

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»)

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

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

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

Москва – 2023

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 энергоэффективности 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 вне реакторных 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, характеризующаяся аморфизацией частиц второй фазы при переходе из металлической матрицы в оксид и их растворением в результате нейтронного облучения с достижением флюенса не менее $2,0 \times 10^{22} \text{ см}^{-2}$ ($E \geq 0,1 \text{ МэВ}$).

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 преобладающим 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 вне реакторные и

реакторные характеристики оболочек твэлов, определенные в АО «ВНИИНМ», АО «ГНЦ НИИАР» (Россия), Студсвик (Швеция) и Халден-проект (Норвегия), согласуются между собой.

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.

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, Дмитровград, 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, Дмитровград, 24-27 марта 2014); российская конференция: «Цирконий 21 века» (2-5 июня 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и поставленные задачи исследования, указана научная новизна полученных результатов и их практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе систематизированы данные о формировании структурно-фазового состояния и росте оксидных пленок на поверхности изделий из сплавов циркония. Рассмотрены механизмы влияния состава и структуры изделий на процесс их окисления. Анализ литературных данных показывает, что основными структурными составляющими оксидных пленок являются столбчатые зерна моноклинной и равноосные зерна тетрагональной фазы ZrO_2 . Наиболее широкие и хорошо ориентированные по отношению друг к другу зерна оксидной пленки отмечены для бинарных сплавов системы Zr-Nb, в отличие от более узких и сильно разориентированных зерен оксидов многокомпонентных сплавов систем Zr-Nb/Cr-Sn-Fe. Повышенная степень разориентации зерен оксидной пленки приводит к межзеренному растрескиванию, снижая коррозионное сопротивление. Показано, что железо, входящее в состав сплавов 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, ориентированных преимущественно в одном направлении.

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.

Во второй главе описаны материалы исследования в исходном и облученном состоянии, а также современные методы получения оксидных пленок при проведении автоклавных испытаний и определения их макрохарактеристик, включая послереакторные исследования отработавших оболочек твэлов.

Химический состав материалов и условия образования оксидных пленок для проведения электронно-микроскопических исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1. Материалы для исследований

Сплав	Содержание, мас. %				Реакторные условия	Внереакторные условия
	Nb	Sn	Fe	O	Флюенс, $\times 10^{22} \text{ см}^{-2}$ ($E \geq 0,1 \text{ МэВ}$)	T, °C / ВХР
Э635	1,06	1,16	0,35	0,09	2,0 (ВВЭР-1000)	360 / деаэрированная вода
Э110	1,00	-	0,01	0,04	3,0 (ВВЭР-1000)	360 / деаэрированная вода
Э110опт	1,00	-	0,04	0,08	0,19 (PWR Халден)	350 / H ₂ O + 10 ppm Li
Э110М	1,03	-	0,09	0,12	0,19 (PWR Халден)	350 / H ₂ O + 10 ppm Li
Э125	2,50	-	0,04	0,07	0,19 (PWR Халден)	350 / H ₂ O + 10 ppm Li
Э635М	0,80	0,80	0,33	0,07	0,19 (PWR Халден)	350 / H ₂ O + 10 ppm Li

В третьей главе представлены разработанные методики по подготовке образцов оксидных пленок на поверхности оболочек твэлов в продольном и поперечном направлениях после автоклавных испытаний и эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000, для проведения ТЭМ исследований. Описаны 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. 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.

В четвертой главе исследовано структурно-фазовое состояние оксидных пленок образованных на поверхности оболочек твэлов из сплавов Э110 и Э635 после проведения автоклавных испытаний.

Электронно-микроскопические исследования оксидных пленок, образованных на поверхности оболочек твэлов из сплава Э110, показали наличие двух структурных составляющих 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 1а). Параметры решетки тетрагональной фазы ZrO_2 таковы: $a = 0,36$ нм, $c = 0,53$ нм, $c/a = 1,45$.

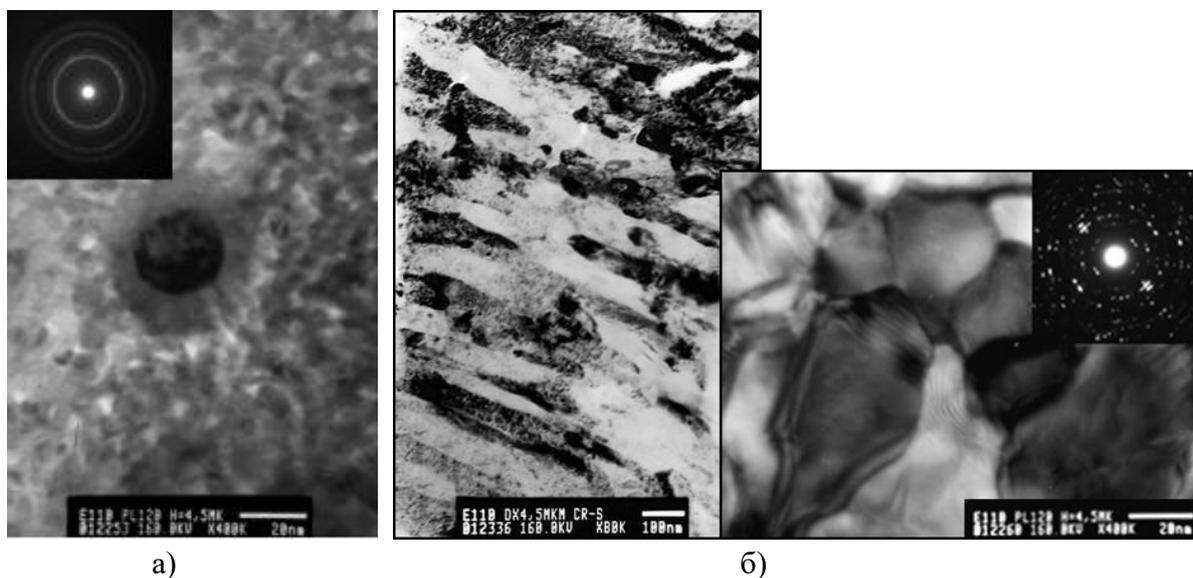


Рисунок 1 – Микроструктура тетрагональной (а) и моноклинной (б) фазы ZrO_2

Вторая (основная) структурная составляющая оксидной пленки представляет собой моноклинную модификацию ZrO_2 , что подтверждается микродифракционными исследованиями (рисунок 1б). Морфология зерен моноклинной модификации оксидной пленки имеет столбчатое строение. Рост этих зерен ориентирован в направлении перпендикулярном границе раздела «металл-оксид». Анализ и обработка электронограмм показали, что параметры решетки моноклинной модификации фазы ZrO_2 : $a = 0,51$ нм, $b = 0,51$ нм, $c = 0,53$ нм, $c/a = 1,04$. Поперечный размер столбчатых зерен моноклинной модификации оксида циркония составляет (20 – 60) нм, что значительно больше размеров зерен тетрагональной фазы.

По мере удаления от границы раздела «металл-оксид» (с увеличением продолжительности окисления) основной структурной составляющей оксидной пленки является ее моноклинная модификация, а тетрагональной составляющей практически не наблюдается.

