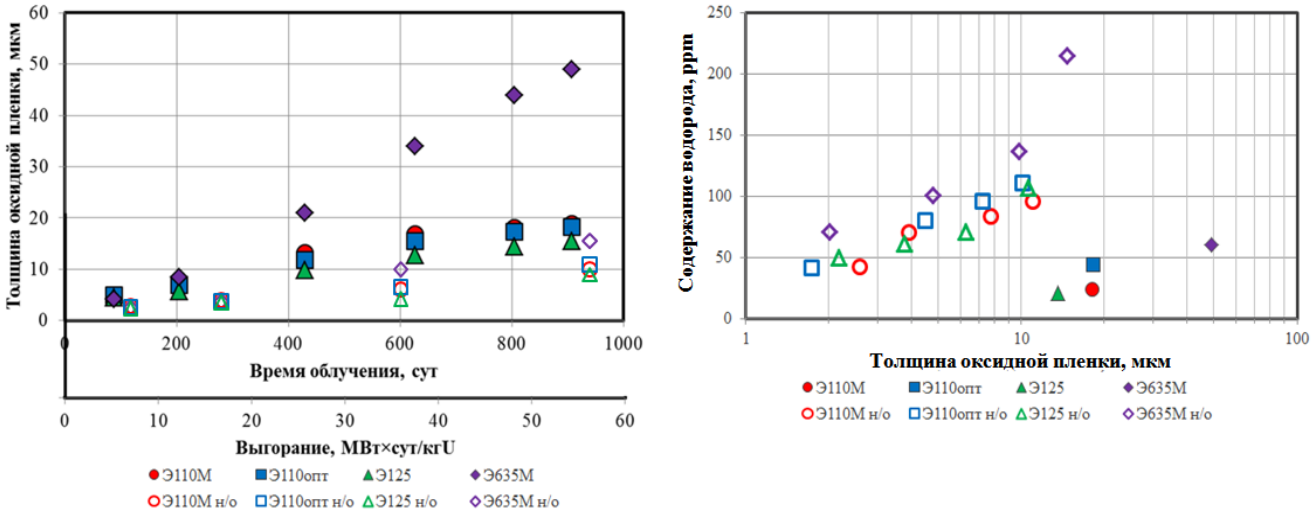
Таким образом, повышение коррозионной стойкости оболочек твэлов из сплава Э635 напрямую связано со снижением содержания олова в составе сплава.

5.5. Структурно-фазовое состояние оксидных пленок, образованных в условиях реактора PWR

В петле Халден реактора осуществлен проект IFA-728, в рамках которого были проведены испытания экспериментальных твэлов по стойкости к коррозии и наводороживанию в условиях PWR. Материалом для исследований послужили оболочки экспериментальных твэлов с внешним диаметром 9,5 мм и толщиной стенки 0,57 мм из сплавов Э110опт, Э110М, Э125 и Э635М.

Испытания экспериментальных твэлов с длиной топливного столба 200 мм проводились в петле Халден реактора при заданной на наружной поверхности оболочек расчетной температуре 351 ºС в борно-литиевом ((10 ± 1,0) ppm Li; (1530 – 1700) ppm B) водно-химическом режиме с объемным паросодержанием до 2,0 % и длительностью 907 эффективных суток. Одновременно в АО «ВНИИНМ» выполнены коррозионные испытания образцов тех же оболочечных материалов во внереакторных условиях в автоклаве с водой аналогичного состава и при той же температуре, что и в Халден реакторе. Длительность автоклавных испытаний составила 930 суток.

На рисунке 5.19 представлены результаты проведения коррозионных испытаний оболочек твэлов в процессе облучения в Халден реакторе, в сопоставлении с данными при окислении в автоклавных условиях.



а) толщина оксидной пленки б) содержание водорода

Рис. 5.19. Коррозионные характеристики исследованных твэлов во время облучения (закрашенные маркеры), в сопоставлении с данными автоклавных испытаний

Полученные данные показывают, что после 430 эффективных суток облучения (выгорание 26 МВт·сут/кгU) происходит ускорение коррозии для оболочки твэла из сплава Э635М, толщина оксидной пленки на которой по окончании испытаний достигает 60 мкм. Кроме того, оксидная пленка сплава Э635М более склонна к проницанию водорода, т.к. его концентрация в сплаве Э635М более высокая по сравнению с остальными сплавами при одинаковой толщине оксидной пленки (рисунок 5.19б). Кинетика коррозии оболочек из сплавов Э110опт, Э110М и Э125 в исследуемом диапазоне выгораний имеет склонность к замедлению, а наиболее коррозионностойкими оказались оболочки из сплава Э125. Оболочки из сплавов Э110опт и Э110М имеют близкую стойкость к коррозии, как в условиях автоклава, так и в реакторных условиях.

После проведения экспериментов в Халден реакторе, образцы твэлов были направлены в «горячие» камеры Студсвика для получения данных об эволюции структурно-фазового состояния и элементного состава оксидных пленок, образованных на поверхности оболочек твэлов, при облучении в условиях PWR.

Для проведения СЭМ исследований использовался сканирующий электронный микроскоп Zeiss Auriga, оснащенный источником сфокусированного ионного пучка галлия (ФИП). Кроме того, микроскоп оборудован системой Trident от EDAX, содержащей энергодисперсионный и волнодисперсионный спектрометры (EDS, WDS), а также дифракционную камеру обратно-рассеянных электронов (EBSD). Исследования были проведены при ускоряющем напряжении микроскопа 20 кВ.

СЭМ исследования были выполнены с акцентом на морфологию оксидных пленок и изучение элементного состава образцов. На рисунке 5.20 показаны оксидные слои для оболочек твэлов каждого сплава. Оксидная пленка сплава Э635М отличается от других. Она имеет более низкую склонность к образованию непрерывных тангенциальных трещин, а в ее структуре наблюдаются плотные радиальные «вены». Анализ морфологии оксидных пленок показывает, что структура оксидных слоев, образованных на поверхности оболочек твэлов из сплавов Э125 и Э110опт содержит большее количество мелких пор, по сравнению со структурой оксидной пленки сплава Э110М. В таблице 5.1 приведены количественные характеристики оксидных пленок, полученные по результатам, СЭМ исследований.

Таблица 5.1 – Характеристики оксидных пленок

Сплав	Толщина оксидной пленки, мкм	Количество слоев в оксидной пленке	Средняя толщина слоев, мкм
Э635М	45,4	23	2,0
Э110М	17,1	6	2,9
Э110опт	16,7	6	2,8
Э125	12,1	4	3,0

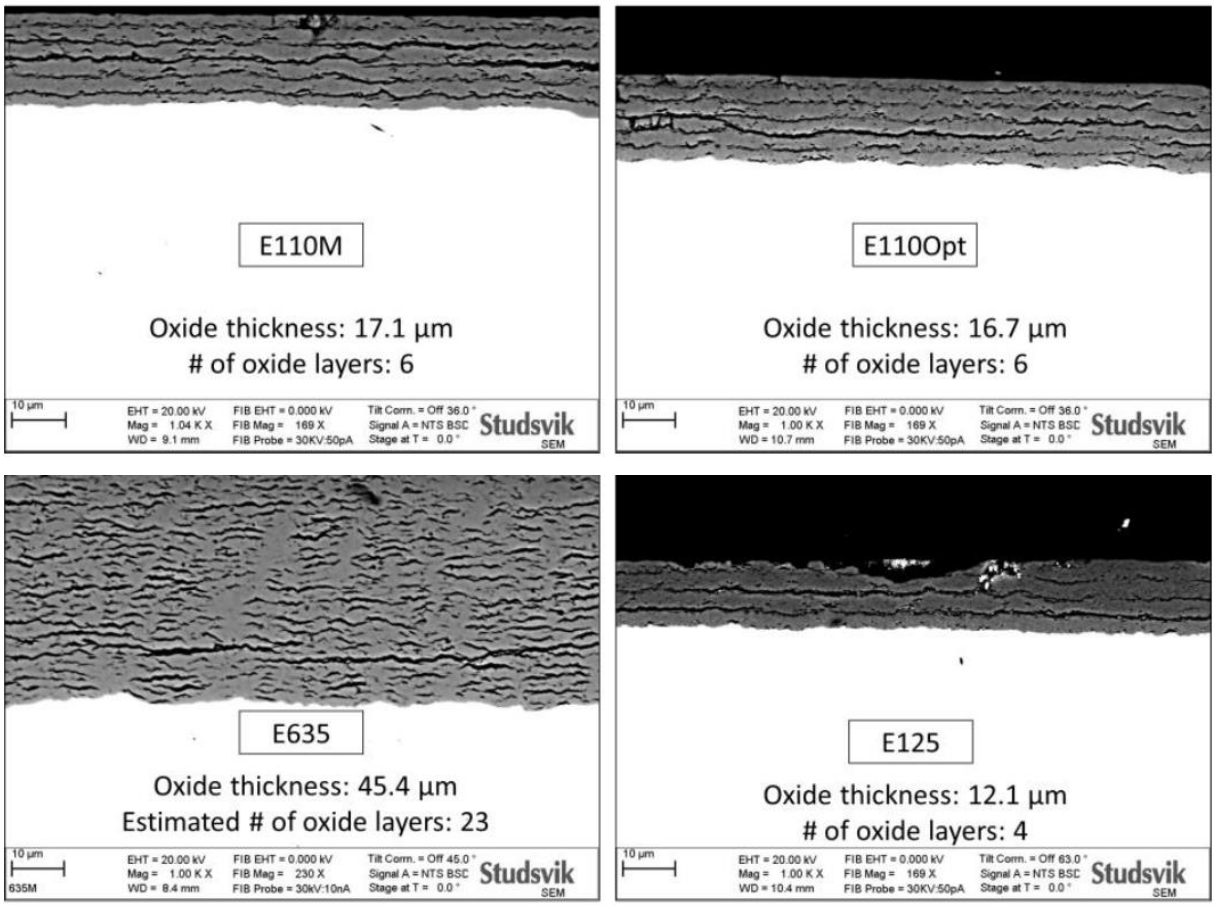
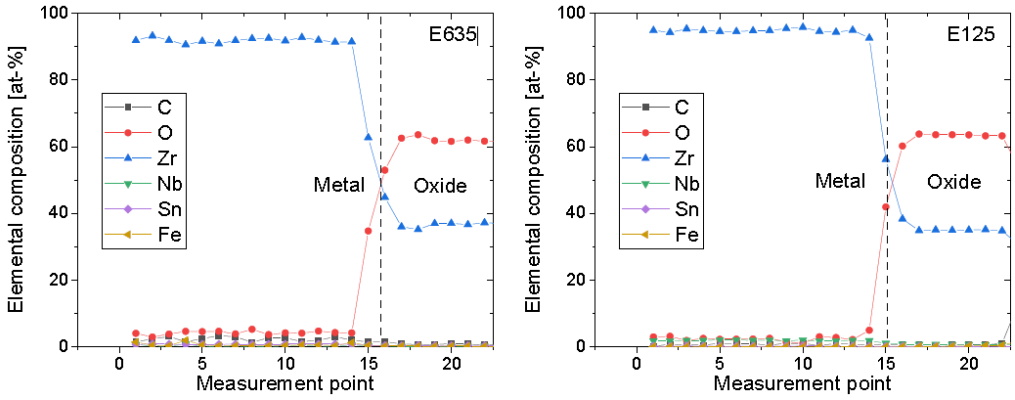


Рис. 5.20. Морфология оксидных пленок сплавов Э110опт, Э110М, Э125 и Э635М

На рисунке 5.21 представлены результаты волнодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа линейного распределения элементов, вблизи границы радела «металл-оксид». Показано, что оксидные пленки для каждого сплава являются гомогенными по элементному составу. Соотношение содержания Zr и O в оксидных пленках близко к стехиометрическому составу. Не было обнаружено каких-либо примесей или загрязнений, за исключением углерода, который всегда присутствует на поверхности образцов после приготовления.



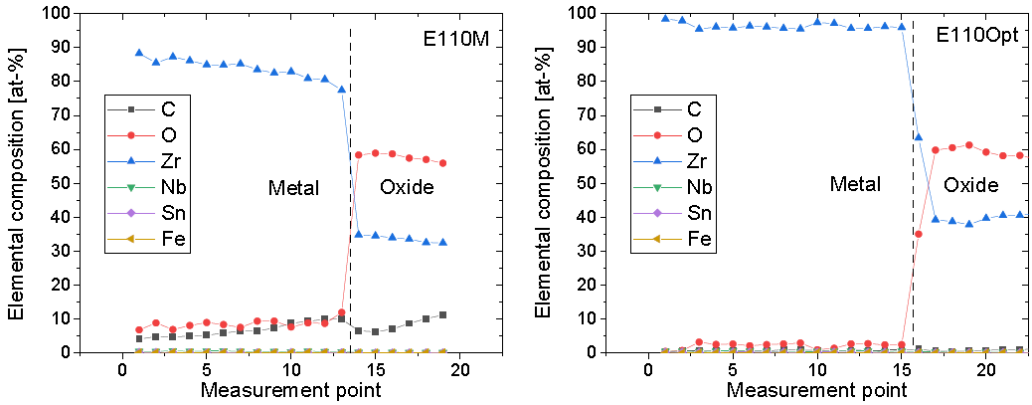


Рис. 5.21. Результаты WDS линейного сканирования вдоль границы радела «металл-оксид»

На рисунке 5.22 представлены результаты EDS-картирования, которое было проведено вблизи границы раздела «металл-оксид». На EDS-картограмме, полученной для оболочки твэла из сплава Э635М, четко видно присутствие крупных выделений частиц второй фазы. Плотность выделений второй фазы (фазы Лавеса) существенно больше в матрице основного металла, чем в оксидной пленке. Помимо того, что в оксидной пленке остается меньше частиц, содержание Fe в них также значительно ниже. Это указывает на то, что частицы второй фазы ведут себя нестабильно в оксидной пленке, обедняются по железу и впоследствии растворяются. Другие материалы (Э110опт, Э110М и Э125) имеют в своем составе слишком мелкие выделения частиц второй фазы для того, чтобы их можно было обнаружить на EDS-картограммах.

