

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

Мальгин Андрей Геннадьевич

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ И ОХРУПЧИВАНИЕ
СПЛАВА ZR-1%NB В ВОДЯНОМ ПАРЕ**

2.6.1 - Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, главный научный сотрудник АО «ВНИИНМ»

Маркелов Владимир Андреевич

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений и условных наименований	4
Общая характеристика работы.....	5
Глава 1. Поведение циркониевых сплавов при высокотемпературном окислении (аналитический обзор)	14
1.1 Циркониевые сплавы для атомной энергетики	14
1.2 Влияние ВТО на структурно-фазовые изменения и охрупчивание в сплавах циркония.....	17
1.2.1 Окисление циркониевых сплавов	18
1.2.2 Фазовые изменения и формирование структуры в сплавах циркония при ВТО ..	19
1.2.3 Формирования структуры и фазовые превращения в диоксиде циркония	22
1.2.4 Причины охрупчивания циркониевых сплавов при ВТО	25
1.3 Факторы, влияющие на поведение циркониевых сплавов в условиях ВТО.....	26
1.3.1 Внутренние факторы циркониевого сплава	26
1.3.2 Внешние факторы	39
1.4 Результаты ранних исследований ВТО сплава Zr-1%Nb	47
1.5 Методы изучения циркониевых материалов применительно к ВТО	50
1.6 Выводы по главе 1	58
Глава 2. Материалы и методы исследований	59
2.1 Исследуемые материалы и их характеристики.....	59
2.2 Определение химического состава	60
2.3 Изготовление трубчатых образцов для испытаний.....	61
2.4 Наводороживание трубчатых образцов.....	62
2.5 Высокотемпературные испытания в среде водяного пара	67
2.6 Микроструктурные исследования образцов после ВТО	71
2.6.1 Металлографические исследования	71
2.6.2 Исследование структурно-фазового состояния оксидных пленок.....	73
2.7 Определение остаточной пластичности	74
2.8 Измерение содержания водорода.....	76
2.9 Выводы по главе 2	77
Глава 3. Развитие и верификация методики высокотемпературного окисления	78
3.1 Развитие методики ВТО образцов циркониевых оболочек.....	78
3.2 Верификация методики ВТО в испытаниях сплава Zircaloy-4	85
3.3 Выводы по главе 3	100

Глава 4. Влияние циркониевой основы сплава Zr-1%Nb на проявление линейного окисления	102
4.1 Поведение сплава Zr-1%Nb в условиях ВТО.....	102
4.2 Влияние разновидности циркония на линейное окисление сплава Zr-1%Nb	123
4.3 Структура оксидных пленок после ВТО	130
4.4 Выводы по главе 4	133
Глава 5. Влияние дополнительных переплавов слитка и съёма загрязнённого металла с поверхности оболочек из сплава Zr-1%Nb на склонность к линейному окислению	134
5.1 Дополнительные переплавы слитка.....	134
5.2 Дополнительные переплавы с плавками по оптимизированным режимам.....	139
5.3 Устранение поверхностных загрязнений оболочек для повышения стойкости к высокотемпературному окислению.....	147
5.4 Выводы по главе 5	151
Глава 6. Экспериментальное подтверждение стойкости к ВТО модификаций сплава Zr-1%Nb с фтором менее 1 ppm	152
Выводы по главе 6	160
Основные выводы.....	161
Список использованных источников.....	163
ПРИЛОЖЕНИЯ	180

Список сокращений и условных наименований

Твэл – тепловыделяющий элемент;

ВТО – высокотемпературное окисление;

АО «ТВЭЛ» – Топливная компания Росатома;

АО «ВТИ» – Всероссийский теплотехнический институт, Открытое акционерное общество;

АО ЧМЗ – Чепецкий механический завод, Акционерное общество;

ТВС – тепловыделяющая сборка;

ТВС-КВАДРАТ – проект российского топлива для АЭС западного дизайна;

АЭС – атомная электростанция;

NEA OECD – Агентство по ядерной энергетике при Организации экономического сотрудничества и развития;

ANTIA – Международная Академия Передовых Ядерных Технологий;

МАГАТЭ – международное агентство по атомной энергии;

ГПУ – гексагональная плотноупакованная решетка;

ОЦК – объемноцентрированная кубическая решетка;

ЕСR – эквивалентная степень окисления;

ЕСR-CP – расчетная степень окисления;

ОП – остаточная пластичность;

ВДП – вакуумно-дуговая плавка;

ЭЛП – электронно-лучевая плавка.

Общая характеристика работы

Актуальность

В России и за рубежом для оболочек твэлов в реакторах на тепловых нейтронах применяются сплавы типа Zr-1%Nb на шихтовой основе из электролитического или губчатого циркония, которые удовлетворяют проектным параметрам эксплуатации по коррозионной стойкости и формоизменению [1-9]. Вместе с тем, при определенных условиях высокотемпературного окисления (ВТО) применительно к авариям, в которых температура оболочки может достигать 1200 °С, для сплава Zr-1%Nb, изготавливаемого на тройной шихте с основой из электролитического циркония, свойственно раннее отклонение от параболической кинетики окисления с переходом к линейной [10-12]. Проявление раннего линейного окисления сопровождается образованием растрескивающихся и осыпающихся оксидных пленок, интенсивным поглощением водорода с резким снижением остаточной пластичности циркониевых оболочечных труб. Результаты российских и зарубежных исследователей показывают, что сплавы из губчатого циркония также могут быть подвержены линейному окислению, но более позднему [13-16]. Эти факты побуждают определить причины такого поведения сплавов и найти способы их устранения.

В связи с этим задача обеспечения для труб из сплава Zr-1%Nb и его модификаций поведения при ВТО в перегретом водяном паре без проявления линейного окисления является **актуальной**.

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 по топливу ТВС-КВАДРАТ для его поставок на АЭС с реакторами на тепловых нейтронах.

Цель работы

Выявление и устранение факторов перехода к линейной кинетике высокотемпературного окисления сплава Zr-1%Nb в перегретом водяном паре для снижения наводороживания и повышения остаточной пластичности оболочек твэлов из него в аварийных ситуациях.

Решаемые задачи:

- 1) Развитие методики ВТО и её верификация в испытаниях сплава Zircaloy-4 с получением достоверных и воспроизводимых результатов, сопоставимых с опубликованными для этого сплава данными.
- 2) Изучение влияния разновидности циркониевой основы сплава Zr-1%Nb на появление линейной кинетики ВТО.
- 3) Удаление при выплавке слитка и обработке поверхности труб негативно влияющих примесей на ВТО в водяном паре сплава Zr-1%Nb.
- 4) Экспериментальное подтверждение отсутствия линейной кинетики ВТО у модификаций сплава Zr-1%Nb для оболочек твэлов, с учётом наводороживания.

Научная новизна:

1. Впервые определены различия в закономерностях кинетики окисления, поглощения водорода и охрупчивания в водяном паре при 1000 °С образцов сплава Zr-1%Nb на раздельной основе из трёх видов циркония (по 100 %) - электролитического, губчатого или иодидного. С увеличением температуры пара до 1200 °С эти различия снижаются вне зависимости от вида циркониевой основы сплава Zr-1%Nb и содержания в нём примесей.
2. Впервые экспериментально показано ключевое влияние остаточной примеси фтора в количестве до 5 ppm на проявление раннего линейного окисления в паре при 1000 °С сплава Zr-1%Nb на шихтовой основе из электролитического циркония. Содержание фтора менее 1 ppm в сплаве Zr-1%Nb обеспечивает отсутствие линейного окисления.
3. Впервые в водяном паре при 1000 °С для сплава Zr-1%Nb выявлено различие в преимущественной диффузии кислорода, протекающей либо с образованием толстых растрескивающихся и осыпающихся оксидных плёнок при наличии в сплаве остаточных примесей, либо с ростом подокисного слоя α -Zr(O) до полного заполнения сечения трубчатого образца при отсутствии (или удалении) этих примесей. Такое поведение кислорода кардинально отличается от его поведения в других циркониевых сплавах.
4. Впервые в водяном паре при температурах от 800 до 1200 °С получены кинетики окисления для модификаций сплава Zr-1%Nb, содержащих фтор менее 1 ppm, и установлено обобщённое влияние водорода на остаточную пластичность этих сплавов с определением пороговой степени окисления, соответствующей хрупко-вязкому переходу.

Практическая значимость:

1. Развита и внедрена в практику исследований методика ВТО, обеспечивающая однородность окисления и наводороживания циркониевых образцов, достоверность и воспроизводимость результатов, что подтверждено её верификацией в экспериментах на сплаве Zircaloy-4.

2. На основе данных по негативному влиянию фтора на ВТО и охрупчивание циркония рекомендовано ввести на слитки и оболочечные трубы из сплава Zr-1%Nb требование по содержанию фтора менее 1 ppm.

3. При выплавке сплава Zr-1%Nb с применением электролитического порошка циркония рекомендованы дополнительные переплавы слитка и оптимизация их режимов для удаления остаточной примеси фтора до уровня менее 1 ppm.

4. Экспериментально обосновано применение иодидного циркония в качестве шихтовой составляющей при выплавке слитков сплавов типа Zr-1%Nb.

5. В технологию производства оболочечных труб внедрено применение увеличенного съема шлифовкой снаружи и травлением изнутри (по 15-20 мкм на диаметр) для удаления поверхностного металла, загрязненного фтором и другими примесями.

6. Экспериментальные данные по ВТО модификаций сплава Zr-1%Nb с фтором менее 1 ppm использованы для обоснования применения этих материалов в качестве оболочек твэлов.

7. Опубликованные результаты включены в отчет № 7483 Европейского агентства по ядерной энергии при Организации экономического сотрудничества и развития (NEA OECD) и используются в учебном курсе семинаров для специалистов атомной энергетики, проводимых Международной Академией Передовых Ядерных Технологий (ANTIA).

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты развития, верификации и внедрения в практику высокотемпературных испытаний методики, обеспечивающей однородность окисления и наводороживания образцов труб из сплавов циркония, достоверность и воспроизводимость результатов.

2. Результаты исследований по влиянию разновидности циркониевой основы на ВТО сплава Zr-1%Nb, позволившие выявить наличие остаточной примеси фтора как ключевого фактора раннего линейного окисления сплава на основе электролитического циркония.

3. Результаты исследований по влиянию на ВТО и охрупчивание удаления примеси фтора в сплаве Zr-1%Nb при выплавке слитка и обработке поверхности тонкостенных труб.

4. Результаты исследований кинетики ВТО, поглощения водорода и остаточной пластичности с представлением их в виде диаграммы охрупчивания в обоснование применения модификаций сплава Zr-1%Nb для оболочек твэлов.

Достоверность результатов обеспечивается: 1) представительностью объема экспериментов, выполненных с применением комплекса современных методов исследований, на поверенном высокоточном оборудовании, с использованием аттестованных метрологами методик; 2) воспроизводимостью результатов и их согласованностью с известными экспериментальными данными по исследуемой проблеме, полученными при сравнимых условиях испытаний для отечественных и зарубежных циркониевых материалов.

Апробация

Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих научных конференциях: III, V, VI, VII Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур» (ПРОСТ-2006, 2010, 2012, 2014), НИТУ «МИСиС», Москва; Научно-практической конференции материаловедческих обществ России «Цирконий: металлургия, свойства, применение», 24-28 ноября 2008, Звенигород; International scientific and technical meeting «Computational and experimental studies of LWR fuel element behavior under beyond design basis accidents and reflood conditions», 27-28 июля 2009, Москва; IX Российской конференции по реакторному материаловедению, 14-18 сентября 2009, Димитровград; 16th International Symposium: Zirconium in the Nuclear Industry, 9-13 мая 2010, Chengdu, China; 9th International Conference «WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support», 17-24 сентября 2011, Helena Resort, Bulgaria; Школе-конференции для молодежи по проблеме «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами IHISM 2011», 24-28 октября 2011, Звенигород; «Материалы ядерной техники» (МАЯТ-2014), 7-9 октября 2014, Звенигород; 18th International Symposium: Zirconium in the Nuclear Industry, 15-19 мая 2016, Hilton Head Island, USA; Научно-технической конференции АО «ТВЭЛ» Ядерное топливо нового поколения для АЭС, 16-17 ноября 2016, Москва; «Материалы ядерной техники» (МАЯТ-2017), 28-29 ноября 2017, Москва; 19th International Symposium: Zirconium in the Nuclear Industry, 19-23 мая 2019, Manchester, United Kingdom; «Материалы ядерной техники» (МАЯТ-2023), 22-23 ноября 2023, Москва.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 29 печатных работ, из которых 10 статей в научно-технических журналах и изданиях, рекомендованных ВАК, или входящих в международную базу данных цитирования Scopus, и 19 публикаций в материалах научных конференций.

Личный вклад автора

Автор выбирал объекты исследований, разрабатывал методику ВТО и методики пост-тестовых исследований, непосредственно участвовал в постановке и проведении экспериментов с последующим изучением окисленных образцов в процессе всего цикла исследований, обрабатывал и анализировал полученные результаты, готовил публикации и презентации докладов и представлял их на конференциях.

Структура и объём диссертации

Диссертация изложена на 184 страницах и состоит из раздела с описанием общей характеристики работы, шести глав и основных выводов, содержит 141 рисунок, 18 таблиц, библиографический список из 182 источников и приложения с актом об использовании результатов диссертационной работы и подтверждение участия в разработке отчета NEA OECD № 7483.

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и входящих в базу Scopus:

1. Никулина А.В., Мальгин А.Г., Голиков И.В., Базалеев Е.В. Влияние металлургических факторов на коррозию и потерю пластичности циркониевых оболочечных труб в условиях, моделирующих LOCA // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – Москва. – 2006. – Вып. 2(67). – С. 73-82.
2. Никулина А.В., Хохунова Т.Н., Мальгин А.Г. Особенности химического состава и свойств циркониевых сплавов на основе губчатого циркония // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – Москва. – 2006. – Вып. 2(67). – С. 83-87.
3. Nikulin, S.A., Rozhnov, A.B., Belov, V.A., Lyaschenko, N.V., Nikulina, A.V., and **Mal'gin, A.G.** "Influence of Structure Changes in E110 Alloy Claddings on Ductility Loss Under LOCA Conditions," // Journal of ASTM International. – 2008. – Vol. 5. – № 8. – P.231-247.

4. Никулина, А.В., **Мальгин А.Г.** Примеси и их влияние на структуру и свойства циркониевых изделий ядерных реакторов // Атомная энергия. – 2008. – т.105. – №5. – С.258-266.
5. Никулин С.А., Рогачев С.О., Рожнов А.Б., Гусев А.Ю., **Мальгин А.Г.**, Абрамов Н.Н., Хаткевич В.М., Жаровцева К.С., Котенева М.В., Ли Э.В. Исследование механизмов разрушения окисленных оболочек ТВЭЛ при сжатии по измерениям акустической эмиссии // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2014. – № 12(714). – С. 35-40.
6. Nikulin S.A., Rogachev S.O., Rozhnov A.B., Gusev A.Yu., **Malgin A.G.**, Abramov N.N., Zharovtseva K.S., Khatkevich V.M., Koteneva M.V., Li E.V., “The mechanism and kinetics of the fuel cladding failure during loading after high-temperature oxidation” // Journal of Nuclear Materials. – 2014. – Vol. 452. – P.102-109.
7. **Malgin A.**, Markelov V., Gusev A., Nikulina A., Novikov V., Shelepov I., Donnikov V., Latynin V., and Kosihina J., “Alloying Effect of Niobium and Tin on the Zirconium Alloy Fuel Claddings Behavior at High Temperature Oxidation in Steam,” Zirconium in the Nuclear Industry: 18th International Symposium, ASTM STP 1597, R.J. Comstock and A.T. Motta, Eds., ASTM International, 2017, P. 984-1011, <http://dx.doi.org/10.1520/STP159720160072>
8. Маркелов В.А., **Мальгин А.Г.**, Новиков В.В., Гусев А.Ю. Обеспечение стойкости в проектной аварии LOCA оболочек твэлов из сплава Э110 на основе электролитического циркония // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – Москва. – 2017. – Вып. 2(67). – С. 73-82.
9. Markelov V.A, **Malgin A.G.**, Filatova N.K., Novikov V.V., Shevyakov A.Yu., Gusev A.Yu., Shelepov I.A., Golovin A.V., Ygryumov A.V., Dolgov A.B., Siganshin A.G., Donnikov V.E. and Latunin V.I., “Fabrication of E110 Alloy Fuel Rod Cladding from Electrolytic Zirconium Base with Removing Fluorine Impurity for Providing Resistance to Breakaway Oxidation in High-Temperature Steam” in Zirconium in the Nuclear Industry: 19th International Symposium, ASTM STP 1622, A.T. Motta and S.K. Yagnik, Eds., ASTM International, 2021, P. 123-148. <http://doi.org/10.1520/STP162220190022>
10. **Мальгин А.Г.**, Федотов П.В., Шелепов И.А., Буланцова Е.Г, Маркелов В.А., Кузнецов В.И., Новиков В.В. Поведение оболочечных труб из сплава Э110опт на основе губки циркония производства АО ЧМЗ в условиях, моделирующих аварию с потерей теплоносителя // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – Москва. – 2024. – Вып. 1(122). – С. 36-47.

Статьи и тезисы докладов российских и зарубежных конференций:

1. Никулина А.В., Мальгин А.Г., Голиков И.В., Базалеев Е.В. Влияние металлургических факторов на коррозию и потерю пластичности циркониевых оболочечных труб в условиях, моделирующих LOCA // Сборник трудов 3-ей Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур» (ПРОСТ-2006). – Москва, 2006. – С. 25.
2. Мальгин А.Г., Никулина А.В., Донников В.Е., Латунин В.И. Роль примесей в формировании структуры и потере пластичности оболочечных труб из сплава Э110 в условиях, моделирующих LOCA // Сборник трудов 5-ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур - ПРОСТ-2010». – Москва, 2010. – С. 216.
3. Мальгин А.Г., Никулина А.В. Особенности поведения оболочечных труб из сплавов Э110 в условиях, моделирующих LOCA // Тезисы докладов IX Российской конференции по реакторному материаловедению. – Димитровград, 2009. – С. 41.
4. Fedotov P., Salatov A., Nechaeva O., Novikov V., **Malgin A.**, Donnikov V., Latunin V., Kostiukhina A., Goryachev A., Kosvintsev Yu., Leschenko A., Nalivaev V. The Substantiation of Embrittlement Criterion of E110 Alloy under LOCA Conditions // Proceedings of the 8th International Conference on WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support (in co-operation with the International Atomic Energy Agency) – Bulgaria. – 2009. – P. 408-420.
5. Мальгин А.Г., Никулина А.В., Шевяков А.Ю. Поглощение водорода сплавом Zr-1%Nb в условиях, моделирующих проектные аварии типа LOCA // Сборник докладов 7-ой международной школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» (IHISM'11 JUNIOR) – Саров. 2012. – С. 392-406.
6. Мальгин, А.Г., Никулина А.В. Влияние водорода на охрупчивание оболочечных труб из сплава Э110 в условиях, моделирующих LOCA // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – Москва. 2012. – Вып. 1(72). – С. 73-82.
7. **Malgin A.G.**, Markelov V.A., Novikov V.V., Nikulina A.V., Gusev A.Yu., Ziganshin A.G., Aktuganova E.N., Donnikov V.E., Latunin V.I., Pimenov Yu.V. “High Temperature Oxidation and Residual Ductility of Fuel Claddings from Zr-1Nb Alloy Having Different Contents of Impurities,” Zirconium in the Nuclear Industry: 16th International Symposium, Chengdu, Sichuan Province, China, May 9-13, 2010, ASTM International, West Conshohocken, PA, <http://doi.org/10.13140/RG.2.2.16786.88002>

8. Никулин С.А., Рожнов А.Б., Рогачев С.О., Шабашова Н.А., Ханжин В.Г., Гусев А.Ю., **Мальгин А.Г.** Анализ накопления повреждений при деформации образцов из циркониевых сплавов после высокотемпературного окисления // Тезисы докладов VI-ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур - ПРОСТ 2012». – Москва, 2012. – С. 211.
9. Никулин С.А., Рогачев С.О., Рожнов А.Б., **Мальгин А.Г.**, Абрамов Н.Н., Хаткевич В.М. Применение метода акустической эмиссии для анализа процесса разрушения циркониевых оболочечных труб после высокотемпературного окисления // Сборник материалов V-ой Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». – Москва, 2013. – С. 776.
10. **Мальгин А.Г.**, Маркелов В.А., Новиков В.В., Гусев А.Ю. Поведение оболочек твэлов из сплава Э110 о.ч. на основе губки в условиях высокотемпературного окисления // Сборник тезисы докладов Отраслевой научно-технической конференции «Цирконий XXI века». – Глазов, 2014. – С. 25.
11. **Мальгин А.Г.**, Никулина А.В., Балашов В.М., Гусев А.Ю., Донников В.Е., Латунин В.И. Влияние легирования ниобием на коррозию и потерю пластичности циркониевых оболочечных труб в условиях, моделирующих проектные аварии типа LOCA // Сборник трудов VII-ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур - ПРОСТ 2014». – Москва, 2014. – С. 159.
12. Никулин С.А., Рогачев С.О., Рожнов А.Б., Гусев А.Ю., **Мальгин А.Г.**, Ли Э.В., Абрамов Н.Н. Механизмы и кинетика разрушения тонкостенных труб из циркониевых сплавов после высокотемпературного окисления // Сборник трудов VII-ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур - ПРОСТ 2014». – Москва, 2014. – С. 162.
13. Гусев А.Ю., **Мальгин А.Г.**, Маркелов В.А., Новиков В.В. Поведение оболочек твэлов из сплава Э110 о.ч. на основе губки в условиях высокотемпературного окисления в соответствии с методическими требованиями NRC // Тезисы научно-технической конференции «Ядерное топливо нового поколения для АЭС – НТК-2014». – Москва, 2014. – С. 52.
14. **Мальгин А.Г.**, Никулина А.В., Новиков В.В., Донников В.Е., Латунин В.И., Семерикова Е.В. Исследование поведения предварительно наводороженных образцов оболочечных труб из сплава Э110 в условиях, моделирующих проектные аварии типа LOCA // Сборник трудов VII-ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур - ПРОСТ 2014». – Москва, 2014. – С. 181.

15. **Мальгин А.Г.**, Маркелов В.А., Гусев А.Ю., Никулина А.В., Новиков В.В., Шелепов И.А., Донников В.Е., Латунин В.И., Косихин Ю.М. Влияние легирования Nb и Sn на поведение оболочек твэлов из сплавов циркония при высокотемпературном окислении в паре // Сборник трудов VIII-ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур - ПРОСТ 2016». – Москва, 2016. – С. 195.
16. **Маркелов В.А.**, Мальгин А.Г., Новиков В.В., Никулина А.В., Гусев А.Ю. Обеспечение стойкости в проектных авариях LOCA оболочек твэлов из сплава Э110 на основе электролитического циркония // Тезисы научно-технической конференции «Ядерное топливо нового поколения для АЭС – НТК-2016». – Москва, 2016. – С. 37.
17. Markelov V.A, **Malgin A.G.**, Novikov V.V. «Providing durability in a LOCA design basis accident of fuel rod claddings made of electrolytic zirconium E110 alloy» // Proc. of the 2017 Water Reactor Fuel Performance Meeting, 10-14 September 2017, Jeju Island. Korea, Paper No F-162.
18. **Мальгин А.Г.**, Маркелов В.А., Новиков В.В., Шелепов И.А., Гусев А.Ю. Определение стойкости в проектной аварии LOCA оболочек твэлов из сплава Э110 о.ч. на основе губки на соответствие требованиям NRC (США) // Всероссийская научно-техническая конференция Материалы ядерной техники (МАЯТ-2017). – М., 2017. – С. 17.
19. **Malgin A.G.**, Markelov V.A., Novikov V.V., Shelepov I.A., Linhart S., Belac J., Vrtilkova V., and Kreici J., “Research of High temperature Oxidation Behavior of E110opt and E110M Sponge Based Zirconium Alloys” // Proc. of the International Conference TopFuel-2018, Prague, Czech Republic, 30 September – 04 October 2018, Paper No A0239. P. 1-10.

Глава 1. Поведение циркониевых сплавов при высокотемпературном окислении (аналитический обзор)

1.1 Циркониевые сплавы для атомной энергетики

Основу современной мировой атомной энергетики составляют реакторы на тепловых нейтронах. По данным МАГАТЭ на настоящее время в мире эксплуатируется более 410 реакторов, на разной стадии строительства находятся около 60 реакторов [16]. Рост мирового энергопотребления в совокупности со стремлением к переходу на низкоуглеродные источники генерации энергии делают атомную энергетику актуальной и востребованной. По прогнозу МАГАТЭ к 2030 году ожидается увеличение производства атомной энергии от уровня 2022 года на 24 % и почти в 1,5 раза к 2050 году, что потребует возрастания объемов производства ядерного топлива [18]. Вместе с этим ведутся работы по повышению эффективности его использования, связанные с увеличением мощности АЭС, повышением выгорания топлива до 80 МВт·сут/кг U и увеличением эксплуатационных кампаний до 6 лет и более, удлинением топливных циклов, возможностью маневрирования мощностью и улучшением других удельных показателей. Такой подход накладывает дополнительные требования, как к ядерному топливу, так и к материалам и конструкциям ТВС, включая оболочки тепловыделяющих элементов.

В качестве материала для оболочек твэлов используются циркониевые сплавы, обладающие низким сечением захвата тепловых нейтронов, приемлемыми механическими свойствами и адекватной радиационной и коррозионной стойкостью [1-9]. На практике наиболее широкое применение нашли бинарные сплавы системы Zr-Nb (Э110, Э125, М5) и многокомпонентные сплавы систем Zr-Sn-Fe (Zircaloy-2, Zircaloy-4) и Zr-Sn-Nb-Fe (Э635, ZIRLO) [19]. Составы наиболее широко применяемых сплавов для оболочек твэлов приведены в таблице 1.1.

Разработка циркониевых сплавов началась в 1950-х годах в России и США, и развивалась по двум различным направлениям:

- в США получили развитие сплавы, легированные оловом, железом, хромом и никелем, для устранения вредного влияния остаточного азота и повышения коррозионной стойкости циркония - сплавы Zircaloy-2 и Zircaloy-4. При производстве сплавов Zircaloy используется губчатый цирконий, получаемый по методу Кролла путем магнийтермического восстановления тетрахлорида циркония [6];

- в России для применения в атомной промышленности были выбраны бинарные сплавы с ниобием при содержаниях ниобия с 1,0 % или 2,5 %, за счет его положительного воздействия на пластичность и прочность циркония, а также на коррозионную стойкость – сплавы Э110 и Э125. На начальных этапах исследований для изготовления сплавов использовался цирконий, полученный иодидным рафинированием. Далее для получения циркония в промышленных масштабах был выбран электролитический способ его получения, как более производительный и менее затратный, по сравнению с иодидным рафинированием.

Таблица 1.1 – Составы наиболее широко применяемых циркониевых сплавов в реакторах на тепловых нейтронах

Сплав (страна, год разработки)	Содержание, масс. %					
	Nb	Sn	Fe	Cr	Ni	O
Э110 (Россия, 1958)	0,9-1,1	-	< 0,05	-	-	<0,10
Э110опт (Россия, 2009)	0,9-1,1	-	0,04-0,07	-	-	0,07-0,099
Э110М (Россия, 2009)	0,9-1,1	=	0,075-0,135	-	-	0,10-0,14
Э125 (Россия, 1958)	2,4-2,7	-	<0,05	-	-	<0,10
Э635 (Россия, 1971)	0,90-1,10	1,1-1,3	0,3-0,4	-	-	0,05-0,12
Э635М (Россия, 2008)	0,8	0,8	0,35	-	-	0,08
Zry-2 (США, 1952)	-	1,20-1,70	0,07-0,20	0,05-0,15	0,03-0,08	0,10-0,14
Zry-4 (США, 1953)	-	1,20-1,70	0,18-0,24	0,07-0,13	-	0,10-0,14
ZIRLO (США, 1990)	0,90-1,10	0,90-1,10	0,09-0,11	-	-	0,10-0,16
Opt.ZIRLO (США, 2008)	1,0	0,6-0,8	0,1	-	-	0,12
M5 (Франция, 1996)	0,80-1,20	-	0,015-0,06	-	-	0,11-0,17

Циркониевые сплавы, используемые в реакторах на тепловых нейтронах, постоянно совершенствуются с целью улучшения функциональных характеристик путем оптимизации химического состава, процедур изготовления и термомеханических обработок.

Развитие циркониевых сплавов за рубежом привело к появлению такого сплава как ZIRLO, который по составу близок к отечественному сплаву Э635. В середине 1990-х годов был представлен сплав M5, который по составу практически аналогичен составу сплава Э110, но позиционировался как полностью рекристаллизованный тройной сплав Zr-Nb-O с контролируемым содержанием Fe и S [20-22]. На протяжении 1990-х и 2000-х годов сплавы ZIRLO и M5 стали доминирующими сплавами для применения в зарубежных реакторах, заменяя базовый сплав Zircaloy-4. В дальнейшем была проведена

оптимизация состава сплава ZIRLO для повышения коррозионной стойкости при сохранении остальных функциональных свойств.

Отечественные сплавы также постоянно совершенствуются. Для сплава Э110 проведена оптимизация содержания железа и кислорода (Э110опт) с использованием в качестве шихты губчатого циркония [23, 24]. Для дальнейшего улучшения рассматривается переход к сплаву Э110М с более высоким номинальным содержанием железа и кислорода – по 1200 ppm.

Сплав Э635, помимо направляющих каналов, центральных труб и уголков жёсткости ТВС, также рассматривался в качестве материала оболочечных труб [25, 26]. Однако для повышения коррозионной стойкости с сохранением высокого сопротивления формоизменению изделий предложено снижение содержания олова до номинального значения 0,8 % масс. (сплав Э635М). Сплав Э635М, наряду со сплавами Э110М и Э125 опробован для оболочек твэлов при эксплуатации до выгорания топлива 60 МВт·сут/кг U в реакторе ВВЭР-1000 на втором блоке Балаковской АЭС [27].

В качестве шихтовой основы всех отечественных сплавов длительное время использовалась смесь электролитического порошка циркония и прутков иодидного циркония, а также обороты циркониевого производства на основе этих исходных материалов [28]. С 2005 года начат переход на циркониевую губку в качестве основы сплава Э110 для оболочек твэлов [29], а с октября 2021 года на АО ЧМЗ начато серийное производство отечественной циркониевой губки, и в настоящее время проводятся работы по выходу на плановую мощность производства ~ 1000 т/год. Таким образом, Россия вошла в список стран, которые являются производителями губчатого циркония, наряду с США, Францией, Китаем и Индией.

Производство труб из циркониевых сплавов применительно к АЭС несколько варьируется в зависимости от производителя и используемого сплава. В целом процесс изготовления труб включает брикетирование металлического циркония с легирующими элементами и оборотами производства, формирование расходуемого электрода, многократную плавку (2-4 переплава) с добавлением выбранных легирующих элементов, ковку, горячее выдавливание (при ~ 700 °С), гомогенизационный отжиг (в диапазоне температур β -Zr фазы), и многократную прокатку (в диапазоне температур α -Zr фазы) с последующим отжигом. Финишный вакуумный отжиг в α -области служит для перекристаллизации (RXA, например, Э110) или для снятия напряжения (SRA, например, Zry-4). Конечными процессами изготовления являются правка, шлифовка, травление или полировка труб [1, 2, 30, 31].

Циркониевые изделия, работающие в составе ТВС, и особенно, оболочечные трубы, должны [2, 24]:

- быть коррозионностойкими и сохранять высокое сопротивление окислению и гидрированию в теплоносителе в течение всей эксплуатационной кампании;
- иметь высокое сопротивление формоизменению (радиационному росту и ползучести) и сохранять размерную стабильность при эксплуатации;
- иметь высокие прочностные, пластические и упругие характеристики для предотвращения разрушения в процессе эксплуатации, извлечения из активной зоны, транспортировки и хранения отработавших ТВС;
- иметь прогнозируемое поведение в аварийных ситуациях.

1.2 Влияние ВТО на структурно-фазовые изменения и охрупчивание в сплавах циркония

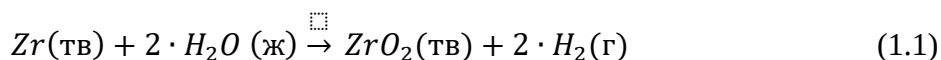
Одной из наиболее актуальных проблем при эксплуатации атомных реакторов корпусного типа является опасность возникновения аварии с потерей теплоносителя. Последствия такой аварии могут иметь масштаб от частичного повреждения ТВС до полного выхода из строя активной зоны или самого реактора с возможным радиоактивным заражением окружающей среды [32]. Главным условием, определяющим последствия аварии, является целостность, отсутствие расплавления, разрушения циркониевых оболочек твэлов и сохранение их охлаждаемой геометрии. После расхолаживания активной зоны должна оставаться возможность демонтажа поврежденных ТВС, вследствие чего накладываются ограничения на охрупчивание циркониевой оболочки и степень деформации твэлов [33].

В условиях подобной аварии вследствие потери теплоносителя циркониевые оболочки будут нагреваться с большой скоростью $\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ [11] и подвергаться высокотемпературному окислению в паровой среде из-за потери теплоносителя в активной зоне реактора с последующей закалкой на стадии залива активной зоны холодной водой из системы аварийного охлаждения. Температура оболочек в подобных ситуациях может достигать уровня $800\text{--}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в зависимости от типа реактора, характеристик топлива и эксплуатационной мощности на момент развития аварии [34]. В случае локального разрыва оболочки будет иметь место двустороннее её окисление в среде перегретого пара.

Таким образом, практический интерес представляет изучение поведения циркониевых сплавов в условиях быстрого нагрева до высоких температур с фазой высокотемпературного окисления и фазой быстрого охлаждения для оценки степени охрупчивания материала.

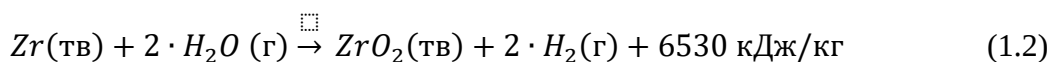
1.2.1 Окисление циркониевых сплавов

Циркониевые оболочки при взаимодействии с теплоносителем при $T \sim 350^\circ\text{C}$ подвергаются окислению с формированием на поверхности оксидных пленок и образованием водорода, который частично поглощается материалом оболочки:



Интенсивность этих процессов определяется в основном температурой и длительностью воздействия теплоносителя.

В условиях аварии оболочки твэлов начинают интенсивно взаимодействовать с водяным паром, при температуре около 950°C взаимодействие становится экзотермическим, а при температуре 1200°C автокаталитическим.



Кинетика процесса окисления циркониевых сплавов в воде и паре в общем виде описывается следующим уравнением:

$$\frac{\Delta m}{S} = k_m(T) \cdot t^n \quad (1.3)$$

где Δm – масса адсорбированного металлом кислорода, S – площадь контактируемой со средой поверхности, k_m – константа скорости реакции, t – длительность окисления при постоянной температуре T .

Процесс коррозии циркониевых сплавов в воде и перегретом паре можно разделить на две стадии: допереломная и послепереломная (рисунок 1.1). Допереломная стадия окисления характеризуется зависимостью параболического ($n \sim 0,5$) или кубического ($n \sim 0,33$) типа. В данном случае происходит образование и рост защитной оксидной пленки. С увеличением толщины оксидной пленки скорость окисления постепенно замедляется. При этом образующаяся оксидная пленка препятствует диффузии водорода из внешней среды в оболочку [35, 36].

Для циркониевых сплавов Zircaloy-4 и Zr-1%Nb (далее Zr1Nb) при определенных температурах и длительностях окисления происходит переход от параболической зависимости окисления к линейной (рисунок 1.2).



Рисунок 1.1 – Стадии окисления циркониевых материалов в воде и перегретом паре

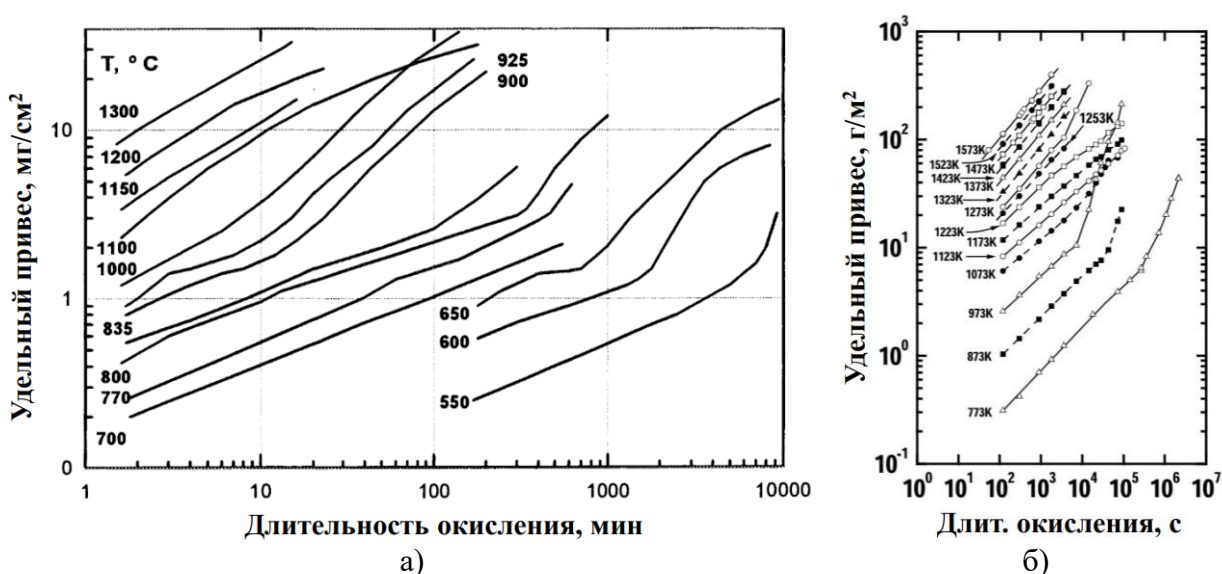


Рисунок 1.2 – Кинетика окисления сплавов Zr1Nb (а) и Zircaloy-4 (б) при окислении в среде водяного пара при температурах от 500 до 1300 °С [10, 37]

Перелом в кинетике окисления с постепенным переходом к линейной зависимости окисления ($n=1$) происходит после достижения критической толщины оксидной плёнки. Считается, что данный эффект связан с образованием дефектов и фазовыми превращениями в оксидной пленке, что облегчает доступ кислорода к поверхности металла, тем самым ускоряя процесс окисления [38].

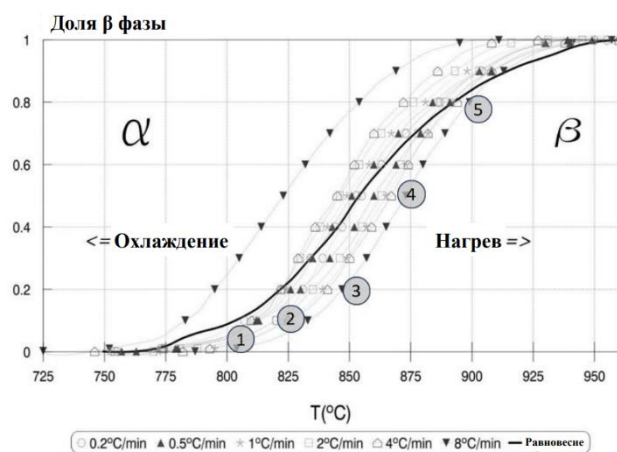
1.2.2 Фазовые изменения и формирование структуры в сплавах циркония при ВТО

В случае аварийной ситуации материал оболочки проходит через три основные фазы:

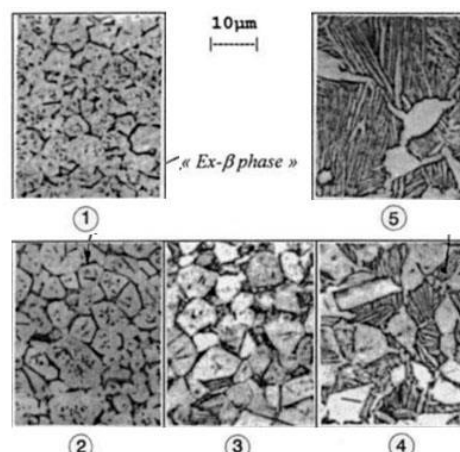
- 1) нагрев со скоростью ~ 100 °С/с от рабочей температуры до ~ 1100 °С;

- 2) окисление в паровой среде при высокой температуре;
- 3) быстрое охлаждение с последующей закалкой в воде с температурой $\sim 135\text{ }^{\circ}\text{C}$ [39].

Таким образом, циркониевая оболочка при нагреве до высоких температур будет претерпевать изменение фазового состояния материала из исходной α фазы (ГПУ) в β фазу (ОЦК) и обратный процесс при охлаждении. Фазовый переход происходит в интервале температур (ΔT) и зависит от скорости нагрева и охлаждения (рисунок 1.3).



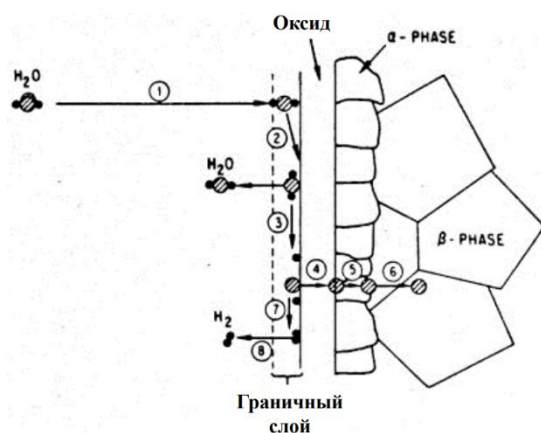
а)



б)

Рисунок 1.3 – Объемная доля β -Zr-фазы в сплаве Zr-1%Nb (M5) в зависимости от температуры и скоростей нагрева и охлаждения (а), изображения микроструктуры после отжига в течение 2 ч при различных температурах (б) [40]

На формирование микроструктуры циркониевого материала существенное влияние оказывает диффузия кислорода, которая начинается с поверхности. Схема процесса окисления представлена на рисунке 1.4.



- (1) подход молекулы воды к поверхности циркониевой оболочки;
- (2) хемосорбция пара;
- (3) диссоциация на кислород и водород;
- (4) диффузия кислорода через оксид
- (5) через альфа слой (6) в бета слой;
- (7) рекомбинация водорода;
- (8) десорбция газообразного водорода

Рисунок 1.4 – Схема процесса окисления циркониевой оболочки [32]

Молекулы воды абсорбируются на наружной поверхности оболочки и диссоциируют на ион водорода и гидроксид ион. Внутри поверхностного слоя металла гидроксид ион преобразуется в ион кислорода и ион водорода. Основная часть ионов водорода образует молекулы водорода на поверхности и удаляется с поверхности, в то время как ионы кислорода абсорбируются материалом оболочки. В случае исходной оболочки в состоянии поставки кислород растворяется в цирконии в качестве атомарного кислорода и из-за концентрационного градиента начинает диффундировать вглубь металла. Формирование структуры сплава при ВТО проходит в соответствии с диаграммой состояния Zr-O (рисунок 1.5) и будет зависеть от ряда факторов таких как температура, давление, свойства и состояние материала и т.п.

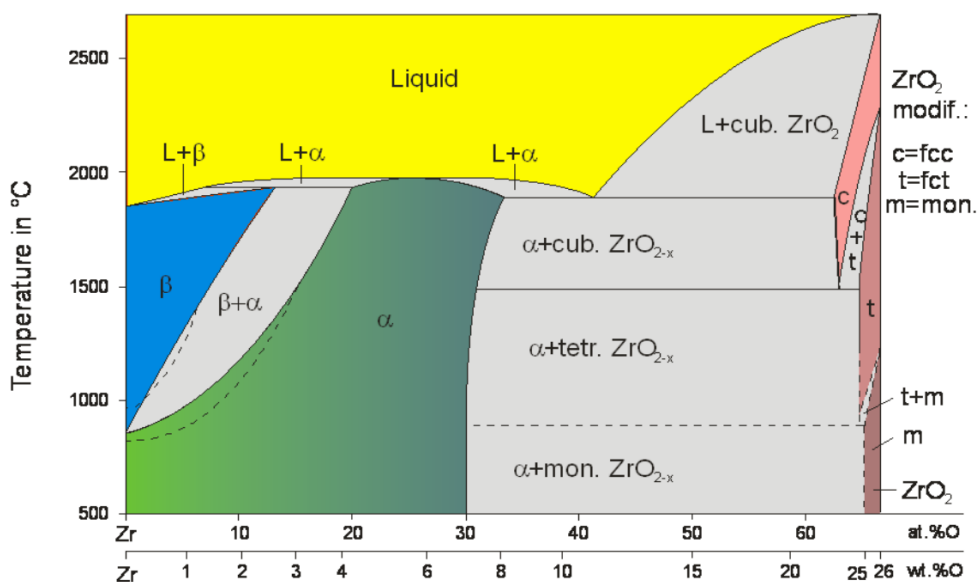


Рисунок 1.5 – Диаграмма состояния Zr-O [41-43]

При температурах ниже $\alpha\text{-Zr} \rightarrow \beta\text{-Zr}$ фазового превращения окисление в среде водяного пара приводит к формированию двуслойной структуры: наружного слоя ZrO_2 , слоя $\alpha\text{-Zr}$ с уменьшающейся концентрацией кислорода вглубь металла. С увеличением длительности окисления и при достижении предельного содержания кислорода свыше 30 ат. % $\alpha\text{-Zr}$ фаза полностью перейдет в ZrO_2 .

При температурах выше $\alpha\text{-Zr} \rightarrow \beta\text{-Zr}$ фазового превращения окисление в среде водяного пара приводит к формированию многослойной структуры, состоящей последовательно из наружного слоя ZrO_2 , слоя $\alpha\text{-Zr(O)}$ стабилизированного кислородом, смешанного слоя ($\alpha\text{-Zr(O)} + \beta\text{-Zr}$) и слоя $\beta\text{-Zr}$. С увеличением длительности окисления под действием диффузии кислорода $\beta\text{-Zr}$ перейдет в $\alpha\text{-Zr(O)}$, который в свою очередь перейдет в ZrO_2 .

Окончательное формирование структуры в условиях ВТО происходит на стадии охлаждения с высокой температуры и последующей закалки. При охлаждении β -фаза преобразуется обратно в α -фазу («ex- β » или α'), в которой концентрация кислорода значительно отличается от концентрации в α -Zr(O). Сформированный «ex- β » слой имеет структуру Видманштета, представляющую собой тонкие вытянутые α -Zr пластины с прослойками из β -Zr располагающиеся в пределах бывшего β -зерна (рисунок 1.6).