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 кристалликов оксидной пленки, в результате чего она приобретает столбчатое строение.

Исследование показало, что в оксидной пленке, находящейся вблизи границы раздела «металл-оксид» присутствуют выделения частиц $\beta-Nb$, имеющие ОЦК решетку. По мере увеличения времени окисления происходит процесс аморфизации частиц. На расстоянии порядка (400 – 500) нм от границы раздела «металл-оксид» начинается аморфизация периферийной части выделения. При достижении оксидной пленки толщины (1200 – 1500) нм, все выделения частиц $\beta-Nb$ переходят в аморфное состояние (рисунок 2).

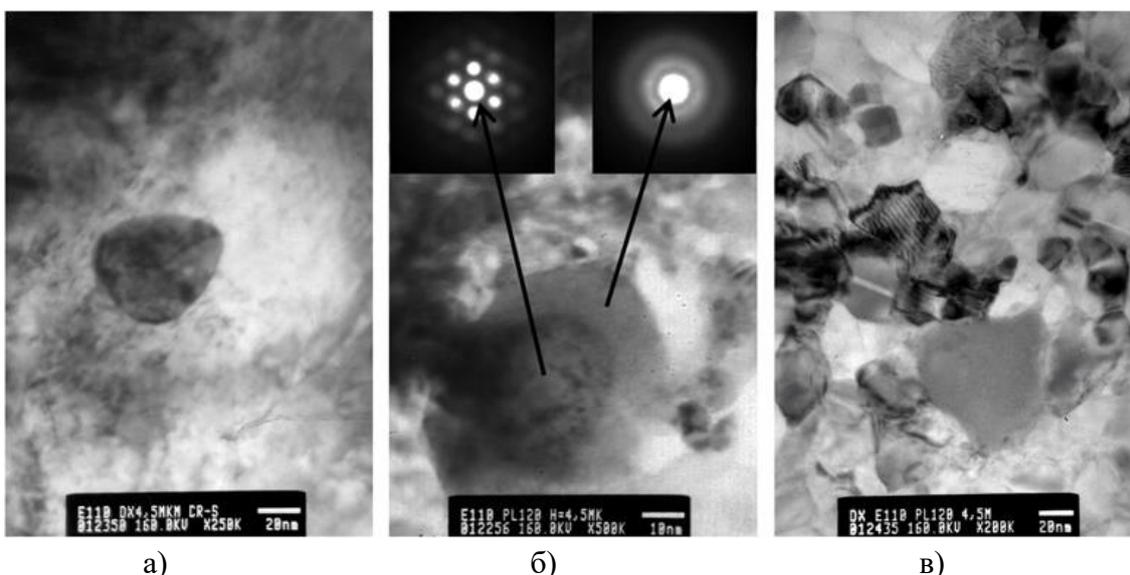


Рисунок 2 – а) Кристаллическая частица β -Nb в оксидной пленке вблизи границы раздела «металл-оксид»; б) начало процесса аморфизации выделения; в) аморфная частица β -Nb

Оксидные пленки, образованные на поверхности оболочек твэлов из сплава Э635, на начальной стадии своего роста содержат значительную долю тетрагональной фазы ZrO_2 . Эта фаза состоит из мелких равноосных зерен размером (5 – 10) нм. Постепенно, с увеличением времени окисления, происходит переход от равноосных зерен тетрагональной фазы ZrO_2 , к столбчатым зернам моноклинной фазы ZrO_2 . Поперечный размер зерен моноклинной фазы составляет (10 – 40) нм (рисунок 3).

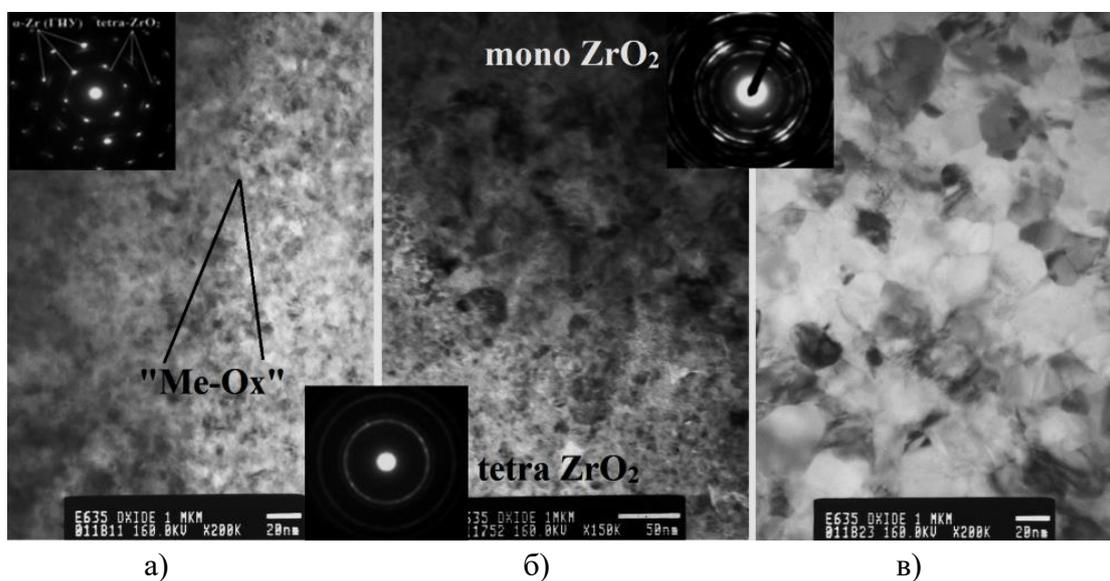


Рисунок 3 – Переход от тетрагональной к моноклинной фазе ZrO_2 : а) граница раздела «металл-оксид» с тетрагональной фазой; б) двухфазное состояние; в) моноклинная фаза

Оксидная пленка содержит в своем составе выделения частиц второй фазы (рисунок 4). Все эти выделения являются частицами фазы Лавеса, перешедшие из матрицы в оксидную пленку по мере продвижения границы фронта окисления в глубь металла. Возле границы раздела «металл-оксид» все частицы фазы Лавеса $Zr(Nb,Fe)_2$ находятся в кристаллическом состоянии и имеют ГПУ решетку.