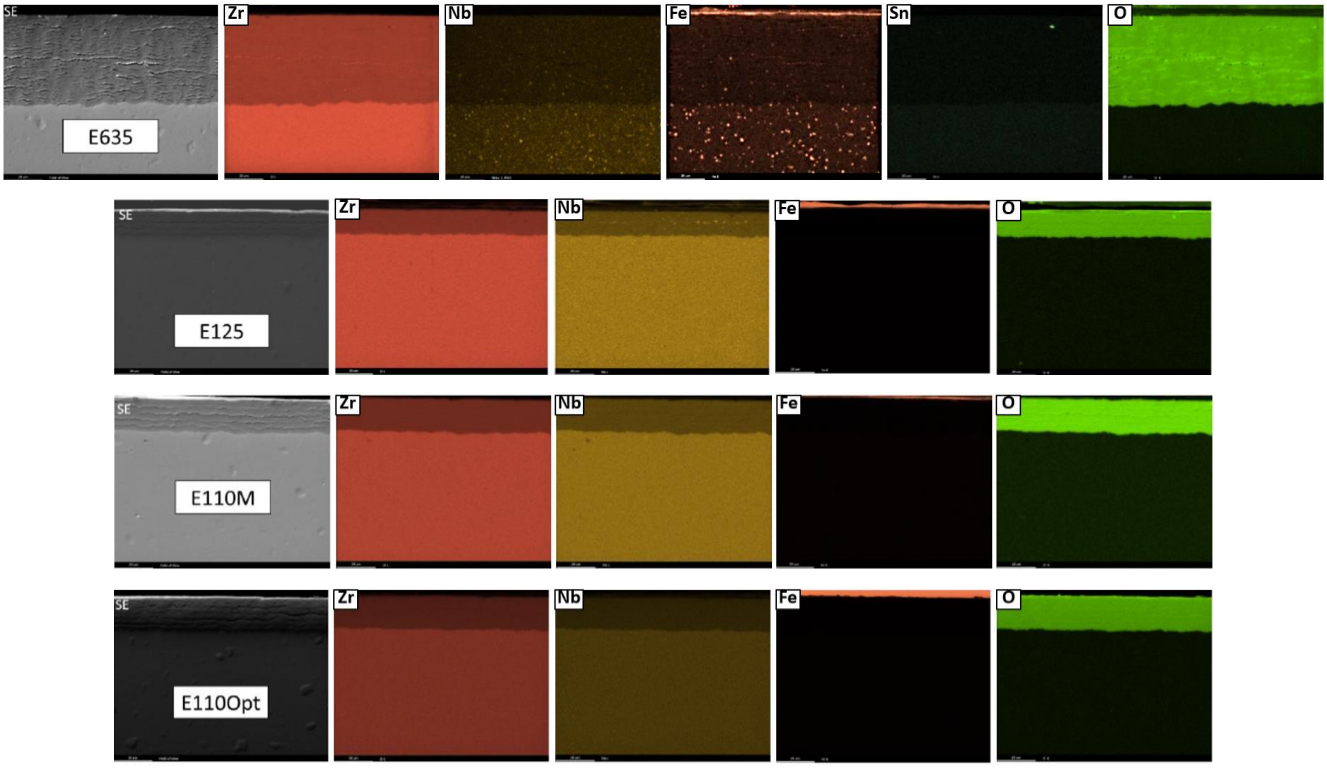


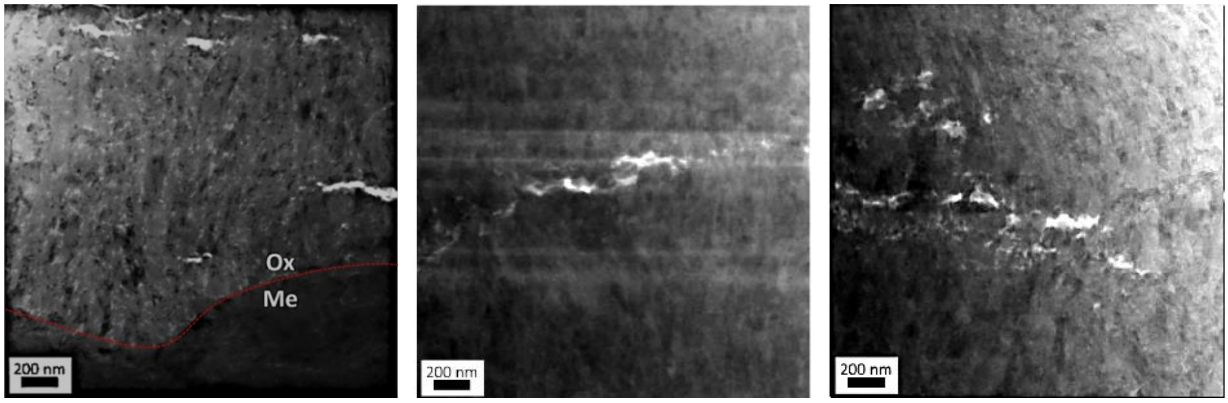
Рис. 5.22. Результаты EDS-картирования вблизи границы радела «металл-оксид»

По результатам СЭМ исследований показано, что оксидные пленки имеют слоистую структуру, причем слои отделены друг от друга микротрещинами параллельными границе

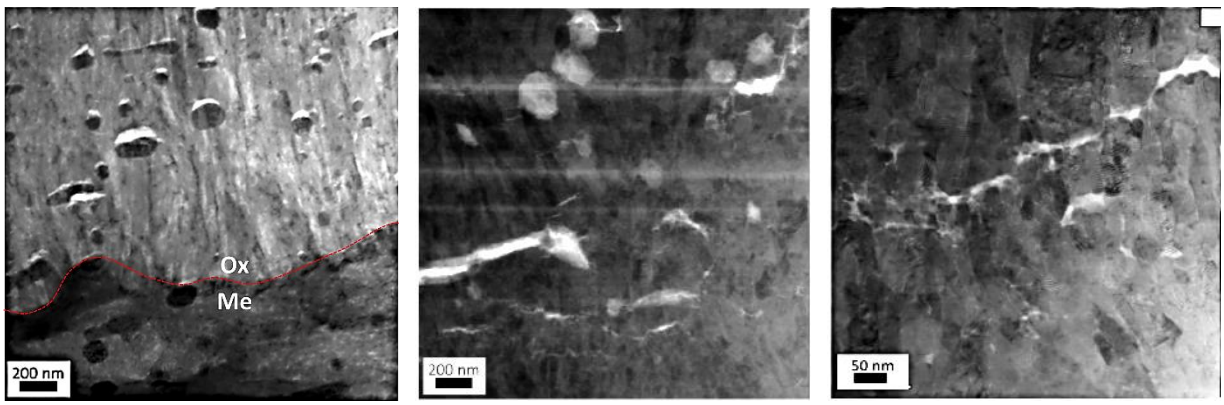
раздела «металл-оксид». По количеству образованных слоев оксидной пленки и их толщине можно судить о кинетике окисления. Наилучшими защитными свойствами и, соответственно, наименьшей скоростью роста обладают оксидные пленки, состоящие из наименьшего количества слоев максимальной толщины.

Для проведения ТЭМ исследований структурно-фазового состояния оксидных пленок использовался просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM 2100F. Микроскоп оснащен энергодисперсионным рентгеноспектральным микроанализатором (EDS) (Oxford Instruments – X-MaxN 80 TLE) и спектрометром характеристических потерь энергии электронов (EELS).

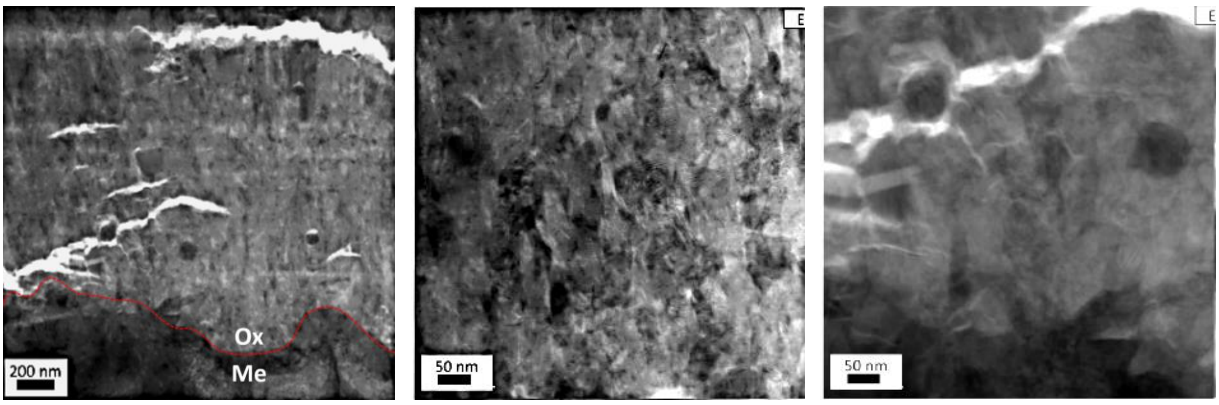
На рисунке 5.23 представлено структурное состояние различных частей оксидных пленок, образованных на поверхности оболочек твэлов из сплавов Э110опт, Э110М, Э125 и Э635М при облучении в Халден реакторе. Идентифицировать кристаллическую структуру оксидов было весьма затруднительно, однако результаты электронной дифракции указывают на моноклинную решетку фазы ZrO_2. Кроме того, анализ структуры оксидных пленок показывает, что рост зерен примерно одинаковый для каждого сплава. Большинство зерен имеют столбчатое строение, за исключением близко расположенных к тангенциальным трещинам, где наблюдаются мелкие, равноосные кристаллиты.



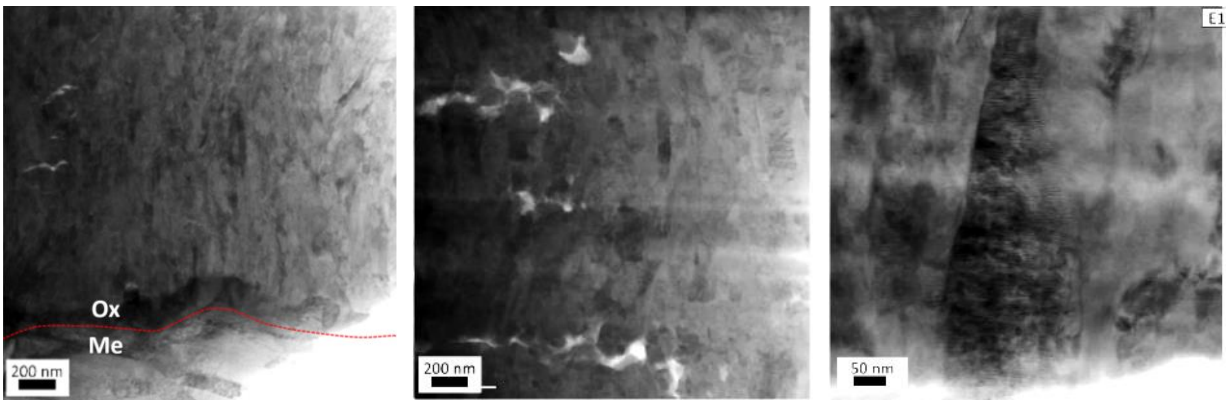
а) Сплав Э635М: граница раздела «металл-оксид»



б) Сплав Э125: граница раздела «металл-оксид»



в) Сплав Э110М: граница раздела «металл-оксид»



г) Сплав Э110опт: граница раздела «металл-оксид»

Рис. 5.23. Микроструктура оксидных пленок сплавов Э110опт, Э110М, Э125 и Э635М

Результаты ТЭМ исследования оксидных пленок показывают, что в основном оксидные слои состоят из столбчатых зерен, ориентированных в направлении перпендикулярном к границе раздела «металл-оксид», периодически прерываемые тонкими слоями равноосных зерен вблизи тангенциальных трещин. Более детальное изучение морфологии столбчатых зерен фазы ZrO_2 для различных сплавов показывает несоответствия в их строении (форма и размер зерен). Так, в оксидной пленке сплава Э125 столбчатые зерна шире и длиннее, чем для оксидных слоев других сплавов, а также плотность равноосных зерен существенно ниже. Кроме того, столбчатые зерна в оксидной пленке сплава Э125 хорошо ориентированы по отношению друг к другу, это наблюдалось по коллективному изменению их контраста при наклоне образца. Зерна оксидной пленки сплава Э635М реагировали на наклон индивидуально, меняя свой контраст, вне зависимости друг от друга. Это означает, что столбчатые зерна в оксиде сплава Э635М имеют высокую степень разориентации. Структура оксидных пленок сплавов Э110опт и Э110М характеризуется менее широкими столбчатыми зернами, в сравнении со сплавом Э125, однако степень их разориентации является достаточно низкой. Таким образом, оксидные пленки для сплавов Э125, Э110опт и Э110М с низкой скоростью коррозии содержат преимущественно четко ориентированные, крупные столбчатые зерна, тогда как оксидная пленка для сплава

Э635М с высокой скоростью коррозии содержит преимущественно небольшие разориентированные столбчатые зерна.

Структурные состояния участков границы раздела «металл-оксид» показывают, что на поверхности оболочки твэла из сплава Э125 образуется самый плотный оксидный слой. Тем не менее, выделения частиц второй фазы для этого сплава тесно связаны с образованием пористости в оксиде. По результатам проведенных ТЭМ исследований видно, что выделения второй фазы, находящиеся в оксидной пленке у границы раздела «металл-оксид», приводят к образованию пор или микротрещин на границе раздела «частица-оксид». Эти дефекты оксидной пленки обращены в сторону внешней поверхности (от металла). Такое явление наиболее отчетливо наблюдается вблизи границы раздела «металл-оксид» сплава Э125. То же самое явление было обнаружено в микроструктуре оксидных пленок сплавов Э110М и Э110опт. Таким образом, можно отметить, что сплавы системы Zr-Nb, содержащие частицы β-Nb, склонны к образованию несплошностей вблизи выделений, преимущественно у границы раздела «металл-оксид». Известно, что частицы β-Nb при переходе из металлической матрицы α-Zr в оксидный слой остаются некоторое время в кристаллическом состоянии. В связи с тем, что удельный объем частицы меньше удельного объема оксида, возникает напряженное состояние на границе раздела «частица-оксид». За счет выхода ниобия из выделений β-Nb при их переходе из кристаллического состояния в аморфное, по мере роста оксидной пленки, происходит релаксация напряжений, что приводит к образованию микротрещин на границе раздела «частица-оксид». Помимо дефектов вблизи выделений β-Nb и наличия слоев тангенциальных трещин, обнаруженных в оксидных пленках сплавов Э125, Э110М и Э110опт, значительной деградации их структуры не выявлено. Для оксидной пленки сплава Э635М напротив, наблюдается существенная деградация ее структуры, которая содержит высокую концентрацию микропор и микротрещин по всей толщине. Развитая пористость оксидной пленки, наблюдаемая для сплава Э635М, существенно снижает ее защитные свойства, в сравнении с оксидными пленками сплавов Э110опт, Э110М и Э125.