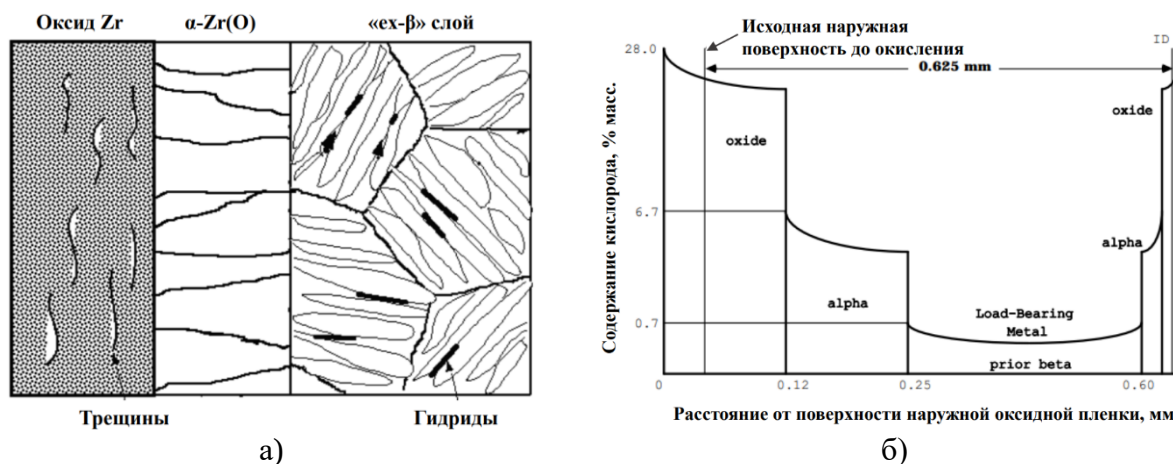


Рисунок 1.6 – Схематическое изображение микроструктуры и распределения кислорода по толщине стенки образца из сплава Zircaloy после окисления при температуре 1200 °С

При этом скорость охлаждения может также оказывать влияние на конечную концентрацию кислорода в итоговой «ex- β » фазе вследствие локального перераспределения кислорода, что в итоге будет влиять на пластичность оболочки. Хорошо известно, что оксид циркония и стабилизированная альфа фаза являются хрупкими, поэтому уровень пластичности и устойчивость к разрушению циркониевой оболочки будут определяться свойствами превращенной β фазы.

1.2.3 Формирования структуры и фазовые превращения в диоксиде циркония

Важным аспектом также являются процессы формирования структуры и фазовые превращения в диоксиде циркония.

Известно, что диоксид циркония существует в трех модификациях [5, 44-46]: моноклинной (m -ZrO₂), тетрагональной (t -ZrO₂) и кубической (c -ZrO₂). При атмосферном давлении в области температур от плавления 2680 °С до 2370 °С диоксид находится в кубической модификации. В интервале температур от 2370 °С до 950 °С (при охлаждении) и 1150 °С (при нагреве) стабильной является тетрагональная модификация ZrO₂ [47, 48].

При температурах ниже 950 °С диоксид циркония ZrO_2 находится в моноклинной модификации (рисунок 1.7)

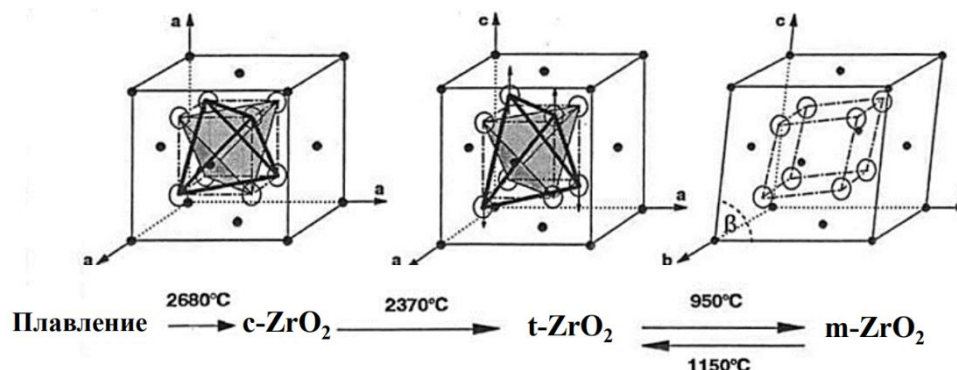


Рисунок 1.7 – Кристаллические модификации ZrO_2

Моноклинная и тетрагональная структуры представляют собой искажения кубической структуры типа флюорита. Переход тетрагональной фазы в моноклинную является обратимым бездиффузионным переходом мартенситного типа, связанным с большим температурным гистерезисом (~ 200 °С), большой сдвиговой деформацией (~ 15 %) и изменением объема (~ 7 %). При охлаждении превращение может носить взрывообразный характер [49].

Кристаллическая структура, которую приобретает решетка ZrO_2 , зависит не только от температуры, но и от различных параметров, таких как потенциальное присутствие примесей, дефектов или легирования, а также от давления (рисунок 1.8а), напряжений и размера зерна (рисунок 1.8б) [50, 51].

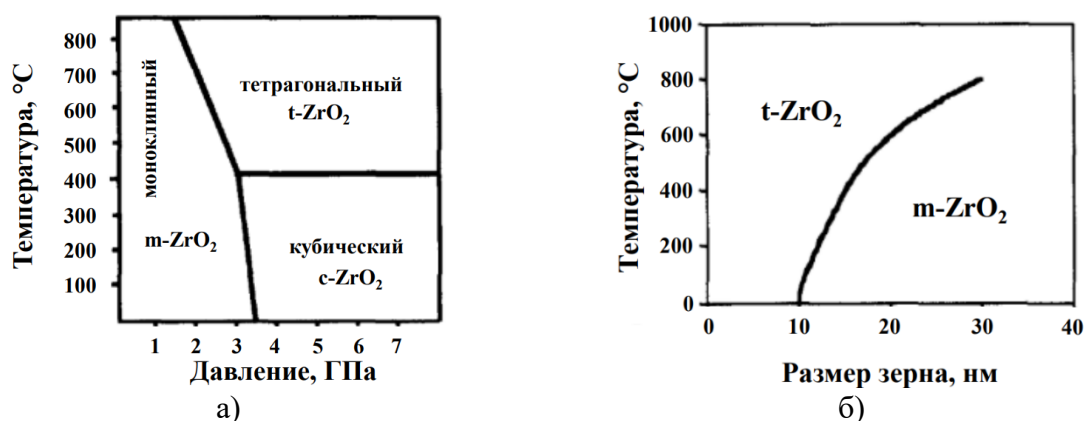


Рисунок 1.8 – Области пониженной стабильности аллотропных структур диоксида циркония в зависимости от температуры и давления (а) или размера зерна (б) [52]

Легировующие элементы или примеси, такие как, например, атомы олова замещая катионы циркония Zr^{4+} , вызывают появление анионных вакансий кислорода O^{2-} в решетке

ZrO₂ для восстановления баланса электрических зарядов. Таким образом, подобное легирование способствует стабилизации более высокотемпературной модификации при температурах ниже ожидаемых (с-ZrO₂ вместо t-ZrO₂ или t-ZrO₂ вместо m-ZrO₂).

Важной особенностью при образовании диоксида циркония при окислении является развитие высоких внутренних напряжений. Диоксид циркония имеет гораздо больший молярный объем (около 21,9 см³ моль⁻¹ для m-ZrO₂) по сравнению с цирконием (приблизительно 14,0 см³ моль⁻¹), который количественно определяется соотношением Пиллинга-Бедворта, равным: 1,56 [53] Это означает, что для реакции окисления потребуется увеличение общего объема примерно на 56 %. На практике эффективное увеличение объема сильно анизотропно (в радиальном направлении оно намного выше, чем в окружном) и немного ниже 56 %. Следовательно, в поверхностном слое материала будут возникать окружные напряжения: высокие сжимающие напряжения в оксидном слое и растягивающие напряжения в нижележащем металле (рисунок 1.9).

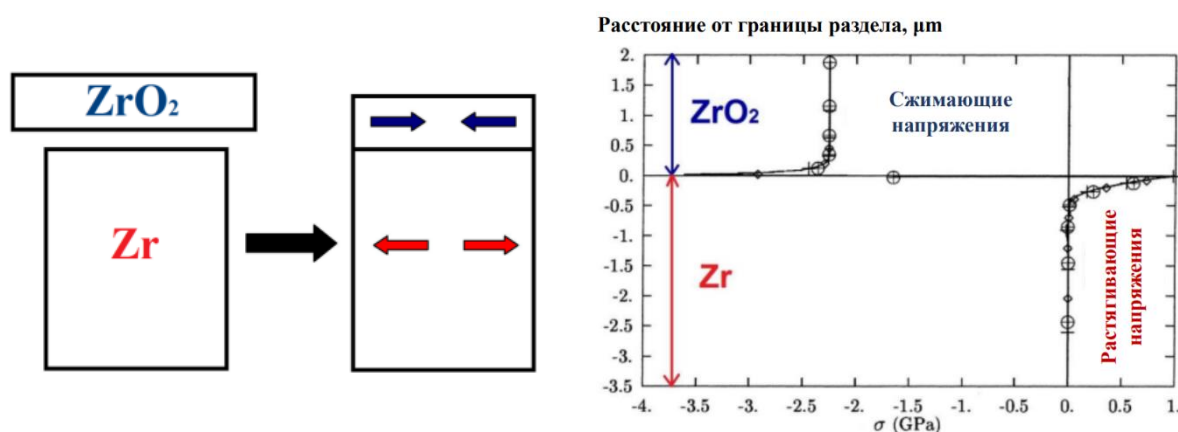


Рисунок 1.9 – Схема возникновения окружных напряжений в циркониевой оболочке в процессе окисления

Сжимающие напряжения, возникающие в оксидном слое, изменяются как в пространстве, так и во времени. В растущем диоксиде циркония всегда существует пространственный градиент сжимающих напряжений с максимальным значением вблизи границы раздела металл-оксид и минимальным на внешней поверхности оксида. В свою очередь, граница раздела металл-оксид перемещается по мере окисления вглубь металла. Таким образом, при рассмотрении данного местоположения внутри циркониевой оболочки последовательно будут существовать несколько напряженных состояний [54]:

- перед началом процесса окисления на поверхности оболочки не возникает особого напряженного состояния;

- с образованием и ростом оксида циркония на поверхности оболочки инициируется процесс окисления, который начинает развиваться вглубь металла, при этом на поверхности постепенно развиваются растягивающие напряжения;

- при достижении необходимой концентрации кислорода $\alpha\text{-Zr(O)}$ превращается в ZrO_2 , что сопровождается быстрой сменой напряженного состояния - с растягивающего на сильное сжимающее;

- при дальнейшем процессе окисления первоначально высокие сжимающие напряжения постепенно уменьшаются от границы раздела до наружной поверхности.

Кроме того, следует уточнить, что высокие напряжения сжатия действуют подобно высокому внутреннему давлению и, таким образом, имеют тенденцию сначала стабилизировать $t\text{-ZrO}_2$ над $m\text{-ZrO}_2$ во время реакции окисления [55]. Более того, незначительная достехиометрия вблизи границы раздела металл-оксид приводит к подобному результату. При дальнейшем расширении фронта окисления происходит уменьшение сжимающих напряжений и достижение строгой стехиометрии оксида. Следовательно, если температура ниже $\sim 1050^\circ\text{C}$ (область стабильности $m\text{-ZrO}_2$), тетрагональный диоксид циркония больше не стабилизируется (ни внутренним давлением, ни субстехиометрией, ни температурой) и естественным образом превращается обратно в моноклинный диоксид циркония. Весьма вероятно, что этот аллотропный переход, который пространственно и временно следует за реакцией окисления, может вызывать значительные изменения объема и способствовать растрескиванию оксидной пленки [54].

1.2.4 Причины охрупчивания циркониевых сплавов при ВТО

На основании процессов, происходящих в циркониевых сплавах в условиях ВТО в среде водяного пара, можно выделить шесть основных причин охрупчивания циркониевых сплавов на примере оболочечных труб [39]:

1. *Кислородное охрупчивание β -слоя.* С увеличением температуры окисления увеличивается растворимость кислорода в β -фазе. Выше 1200°C растворимость кислорода в β -фазе становится настолько большой, что после охлаждения область “ $\epsilon\text{-}\beta$ ”-слоя становится очень хрупкой за весьма короткое время окисления.

2. *Уменьшение толщины β -слоя.* С увеличением времени окисления, диффузия кислорода будет переводить все больше и больше β -фазы в стабилизированную кислородом α -фазу. Таким образом, происходит постепенное увеличение $\alpha\text{-Zr(O)}$ и уменьшение β -фазы. С увеличением температуры и длительности выдержки пластичная

область “ α - β ”-слоя уменьшается, что приводит к снижению пластичности циркониевого материала.

3. *Локальное охрупчивание в области «раздутия».* Пар, проходящий через разрыв в области раздутия, приводит к окислению внутренней поверхности оболочки. Водород, который высвобождается вовремя данной реакции, не сдувается потоком пара как на наружной поверхности оболочки, а абсорбируется в металле, снижая его пластичность.

4. *Увеличение растворимости кислорода за счет накопленного водорода.* Во время эксплуатации в реакторе некоторое количество водорода, образующегося в результате коррозионных процессов, абсорбируется металлом оболочки. Когда такая оболочка находится в условиях ВТО, повышенный уровень водорода увеличивает растворимость кислорода в β -фазе, что также влияет на скорость диффузии кислорода в β -фазе. Таким образом, в условиях ВТО материал с большим количеством исходного водорода может иметь меньший уровень пластичности, чем исходный материал без водорода.

5. *Водородное охрупчивание при линейном окислении.* При линейном окислении происходит увеличение скорости окисления, которое сопровождается растрескиванием оксида и значительным поглощением водорода. Водород, который проникает в материал при ВТО, воздействует на него, как и водород, образующийся в номинальных условиях эксплуатации.

6. *Поглощение кислорода внутренней поверхностью оболочки.* При эксплуатации появляется дополнительный источник кислорода из-за взаимодействия топлива с оболочкой (UO_2 в твердом растворе с ZrO_2). В условиях ВТО кислород, таким образом, будет проникать в оболочку с внутренней поверхности, что также будет способствовать снижению общего уровня пластичности материала.

1.3 Факторы, влияющие на поведение циркониевых сплавов в условиях ВТО

1.3.1 Внутренние факторы циркониевого сплава

К внутренним факторам, влияющим на высокотемпературное окисление (ВТО) оболочечных труб, относятся легирующий и примесный состав материала труб, содержание в них поглощенного водорода в процессе эксплуатации, а также исходное состояние их поверхности (чистота, шероховатость и наличие дефектов) и присутствие на этой поверхности оксидной пленки.

Легирующий состав материала

Легирующий состав существенно влияет на поведение циркониевых сплавов в условиях высокотемпературного окисления. Данное влияние необходимо рассматривать как совокупность процессов формирования оксидной пленки, диффузию и перераспределение кислорода и легирующих элементов в циркониевой матрице.

Как известно, основными легирующими элементами в промышленных циркониевых сплавах являются Nb, Sn, Fe и O. В сплавах типа Zircaloy в качестве легирующих элементов присутствуют также Cr и Ni. В исходном состоянии легирующие элементы в циркониевых сплавах либо присутствуют в выделениях частиц вторых фаз, в основном, интерметаллидного типа, при содержаниях, превышающих предел растворимости в матрице (такие элементы как Nb, Fe, Cr, Ni), либо полностью растворены в матрице (Sn, O).

По влиянию на повышение или снижение температуры $\alpha \rightarrow \beta$ фазового превращения легирующие элементы можно разделить на две группы: α - и β -стабилизаторы. Кроме того, при взаимодействии циркониевого сплава с перегретым паром происходит поглощение кислорода и водорода, которые дополнительно будут влиять на температуру фазового перехода (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Распределение элементов на α -стабилизаторы и β -стабилизаторы

Тип элемента	α -стабилизаторы	β -стабилизаторы
Легирующий элемент	Sn, O	Nb, Fe, Cr, Ni
Элемент, поглощенный в процессе окисления	O	H

Температуры начала и конца $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перехода в основных циркониевых сплавах приведены в таблице 1.3. Следует отметить влияние скорости нагрева и охлаждения на температуру $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перехода.

В процессе высокотемпературного окисления в циркониевых сплавах под действием диффузии кислорода и температуры происходит перераспределение указанных элементов [56-58].

В сплавах с ниобием в процессе окисления при росте слоя α -Zr(O) β -стабилизирующие элементы, такие как Nb, Fe и Cr выталкиваются из α -слоя и диффундируют в β -слой [58, 59]. Ниобий диффундирует очень медленно по отношению к другим элементам (при температуре 1100 °C: в 10-20 раз медленнее чем Cr, в 40-80 раз медленнее чем Fe), поэтому из-за такой слабой подвижности при окислении образуется

структура эвтектоидного типа, где тонкие β -пластины, обогащенные Nb, располагаются между крупными иголками α -фазы (рисунки 1.10 и 1.11a). Поэтому для циркониевых сплавов с Nb характерно образование подокисного слоя $\alpha\text{Zr(O)}$ игольчатой (перьевой) конфигурации.

Таблица 1.3 – Температуры начала и конца $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перехода в циркониевых сплавах

Сплав	$T_{\alpha \rightarrow \alpha+\beta}$, °C	$T_{\alpha+\beta \rightarrow \beta}$, °C	ΔT , °C	Скорость нагрева	Источник
Zircaloy-2	822	1000	178	2°C/мин	[60]
Zircaloy-4	850	1000	150	20°C/мин	[61]
Zircaloy-4	830	980	150	50°C/мин	[61]
Zircaloy-4	834-850	922-938	88	10°C/с	[62]
Zry-4+0,47%O	830	1050	220	2,5°C/с	[63]
Zry-4+2,27%O	1150	1250	100	2,5°C/с	[63]
Zry-4+400 ppm H	810	940	130	10°C/с	[64]
Zry-4+400 ppm H	860	940	80	100°C/с	[64]
Zr-1%Nb	746	990	244	3°C/мин	[65]
Zr-1%Nb	762	1008	246	7°C/мин	[65]
Zr-1%Nb	770	1030	260	20°C/мин	[65]
Zr-1%Nb-0,13%O	730-780	940-950	170-210	10°C/мин	[61]
Zr-1%Nb-0,13%O	778	958	180	1°C/с	[40]
Zr-1%Nb-0,13%O	900	985	185	10°C/с	[40]
Zr-1%Nb-0,13%O	950	1020	70	100°C/с	[40]
Zr-2,5%Nb-0,10%O	597	897	300	25°C/с	[66]
Zr-2,5%Nb-0,12%O	635	938	303	1°C/мин	[67]

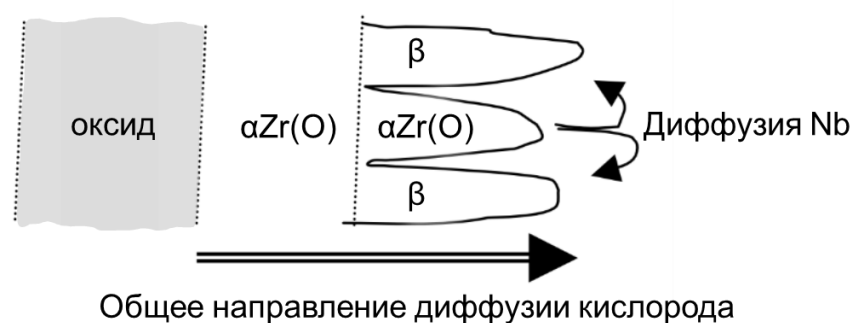


Рисунок 1.10 – Перераспределение ниобия в процессе ВТО сплавов типа Zr1Nb [58]

В сплавах типа Zircaloy до окисления Sn однородно распределено в α -Zr, Fe и Cr в основном присутствуют в интерметаллидных частицах Zr(Fe,Cr)_2 , находящихся в теле

и по границам зерен α -Zr. При окислении Fe и Cr диффундируют из частиц в β -фазу. Олово под действием диффузии кислорода также достаточно быстро смещается от фронта окисления, что приводит к образованию достаточно ровной границы раздела между слоем α -Zr(O) и β -фазой (рисунок 1.11б).

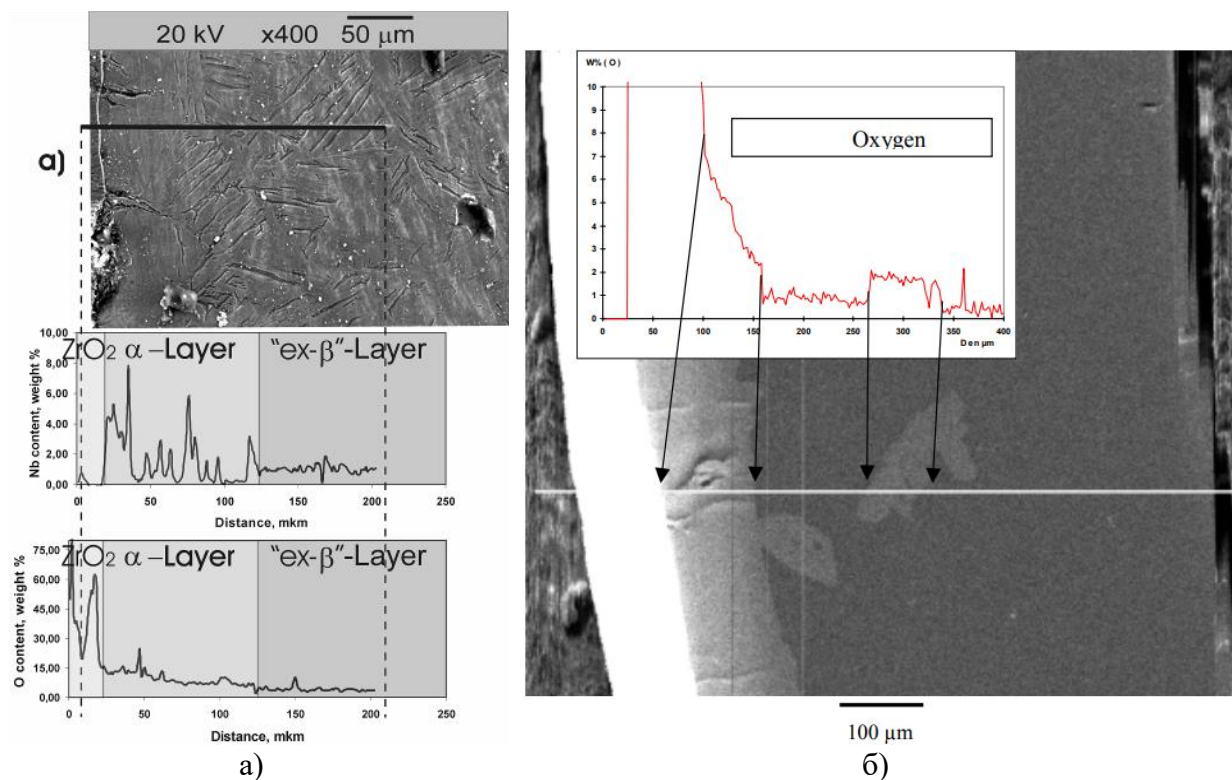


Рисунок 1.11 – Микроструктура и профиль распределения ниобия и кислорода по глубине образцов труб из сплава Zr1Nb (а) и Zircaloy-4 (б) после окисления в среде водяного пара при 1100 °С [58, 59]

Исследования поведения циркониевых сплавов при ВТО показали, что в зависимости от химического состава сплава наблюдается различие в кинетике окисления и степени охрупчивания материалов [68-70].

Для сплавов системы Zr-xNb ($x=1,0\div 2,5$ % масс.), изготовленных на основе губчатого циркония, существенного влияния содержания Nb на кинетику окисления в интервале температур от 1000 до 1200 °С не отмечено (рисунок 1.12 а, б). Тем не менее, увеличение содержания Nb влияет на формирование структуры материала и влияет на растворимость кислорода, на что указывает увеличение уровня микротвердости «ex- β » слоя (рисунок 1.13)

Для сплавов систем Zr-Sn и Zr-Sn-Nb отмечается развитие линейного окисления, интенсивность которого напрямую зависит от содержания Sn (рисунок 1.12а, б). С развитием линейного окисления происходит снижение пластичности, вызванное поглощением сплавом водорода (рисунок 1.14).

В целом, влияние легирующего состава сплава на его поведение при ВТО имеет место при определенных температурах и в определенном интервале длительности окисления. С увеличением температуры и длительности окисления влияние легирующего состава сплава на его поведение снижается.

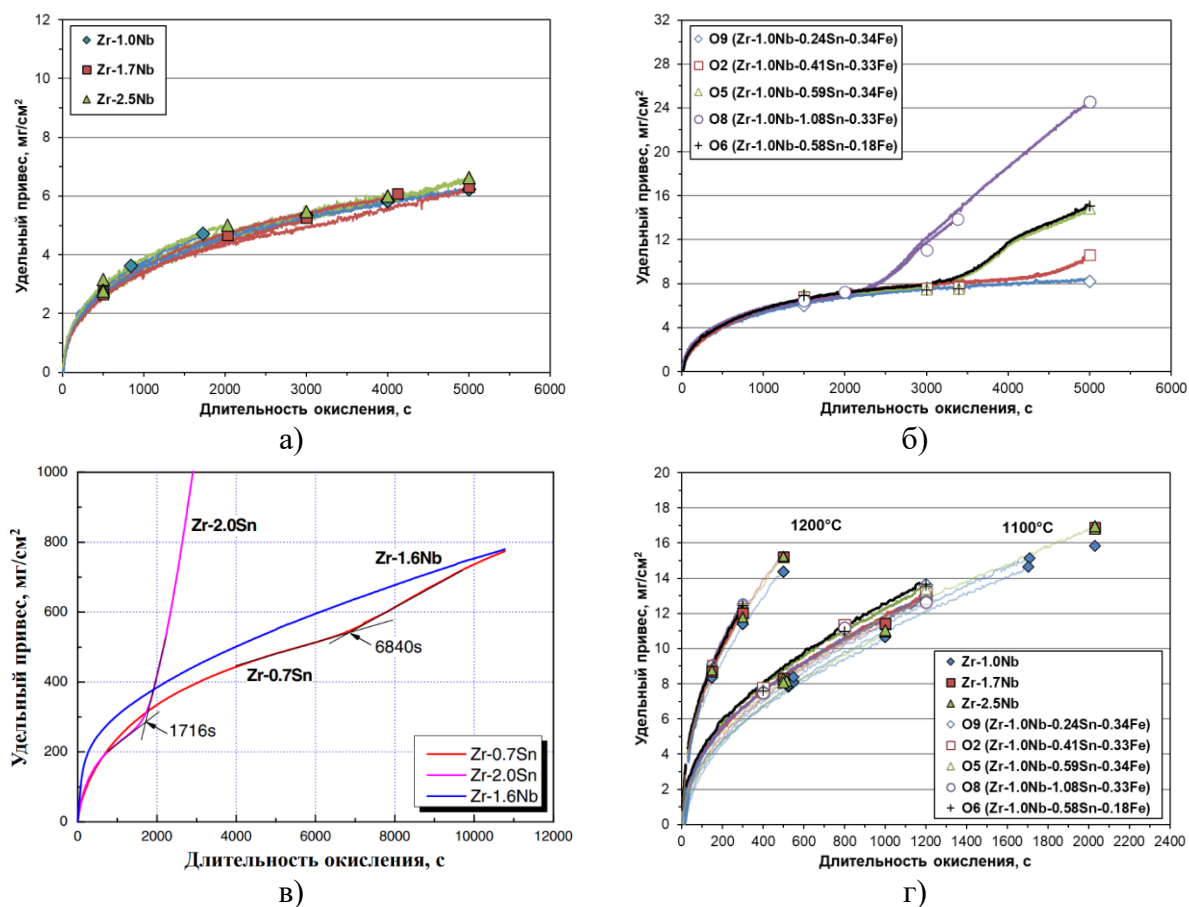


Рисунок 1.12 – Кинетика окисления сплавов систем Zr-Sn, Zr-Nb и Zr-Nb-Sn при температурах 1000 (а-в), 1100 и 1200 °C (г) [68, 69]

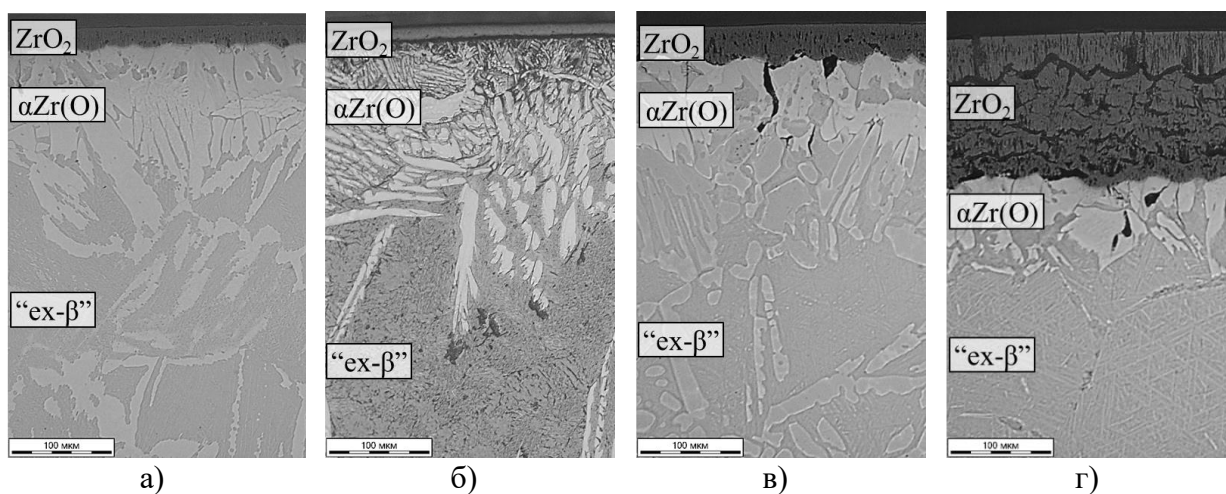


Рисунок 1.13 – Микроструктура наружной поверхности образцов труб после окисления при 1000 °C в среде водяного пара в течение 5000 с: а) Zr-1%Nb; б) Zr-2,5%Nb; в) Zr-1%Nb-0.24%Sn-0.32%Fe (O8); г) Zr-1%Nb-1.1%Sn-0.33%Fe (O9)

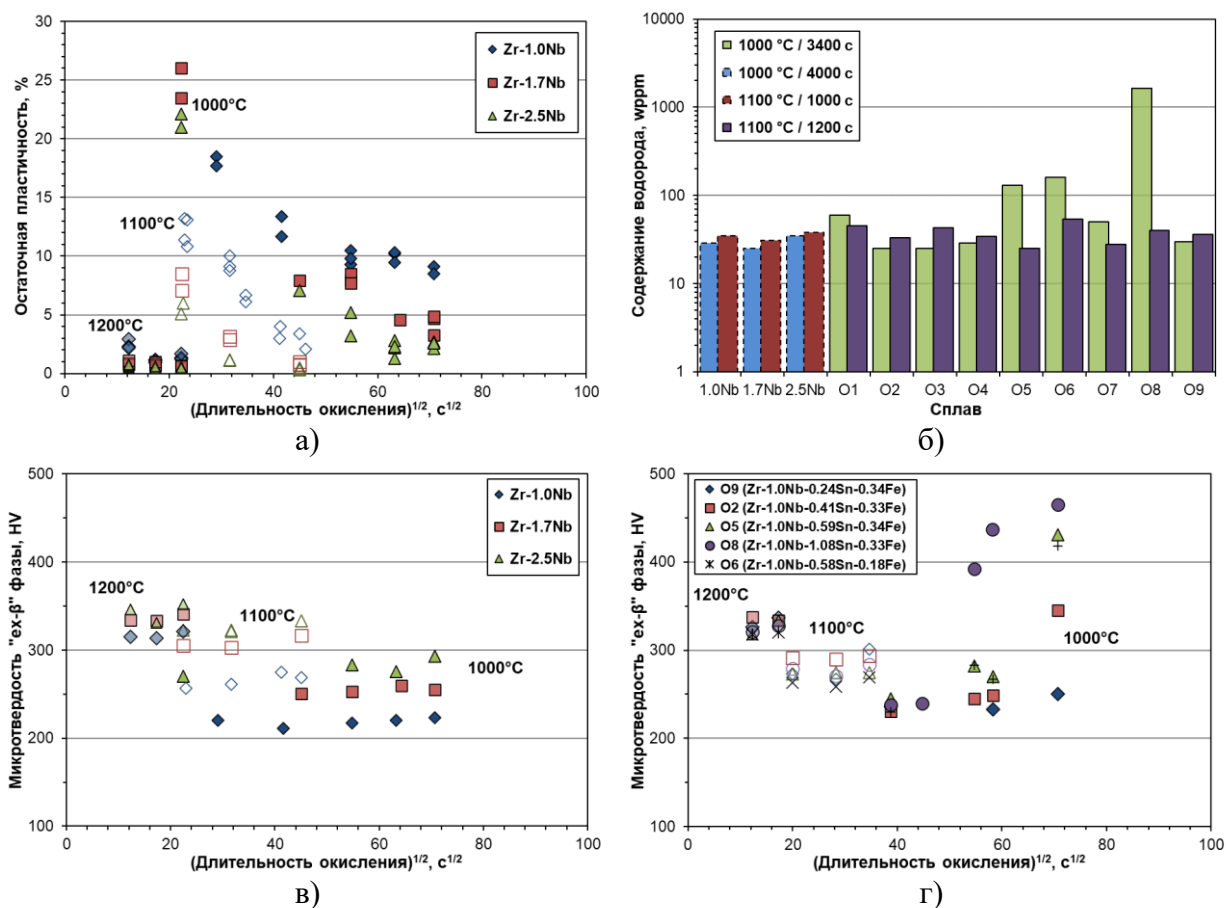


Рисунок 1.14 – Зависимость остаточной пластичности (а), содержания поглощенного водорода (б) и уровня микротвердости в «ex-β» слое (в, г) от температуры и длительности окисления сплавов систем Zr-Nb и Zr-Nb-Sn [69]

Таким образом, легирующий состав сплава оказывает влияние на коррозионное поведение и степень охрупчивания материала различными способами:

1. Формирование структуры и изменение растворимости кислорода в циркониевой матрице;
2. Развитие и изменение инкубационного периода линейного окисления, сопровождающегося поглощением водорода;
3. Совместное влияние на развитие линейного окисления и растворимость кислорода в циркониевой матрице (в случае многокомпонентных сплавов Zr-xSn-yNb).

Примесный состав материала

В большинстве случаев примеси ухудшают свойства и характеристики материалов, поэтому их содержание ограничено стандартами и техническими условиями на цирконий, его сплавы и получаемые из них изделия для ТВС [1, 5, 71]. В основе данных ограничений лежат требования по технологичности и трещиностойкости при производстве, обеспечению высокой коррозионной стойкости и низкого уровня захвата нейтронов для

надежной эксплуатации реакторов. К числу примесей, которые являются наиболее важными в этом отношении, относятся такие как C, Si, N, Al, H, Cl, P, Hf, а именно:

- N, Al и C наиболее опасны для коррозии циркония;
- C, H, Si, Cl и P снижают пластичность циркония и его сплавов, тем самым ухудшая технологичность и трещиностойкость;
- Hf относится к элементам, которые увеличивают захват нейтронов.

Влияние примесных элементов на высокотемпературное окисление циркониевых сплавов целенаправленно не исследовалось. Тем не менее, при эксплуатационных температурах этот вопрос хорошо изучен.

Отрицательное влияние примесей N и C связано с их влиянием на увеличение вакансий в кристаллической решетке ZrO_2 , тем самым приводя к стабилизации тетрагональной фазы $t-ZrO_2$. Наличие в оксиде тетрагональной фазы $t-ZrO_2$ и его превращение в моноклинную фазу $m-ZrO_2$ в воде, которое сопровождается изменением объема, может являться причиной ускоренного окисления [72].

Кроме того, примеси могут оказывать влияние на формирование структуры β -Zr. Например, присутствие элементов Si, C и P с суммарным содержанием более 300 ppm приводит к формированию структуры типа корзиночного плетения, а при содержаниях менее 300 ppm формируется либо пакетная структура, либо смешанная [73, 74]. Структура типа корзиночного плетения с малым размером зерна более предпочтительна с точки зрения механических свойств и коррозионного поведения.

Имеющиеся данные позволяют сделать вывод, что флуктуации примесного состава в циркониевых сплавах могут влиять на кинетику и инкубационный период развития линейного окисления при температурах около 1000 °C (рисунок 1.15).

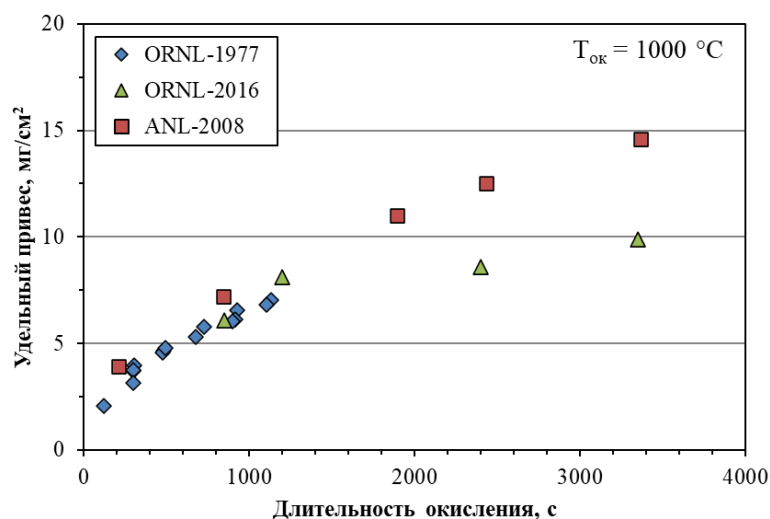


Рисунок 1.15 – Кинетика окисления сплава Zircaloy-4 при 1000°C в среде водяного пара в лабораториях ORNL и ANL [75-77]

В работах [14, 78] на примере сплава М5 (Zr-1%Nb) рассмотрено влияние содержания Fe, O, S и Hf при температуре окисления 1000 °С. Незначительные отклонения в содержаниях указанных элементов существенно не влияют на коррозионное поведение материала.

Из результатов работ [79-81] следует прямая взаимосвязь между чистотой металла и инкубационным периодом перехода к линейному окислению в воздушной среде (рисунок 1.16), при этом механизм влияния примесных элементов на процесс окисления циркония различен для α и β фаз.

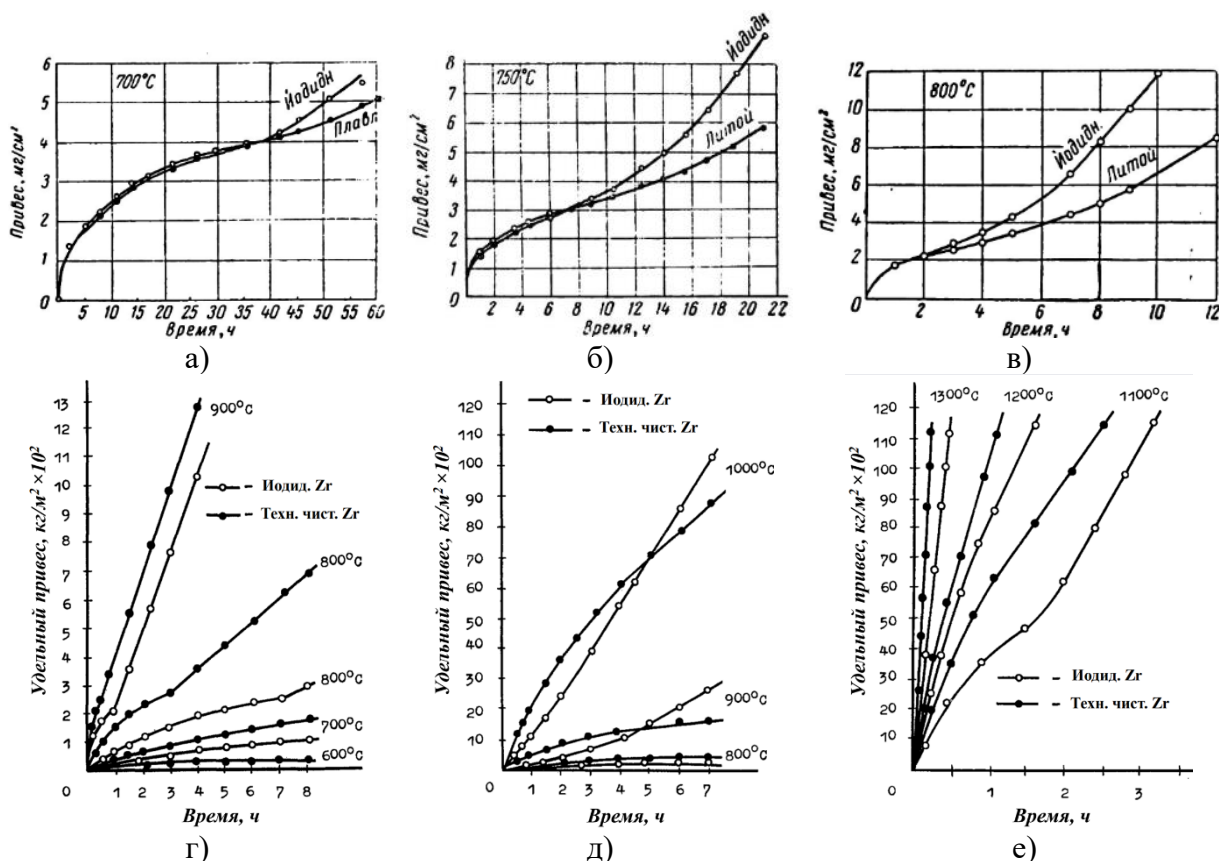


Рисунок 1.16 – Кинетические кривые окисления на воздухе образцов иодидного циркония и циркония технической чистоты при температурах в диапазоне 700-800 °С (а-в), 600-900 °С (г), 800-1000 °С (д) и 1100-1300 °С (е)

В области существования α -фазы (600-800 °С) повышенное содержание примесных элементов в цирконии технической чистоты способствовало снижению скорости роста зерен и увеличению плотности границ, что облегчало диффузию кислорода и приводило к увеличению скорости окисления. При окислении в β -области (900-1300 °С) происходило образование слоя α -Zr(O) стабилизированного кислородом, двухфазного слоя (α + β), а также игольчатого слоя α -Zr(O). Растворение кислорода в α -фазе приводило к диффузии примесных в данном случае элементов (Fe, Ni, Cr и т.д.) в β -фазу, что способствовало

увеличению скорости окисления области более чистого металла и сокращению времени перехода к линейному окислению [81]. Тем не менее, результаты проведенных исследований не выявляли конкретные примесные элементы, влияющие на коррозионное поведение циркония при высоких температурах.

Наличие поглощенного водорода

Присутствие водорода в оболочке практически не влияет на кинетику высокотемпературного окисления циркониевых сплавов в водяном паре [13, 82-85] (рисунок 1.17). Тем не менее, водород, как β -стабилизатор, увеличивает растворимость кислорода в β -Zr при высокой температуре [63, 86, 87], что дополнительно снижает пластичность циркониевого сплава после быстрого охлаждения [83, 88, 89] (рисунок 1.18).

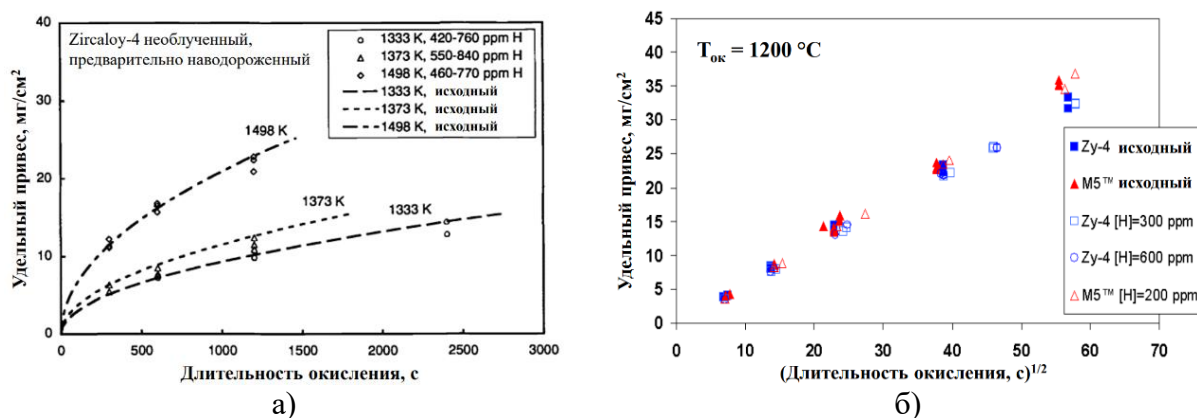


Рисунок 1.17 – Влияние содержания водорода в материале на кинетику ВТО (а) и остаточную пластичность (б) сплавов Zircaloy-4 и M5

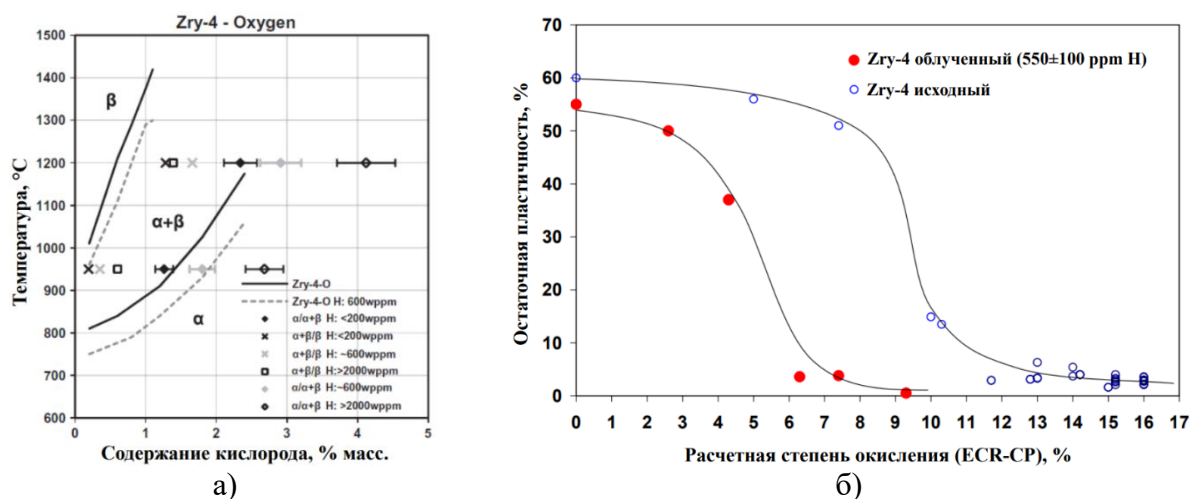


Рисунок 1.18 – Псевдобинарная фазовая диаграмма Zry-4-O с совмещенными результатами WDS анализа [86] (а) и зависимость остаточной пластичности в условиях ВТО от содержания поглощенного водорода и степени окисления (б) [76]

Данный факт послужил инициированию работ по изучению влияния содержания водорода на снижение остаточной пластичности оболочек из циркониевых сплавов в условиях ВТО, что позволяет определить порог охрупчивания циркониевого сплава в зависимости от степени окисления и содержания водорода.