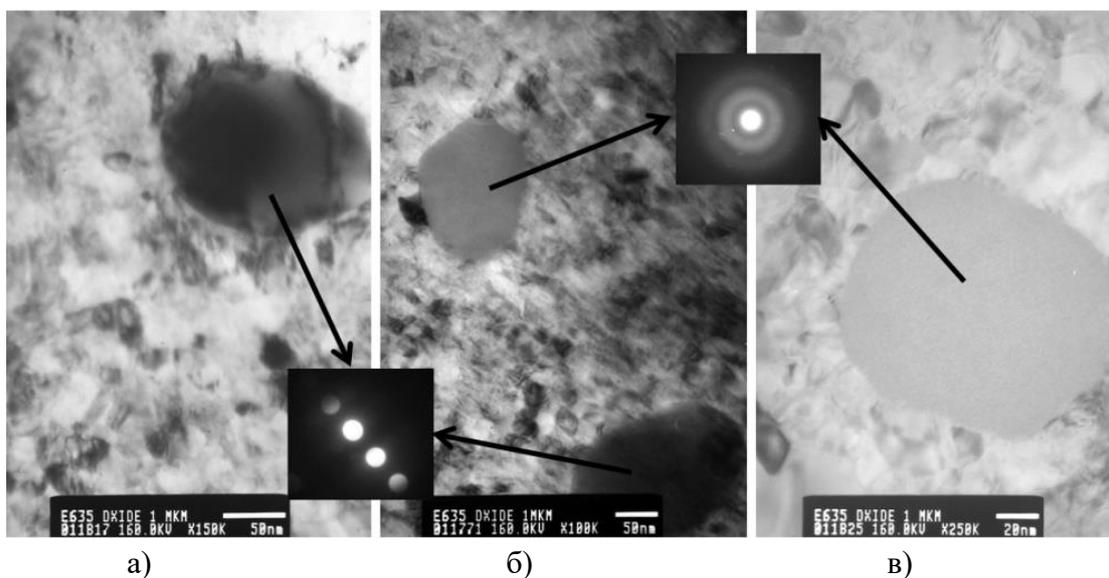


Рисунок 4 – Переход частицы фазы Лавеса из кристаллического в аморфное состояние: а) кристаллическая фаза Лавеса вблизи границы раздела «металл-оксид»; б) одновременное присутствие кристаллической и аморфной частиц фазы Лавеса в оксидной пленке; в) аморфная частица фазы Лавеса в оксидной пленке

По мере удаления от границы раздела «металл-оксид» происходит переход частиц фазы Лавеса из кристаллического состояния в аморфное (рисунок 4). Процесс аморфизации выявлен в результате анализа контраста частиц при наклоне образца, а также с помощью микромикродифракционного анализа ((К-М) patterns). На электронограмме от аморфной частицы фазы Лавеса присутствуют только диффузные кольца. От частицы фазы Лавеса, сохранившей кристаллическое строение, напротив, видны рефлексы.

Процесс аморфизации начинается на расстоянии (100 – 200) нм от границы раздела «металл-оксид». На расстоянии (500 – 600) нм – все частицы фазы Лавеса переходят в аморфное состояние. Результат проведенного энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа показывает, что процесс аморфизации выделений частиц фазы Лавеса сопровождается снижением содержания железа и ниобия в их составе, а также обогащением выделений кислородом (рисунок 5).

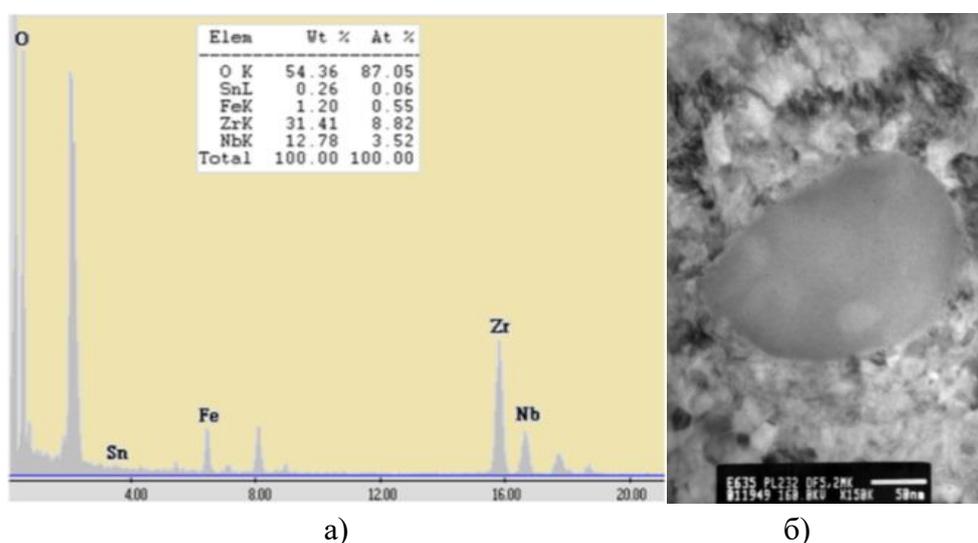


Рисунок 5 – Энергодисперсионный спектр (а) частицы фазы Лавеса (б) в оксидной пленке

По мере удаления от границы раздела «металл-оксид» происходит все больший выход железа и ниобия из частиц фазы Лавеса в оксидную пленку. Также отмечено увеличение числа микропор и микротрещин в оксидной пленке. Проведенный анализ показал, что на участках оксидной пленки, содержащих микропоры, наблюдается повышенная концентрация железа и ниобия (рисунок 6). Соседние участки, не содержащие микропор и микротрещин, не показывают повышенной концентрации этих элементов в своем составе.

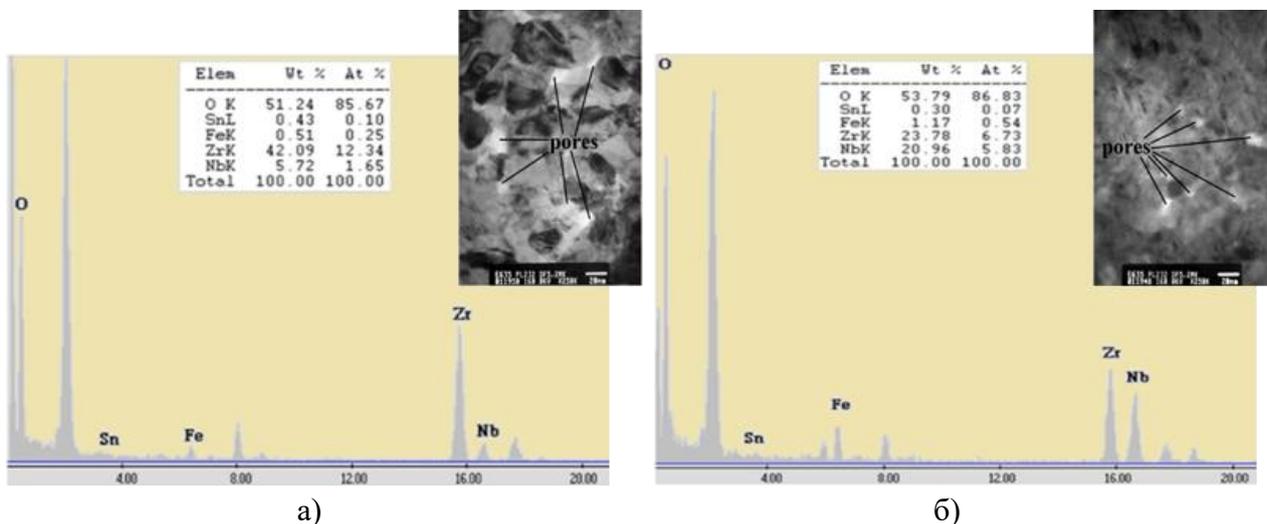


Рисунок 6 – Состав областей оксидной пленки сплава Эб35 содержащих микропоры: а) 3,5 мкм от границы «металл-оксид»; б) 6 мкм от границы «металл-оксид»

Электронно-микроскопическое исследование оксидной пленки толщиной 12 мкм (после 600 суток окисления) показало, что как в центральной, так и во внешней частях оксида концентрация дефектов, таких как микропоры и микротрещины, находится на высоком уровне. Проведенный энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализ показал, что дефектные области центральной части оксидной пленки имеют высокое содержание железа и ниобия, а вблизи внешней поверхности оксида, области, содержащие микропоры, обогащены только железом (рисунок 7).