По результатам проведенного EDS анализа были получены картограммы распределения легирующих элементов по толщине оксидных пленок. Полученные данные показывают, что деградированные участки оксидной пленки сплава Э635М, содержащие поры и микротрещины, во многих случаях обогащены по железу (рисунок 5.24). Как было показано ранее на необлученных образцах, выход железа из частиц фазы Лавеса в оксидной пленке приводит к образованию микропор и микротрещин, что полностью согласуется с полученными результатами.

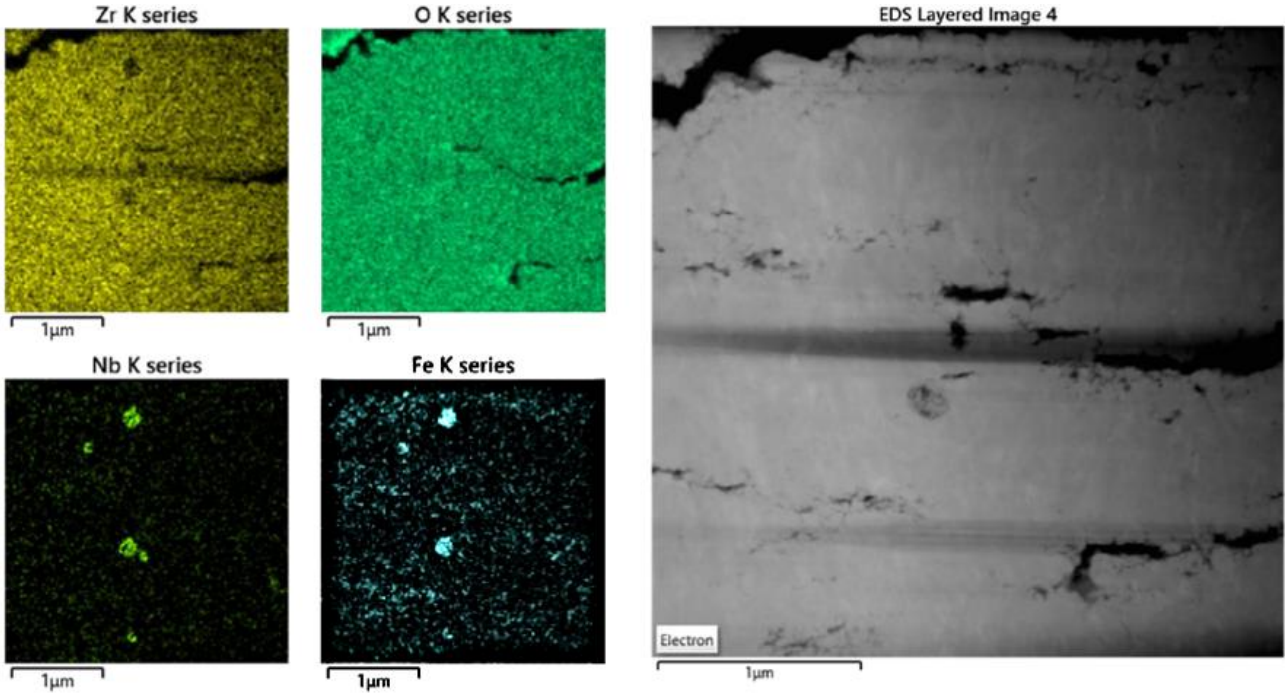


Рис. 5.24. Картограммы легирующих элементов по толщине оксидной пленки сплава Э635М

Энергодисперсионный микроанализ также показывает присутствие выделений частиц вторых фаз во всех участках оксидных пленок. Возможно, присутствует тенденция по снижению концентрации частиц в оксидных пленках по мере их роста (при приближении к внешней поверхности). Однако полного растворения частиц второй фазы в исследованных оксидах не наблюдается, что может быть связано также с низким уровнем флюенса быстрых нейтронов при облучении в Халден реакторе (~ $2{,}0\times10^{21}$ $см^{-2}$ ($E \geq 0{,}1$ МэВ), что соответствует повреждающей дозе ~ 2,5 сна).

По результатам линейного EDS сканирования была определена диффузионная глубина проникновения кислорода в материал матрицы. Для сплава Э635М эта величина составила около (100 – 150) нм, а для сплавов системы Zr-Nb (Э125, Э110М и Э110опт) около (250 – 300) нм.

5.6. Анализ влияния легирующего состава на эксплуатационные характеристики циркониевых сплавов

В качестве образцов для изучения влияния легирующего состава на характеристики сплавов циркония в условиях нейтронного облучения, были выбраны образцы оболочечных труб, изготовленные из экспериментальных сплавов О2 – О8 системы Zr-Nb-Sn-Fe, различающиеся содержанием ниобия, олова и железа (таблица 5.2).

Таблица 5.2 – Химический состав исследованных сплавов, мас. %

Сплав	Nb	Sn	Fe	O
О 2	1,02	0,41	0,33	0,09
О 3	1,64	0,40	0,33	0,09
О 4	2,33	0,40	0,32	0,09
О 5	1,03	0,59	0,34	0,09
О 6	1,02	0,58	0,18	0,10
О 7	2,37	0,41	0,23	0,09
О 8	1,00	1,08	0,33	0,09
Э635	1,06	1,16	0,41	0,09
Э635М	0,80	0,80	0,33	0,075
Э110	1,00	-	0,01	0,04
Э110опт	1,00	-	0,04	0,08
Э110М	1,03	-	0,094	0,125
Э125	2,50	-	0,035	0,07

Коррозионное поведение. Перед проведением автоклавных испытаний, часть образцов в виде вырезанных из труб сегментов шириной 6 мм и длиной 70 мм облучались при температуре (315 – 330) °С до флюенса 2×10^{22} $см^{-2}$ ($E \geq 0,1$МэВ) в исследовательском реакторе на быстрых нейтронах БОР-60 с натриевым теплоносителем.

Для проведения коррозионных испытаний облучённых и необлучённых образцов использован автоклав, размещенный в защитной камере АО «ГНЦ НИИАР». Испытания проходили при температуре 350 °С и давлении 16,3 МПа в дистиллированной воде с концентрацией Li – 10 ppm, B – 1600 ppm и pH – (7,3 – 7,5) в течение 240 суток.

Результаты автоклавных испытаний на коррозию представлены в таблице 5.3 в виде коррозионных привесов и рассчитанных по ним толщин оксидной пленки (15 мг/$дм^2$ = 1 мкм).

Из данных таблицы 5.3 видно, что сплавы О2, О3, О5, О8, Э635 и Э635М с содержанием Nb от 0,8 до 1,64 %, Sn от 0,4 до 1,16 % и Fe на уровне (0,33 – 0,41) % показали усиление коррозии после предварительного нейтронного облучения. Для сплавов О4 и О6 с содержанием Nb 2,33 и 1 %, Sn 0,4 и 0,58 % и Fe 0,32 и 0,18 %, соответственно, предварительное нейтронное облучение практически не оказало влияния на изменение их коррозионного поведении, по сравнению с необлученным состоянием. Положительное влияние нейтронного облучения отмечено для сплавов системы Zr-Nb, особенно с увеличением содержания Nb в сплаве до 2,5 %. Также положительное влияние облучения наблюдается у сплава О7 с содержанием 2,37 % Nb и 0,23 % Fe.

Таблица 5.3 – Результаты коррозионных испытаний за 240 суток

Сплав	Nb	Sn	Fe	O	Необлученные		Облученные	
					Привес, мг/дм^2	ТОП*, мкм	Привес, мг/дм^2	ТОП*, мкм
О2	1,02	0,41	0,33	0,09	40,2	2,65	47,6	3,14
О3	1,64	0,40	0,33	0,09	38,3	2,5	46,7	3,08
О4	2,33	0,40	0,32	0,09	47,9	3,16	45,8	3,02
О5	1,03	0,59	0,34	0,09	40,6	2,68	51,7	3,41
О6	1,02	0,58	0,18	0,10	43,4	2,86	46,2	3,05
О7	2,37	0,41	0,23	0,09	45,2	2,98	39,4	2,6
О8	1,00	1,08	0,33	0,09	43,4	2,86	67,6	4,46
Э635	1,06	1,16	0,41	0,09	37,5	2,47	65,8	4,34
Э635М	0,80	0,80	0,33	0,075	43,8	2,89	57,1	3,77
Э110	1,00	-	0,01	0,04	42,5	2,80	33,9	2,24
Э110опт	1,00	-	0,04	0,08	41,1	2,68	38,0	2,51
Э110М	1,03	-	0,094	0,125	46,5	3,07	38,9	2,57
Э125	2,50	-	0,035	0,07	40,6	2,68	32,3	2,13

* ТОП – толщина оксидной пленки

Анализ полученных данных показывает, что для облученных образцов (в большей степени для сплавов системы Zr-Nb) просматривается влияние увеличения содержания ниобия на снижение коррозии сплавов. Для образцов в необлученном состоянии влияния ниобия не обнаружено.

На рисунке 5.25 представлена зависимость коррозионного поведения от содержания олова для облученных и необлученных образцов из сплавов системы Zr-Nb и сплавов системы Zr-Nb-Sn-Fe. Из представленных данных видно, что повышение содержания олова в сплавах предварительно облученных образцов существенно влияет на снижение их коррозионного сопротивления.

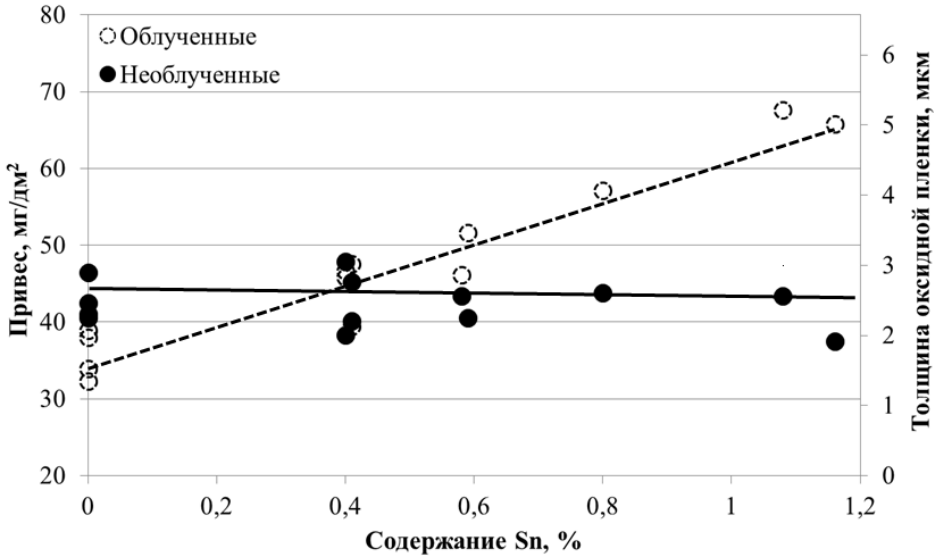


Рис. 5.25. Влияние содержания олова на коррозию

Анализируя полученные данные, можно отметить, что разброс результатов коррозионного поведения сплавов в облученном состоянии снижается, если рассмотреть зависимость от суммарного содержания олова и железа в сплаве.

В исходном необлученном состоянии коррозия всех сплавов находится практически на одном уровне. За время автоклавных испытаний не наблюдается значимой зависимости коррозии сплавов от содержания легирующих элементов.

После облучения до флюенса 2×10^{22} см$^{-2}$ коррозия сплавов протекает по-разному. Для Zr-Nb сплавов облучение снижает скорость коррозии, при этом, чем больше ниобия в сплаве, тем заметнее этот эффект. Для сплавов системы Zr-Nb-Sn-Fe облучение приводит к усилению коррозии с увеличением в них содержания олова, что отмечалось в работах [119, 120]. При содержании олова в сплаве на уровне (0,4 – 0,6) %, повышение содержания ниобия с 1 до 2,37 % и снижение содержания железа с 0,33 до 0,18 % оказывают положительное влияние на повышение коррозионной стойкости материала под облучением – ускорения коррозии практически не наблюдается.

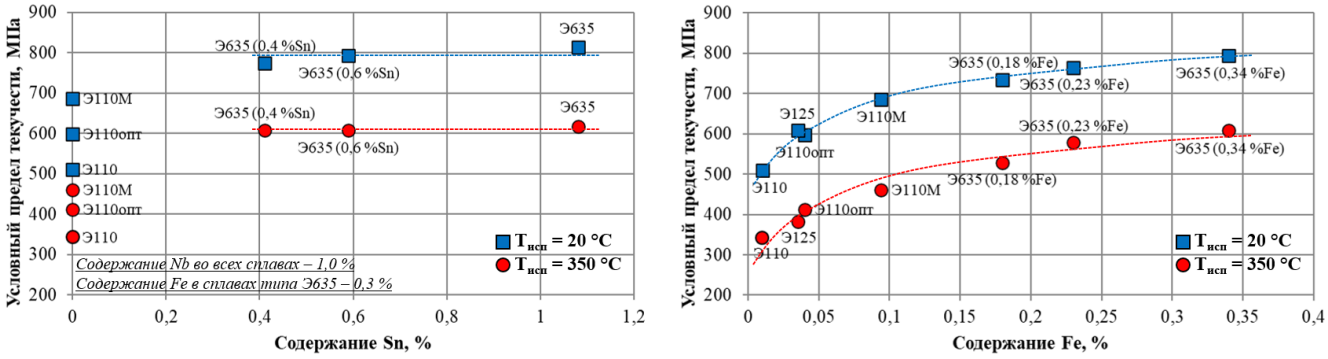
Механические характеристики. При испытаниях на одноосное растяжение кольцевых и сегментных образцов определялись следующие характеристики механических свойств: временное сопротивление разрыву – предел прочности [$\sigma_В$], условный предел текучести [$\sigma_{0,2}$], относительное удлинение после разрыва – общее удлинение [$\delta_О$] и относительное равномерное удлинение после разрыва [$\delta_р$].