Состояние поверхности

Состояние поверхности оболочки может оказывать влияние на поведение материала в условиях высокотемпературного окисления. Под состоянием поверхности оболочки следует понимать, как саму поверхность с уровнем её шероховатости и наличием дефектов (царапины, потертости), так и её чистоту от привнесённых загрязнений после различных обработок в виде операций травления, шлифования и полировки.

Известно, что в условиях окисления в паре при 400-500 °С и на воздухе при 700 °С уровень шероховатости поверхности влияет на скорость окисления (рисунок 1.19).

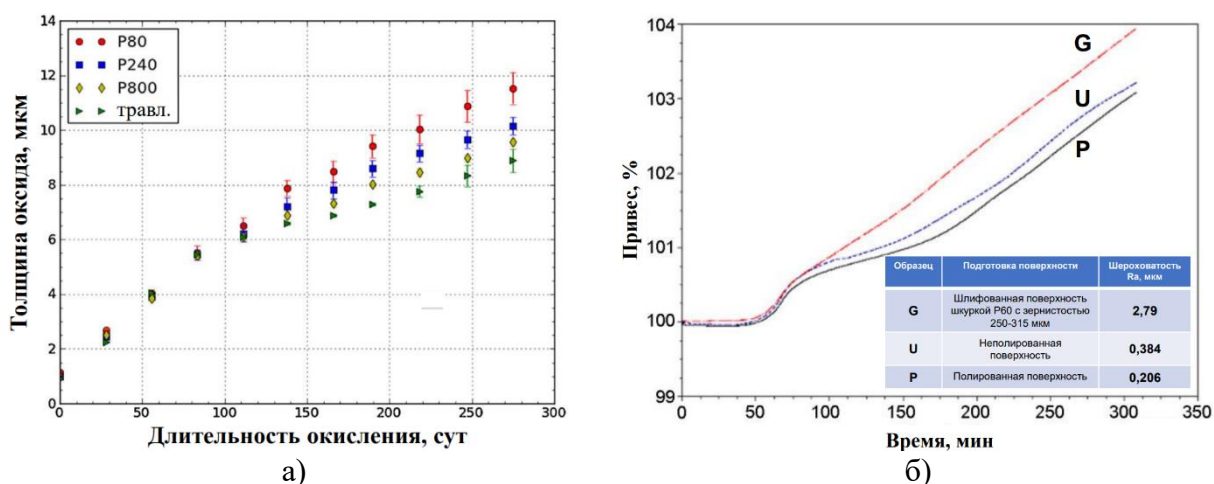


Рисунок 1.19 – Кинетика окисления в паре при 400 °С (а) и на воздухе при 700 °С (б) образцов из сплава Zircaloy-4 с различным уровнем шероховатости поверхности

Чем меньше значение Ra, тем ниже значение удельного привеса [90-92]. Данный эффект объясняется сглаживанием поверхности и снижением напряжений в оксидной пленке, формирующейся на криволинейной поверхности. Зафиксировано, что в местах пиков волнистости поверхности происходит формирование трещин в процессе роста оксидной пленки (рисунок 1.20).

Для температур свыше 800 °С детальных исследований влияния шероховатости поверхности на поведение циркониевых материалов не проводилось. Тем не менее, имеющиеся данные показывают, что присутствие на поверхности царапин глубиной около 20 мкм может оказывать влияние на локальное проявление линейного окисления при

температурах вблизи 1000 °С. Кроме того, на примере сплавов типа Zr1Nb и Zr1Sn1Nb показано влияние загрязнения поверхностных слоев остатками травильных растворов, содержащих HF, на развитие линейного окисления (рисунок 1.21).

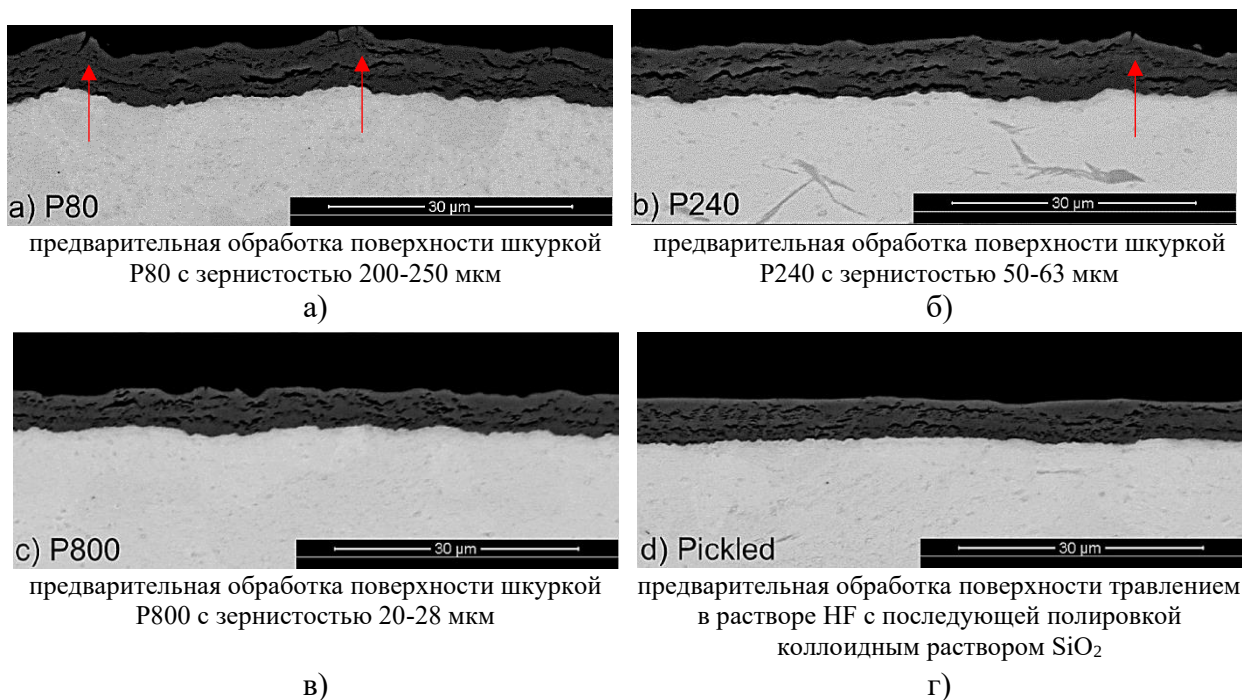


Рисунок 1.20 – Изображения поперечного сечения наружной поверхности образцов из сплава Zircaloy-4 с различным уровнем шероховатости после окисления в паре при 400 °С в течение 111 суток [91]

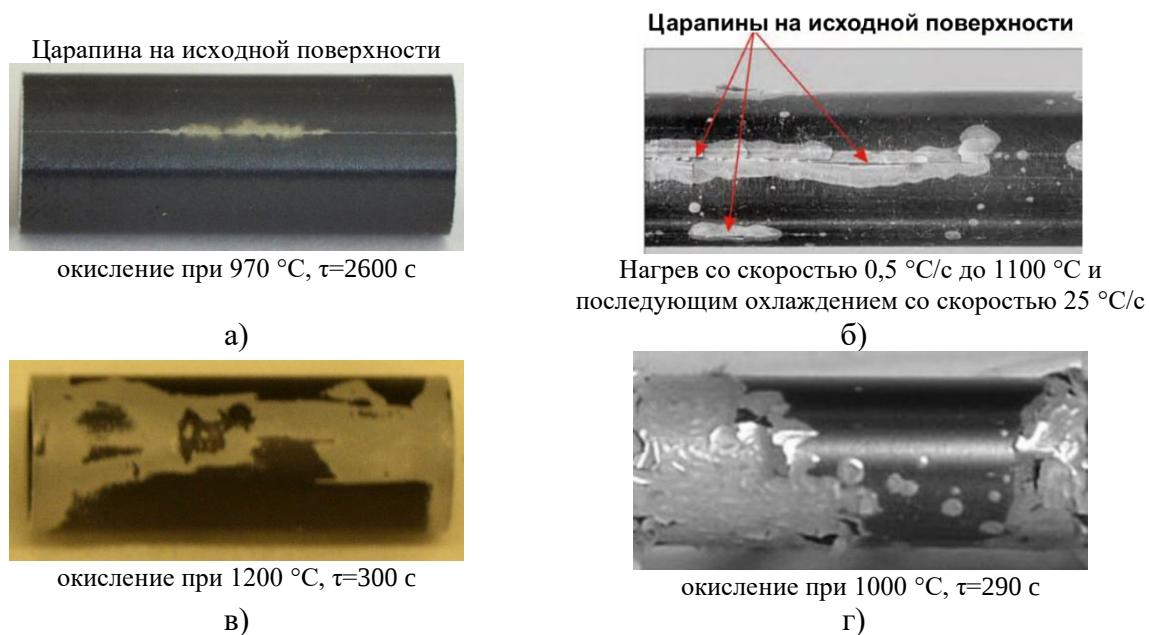


Рисунок 1.21 – Внешний вид образцов из сплавов ZIRLO (а, в) и Zr1Nb (б, г) с присутствующими на поверхности исходными царапинами (а, б) и с предварительной операцией травления в растворах, содержащих 1-3,5 % HF (в, г) после окисления в среде водяного пара [93]

Применение механической обработки со съемом поверхностного слоя с последующей операцией полировки поверхности приводит к улучшению коррозионного поведения в паре при температуре 1000 °С (рисунок 1.22).

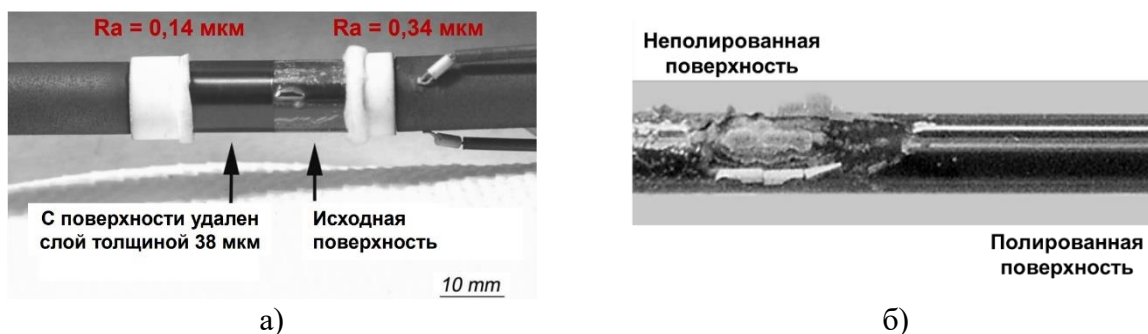


Рисунок 1.22 – Внешний вид образца из сплава Zr1Nb с исходной и полированной поверхностью после ВТО в лабораториях ANL (а) и НИИАР (б) [76, 93]

Для сплава Zr1Nb влияние съема поверхностного слоя с последующей полировкой поверхности носит улучшающий эффект и приводит только к увеличению инкубационного периода до развития линейного окисления, которое сопровождается интенсификацией поглощения оболочкой водорода (рисунок 1.23).

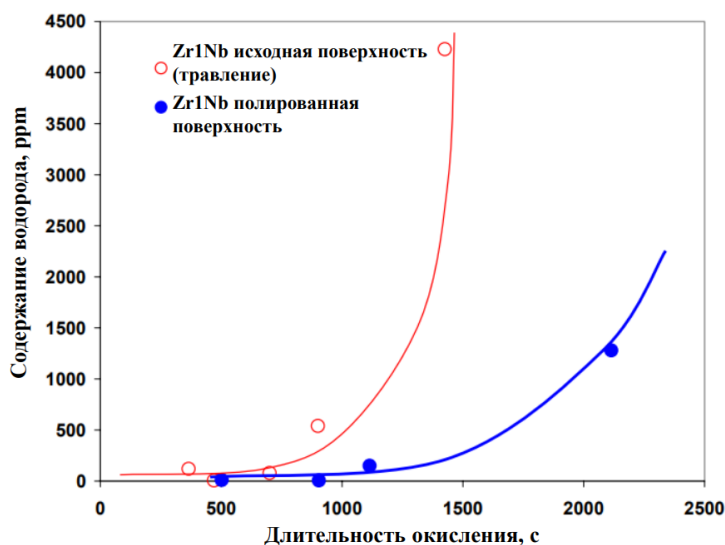


Рисунок 1.23 – Зависимость содержания поглощенного водорода образцом трубы из сплава Zr-1Nb с исходной травленной поверхностью и образцом трубы со снятым поверхностным слоем и с последующей операцией полировки поверхности от длительности окисления в паре при 1000 °С [94]

Наличие оксидной пленки

Первоначальный оксидный слой, который образовался в условиях нормальной эксплуатации при температуре ~ 350 °С или на стадии нагрева в интервале температур от

350 до 800 °С обладает защитными свойствами при ВТО, которые с увеличением температуры и длительности окисления снижаются (рисунок 1.24). При температуре 1200 °С влияние первоначальной оксидной пленки на процесс окисления практически отсутствует [95-97].

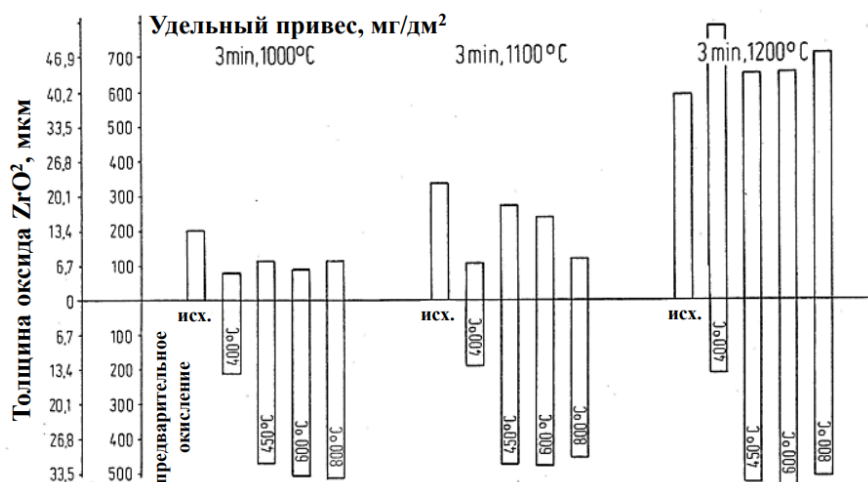


Рисунок 1.24 – Влияние предварительного окисления при температурах от 400 до 800 °С на поведение образцов из сплава Zircaloy-4 в условиях изотермического окисления при температурах 1000, 1100 и 1200 °С в течение 3 мин

Результаты исследований предварительно окисленных образцов, проведенных в UJP (Чешская Республика) в среде водяного пара при температурах 800-1000 °С, показали, что первоначальный оксидный слой может частично растворяться в металле, о чем свидетельствует повышение уровня микротвердости [98]. Данный эффект приводит к существенному снижению уровня остаточной пластичности оболочки даже при малых степенях окисления (ECR) (рисунок 1.25).

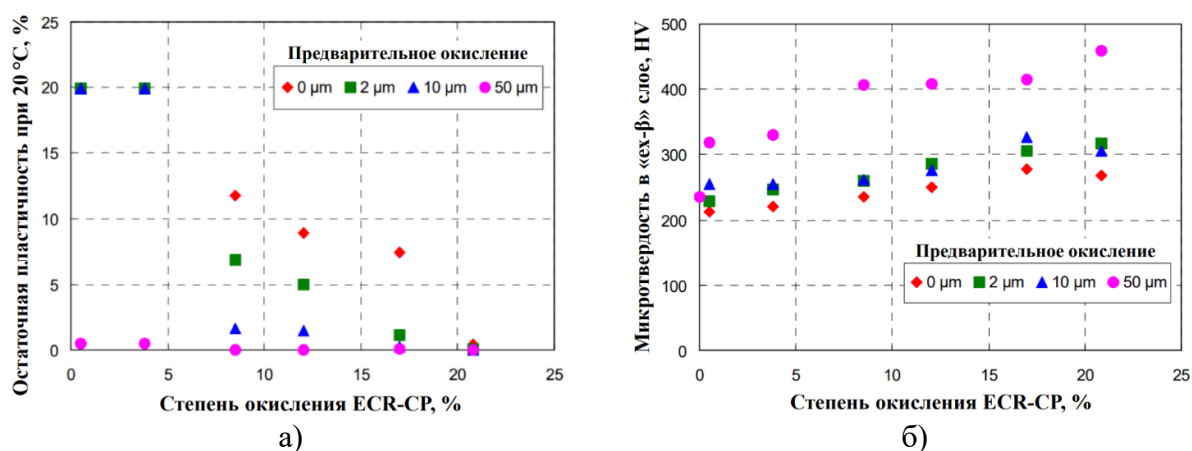


Рисунок 1.25 – Значения остаточной пластичности при 20 °С (а) и значения микротвердости в «ex-β» фазе (б) предварительно окисленных образцов из сплава Zircaloy-4 после окисления при 950 °С в среде водяного пара

На процесс окисления будет влиять лишь состояние образовавшейся при эксплуатации оксидной пленки и поглощенный водород. Исследования [40, 89, 93, 99, 100] показали, что с ростом толщины оксидной пленки сам процесс окисления будет замедляться, а с увеличением температуры окисления влияние эксплуатационной оксидной пленки на процесс высокотемпературного окисления уменьшается (рисунок 1.26). Тем не менее, следует учитывать тот факт, что в процессе эксплуатации циркониевые оболочки подвергаются одновременно окислению и наводороживанию, что в итоге и будет определять дальнейшее их поведения в условиях ВТО.

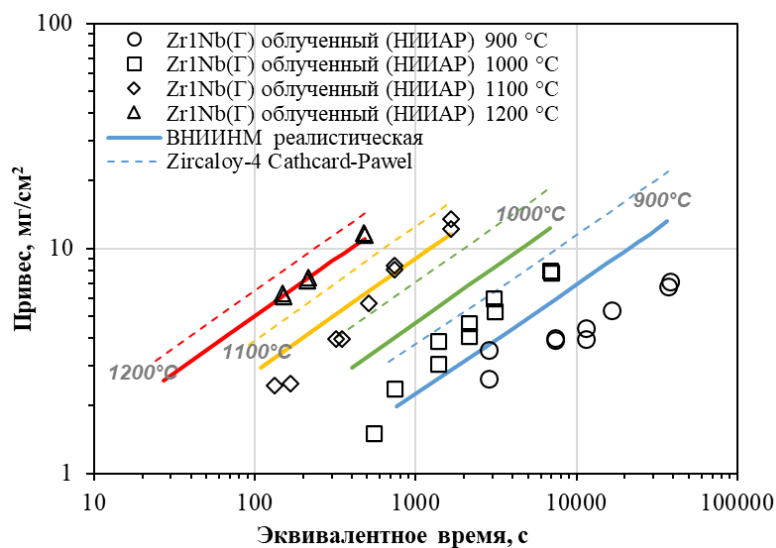


Рисунок 1.26 – Кинетика окисления в паре при температурах 900, 1000, 1100 и 1200 °C облученных образцов из сплава Zr1Nb на основе губчатого циркония (максимальное выгорание топлива 37,9 МВт·сут/кг·U) [99]

1.3.2 Внешние факторы

Среди внешних факторов на процесс высокотемпературного окисления и охрупчивания циркониевых сплавов влияние могут оказывать облучение, температура и длительность окисления, состав и давление паровой среды.

Облучение

Известно, что облучение приводит к появлению радиационных дефектов в оболочке твэла. Накопление радиационных дефектов и изменение структурного состояния сплава при облучении приводит к упрочнению материала оболочки. Исследования, проведенные на облученных и необлученных образцах сплава Zircaloy-4, показали их одинаковое поведение в условиях ВТО, которое авторы объясняют аннигиляцией имеющихся радиационных дефектов при высокотемпературном нагреве [82]. Известно, что при температурах более 700 °C всего за ~ 15 с протекает рекристаллизация материала

оболочек, что приводит к аннигиляции радиационных дефектов [101]. Очевидно, что время, которое необходимо для этого процесса, существенно меньше времени высокотемпературной выдержки при аварийных ситуациях. Таким образом, влиянием облучения на поведение оболочек в условиях ВТО можно пренебречь [40, 82].

Температура и длительность окисления

Скорость реакции циркониевых материалов с перегретым паром напрямую зависит от температуры (рисунок 1.27). На примере сплава Zircaloy-4 видно, что кинетика окисления при температурах $< 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ подчиняется кубической зависимости, а в интервале температур от 1000 до $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ и длительностях окисления менее 30 минут – параболической зависимости. При этом оксидный слой является защитным и плотно сцепленным с металлом. Увеличение длительности окисления при температурах $600\div 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ характеризуется переломом в кинетике окисления с переходом к линейному окислению с образованием растрескивающихся оксидных пленок. В двухфазной области $(\alpha+\beta)\text{-Zr}$ при температурах в $850\text{--}950\text{ }^{\circ}\text{C}$ переход от кубической зависимости окисления к параболической вызван умеренным эффектом линейного окисления. При температурах свыше $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ изменение типа зависимости окисления и ускорение этого процесса не отмечаются.

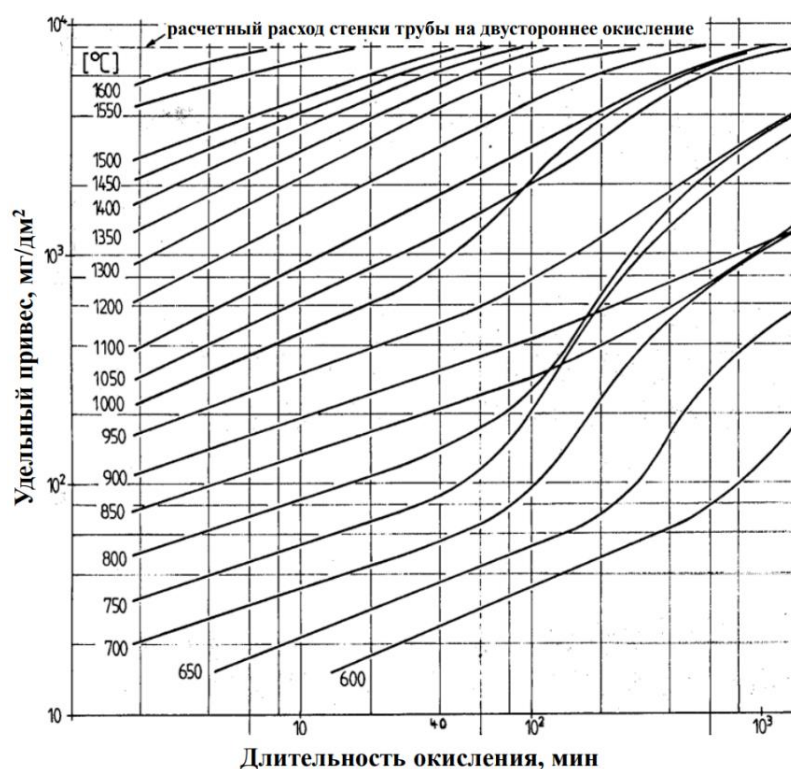


Рисунок 1.27 – Кинетика окисления в среде водяного пара сплава Zircaloy-4 в интервале температур от 600 до $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ [102]

Температура окисления определяет результирующие продукты реакции циркониевого материала с перегретым паром: при температурах ниже $\alpha \rightarrow (\alpha + \beta)$ фазового превращения ($\sim 800^\circ\text{C}$) окисление будет приводить к формированию на поверхности оксидной пленки и к диффузии кислорода в подокисный слой $\alpha\text{-Zr}$. При более высоких температурах $\alpha\text{-Zr}$ переходит в $\beta\text{-Zr}$, вследствие чего при окислении происходит формирование слоистой структуры, состоящей из оксидного слоя, слоя $\alpha\text{-Zr(O)}$ стабилизированного кислородом и слоя $(\alpha + \beta)\text{-Zr}$ или $\beta\text{-Zr}$.

Исходя из диаграммы состояния Zr-O следует, что с увеличением температуры происходит увеличение растворимости кислорода как в $\alpha\text{-Zr}$, так и в $\beta\text{-Zr}$, что естественно приводит к изменению механических свойств сплава. При одинаковом времени окисления с увеличением температуры происходит упрочнение материала с возрастанием значений твердости в центральной части оболочки за счёт поглощенного кислорода, что приводит к снижению уровня остаточной пластичности [82, 103].

Скорость нагрева и охлаждения

Скорость нагрева до температуры окисления определяет такие процессы, как фазовые превращения ($\alpha \rightarrow \alpha + \beta \rightarrow \beta$) и диффузионное перераспределение легирующих и примесных элементов в материале оболочки, что, в свою очередь, предопределяет тип формирующегося оксида циркония (моноклинный, тетрагональный), образующегося на поверхности оболочки, его защитные свойства и, как следствие, поглощение водорода материалом оболочки. Скорость охлаждения определяет особенности протекания таких процессов, как переход высокотемпературной β -фазы в низкотемпературную α' -фазу («ex- β »), а также размер и распределение гидридов в «ex- β » фазе (рисунок 1.28).

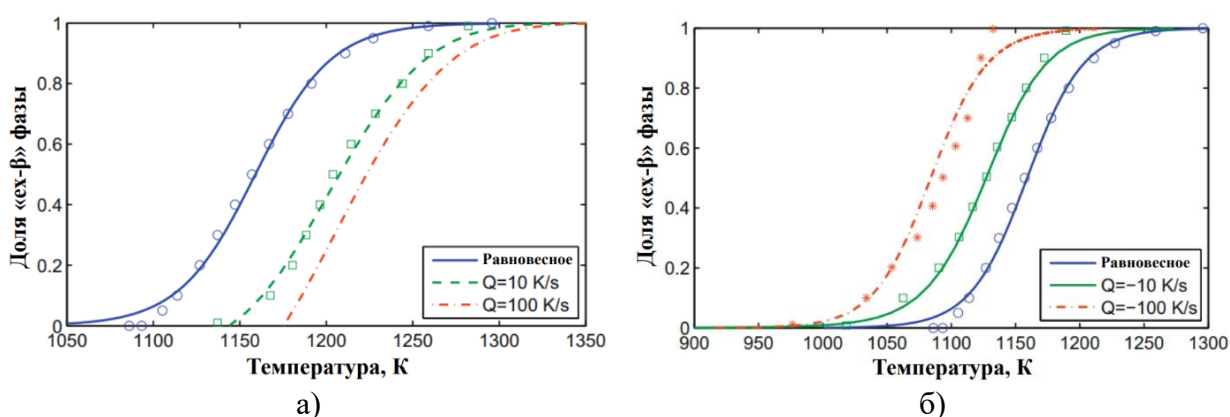


Рисунок 1.28 – Объемная доля β -фазы в сплаве Zircaloy-4 в зависимости от температуры при различных скоростях нагрева (а) и охлаждения (б) [104]

На рисунке 1.29 приведены результаты механических испытаний образцов труб из сплава Zr1Nb, окисленных в паре при температуре 1100 °С. Видно, что скорость нагрева и охлаждения оказывает влияние на скорость снижения остаточной пластичности. Большой запас по остаточной пластичности образцов наблюдается в случае сценария эксперимента с быстрым нагревом и медленным охлаждением (сценарий F/S). Тем не менее, несмотря на широкий диапазон изменений скоростей нагрева и охлаждения, пороговые значения нулевой пластичности испытанных образцов труб находятся в узком диапазоне степени окисления 7,9–9,1 % ECR.

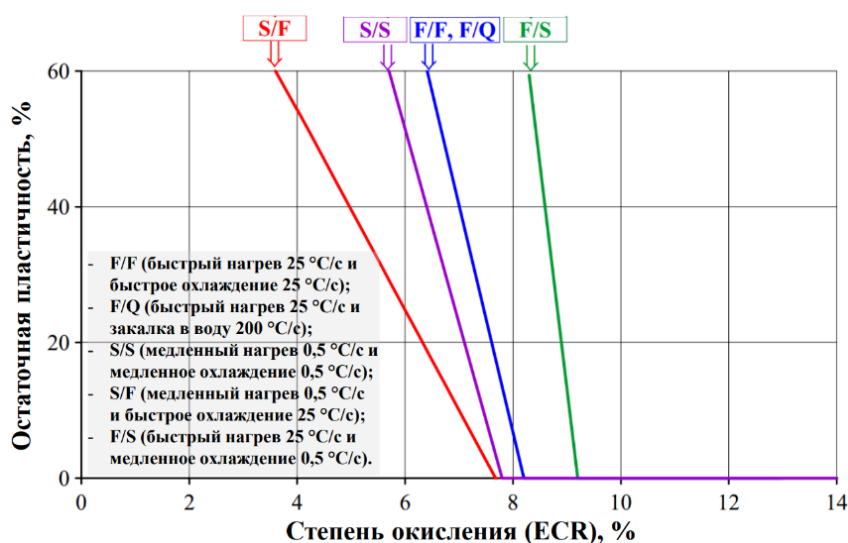


Рисунок 1.29 – Влияние сценария эксперимента по окислению при 1100 °С в среде водяного пара образцов труб из сплава Zr1Nb на уровень их остаточной пластичности при 20 °С [93]

Влияние сценария охлаждения наблюдалось также при испытаниях оболочечных труб из сплава Zr1Nb на основе губчатого циркония в экспериментах с быстрым охлаждением (прямая закалка в воду) и экспериментах с двухступенчатым охлаждением по методике (охлаждение до 800 °С со скоростью 2 °С/с с последующей закалкой в воду) [16, 105]. На стадии относительно медленного охлаждения с температуры окисления до 800 °С кислород успевает перераспределяться из насыщенной β -фазы в α -Zr(O), что приводит к увеличению толщины подокисного слоя α -Zr(O) и появлению изолированных областей α -Zr(O). Тем не менее, подобное перераспределение кислорода положительно сказывается на увеличении уровня остаточной пластичности оболочки (рисунок 1.30).

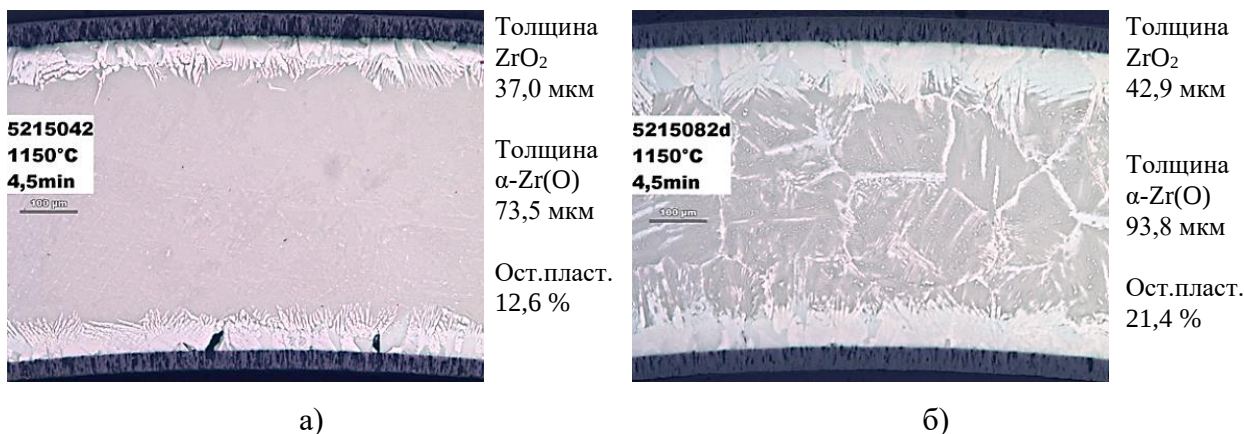


Рисунок 1.30 – Микроструктура образцов труб из сплава Zr1Nb на основе губчатого циркония после окисления в паре при 1150 °С после прямой закалки в воду (а) и после охлаждения до 800 °С со скоростью 11 °С/с и последующей закалки в воду (б)

Состав окислительной среды

В действительности, возможны различные сценарии гипотетических аварий, при которых оболочки твэлов будут находиться в воздушной среде. Присутствие воздуха приводит к интенсивному окислению и деградации оболочек. При окислении Zr на воздухе выделяется больше на ~ 80 % тепла, чем при окислении в паре [43, 106, 107].

Раздельное влияние основных составляющих воздуха (кислорода и азота) на окисление циркониевых сплавов показывает, что более высокий привес образуется при окислении на воздухе и в кислороде, чем в паровой среде. Высокая скорость коррозии в кислороде по сравнению с паром обусловлена отсутствием продуктов реакции с цирконием и отсутствием пертурбации потока на поверхности раздела среда/металл. Окисление в среде азота практически незначительно (рисунок 1.31).

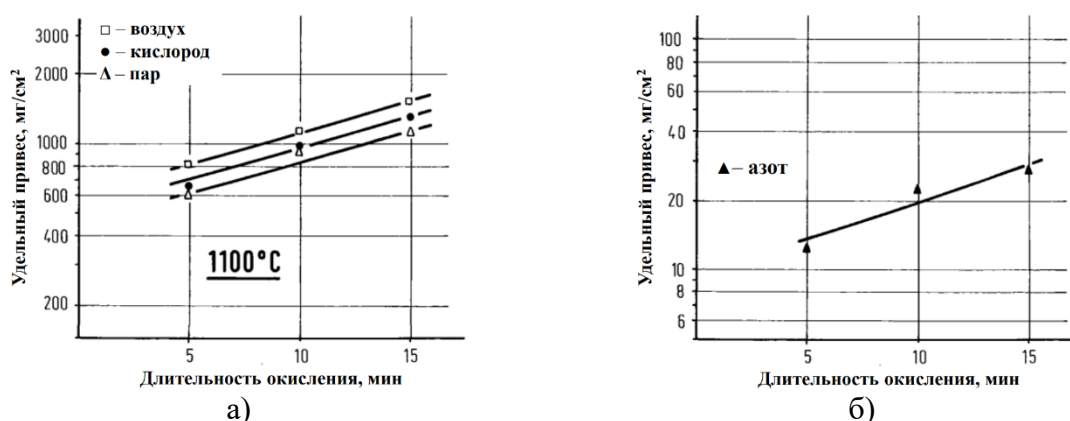


Рисунок 1.31 – Поведение сплава Zircaloy-4 в кислороде, паре, на воздухе, (а) и в азоте (б) при температуре 1100°С [95]

Механизмом ускорения коррозии в воздушной среде при температурах свыше 1000 °С является растворение азота и образование хрупкого высоко активного нитрида циркония (рисунок 1.32).

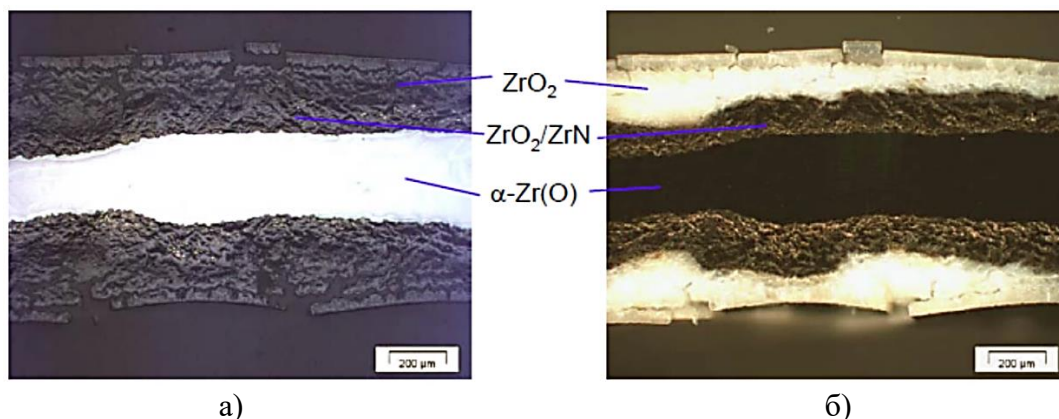


Рисунок 1.32 – Микроструктура сплава Zircaloy-4 после окисления на воздухе при 1200 °С: в светлом поле (а) и в темном поле (б) [43]

Присутствие даже 10 % воздуха в паровой среде значительно влияет на кинетику окисления циркониевых сплавов, при содержании воздуха в паре свыше 50 % скорость окисления сплава выходит на насыщение (рисунок 1.33) [10].

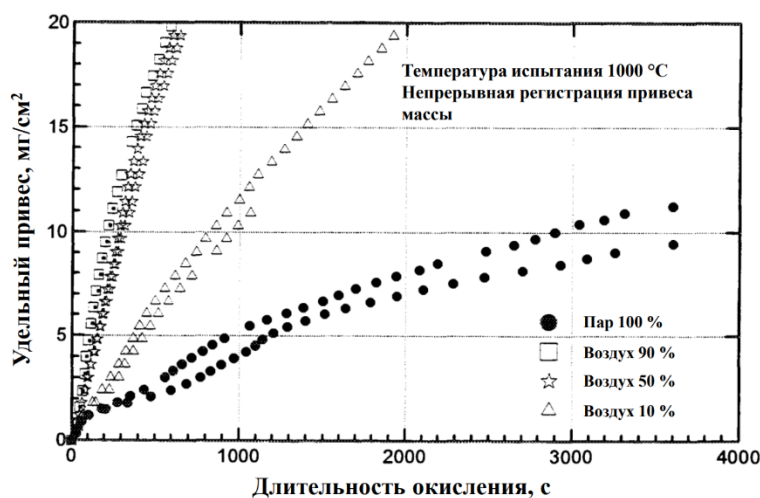


Рисунок 1.33 – Влияние содержания воздуха в паре на процесс окисления сплава Zr1Nb

Ожидается, что при аварии части твэлов в верху активной зоны будут находиться в условиях “кислородного голодания” и повышенного содержания водорода [32, 108]. С увеличением доли содержания пара в среде до ~ 10 % наблюдается ускорение процесса окисления (рисунок 1.34), дальнейшее увеличение содержания пара существенно не влияет на кинетику окисления сплава. Высокотемпературное окисление сплава Zircaloy-4 при атмосферном давлении в газовой смеси ($O_2 + Ar$) с концентрацией кислорода от 10 до 100 % так же не выявило влияния содержания кислорода на процесс окисления [109].

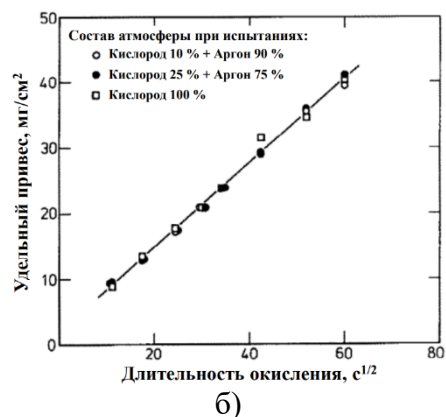
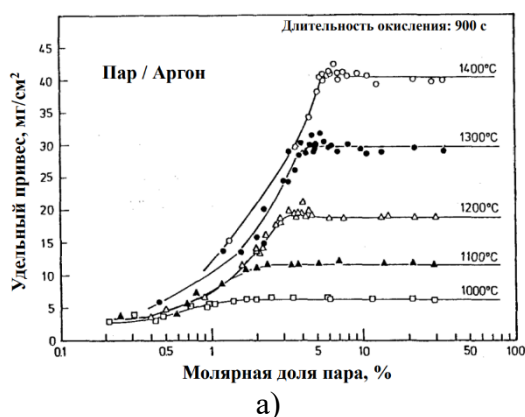


Рисунок 1.34 – Окисление сплава Zircaloy-4 в смеси пара и аргона в диапазоне температур от 1000 до 1400 °C (а) и в смеси кислорода и аргона при 1200 °C (б) [108, 109]

В процессе взаимодействия циркониевых материалов с перегретым паром происходит образование водорода. При температурах до 950 °C присутствие водорода в паре не влияет на процесс окисления. С повышением температуры окисления при доле водорода $V_{H_2} / V_{H_2O} \sim 0,3-0,5$ наблюдаются колебания в процессе окисления, что, в свою очередь, приводит к значительному поглощению материалом водорода, что, по-видимому, связано с фазовым превращением в оксидной пленке и появлением пористого оксида, состоящего из смеси моноклинной и тетрагональной фаз (рисунок 1.35).

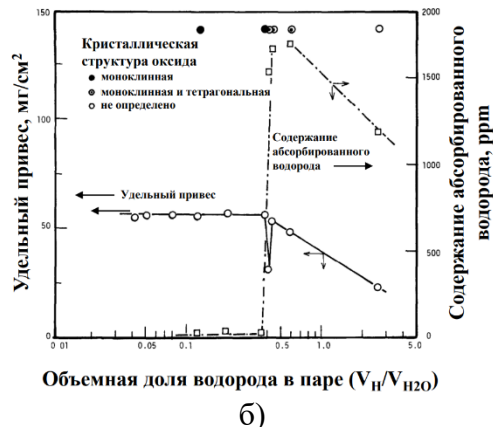
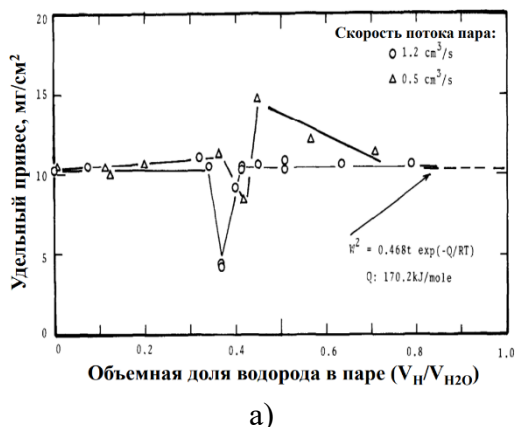


Рисунок 1.35 – Влияние доли водорода в паровой среде на процесс высокотемпературного окисления сплава Zircaloy-4 при 1100 °C (а) и 1000 °C (б) [110]

Давление пара

При аварии существует вероятность того, что первый контур будет находиться в условиях пара с высоким давлением. Этот факт потребовал изучения поведения циркониевых сплавов при высокотемпературном окислении в условиях повышенного давления.

Результаты исследований [111-117] показали, что в интервале температур между 700 и 1000 °С происходит ускорение кинетики окисления циркониевых сплавов с ростом давления, при этом может формироваться оксид до 5 раз толще, чем при атмосферном давлении (рисунок 1.36а). С ростом температуры влияние давления на кинетику окисления ослабевает и при температуре окисления 1100 °С и давлении до 6,9 МПа ускорения окисления не происходит (рисунок 1.36б) [112]. По-видимому, ускорение кинетики окисления зависит от появления микротрещин и пор в оксидном слое, связанных с фазовым превращением диоксида циркония из тетрагональной в моноклинную фазу, что в свою очередь может быть спровоцировано повышенным давлением.

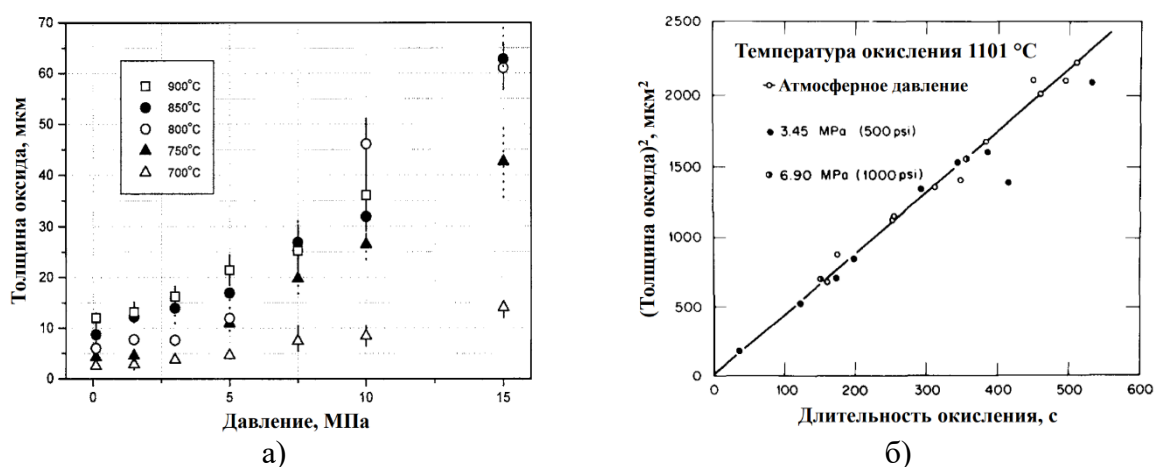


Рисунок 1.36 – Изменение толщины оксидного слоя в результате окисления труб из сплава Zircaloy-4 при 700-900 °С в течение 1200 с (а) и 1101 °С (б) в зависимости от внешнего давления [112, 118]

Отмечается различное влияние повышенного давления на ускорение кинетики окисления циркониевых сплавов в зависимости от их химического состава. Так при температурах 750 и 850 °С наблюдается разница в поведении сплавов Zircaloy-4, Zry4-1%Nb и M5 (Zr-1%Nb) с увеличением давления (рисунок 1.37). Для сплавов, содержащих Nb, интенсивность окисления снижается, что предположительно объясняется присутствием меньшей доли тетрагональной фазы оксида циркония и более высокими сжимающими напряжениями в оксиде, по сравнению со сплавом Zircaloy-4.

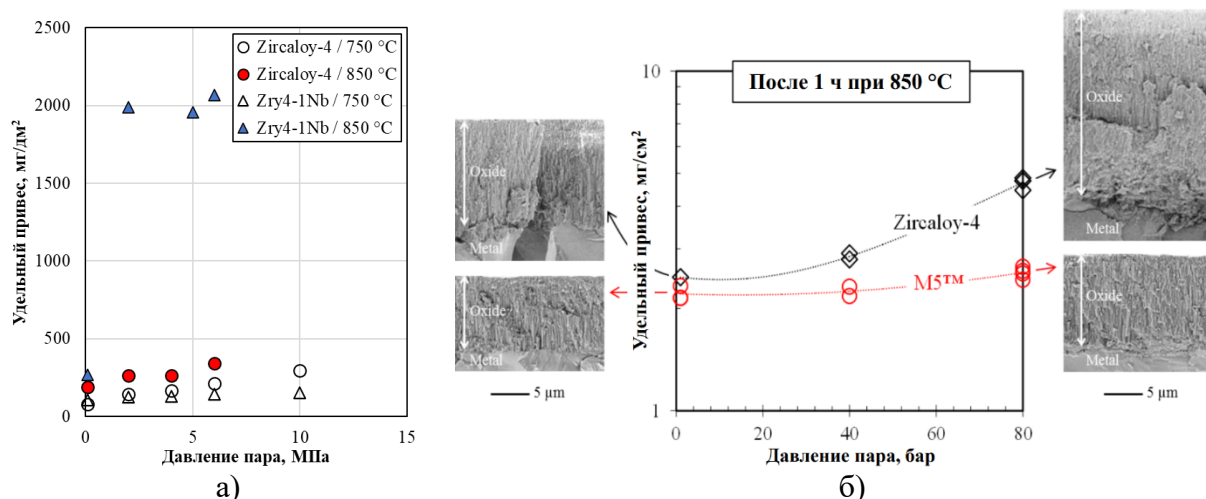


Рисунок 1.37 – Влияние давления водяного пара на привес сплавов Zr-1Nb и Zircaloy-4 при 750 и 850 °C после выдержки 30 мин (а) и сплавов Zircaloy-4 и M5 при 850 °C после выдержки 60 мин (б) [115, 117]

1.4 Результаты ранних исследований ВТО сплава Zr-1%Nb

Отечественные исследования, направленные на изучение поведения сплава Zr1Nb в условиях ВТО в среде водяного пара начались в начале 80-х годов [119, 120]. С начала 90-х годов экспериментальное изучение высокотемпературного окисления сплава Zr1Nb и механического поведения окисленных трубчатых образцов активно проводилось за рубежом в Германии, Чехии и Венгрии [115, 121, 122]. При этом данные по сплаву Zr1Nb сопоставлялись со сплавом Zircaloy-4, как наиболее изученным и основным оболочечным материалом для зарубежных АЭС. Результаты исследований показали, что кинетика высокотемпературного окисления в паре этих сплавов в целом похожа, однако при окислении сплава Zr1Nb на поверхности образцов образовывались многослойные оксидные пленки, с тенденцией к отслаиванию. Кроме того, было установлено различие в механических свойствах образцов после окисления. Характерной особенностью сплава Zircaloy-4 являлось постепенное монотонное снижение уровня пластичности при увеличении степени окисления оболочки, в то время как для сплава Zr1Nb было выявлено резкое снижение пластичности после достижения некоторой пороговой степени окисления. Было установлено, что порог охрупчивания окисленных образцов труб из сплава Zr1Nb наступает при степенях окисления около 6 % (рисунок 1.38).