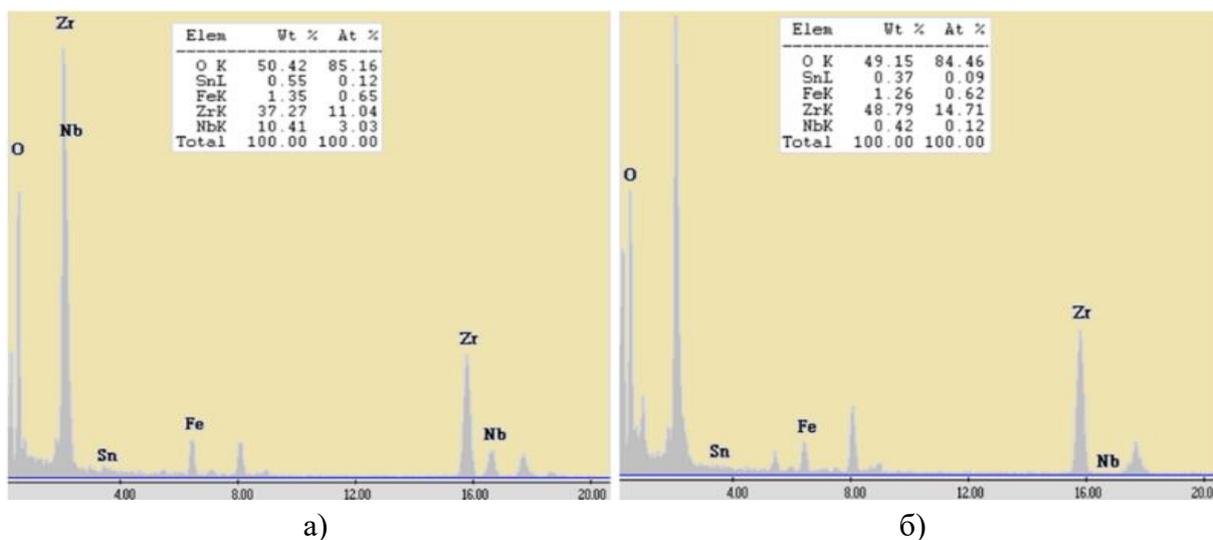


Рисунок 7 – Состав дефектных областей оксидной пленки после 600 суток окисления: а) центральная часть; б) внешняя часть

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, уравнивающие атомарный массоперенос от частиц к матрице оксида, и приводящие в итоге к образованию и развитию микропористости в структуре оксидного слоя. 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 8). 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.

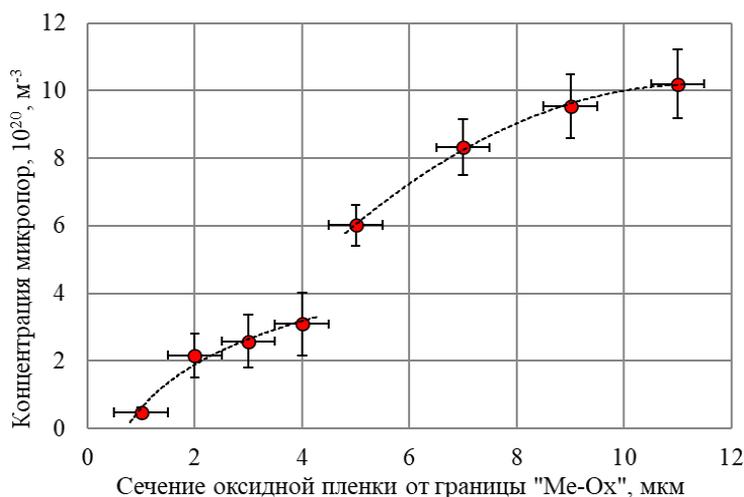


Рисунок 8 – Распределение концентрации микропор по толщине оксидной пленки сплава Э635

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.

В пятой главе исследовано структурно-фазовое состояние оксидных пленок образованных на поверхности оболочек твэлов из сплавов циркония после эксплуатации в реакторах ВВЭР и PWR.

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

Толщина оксидной пленки, образованной на поверхности оболочки твэла из сплава Э110 при эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000, не превышала 8 мкм. ТЭМ исследование облученной оксидной пленки сплава Э110 показало наличие двух структурных составляющих. Как и в необлученном состоянии, основная структурная составляющая оксидной пленки представляет собой моноклинную модификацию фазы ZrO_2 , что подтверждается микродифракционными исследованиями (рисунок 9). Поперечный размер столбчатых зерен моноклинной модификации оксида циркония составляет (20 – 60) нм.

Помимо моноклинной составляющей оксидной пленки было обнаружено незначительное количество тетрагональной фазы ZrO_2 , в виде отдельных зерен. Моноклинная и тетрагональная составляющие фазы ZrO_2 имеют близкие межплоскостные расстояния, из-за этого сложно выделить рефлексы тетрагональной фазы и провести ее идентификацию.

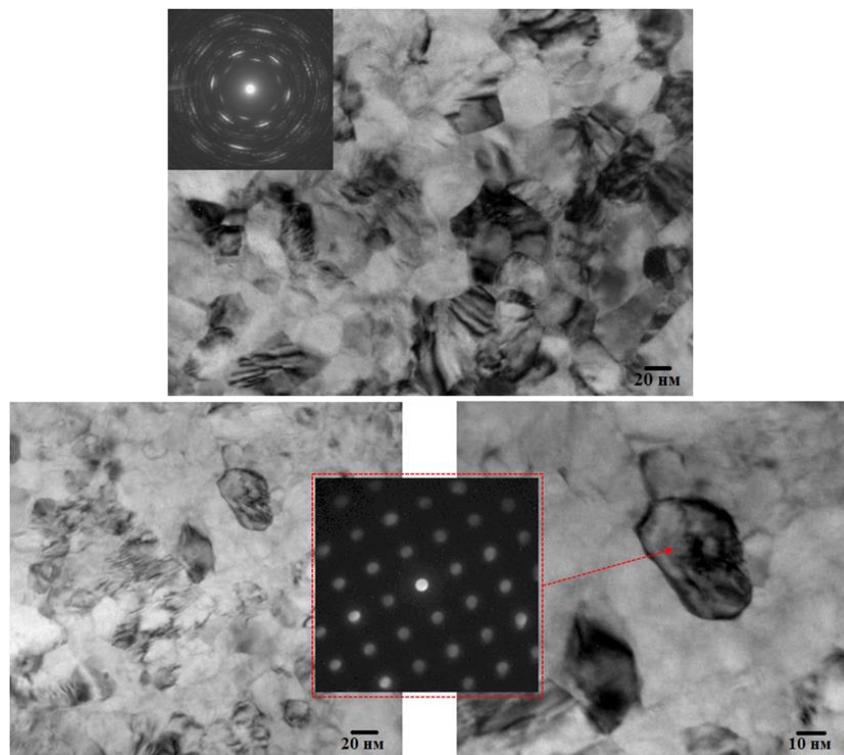


Рисунок 9 – Микроструктура моноклинной фазы ZrO_2 на оболочке отработавшего твэла из сплава Э110