Результаты определения кратковременных механических свойств, облученных при температуре (315 – 330) °С до флюенса 2×10^{22} см$^{-2}$ ($E \geq 0,1$МэВ) в исследовательском реакторе на БОР-60, сплавов систем Zr-Nb и Zr-Nb-Sn-Fe-O при температурах проведения механических испытаний 20 °С и 350 °С представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Результаты механических испытаний облученных образцов

Сплав	Nb	Sn	Fe	O	20 °С				350 °С			
					$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\delta_о$, %	$\delta_р$, %	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\delta_о$, %	$\delta_р$, %
О2	1,02	0,41	0,33	0,09	873	774	12,8	2,9	667	608	18,5	2,2
О3	1,64	0,40	0,33	0,09	873	804	11,8	2,2	618	578	18,3	1,8
О4	2,33	0,40	0,32	0,09	882	814	10,2	2,4	657	608	21,3	2,2
О5	1,03	0,59	0,34	0,09	873	794	18,9	1,8	647	608	11,7	2,5
О6	1,02	0,58	0,18	0,10	804	735	13,1	1,9	568	529	19,5	1,7
О7	2,37	0,41	0,23	0,09	833	765	12,9	2,1	618	578	19,6	1,7
О8	1,00	1,08	0,33	0,09	902	814	10,7	2,6	667	618	18,6	1,9
Э110	1,00	-	0,01	0,04	539	510	15,9	1,9	353	343	24	0,9
Э110опт	1,00	-	0,04	0,08	627	598	19,4	1,7	431	412	21,3	1
Э110М	1,03	-	0,094	0,125	735	686	18,7	1,9	500	461	23	2,1

На рисунке 5.26 представлена зависимость условного предела текучести от содержания олова и железа в облученных образцах. Следует отметить, что повышение содержания олова от 0 до 0,4 % в сплавах с содержанием ниобия и железа на уровне 1 и 0,3 % соответственно, приводит к повышению прочностных характеристик материала. Дальнейшее увеличение содержания олова в сплавах (> 0,4 %) не оказывает влияния на прочностные характеристики, при этом сохраняется высокий уровень остаточной пластичности. Наибольшее влияние на механические свойства сплавов в облученном состоянии оказывает железо. Особенно заметно это влияние на сплавах системы Zr-Nb, в которых даже небольшие добавки железа существенно повышают механические характеристики образцов.



а) б)

Рис. 5.26. Влияние содержания олова (а) и железа (б) на условный предел текучести образцов, облученных до флюенса $2{,}0\times10^{22}$ см$^{-2}$ (E ≥ 0,1МэВ)

Как известно, нейтронное облучение приводит к трансформации частиц фазы Лавеса, в результате чего практически все железо переходит из выделений в матрицу. Происходит пересыщение твердого раствора атомами железа и искажение кристаллической решетки, что приводит к существенному повышению прочностных характеристик циркониевых сплавов, легированных железом.

По результатам проведения испытаний образцов можно отметить, что ниобий не оказывает существенного влияния на кратковременные механические свойства сплавов в облученном состоянии. Это хорошо видно при сравнении механических характеристик сплавов Э110опт и Э125, содержание ниобия в которых различается в 2,5 раза.

Радиационно-термическая ползучесть. Исследования радиационно-термической ползучести под внутренним давлением проводились на газонаполненных трубчатых образцах из циркониевых сплавов при облучении в исследовательском реакторе БОР-60, в ячейках бокового экрана активной зоны в специально разработанных облучательных устройствах (ОУ). Необходимое давление газа внутри образца (МПа) рассчитывают по формуле:

$$P = \frac{\sigma \cdot 2b}{d_0 - b} \cdot \left(\frac{T_з}{T_и}\right), \qquad (5.1)$$

где σ – заданное напряжение в оболочке образца, МПа;

b – толщина оболочки образца, мм;

d_0 – наружный диаметр образца до облучения, мм;

$T_З$ – температура при заполнении образца газом, К;

$T_И$ – температура при испытании образца в реакторе, К.

Образцы из экспериментальных сплавов системы Zr-Nb-Sn-Fe-O испытывали на радиационно-термическую ползучесть под внутренним давлением при облучении до флюенса 2×10^{22} см$^{-2}$ (E ≥ 0,1МэВ) (σ = 100 МПа, T = 320 °C).

На рисунке 5.27а представлена зависимость деформации радиационно-термической ползучести от содержания олова, для облученных образцов из сплавов с содержанием ниобия на уровне 1%. Можно отметить, что повышение содержания олова в сплаве увеличивает сопротивление материала ползучести.

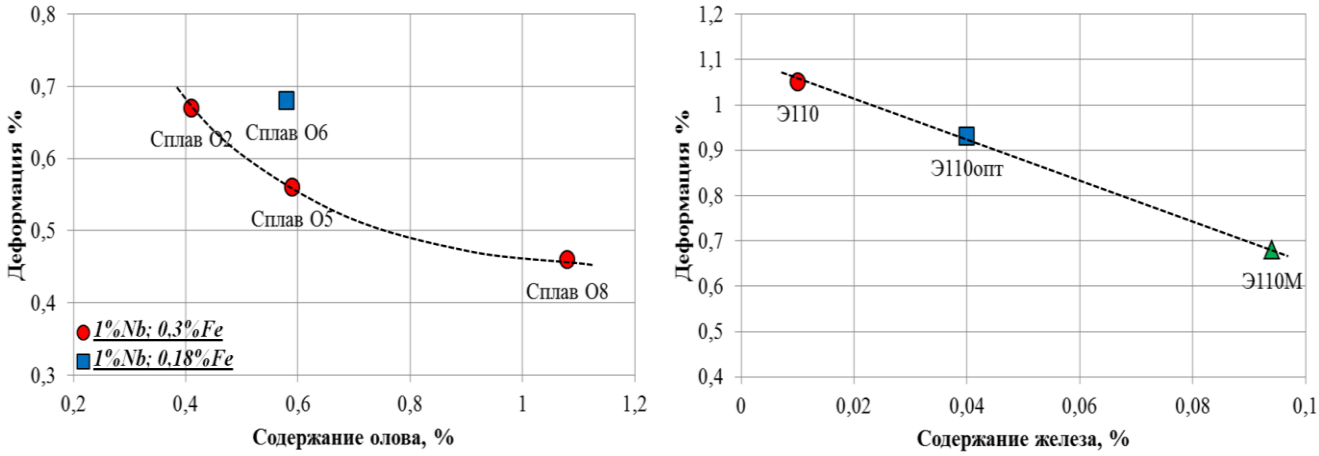


Рис. 5.27. Влияние содержания олова (а) и железа (б) на деформацию радиационно-термической ползучести образцов, облученных до флюенса 2×10^{22} см$^{-2}$ (E ≥ 0,1МэВ)

Кроме того, можно отметить, что железо так же, как и олово, повышает стойкость материала к радиационно-термической ползучести. Особенно наглядно это демонстрируют сплавы системы Zr-Nb (рисунок 5.27б).

Основное влияние на радиационно-термическую ползучесть газонаполненных образцов из многокомпонентных сплавов оказывают олово и железо. Так, при увеличении содержания олова с 0,4 % до 1,08 % деформация ползучести уменьшается на 30 %. При увеличении содержания железа с 0,2 % до 0,3 % (при одинаковом содержании ниобия и олова) деформация ползучести снижается на 15 %. Ниобий практически не оказывает влияния на радиационно-термическую ползучесть.

Деформация радиационного роста. Исследования радиационного роста сегментных образцов в исследовательском реакторе на быстрых нейтронах БОР-60 проводились в соответствии с международной практикой таких исследований, результаты которых

неоднократно публиковались в материалах конференций «Цирконий в ядерной промышленности» [121-123].

Облучение образцов проводилось в ячейках бокового экрана активной зоны реактора БОР-60 в облучательных устройствах (ОУ) при температуре (315 – 325) °С. Конструкция ОУ и подвески – разборная, что позволяет проводить промежуточные измерения размеров образцов в период плановых остановок реактора БОР-60.

На рисунке 5.28 представлена зависимость деформации радиационного роста образцов многокомпонентных и бинарных сплавов от флюенса нейтронов.

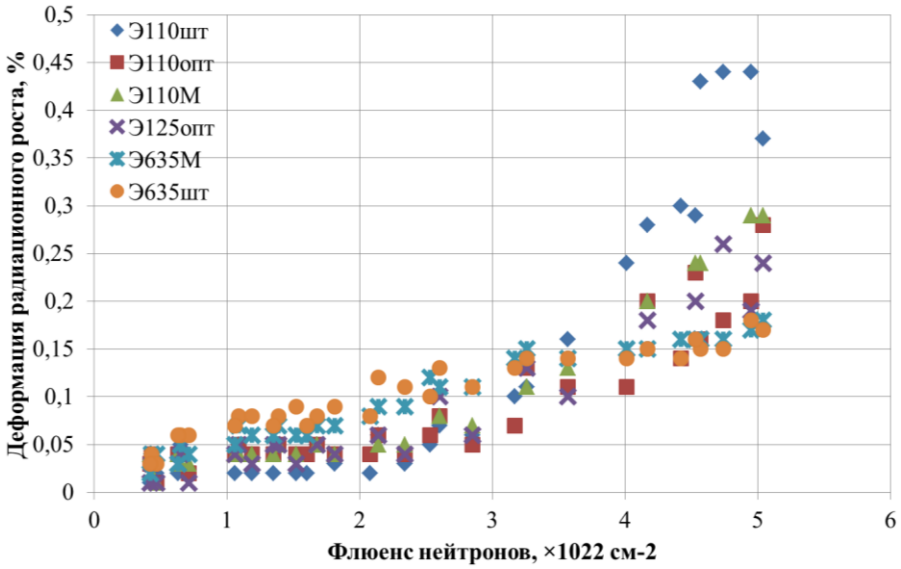
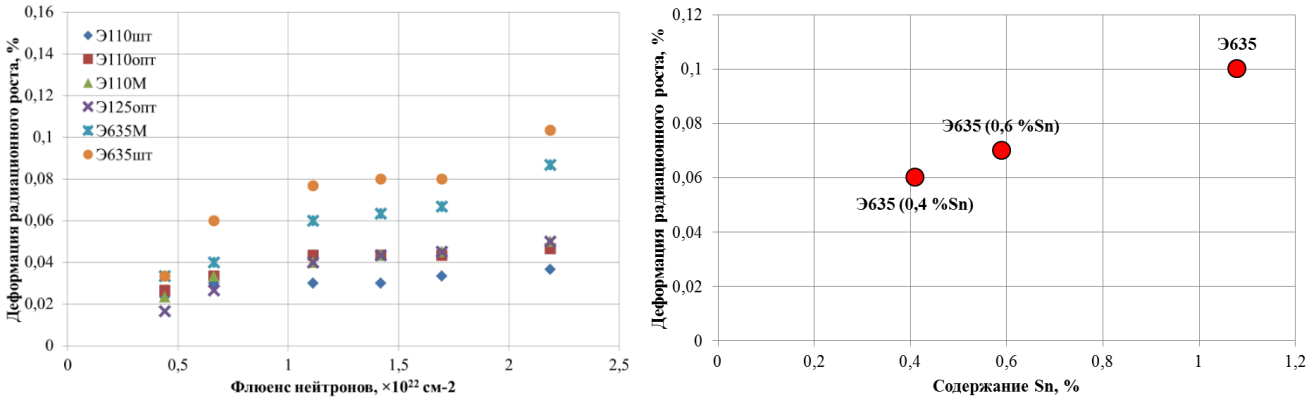


Рис. 5.28. Деформация радиационного роста сплавов систем Zr-Nb и Zr-Nb-Sn-Fe

Результаты испытаний на радиационный рост показывают, что для всех сплавов системы Zr-Nb стадия ускоренного роста начинается примерно в одно время, с достижением флюенса быстрых нейтронов ~ 3×10^{22} $см^{-2}$ ($E \geq 0{,}1$МэВ). После этого скорость радиационного роста для сплавов Э125, Э110опт и Э110М находится на одном уровне, причем она в два раза ниже скорости радиационного роста сплава Э110. Сплавы системы Zr-Nb-Sn-Fe характеризуются повышенной деформацией на начальных этапах облучения, однако стадии ускоренного радиационного роста, при достигнутом флюенсе быстрых нейтронов, у них не наблюдается.

Если рассмотреть деформацию радиационного роста на начальной стадии облучения (рисунок 5.29), то можно отметить, что снижение содержания олова в сплаве Э635 приводит к снижению деформации.



а) б)

Рис. 5.29. Влияние содержания олова в сплаве Э635 на деформацию радиационного роста: а) пониженные значения деформации для сплава Э635М (0,8 %Sn); б) снижение деформации при снижении содержания олова (облучение до флюенса 2×10^{22} $см^{-2}$ ($E \geq 0{,}1$МэВ))

Результаты проведенных испытаний и исследований показывают, что из сплавов бинарной системы Zr-Nb, оптимальным соотношением прочностных характеристик, сопротивления радиационному формоизменению и коррозионной стойкости, обладает сплав Э110М.

Изучение многокомпонентных сплавов системы Zr-Nb-Sn-Fe под действием нейтронного облучения показало, что оптимальное содержание олова в сплаве Э635 должно находиться на уровне (0,4 – 0,6) масс. %, при номинальном содержании железа 0,3 масс. %. При указанном содержании олова в сплаве, его коррозионное сопротивление повышается на 30 %, при этом прочностные характеристики остаются на уровне штатного сплава Э635. При снижении содержания олова в сплаве Э635 до значений 0,6 и 0,4 масс. %, деформация диаметральной ползучести увеличивается на (15 – 25) % соответственно, однако при этом сопротивление деформации радиационного роста на начальных стадиях облучения возрастает на (30 – 40) %.

Таким образом, снижение содержания олова в составе сплава Э635 до уровня (0,4 – 0,6) масс. % позволяет рекомендовать его для использования в качестве материала труб НК и силовых элементов каркаса ТВС реакторов ВВЭР и PWR.

Помимо варьирования легирующего состава циркониевых сплавов, актуальным направлением повышения коррозионной стойкости материала оболочек твэлов в условиях нормальной эксплуатации и аварийных ситуаций, на сегодняшний день является нанесение защитных хромовых покрытий [124-125].