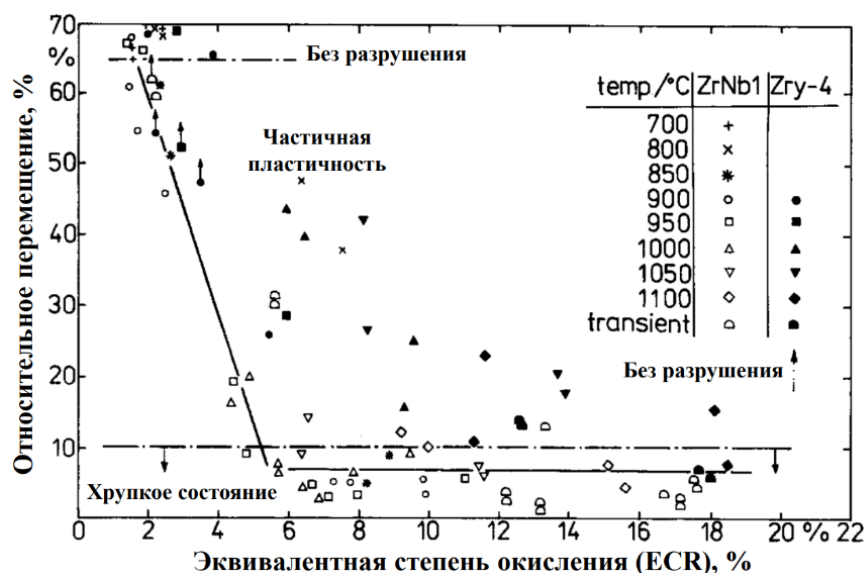


Рисунок 1.38 – Зависимость относительной деформации до разрушения при сжатии кольцевых образцов от степени окисления для сплавов Zr1Nb и Zircaloy-4 [121]

На тот период исследований обоснование такого поведения сплава Zr1Nb объяснялось двумя факторами:

1. Повышенное содержание кислорода в β -фазе из-за более широкого диапазона $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перехода (влияние Nb как β стабилизатора), что сказывается на увеличении микротвердости в центральной части оболочки;
2. Отсутствие формирования на поверхности плотных защитных оксидных пленок, препятствующих проникновению водорода вследствие реакции взаимодействия материала оболочки с перегретым паром, что дополнительно способствовало снижению пластичности после стадии охлаждения.

С появлением на рынке топлива зарубежного сплава M5 (Zr-1%Nb) в 1996 году, стали появляться работы французских специалистов, демонстрирующих отличающееся поведение отечественного сплава Zr1Nb в сравнении со сплавами Zircaloy-4 и M5 [39, 123].

Тем не менее, результаты российских исследований показывали отсутствие разрушения образцов из сплава Zr1Nb после высокотемпературного окисления и последующей операции прямой закалки (термошок), а также после испытаний таких образцов на ударную вязкость, которая в целом была сопоставима с данными для сплавов Zircaloy-4 и M5 с учетом двустороннего характера окисления образцов из сплава Zr1Nb [124] (рисунок 1.39).

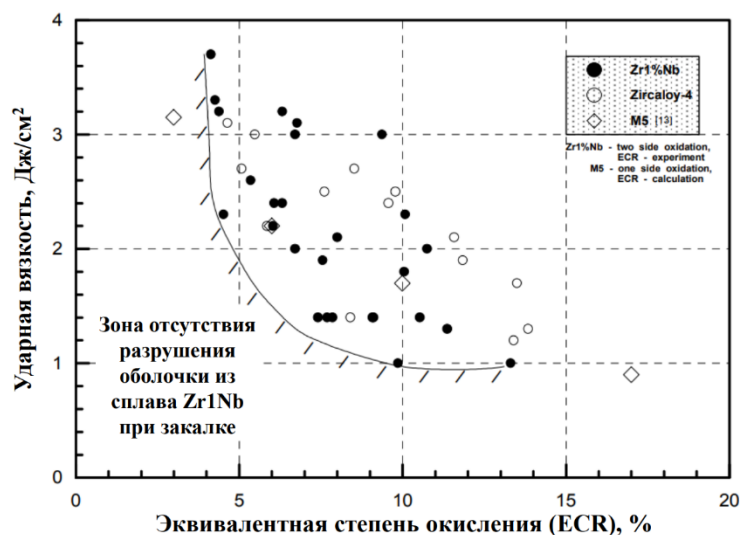


Рисунок 1.39 – Зависимость ударной вязкости образцов из сплавов Zr-1%Nb, Zircaloy-4 и M5 от степени их окисления в паре при температурах в интервале от 900 до 1200 °C (1300 °C) [124, 125]

Исследования венгерских специалистов [126] по изучению высокотемпературного окисления образцов сплавов Zr1Nb и Zircaloy-4 с различным исходным содержанием водорода до 700 ppm в потоке смеси кислорода и аргона, а также исходных образцов в потоке водяного пара подтвердили результаты работы [121]. Было показано, что наличие одинакового содержания водорода в исследованных материалах приводит практически к одинаковому уровню пластичности вне зависимости от состава сплава (рисунок 1.40).

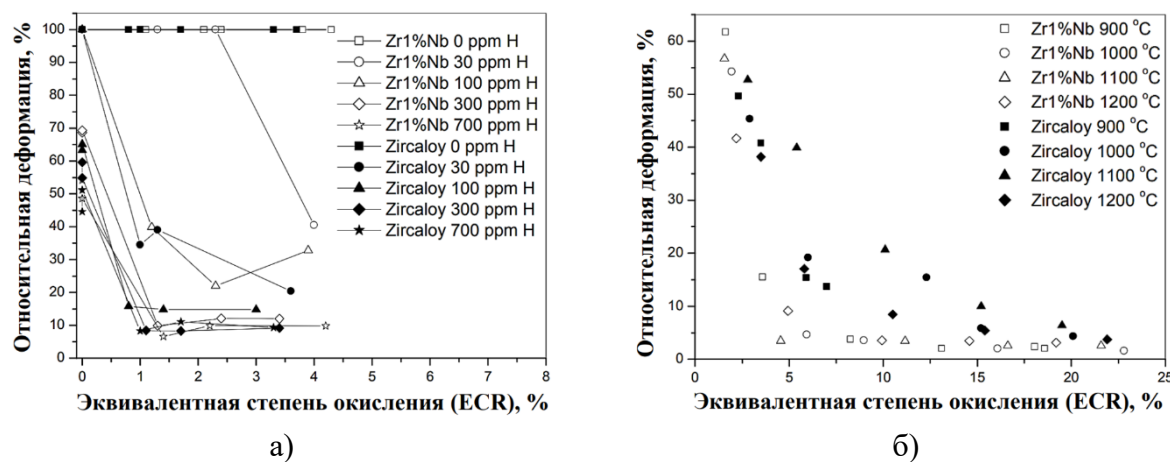


Рисунок 1.40 – Зависимости остаточной деформации от степени окисления образцов труб из сплавов Zr-1%Nb и Zircaloy-4 в предварительно наводороженном состоянии после окисления в смеси аргона и кислорода (а) и в исходном состоянии после окисления в потоке водяного пара (б)

Также проводились исследования сплавов Zircaloy-2, Zircaloy-4, ZIRLO, M5 и Zr1Nb в лаборатории ANL (США) [76] и испытания в НИЦ «Курчатовский институт» совместно с ГНЦ «НИИАР» [93].

Результаты проведенных исследований сплава Zr1Nb в условиях ВТО показали:

- нестабильность поведения сплава Zr1Nb на основе электролитического циркония;
- склонность сплава к раннему линейному окислению при температурах 1000-1100 °С;
- положительный эффект механической обработки поверхности;
- более стабильное поведение сплава Zr1Nb на основе циркониевой губки.

1.5 Методы изучения циркониевых материалов применительно к ВТО

Современные тенденции к повышению выгорания топлива и внедрению новых материалов для атомной энергетики диктуют необходимость проведения исследований, направленных на изучение их поведения в различных ситуациях, включая аварийные.

Так как точно смоделировать аварийную ситуацию весьма затруднительно, проводят моделирование разных событий, количество и качество исполнения которых может быть воспроизведено исходя из ресурсных возможностей исследователей. Изучение поведения циркониевых материалов в условиях высокотемпературного окисления подразумевает применение ряда методик, что связано с различными целями исследований. Эти цели могут варьироваться от простых задач, например, по определению влияния легирующего состава сплава на процесс высокотемпературного окисления оболочки твэла, до влияния переходных процессов на весь пучок твэлов в сборке, как в необлученном, так и в облученном состояниях.

В зависимости от задач проводимые исследования можно разделить на три основных вида:

1. Исследования отдельных факторов и определение свойств материала.
2. Испытания с умеренной интегральностью, в которых изучается влияние двух и более факторов.
3. Полностью интегральные испытания отдельных реальных или модельных твэлов или топливных сборок.

Исследования отдельных факторов и свойств материала

Исследования отдельных факторов и свойств обычно проводятся на небольших образцах с применением лабораторного оборудования. Цель исследований – получение

экспериментальных данных, необходимых для понимания и моделирования конкретных явлений, возникающих при аварийных ситуациях, которые впоследствии используются при разработке расчетных термомеханических кодов.

К исследованиям первого вида можно отнести изучение кинетики высокотемпературного окисления сплава, определение коэффициента диффузии кислорода в α -Zr и β -Zr, температур полиморфных превращений и влияния на них кислорода, водорода и легирующих элементов, микроструктурных и текстурных изменений, определение содержания кислорода и водорода после ВТО, изучение высокотемпературной ползучести, а также определение механических свойств.

Эксперименты по изучению кинетики высокотемпературного окисления проводят на специальных лабораторных установках горизонтального или вертикального исполнения, которые можно разделить на три типа [12]:

1. Установки с непрерывным взвешиванием образца в процессе испытания;
2. Установки без пароперегревателя;
3. Установки с пароперегревателем.

Основные характеристики используемых установок приведены в таблице 1.4. Зачастую установки позволяют проводить испытания в смеси газов и оборудованы системой закалки образцов в воду.

Таблица 1.4 - Основные характеристики установок для ВТО циркониевых образцов

Параметр	Установка		
	Тип 1	Тип 2	Тип 3
Температура испытания, °C	600-1200	600-1500	600-1200
Длина рабочей зоны, мм	80	60	60
Поток пара, мг/с	~30	~80	~20
Поток аргона, мл/с	-	~25	~25
Скорость нагрева до 1200 °C, с	<70	<70	<70
Скорость охлаждения, °C/с	1. ~ 20; 2. ~ 20 до 800°C + закалка; 3. прямая закалка.	1. ~ 20; 2. ~ 20 до 800°C + закалка; 3. прямая закалка.	~ 20
Измерение температуры образца	Косвенное по термопаре в печи	Косвенное + термопара рядом с образцом	Косвенное + термопара рядом с образцом
Тип используемой термопары	S-тип	A-1-тип	K-тип
Длина образца, мм	≤ 50	≤ 50	20
Взвешивание образца в процессе эксперимента	да	нет	нет

Применение установок первого типа с возможностью непрерывного взвешивания позволяет меньшим количеством экспериментов получать кинетику окисления материала

и четко выявлять изменения в скорости окисления (рисунок 1.41). Для изучения влияния различных факторов на охрупчивание материала преимущество имеют установки горизонтального исполнения, вследствие реализации быстрой замены образца после операции закалки и возможности размещения нескольких образцов на направляющей.

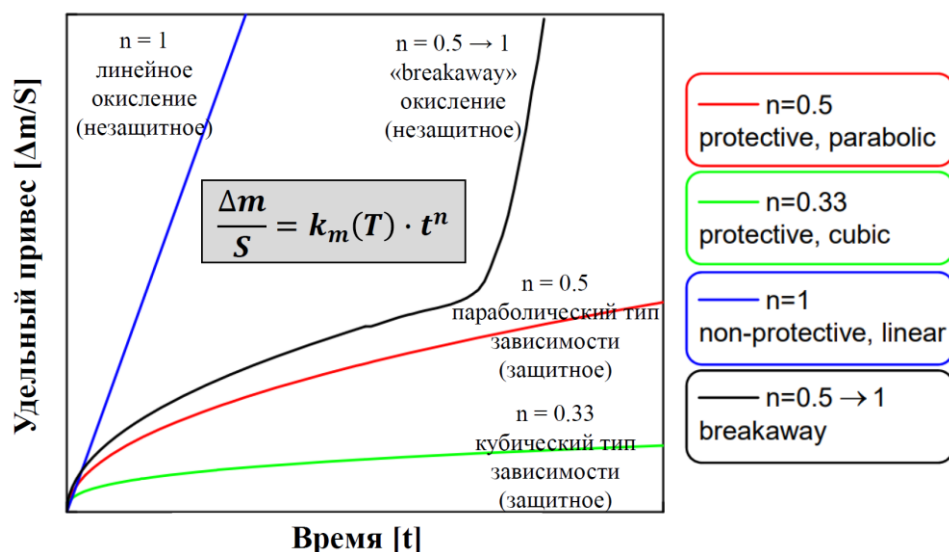


Рисунок 1.41 – Типы кинетических зависимостей высокотемпературного окисления в паре

После проведения испытаний ВТО образцы могут быть использованы для различных микроструктурных исследований и определения механических характеристик.

Микроструктурные исследования могут включать в себя определение толщины сформировавшихся диффузионных слоев, изучение особенностей формирования структуры, определение содержания и распределения кислорода и других легирующих элементов с применением таких методов как WDS (рентгеновская спектроскопия с дисперсией по длинам волн), EDS (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия), ЕМРА (электронно-зондовый микроанализ) и микрорентгеноспектральный анализ [76, 127-129] (рисунок 1.42).

Содержание поглощенного водорода в оболочке определяют методом высокотемпературной экстракции на приборах типа LECO. Для оценки характера распределения водорода по длине и сечению образца используется нейтронографический метод [130-132] (рисунок 1.43).

Также одним из основных видов испытаний являются различные механические испытания, которые позволяют определять влияние тех или иных факторов на охрупчивание оболочечных труб после экспериментов на ВТО. Используется целый ряд механических испытаний: испытания кольцевых образцов на диаметрально сжатие; испытания на растяжение кольцевых и трубчатых образцов со специально изготовленной

рабочей частью (выточка); испытания на трехточечный и четырехточечный изгиб, испытания на ударную вязкость (рисунок 1.44).

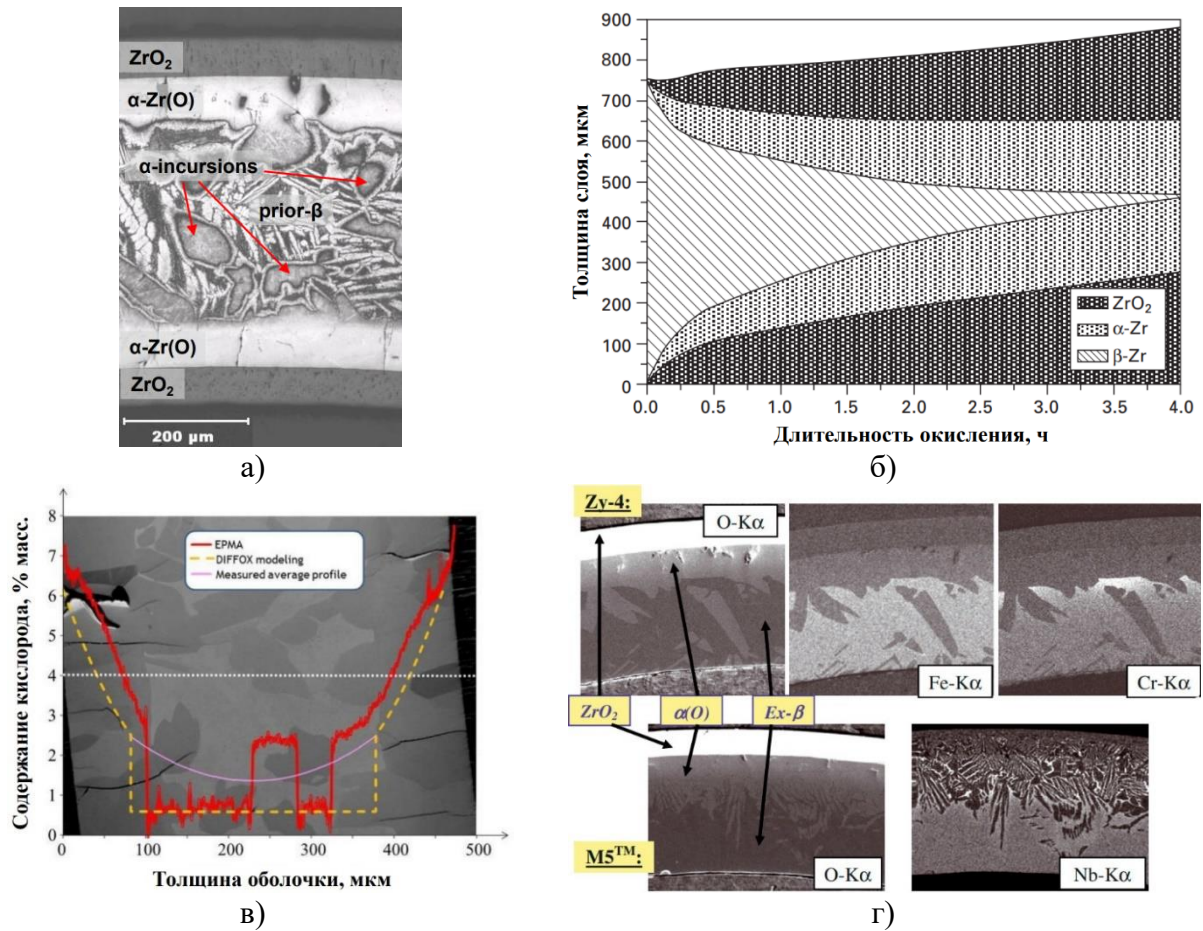


Рисунок 1.42 – Микроструктура оболочки из сплава Zircaloy-4 (а) и кинетика роста слоев ZrO_2 и $\alpha-Zr(O)$ в процессе окисления в паре при 1100 °C (б), профиль распределения кислорода (в) и рентгеновские карты распределения легирующих элементов по толщине стенки образцов (г)

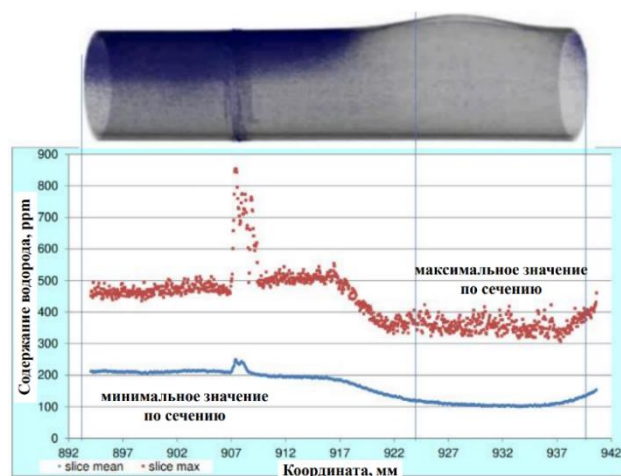


Рисунок 1.43 – Нейтронографическое изображение образца из сплава M5 после эксперимента QUENCH-L4 и расчетный профиль распределения максимального и среднего по сечению содержания водорода

Наиболее широкое распространение получили испытания на диаметрально сжатие кольцевых образцов из-за их небольших размеров (8-10 мм), простоты изготовления и размещения в испытательном оборудовании, а также вследствие широкого распространения универсальных разрывных машин (рисунок 1.44а). Цель проведения данных испытаний состоит в установлении предельного состояния оболочки, при котором достигается либо нулевая пластичность, либо пороговое значение, характеризующее «хрупко-вязкий» переход.

Испытания на растяжение кольцевых образцов с выточкой характеризуются лучшим распределением напряжений по толщине стенки образца по сравнению с испытаниями на диаметрально сжатие (рисунок 1.44б). Тем не менее, метод чувствителен к используемой оснастке и её трению с внутренней поверхностью образца, что затрудняет использование метода в условиях горячих камер и при повышенных температурах в случае использования специальных смазок. В целом, исследования [93] показали идентичность результатов, полученных данными методами.

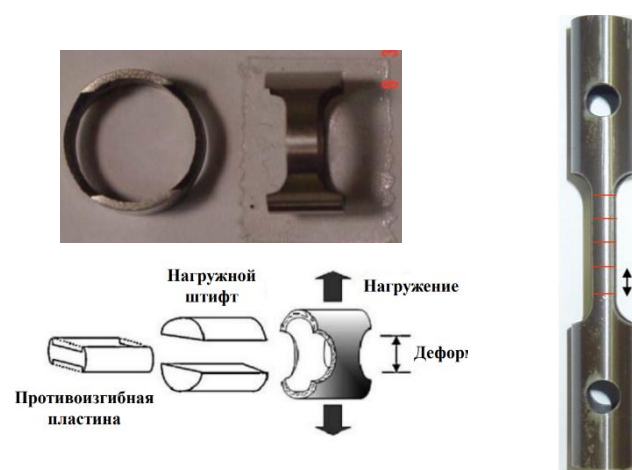
Испытания на растяжение трубчатых образцов с выточкой также являются простыми в применении (рисунок 1.44б). Однако в таких испытаниях реализуется только осевое нагружение, не соответствующее нагрузкам, которые могут возникать в оболочках в процессе аварии с потерей теплоносителя.

Испытания на трехточечный и четырехточечный изгиб имитируют более реалистичную ситуацию нагружения оболочки характерную для аварийных ситуаций (рисунок 1.44в, г). Испытания на четырехточечный изгиб позволяют проводить испытания экспериментальных твэлов с топливом и оценкой состояния наиболее деформированной области вздутия. Основным недостатком данных методов является их затратность, так как для каждого испытания требуется большой объем материала.

Испытания на ударную вязкость проводят для оценки влияния деформаций, которые могут возникнуть от ударного воздействия со стороны другого твэла или при последующих манипуляциях с твэлами после аварии (рисунок 1.44д). Исследования [13, 88] показали сопоставимость результатов испытаний на ударную вязкость и на трехточечный изгиб.



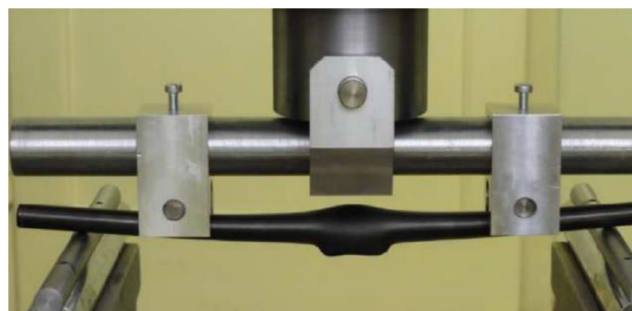
а)



б)

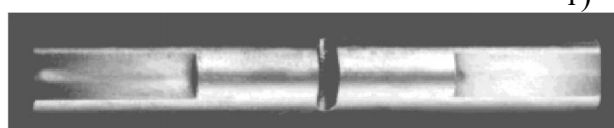


в)



Hozer 2016_0021.pdf

г)



Длина образца 55 мм
Надрез: радиус 1 мм; глубина 8 мм

д)

Рисунок 1.44 – Изображения образцов для испытаний на диаметрально сжатие (а), растяжение (б), трехточечный и четырехточечный изгиб (в, г) и на ударную вязкость (г)

Для определенных задач, таких как, изучение формирования структуры, исследование высокотемпературной ползучести, определение температуры полиморфных превращений, могут применяться вакуумные или муфельные печи, или другие методы (например, дифференциальная сканирующая калориметрия) (рисунок 1.45).

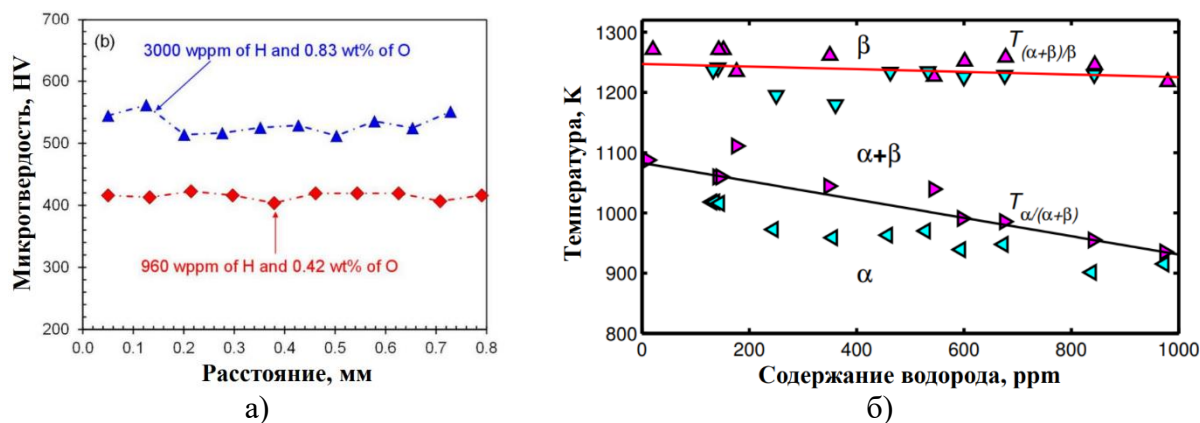


Рисунок 1.45 – Влияние содержания кислорода и водорода на уровень микротвердости в сплаве Zircaloy-4 после гомогенизационного отжига в вакууме при 1200 °С - 4 ч (а) и влияние содержания водорода на температуры фазовых превращений (б) [64, 133]

Испытания с умеренной интегральностью

Примером таких испытаний являются эксперименты по высокотемпературному окислению образцов оболочечных труб, которые включают в себя фазы охлаждения и закалки в воду. Образцы оболочек могут использоваться в различных состояниях: исходные, предварительно окисленные и наводороженные. Кроме того, могут использоваться рефабрикованные твэлы после облучения с последующим проведением экспериментов на образцах в горячих камерах [76, 82, 93, 99].

Так же проводятся эксперименты по высокотемпературному окислению в паре имитаторов твэлов короткой длины (200-1000 мм), изготовленных из оболочечных труб и топливных таблеток из UO_2 или имитаторов топлива (Al_2O_3). В процессе испытания на стадии нагрева происходит раздутие с возможной разгерметизацией оболочки, далее происходит изотермическое окисление при заданной температуре в течение заданного времени с последующей операцией закалки в воду (рисунок 1.46).

После проведения испытания проводятся пост-тестовые исследования направленные на установление влияния заданных факторов на сохранение целостности оболочки и оценку степени её деформирования, а также на поведение топлива в аварийных условиях.

Полностью интегральные эксперименты

Целью таких испытаний является определение характера деформирования и параметров разгерметизации твэлов, поведения топлива и циркониевых оболочек в условиях окисления и их взаимодействия в составе экспериментальной сборки, а также определение степени блокировки проходного сечения на стадии залива в условиях максимально приближенных к аварийным ситуациям. Результаты испытаний

используются для подтверждения или уточнения основных представлений о поведении твэлов в условиях аварии, полученных на основании анализа экспериментов первых двух типов испытаний на образцах или имитаторах твэлов. Делается это для изучения поведения высоко выгоревшего топлива ($55\text{--}60 \text{ МВт}\cdot\text{сут/кг U}$), а также получения различных данных, необходимых для уточнения и верификации расчетных кодов, используемых для обоснования безопасности применяемого топлива.

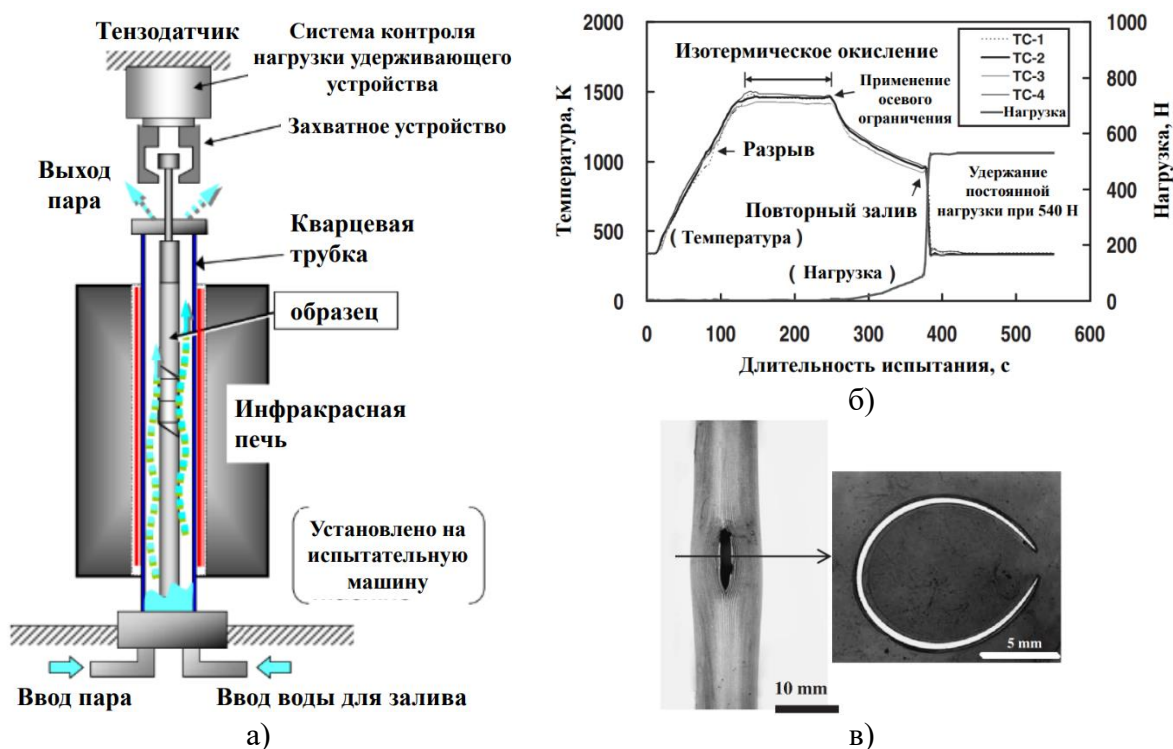


Рисунок 1.46 – Схема экспериментальной установки (а), сценарий проведения испытаний образца твэла на раздутие в условиях окисления в потоке водяного пара (б), внешний вид и микроструктура образца в поперечном сечении после испытания (в) [134]

Так же, как и для полу-интегральных экспериментов образцы твэлов после испытаний подвергаются пост-тестовым исследованиям, которые могут включать как неразрушающие методы - визуальный осмотр, профилометрия, вихретоковый и ультразвуковой контроль, нейтронную радио- и топографию, так и разрушающие - различные механические испытания, металлографические исследования с применением оптических и электронных микроскопов, определение содержания водорода и кислорода в металле, определение состава газа в герметичных твэлах, рентгенография и метод дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD).

1.6 Выводы по главе 1

1. Рассмотрены процессы, протекающие в циркониевых сплавах при взаимодействии с высокотемпературным паром. Показано, что в результате ВТО с последующей закалкой тонкостенные трубы из циркониевых сплавов претерпевают фазовые изменения и охрупчивание, связанные с насыщением материала кислородом и водородом.

2. Проанализировано влияние на ВТО внутренних и внешних факторов, к которым соответственно относятся характеристики циркониевого материала (легирующий и примесный состав, содержание водорода, состояние поверхности) и условия (облучение, температура, окислительная среда), в которых этот материал находится. Поведение в условиях ВТО облученных и необлученных образцов одинаковое, что объясняется аннигиляцией радиационных дефектов при высокотемпературном нагреве.

3. Исследования сплава Zr-1%Nb на основе электролитического циркония, проведенные к началу настоящей работы, демонстрируют его нестабильное поведение в условиях ВТО, склонность к раннему линейному окислению и существенное отличие от поведения сплавов аналогичного состава (Zr-1%Nb и М5) и других сплавов, изготавливаемых на основе губчатого циркония. Причина такого различия не была установлена.

4. Рассмотрены методы испытаний и исследований циркониевых материалов, применительно к условиям ВТО в среде водяного пара. Для оценки поведения труб из сплавов циркония достаточно использовать вне реакторные испытания на кинетику ВТО с последующими механическими испытаниями на диаметрально сжатие, определением поглощённого водорода и микроструктурными исследованиями окисленных образцов.

5. Для испытаний на кинетику ВТО в среде водяного пара образцов труб из сплавов циркония различного легирующего и шихтового состава наиболее оптимальным вариантом является методика с использованием лабораторной установки вертикального типа с возможностью непрерывного взвешивания образца в процессе испытания. Для изучения охрупчивания сплава в условиях ВТО оптимальным является применение установки горизонтального типа, что позволяет размещать нескольких образцов в зоне окисления и осуществлять их быструю замену после операции охлаждения (закалки).

6. По результатам анализа информации, приведенной в данной главе, сформулированы цель и задачи настоящей диссертационной работы, касающиеся изучения высокотемпературного окисления и охрупчивания в среде водяного пара тонкостенных труб из сплава Zr-1%Nb с определением ключевых факторов его раннего линейного окисления.

Глава 2. Материалы и методы исследований

2.1 Исследуемые материалы и их характеристики

В качестве материала исследования использовались образцы тонкостенных труб с внешним диаметром 9,1 и 9,5 мм и толщиной стенки 0,58 и 0,68 мм из сплава Zr1Nb различных модификаций по шихтовому и легирующему составу и разновидности применяемого циркония, а также из сплава Zircaloy-4 зарубежного производства. При изготовлении труб из сплава Zr1Nb в качестве шихтовой основы использовался электролитический, иодидный и губчатый цирконий в различных комбинациях и процентных содержаниях. Перечень исследованных и использованных для сравнения материалов приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Перечень исследованных и использованных для сопоставления материалов

№	Обозначение сплава	Массовая доля основных элементов в составе сплава, %					Состав шихты, %	Обработка наружной поверхности
		Nb	Fe	O	Sn	Cr		
1	Zr1Nb	0,9-1,1	<0,05-0,14	<0,099-0,11	-	-	(45÷55) Э + (30÷45) И + (12÷15) Об	травление
2	Zr1Nb(Г)	0,9-1,1	<0,05-0,14	<0,099-0,11	-	-	(70/100) Г + (0/17) И + (0/13) Об	травление
3	Zr1Nb-Э	0,9-1,1	<0,05	<0,099	-	-	100 Э	травление
4	Zr1Nb-И	0,9-1,1	<0,05	<0,099	-	-	100 И	травление
5	Zr1Nb-Г	0,9-1,1	<0,05	<0,099	-	-	100 Г	травление
6	Zr1Nb(WCh)	0,9-1,1	0,04-0,07	0,07-0,099	-	-	100 Г	шлифовка
7	Zr1Nb(онт)	0,9-1,1	0,04-0,07	0,07-0,099	-	-	100 Г	шлифовка
8	Zr1Nb(М)	0,9-1,1	0,075-0,135	0,10-0,14	-	-	100 Г	шлифовка
9	Zircaloy-4	-	0,18-0,24	0,09-0,16	1,20-1,70	0,07-0,13	100 Г	шлифовка
10	M5	0,08-1,20	0,015-0,06	0,09-0,18	-	-	100 Г	шлифовка
11	ZIRLO	0,09-1,10	0,09-0,11	0,10-0,16	0,90-0,10	-	100 Г	шлифовка

Э - электролитический Zr; И-иодидный Zr; Г-губчатый Zr; Об. – обороты производства.

Наружная поверхность труб имела либо травленую поверхность с $Ra=(0,4\div0,6)$ мкм, либо шлифованную с $Ra=(0,2-0,5)$ мкм. Внутренняя поверхность всех труб из сплава Zr1Nb была травленой в реактиве, содержащем HF.

Микроструктура исследованных труб из сплава Zr1Nb независимо от шихтовой основы сплава характеризовалась средним размером зерна 3-4 мкм и средним размером выделений частиц второй фазы (β -Nb) 45-50 нм. В структуре труб из сплава Zr1Nb с содержанием Fe более 0,03 % масс. зафиксировано присутствие частиц фазы Лавеса состава $Zr(Nb,Fe)_2$ размером до 120 нм.

2.2 Определение химического состава

Химический состав сплава Zr1Nb различных модификаций по шихтовому и легирующему составу и разновидности применяемого циркония определялся на слитках, а также на изготовленных из них трубах. Перечень используемых методов определения содержания химических элементов представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Перечень используемых методов определения содержания химических в исследованных материалах из сплавов Zr1Nb различных модификаций по шихтовому и легирующему составу

Место проведения химического анализа	Метод определения	Определяемые химические элементы	Относительная погрешность содержания элемента (P=0,95) элемента, %
АО ЧМЗ	Фотоэлектрический (ДФС-36/1)	Al, B, Be, Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Si, Sn, Ti	Не более 0,25
	Рентгенофлуоресцентная спектрометрия	Hf, Nb	Не более 0,2
	Метод инфракрасной абсорбции (LECO C-600)	C	Не более 0,26
	Кулонометрия	C	0,16-0,42
	Нейтронная активация	O	0,19-0,29
	Спектроскопический	N	Не более 0,29
	Фотоэлектрический	F	0,20-0,41
	Ионохроматографический	F	Не более 0,44
АО «ВНИИНМ»	Дуговой спектрально-эмиссионной метод фракционной дистилляции (анализатор МАЭС)	Nb, Fe, Cu, Ni, Mn, Cu, Pb, Al, Cr, B, Ca, Mo, Sn, Mg	0,15-0,20
	Лазерный масс-спектрометрический метод на серийном приборе ЭМАЛ-2	C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Nb	Не более 0,25
АО «Гиредмет» (ИАСЦ)	Искровая масс-спектрометрия на масс-спектрометре с двойной фокусировкой JMS-01-BM2	B, F, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Mo, Hf, W и др.	0,15-0,30

На момент проведения исследований используемые методики определения, кроме лазерного масс-спектрометрического анализа, были метрологически аттестованы.

2.3 Изготовление трубчатых образцов для испытаний

Нарезка готовой трубы или патрубка на образцы длиной от 10 до 145 мм осуществлялась на отрезных станках Minitom или Accutom-5 фирмы Struers с использованием отрезных дисков с абразивным или алмазным напылением по установленным параметрам резки (таблица 2.3). Резка образцов проводилась с использованием водяного охлаждения. После разрезки на каждом образце проводилась обработка торцев с целью удаления неровностей в виде заусенцев с последующей промывкой водой внутренней поверхности с целью удаления загрязнений от предыдущих операций.

Таблица 2.3 – Параметры резки трубчатых образцов в различных состояниях на отрезных станках Minitom и Accutom-5

Отрезной станок	Состояние образца	Используемый диск	Скорость вращения диска, об/мин	Скорость подачи образца, мм/с
Minitom	исходное	Алмазный либо абразивный	200 – 250	–
	наводороженное	Алмазный	200 – 250	–
Accutom-5	исходное	Алмазный либо абразивный	1000 – 2000	0,05 – 0,06
	наводороженное	Алмазный	1000 – 2000	0,05 – 0,06
	после ВТО	Алмазный	2000 – 3000	0,03 – 0,04

Далее проводилось измерение геометрических размеров образцов с использованием поверенных штангенциркуля Vogel с ценой деления 0,01 мм, микрометра MITUTOYO с ценой деления 0,001 мм и толщиномера MITUTOYO с ценой деления 0,001 мм. Измерения проводили минимально в двух местах, расположенных перпендикулярно друг другу с записью результата в электронном виде в соответствующую таблицу в ПК. На основании полученных результатов вычислялась площадь поверхности образца, которая используется для оценки удельного коррозионного привеса.

Для идентификации образцов после высокотемпературного испытания каждый изготовленный образец помещался в отдельный пакет с индивидуальным номером образца, указанием сплава, номера плавки или партии. Опционально осуществлялась маркировка образцов на лазерной системе маркировки и гравировки металлов МиниМаркер-2.

Далее перед проведением испытаний подготовленные образцы подвергались многостадийной очистке поверхности от загрязнений различного происхождения согласно следующей последовательной процедуре:

1. Промывка образца в проточной холодной воде;
2. Промывка образца в этиловом спирте;
3. Кипячение образца в дистиллированной воде в течение не менее 20 минут;
4. Сушка образца в сушильном шкафу или лабораторной печи при $(120 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение не менее 30 минут;
5. Охлаждение образца в замкнутом воздушном пространстве в течение не менее 10 минут;
6. Промывка образца в этиловом спирте (непосредственно перед испытанием на ВТО).

Все вышеописанные операции и последующие манипуляции с подготовленным образцом проводились в чистых тканевых или резиновых перчатках с использованием пинцета с чистыми удерживающими поверхностями.

2.4 Наводороживание трубчатых образцов

Изготовление наводороженных трубчатых образцов представляло из себя последовательный процесс насыщения водородом до содержаний от 60 до 800 ppm патрубков длиной 40 ± 1 мм и 145 ± 1 мм с дальнейшим изготовлением образцов высотой $32,0 \pm 0,5$ мм и $10,0 \pm 0,5$ мм для проведения испытаний на высокотемпературное окисление и кольцевых образцов высотой $2,0 \pm 0,5$ мм для определения содержания поглощенного водорода.

Наводороживание образцов труб проводилось в АО «ВНИИНМ» на двух экспериментальных установках №1 и №2 методом газозатопочного насыщения.

Установка №1 позволяет проводить наводороживание коротких образцов длиной до 50 мм (рисунок 2.1). Установка состоит из двух трубчатых печей с рабочим диапазоном температур $20 - 600^\circ\text{C}$ и $20 - 1100^\circ\text{C}$, используемых для нагрева источника водорода и реакционной кварцевой ампулы, соответственно; форвакуумного насоса, обеспечивающего остаточное давление газа (атмосферы) в системе не выше $2 \cdot 10^{-3}$ атм; транспортной системы из газонепроницаемого молибденового стекла, соединяющей узлы установки; термопарного вакуумметра; датчиков давления PfeifferVacuum CCR363 и PfeifferVacuum CCR261 (с рабочими диапазонами по давлению от $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па до 1333 Па и от 13,3 Па до 133322 Па, соответственно), а так же контроллера, позволяющего осуществлять в режиме реального времени сбор в цифровом виде и контроль параметров наводороживания (объема системы, показаний вакуумметра, температуры, давления газа и массовой доли водорода в системе) [135].

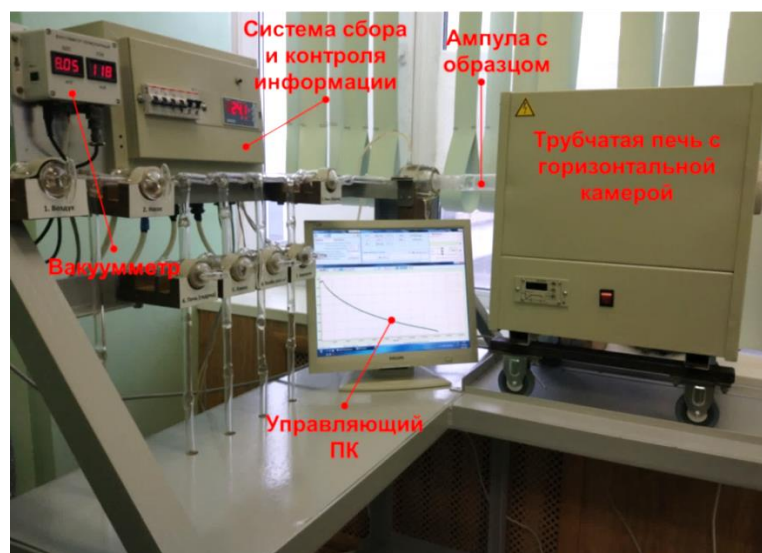


Рисунок 2.1 – Внешний вид установки наводороживания №1

Перед процедурой наводороживания на одном из торцев каждого образца при помощи резца наносилась контрольная насечка. Далее образец зачищался абразивной шкуркой зернистостью 500 мкм для удаления исходной пассивирующей оксидной пленки, промывался в этиловом спирте и взвешивался на аналитических весах Shimadzu AUW320 с точностью до $\pm 0,0001$ г. Далее выполнялась загрузка образца в реакционную ампулу, таким образом, чтобы насечка на торце образца располагалась по направлению к правой закрытой стенки трубчатой печи. После чего при помощи форвакуумного насоса производилась откачка атмосферы из системы до достижения остаточного давления не менее $2 \cdot 10^{-3}$ атм. путем нагрева гидрида циркония в печи сопротивления в систему напускалось заранее рассчитанного количество водорода. Количество водорода (% Н) рассчитывалось исходя из давления водорода в системе, массы образца и задействованного объема системы:

$$\%H = \frac{P \cdot V \cdot \mu \cdot 1000000}{m_{\text{обр}} \cdot R \cdot T}, \quad (2.1)$$

где % Н – доля водорода в системе, по отношению к массе образца, ppm;

$m_{\text{обр}}$ – масса образца, г;

V – общий объем вакуумной системы, м^3 ;

P – разница между исходным после вакуумирования и текущим давлением в системе, Па;

T – температура в системе, К;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

μ – молярная масса газообразного водорода, г/моль.

Исходная масса образца является условно постоянной величиной, определяемой при взвешивании. Объем вакуумной системы также фиксированный и составляет $0,001074 \text{ м}^3$ при отключенной от системы резервной емкости и $0,004994 \text{ м}^3$ при задействовании резервной емкости. Молярная масса газообразного водорода постоянная величина, составляющая – 2 г/моль . Универсальная газовая постоянная – $8,3144598 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$. Переменными в процессе эксперимента являются два параметра – давление газообразного водорода и температура в реакционной ампуле с образцом [135].