Оболочечные трубы из сплава Э110 содержат в своем составе выделения частиц β -Nb, имеющие ОЦК решетку. Как было отмечено ранее, при окислении этого сплава в автоклавных условиях происходит процесс аморфизации этих выделений в оксидной плёнке (рисунок 2). Проведенное электронно-микроскопическое исследование облученной оксидной пленки, образовавшейся на оболочке твэла из сплава Э110, не выявило наличия выделений частиц β -Nb в своем составе. При нейтронном облучении изделий из сплава Э110 исходные выделения β -Nb фазы претерпевают существенные изменения. Содержание Nb в этих частицах снижается до уровня (45 – 60) %, вместо (80 – 90) % до облучения. Вероятно, влияние нейтронного облучения реактора ВВЭР-1000 на эволюцию структурно-фазового состояния оксидной пленки приводит к растворению обедненных по ниобию частиц β -Nb.

Электронно-микроскопическое исследование облученной оксидной пленки показало, что она является достаточно плотной, однако встречаются участки, содержащие в своем

составе незначительное количество дефектов в виде микропор (рисунок 10). Количество дефектов в виде микропор 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 испытаниях и не превышает значений $(1 - 2) \times 10^{20} \text{ м}^{-3}$. При этом толщины оксидных пленок, полученные после автоклавных испытаний и промышленной эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000, имеют сопоставимые значения. Сопоставление полученных результатов свидетельствует о том, что реакторное облучение не вносит видимых 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.

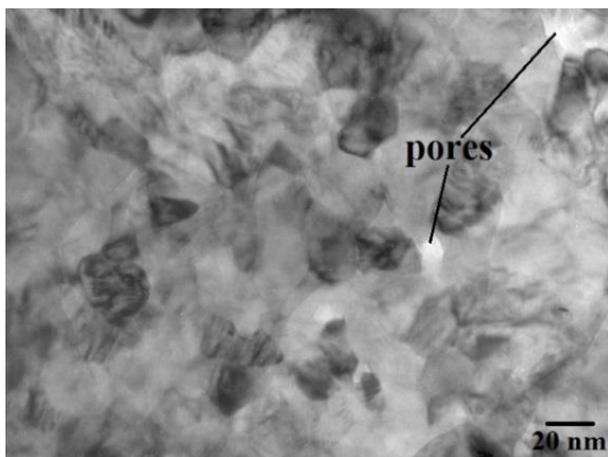


Рисунок 10 – Микропоры в оксидной пленке сплава Э110, после эксплуатации реакторе

Толщина оксидной пленки, образованной на поверхности оболочки твэла из сплава Э635 при эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000, составляла порядка 80 мкм. Результаты исследований показали, что структура этой оксидной пленки схожа по своему зеренному строению со структурой оксидной пленки, образованной на оболочке твэла из сплава Э110. Наблюдается преимущественно моноклинная фаза ZrO_2 (рисунок 11). Помимо моноклинной составляющей оксидной пленки в ее структуре присутствует незначительное количество тетрагональной фазы ZrO_2 , в виде отдельных зерен.

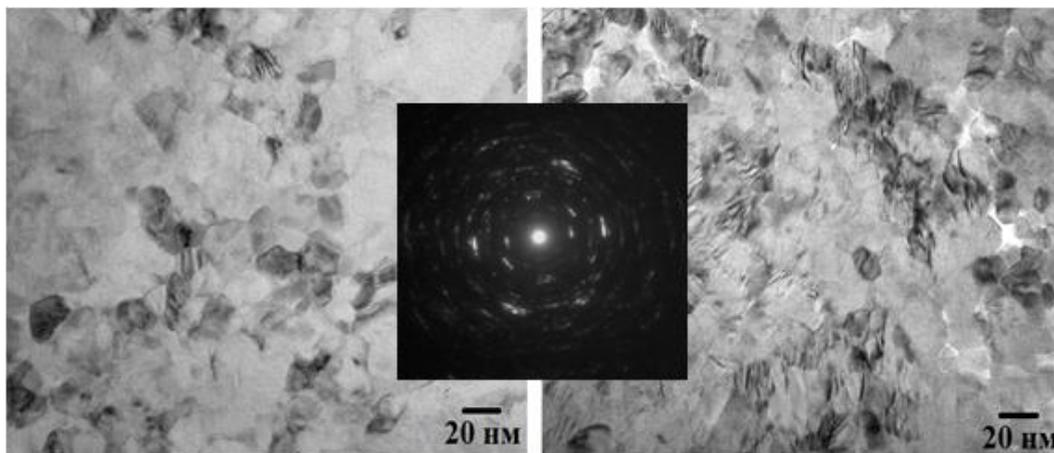


Рисунок 11 – Микроструктура моноклинной фазы ZrO_2 на оболочке отработавшего твэла из сплава Э635

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 (рисунок 4). Электронно-микроскопическое исследование облученной оксидной пленки, образованной на оболочке твэла из сплава Э635, не выявило в ее составе выделений частиц фазы Лавеса. При нейтронном облучении сплава Э635 происходит выход атомов железа из частиц фазы Лавеса в окружающую циркониевую матрицу и трансформация первоначальной решетки ГПУ в ОЦК, характерную для фазы β -Nb. 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.

Исследование центральной части облученной оксидной пленки сплава Э635 толщиной 80 мкм показало, что она содержит значительное количество дефектов в виде микропор и микротрещин (рисунок 12а). Концентрация микропор в ней находится на уровне $(11 - 12) \times 10^{20} \text{ м}^{-3}$, что сравнимо с результатом для необлученного состояния оксидной пленки, образованной на поверхности оболочки твэла из сплава Э635 после длительных автоклавных испытаний (рисунок 12б).