5.7. Опыт промышленной эксплуатации оболочек твэлов из модернизированного сплава Э110М в реакторе ВВЭР-1000

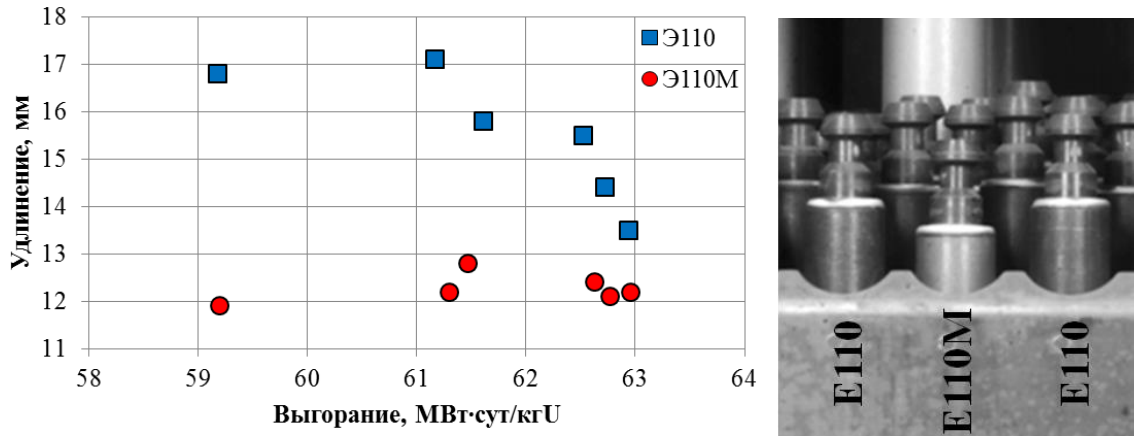
Материалом для проведения исследований послужили оболочки экспериментальных и промышленных твэлов ТВС-2М № 485408750 из сплавов Э110М (62,96 МВ·сут/кгU) и Э110

(62,94 МВ·сут/кгU) соответственно. ТВС-2М № 485408750 эксплуатировалась на втором блоке Балаковской АЭС в течение 1462 эфф. сут.

Для определения стойкости экспериментальных твэлов к радиационному формоизменению необходимо провести анализ результатов по их удлинению и изменению диаметра, с учетом выгорания топлива. Длина твэлов определялась комбинированным методом. Измерялись разновысотность всех твэлов в пучке и абсолютная длина твэлов после разборки ТВС. На рисунке 5.30а представлена зависимость удлинения опытных оболочек твэлов из сплава Э110М в сравнении со штатными оболочками из сплава Э110.

Наибольшим сопротивлением радиационному формоизменению обладают оболочки твэлов из сплава Э110М, среднее удлинение которых составляет 12,3 мм. Среднее удлинение оболочек твэлов из сплава Э110 находится на уровне 15,5 мм.

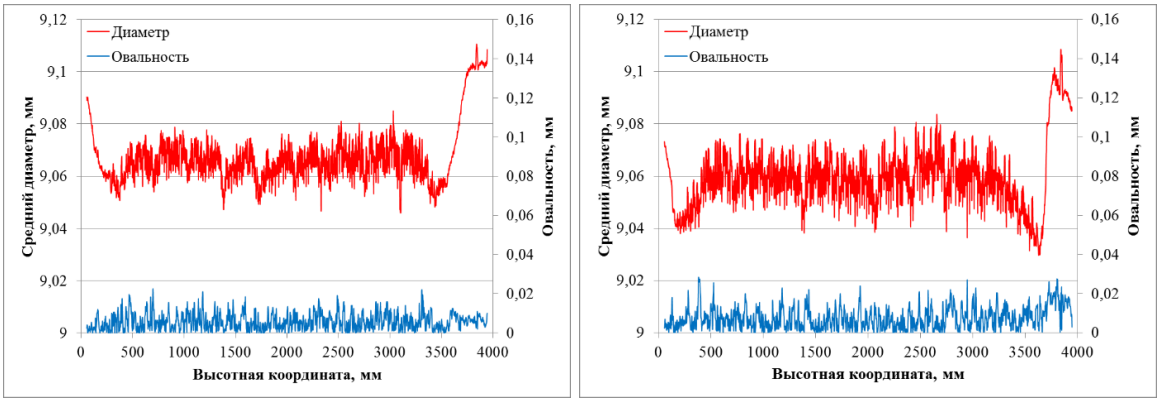
На рисунке 5.30б представлен внешний вид верхней части сборки ТВС-2М № 485408750 со стороны грани № 5. На рисунке отчетливо видна разновысотность опытных и штатных оболочек твэлов. Видно, что оболочки твэлов из сплава Э110М имеют наименьшее удлинение, связанное с радиационным формоизменением.



а) б)

Рис. 5.30. Удлинение опытных твэлов в сравнении со штатными

Измерение наружного диаметра оболочек твэлов проводилось на автоматизированном стенде, оснащённом датчиками линейных перемещений. В качестве иллюстрации на рисунке 5.31 приведены профилограммы опытного твэла из сплава Э110М со стороны грани № 5 в сравнении со смежным, штатным твэлом из сплава Э110.

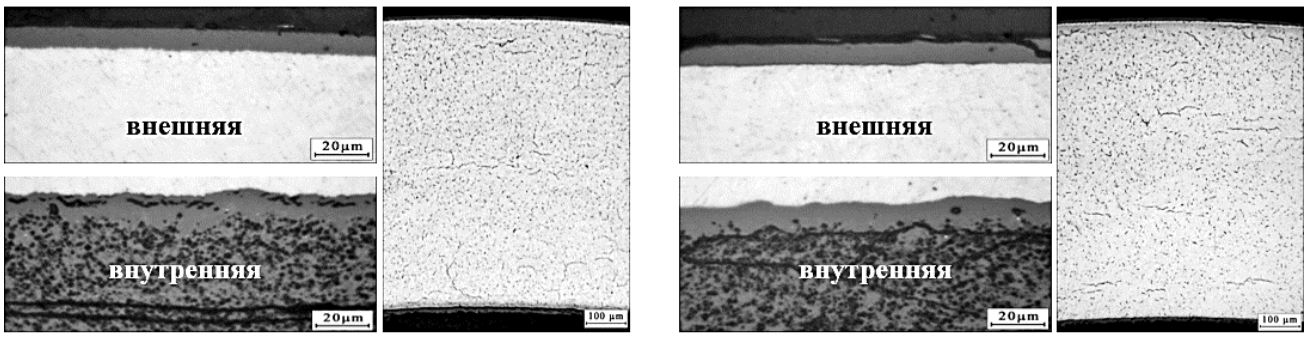


а) б)

Рис. 5.31. Изменение диаметра и овальности по длине твэлов из сплавов Э110М (а) и Э110 (б)

Профиль изменения диаметра по длине твэлов характеризуется наличием гофр и участка деформации ползучести после контакта оболочки с топливом. По местоположению дистанционирующих решёток диаметр оболочки меньше, по сравнению с соседними участками. Высота гофр для твэлов с оболочкой из сплава Э110 и таблеткой 7,6×1,2 мм в среднем составляет ~ 12 мкм, деформации ползучести после контакта оболочки с топливом находится в диапазоне (0,016 – 0,029) мм. На твэлах из сплава Э110М формоизменение оболочки выражено слабее. Деформация ползучести после контакта оболочки с топливом находится в диапазоне (0,003 – 0,014) мм, средняя высота гофр составляет 6 мкм.

Результаты металлографических исследований показывают, что коррозионное состояние оболочек твэлов из сплавов Э110М и Э110 характеризуется присутствием оксидной пленки, как на внутренней, так и на внешней поверхности. На внешней поверхности оболочек оксидная пленка плотно сцеплена с металлом. Толщина оксидной пленки неравномерна по высоте твэла. В нижней части твэлов толщина оксидной пленки составляет (5 – 6) мкм, а на высотном уровне ~ 3100 мм достигает значений 10 мкм (рисунок 5.32). Оксидная пленка на внутренней поверхности оболочек твэлов из сплава Э110М и Э110 имеет равномерную толщину по высоте топливного столба и не превышает 13 мкм.



а) б)

Рис. 5.32. Макро- и микроструктура поперечного сечения оболочки твэла из сплавов Э110М (а) и Э110 (б) на высотном уровне ~ 3100 мм

В микроструктуре поперечных образцов из оболочек твэлов на всех высотных уровнях обнаружены точечные и протяженные гидриды, при этом гидрирование оболочек незначительно.

Содержание водорода в оболочках, определенное методом высокотемпературной экстракции в потоке инертного газа-носителя на установке газового анализа с использованием газоанализатора ELTRA OH 900, увеличивается с ростом высотной координаты, и на уровне газосборника имеет максимальное значение, не превышающее 0,005 и 0,006 масс.% для оболочек твэлов из сплавов Э110М и Э110, соответсвенно.

Механические испытания продольных с выделенной рабочей частью и кольцевых без выделенной рабочей части образцов труб оболочек твэлов из сплавов Э110М и Э110 проводили на универсальной испытательной машине Zwick Roell Z010 при температурах 20 и 350 °С. Основные результаты проведения механических испытаний представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Механические свойства оболочек в поперечном и продольном направлении

Сплав	Поперечное направление			Продольное направление		
	Температура испытаний 20 °С					
	σ_B, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δо, %	σ_B, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δо, %
Э110М	683 – 734	606 – 689	6,7 – 15	649 – 769	579 – 669	3,2 – 8,3
Э110	520 – 587	486 – 551	10 – 17	576 – 677	507 – 604	6,2 – 9,0
	Температура испытаний 350 °С					
Э110М	465 – 518	453 – 509	10 – 17	411 – 548	395 – 487	6,6 – 12
Э110	353 – 392	352 – 380	14 – 17	410 – 458	381 – 429	5,7 – 8,9

Прочностные характеристики оболочки твэла из сплава Э110М выше в среднем в 1,3 раза прочностных характеристик оболочки твэла из сплава Э110, а характеристики пластичности (общее относительное удлинение) остаются примерно на одном уровне, как при комнатной, так и при повышенной температурах проведения испытаний.

5.8. Выводы по главе 5

Впервые в России проведены электронно-микроскопические исследования структурно-фазового состояния оксидных пленок, образованных на поверхности оболочек твэлов из сплавов Э110 и Э635 при их промышленной эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000.

1. По результатам исследований выявлено наличие двух структурных составляющих оксидной пленки. Основная структурная составляющая оксидной пленки представляет собой моноклинную модификацию ZrO_2. Помимо моноклинной составляющей оксидной пленки было обнаружено незначительное количество тетрагональной фазы ZrO_2, в виде отдельных зерен. Не было обнаружено выделений вторых фаз в составе оксидных пленок оболочек твэлов реактора ВВЭР-1000, что вероятно вызвано влиянием нейтронного облучения.

2. Развития микропористости в структуре оксидных пленок, образованных на поверхности оболочек твэлов из сплавов Э110 и Э635, под влиянием нейтронного облучения не происходит. Нейтронное облучение лишь стимулирует ускоренное порообразование в оксидных пленках сплава Э635 на ранних стадиях облучения.

3. По результатам сравнительного анализа показано, что ускорение коррозии оболочек твэлов из сплава Э635 при реакторном облучении определяется наличием олова в твердом растворе этого сплава. Анализ влияния легирующего состава на реакторные характеристики оболочек твэлов показал, что:

- снижение содержания олова приводит к повышению коррозионной стойкости и сопротивления деформации радиационного роста. При этом наблюдается незначительное снижение сопротивления радиационно-термической ползучести (около 15 %);

- при опытно-промышленной эксплуатации в реакторах ВВЭР и PWR наиболее высокую коррозионную стойкость, но наименьшее сопротивление формоизменению показали оболочки твэлов из сплава Э125. Наименьшей коррозионной стойкостью при наиболее высоком сопротивлении формоизменению обладают оболочки твэлов из сплава Э635М. Оптимальное сочетание свойств по стойкости к коррозии и формоизменению в реакторе имеют сплавы Э110опт и Э110М. При этом сплав Э110М имеет преимущество над сплавом Э110опт по сопротивлению радиационному формоизменению, прочностным характеристикам и поглощению водорода при практически одинаковой с ним коррозионной стойкости.

Таким образом, сплав Э110М является перспективным и рекомендован для использования в качестве материала оболочек твэлов реакторов ВВЭР и PWR. Оптимальное содержание олова в сплаве Э635 должно находиться на уровне (0,4 – 0,6) масс.%, для повышения его коррозионной стойкости, с сохранением высокого уровня прочностных характеристик и сопротивления радиационному формоизменению. Сплав Э635 с пониженным содержанием олова может быть рекомендован для использования в качестве материала труб НК и силовых элементов ТВС реакторов ВВЭР и PWR.

Основные выводы

1. Разработаны и внедрены в научную практику АО «ВНИИНМ» и АО «ГНЦ НИИАР» методики по приготовлению и проведению электронно-микроскопических (ТЭМ) исследований образцов оксидных пленок, образованных на поверхности оболочек твэлов из сплавов типа Э110 и Э635 при автоклавных испытаниях и промышленной эксплуатации в реакторах ВВЭР-1000, в различных сечениях по их толщине, начиная от границы раздела «металл-оксид» и заканчивая внешней поверхностью оксидной пленки.

2. Результаты электронно-микроскопических исследований структурно-фазового состояния оксидных пленок, образованных на поверхности оболочек твэлов из сплавов Э110 и Э635 при проведении автоклавных испытаний, показали, что:

- в области оксидной пленки, прилегающей к поверхности металла, наблюдается сравнительно большая доля тетрагональной фазы ZrO_2, что вызвано стабилизирующим влиянием напряжений на границе раздела «металл-оксид». По мере роста оксидной пленки тетрагональная фаза переходит в столбчатую структуру моноклинной фазы ZrO_2;

- вблизи границы раздела «металл-оксид», присутствуют кристаллические выделения частиц второй фазы, перешедшие из металла в оксидную пленку при окислении. По мере роста оксидной пленки, происходит процесс их аморфизации с обеднением частиц β-Nb по ниобию, а частиц фазы Лавеса по железу и ниобию, и одновременным обогащением по кислороду;

- в условиях длительных автоклавных испытаний на поверхности оболочек твэлов из сплава Э110 образуются плотные оксидные пленки с незначительным содержанием дефектов в виде микропор и микротрещин;

- диффузионный процесс перераспределения атомов железа и ниобия между частицами фазы Лавеса и оксидной пленкой сплава Э635 сопровождается образованием микропор в оксидном слое, об этом свидетельствуют данные о повышенном содержании этих элементов в дефектных областях.