Газообразный водород выделялся при нагреве ампулы с гидридом циркония до температуры $(400 - 450) ^\circ\text{C}$. После напуска необходимого количества водорода в систему, испытываемый образец нагревался до температуры наводороживания $(450 - 500) ^\circ\text{C}$ и выдерживался в среде газообразного водорода. Относительное количество водорода, находящегося в системе в текущий момент, определялось давлением газа в системе, контролируемом датчиками давления. На рисунке 2.2 представлена временная зависимость изменения давления и концентрации водорода в системе, рассчитанная по формуле (2.1), после нагрева ампулы с гидридом циркония. После достижения заданного содержания водорода, нагрев гидрида прекращался, а ампула с гидридом циркония отсекалась от системы.

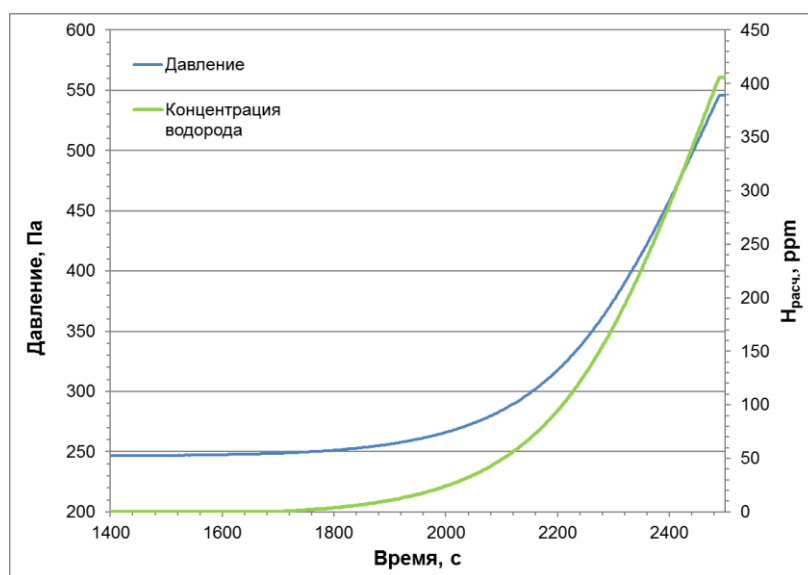


Рисунок 2.2 – Типичная кинетика напуска водорода в систему

После напуска в систему необходимого количества водорода испытываемый образец нагревался до температуры наводороживания. При достижении температуры $450\text{--}500 ^\circ\text{C}$ и в зависимости от заданного давления начинался процесс поглощения водорода образцом, что сопровождалось падением давления газа в системе (рисунок 2.3а). После достижения заданной концентрации водорода производилось отключение нагрева печи,

что приводило к расхолаживанию образца и прекращению поглощения водорода образцом. На рисунке 2.3 приведено типичное графическое отображение изменения контролируемых параметров в процессе наводороживания циркониевого образца.

Установка наводороживания №2 по принципу работы подобна установке №1. Установка №2 оснащена трехзонной печью с возможностью обеспечения равномерного насыщения водородом длинномерных образцов (до 500 мм). Принципиальная схема установки приведена на рисунке 2.4. Насыщение образцов длиной 145 ± 1 мм проводилось при температуре 520 ± 10 °С и начальном вакууме $7,5 \times 10^{-5}$ мм.рт.ст. Содержание поглощаемого водорода отслеживалось по падению давления в рабочей зоне установки.

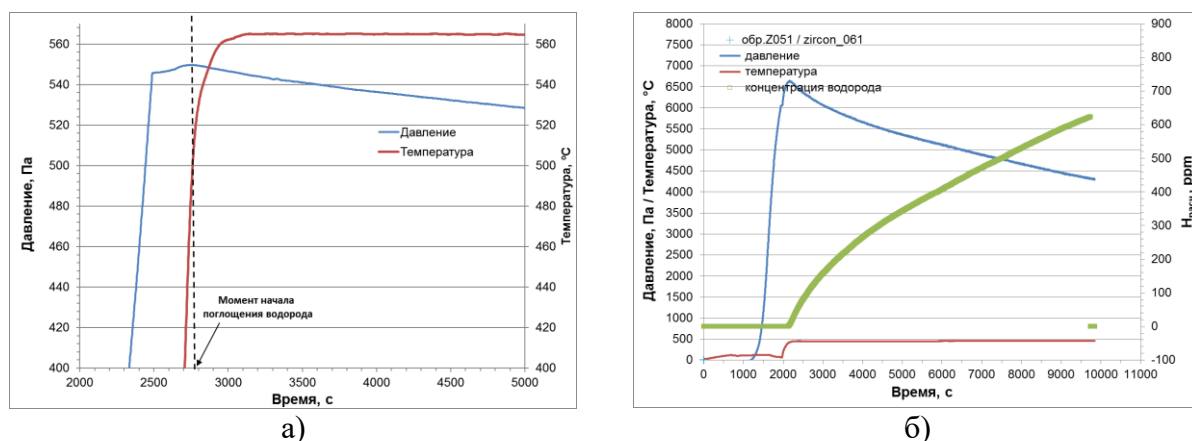
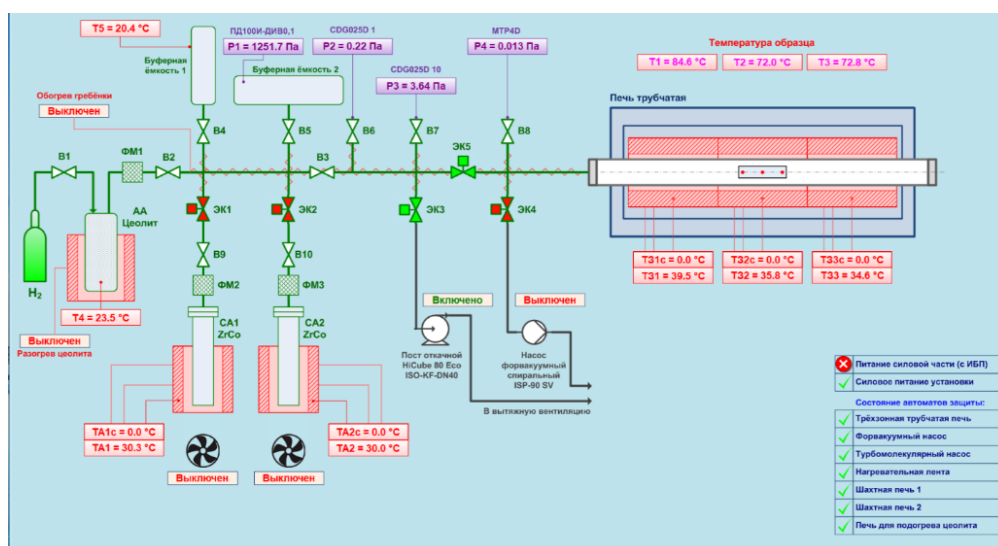


Рисунок 2.3 – Типичная кинетика изменения температуры образца и давления газа в системе вблизи временного отрезка начала поглощения водорода образцом (а) и кинетика изменения параметров испытания в процессе наводороживания (б)



АА – адсорбционный аппарат, СА – сорбционный аппарат, В – сильфонный вентиль, ЭК – электромагнитный вакуумный клапан, Р – датчик давления, Т – датчик температуры

Рисунок 2.4 – Принципиальная схема новой установки наводороживания №2

После процедуры наводороживания во всех образцах проводился контроль содержания водорода по привесу массы до и после наводороживания при помощи лабораторных аналитических весов Shimadzu AUW320 с точностью $\pm 0,0001$ г. Отклонение от заданной концентрации водорода в образцах не превышало 30 % (рисунок 2.5).

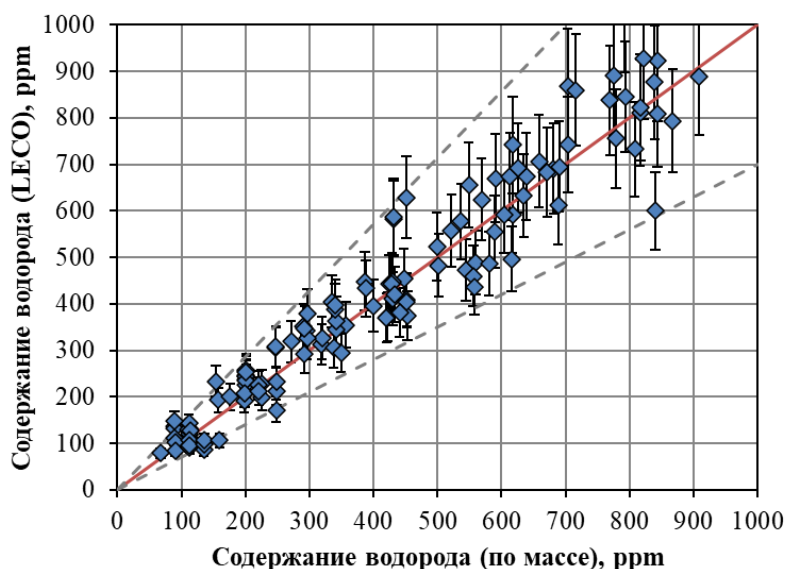


Рисунок 2.5 – Сопоставление расчетного (по привесу массы) и измеренного на анализаторе LECO содержания водорода в предварительно наводороженных образцах

Далее с использованием прецизионного отрезного станка Struers Accutom-5 с применением диска с алмазным напылением проводилась порезка наводороженных патрубков на образцы для высокотемпературных испытаний и определения содержания водорода согласно схеме, представленной на рисунке 2.6. Поверхности реза наводороженных образцов подвергались механической обработке для удаления заусенцев.

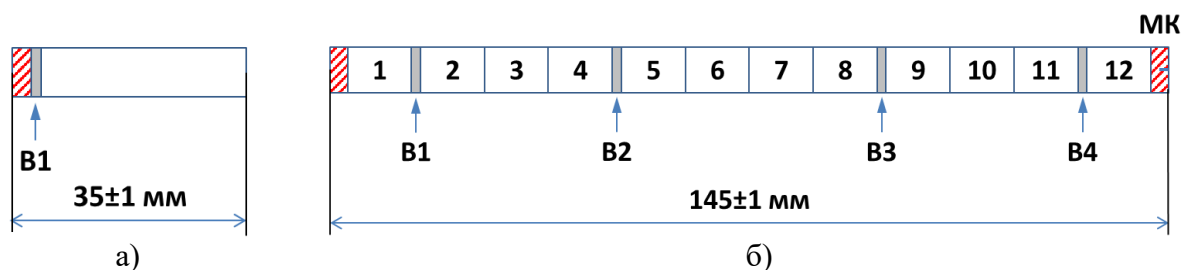


Рисунок 2.6 – Схема разрезки наводороженных патрубков длиной 35 ± 1 (а) мм и 145 ± 1 мм (б) на образцы высотой 10 ± 1 мм (№№1-12) и $2,0\pm 0,5$ мм (B1-B4) для испытаний на высокотемпературное окисление и определения содержания поглощенного водорода

2.5 Высокотемпературные испытания в среде водяного пара

Высокотемпературные коррозионные испытания образцов труб из циркониевых сплавов в исходном состоянии и предварительно наводороженном состоянии при температурах в диапазоне от 800 до 1200 °С, выполнялись в потоке 100 % водяного пара на установках У127 (ОАО «ВТИ») и ЛОКА345 (АО «ВНИИНМ») в соответствии с процедурой [136] и методикой МВИс345.000.020 – 2022 «Методика проведения испытаний на высокотемпературное окисление в потоке водяного пара образцов из циркониевых сплавов» (свидетельство об аттестации № 01.00044/4555-2022). Основная часть высокотемпературных испытаний на начальном этапе данной работы выполнена на установке У127. Длина образцов для высокотемпературных испытаний составляла $32,0 \pm 0,5$ мм или $10,0 \pm 0,5$ мм. Перед проведением высокотемпературных испытаний все образцы труб подвергались многостадийной очистке согласно процедуре, описанной в п.2.3.

Особенность экспериментальной установки У127 заключалась в обеспечении записи веса образца с частотой 1 Гц в ходе эксперимента. Принципиальная схема установки У127 представлена на рисунке 2.7а.

Экспериментальный участок установки находится внутри кварцевой трубки с наружным диаметром 25 мм и толщиной стенки 1,5-2,0 мм и расположен в зоне, где температура имеет максимальное значение, постоянное по высоте печи. Температура пара внутри экспериментального участка измеряется с помощью термопары платинородий - платина (тип ТПП), горячий спай которой находится вблизи внутренней стенки кварцевой трубки на высоте 5-10 мм выше верхнего края испытуемого образца. Холодный спай термопары помещен в лед.

Для проведения испытаний образец надевался на платиновую подвеску, которая обеспечивала вертикальную стабилизацию образца и свободный доступ водяного пара к его внутренней поверхности. При проведении экспериментов подвеска с образцом при помощи платиновой проволоки закреплялась на промежуточной подвеске с защитным диском, соединенной с электронными весами Mettler Toled AS до $\pm 0,0001$ г. Внешний вид трубчатого образца, закрепленного на платиновой подвеске, представлен на рисунке 2.7б.

Принципиальная схема установки ЛОКА345 представлена на рисунке 2.8. Особенностью установки ЛОКА345 является автоматический контроль перемещения образца, размещенного на термопаре платинородий - платина (тип ТПП), которая, в свою очередь, размещена на подвижной моторизированной каретке. Перемещение каретки осуществлялось в автоматическом режиме с помощью специализированного

программного комплекса ZircOx. Таким образом достигалось повторяемость сценария эксперимента.

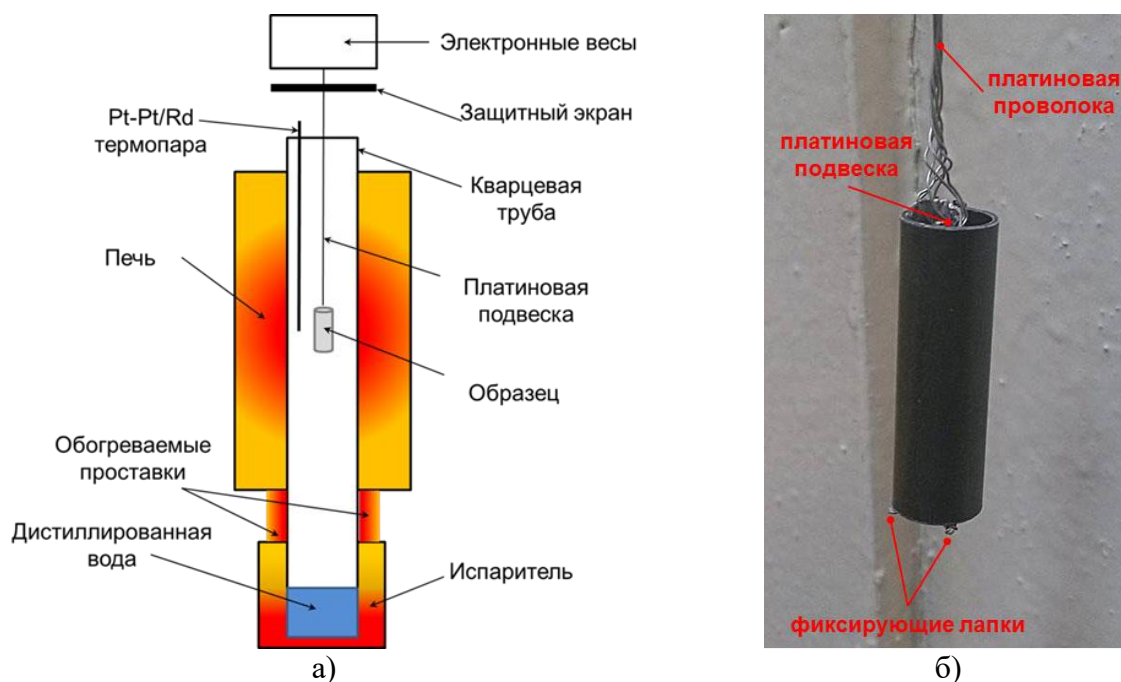


Рисунок 2.7 – Принципиальная схема установки У127 (а) и внешний вид образца надетого на платиновую подвеску (б)

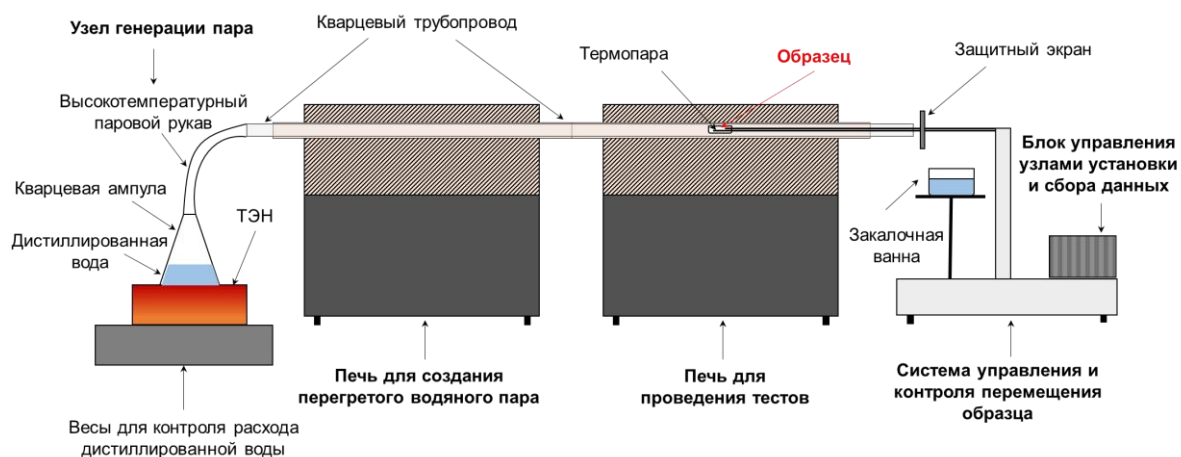


Рисунок 2.8 – Принципиальные схемы установки ЛОКА345 для проведения испытаний на высокотемпературное окисление образцов труб

В экспериментах процесс окисления носил двухсторонний характер – взаимодействию с перегретым паром подвергалась как наружная, так и внутренняя поверхности трубчатого образца. Скорость потока пара при испытаниях на установках У127 и ЛОКА345 составляли от 1,5 до 5,5 мг/см²/с и от 3,8 до 4,0 мг/см²/с, соответственно.

В общем виде сценарий проведения экспериментов заключался в следующем:

- 1) нагрев рабочей зоны печи до заданной температуры;

- 2) выдержка в течение 300 с в среде водяного пара при $T = (300 \div 350) \text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 2) быстрое перемещение образца в рабочую зону с длительностью нагрева до температуры испытания не более 150 с;
- 3) выдержка с заданным временем после достижения требуемой температуры;
- 4) охлаждение образца в потоке пара до $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью не менее $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ (при $T_{\text{исп}} > 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$);
- 5) закалка образца в воду (опционально).

По окончании эксперимента образцы после остывания взвешивались на аналитических весах для определения удельного привеса. На основании полученных значений удельного привеса определялась эквивалентная степень окисления ECR и расчетная степень окисления ECR-CP согласно формулам (2.2) и (2.3) [76, 136]:

$$ECR = 1,4879 \cdot \frac{\Delta M}{S}, \% \quad (2.2)$$

где ΔM – привес массы образца после окисления, мг;

S – исходная площадь поверхности образца, см^2 .

$$ECR - CP = N \cdot A \cdot 602 \cdot e^{\left(-\frac{10500}{T}\right)} \cdot t^{0.5}, \% \quad (2.3)$$

где N – коэффициент, зависящий от типа окисления:

$N = 2$ – для двустороннего окисления;

A – коэффициент, зависящий от геометрии образца трубы, $\% \cdot \text{см}^2 \cdot \text{мг}^{-1}$;

$A = 0,75$ – для образцов труб с геометрией $\varnothing 9,1 \times 7,73 \text{ мм}$;

$A = 0,64$ – для образцов труб с геометрией $\varnothing 9,5 \times 8,33 \text{ мм}$;

T – температура окисления, К;

t – длительность окисления, с.

После операции взвешивания образцы помещались в индивидуальный полиэтиленовый пакет и направлялись на фотографирование наружной поверхности для оценки состояния оксидной пленки и далее на разрезку для проведения дальнейших механических испытаний на диаметрально сжатие и микроструктурных исследований.

Разрезка образцов после ВТО осуществлялась на прецизионном отрезном станке Struers Accutom-5 с использованием специальной струбины с V-образной канавкой перпендикулярно к плоскости реза, как показано на рисунке 2.9.

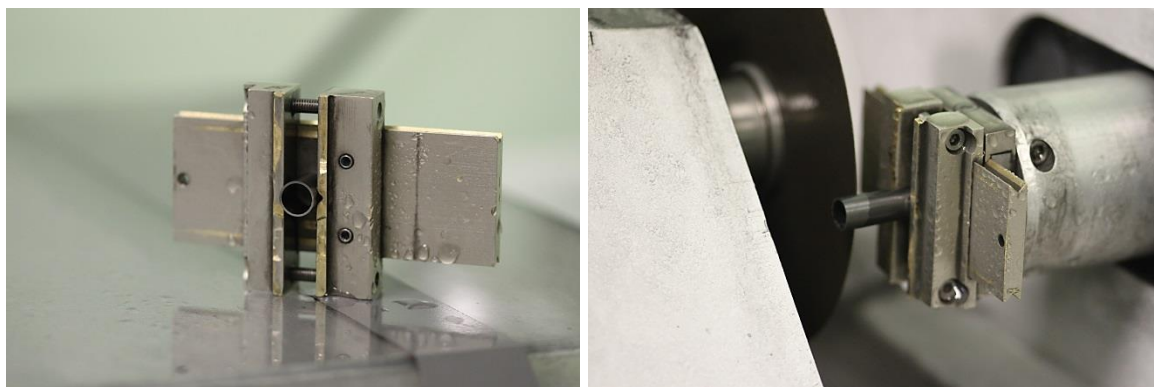


Рисунок 2.9 – Зажим образца в специальной струбине в отрезном станке Accutom-5

Схема резки окисленных образцов длиной 30 мм для последующих механических испытаний приведена на рисунке 2.10. С одного из торцов отрезается кольцо высотой 1,0 – 1,5 мм для удаления наиболее окисленного участка образца. Кольца н1, н2 и н3 (длиной $8,0 \pm 0,5$ мм) предназначены для механических испытаний при 20 и 135 °С, а оставшееся кольцо «МЕТ» – для металлографических исследований.

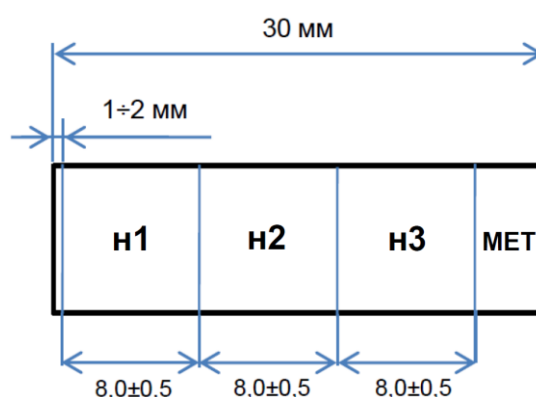


Рисунок 2.10 – Схема резки окисленных образцов оболочечных труб для механических испытаний

На полученных в ходе эксперимента на установке У127 графиках привеса массы от длительности окисления проводилось определение длительности инкубационного периода ($t_{ин}$) до развития линейного окисления как точка пересечения линейных участков до и после перелома в кинетике окисления (рисунок 2.11).

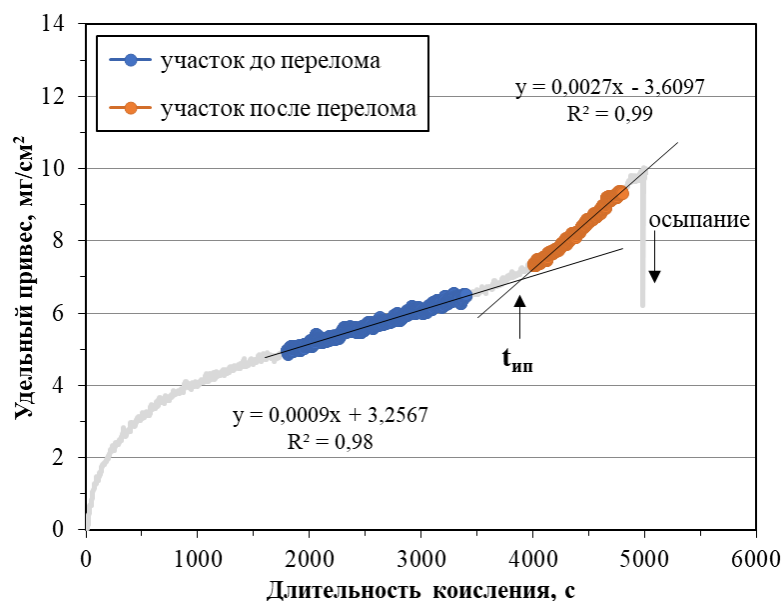


Рисунок 2.11 – Определение длительности до развития линейного окисления

2.6 Микроструктурные исследования образцов после ВТО

2.6.1 Металлографические исследования

От каждого трубчатого образца на отрезном станке Struers Accutom-5 с применением стального диска с алмазным напылением отрезалось кольцо высотой 3-5 мм, которое далее заливалось в холодную эпоксидной смолой в цилиндрическую пластиковую формочку диаметром 30 мм со съёмным доннышком. Далее после затвердевания смолы пробоподготовка шлифов проводилась на станке TegraPol-15, оснащенного автоматическими приставками TegraForce-1 и TegraDoser-5. Процесс переподготовки заключался в последовательных операциях шлифования на абразивных шкурках и алмазных суспензиях с уменьшением размера абразивного материала. Финишная операция полировки проводилась на коллоидной суспензии оксида кремния OP-S с размером абразивных частиц не более 0,05 мкм.

Применение вышеуказанной процедуры в большинстве случаев позволяло получить микроструктуру с четкими границами раздела диффузионных слоев оксида, подокисного слоя и включений α -Zr(O) в слое «ex-β». Для более контрастного выявления микроструктуры образцов после испытаний при 800-900 °С опционально использовалась операция полирования с применением коллоидной суспензии OP-S подкисленной следующим раствором: на 500 мл воды добавлялось 10-15 капель смеси 50 мл HNO₃ + 50 мл HF.

Металлографические исследования выполнялись с помощью оптического микроскопа Leica, лазерного конфокального микроскопа LEXT OLS4000 и программы для анализа изображений AxioVision 4.8.2. Измерение толщин слоев оксидной пленки и слоя α -Zr(O) и «ex- β »-слоя в окисленных образцах проводилось на металлографических шлифах в четырех полях зрения через каждые 90° в поперечном направлении (рисунок 2.12а).

На каждом поле зрения измерение слоев проводилось вдоль десяти радиальных направлений (рисунок 2.12б). Для измерения толщины оксидной пленки на поверхности окисленного образца опционально использовался лазерный конфокальный микроскоп LEXT OLS4000 (рисунок 2.12в) в случае «заваливания» наружного края оксида при изготовлении металлографического шлифа.

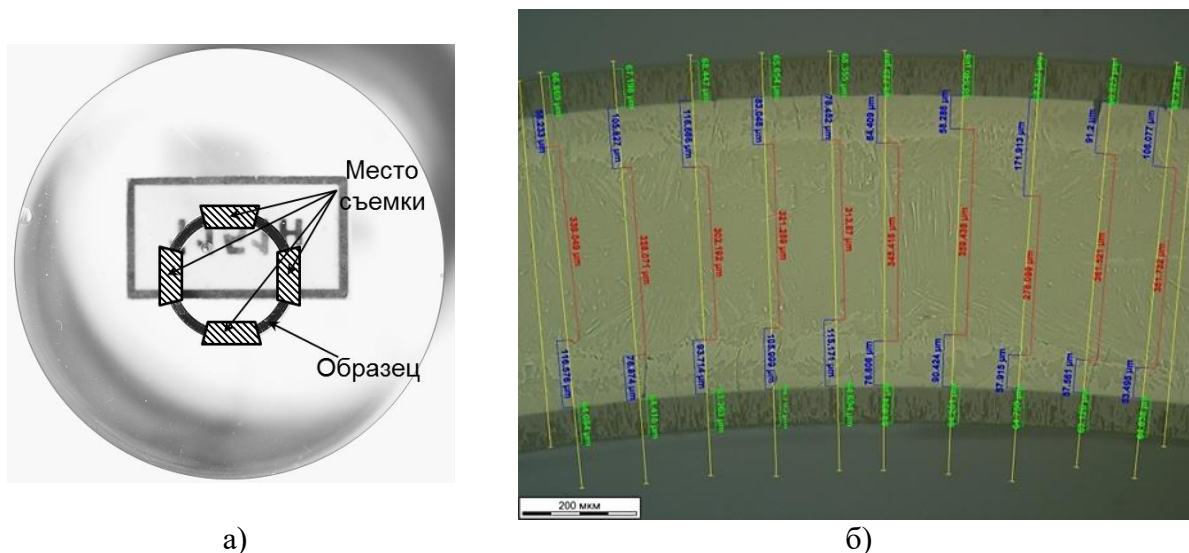
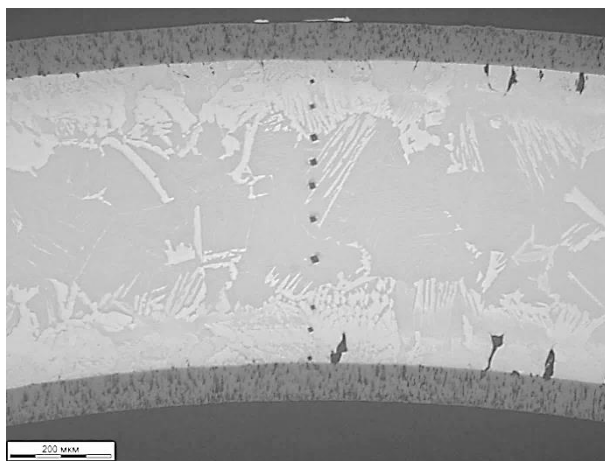
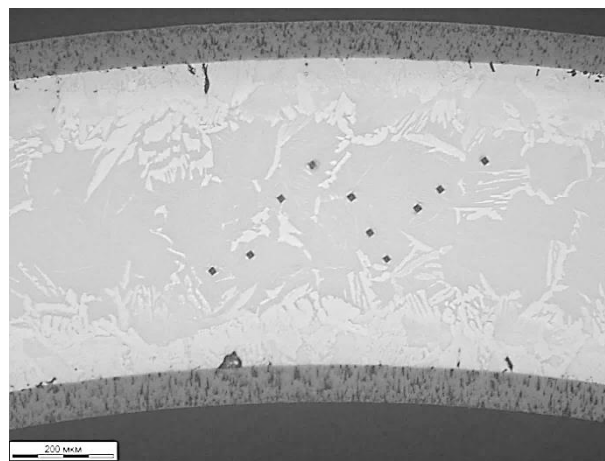


Рисунок 2.12 - Внешний вид металлографического шлифа в поперечном направлении (а) и схема измерения в поперечном сечении толщин слоев оксидной пленки и α -Zr(O) (б)

Измерение микротвердости по толщине стенки окисленных образцов проводилось на металлографических шлифах через каждые 90° в поперечном направлении на микротвердомере EmcoTest Durascan-70. Дополнительно измерялась микротвердость в «ex- β » слое. При индентировании использовались нагрузки 50 и 100 г (HV0,05 и HV0,1). Для построения профиля распределения значений микротвердости по толщине стенки положение точек индентирования (расстояние от границы раздела «оксид-металл») определялось с помощью оптического микроскопа LEICA и программы для анализа изображений AxioVision 4.8.2 (рисунок 2.13).



а) типичная «дорожка» отпечатков индентора по толщине стенки образца



б) отпечатки индентора в «α-β» слое

Рисунок 2.13 – Изображения отпечатков индентора полученных с помощью микротвердомера EmcoTest Durascan-70 на металлографическом шлифе

2.6.2 Исследование структурно-фазового состояния оксидных пленок

Структурно-фазовое состояние оксидных пленок, образованных на трубах из сплава Zr1Nb после ВТО при 1000 °С, исследовалось методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) с применением рентгеноспектрального микроанализа (РМА). Для таких исследований использовался электронный микроскоп JEOL JEM-2000FXII с ускоряющим напряжением до 200 кВ и энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализатор EDAX GENESIS 200.

Для приготовления тонких фольг из оксидных пленок на внешней поверхности оболочечных труб, были вырезаны сегменты труб, которые в дальнейшем подвергались утонению с внутренней стороны труб.

На начальной стадии проводили механическое шлифование и полирование внутренней стороны сегмента оболочки с удалением внутреннего слоя оксида до появления плоской поверхности металла (на внешней поверхности сегмента пленка сохранялась). После этого сегмент трубы подвергали химическому травлению в реактиве состава 30 % H₂SO₄ + 30 % HNO₃ + 30 % H₂O + 10 % HF до минимально возможной толщины ~ (100 – 200) мкм, сохраняя поперечные размеры заготовки (рисунок 2.14).

Далее на установке TenuPol-5 путем односторонней (со стороны металла) струйной электролитической полировки в растворе состава 85% CH₃COOH и 15% HClO₄ при напряжении 10 В и температуре ≈ 15 °С, стравливали металл (в области диаметром Ø ~ 1,5 мм). Экспериментально определив скорость утонения материала, и измерив

толщину образца, останавливали процесс электролитической полировки, не доходя до оксидного слоя для предотвращения повреждения оксидной пленки струей электролита. В результате проделанных операций происходило образование лунки в металле со стороны внутренней поверхности.



Рисунок 2.14 – Вырезание, механическое шлифование, полирование и травление сегментов труб до появления гладкой поверхности металла на внутренней поверхности образца

После такой предварительной электролитической полировки образец с лункой подвергали химическому травлению. Края образца вокруг лунки покрывали слоем лака, после чего образец травили в концентрированном растворе плавиковой кислоты. Периодически нанося новые слои лака, стравливали весь металл в лунке до появления оксидной пленки, свободной от металла. В результате такого утонения, вокруг участка оксидной пленки остается прочный ободок из металла, что является необходимым при работе с электронно-микроскопическими объектами, полученными в виде тонких фольг из хрупкого оксида.

На заключительной стадии проводили ионное утонение образцов в установке «FISCHIONE model 1010 Ion Mill» с использованием ионов Ar^+ . Ускоряющее напряжение, подаваемое на каждую из двух пушек, было равным 6 кВ, значение тока составляло 6 мА. Угол наклона образца относительно ионных пучков (угол скольжения) устанавливался в зависимости от толщины образца (или глубины лунки) и составлял от 15° до 20° .

Образцы оксидных пленок для электронно-микроскопических исследований были подготовлены в средней по толщине части оксидной пленки на расстоянии 5-20 мкм от границы раздела «металл-оксид» в зависимости от исходной толщины оксидной пленки.

2.7 Определение остаточной пластичности

Испытания на диаметрально сжатие проводились на универсальной серво-электронной испытательной системы INSTRON типа 8800 модель 8861 с относительной

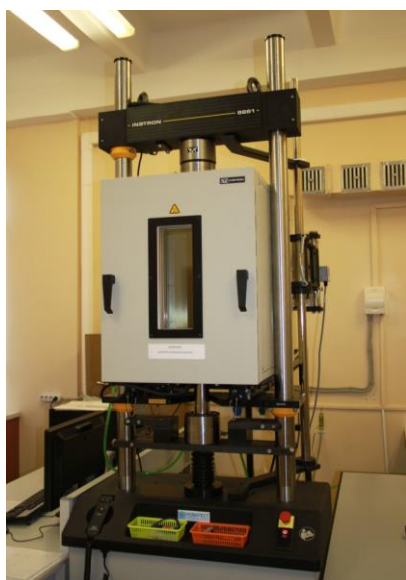
погрешностью измерения усилия 0,5 % (свидетельство о поверке №С-МА/28-09-2023/282220430) согласно аттестованной методике М345.000.005-2014 «Методика определения остаточной пластичности при испытании на сжатие образцов после высокотемпературного окисления» (свидетельства об аттестации методики №3027-2015 и № 01.00044/4554-2022), ключевые параметры которой совпадают с методикой [136]. Используемые при испытаниях на сжатие датчик измерения нагрузки, датчик измерения перемещения и контрольные термодатчики на период проведения испытаний имели соответствующие сертификаты о калибровке ФБУ «Ростест – Москва».

Внешний вид универсальной разрывной машины INSTRON 8861 расположение образца на нижнем плоском пуансоне в климатической камере INSTRON 3119-408 представлено на рисунке 2.15. Предельное отклонение температуры внутри климатической камеры не превышало ± 2 °С. Для проведения испытаний на диаметрально-сжатие использовалось программное обеспечение INSTRON BlueHill 2.

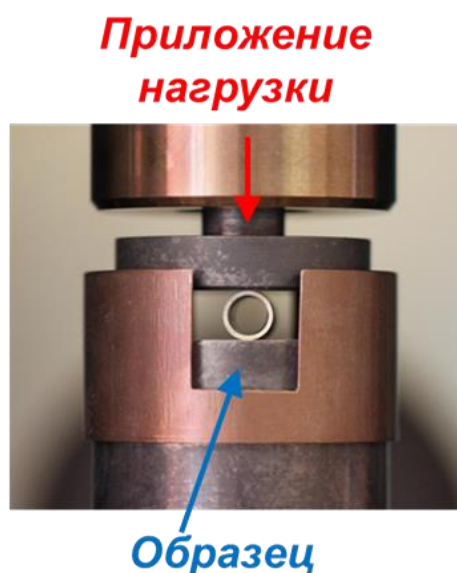
Расположение образца в оснастке на сжатие показано на рисунке 2.15 (б, в). Сжатие проводилось на образцах длиной $(8,0 \pm 0,5)$ мм в направлении перпендикулярном оси симметрии образца. Скорость перемещения пуансона была постоянной и составляла 0,55 мм/мин или 1,0 мм/мин. Испытания проводились при температурах 20 и 135 °С, стабильность их поддержания в климатической камере на протяжении всего испытания составляет $\pm 0,5$ °С, согласно протоколу аттестации.

Из полученных в ходе механических испытаний диаграмм деформирования определялись значения остаточной пластичности (ϵ_n) как отношение остаточного смещения к исходному наружному диаметру образца на момент образования сквозной трещины. На основании анализа диаграмм деформирования, визуального осмотра образцов и микроструктурных исследований установлено, что момент образования сквозной трещины происходит при мгновенном падении нагрузки на уровень более 20 %.

Типичные диаграммы деформирования и типичный внешний вид образцов после испытаний представлены на рисунке 2.16. На некоторых диаграммах деформирования (рисунок 2.16а) отсутствовал участок с резким падением нагрузки, который свидетельствует о возникновении сквозной трещины, вследствие чего значение остаточной пластичности оценивалось на момент начала монотонного снижения нагрузки.

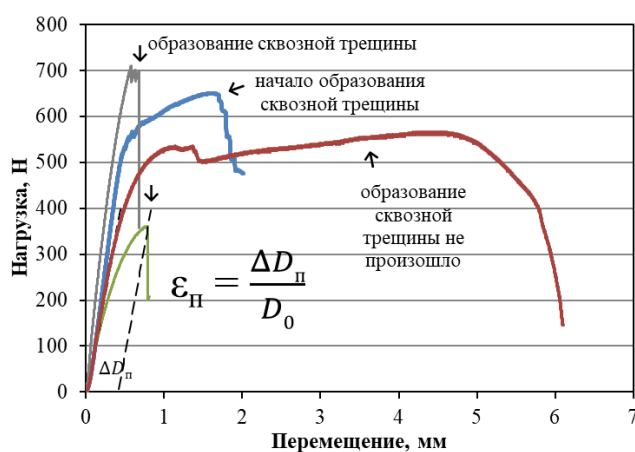


а)



б)

Рисунок 2.15 – Внешний вид универсальной разрывной машины INSTRON 8861 (а) и расположение образца в климатической камере INSTRON 3119-408 при проведении испытаний на диаметрально сжатие (б)



а)



б)



в)



г)

Рисунок 2.16 – Типичные диаграммы деформирования (а) и типичный внешний вид деформированных образцов с различными типами разрушения: сквозная трещина на «12 часов» (б), без сквозных трещин (в), разрушение на фрагменты (г)

2.8 Измерение содержания водорода

Содержание массовых долей водорода в образцах после наводороживания и высокотемпературных коррозионных испытаний определялось методом инфракрасной абсорбции на приборе LECO серии TCH-600 согласно методике МВИ № 58/307-2012 «Методика выполнения измерений массовых долей водорода методом восстановительного плавления на анализаторе TCH-600 фирмы LECO» (свидетельства об аттестации методики №01.00044/3920-2019 и № 01.00044/4545-2022).

Для каждого измерения на анализаторе готовилась навеска массой 100-120 мг. В качестве навески использовалось предварительно вырезанное кольцо высотой 2 мм, либо использовались фрагменты образца с сохранившейся наружной и внутренней оксидной пленкой после высокотемпературного окисления и последующих механических испытаний на диаметрально сжатие. Перед проведением измерений образцы тщательно промывали в спирте для удаления возможных загрязнений, связанных с предыдущими операциями резки и манипуляциями с фрагментами разрушенного образца.

Для каждого исследованного образца проводилось не менее двух параллельных анализов. Относительная погрешность измерения массовых долей водорода в исследованных образцах составляла $\pm 14\%$ для диапазона от 100 до 2500 ppm и $\pm 31\%$ для диапазона от 10 до 100 ppm.

2.9 Выводы по главе 2

1. В качестве материалов исследований использованы образцы тонкостенных труб с внешним диаметром 9,1 и 9,5 мм и толщиной стенки 0,58 и 0,68 мм из сплава Zr-1%Nb различных модификаций по шихтовому и легирующему составу и разновидности применяемого циркония, а также из сплава Zircaloy-4 зарубежного производства. При изготовлении труб из сплава Zr-1%Nb в качестве шихтовой основы использовался электролитический, иодидный и губчатый цирконий в различных комбинациях и процентных содержаниях. Микроструктура исследованных труб из сплава Zr-1%Nb независимо от его шихтовой основы характеризовалась средним размером зерна 3-4 мкм и средним размером выделений частиц второй фазы (β -Nb) 45-50 нм. В структуре труб из сплава Zr-1%Nb с содержанием Fe более 0,03 % масс. зафиксировано присутствие частиц фазы Лавеса состава $Zr(Nb,Fe)_2$ размером до 120 нм.

2. Для научной обоснованности, достоверности и согласованности получаемых результатов настоящей работы применены современные методы исследований, в том числе: просвечивающая электронная микроскопия; испытания на диаметрально сжатие для оценки степени охрупчивания образцов циркониевых труб после ВТО; газофазное наводороживание для создания образцов с содержанием водорода в диапазоне от 60 до 800 ppm; инфракрасная абсорбция для контроля процесса наводороживания и определения массовых долей водорода в образцах после ВТО. Исследования проведены на поверенном оборудовании и с использованием метрологически аттестованных методик.

Глава 3. Развитие и верификация методики высокотемпературного окисления

3.1 Развитие методики ВТО образцов циркониевых оболочек

В ходе экспериментов при температуре 1200 °С на образцах длиной 30 мм из сплава Zr1Nb(опт) с достижением степеней окисления от 10 до 20 % ECR-CP были получены результаты, характеризующиеся большим разбросом по остаточной пластичности, что по данным публикаций существенно отличалось от поведения других циркониевых сплавов (рисунок 3.1а) [76, 137]. Разброс в значениях остаточной пластичности оказался связан с высоким уровнем поглощенного водорода, что так же явно отличалось от результатов экспериментов других лабораторий на сплавах Zircaloy-4, ZIRLO и M5 (рисунок 3.1б). При этом, в экспериментах, выполненных автором ранее на образцах из сплава Zircaloy-4 (Zry-4S) длиной 18-20 мм данный эффект не наблюдался. Подобная картина также отсутствовала при температурах окисления 1100 °С и ниже.

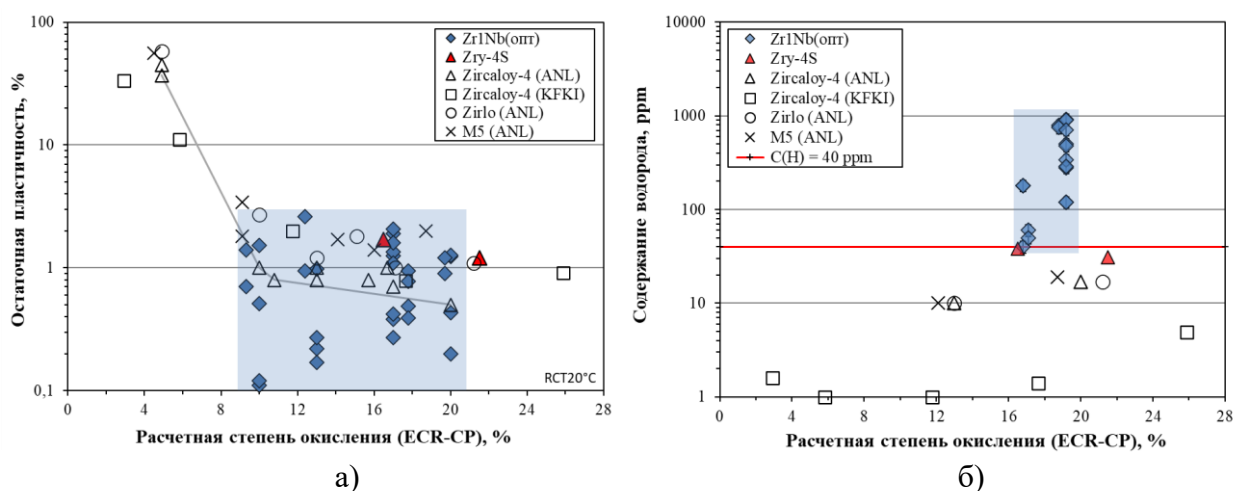


Рисунок 3.1 – Остаточная пластичность образцов труб из сплава Zr1Nb(опт) на основе губки после окисления при 1200 °С в испытаниях на сжатие при температуре 20 °С (а) и содержание поглощенного водорода (б) в сравнении с данными для сплавов Zircaloy-4, ZIRLO и M5

Установлено, что в пределах одного образца (по длине 30 мм) существенное различие в остаточной пластичности проявлялось уже на стадии нагрева до температуры 1200 °С (длительность изотермического окисления - 0 секунд), причем этот эффект не зависел от состава сплава (рисунки 3.2 и 3.3). Нижняя часть образца, которая вступала первой во взаимодействие с паровой средой, имела наибольший уровень остаточной пластичности. Средняя часть образца подвергалась наибольшему наводороживанию и, как следствие, имела минимальный уровень остаточной пластичности. Верхняя часть образца

характеризовалась промежуточным состоянием по содержанию поглощенного водорода и уровню остаточной пластичности (рисунки 3.2, 3.3).