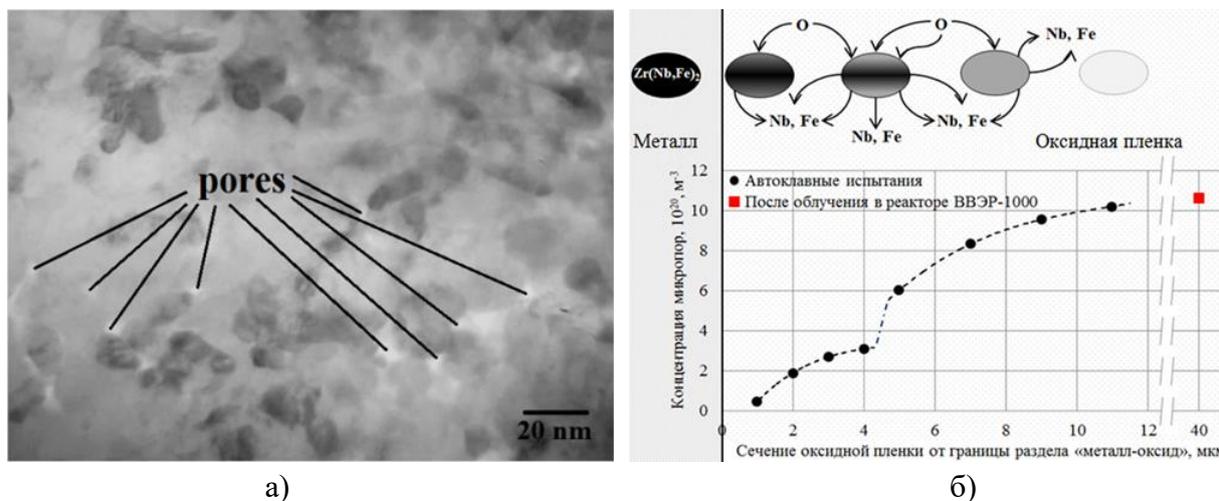


Рисунок 12 – Микропоры в оксидной пленке сплава Э635, после эксплуатации реакторе (а) и распределение их концентрации по толщине оксидного слоя (б)

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 (за счет дополнительного вклада радиационно-стимулированной диффузии) 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. 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. Достижимый 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.

С целью изучения влияния легирующего и фазового состава на эксплуатационные характеристики оболочек твэлов из сплавов Э110опт, Э110М, Э125 и Э635М в условиях облучения был реализован эксперимент в петле Халден реактора.

Коррозионные испытания в петле Халден реактора проходили при заданной на наружной поверхности оболочек расчетной температуре 351 °С в борно-литиевом ((10 ± 1,0) ppm Li; (1530 – 1700) ppm В) водно-химическом режиме с объемным паросодержанием до 2,0 % и длительностью 907 эффективных суток. Максимальное выгорание топлива достигло значения 60,55 МВт·сут/кгU для твэлов из сплавов Э110опт и Э110М.

По результатам проведения эксперимента было показано, что наиболее высокую коррозионную стойкость под облучением, но наименьшее сопротивление формоизменению имеют оболочки твэлов из сплава Э125, а наименьшей коррозионной стойкостью под облучением при наиболее высоком сопротивлении формоизменению обладают оболочки твэлов из сплава Э635М. При этом, оптимальное для оболочек твэлов сочетание свойств по стойкости к коррозии и формоизменению в реакторе продемонстрировали сплавы Э110опт и Э110М. Однако, сплав Э110М имеет заметное преимущество над Э110опт по сопротивлению радиационному формоизменению и наводороживанию, значения которого находятся на уровне 21 и 44 ppm соответственно.

Такую закономерность подтверждают и экспериментальные данные послереакторных исследований оболочек твэлов ТВС-2М из сплавов Э110М и Э110 после эксплуатации на втором блоке Балаковской АЭС до среднего выгорания топлива 59,73 МВт·сут/кгU.

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. Деформация ползучести после контакта оболочек твэлов из сплава Э110М с топливом имеет меньшее значение (0,003 – 0,014) мм, в сравнении со штатными твэлами из сплава Э110 (0,016 – 0,029) мм.

Коррозионное состояние оболочек твэлов из сплавов Э110М и Э110 характеризуется присутствием оксидной пленки, как на внутренней, так и на внешней поверхности. 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. Повышение степени окисления исследованных оболочек твэлов приводит к линейному увеличению доли поглощенного водорода при эксплуатации ТВС. Так, максимальные значения, наблюдаемые в области газосборника, не превышают 50 и 60 ppm для оболочек из сплавов Э110М и Э110 соответственно.

Для получения экспериментальных данных об эволюции структурно-фазового состояния и элементного состава оксидных пленок, образованных на поверхности оболочек

твэлов, при облучении в условиях PWR Халден-реактора, образцы твэлов были направлены в «горячие» камеры Студсвика.

На рисунке 13 представлено структурное состояние 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 . 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.

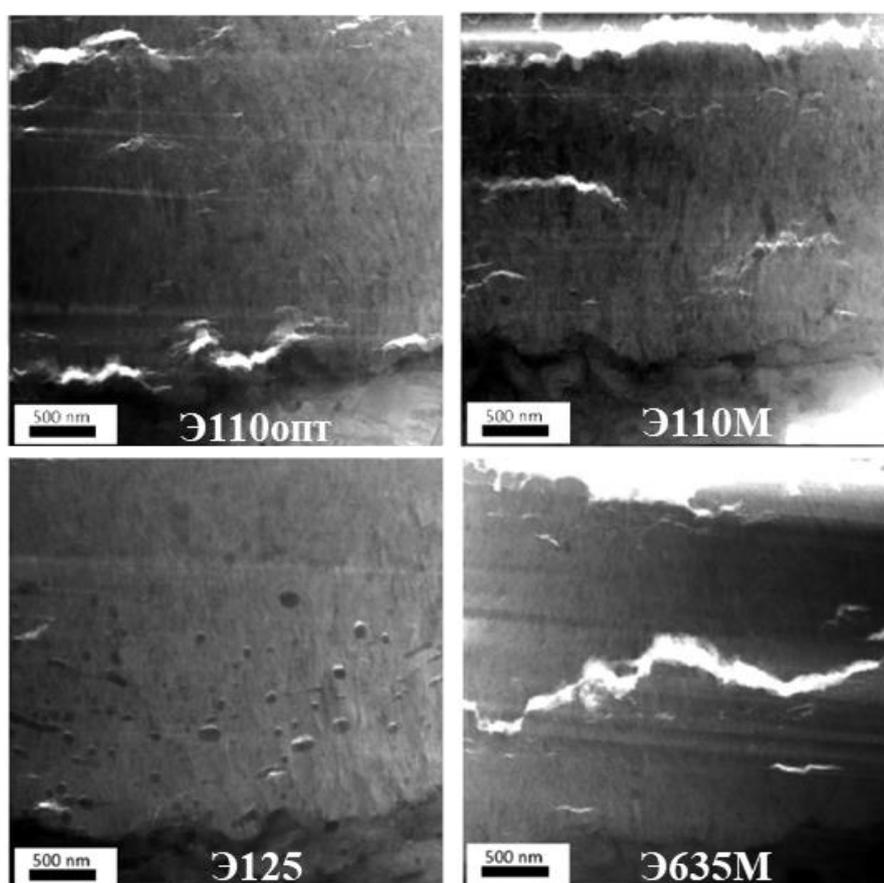


Рисунок 13 – Микроструктура оксидных пленок после эксплуатации в Халден реакторе

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, а столбчатые зерна в оксиде сплава Э635М имеют высокую степень разориентации. Структурное состояние оксидных пленок сплавов Э110опт и Э110М характеризуется менее широкими столбчатыми зернами, в сравнении со сплавом Э125, однако степень их разориентации является достаточно низкой.