3. Впервые в России получены результаты электронно-микроскопических исследований облученных оксидных пленок, образованных на поверхности оболочек твэлов из сплавов Э110 и Э635 при промышленной эксплуатации в реакторах ВВЭР-1000, которые показывают, что:

- структура облученных оксидных пленок представляет собой моноклинную модификацию фазы ZrO_2 с незначительным присутствием отдельных зерен тетрагональной фазы;

- оксидные пленки в результате нейтронного облучения не содержат в своем составе выделений частиц второй фазы ни в кристаллическом, ни в аморфном состоянии;

- концентрация дефектов в виде микропор и микротрещин в облученной оксидной пленке на оболочке твэла из сплава Э110 является незначительной (~ $1{,}0\times10^{20}$ $м^{-3}$) и соответствует количеству дефектов, образованному при длительных автоклавных испытаниях;

- нейтронное облучение не приводит к деградации зеренной структуры оксидных пленок оболочек твэлов из сплава Э635 относительно необлученного состояния, а стимулирует интенсивное образование микропор на ранних этапах облучения, за счет вклада радиационной диффузии атомов железа из частиц фазы Лавеса в оксид.

4. Результаты ТЭМ исследований оксидных пленок, образованных при автоклавных и реакторных испытаниях, показывают, что ускорение коррозии оболочек твэлов из сплава Э635 при промышленной эксплуатации в реакторе определяется наличием олова в твердом растворе сплава.

5. Изучение влияния легирующего состава сплавов системы Zr-Nb на свойства оболочек твэлов в условиях нейтронного облучения показало, что эволюция их структурно-фазового состояния, приводит к снижению скорости окисления по сравнению с материалами в необлученном состоянии, причем повышение содержания ниобия в сплаве усиливает этот эффект.

Сплав Э110М рекомендован для использования в качестве материала оболочек твэлов реакторов ВВЭР и PWR в связи с тем, что имеет оптимальное для оболочек твэлов сочетание свойств по стойкости к коррозии и радиационному формоизменению в условиях облучения.

6. Изучение влияния легирующего состава многокомпонентных сплавов системы Zr-Nb-Sn-Fe на свойства оболочек твэлов в условиях нейтронного облучения показало, что оптимальное содержание олова в сплаве Э635 должно находиться на уровне (0,4 – 0,6) масс. %, при номинальном содержании железа 0,3 масс. % и ниобия 1,0 масс. %, для повышения его коррозионной стойкости, с сохранением высокого уровня прочностных характеристик и сопротивления радиационному формоизменению. Сплав такого состава может быть рекомендован для использования в качестве материала труб НК и силовых элементов ТВС реакторов ВВЭР и PWR.

Список условных обозначений

АЗ – активная зона

АЭС – атомная электростанция

БОР-60 – исследовательский реактор на быстрых нейтронах

ВВЭР-1000 – водо-водяной энергетический реактор

ВТ – вихретоковый метод измерения толщины оксидной пленки

ВХР – водно-химический режим

ГПУ – гексагональная плотноупакованная решетка

ГЦК – гранецентрированная кубическая решетка

КО – контрольные образцы

ММД – электронная микро-микродифракция

НИИАР – Научно-исследовательский институт атомных реакторов

ОЦК – объемноцентрированная кубическая решетка

ОЦТ – объемноцентрированная тетрагональная решетка

РИВ – радиационно-индуцированные выделения

РМА – рентгеноспектральный микроанализ

сна – смещение на атом

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТВС – тепловыделяющая сбора

ТВСА – ТВС альтернативной конструкции

ТВСА-АЛЬФА – эволюционное развитие базовой конструкции ТВСА

твэл – тепловыделяющий элемент

ТЭМ – трансмиссионная электронная микроскопия

SAD – электронная микродифракция с выделенной области

CBED – анализ дифракции электронов в сходящемся пучке

PWR энергетический реактор западного дизайна

Список литературы

1. Займовский А.С., Никулина А.В., Решетников Н.Г. «Циркониевые сплавы в ядерной энергетике» // Энергоатомиздат, Москва, 1994 г. 256 с.
2. Д. Дуглас «Металловедение циркония» // Атомиздат, Москва, 1975 г. 360 с.
3. Миллер Г.Л. «Цирконий» // Издательство иностранной литературы, Москва, 1955 г. 392 с.
4. Ambartsumyan R.S., Kiselev A.A., Grebennikov R.V., Myshkin V.A., Tsuprun L.I., and Nikulina A.V. “Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Zirconium and its Alloys in Water, Steam and Gases at Elevated Temperature” // Proceedings of Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 6, Geneva, CH, 1958, United Nations, New York, Conf. 15/P/2044, p. 12.
5. Shebaldov P.V., Peregud M.M., Nikulina A.V., Bibilashvili Yu.K., Lositski A.F., Kuzmenko N.V., Belov V.I., and Novoselov A.E. “E110 Alloy Cladding Tube Properties and Condition and Impurity Content” // 12th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, Toronto, Canada, 1998, ASTM STP 1354, G. P. Sabol and G. D. Moan, 2000, pp. 545-558.
6. Перегуд М.М., Маркелов В.А., Никулина А.В., Новиков В.В., Шевяков А.Ю., Коньков В.Ф., Гусев А.Ю., Еремин С.Г., Покровский А.С., Обухов А.В., Пименов Ю.В. «Оптимизация содержания легирующих элементов сплава системы Zr-Nb-Sn-Fe-O в обеспечение повышенного сопротивления коррозии и наводороживанию оболочек твэлов в реакторах с увеличенным содержанием лития в теплоносителе» // Научная конференция посвященная 50-летию ОРМ – “Новые материалы для инновационного развития атомной энергетики”. Россия, Димитровград, 24-27 марта 2014.
7. Shishov V.N. “The Evolution of Microstructure and Deformation Stability in Zr-Nb-(Sn, Fe) Alloys Under Neutron Irradiation” // 16th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, Chengdu, China, 2010, ASTM STP 1529, Magnus Limback and Pierre Barberis, 2012, pp. 37-66.
8. Sabol G.P., Schoenberger G. and Balfour M.G. “Improved PWR Fuel Cladding” // Proc. IAEA Technical Committee Meeting on Materials for Advanced Water Cooled Reactors, International Atomic Energy Agency, Vienna, IAEA-TECDOC-665, 1992, p.122.
9. Sabol G.P., Kilp G.R., Balfour M.G., Roberts E. “Development of a Cladding Alloy for High Burnup” // 8th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, San Diego, Calif., 1988, ASTM STP 1023, Leo F. P. Van Swam and Craig M. Eucken, 1989, pp. 227-244.
10. Sabol G.P. “ZIRLO™–An Alloy Development Success” // 14th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, Stockholm, Sweden, 2004, ASTM STP 1467, Peter Rudling and Bruce

Kammenzind, 2006, pp. 3-24.

11. Park J.-Y., Choi B.-K., Jo Yoo S., Hwan Jeong Y. “Corrosion and Oxide Properties of HANA Alloys” // 15th ASTM International Symposium on Zirconium in Nuclear Industry, ASTM STP 1505, Sunriver, OR, 2007, B. Kammenzind and M. Limback, 2009, pp. 471-485.
12. Mardon J.P., Charquet D., and Senevat J. “Development of New Zr Alloys for PWR Fuel Rod Cladding” // West Palm Beach, FL, April 1994, Proceedings, ANS International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, American Nuclear Society, LaGrange Park, IL, 1994, pp. 643-649.
13. Sabol G.P., Comstock R.J., Weiner R.A., Laoroure P., and Stanutz R.N. “In Reactor Corrosion Performance of ZIRLO and Zircaloy-4” // 10th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, Baltimore, MD, 1993, ASTM STP 1245, A. M. Garde and E. R. Bradley, 1994, pp. 724-744.
14. Bossis P., Verhaeghe B., Doriot S., Gilbon D., Chabretou V., Dalmais A., Mardon J.P., Blat M., and Miquet A. “In PWR Comprehensive Study of High Burn-up Corrosion and Growth Behavior of M5® and Recrystallized Low-Tin Zircaloy-4” // 15th ASTM International Symposium on Zirconium in Nuclear Industry, ASTM STP 1505, Sunriver, OR, 2007, B. Kammenzind and M. Limback, 2009, pp. 430-456.
15. Никулина А.В. «Циркониевые сплавы в атомной энергетике» // Материаловедение и термическая обработка. 2004. №11. с. 8-12.
16. Никулина А.В., Перегуд М.М., Коньков В.Ф., Хохунова Т.Н., Саблин М.Н., Милешкина О.Ю. «Циркониевые сплавы, содержащие ниобий, для ТВС реакторов ВВЭР и PWR повышенной мощности с достижением выгорания топлива ≥ 70 МВт·сутки/кгU» // Обзор. Вып. 1, ОАО «ВНИИНМ», 2014 г., с. 36.
17. Garzarolli F., Stehle H., and Steinberg E. “Behavior and Properties of Zircaloys in Power Reactors: A Short Review of Pertinent Aspects in LWR Fuel” // 11th ASTM International Symposium on Zirconium in Nuclear Industry, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 1995, ASTM STP 1295, E. Ross Bradley and George P. Sabol, 1996, pp. 12-32.
18. Griffiths M., Holt R.A., and Rogerson A., “Microstructural Aspects of Accelerated Deformation of Zircaloy Nuclear Reactor Components During Service” // Journal of Nuclear Materials, Vol. 225, 1995, pp. 245-258.
19. Seibold A. and Garzarolli F. “Influence of Composition and Condition on In-PWR Behavior of Zr–Sn-Nb–Fe-Cr-V Alloys” // 13th ASTM International Symposium on Zirconium in Nuclear Industry, Annecy, France, 2001, ASTM STP 1423, G. D. Moan and P. Rudling, 2002, pp. 743–757.

20. Добромыслов А.В., Талуц Н.И. “Структура циркония и его сплавов” // РАН Уральское отделение, Институт “Физики металлов”, Екатеринбург 1997.
21. Burgers W.G. “On the process of transition of cubic-body-centered modification into the hexagonal-close packed modification of zirconium” // Physica, 1934, vol. 1, № 7-12, pp. 561-586.
22. Lemaignan, C. and Motta, A. T., “Zirconium Alloys in Nuclear Applications,” Reprint from Materials Science and Technology, Edited by R.W.Cahn, P.Hansen and E.J.Kramer, Chapter 7, Zirconium Alloys in Nuclear Applications, Vol. 10 B, Nuclear Materials, Part 2, VCH Verlag, GmbH, Weinheim,Germany, 1995.
23. Калин Б.А., Шмаков А.А. «Поведение водорода в реакторных сплавах циркония» // Второй международный семинар “Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами”, Россия, г. Саров, 2004 г.,
24. Бескоровайный Н.М., Калин Б.А., Платонов П.А., Чернов И.И. «Конструкционные материалы ядерных реакторов» // Учебник для вузов, Москва, Энергоатомиздат, 1995 г. 704 с.
25. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. «Коррозия и защита от коррозии» // Москва, ФИЗМАТЛИТ, 2002 г. 336 с.
26. H.-I. Yoo, B.-J. Koo, J.-O. Hong, I.-S. Hwang, Y.-H. Jeong “A working hypothesis on oxidation kinetics of Zircaloy” // Journal of Nuclear Materials, 2001, pp. 235-241.
27. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. «Рентгенографический и электронооптический анализ» // Москва, Издательство «Металлургия», 1970 г., 108 с.
28. A. Yilmazbayhan, Marcelo Gomes da Silva, Arthur Motta, Hyun-Gil Kim, Yong Hwan Jeong, Jeong-Yong Park, Robert Comstock, Barry Lai, Zhounghou Cai “Characterization of oxides formed on model zirconium alloys in 360 °C water using micro-beam synchrotron radiation” // 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System – Water Reactors, 2005, pp. 201-210.
29. A. Yilmazbayhan, E. Breval., A. Motta, R. Comstock “Transmission electron microscopy examination of oxide layers formed on Zr alloys” // Journal of Nuclear Materials, 2006, pp. 265-281.
30. A. Motta, A. Yilmazbayhan, R. Comstock, J. Partezana, G. Sabol, B. Lai, Z. Cai “Microstructure and growth mechanism of oxide layers formed on Zr alloys studied with micro-beam synchrotron radiation” // 14th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, Stockholm, Sweden, 2004, ASTM STP 1467, Peter Rudling and Bruce Kammenzind, 2006, pp. 205-230.

31. Motta A. T., Gomes da Silva M. J., Yilmazbayhan A., Comstock R. J., Cai Z., and Lai B., “Microstructural Characterization of Oxides Formed on Model Zr Alloys Using Synchrotron Radiation” // 15th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, ASTM STP 1505, Bruce Kammenzind and Magnus Limback, Eds., ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009, pp. 486-505.
32. S. Abolhassani, R. Restani, T. Rebac, F. Groeschel, W. Hoffelner, G. Bart, W. Goll, F. Aeschbach “TEM examinations of the metal-oxide interface of zirconium based alloys irradiated in pressurized water reactor” // 14th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, Stockholm, Sweden, 2004, ASTM STP 1467, Peter Rudling and Bruce Kammenzind, 2006, pp. 467-491.
33. P. Tejland, M. Thuvander, H.-O. Andren, S. Ciurea, T. Andersson, M. Dahlback, L. Hallstadius “Detailed analysis of the microstructure of the metal/oxide interface region in Zircaloy-2 after autoclave corrosion testing” // 16th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, Chengdu, China, 2010, ASTM STP 1529, Magnus Limback and Pierre Barberis, 2012, pp. 595-617.
34. B.X. Zhou, J.C. Peng, Q. Li, S. Xia, C.X. Du, G. Xu “Study of the initial stage and anisotropic growth of oxide layers formed on Zircaloy-4” // 16th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, Chengdu, China, 2010, ASTM STP 1529, Magnus Limback and Pierre Barberis, 2012, pp. 620-646.
35. M. Pruess, P. Frankel, S. Lozano-Perez, D. Hudson, E. Polatidis, N. Ni, J. Wei, C. English, S. Storer, K.B. Chong, M. Fitzpatrick, P. Wang, J. Smith, C. Grovenor, G. Smith, J. Sykes, B. Cottis, S. Lyon, L. Hallstadius, R.J. Comstock, A. Ambard, M. Blat-Yrieix “Studies regarding corrosion mechanisms in zirconium alloys” // 16th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, Chengdu, China, 2010, ASTM STP 1529, Magnus Limback and Pierre Barberis, 2012, pp. 649-681.
36. A. Ly, A. Ambard, M. Blat-Yrieix, L. Legras, P. Frankel, M. Preuss, C. Curfs, G. Parry, Y. Brechet “Understanding crack formation at the metal/oxide interface during corrosion of Zircaloy-4 using a simple mechanical model” // 16th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, Chengdu, China, 2010, ASTM STP 1529, Magnus Limback and Pierre Barberis, 2012, pp. 682-707.
37. Zhou B. X., Li Q., Yao M. Y., Liu W. Q., and Chu Y. L., “Effect of Water Chemistry and Composition on Microstructural Evolution of Oxide on Zr Alloys” // 15th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, ASTM STP 1505, Bruce Kammenzind and Magnus Limback, Eds., ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009, pp. 360-380.