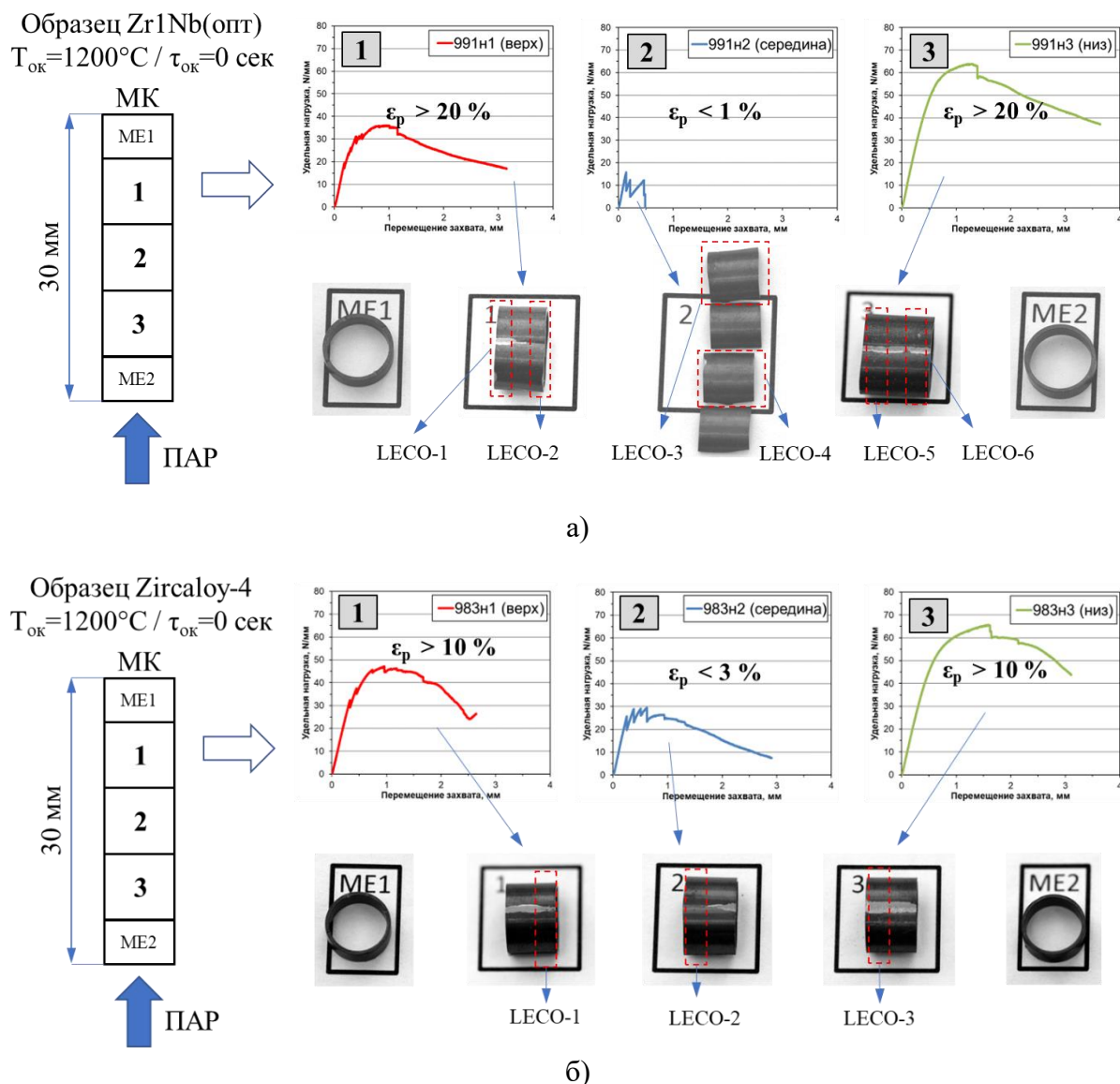


Рисунок 3.2 – Схема расположения образцов длиной 30 мм из сплавов Zr1Nb(опт) и Zircaloy-4 при испытаниях на высокотемпературное окисление в среде водяного пара при 1200°C в течение 0 сек, и их разрезка с последующими испытаниями на диаметрально сжатие при 20°C

Исследования показали, что даже в пределах одного кольцевого образца для механических испытаний отмечается различие в содержании водорода по его длине в 7-8 мм. В зоне более высокого содержания водорода при деформировании образца фиксировалось развитие трещин на всю толщину стенки (рисунок 3.3).

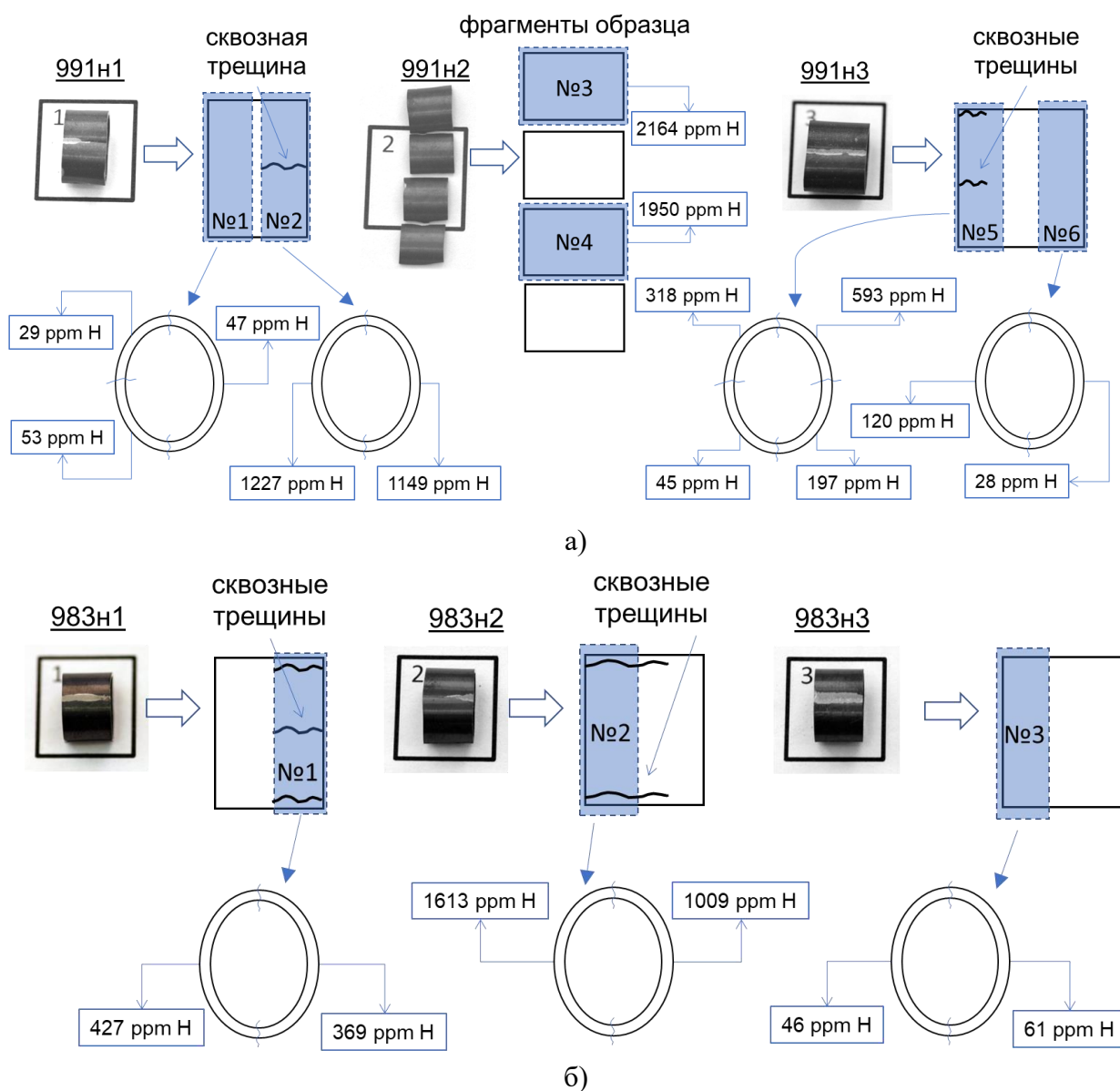


Рисунок 3.3 – Схемы пробоотбора фрагментов образцов труб из сплавов Zr1Nb(опт) (а) и Zircaloy-4 (б) после высокотемпературного окисления при 1200 °С в течение 0 секунд и последующих механических испытаний на диаметрально сжатие при 20 °С для определения содержания поглощенного водорода

С увеличением длительности окисления до 300 секунд разброс и различие в содержании водорода и уровне остаточной пластичности по длине образца значительно снизились, но всё же были заметными (см. рисунок 3.4 а и б).

На основании полученных результатов сделан вывод о недостатке количества паровой среды, подводимой к поверхности образца длиной 30 мм на начальной стадии окисления. Скорость потока пара в экспериментах при температурах в диапазоне от 800 до 1200 °С составляла $1,3 \div 1,7$ мг/см²/с, что соответствовало рекомендованному диапазону от 0,8 до 30 мг/см²/с [136] и было необходимо для проведения испытаний с длительностью до 40000 с.

Анализ литературных данных показал, что подобное поведение циркониевых образцов из сплавов Zr1Nb и Zircaloy-4 могло иметь место в экспериментах других лабораторий [89, 93], о чем свидетельствует повышенное содержание водорода до 2200 ppm и существенный разброс в значениях остаточной пластичности вплоть до нулевых значений.

Увеличение в экспериментах скорости потока пара до 5,0-6,5 мг/см²/с (поток пара 80-100 г/ч) привело к отсутствию интенсивного наводороживания на стадии нагрева до температуры окисления 1200 °С (рисунок 3.4б). Однако, при этом проявилось снижение скорости окисления и повышение уровня остаточной пластичности (рисунок 3.5).

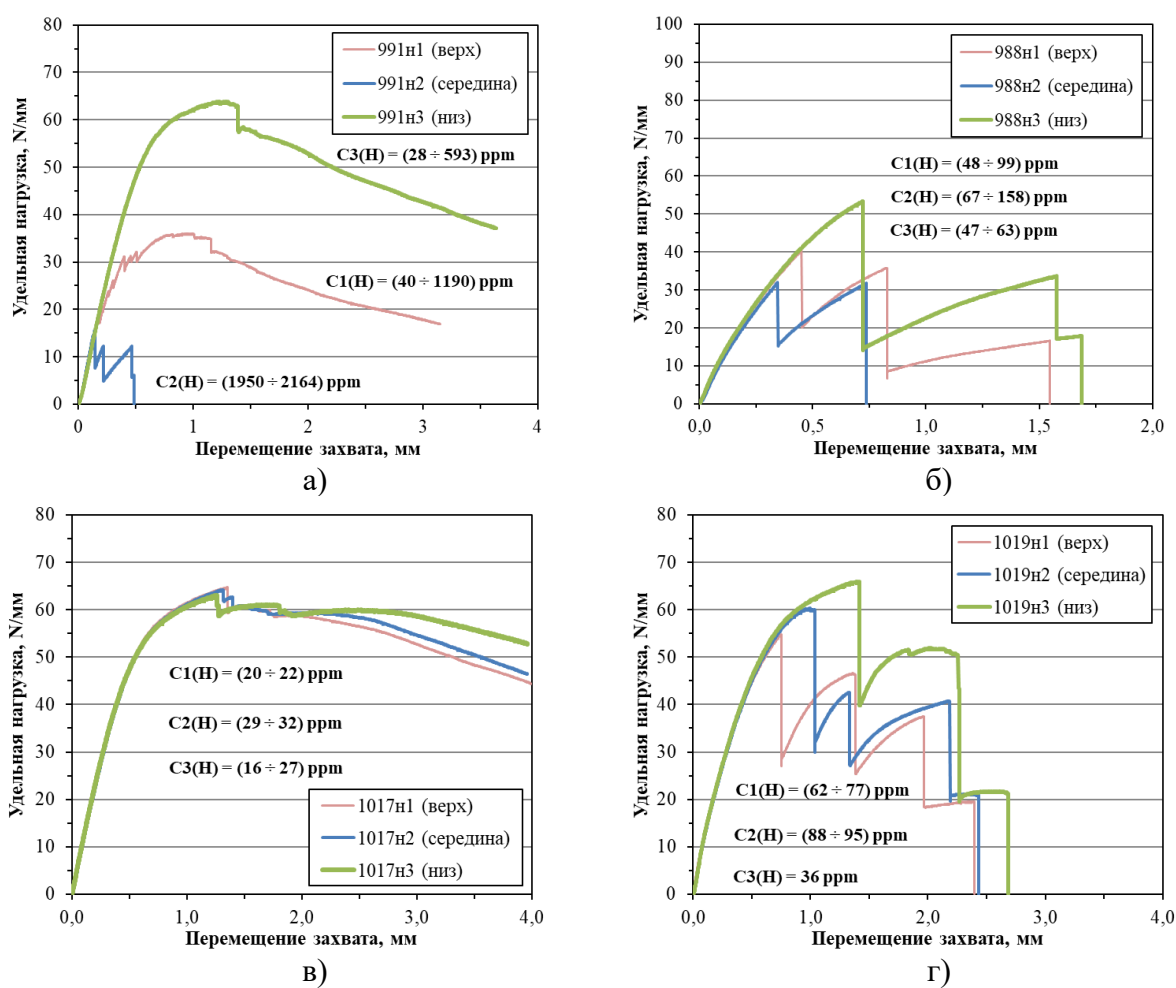


Рисунок 3.4 – Диаграммы деформирования образцов из сплава Zr1Nb(опт) после окисления в паре при 1200 °С в течение 0 с (а, в) и 300 с (б, г) при потоке пара 23 г/ч (а, б) и 93 г/ч (в, г)

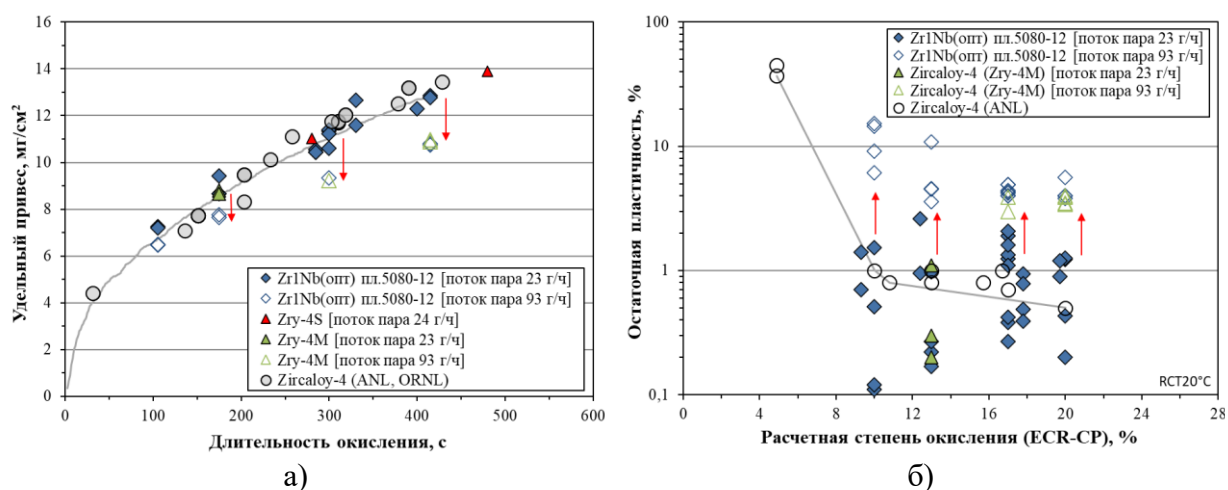


Рисунок 3.5 – Кинетика окисления при 1200 °С (а) и значения остаточной пластичности при 20 °С (б) образцов циркониевых сплавов в зависимости от потока пара

Эксперименты при температурах 1100 и 1200 °С с фиксированной на поверхности образца термопарой показали, что на стадии нагрева вследствие реакции пара со «свежей» поверхностью образца происходит дополнительный его разогрев. Для температуры 1200 °С при потоке пара 23 г/ч ($1,5 \text{ mg}/\text{cm}^2/\text{s}$) зафиксировано пиковое увеличение температуры на 52 °С от номинальной. Увеличение расхода пара до 93 г/ч ($6,2 \text{ mg}/\text{cm}^2/\text{s}$) приводило к перегреву на 71 °С. С уменьшением температуры окисления уровень перегрева заметно снижался: для потока пара 25 г/ч и 93 г/ч при 1100 °С перегрев составил 19 °С и 34 °С, соответственно (рисунок 3.6).

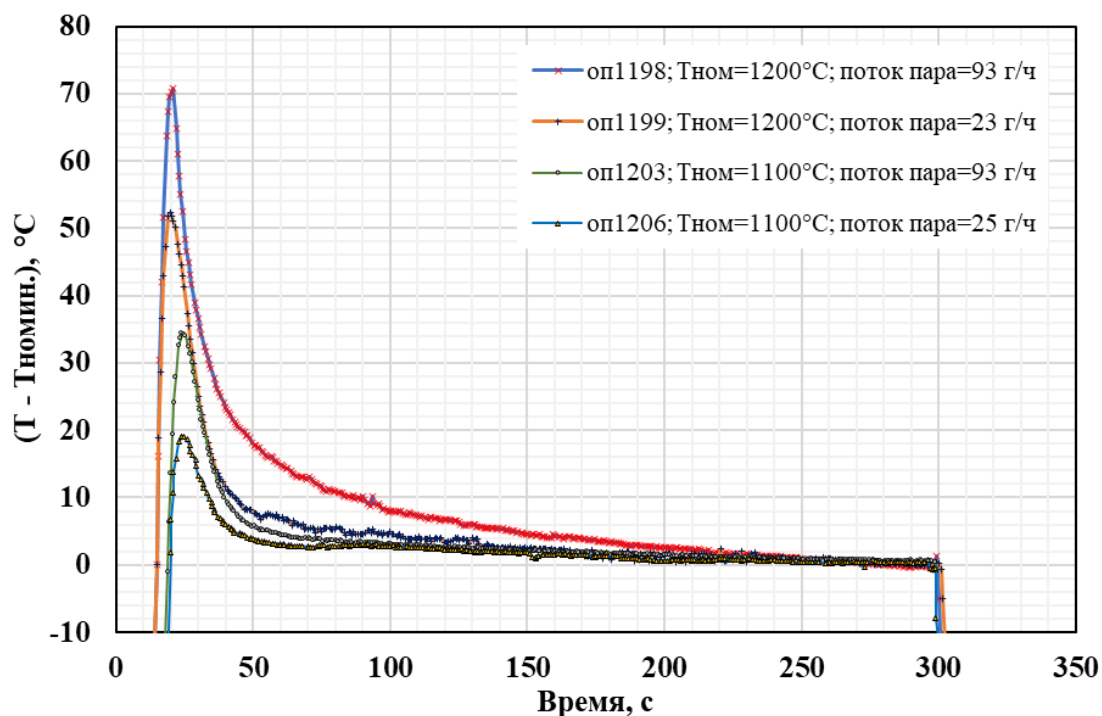


Рисунок 3.6 – Зависимость перегрева образца выше номинальной температуры в ходе эксперимента от значения потока пара

Проведенные микроструктурные исследования показали, что наличие большего уровня перегрева на начальной стадии окисления приводит к формированию более тонких оксидных пленок (рисунок 3.7). По-видимому, в начальный момент окисления при более высокой температуре формируется более толстый диффузионный слой, который далее в условиях изотермического окисления влияет на замедление диффузии кислорода в металл.

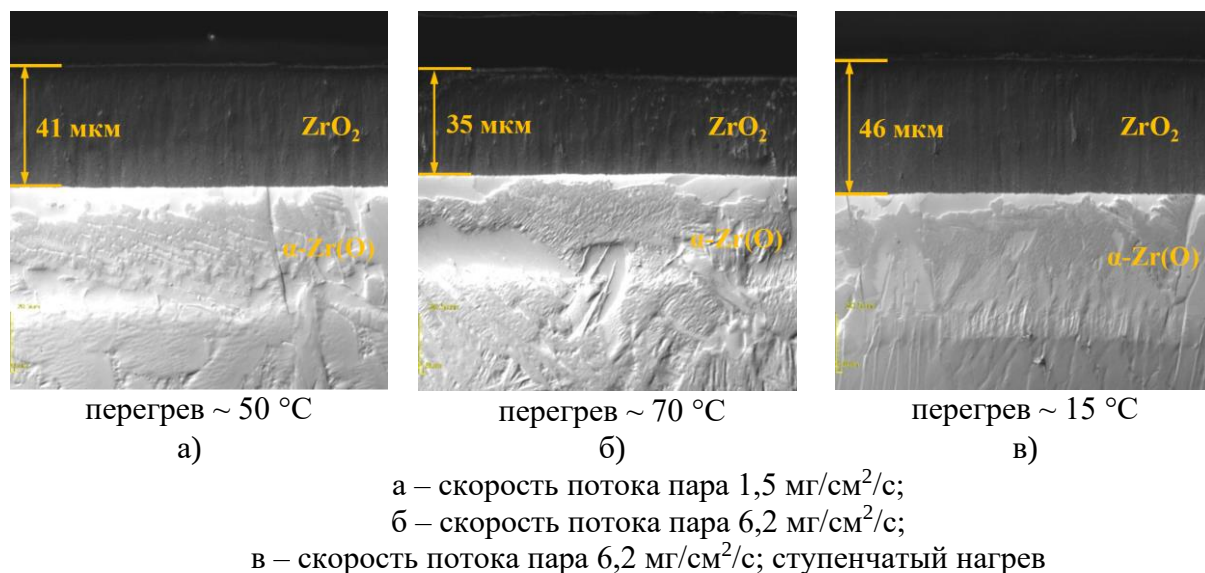


Рисунок 3.7 - Микроструктура образцов труб из сплава Zr1Nb(опт) после окисления в паре при 1200 °C в течение 175 с в зависимости от скорости потока пара и способа нагрева

Для предотвращения интенсивного наводороживания и перегрева образца на стадии нагрева до номинальной температуры равной 1200 °C проведена корректировка методики проведения испытаний на установке У127, которая заключалась в следующем:

- увеличение потока пара до 80-100 г/ч ($5,0 \div 6,5$ мг/см²/с);
- использование двухступенчатого нагрева от 350 °C до 1170 °C и от 1170 °C до 1200 °C.

Корректировка методики окисления на установке У127 проведена только для температуры испытаний 1200 °C. При температуре 1100 °C и потоке пара 25 г/ч ($1,7$ мг/см²/с) дополнительный разогрев образца на стадии нагрева не превышает 25 °C в течение 20 с. При температурах окисления ниже 1100 °C и использовании потока пара 20-25 г/ч уровень перегрева образцов длиной 30 мм будет составлять менее 20 °C, что является приемлемым.

Результаты экспериментов при 1200 °C показали, что применение ступенчатого нагрева не вызывает перегрева образца свыше 20 °C в течение 20 с на начальной стадии окисления (рисунок 3.8), что не приводит к интенсивному наводороживанию образца и

снижению скорости окисления. По длине окисленного образца наблюдается одинаковый уровень остаточной пластичности и содержания водорода (рисунок 3.9).

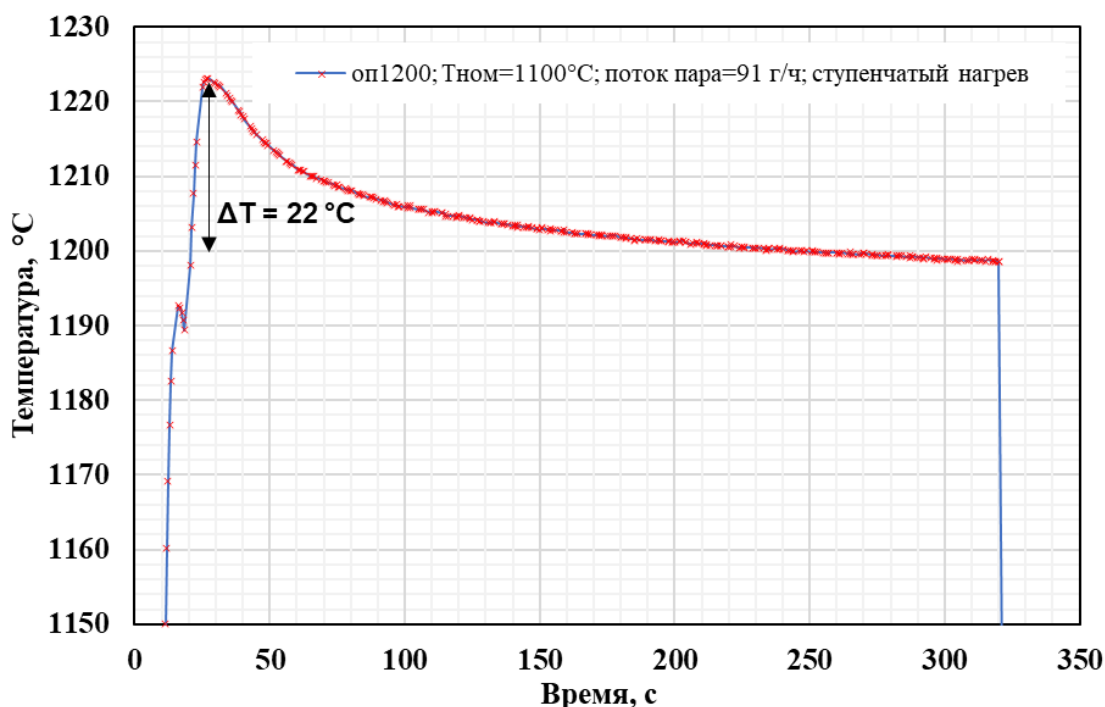


Рисунок 3.8 – Показания термопары на образце в ходе эксперимента при 1200 °С со ступенчатым нагревом при потоке пара 91 г/ч

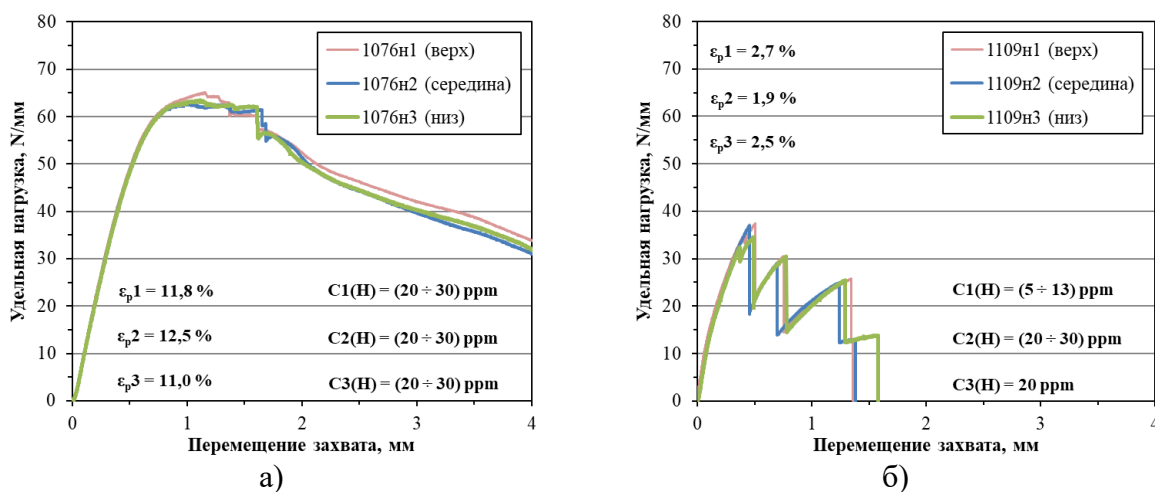


Рисунок 3.9 – Диаграммы деформирования образцов из сплава Zr1Nb(опт) после окисления в паре при 1200 °С в течение 0 с (а) и 300 с (б) при потоке пара 93 г/ч с применением ступенчатого нагрева

Результаты по кинетике окисления при 1200 °С и механических испытаний на диаметрально сжатие при 20 °С образцов циркониевых сплавов при использовании ступенчатого нагрева сопоставимы с результатами других лабораторий (рисунок 3.10).

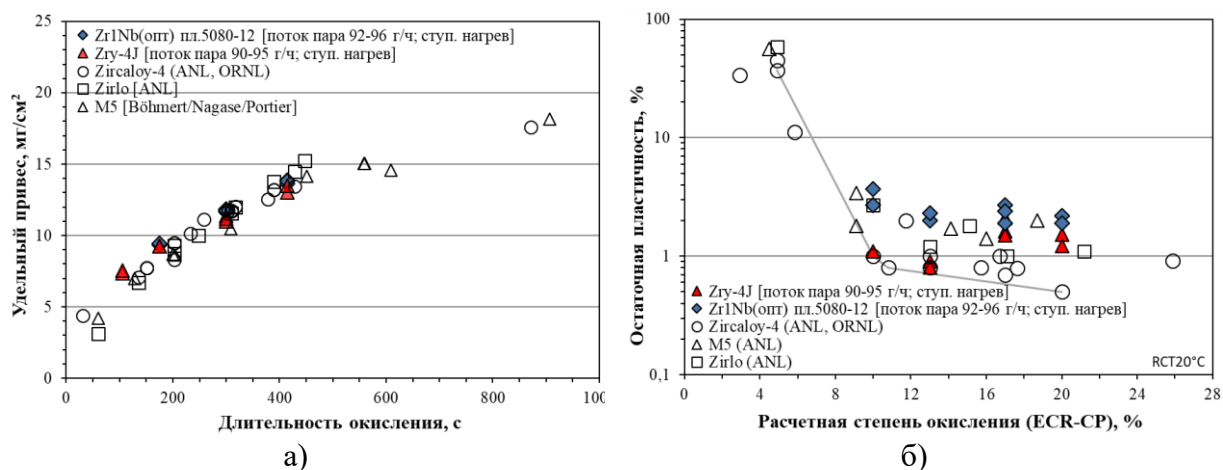


Рисунок 3.10 – Кинетика окисления при 1200°C (а) и значения остаточной пластичности при 20°C (б) образцов циркониевых сплавов в зависимости от потока пара

Таким образом, корректировка методики испытаний на установке У127 при 1200°C привела к равномерному окислению и наводороживанию циркониевых образцов труб. Далее для экспериментов на установке ЛОКА345 этап нагрева образцов от 350°C до температуры на 200°C ниже $T_{\text{исп}}$ реализован со скоростью нагрева более $15^\circ\text{C}/\text{с}$ и далее до $T_{\text{исп}}$ со скоростью в диапазоне от 2 до $15^\circ\text{C}/\text{с}$. Скорость потока пара составляет не менее $4 \text{ mg}/\text{cm}^2/\text{с}$.

3.2 Верификация методики ВТО в испытаниях сплава Zircaloy-4

Верификация методики ВТО направлена на подтверждение получения достоверных и воспроизводимых результатов испытаний на окисление образцов циркониевых оболочек в различных состояниях (например, поставки и предварительного наводороживания), включая результаты их материаловедческих исследований.

Из анализа литературных данных и опыта собственных исследований следует, что сценарий проведения экспериментов на ВТО циркониевых сплавов, а именно этапы нагрева и охлаждения, могут оказывать влияние на конечные характеристики исследуемых образцов. Для предварительно наводороженных материалов важными аспектами являются процесс их насыщения до заданной концентрации с равномерным распределением водорода по длине образца и последующие ВТО испытания, при которых в материал дополнительно диффундирует водород. Кроме того, отдельные составляющие процедуры проведения механических испытаний на диаметрально сжатие также могут влиять на получаемые значения остаточной пластичности, а именно, изготовление образцов для испытаний, температура испытаний, обработка диаграмм деформирования. Неизбежные отклонения в параметрах испытаний, в рамках рекомендуемых допусков

[136], могут приводить к существенным различиям конечных свойств окисленного материала. Поэтому сопоставимость результатов исследований одного и того же материала, полученных в разных лабораториях на аналогичном испытательном оборудовании с использованием незначительных методических различий в проведении экспериментов, будет свидетельствовать о приемлемости используемых в данной работе методов.

С целью верификации, развитой для применения в настоящей работе, методики ВТО выбраны образцы оболочечных труб из сплава Zircaloy-4, вследствие их наибольшей доступности и изученности в лабораториях по всему миру. Для подтверждения применимости методики ВТО использованы испытания на диаметрально сжатие при 20 °C и 135 °C, микроструктурные исследования и определение содержания поглощенного водорода.

Для сопоставления полученных данных выбраны результаты исследований следующих лабораторий:

1. Курчатовский институт, Россия [93];
2. ANL (Argonne National Laboratory), ORNL (Oak Ridge National Laboratory) и EPRI (Electric Power Research Institute), США [76, 138-141];
3. ISF (Institut für Sicherheitsforschung) и KfK (Kernforschungszentrum Karlsruhe), Германия [95, 96, 121, 142, 143];
4. Framatome, CEA (Atomic Energy Commission) и IRSN (Institute for Radiation Protection and Nuclear Safety), Франция [58, 78, 84, 85, 129, 144-146];
5. KFKI Atomic Energy Research Institute, Венгрия [89, 137];
6. ÚJEP PRAHA a.s., Чешская Республика [98, 147];
7. JAERI (Japan Atomic Energy Research Institute), NDC (Nuclear Development Corporation) и NSRC (Nuclear Safety Research Center), Япония [37, 82, 148-150];
8. KAERI (Korea Atomic Energy Research Institute), South Korea [100, 151].

Наводороживание образцов

Предварительное наводороживание образцов на установке АО «ВНИИНМ» проводилось до содержания водорода 800 ppm. Типичная микроструктура, предварительно наводороженных образцов, представлена на рисунке 3.11. Коэффициент ориентации гидридов, полученный на образцах, не превышал $F_n=0,4$.

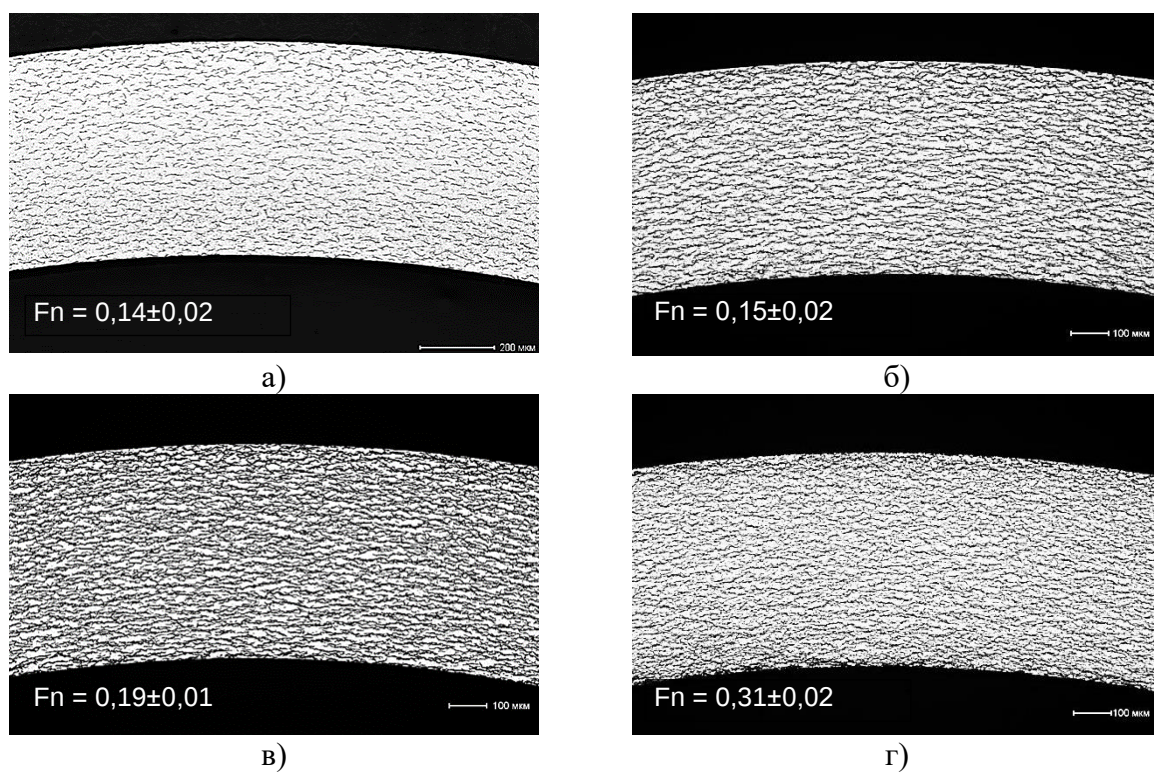


Рисунок 3.11 – Микроструктура и значения коэффициента ориентации гидридов в наводороженных до 200 ppm (а), 400 ppm (б), 600 ppm (в) и 800 ppm (г) образцах из сплава Zircaloy-4 (быстрое охлаждение)

Содержание водорода в образцах контролировалось по привесу массы и на анализаторе LECO TCH-600. Из результатов сопоставления достигнутого содержания водорода видно, что отклонение от заданной концентрации в образцах не превышало 30 % (рисунок 3.12).

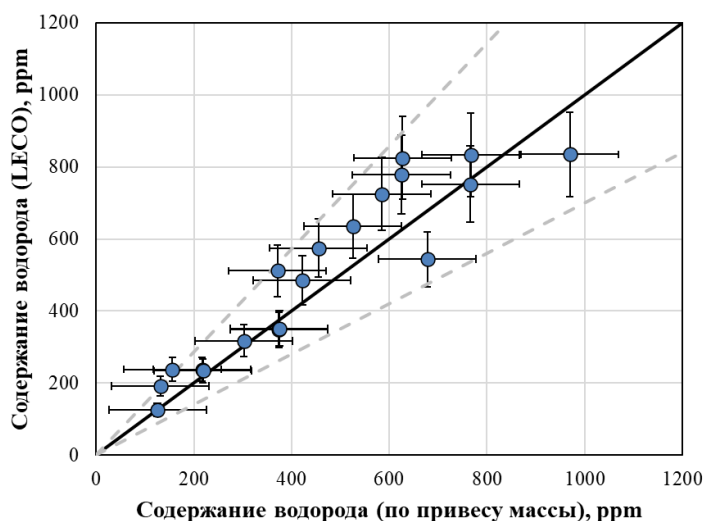


Рисунок 3.12 – Сопоставление расчетного (по привесу массы) и измеренного на анализаторе LECO содержания водорода в предварительно наводороженных образцах из сплава Zircaloy-4

Испытания на ВТО

В интервале температур от 800 до 1200 °С выполнены эксперименты по окислению в среде 100 % водяного пара образцов труб из сплава Zircaloy-4. Особое внимание уделялось температурному диапазону 950-1050 °С который характерен для развития линейного окисления в этом сплаве. Вследствие ограниченности материала использовались образцы труб длиной от 18 до 30 мм.

Испытания проводились на установке У127 по двум режимам, которые отличались стадией охлаждения (рисунок 3.13):

- 1) Тип А - медленное охлаждение в потоке пара со скоростью ~ 20 °С/с до 200 °С с последующим охлаждением на воздухе;
- 2) Тип Б - охлаждение до 800 °С и далее закалка в воду (100 °С).

Эксперименты с охлаждением в потоке пара (Тип А) выполнены на образцах труб Zircaloy-4 (S), тогда как по способу охлаждения Тип Б применялись образцы труб Zircaloy-4 (J).

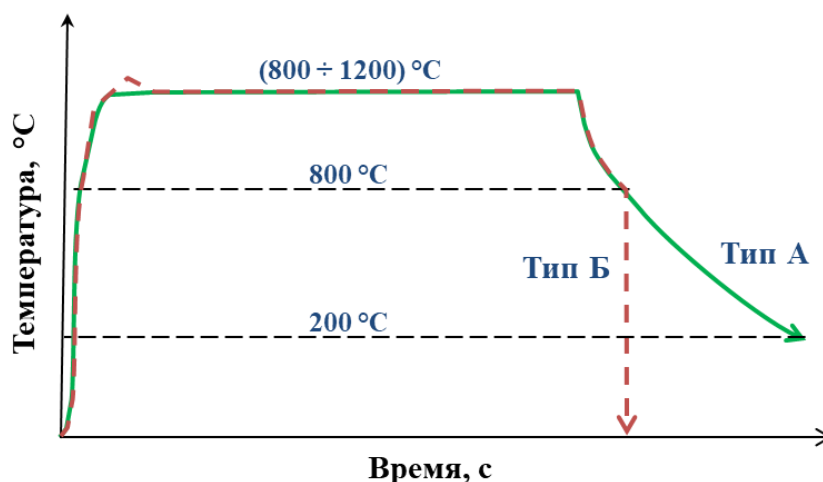


Рисунок 3.13 – Схемы проведения экспериментов по высокотемпературному окислению

Кинетика ВТО в среде 100 % водяного пара

Полученные результаты по кинетике окисления образцов из сплава Zircaloy-4 в сопоставлении с литературными данными приведены на рисунках 3.14-3.18. Точкам соответствуют значения удельных привесов после окисления и последующей операции закалки, линиям соответствуют значения удельного веса образца в процессе испытания на окисление.