Следует отметить, что сплавы системы Zr-Nb, содержащие частицы β -Nb, склонны к образованию несплошностей вблизи выделений, преимущественно у границы раздела «металл-оксид». Окисление выделений β -Nb фазы, сохраняющих свое кристаллическое

строение вблизи границы раздела «металл-оксид», приводит к возникновению напряжений на границе раздела «частица-оксид». За счет выхода ниобия из выделений и их перехода из кристаллического состояния в аморфное, по мере роста оксидной пленки, происходит релаксация напряжений, что приводит к образованию пор или микротрещин на границе раздела «частица-оксид». Помимо несплошностей оксидных пленок сплавов Э125, Э110М и Э110опт вблизи выделений β -Nb и наличия слоев тангенциальных трещин, деградация их структуры является незначительной. Эти сплавы (Э125, Э110М и Э110опт), содержащие частицы β -Nb, также показали наименьшую пористость и при СЭМ исследованиях. Наибольшая деградация структуры оксидной пленки наблюдается для сплава Э635М. Оксидная пленка этого сплава содержит максимальное число микропор и микротрещин по всей толщине, что полностью соответствует результатам, полученным на оболочках твэлов после эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000.

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

Для подтверждения влияния олова на ускорение коррозии в условиях нейтронного облучения был реализован эксперимент, в рамках которого были проведены автоклавные коррозионные испытания при температуре 350 °С в воде с 10 ppm Li в течение 240 суток предварительно облученных до флюенса 2×10^{22} см⁻² ($E \geq 0,1$ МэВ) в реакторе БОР-60 и необлученных образцов оболочек твэлов из сплавов систем Zr-Nb и Zr-Nb-Sn-Fe. Состав экспериментальных сплавов представлен в таблице 2.

Таблица 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

Результаты исследований показали, что в исходном, необлученном состоянии коррозия всех сплавов находится практически на одном уровне. После облучения 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. При сравнительно низком содержании олова в сплаве (0,4 – 0,6) % повышение в нем содержания ниобия с 1 до 2,37 % и снижение содержания железа с 0,33 до 0,18 % оказывают положительное влияние на коррозионную стойкость материала под облучением и усиления его коррозии практически не наблюдается.

На рисунке 14 представлена зависимость коррозионного поведения облученных и необлученных образцов из сплавов систем Zr-Nb и Zr-Nb-Sn-Fe от содержания олова. Из

представленных данных видно, что повышение содержания олова в сплавах предварительно облученных образцов существенно влияет на снижение их коррозионного сопротивления.

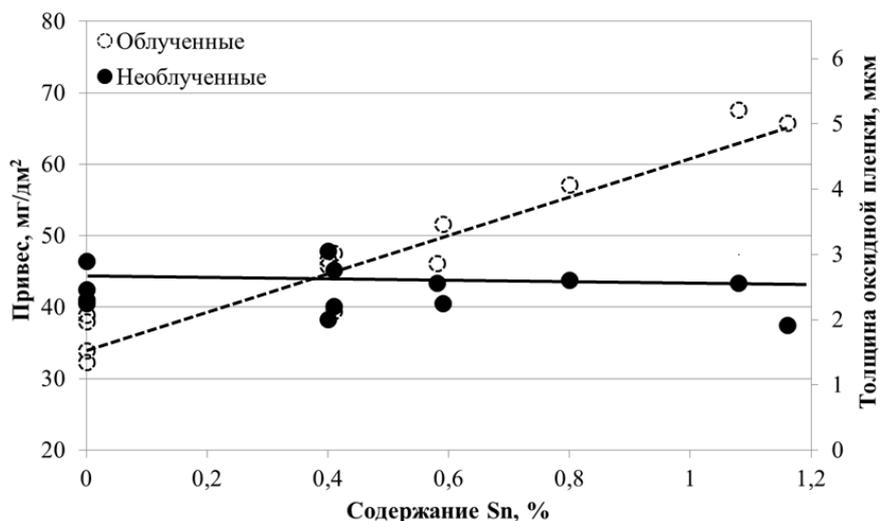


Рисунок 14 – Влияние содержания олова на коррозию

Вместе с тем, дополнительные экспериментальные данные послереакторных исследований показывают, что повышение содержания олова в сплаве увеличивает сопротивление материала ползучести. Следует отметить, что железо так же, как и олово, повышает стойкость материала к радиационно-термической ползучести. Особенно наглядно это демонстрируют сплавы системы Zr-Nb. 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 радиационную ползучесть.

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 порядка $2,5 \times 10^{22} \text{ см}^{-2}$ ($E \geq 0,1 \text{ МэВ}$). После этого скорость радиационного роста для сплавов Э125, Э110опт и Э110М находится на одном уровне, причем она в два раза ниже скорости радиационного роста для сплава Э110. Сплавы системы Zr-Nb-Sn-Fe характеризуются повышенной деформацией на начальных этапах облучения, однако ускоренной стадии радиационного роста, при достигнутом уровне флюенса быстрых нейтронов, у них не наблюдается. Если рассмотреть деформацию радиационного роста на начальной стадии облучения, то можно отметить, что снижение содержания олова в сплаве Э635 приводит к снижению деформации. Так снижение содержания Sn в сплаве Э635 до уровня (0,4 – 0,6) % приводит к снижению деформации радиационного роста на начальной стадии на величину от 40 до 30 %.

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 ($\sim 1,0 \times 10^{20} \text{ м}^{-3}$) 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.

Основные публикации по теме диссертации, входящие в перечень ВАК:

1. **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, том 113, номер 3, год 2012, стр. 151-154.

2. Новиков В.В., Перегуд М.М., **Шевяков А.Ю.**, Шишов В.Н., Волкова И.Н., Шишкин А.А. Опыт эксплуатации изделий из сплава Э635 в ТВС ВВЭР-1000. // Атомная Энергия, том 115, номер 8, год 2013, стр. 77-82.

3. Новиков В.В., Шишов В.Н., **Шевяков А.Ю.**, Воеводин В.Н., Бородин О.В., Брык В.В., Василенко Р.Л. Исследование микроструктуры циркониевых сплавов, облученных ионами циркония на ускорителе. // Атомная Энергия, том 115, вып. 5, номер 11, год 2013, стр. 255-260.

4. Shishov V.N., Markelov V.A., Nikulina A.V., Novikov V.V., Peregud M.M., **Shevyakov A.Yu.**, Volkova I.N., Kobylansky 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 Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1543, Robert J. Comstock and Pierre Barberis, Eds, Hyderabad, India, 2015, pp. 628–650.

5. 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.

6. **A.Yu. Shevyakov**, V.V. Novikov, V.A. Markelov, A.V. Obukhov, and G.P. Kobylansky. Study of structure-phase state of oxide films on E110 and E635 alloys at pre- and post-irradiation stages. // 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. 596–613.

7. 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.

8. 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 ЛОСА 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.

Статьи и тезисы докладов российских и зарубежных конференций:

1. Nikulina A.V., Novikov V.V., Peregud M.M., Shishov V.N., **Shevyakov A.Yu.**, Volkova I.N., Novoselov A.E., Kobylyansky G.P. Characteristics of WWER-1000 Fuel Rod Claddings and FA Components from E635 Alloy at Burnups up to 72 MWd/kgU // 9-th International Conference WWER Fuel, Performance, Modelling and Experimental Support, 17-24 September 2011, Helena Resort, Bulgaria, pp. 483-490.