38. J. Lin, H. Li, C. Nam, J.A. Szpunar “Analysis on volume fraction and crystal orientation relationship of monoclinic and tetragonal oxide grown on Zr–2.5Nb alloy” // Journal of Nuclear Materials, 2004, pp. 200-206.
39. M. Oskarsson, E. Ahlberg, U. Andersson, K. Pettersson “Characterization of pre-transition oxides on Zircaloys” // Journal of Nuclear Materials, 2001, pp. 77-88.
40. H.S. Hong, S.J. Kim, K.S. Lee “Long-term oxidation characteristics of oxygen-added modified Zircaloy-4 in 360 °C water” // Journal of Nuclear Materials, 1999, pp. 177-181.
41. T. Arima, T. Masuzumi, H, Furuya, K. Idemitsu, Y. Inagaki “The oxidation kinetics and the structure of the oxide film on Zircaloy before and after the kinetic transition” // Journal of Nuclear Materials, 2001, pp. 148-153.
42. Y.H. Jeong, J.H. Baek, S.J. Kim, H.G. Kim, H. Ruhmann “Corrosion characteristics and oxide microstructures of Zircaloy-4 in aqueous alkali hydroxide solutions” // Journal of Nuclear Materials, 1999, pp. 322-333.
43. Hiroyuki Anada, Brett J. Herb, Ken-ichi Nomoto, Shigeki Hagi, Ronald A. Graham, and Takahiro Kuroda, “Effect of Annealing Temperature on Corrosion Behavior and ZrO_2 Microstructure of Zircaloy-4 Cladding Tube” // 11^{th} ASTM International Symposium on Zirconium in Nuclear Industry, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 1995, ASTM STP 1295, E. Ross Bradley and George P. Sabol, 1996, pp. 74-93.
44. Y.H. Jeong, H.G. Kim, T.H. Kim “Effect of β phase, precipitate and Nb-concentration in matrix on corrosion and oxide characteristics of Zr–xNb alloys” // Journal of Nuclear Materials, 2003, pp. 1-12.
45. E.A. Garcia, G. Beranger “Diffusion model for the oxidation of Zircaloy-4 at 400 °C in steam. The influence of metallurgical structure (precipitates and grain size)” // Journal of Nuclear Materials, 1999, pp. 221-227.
46. S. Abolhassani, G. Bart, A. Jakob “Examination of the chemical composition of irradiated zirconium based fuel claddings at the metal/oxide interface by TEM” // Journal of Nuclear Materials, 2010, pp. 1-12.
47. Y.H. Jeong, H.G. Kim, D.J. Kim, B.K. Choi, J.H. Kim “Influence of Nb concentration in the a-matrix on the corrosion behavior of Zr–xNb binary alloys” // Journal of Nuclear Materials, 2003, pp. 72-80.
48. A. Yilmazbayhan, A.T. Motta, R.J. Comstoc, G.P. Sabol, B. Lai, Z. Cai “Structure of zirconium alloy oxides formed in pure water studied with synchrotron radiation and optical microscopy: relation to corrosion rate” // Journal of Nuclear Materials, 2004, pp. 6-22.
49. H.X. Zhang, D. Fruchart, E.K. Hlil, L. Ortega, Z.K. Li, J.J. Zhang, J. Sun, L. Zhou “Crystal

structure, corrosion kinetics of new zirconium alloys and residual stress analysis of oxide films" // Journal of Nuclear Materials, 2010, pp. 65-70.

50. J.-Y. Park, H.-G. Kim, Y.H. Jeong, Y.-H. Jung "Crystal structure and grain size of Zr oxide characterized by synchrotron radiation microdiffraction" // Journal of Nuclear Materials, 2004, pp. 433-442.
51. D. Simeone, D. Gosset, J.L. Bechade, A. Chevarier "Analysis of the monoclinic–tetragonal phase transition of zirconia under irradiation" // Journal of Nuclear Materials, 2002, pp. 27-38.
52. C. Degueldre, M. Kastoryano, K. Dardenne "Variable incidence angle – X-ray absorption spectroscopy for the study of Zircaloy corrosion layers" // Journal of Nuclear Materials, 2007, pp. 316-326.
53. Hyun-Gil Kim, Jeong-Yong Park, Yong-Hwan Jeong "Ex-reactor corrosion and oxide characteristics of Zr–Nb–Fe alloys with the Nb/Fe ratio" // Journal of Nuclear Materials, 2005, pp. 1-10.
54. Jong Hyuk Baek, Yong Hwan Jeong "Depletion of Fe and Cr within precipitates during Zircaloy-4 oxidation" // Journal of Nuclear Materials, 2002, pp. 107-116.
55. Gabor Nagy, Zsolt Kerner, Gabor Battisting, Anna Pinter-Csordas, Janos Balogh, Tamas Pajkossy "Oxide layers of Zr-1%Nb under PWR primare circuit conditions" // Journal of Nuclear Materials, 2001, pp. 62-68.
56. P. Barberis, T. Merle-Mejean, P. Quintard "On Raman spectroscopy of zirconium oxide films" // Journal of Nuclear Materials, 1997, pp. 232-243.
57. Y.P. Lin, O.T. Woo "Oxidation of β-Zr and related phases in Zr-Nb alloys: an electron microscopy investigation" // Journal of Nuclear Materials, 2000, pp. 11-27.
58. J. Wei, P. Frankel, E. Polatidis, M. Blat, A. Ambard, R.J. Comstock, L. Hallstadius, D. Hudson, G.D.W. Smith, C.R.M. Grovenor, M. Klaus, R.A. Cottis, S. Lyon, M. Preuss "The effect of Sn on autoclave corrosion performance and corrosion mechanisms in Zr–Sn–Nb alloys" // Acta Materialia, 2013, pp. 4200-4214.
59. Philippe Bossis, Dominique Pecheur, Karine Hanifi, Joel Thomazet, and Martine Blat "Comparison of the High Burn-Up Corrosion on M5 and Low Tin Zircaloy-4" // 14th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, Stockholm, Sweden, 2004, ASTM STP 1467, Peter Rudling and Bruce Kammenzind, 2006, pp. 494-525.
60. H.K. Yueh, R.L. Kesterson, R.J. Comstok, H.H. Shah, D.J. Colburn, M. Dahlback, and L. Hallstadius "Improved ZIRLO^{TM} Cladding Performance through Chemistry and Process Modifications" // 14th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, Stockholm, Sweden, 2004, ASTM STP 1467, Peter Rudling and Bruce Kammenzind, 2006, pp. 330-346.

61. P. Frankel, J. Wei, S. Lyon, R.A. Cottis, M. Preuss, A. Ambard, R.J. Comstok, L. Hallstadius "Understanding the importance of Sn content for the corrosion behaviour of Zr–Nb–Sn alloys for cladding material" // TopFuel 2012, Manchester, United Kingdom, pp. 22-26.
62. Anada M. Garde, Satya R. Pati, Michael A. Krammen, George P. Smith, and Robert K. Endter "Corrosion Behavior of Zircaloy-4 Cladding with Varying Tin Content in High-Temperature Pressurized Water Reactors" // 10th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, Baltimore, MD, 1994, ASTM STP 1245, Anada M. Garde and E. Ross Bradley, 1994, pp. 760-778.
63. R.L. Kesterson, H.K. Yueh, H.H. Shah, J.P. Foster, D.J. Colburn, L. Hallstadius, Ignacio Arana "Cladding optimization for enhanced performance margins" TopFuel 2006, Salamanca, pp. 67-71.
64. Kiyoto Takeda, and Hiroyuki Anada, "Mechanism of Corrosion Rate Degradation due to Tin" // 12th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, ASTM STP 1354, George P. Sabol and Gerry D. Moan, Eds., ASTM International, West Conshohocken, PA, 2000, pp. 592-608.
65. Yong Hwan Jeong, Kyoung Ok Lee, Hyun Gil Kim "Correlation between microstructure and corrosion behavior of Zr–Nb binary alloy" // Journal of Nuclear Materials, Vol. 302, 2002, pp. 11-27.
66. H. Takabatake, S. Abeta and T. Murata "Development Program of J-Alloy™, High Corrosion-Resistant Alloy for PWR Fuel Cladding Tube" // TopFuel 2006, Salamanca, Spain, pp. 62-66.
67. R.L. Kesterson, H.K. Yueh, H.H Shah, J.P. Foster, D.J. Colburn, L. Hallstadius and Ignacio Arana "Cladding Optimization for Enhanced Perfomance Margins" // TopFuel 2006, Salamanca, Spain, pp. 67-71.
68. G.L. Garner, I.Q. Mensah and J.P. Mardon "Perfomance of alloy M5® Cladding and Structure at Burnups Beyond the Current Licensing Limit in U.S. Reactors" // TopFuel 2006, Salamanca, Spain, pp. 173-177.
69. S.E. Cole, C. Delafoy, R.F. Graebert, P-H. Louf and N. Teboul "AREVA Optimized Fuel Rods for LWRs" // TopFuel 2012, Manchester, United Kingdom, pp. 230-239.
70. Anand Garde and David Mitchell "Comparison of Ductility of Irradiated ZIRLO® and Zircaloy-4" // TopFuel 2012, Manchester, United Kingdom, pp. 27-34.
71. Hyun Gil Kim, Yong Hawn Jeong, To Hoon Kim "Effect of isothermal annealing on the corrosion behavior of Zr–xNb alloys" // Journal of Nuclear Materials, Vol. 326, 2004, pp. 125-131.
72. P. Barberis, D. Charquet, V. Rebeyrolle "Ternary Zr–Nb–Fe(O) system: phase diagram at 853 K and corrosion behaviour in the domain Nb< 0.8%" // Journal of Nuclear Materials, Vol. 326,

2004, pp. 163-174.

73. D. Khatamian, S.D. Lalonde “Crystal structure of thin oxide films grown on Zr-Nb alloys studied by RHEED” // Journal of Nuclear Materials, Vol. 245, 1997, pp. 10-16.
74. Garzarolly F., Seidel H., Tricot R., and Gros J.P. “Oxide Growth Mechanism on Zirconium Alloys” // 9th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, Kobe, Japan, 1991, ASTM STP 1132, Eucken/Garde, 1990 pp. 395-415.
75. J. Godlewski “How the Tetragonai Zirconia is Stabilized in the Oxide Scale that is Formed on a Zirconium Alloy Corroded at 400 ºC in Steam” // 10th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, Baltimore, MD, 1993, ASTM STP 1245, Anada M. Garde and E. Ross Bradly, 1994 pp. 663-683.
76. J. Godlewski, J.P. Gros, M. Lambertin, J.F. Wadier, and H. Weidinger “Raman Spectroscopy Study of the Tetragonal-to-Monoclinic Transition in Zirconium Oxide Scales and Determination of Overall Oxygen Diffusion by Nuclear Microanalysis of O^{18}” // 9th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, Kobe, Japan, 1991, ASTM STP 1132, Eucken/Garde, 1990 pp. 416-434.
77. B. Wadman, Z. Lai, H.-O. Andren, A.-L. Nystrom, P. Rudling, and H. Pettersson “Microstructure of Oxide Layers Formed During Autoclave Testing of Zirconium Alloys” // 10th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, Baltimore, MD, 1993, ASTM STP 1245, Anada M. Garde and E. Ross Bradly, 1994, pp. 579-597.
78. Shishov V.N., Markelov V.A., Nikulina A.V., Novikov V.V., Peregud M.M., Shevyakov A.Yu., Volkova I.N., Kobylyansky G.P., Novoselov A.E., and Obukhov A.V., “Corrosion, Dimensional Stability and Microstructure of VVER-1000 E635 Alloy FA Components at Burnups up to 72 Mwday/kgU,” // 17th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, Hyderabad, India, 2013, ASTM STP 1543, Robert Comstock and Pierre Barberis, 2015, pp. 628-650.
79. A. Nikulina, V. Novikov, M. Peregud, V. Shishov, A. Shevyakov, I. Volkova, A. Novoselov, G. Kobylyansky “Characteristics of WWER-1000 Fuel Rod Claddings and FA Components from E635 Alloy of Burnups up to 72 MWd/kgU” // Processings of the 9th Int. Conf. “WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support”, Bulgaria – 2011, p. 269.
80. Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М. “Электронная микроскопия тонких кристаллов”, издательство МИР. Москва 1968.
81. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н., “Рентгенографический и электронно-оптический анализ” // Учебное пособие для вузов, ВИНИТИ 1994.
82. K.C. Thompson-Russell “Electron Microscope Specimen preparation techniques in material

science” // Monographs in practical Electron Microscopy in Material Science, Philips Technical Library, 1973.

83. Утевский Л.М. “Дифракционная электронная микроскопия в металловедении».- М., Металлургия, 1973, 584 с.
84. Struers TenuPol-5 // инструкция по эксплуатации.
85. Г. Томас, М.Дж. Гориндж “Просвечивающая электронная микроскопия материалов” // Москва «Наука», 1983.
86. А.И. Смирнов, А.А. Никулина “Просвечивающая электронная микроскопия” // Методические указания, Новосибирск, Изд-во НГТУ, 2010.
87. Д. Брандон, У. Каплан “Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля” М.: Техносфера, 2006, 384 с.
88. В.А. Батаев, А.А. Батаев, А.П. Алхимов “Методы структурного анализа материалов и контроля качества деталей” // Новосибирск, Изд-во НГТУ, 2006, 220 с.
89. P.J. Goodhew “Final thinning: ion beam thinning and mechanical techniques” // Thin Foil Preparation for Electron Microscopy, Elsevier, 1985.
90. D.B. Williams and C.B. Carter “Specimen Preparation” // Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science, Plenum Press, New York, 1996.
91. А.А. Величко, Н.И. Филимонова “Методы исследования микроэлектронных и наноэлектронных материалов и структур” // Новосибирск, Изд-во НГТУ, 2014, Ч. II, 227 с.
92. Fischione Ion Mill 1010 // инструкция по эксплуатации.
93. Fischione Ion Mill 1050 // инструкция по эксплуатации.
94. Fischione Model 200 Dimpling Grinder // инструкция по эксплуатации.
95. К.Е. Приходько, О.О. Забусов, А.Б. Гайдученко “Аналитические методы исследования реакторных материалов” // Учебное пособие. М.: НИЯУ МИФИ, 2012, 80 с.
96. Д. Синдо, Т. Оикава “Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия” // Мир материалов и технологий, Москва, Техносфера, 2006, 256 с.
97. Д. Брандон, У. Каплан “Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля” // Мир материалов и технологий, Москва, Техносфера, 2004, 384 с.
98. JEOL JEM-2000FXII // инструкция по эксплуатации.
99. EDAX Genesis XM2 60 // инструкция по эксплуатации.
100. Миркин Л.И. “Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов” // Государственное издательство физико-математической литературы, Москва, 1961, 862 с.
101. Шевяков А.Ю., Шишов В.Н., Новиков В.В. “Разработка методики и исследование

структурно-фазового состояния оксидной пленки сплава Э-635 на допереломной стадии окисления" // Атомная энергия, Москва, том 113, №3, 2012, 151-154 с.