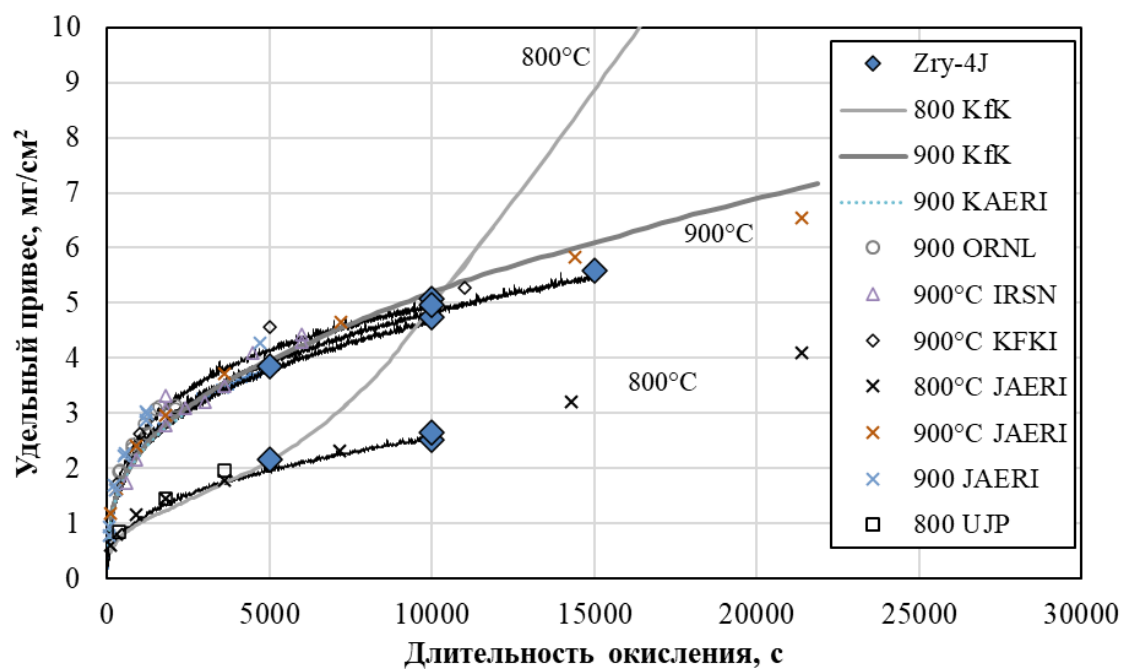


Рисунок 3.14 – Кинетика окисления образцов из сплава Zircaloy-4 при 800 и 900°C

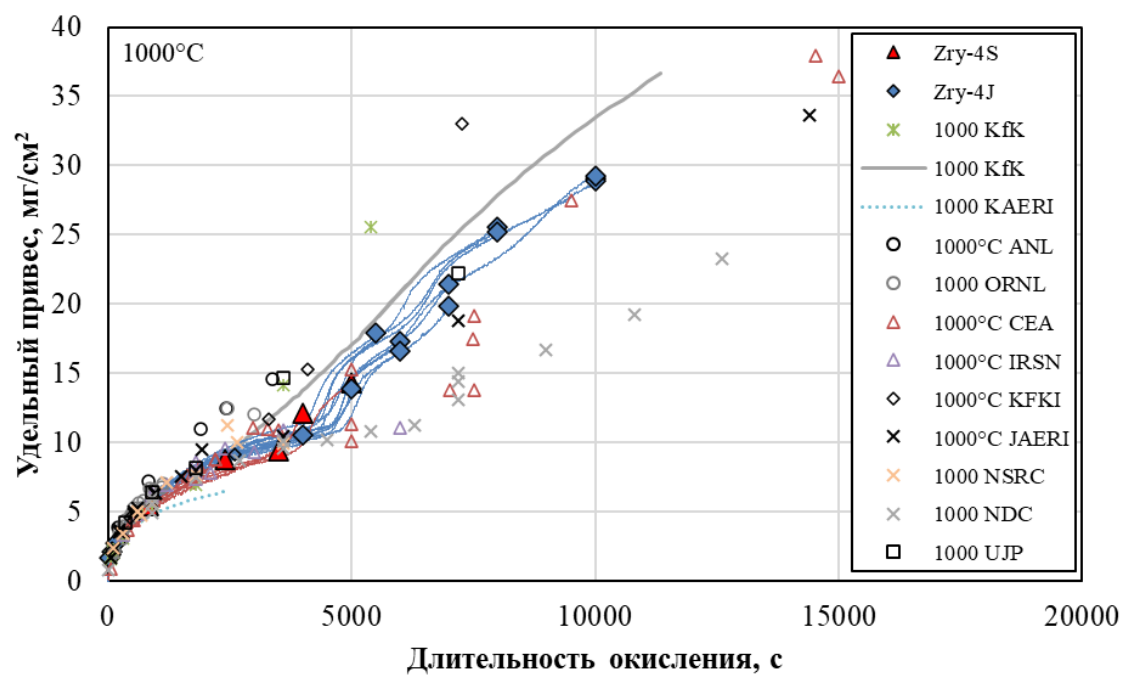


Рисунок 3.15 – Кинетика окисления образцов из сплава Zircaloy-4 при 1000 °C

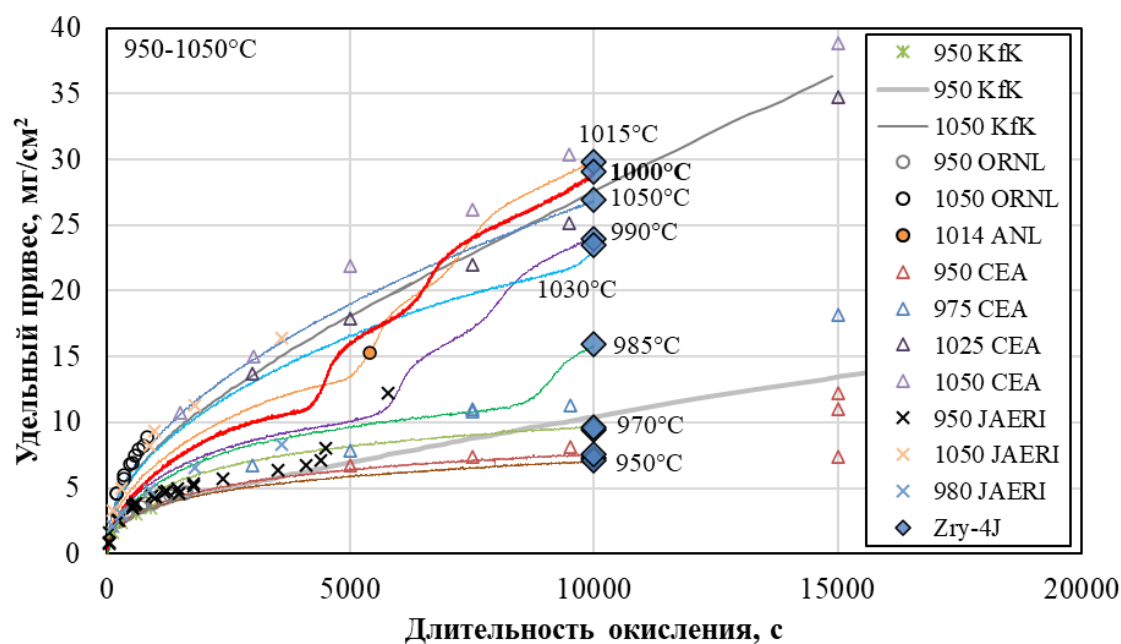


Рисунок 3.16– Кинетика окисления образцов из сплава Zircaloy-4 в интервале температур 950-1050 °C

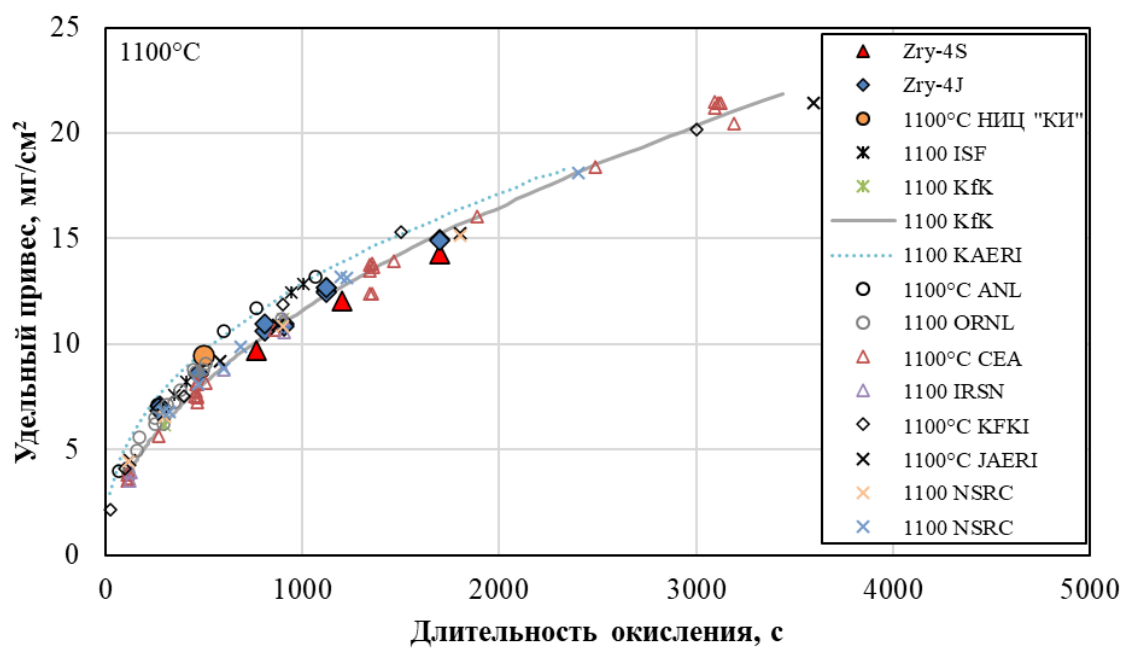


Рисунок 3.17 – Кинетика окисления образцов из сплава Zircaloy-4 при 1100 °C

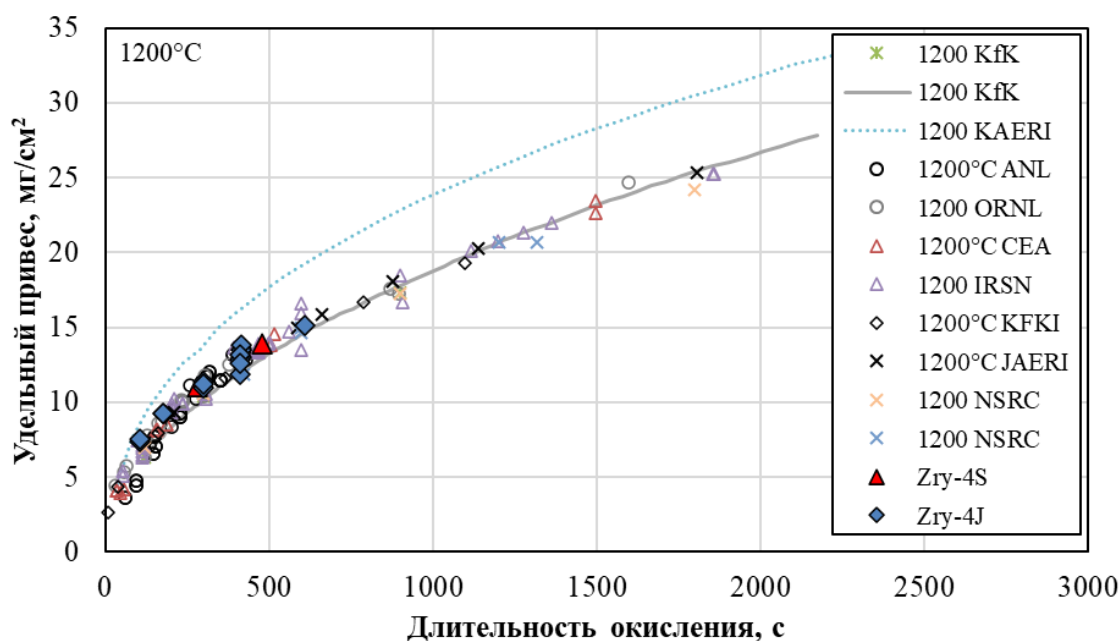


Рисунок 3.18 – Кинетика окисления образцов из сплава Zircaloy-4 при 1200 °C

На рисунке 3.19 представлена кинетика окисления при 1000, 1100 и 1200 °C предварительно наводороженных до 800 ppm образцов из сплава Zircaloy-4. Видно, что процедура наводороживания, а также наличие водорода в материале образцов труб не повлияло на кинетику ВТО.

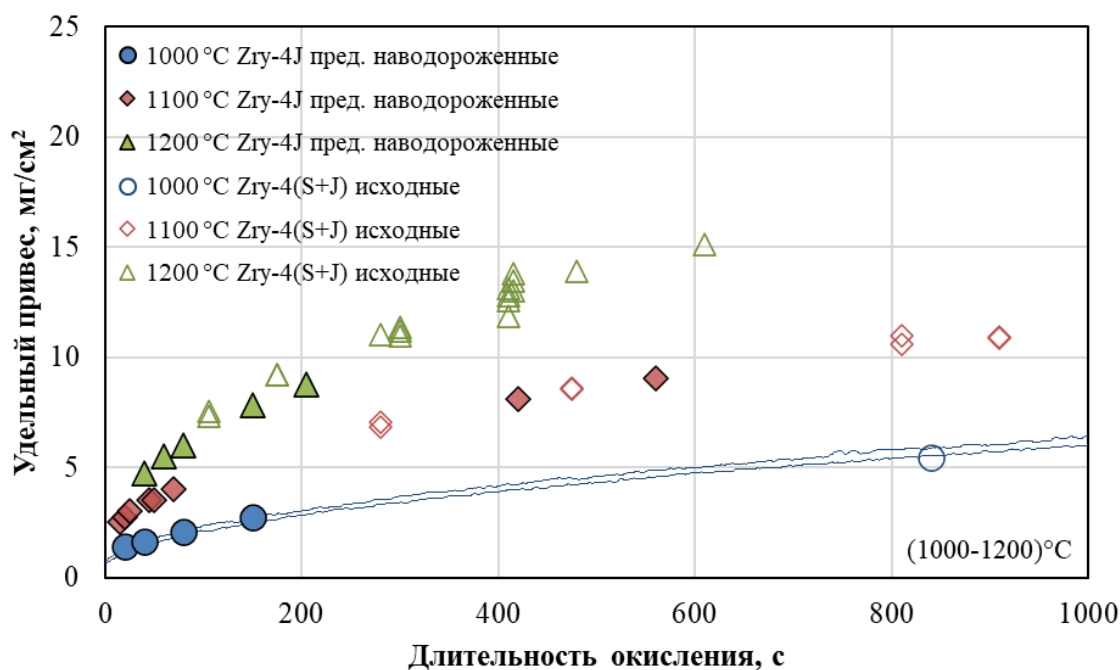


Рисунок 3.19 – Кинетика окисления предварительно наводороженных до 800 ppm образцов из сплава Zircaloy-4 при 1000, 1100 и 1200 °C

Полученные результаты кинетики окисления образцов из сплава Zircaloy-4 на установке У127 в целом согласуются с литературными данными.

В интервале температур от 950 до 1050 °С в пределах 10000 с зафиксировано развитие линейного окисления. На основании обработки кривых окисления определено время инкубационного периода до развития линейного окисления, которое сопоставимо с результатами других лабораторий (рисунок 3.20). При температурах 800 и 1050 °С наблюдается как наличие, так и отсутствие линейного окисления, что может быть связано с различием в примесном составе образцов из сплава Zircaloy-4 и его влиянием на длительность инкубационного периода.

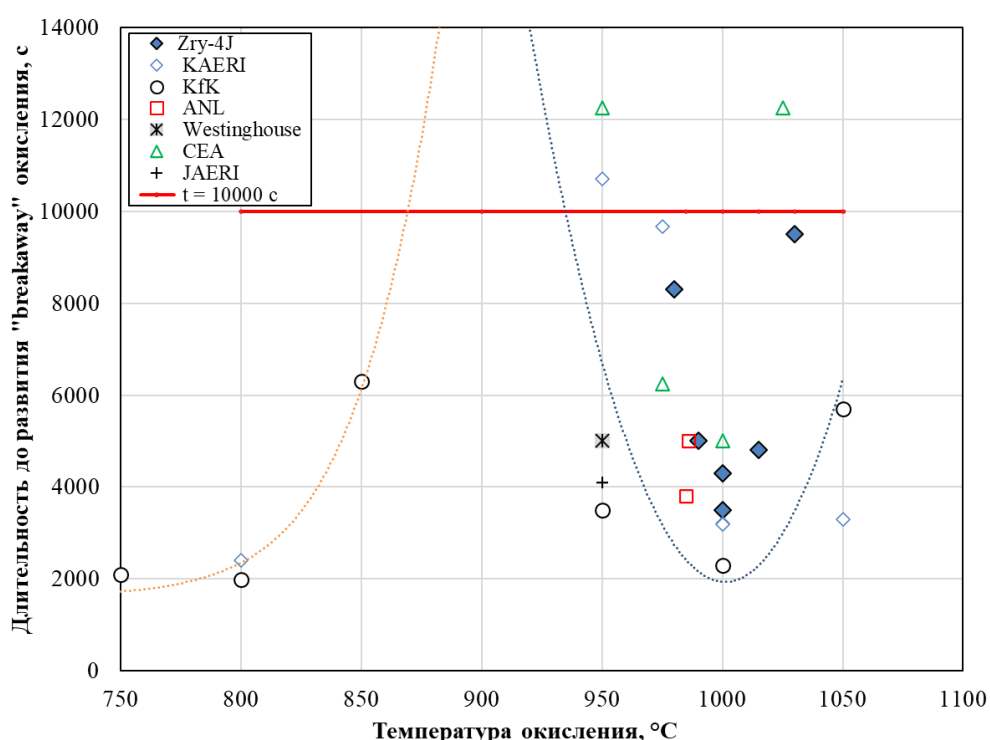


Рисунок 3.20 – Зависимость длительности до развития линейного окисления от температуры проведения высокотемпературных испытаний в среде водяного пара

Внешний вид образцов после испытаний коррелирует с кинетикой окисления. При температурах до 970 °С и свыше 1030 °С на поверхности образцов образуется черная плотная оксидная пленка, тогда как в области температур около 1000 °С в пределах длительности окисления 10000 с формируется оксидная пленка серого цвета (рисунок 3.21). Для температуры 1000 °С видно, что при длительности окисления около 5000 секунд с развитием линейного окисления наблюдается переход от черной к серой оксидной пленке (рисунок 3.22).

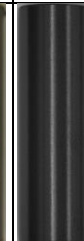
Темп. окисл. (°C)	800	900	950	970	985	1000	1015	1030	1050	1100	1200
Длит. окисл. (с)	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	1700	610
Уд. привес, мг/см ²	2,51	5,08	7,29	9,64	23,91	29,35	29,81	24,51	28,01	14,99	15,12
Номер образца	1425н	1426н	1427н	1509н	1508н	1496н	1497н	1498н	1433н	1225н	1441н
Изображения внешнего вида образцов из сплава Zircaloy-4											

Рисунок 3.21 – Внешний вид образцов из сплава Zircaloy-4 после окисления в среде водяного пара в интервале температур 800-1200 °C

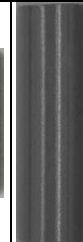
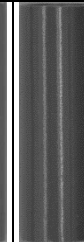
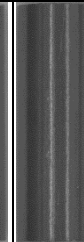
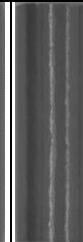
Длит. окисл. (с)	150	840	1495	2400	3500	4000	5000	5500	6000	7000	8000
Уд. привес, мг/см ²	2,76	5,46	6,86	8,77	9,37	12,15	14,33	17,92	17,28	21,45	25,56
Номер образца	1561н	733н	1056н	732н	852н	785н	731н	1133н	1131н	1130н	1127н
Изображения внешнего вида образцов из сплава Zircaloy-4											

Рисунок 3.22 – Внешний вид образцов из сплава Zircaloy-4 после окисления в среде водяного пара при 1000 °C

При развитии линейного окисления помимо ускорения реакции окисления зафиксировано интенсивное поглощение водорода до уровня 1000 ppm и выше (рисунок 3.23). Сопоставление результатов экспериментов при 1000 °C с литературными данными приведено на рисунке 3.24.

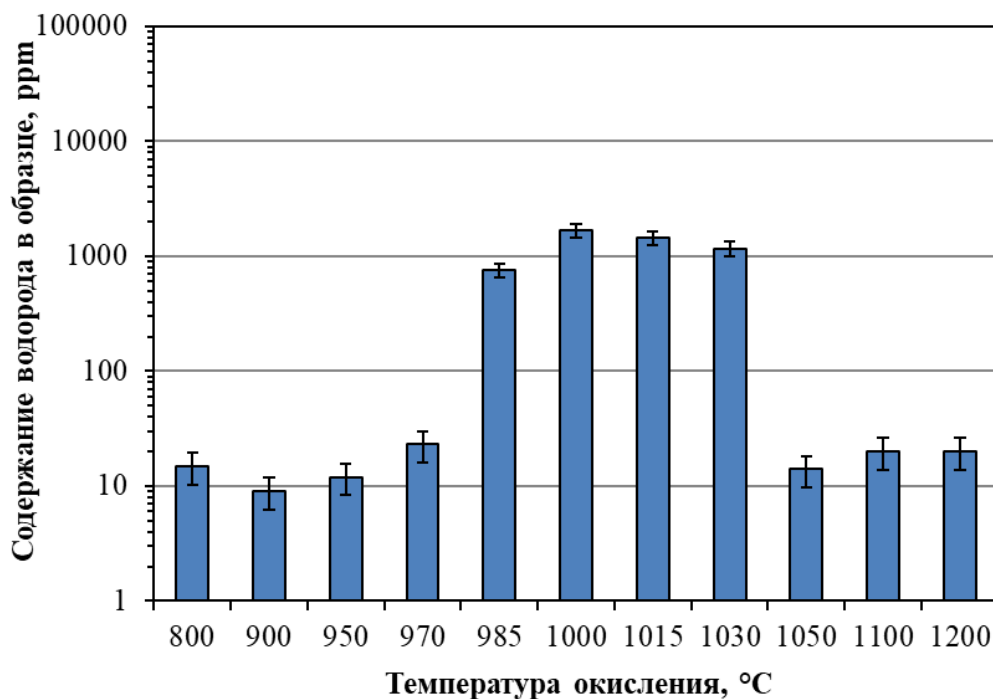


Рисунок 3.23 – Содержание поглощенного водорода в образцах из сплава Zircaloy-4 после окисления в паре при 800-1050 °C в течение 10000 с, при 1100 и 1200 °C в течение 1700 с и 610 с, соответственно

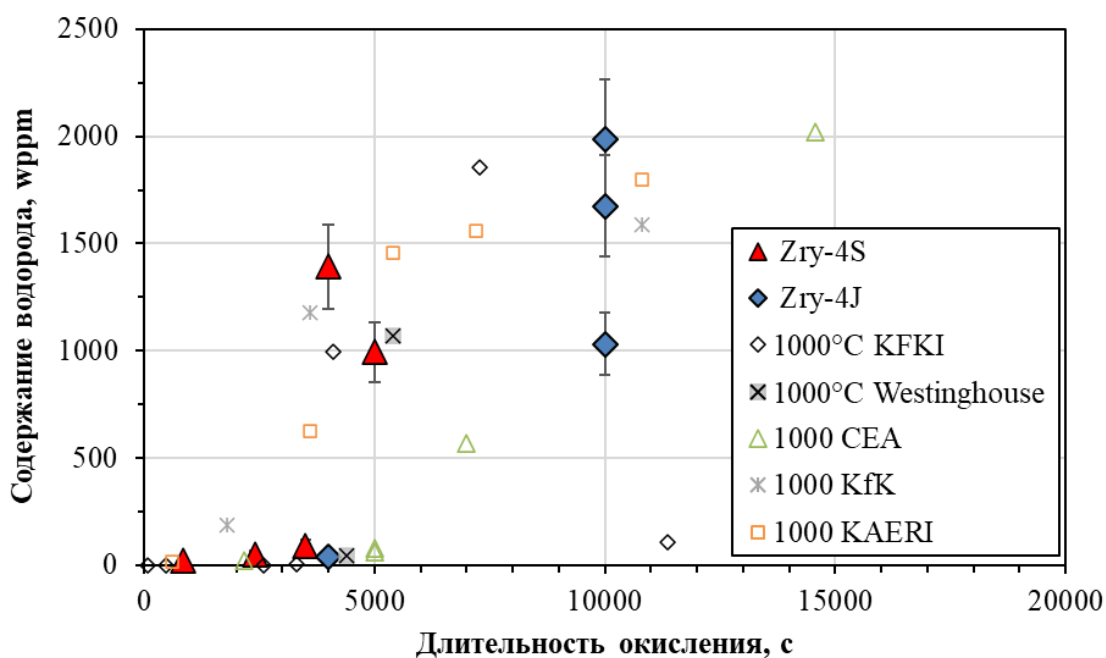


Рисунок 3.24 – Содержание поглощенного водорода в образцах из сплава Zircaloy-4 после испытаний на окисления в паре при 1000 °C, выполненных в различных лабораториях

Микроструктура образцов после испытаний на ВТО

Оптические изображения микроструктуры наружной поверхности окисленных образцов приведены на рисунке 3.25.

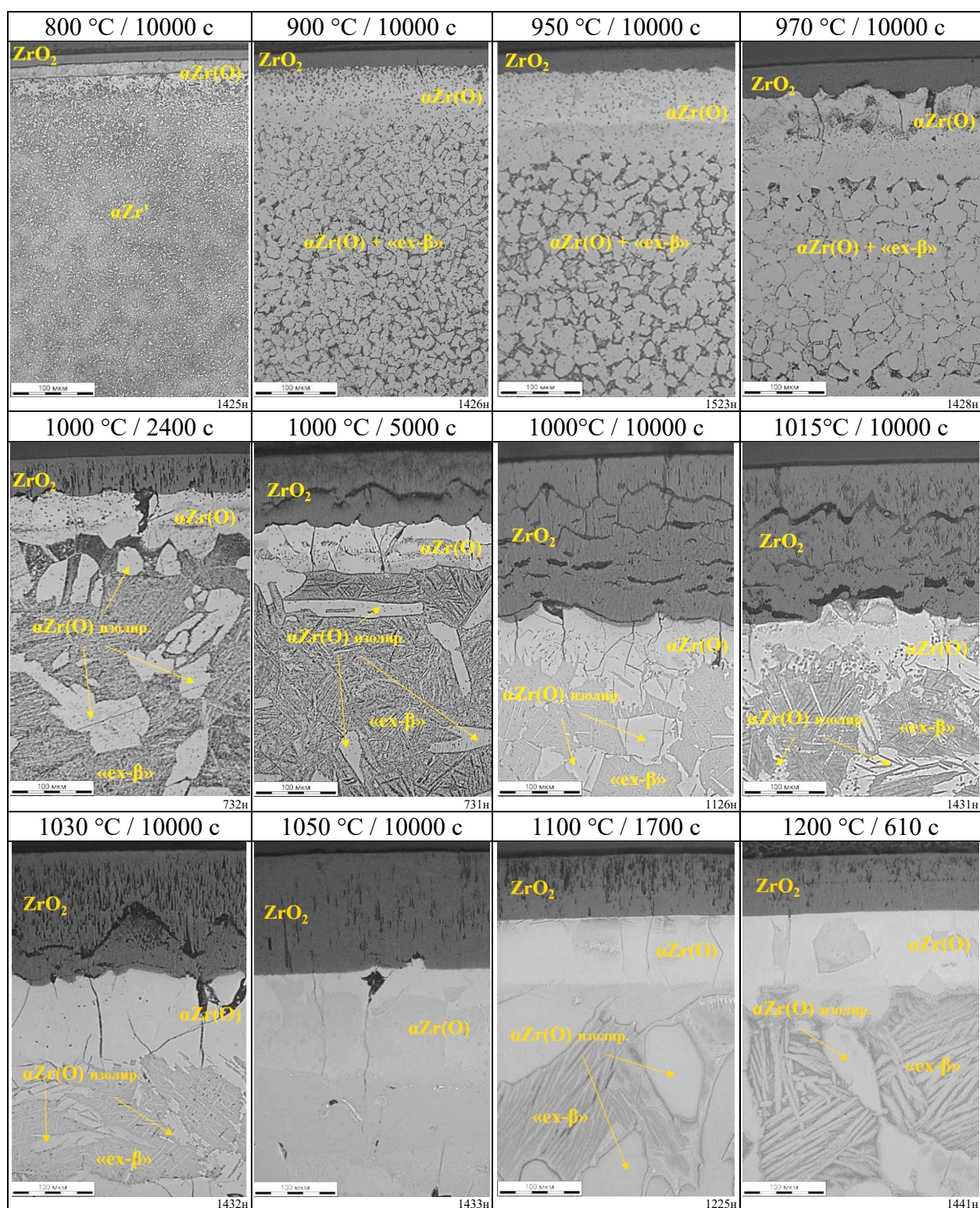


Рисунок 3.25 – Изображения микроструктуры образцов труб из сплава Zircaloy-4 после ВТО при температурах в диапазоне 800 -1200 °C

На полученных изображениях отчетливо видна типичная структура для образцов из сплава Zircaloy-4 с характерным однородным слоем α -Zr(O) и относительно ровной границей раздела с « ϵ - β » слоем. При больших длительностях окисления в « ϵ - β » слое формируются крупные включения α -Zr(O).

В зависимости от температуры окисления центральная часть образца представляет собой либо однофазную область, состоящую из зерен α -Zr при 800 °С, либо двухфазную область, состоящую из зерен α -Zr(O) и « ϵ - β » при температурах в диапазоне от 900 до 970 °С, либо область « ϵ - β » фазы с присутствием изолированных пластин α -Zr(O) при температурах свыше 985 °С.

Особенностью структуры, формирующейся при температурах в диапазоне от 950 до 1030 °С, является наличие волнообразной границы раздела «оксид-металл», что указывает на возможность развития линейного окисления [152-154].

При температуре 1000 °С по мере роста длительности окисления и увеличения толщины оксидной пленки в последней начинается процесс формирования тангенсальных трещин, момент образования которых совпадает с ускорением скорости окисления. Кроме того, отмечается, что в процессе окисления с ростом оксидной пленки не происходит роста слоя α -Zr(O), т.е. поступающий из паровой среды кислород преимущественно диффундирует на границу раздела «металл-оксид», а не в металл.

На рисунке 3.26 представлены кинетические зависимости роста оксидного слоя и слоя α -Zr(O) в сопоставлении с данными других лабораторий.

При температурах в диапазоне от 800 до 950 °С, где также имело место различие в кинетике окисления, наблюдается некоторое различие в кинетике роста диффузионных слоев. При температурах свыше 1000 °С наблюдается совпадение кинетики роста диффузионных слоев с литературными данными.

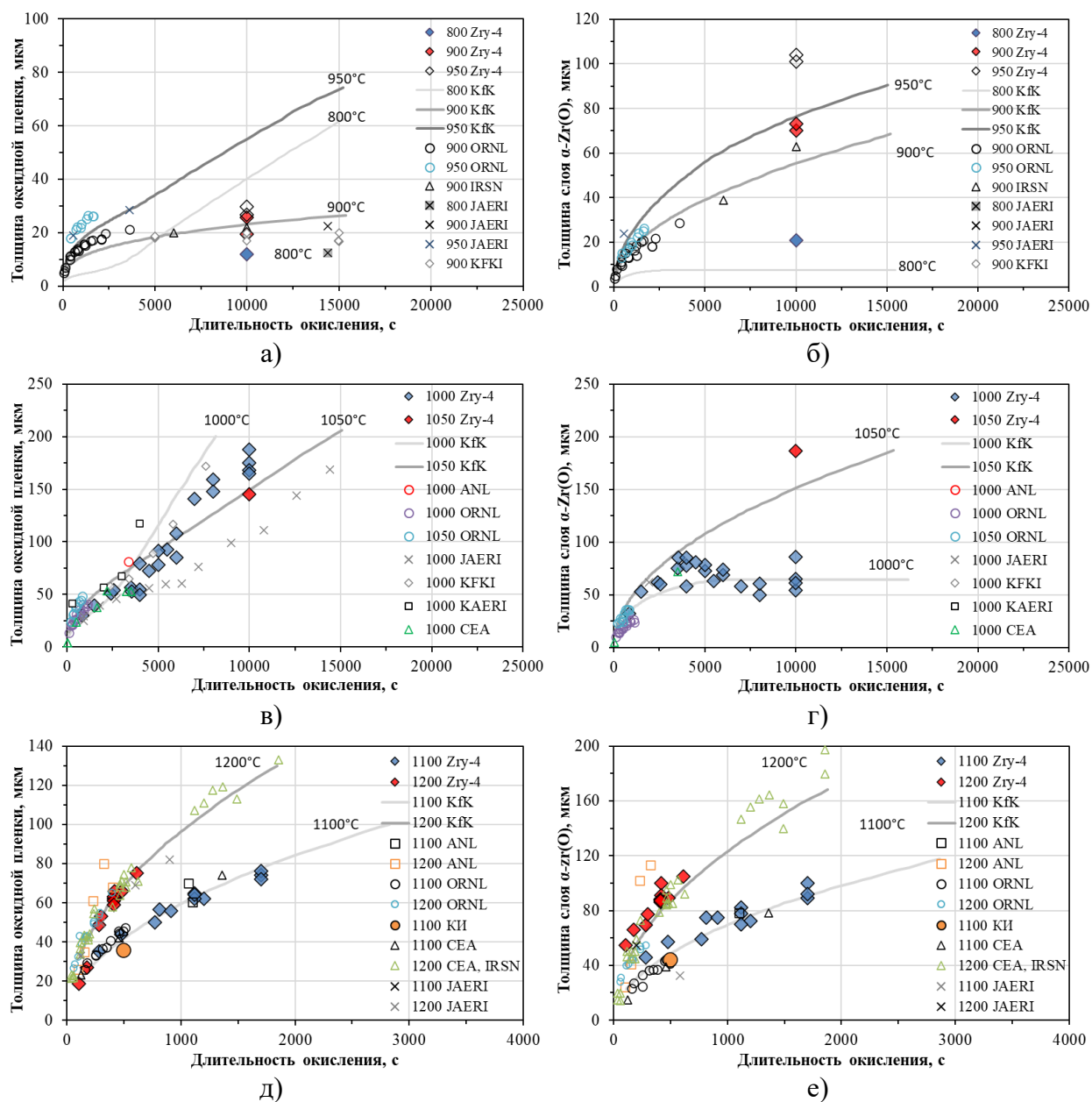


Рисунок 3.26 – Зависимость толщины оксидного слоя (а, в, д) и слоя α -Zr(O) (б, г, е) на образцах из сплава Zircaloy-4 от длительности окисления в среде водяного пара при температурах в диапазоне от 800 до 1200 °C

Механические испытания на диаметральное сжатие

После завершения экспериментов на ВТО выполнены механические испытания на диаметральное сжатие для оценки степени охрупчивания образцов. Для сопоставления полученных результатов с литературными данными использованы две характеристики: относительная деформация и остаточная пластичность на момент образования сквозной трещины, проходящей по толщине стенки трубчатого образца.

Зависимости относительной деформации ($\Delta L/D$) при 20 °С и остаточной пластичности при 20 и 135 °С образцов после ВТО представлены на рисунках 3.27 и 3.28. Из представленных данных видно совпадение характеристик пластичности образцов из сплава Zircaloy-4 после испытаний на ВТО при температурах в диапазоне от 900 до 1200 °С, полученных в данной работе, с литературными данными.

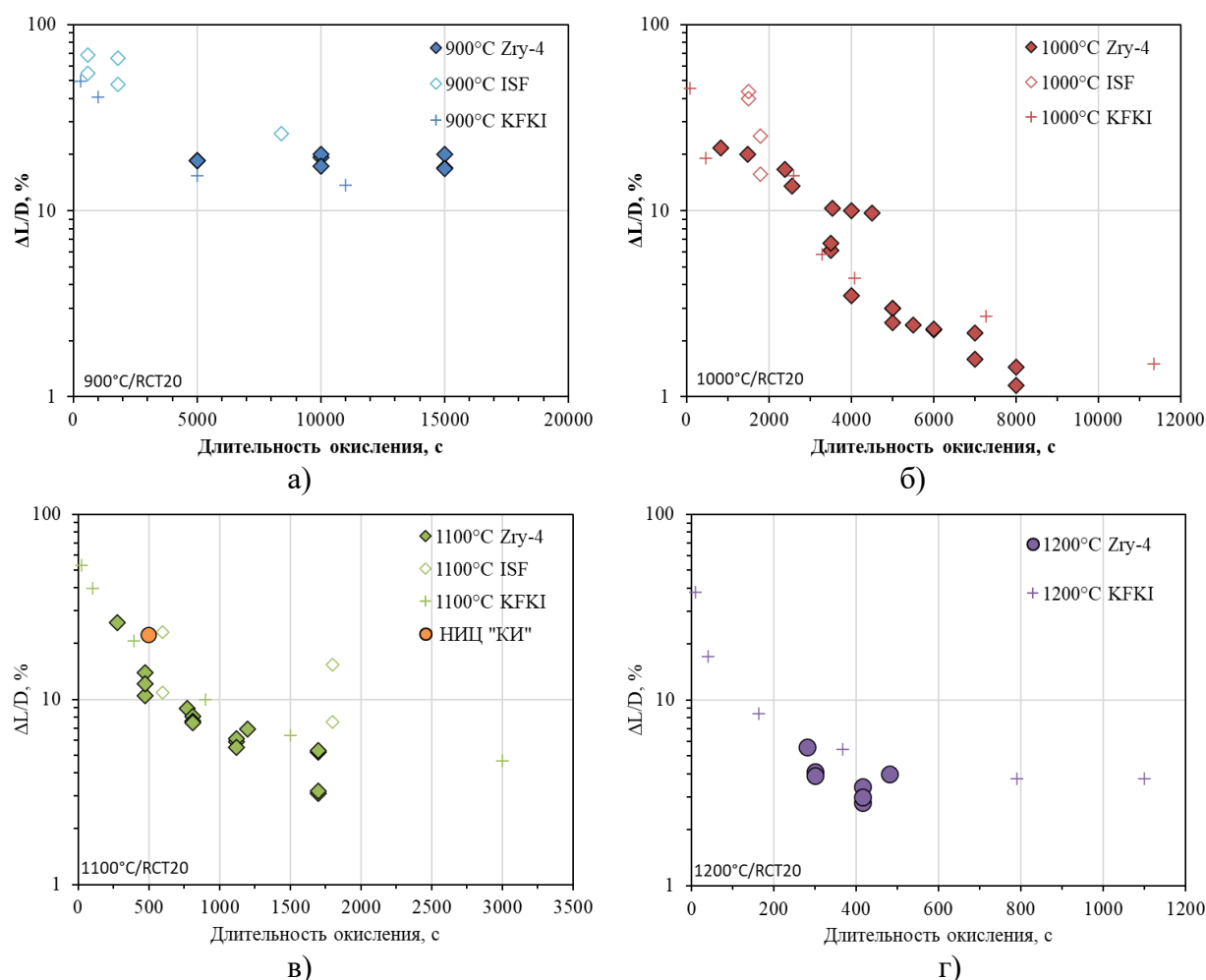


Рисунок 3.27 – Зависимость относительной деформации ($\Delta L/D$) при 20 °С при испытаниях на диаметральное сжатие образцов из сплава Zircaloy-4 от длительности окисления в среде водяного пара при температурах 900 (а), 1000 (б), 1100 (в) и 1200 °С (г)

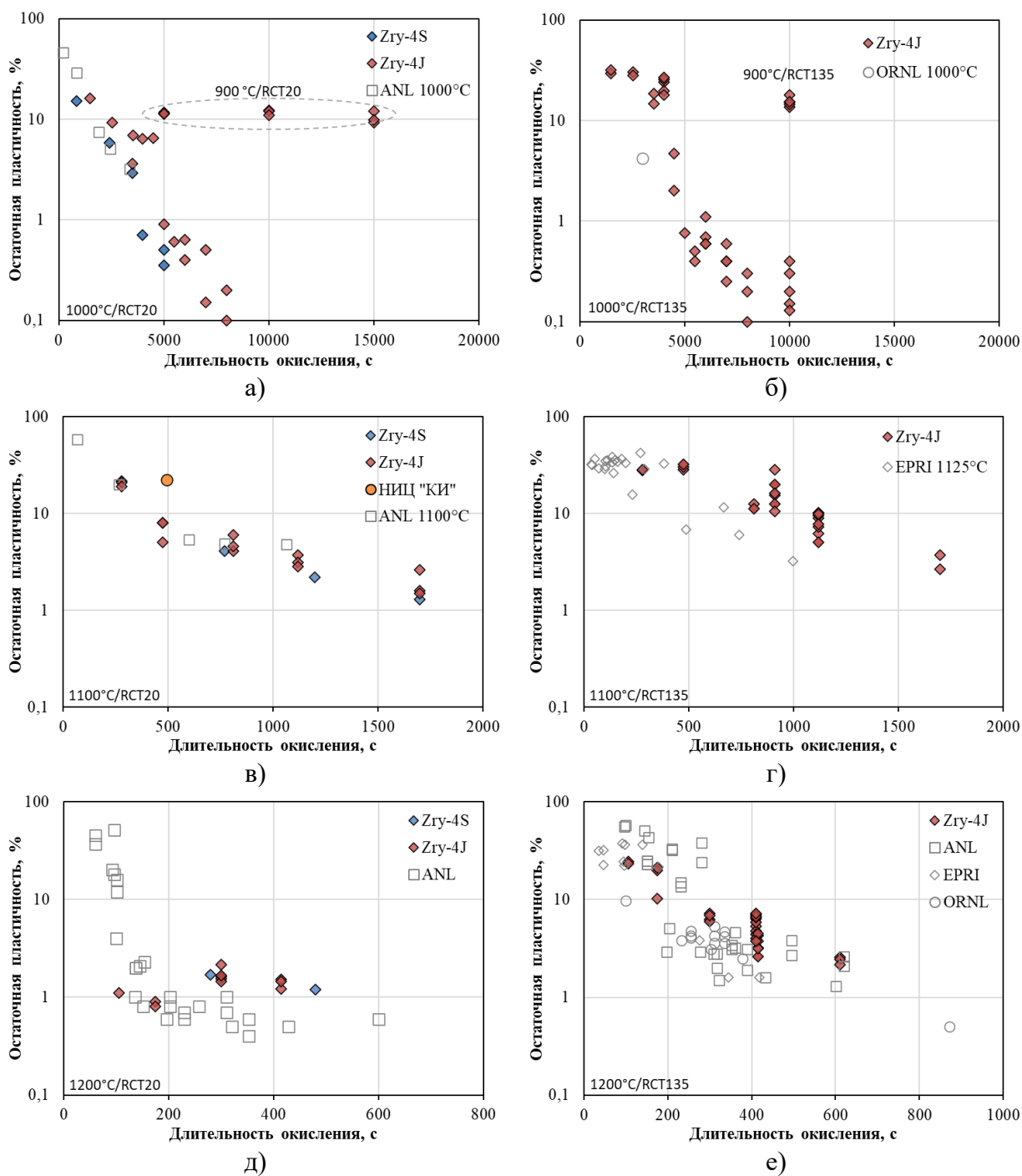


Рисунок 3.28 – Зависимость значения остаточной пластичности при 20 и 135 °C при испытаниях на диаметрально сжатие образцов из сплава Zircaloy-4 от длительности окисления в среде водяного пара при температурах 900 и 1000 (а, б), 1100 (в, г) и 1200 °C (г, д)

Влияние предварительного наводороживания

Результаты механических испытаний на диаметрально сжатие при 135 °C предварительно наводороженных до 800 ppm образцов из сплава Zircaloy-4 после испытаний на двустороннее окисление в интервале температур от 1000 до 1200 °C в сопоставлении с данными лабораторий ANL, ORNL и EPRI [76, 140, 141] суммированы в диаграмме охрупчивания, которая представляет собой зависимость степени окисления

(ECR) от содержания водорода и уровня остаточной пластичности. Пороговое значение остаточной пластичности составляет 2 %. На диаграмме (рисунок 3.24) в виде линии представлено предельное значение степени окисления (ECR) в зависимости от содержания водорода, полученное для сплава Zircaloy-4 [155].

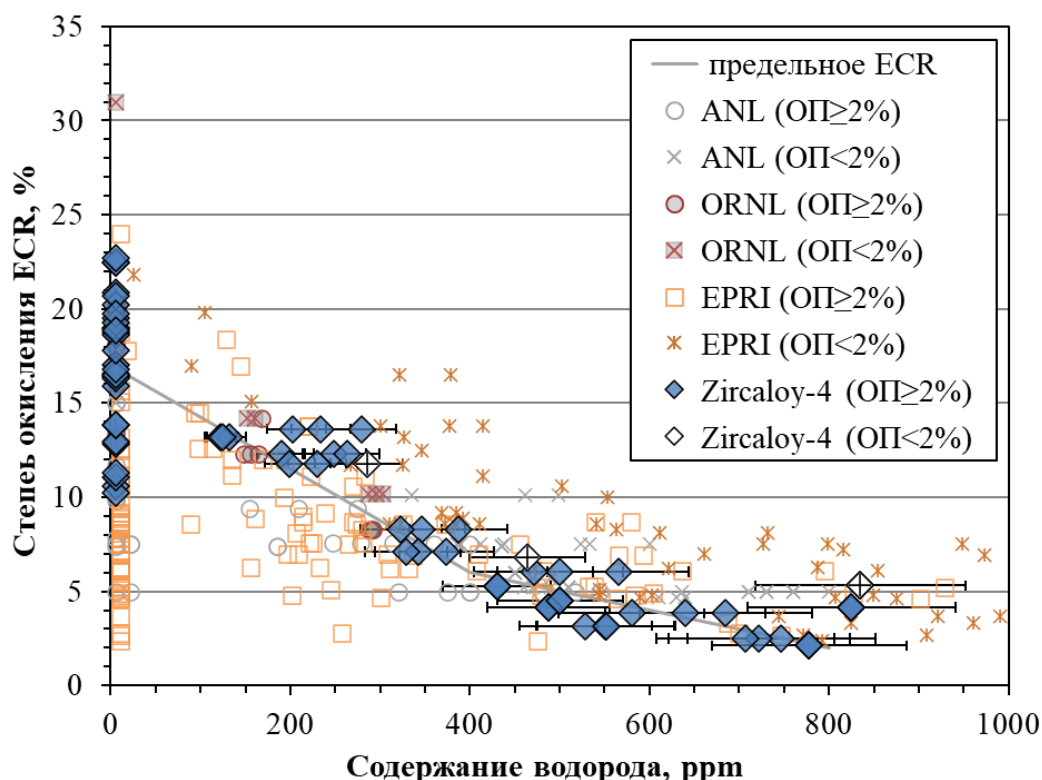


Рисунок 3.29 – Диаграмма охрупчивания сплава Zircaloy-4

Из диаграммы охрупчивания видно, что эксперименты, выполненные в данной работе, согласуются с результатами других лабораторий на сплаве Zircaloy-4 и соответствуют определенному ранее предельному значению степени окисления ECR.

3.3 Выводы по главе 3

1. Проведена корректировка методики испытаний на высокотемпературное окисление в среде водяного пара образцов труб из циркониевых сплавов на установке У127, чтобы обеспечивать при температуре 1200 °С достигать равномерного окисления и наводороживания образцов длиной до 30 мм. Увеличение потока пара до 80-100 г/ч ($5,0 \div 6,5$ мг/см²/с) и использование двухступенчатого нагрева от 350 °С до 1170 °С и от 1170 °С до 1200 °С предотвращает на стадии нагрева до номинальной температуры

окисления перегрев образцов свыше 25 °С и повышенное неравномерное их наводороживание.

2. Проведено сопоставление результатов испытаний на ВТО и исследований окисленных образцов труб из сплава Zircaloy-4, полученных автором по методикам, используемым в данной работе, с аналогичными результатами для этого сплава от других лабораторий. В целом результаты по кинетике окисления, микроструктурным изменениям, содержанию поглощенного водорода и уровню остаточной пластичности совпадают с опубликованными для Zircaloy-4 данными. Наблюдается общая тенденция к развитию линейного окисления при температурах вблизи 1000 °С и его отсутствия при более низких и высоких температурах.

3. Показано сопоставимое влияние содержания предварительно введенного водорода на снижение уровня остаточной пластичности образцов из сплава Zircaloy-4. Полученные результаты хорошо согласуются с данными других лабораторий и соответствуют предельному значению степени окисления [155].

4. При температуре окисления около 1000 °С для сплава Zircaloy-4 отмечается направленность диффузии кислорода, основная часть которого идет на образование и рост оксидной пленки, а оставшаяся часть диффундирует в металл. С увеличением длительности окисления не видно роста α -Zr(O) слоя.

Таким образом, можно отметить, что применяемые в работе методы испытаний и исследований позволяют получать достоверные и воспроизводимые результаты по ВТО циркониевых оболочек, сопоставимые с известными данными по изучаемой проблеме.

Глава 4. Влияние циркониевой основы сплава Zr-1%Nb на проявление линейного окисления

4.1 Поведение сплава Zr-1%Nb в условиях ВТО

Перечень и характеристики исследованных образцов труб из сплава Zr1Nb, различающихся циркониевой основой представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Перечень и характеристики образцов труб из сплава Zr1Nb уна основе электролитического и на основе губчатого циркония

Номер партии	Zr основа	Шихтовой состав	Способ обработки наружной поверхности	Способ обработки внутренней поверхности
705-99	Э	40 % Э + 45 % И + 15 % Об.	травление	травление
167-03	Э	48 % Э + 40 % И + 12 % Об.	шлифовка	травление
224-03	Э	48 % Э + 40 % И + 12 % Об.	травление	травление
69-08	Э	53 % Э + 35 % И + 12 % Об.	травление	травление
118-08	Э	53 % Э + 35 % И + 12 % Об.	травление	травление
120-08	Э	53 % Э + 35 % И + 12 % Об.	травление	травление
30-13	Э	53 % Э + 35 % И + 12 % Об.	шлифовка	травление
153-17	Э	53 % Э + 35 % И + 12 % Об.	полировка	струйно-абразив.
214-17	Э	53 % Э + 35 % И + 12 % Об.	шлифовка	травленая
64-18	Э	53 % Э + 35 % И + 12 % Об.	шлифовка	травленая
144-21	Э	53 % Э + 35 % И + 12 % Об.	шлифовка	травленая
413-97	Г фр.	100 % Гфр.	травление	травление
155-99	Г фр.	70 % Гфр + 17 % И + 13 % Об.	травление	травление
317-03	Г чмз	70 % Гчмз + 17 % И + 13 % Об.	травление	травление
5080-08	Г WCh	100 % Г WCh	шлифовка	травление
Э - электролитический Zr; И-иодидный Zr; Г-губчатый Zr; Об. – обороты производства				

На первом этапе выполнены исследования поведения в условиях ВТО в широком интервале температур от 800 до 1200 °С сплава Zr1Nb на основе электролитического и иодидного циркония (п.705-99) в сопоставлении со сплавом Zr1Nb(Гфр) на 100 % основе губчатого циркония производства фирмы Cezus (Франция).

Результаты высокотемпературных экспериментов и последующих механических испытаний на диаметрально сжатие приведены на рисунках 4.1 и 4.2. Типичные изображения микроструктуры наружной поверхности образцов из сплавов Zr1Nb и Zr1Nb(Гфр) после испытаний на ВТО приведены на рисунках 4.4 и 4.5.

Исследования показали, что поведение в условиях ВТО труб п.705-99 и п.413-97 существенно различается в температурном интервале от 800 до 1100 °С. На образцах труб

п.705-99 происходит развитие линейного окисления с образованием растрескивающихся и осыпающихся оксидных пленок, сопровождающееся поглощением водорода.