2. **Шевяков А.Ю.**, Шишов В.Н., Новиков В.В. Исследование структурно-фазового состояния оксидных пленок сплава Э635. // VI Евразийская научно-практическая конференция: Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2012 (Москва, МИСиС, 17-19 апреля 2012 г.).

3. **Шевяков А.Ю.**, Шишов В.Н., Новиков В.В. Разработка методики и исследование структурно-фазового состояния оксидных пленок на изделиях из сплавов Э110 и Э635. // X Российская конференция по реакторному материаловедению (Россия, Димитровград, 27-31 мая 2013).

4. **Shevyakov, A.Yu.**, Shishov, V.N., Novikov, V.V. Experimental study of the oxide film structural phase state in the E635 and E110 alloys // 10th International Conference on WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support 7–14 September 2013, Sandanski, Bulgaria.

5. **Шевяков А.Ю.**, Новиков В.В., Маркелов В.А., Обухов А.В., Кобылянский Г.П., Волкова И.Н. Разработка методики по исследованию структурно-фазового состояния оксидных пленок на облученных и необлученных изделиях из сплавов Э110 и Э635. // Научная конференция посвященная 50-летию ОРМ “Новые материалы для инновационного развития атомной энергетики” (Россия, Димитровград, 24-27 марта 2014).

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. **Шевяков А.Ю.**, Новиков В.В., Маркелов В.А., Обухов А.В., Кобылянский Г.П., Волкова И.Н. Разработка методики по исследованию структурно-фазового состояния оксидных пленок на облученных и необлученных изделиях из сплава Э110 и Э635. // Всероссийская научная конференция “Материалы ядерной техники” (МАЯТ-2014) (Россия, Звенигород, 07-09 октября 2014 г.).

8. М.Н. Саблин, А.В. Никулина, В.Ф. Коньков, Т.Н. Хохунова, О.Ю. Милешкина, **А.Ю. Шевяков.** Разработка эмпирической зависимости коррозии сплавов Э110 и Э635 применительно к условиям эксплуатации реакторов ВВЭР // Всероссийская научная

конференция “Материалы ядерной техники” (МАЯТ-2014) (Россия, Звенигород, 07-09 октября 2014 г.).

9. **А.Ю. Шевяков**, В.В. Новиков, В.А. Маркелов. Структурно-фазовое состояние оксидных пленок сплавов циркония во вне реакторных и реакторных условиях // 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.).

10. **А.Ю. Шевяков**, В.В. Новиков, В.А. Маркелов, А.В. Обухов, Г.П. Кобылянский. Исследование структурно-фазового состояния оксидных пленок на сплавах Э110 и Э635 до и после облучения // VIII Евразийская научно-практическая конференция: Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2016 (Москва, МИСиС, 19-21 апреля 2016 г.).

11. **А.Ю. Шевяков**, В.В. Новиков, В.А. Маркелов. Микроструктурные аспекты формирования оксидной пленки на поверхности оболочки твэла из сплава Э635 при эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000 // IX Евразийская научно-практическая конференция: Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2018 (Москва, МИСиС, 24-26 апреля 2016 г.).

12. **А.Ю. Шевяков**, В.А. Маркелов, В.В. Новиков, Н.С. Сабуров, А.Ю. Гусев, В.Ф. Коньков, М.М. Перегуд. Реакторные испытания оболочек твэлов из сплава Э110М в водоохлаждаемых реакторах и результаты послереакторных исследований. // XI конференция по реакторному материаловедению, посвящённая 55-летию отделения реакторного материаловедения НИИАР (г. Димитровград, АО «ГНЦ НИИАР», 27-31 мая 2019 г.).

13. K.D. Johnson, K.I. Lafchiev, D. Jädernäs, O. Tengstrand, **A.Yu. Shevyakov**, A.B. Dolgov, A.V. Ugryumov. Microstructural and chemical characterization of irradiation effects in claddings with different alloy compositions. // XI конференция по реакторному материаловедению, посвящённая 55-летию отделения реакторного материаловедения НИИАР (г. Димитровград, АО «ГНЦ НИИАР», 27-31 мая 2019 г.).

14. **A.Yu. Shevyakov**, V.A. Markelov, V.V. Novikov, N.S. Saburov, A.Yu. Gusev, V.F. Konkov, M.M. Peregud, V.I. Kuznetsov, B.I. Nesterov, V.A. Pudov, A.V. Strozhuk, I.N. Volkova, E.V. Chertopyatov. E110M alloy fuel rod claddings in-reactor tests in water-cooled reactors and post-irradiation examination results. // XIII International Conference on WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support (15-21 September 2019, Sol Nessebar Resort, Nessebar, Bulgaria).

15. K.D. Johnson, K.I. Lafchiev, D. Jädernäs, O. Tengstrand, **A.Yu. Shevyakov**, A.V. Ugryumov. Microstructural and chemical characterization of irradiation effects in claddings with different alloy compositions. // XIII International Conference on WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support (15-21 September 2019, Sol Nessebar Resort, Nessebar, Bulgaria).

16. K.I. Lafchiev, K.D. Johnson, D. Jädernäs, **A.Yu. Shevyakov**, A.V. Ugryumov. PIE of three TVEL fuel rods irradiated in Ringhals 3, Sweden. // XIII International Conference on WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support (15-21 September 2019, Sol Nessebar Resort, Nessebar, Bulgaria).

17. K. Lafchiev, K. D. Johnson, D. Jädernäs, P. Askeljung, V.V. Novikov, V.A. Markelov, **A.Y. Shevyakov**, A.V. Ugryumov, M.M. Grekhov, A.F. Radostin, D. Schrire, R. Waginder Post

irradiation examination of cladding from TVS-K fuel rods operated in Ringhals 3 for three cycles // TopFuel-2021 (24-26 October, 2021, Santander, Spain).

18. K. Lafchiev, K. D. Johnson, D. Jadernas, P. Askeljung, V.V. Novikov, V.A. Markelov, V.I. Kuznetsov, **A.Y. Shevyakov**, E.N. Mikheev, A.A. Kabanov, A.V. Ugrumov, A.A. Shishkin, A.F. Radostin, A.I. Romanov, I.E. Simanovskaya, E.V. Sholin, A.A. Enin, M.A. Shustov, A.V. Strukov, S.V. Lozitsky, D. Schrire, R. Waginder TVS-K experience operation under PWR conditions at Ringhals-3 NPP // TopFuel-2021 (24-26 October, 2021, Santander, Spain)

19. **A. Yu. Shevyakov**, V. V. Novikov, V. A. Markelov, K. Lafchiev, K. D. Johnson, D. Jädernas, A.V. Ugrumov, A.F. Radostin, R. Waginder Fuel Rod Claddings Made from E110opt Alloy: Corrosion Behavior in the Lithium Water Chemistry Regime of the Halden Reactor and During TVS-K Operation at the Ringhals-3 NPP // 20th International Symposium on Zr in the Nuclear Industry (June 20-23, 2022 – Ottawa, Ontario, Canada)