102. Doriot, S., Verhaeghe, B., Beshade, J. –L., Menut., D., Gilbon, D., Mardon, J. –P., Cloue, J. –M., Miquet, A. and Legras, L., "Microstructural Evoluation of M5^{TM} Alloy Irradiated in PWRs up to High Fluences – Comparison With Other Zr-Based Alloys" // 17th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1543, Robert J. Comstock and Pierre Barberis, Eds, Hyderabad, India, 2013, pp. 759-799.
103. Shishov, V. N., Peregud, M. M., Nikulina, A. V., Kon'kov, V. F., Novikov, V. V., Markelov, V. A., Khokhunova, T. N., Kobylyansky, G. P., Novoselov, A. E., Ostrovsky, Z. E., Obukhov, A. V., "Structure-Phase State, Corrosion and Irradiation Properties of Zr-Nb-Fe-Sn System Alloys" // 15th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1505, B. Kammenzind and M. Limback, Eds., ASTM International Sunriver Resort, Oregon, 2007, pp. 724-743.
104. Shishov, V. N., Peregud, M. M., Nikulina, A. V., Pimenov, Yu. V., Kobylyansky, G. P., Novoselov, A. E., Ostrovsky, Z. E., and Obukhov, A. V., "Influence of Structure-Phase State of Nb Containing Zr Alloys on Irradiation-Induced Growth" // 14th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, ASTM STP 1467, Peter Rudling and Bruce Kammenzind, Eds., Stockholm, Sweden, 2005, pp. 666-683.
105. Скрипов А.В. "Диффузия водорода в кубических фазах Лавеса: два частотных масштаба атомных перескоков" // Перспективные фундаментальные исследования, ИФМ, Екатеренбург, 2007.
106. Гегузин Я.Е. "Очерки о диффузии в кристаллах" // Издательство «НАУКА», Москва, 1974, 253 с.
107. Терехов С.В. "Моделирование тепловых и физических свойств реальных систем" // Издательство «ВЕБЕР», Донецкое отделение, Донецк, 2007, 306 с.
108. Смирнов Е.А. "Применение термодинамики необратимых процессов к анализу диффузионных явлений в реакторных материалах" // Учебное пособие. – М.: Изд. МИФИ, 1984, 40 с.
109. Мерер Х. "Диффузия в твердых телах" // Издательства «ИД Интеллект», Москва, 2011, 536 с.
110. Griffiths, M., Mecke, J. F., and Winegar, J. E., "Evolution of Microstructure in Zirconium Alloys During Irradiation" // 11th ASTM International Symposium on Zirconium in Nuclear Industry, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 1995, ASTM STP 1295, E. Ross Bradley and George P. Sabol, 1996, pp. 580-602.

111. Gilbon, D., Soniak, A., Doriot, S. and Mardon, J-P., “Irradiation Creep and Growth Behavior, and Microstructural Evolution of Advanced Zr-Base Alloys” // 12th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, ASTM STP 1354, George P. Sabol and Gerry D. Moan, Eds., ASTM International, West Conshohocken, PA, 2000, pp. 51-73.
112. Nikulina, A. V., Markelov, V. A., Peregud, M. M., Voevodin, V. N., Panchenko, V. L., and Kobylyansky, G. P., “Irradiation-Induced Microstructural Changes in Zr-1%Sn-1%Nb-0,4%Fe” // Journal of Nuclear Materials, Vol. 238, 1996, pp. 205-210.
113. Griffiths, M., “A Review of Microstructure Evolution in Zirconium Alloy During Irradiation” // Journal of Nuclear Materials, Vol. 159, 1988, pp. 190.
114. Adamson, R. B., “Effect of Neutron Irradiation on Microstructure and Properties of Zircaloy” // 12th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, ASTM STP 1354, George P. Sabol and Gerry D. Moan, Eds., ASTM International, West Conshohocken, PA, 2000, pp. 15-31.
115. Шишов В.Н., Перегуд М.М., Никулина А.В., Целищев А.В., Новоселов А.Е., Кобылянский Г.П., Островский З.Е., Шамардин В.К., Обухов А.В. “Влияние химического состава циркониевых сплавов на формирование микроструктуры и радиационный рост” // Вопросы атомной науки и техники, серия: Материаловедение и новые материалы, Выпуск 1 (61), 2003 г., с. 16-31.
116. Кобылянский Г.П., Новоселов А.Е., Островский З.Е. и др. Сборник трудов НИИАР, 2003, №2, с.46-57.
117. Doriot, S., Gilbon, D., Beshade, J. –L., Mathon, M. –H., Legras, L. and Mardon, J. –P., ”Microstructural Stability of M5TM Alloy Irradiated up to High Neutron Fluences,” 14th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, ASTM STP 1467, Peter Rudling and Bruce Kammenzind, Eds., Stockholm, Sweden, 2005, pp. 175-201.
118. V. A. Markelov, V. V. Novikov, A. Yu. Shevyakov, A. Yu. Gusev, M. M. Peregud, V. F. Konkov, S. G. Eremin, A. S. Pokrovsky, A. V. Obukhov “Preliminary Irradiation Effect on Corrosion Resistance of Zirconium Alloys” // 18th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, ASTM STP 1597, R. J. Comstock and A. T. Motta, Eds., ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018, pp. 857-880.
119. Chabretou, V., Hoffmann, P. B., Trapp-Pritsching, S., Garner, G., Barberis, P., Rebeyrolle, V., and Vermoyal, J. J., “Ultra Low Tin Quaternary Alloys PWR Performance – Impact of Tin Content on Corrosion Resistance, Irradiation Growth, and Mechanical Properties,” 16th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1529, Magnus Limback and Pierre Barberis, Eds, Chengdu, China, 2010, pp. 801-826.
120. Wikmark, G., Hallstadius, L., and Yueh, K., “Cladding to sustain corrosion, creep and growth at

high burn-up," 2008 Water Reactor Fuel Performance Meeting, October 19–23, 2008, Renaissance Seoul Hotel, Seoul, Korea, Paper № 8077.

121. Shishov V.N., Peregud M.M., Nikulina A.V., Pimenov Y.V., Kobylyansky G.P., Novoselov A.E., Ostrovsky Z.E., and Obukhov A.V. Influence of Structure-Phase State of Nb Containing Zr Alloys on Irradiation Growth // Zirconium in the Nuclear Industry: 14th Int. Symp. ASTM STP 1467, 2006, pp. 666-685.
122. Kobylyansky G.P., Novoselov A.E., Ostrovsky Z.E., Obukhov A.V., Shishin V.Yu., Shishov V.N., Nikulina A.V., Peregud M.M., Mahmood S.T., White D.W., Lin Y-P. and Dubecky M.A. Irradiation-Induced Growth and Microstructure of Recrystallized, Cold Worked and Quenched Zircaloy-2, NSF, and E635 Alloys// Zirconium in the Nuclear Industry: 15th Int. Symp. ASTM STP 1505, 2009, pp. 564-582.
123. Yagnik, S., Adamson, R., Kobylyansky, G., Chen, J-H, Gilbon. D., Ishimoto, S., Fukuda, T., Hallstadius, L., Obukhov, A., Mahmood, S-T «Effect of Alloying Elements, Cold Work, and Hydrogen on the Irradiation Growth Behavior of Zirconium Alloy Variants» // Zirconium in the Nuclear Industry: 18th Int. Symp. ASTM STP1597, 2018, pp. 748-795.
124. Шелепов И.А., Мальгин А.Г., Маркелов В.А., Воробьев Е.Е., Шевяков А.Ю., Новиков В.В., Карпюк Л.А. Поведение циркониевых оболочек с хромсодержащим покрытием для толерантного топлива в испытаниях на коррозию и высокотемпературное окисление // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2020. Выпуск 4(105). с. 4-16.
125. Шелепов И.А., Мальгин А.Г., Маркелов В.А., Шевяков А.Ю., Новиков В.В., Карпюк Л.А., Донников В.Е., Латунин В.И., Костенко Г.И. Стойкость к высокотемпературному окислению в проектной аварии LOCA циркониевых оболочек с хромовым покрытием для твэлов толерантного топлива // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2020. Выпуск 4(105). с. 17-27.

Приложение

АКТЫ

об использовании результатов диссертационной работы

ВНИИНМ
РОСАТОМ

ОРГАНИЗАЦИЯ АО «ТВЭЛ»
Акционерное общество
«Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара»
(АО «ВНИИНМ»)
ул. Рогова, д. 5а, Москва, 123098
Телефон: (499) 190-89-99, факс: (499) 196-41-68
E-mail: vniinm@rosatom.ru
ОКПО 07625329, ОГРН 5087746697198
ИНН 7734598490, КПП 775050001

№ 3/345 от 15.03.2023

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора
АО «ВНИИНМ»

_____В.И. Кузнецов

АКТ

об использовании результатов диссертационной работы Шевякова Александра Юрьевича «Формирование и эволюция структурно-фазового состояния оксидных пленок сплавов циркония при коррозии во внереакторных и реакторных условиях», представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.1 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

Результаты, полученные в диссертационной работе Шевякова А.Ю., позволили внедрить в научную практику АО «ВНИИНМ» высокочувствительные методы подготовки и ТЭМ исследований структурно-фазового состояния оксидных пленок, образованных на поверхности изделий из сплавов на основе циркония. Использование данных методов позволило установить особенности механизмов и закономерностей окисления оболочек твэлов и элементов силового каркаса ТВС.

На сегодняшний день в практике АО «ВНИИНМ» широко используются разработанные методы при исследовании и анализе влияния фазового и элементного состава циркониевых сплавов на их коррозионное поведение, включая сопротивление наводораживанию.

Приведённые в диссертационной работе экспериментальные данные послереакторных исследований использованы при анализе и обосновании работоспособности и безопасной эксплуатации твэлов с оболочками из сплава Э110М. Указанные результаты вошли в разработанный и утвержденный технический проект твэла № 310.059.000 ТП, позволивший провести в 2020 году загрузку в реактор PWR 4-го блока АЭС «Ringhals» (Швеция) четырех пилотных сборок ТВС-К, в составе которых 24 твэла с оболочками из сплава Э110М. Кроме того, на заседании НТС №2 «Ядерные материалы и технологии ядерного топлива» Госкорпорации «Росатом» по теме «Основные направления разработок и внедрения топлива АО «ТВЭЛ» на 2023г. от 05.10.2022г. принято решение о проведении опытно-промышленной эксплуатации трех ТВС-2М, снаряжённых только твэлами с оболочкой из сплава Э110М, в реакторе ВВЭР-1000 энергоблока № 4 Балаковской АЭС, начиная с 25-ой топливной загрузки (2025 год) и дальнейшим переходом на полностью промышленную эксплуатацию.

Начальник отдела разработки циркониевых материалов,
доктор технических наук В.А. Маркелов

НИИАР
РОСАТОМ

ОРГАНИЗАЦИЯ АО «НАУКА И ИННОВАЦИИ»
Акционерное общество
«Государственный научный центр –
Научно-исследовательский институт
атомных реакторов»
(АО «ГНЦ НИИАР»)

Западное шоссе, д. 9, г. Димитровград,
Ульяновская область, 433510
Телефон (84235) 9-83-83, факс (84235) 9-83-84
E-mail: niiar@niiar.ru
ОКПО 20553876, ОГРН 1087302001797
ИНН 7302040242, КПП 732901001

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора – научный
руководитель АО «ГНЦ НИИАР»,
кандидат технических наук

_____ А.Л. Ижутов

№ 35/55-18 от 14.03.2023

АКТ

Об использовании результатов диссертационной работы Шевякова Александра Юрьевича «Формирование и эволюция структурно-фазового состояния оксидных пленок сплавов циркония при коррозии во внереакторных и реакторных условиях», представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук (специальность 2.6.1 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов).

Комиссия в составе: председатель комиссии: к.т.н., начальник отделения реакторного материаловедения Звир Е.А.; члены комиссии – д.т.н., главный научный сотрудник Кобылянский Г.П. и к.т.н., старший научный сотрудник Обухов А.В. настоящим актом удостоверяют, что результаты диссертационной работы А.Ю. Шевякова на соискание учёной степени кандидата технических наук использованы в научно-производственной деятельности АО «ГНЦ НИИАР» в следующем направлении:

Приведённые в диссертации Шевякова А.Ю. данные использованы в АО «ГНЦ НИИАР» при разработке метода приготовления и проведения трансмиссионных электронно-микроскопических (ТЭМ) исследований облученных образцов оксидных пленок, сформировавшихся на оболочках твэлов после экспериментов в исследовательских реакторах и промышленной эксплуатации в активных зонах энергоблоков ВВЭР. Это позволило внедрить в научно-техническую практику АО «ГНЦ НИИАР» указанный метод и проводить исследования структуры и фазового состава облученных оксидных пленок сплавов циркония с учётом особенностей пробоподготовки в условиях защиты от ионизирующих излучений.

Применение данного метода внесло существенный вклад в развитие структурных исследований, повысило научный уровень получаемых результатов, позволило детально разобраться в процессах формирования и роста оксидных слоев на элементах конструкции ТВС при взаимодействии с теплоносителем в условиях нейтронного облучения. Использование данного метода даёт возможность установить факторы, ответственные за коррозионное поведение циркониевых материалов при окислении в различных водно-химических режимах теплоносителя (ВВЭР, PWR и т. д.) и определить направления развития отечественных циркониевых сплавов с повышенным коррозионным сопротивлением.

Председатель комиссии, начальник отделения, к.т.н. Е.А. Звир
Главный научный сотрудник, д.т.н. Г.П. Кобылянский
Старший научный сотрудник, к.т.н. А.В. Обухов