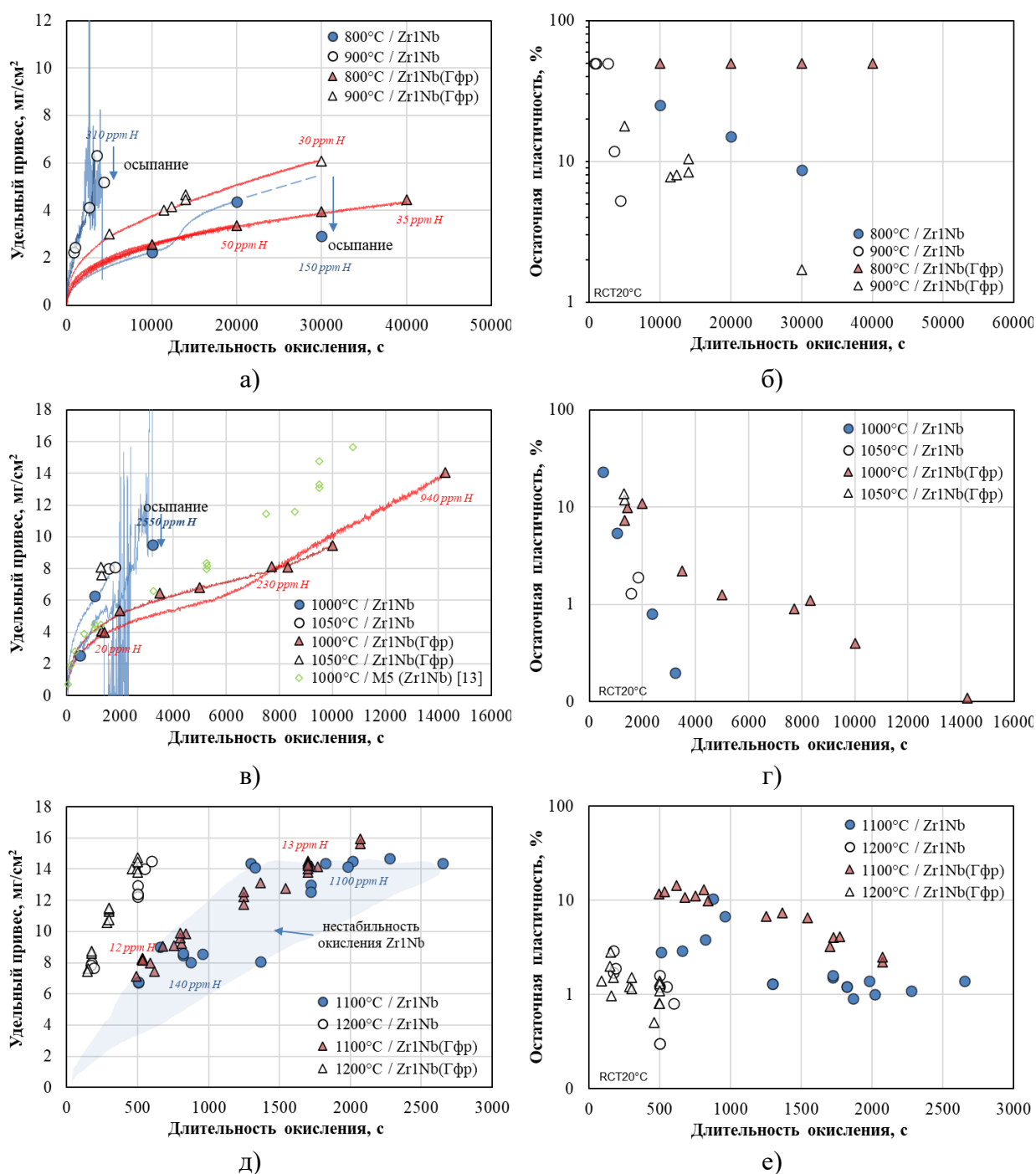


Рисунок 4.1 – Кинетика окисления при 800-1200 °С в среде водяного пара и результаты последующих механических испытаний на диаметрально сжатие при 20 °С образцов труб из сплава Zr1Nb на тройной шихте с электролитическим цирконием и сплава Zr1Nb(ГФр) на 100 % основе циркониевой губки

Материал	Ток = 800 °С			Ток = 900 °С			Ток = 1000 °С			
Длит. окисл., с	10000	20000	30000	778	2600	4360	500	1053	2361	3234
Zr1Nb на тройной шихте (п.705-99)										
Длит. окисл., с	10000	20000	30000	5000	14000	30000	2000	3500	7726	14243
Zr1Nb(Гфр) (п.413-97)										
Температура	Ток = 1050 °С			Ток = 1100 °С			Ток = 1200 °С			
Длит. окисл., с	1580	1820	507	960	1722	2277	172	188	500	598
Zr1Nb на тройной шихте (п.705-99)										
Длит. окисл., с	1297	1328	532	840	1700	2072	153	175	300	500
Zr1Nb(Гфр) (п.413-97)										

Рисунок 4.2 – Внешний вид образцов труб сплава Zr1Nb на тройной шихте и сплава Zr1Nb(Гфр) после испытаний на ВТО в диапазоне температур от 800 до 1200 °С

Наиболее интенсивное проявление линейного окисления и его влияние на охрупчивание сплава Zr1Nb наблюдается при 1000 °С – длительность до перехода к линейному окислению составляет 800 секунд (рисунок 4.3). После перехода к стадии линейного окисления при 1000 °С скорость окисления сплава становится сопоставимой со скоростью окисления при 1100 °С (рисунок 4.1 в), д)).

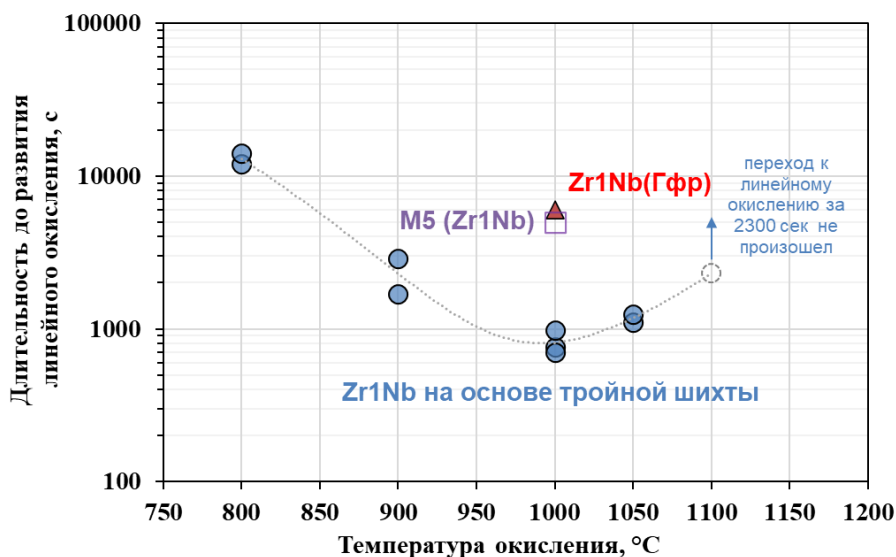


Рисунок 4.3 – Длительность до развития линейного окисления сплава Zr1Nb на тройной шихте

Для сплава Zr1Nb(Гфр) на основе 100 % губки при температуре 1000 °C также зафиксировано развитие линейного окисления после 8000 с, что согласуется с данными по сплаву M5 (Zr1Nb) [13], который также изготавливается на основе 100 % губки фирмы Cezus [30]. При температуре 1100 °C для образцов из сплава на тройной шихте отмечается нестабильность в коррозионном поведении: длительность до достижения удельного привеса, равного 14 мг/см², находится в интервале от 1200 до 2700 с. С увеличением температуры ВТО до 1200 °C различия между исследованными материалами уменьшаются, и при длительности испытания 600 секунд (удельный привес 14,5 мг/см²) линейное окисление не наблюдается.

Формирование структуры материалов в условиях ВТО также отличалось (рисунки 4.4 и 4.5). На поверхности образцов п.705-99 в интервале температур от 800 до 1100 °C образовывалась слоистая растрескивающаяся оксидная пленка, под которой формировался слой α -Zr(O). Толщина слоя α -Zr(O) на образцах п.705-99 зачастую была меньше, чем на образцах п.413-97 при одинаковых значениях удельного привеса. Наиболее отчетливо данный факт виден при температуре 1000 °C. Таким образом, для случая образцов п.705-99 из сплава Zr1Nb на основе тройной шихты основная часть поглощенного кислорода шла на образование и рост оксидного слоя, тогда как для образцов п.413-97 из сплава Zr1Nb(Гфр) на основе 100 % губчатого циркония поглощенный кислород преимущественно диффундировал в металл до момента развития линейного окисления.

При температуре 1200 °C существенных различий в формировании структуры двух исследованных материалов не отмечалось.

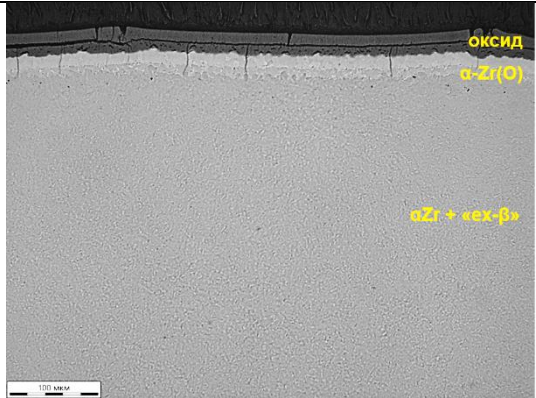
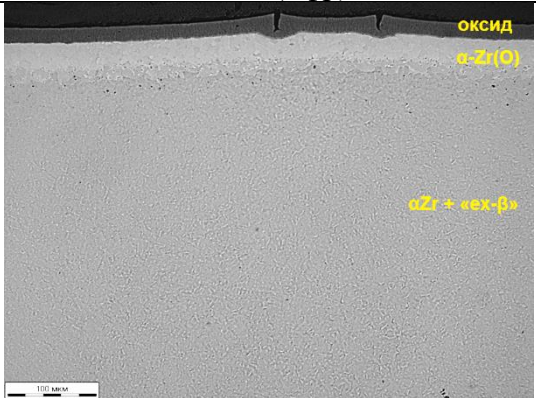
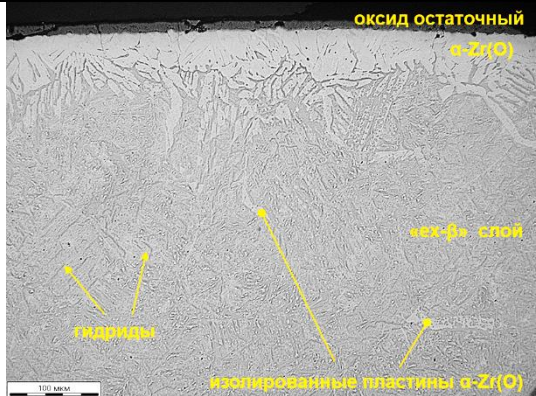
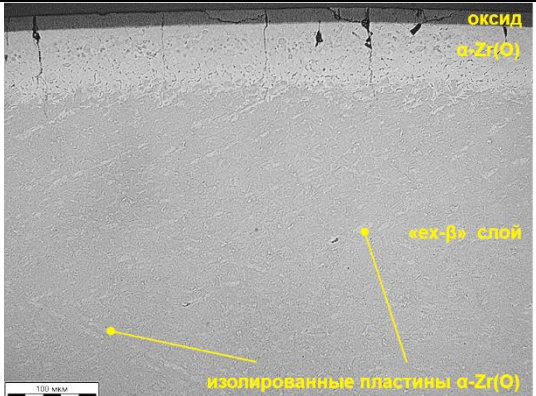
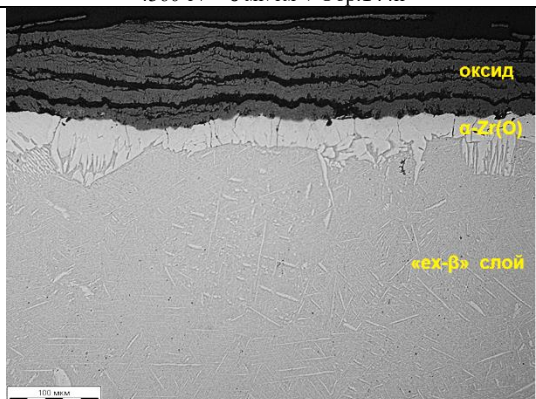
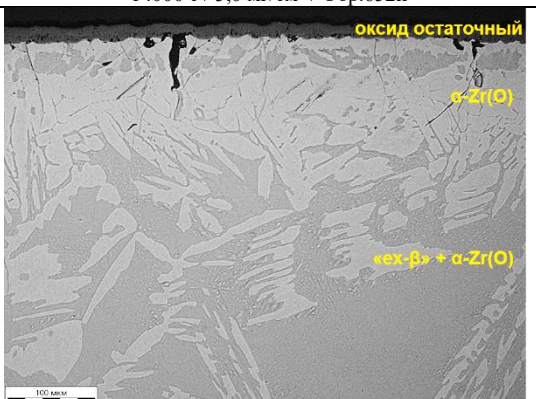
Ток, °C	Zr1Nb	Zr1Nb(Гфр)
800	 оксид α-Zr(O) αZr + «ex-β» 20000 с / 4,4 мг/см² / Обр.723н	 оксид α-Zr(O) αZr + «ex-β» 40000 с / 4,0 мг/см² / Обр.666н
900	 оксид остаточный α-Zr(O) «ex-β» слой гидриды изолированные пластины α-Zr(O) 4360 с / ~ 6 мг/см² / Обр.144н	 оксид α-Zr(O) «ex-β» слой изолированные пластины α-Zr(O) 14000 с / 5,0 мг/см² / Обр.652н
1000	 оксид α-Zr(O) «ex-β» слой 3234 с / ~ 9 мг/см² / Обр.150н	 оксид остаточный α-Zr(O) «ex-β» + α-Zr(O) 7726 с / 8,2 мг/см² / Обр.152н

Рисунок 4.4 – Изображения микроструктуры наружной поверхности образцов из сплавов Zr1Nb и Zr1Nb(Гфр) после испытаний на ВТО при 800, 900, и 1000 °C

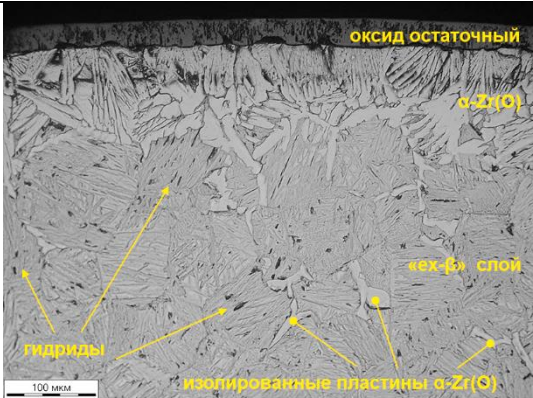
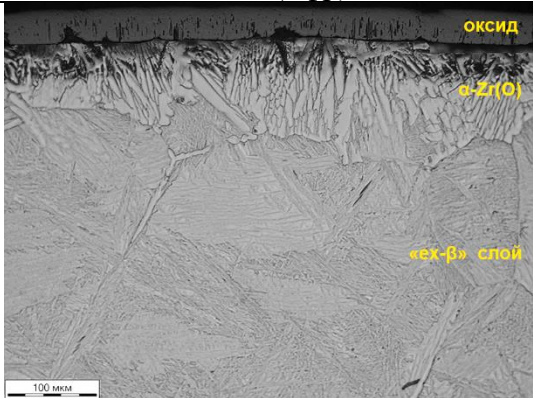
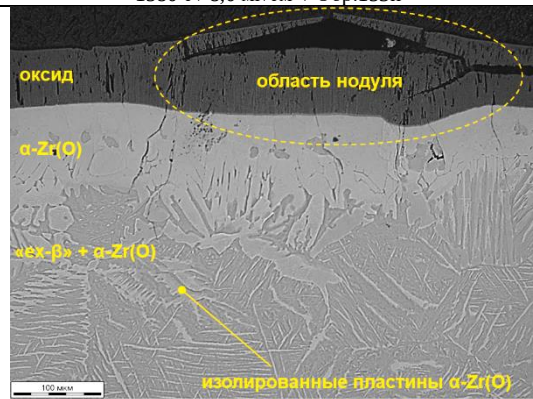
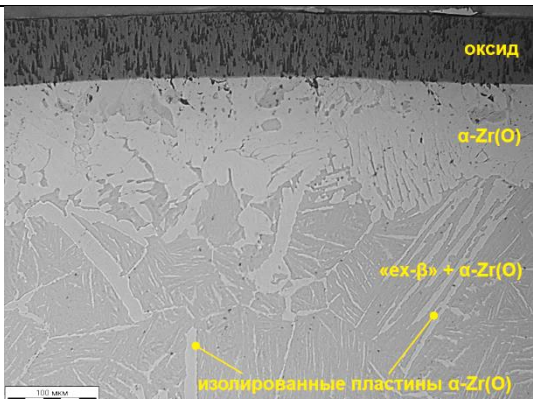
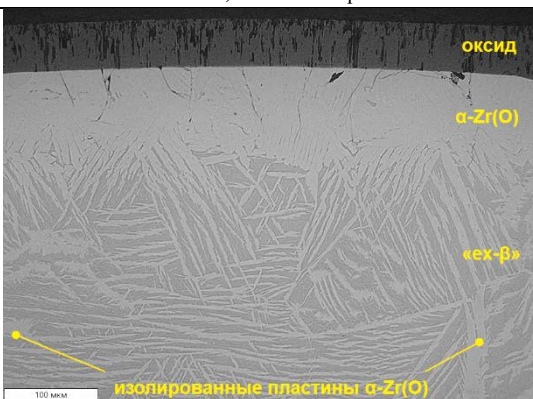
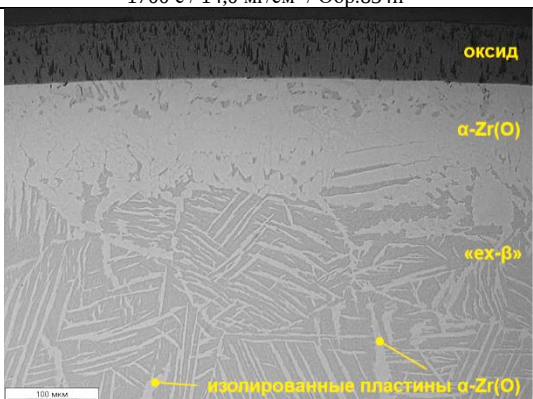
Ток, °C	Zr1Nb	Zr1Nb(Гфр)
1050	 оксид остаточный α-Zr(O) «e-h-β» слой гидриды изолированные пластины α-Zr(S) 1580 с / 8,0 мг/см² / Обр.153н	 оксид α-Zr(O) «e-h-β» слой 1297 с / 8,1 мг/см² / Обр.156н
1100	 оксид область нодуля α-Zr(O) «e-h-β» + α-Zr(O) изолированные пластины α-Zr(O) 2019 с / 14,5 мг/см² / Обр.128н	 оксид α-Zr(O) «e-h-β» + α-Zr(O) изолированные пластины α-Zr(O) 1700 с / 14,0 мг/см² / Обр.834н
1200	 оксид α-Zr(O) «e-h-β» изолированные пластины α-Zr(O) 500 с / 12,2 мг/см² / Обр.398н	 оксид α-Zr(O) «e-h-β» изолированные пластины α-Zr(O) 500 с / 12,8 мг/см² / Обр.814н

Рисунок 4.5 – Изображения микроструктуры наружной поверхности образцов из сплавов Zr1Nb и Zr1Nb(Гфр) после испытаний на ВТО при 1050, 1100 и 1200 °C

При температурах в диапазоне от 800 до 1050 °C, где также имело место различие в кинетике окисления, наблюдается различие в кинетике роста диффузионных слоев (рисунок 4.6 а-г). При температурах 1100 и 1200 °C скорости роста оксида и слоя α -Zr(O) для сплавов Zr1Nb на тройной шихте и Zr1Nb(Гфр) становятся практически сопоставимыми (рисунок 4.6 д, е).

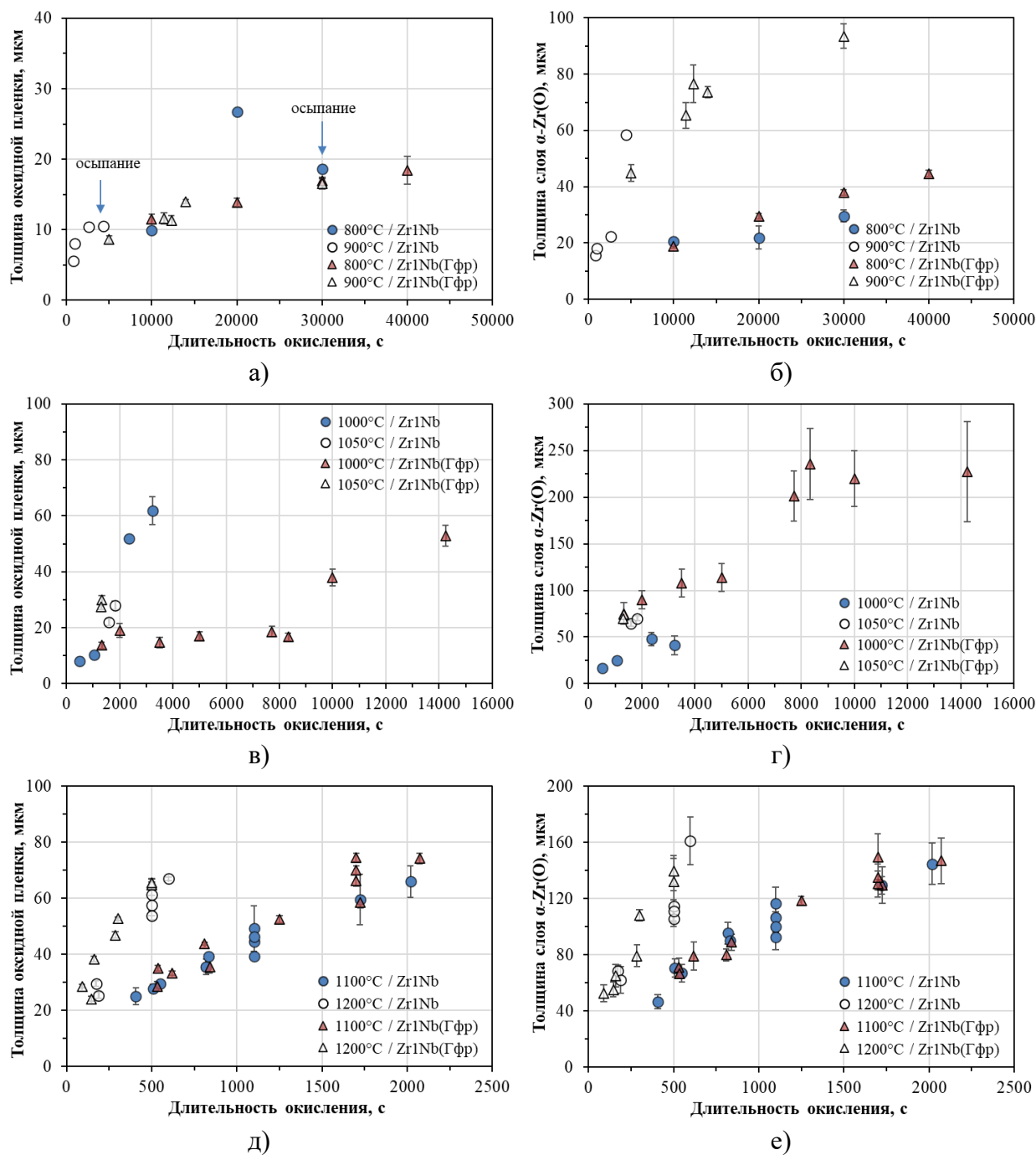


Рисунок 4.6 – Зависимость толщины оксидного слоя (а, в, д) и слоя α -Zr(O) (б, г, е) на образцах из сплава Zr1Nb на тройной шихте и сплава Zr1Nb(Гфр) от длительности окисления в среде водяного пара при температурах в диапазоне от 800 до 1200 °С

Значения микротвердости «ех-β» слоя между сплавами также различались, что связано с различной степенью насыщения центральной части кислородом и водородом, образовавшимся вследствие реакции циркония с перегретым паром (рисунок 4.7).

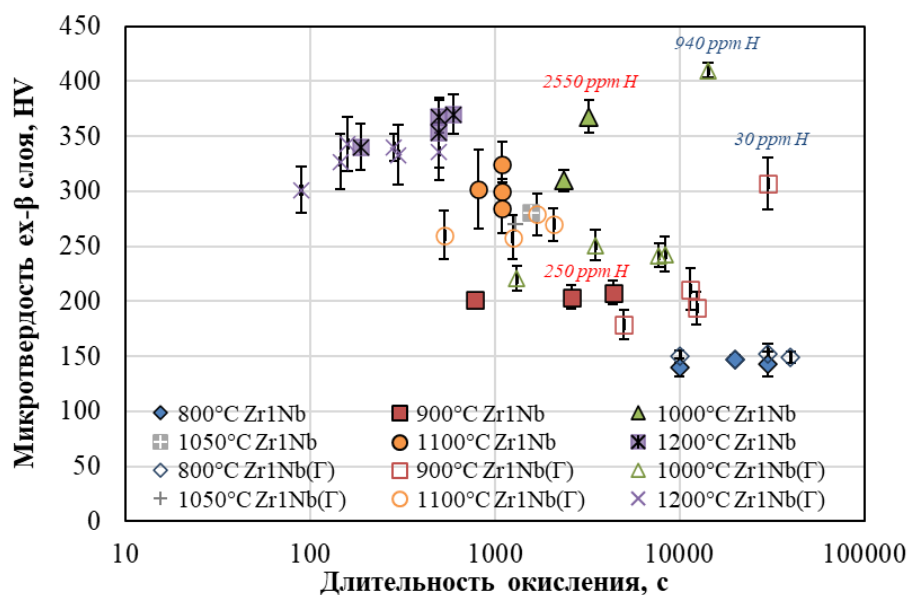


Рисунок 4.7 – Зависимость значений микротвердости в «ex-β» слое образцов труб из сплава Zr1Nb на тройной шихте и сплава Zr1Nb(Γфр) от длительности окисления в среде водяного пара при температурах в диапазоне от 800 до 1200 °С

На втором этапе исследований при температурах 1000 и 1100 °С выполнены испытания образцов ряда партий труб из сплавов Zr1Nb на основе тройной шихты и на основе губчатого циркония различных производителей (АО ЧМЗ, CEZUS, Wah Chang).

Эксперименты с образцами сплава Zr1Nb на тройной шихте показали нестабильность поведения материала в условиях ВТО:

- при 1000 °С на образцах всех исследованных партий труб зафиксировано развитие линейного окисления, длительность до развития которого находилась в диапазоне от 300 до 1100 секунд в зависимости от партии (рисунки 4.8 и 4.9);

- при 1100 °С длительность окисления до достижения удельного привеса 14 мг/см² находилась в диапазоне от 1200 до 2600 с (рисунок 4.10). Остаточная пластичность образцов после ВТО характеризовалась разбросом значений, что также свидетельствует о нестабильности поведения материала (рисунок 4.11).

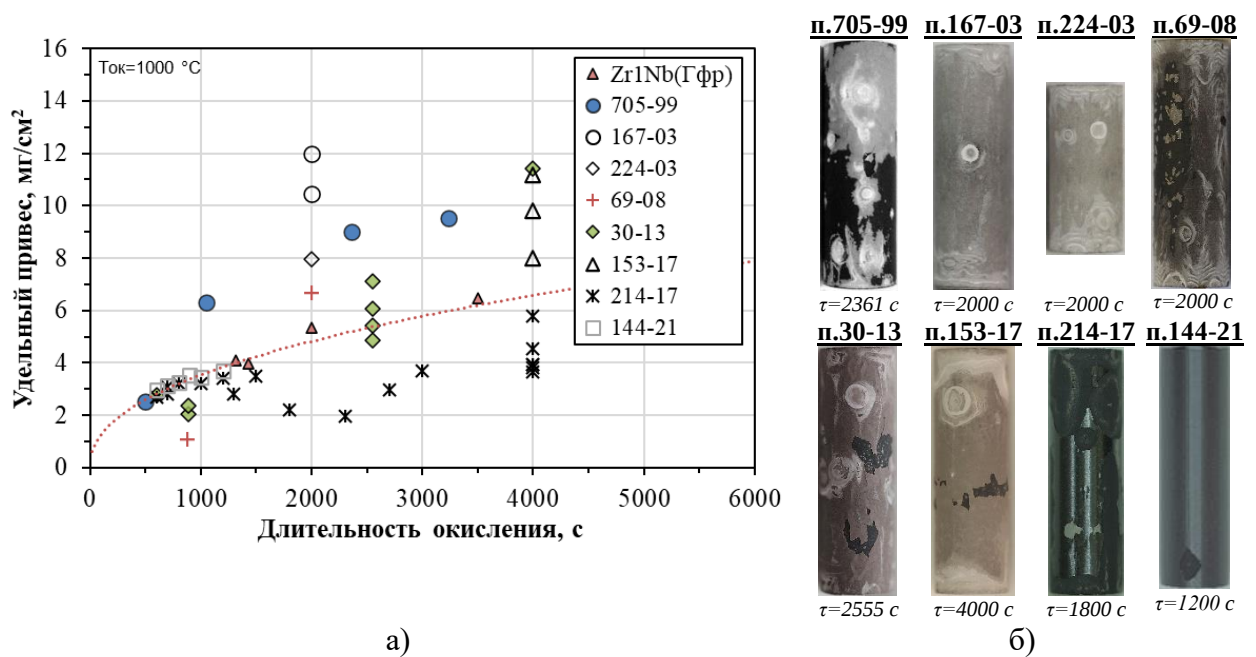


Рисунок 4.8 – Кинетика окисления при 1000 °С (а) и внешний вид (б) образцов из сплава Zr1Nb на тройной шихте

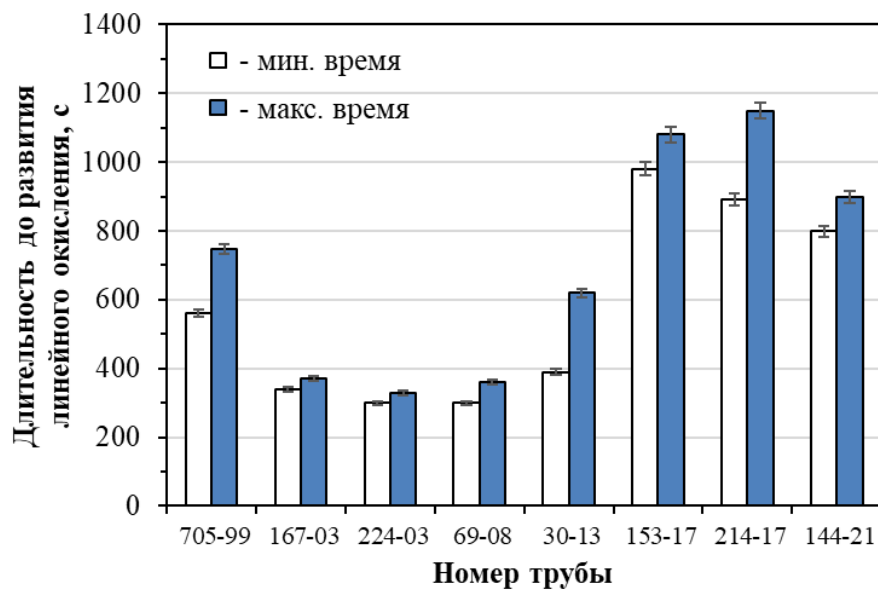


Рисунок 4.9 – Значения минимальной и максимальной длительности до начала развития линейного окисления образцов из сплава Zr1Nb на тройной шихте

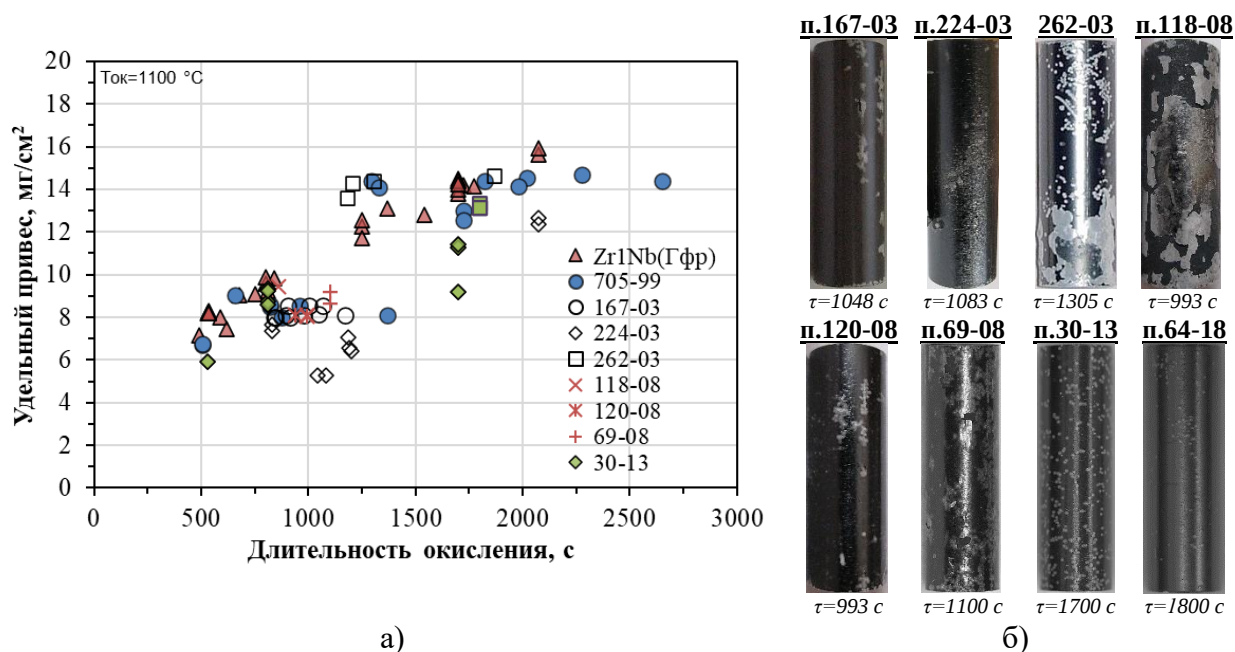


Рисунок 4.10 – Кинетика окисления при 1100 °C (а) и внешний вид (б) образцов из сплава Zr1Nb на тройной шихте

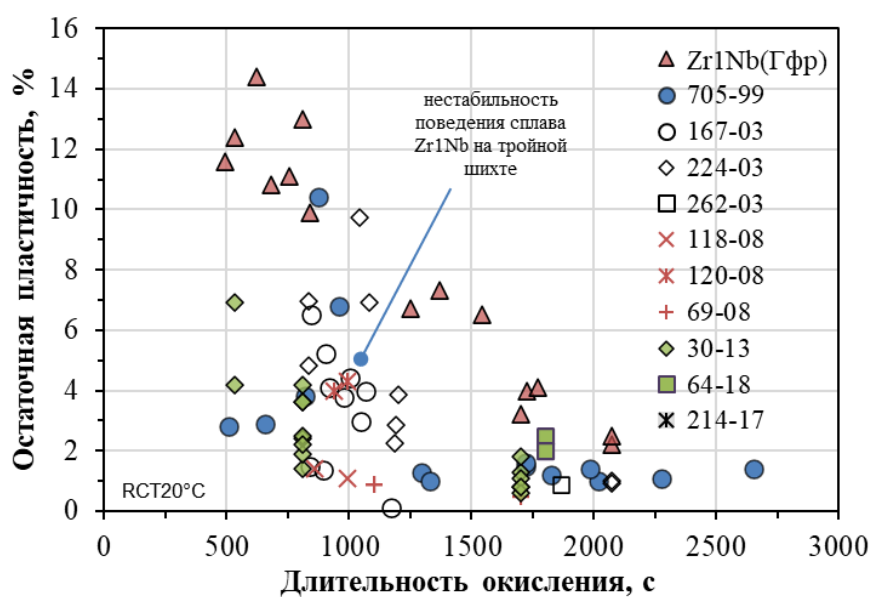


Рисунок 4.11 – Остаточная пластичность при 20 °C образцов из сплава Zr1Nb на тройной шихте после ВТО при 1100 °C

Тем не менее, из полученных данных видна динамика улучшения поведения сплава Zr1Nb на тройной шихте в условиях ВТО при 1000 и 1100 °C, которая может быть связана с применением операции шлифовки наружной поверхности, что согласуется с результатами работы [94]. Кроме того, дополнительный эффект могло дать использование пониженных токовых нагрузок при выплавке слитков Zr1Nb, которое привело к снижению количества пор, а следовательно, и снижению содержания легколетучих примесей в металле [156].

Для образцов из сплава Zr1Nb на основе циркониевой губки в зависимости от шихтового состава и производителя губчатого циркония наблюдались особенности в коррозионном поведении при 1000 °С:

- разбавление 100 % губчатой основы иодидным цирконием (17 %) и оборотами производства (13 %) привело к улучшению коррозионного поведения при ВТО, развития линейного окисления не наблюдалось вплоть до 36000 с (рисунок 4.12);

- на образцах труб из сплава, содержащего 70 % губчатого циркония производства АО ЧМЗ, полученного из электролитического порошка циркония, и сплава из губчатого циркония фирмы Wah Chung при температуре 1000 °С линейное окисление также не наблюдалось вплоть до 36000 с (рисунок 4.12).

Следует отметить, что скорость окисления труб п.155-99 оказалась на 15 % выше по сравнению с п.317-03, имеющей подобный шихтовой состав, и п.5080-08. Причина такого различия заключалась в более интенсивном окислении внутренней поверхности труб п.155-99, по сравнению с другими образцами на основе циркониевой губки (рисунок 4.13).

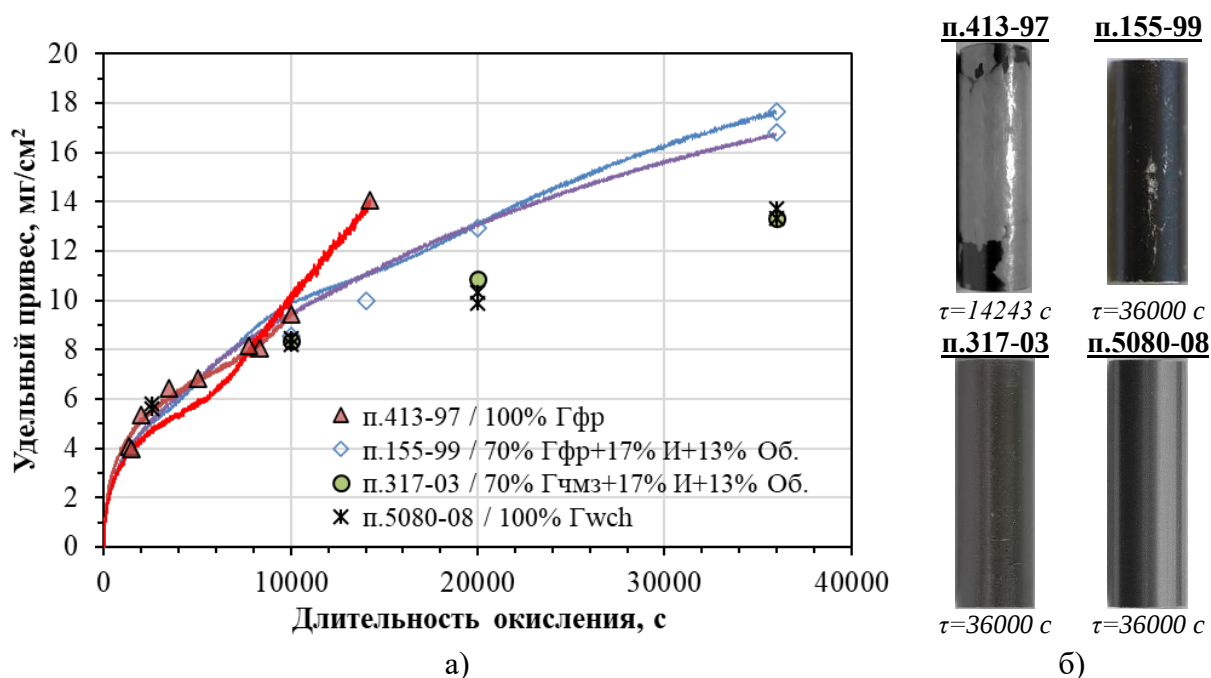


Рисунок 4.12 – Кинетика окисления при 1000 °С (а) и внешний вид (б) образцов из сплава Zr1Nb на основе губчатого циркония

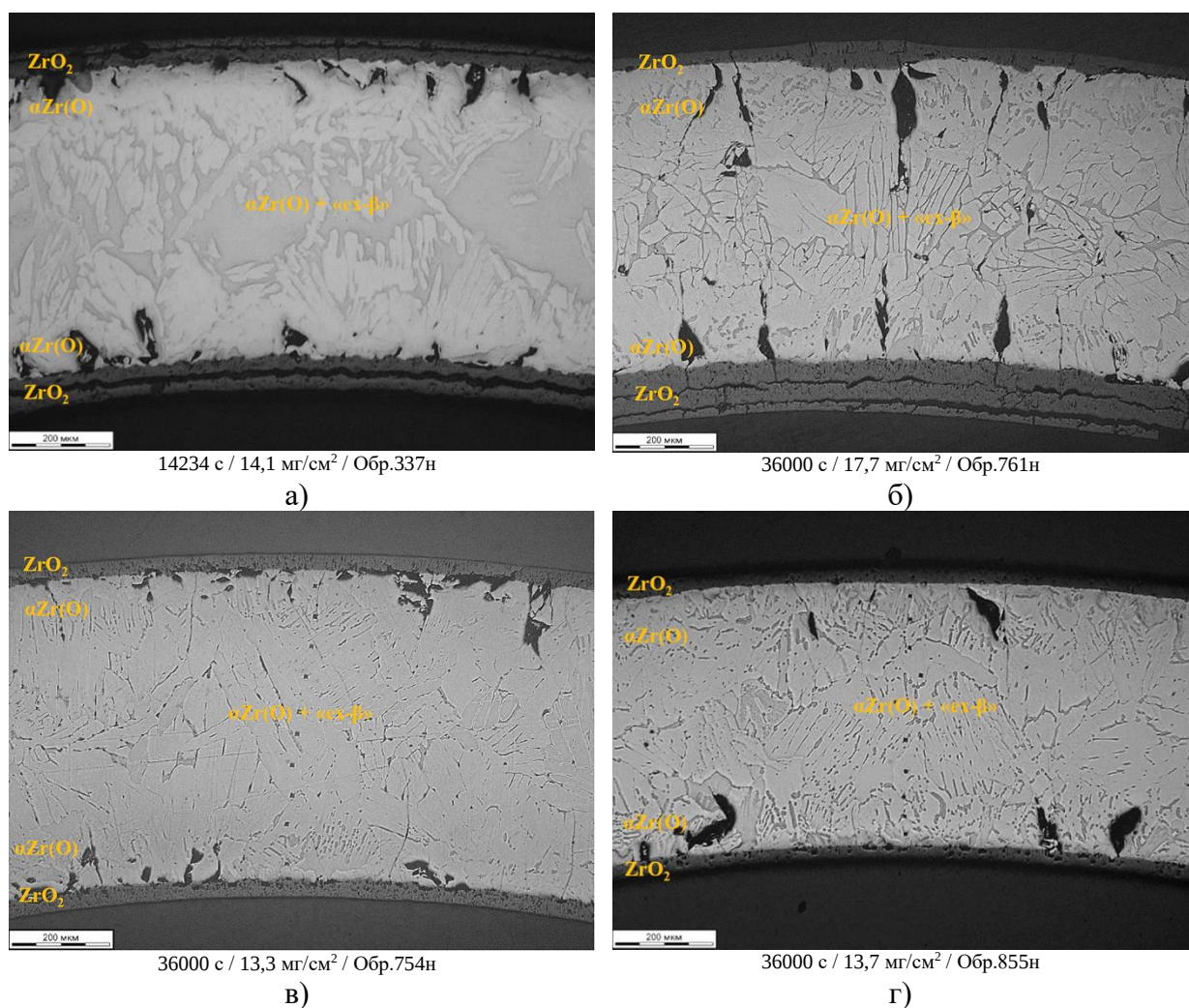


Рисунок 4.13 – Микроструктура образцов труб из сплава Zr1Nb на основе губчатого циркония после ВТО при 1000 °С: а) п.413-97; б) п.155-03; в) п.317-03; г) п.5080-08

При 1100 °С существенных различий в поведении исследованных образцов труб на основе циркониевой губки не отмечалось (рисунки 4.14 и 4.15). На всех исследованных образцах на основе циркониевой губки формировалась черная плотная оксидная пленка, хорошо сцепленная с металлом. Кинетика окисления образцов подчинялась зависимости параболического типа без развития линейного окисления. Динамика снижения остаточной пластичности образцов труб после окисления между исследованными партиями практически не отличалась.

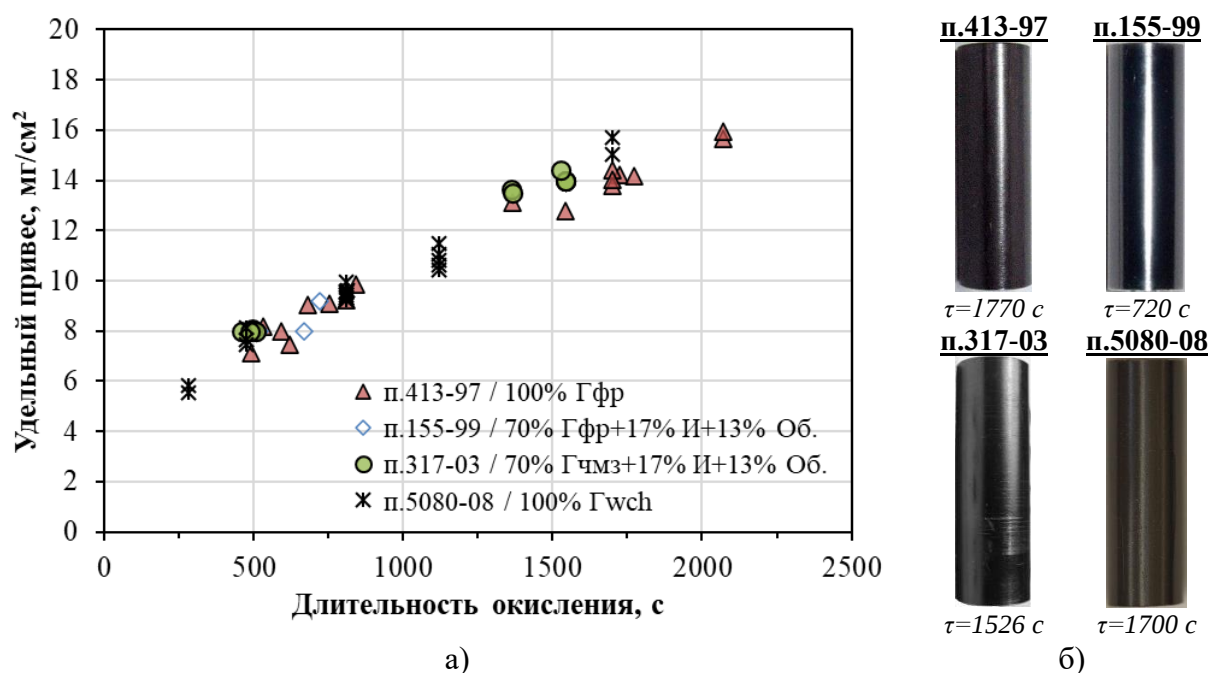


Рисунок 4.14 – Кинетика окисления при 1100 °С (а) и внешний вид (б) образцов из сплава Zr1Nb на основе губчатого циркония

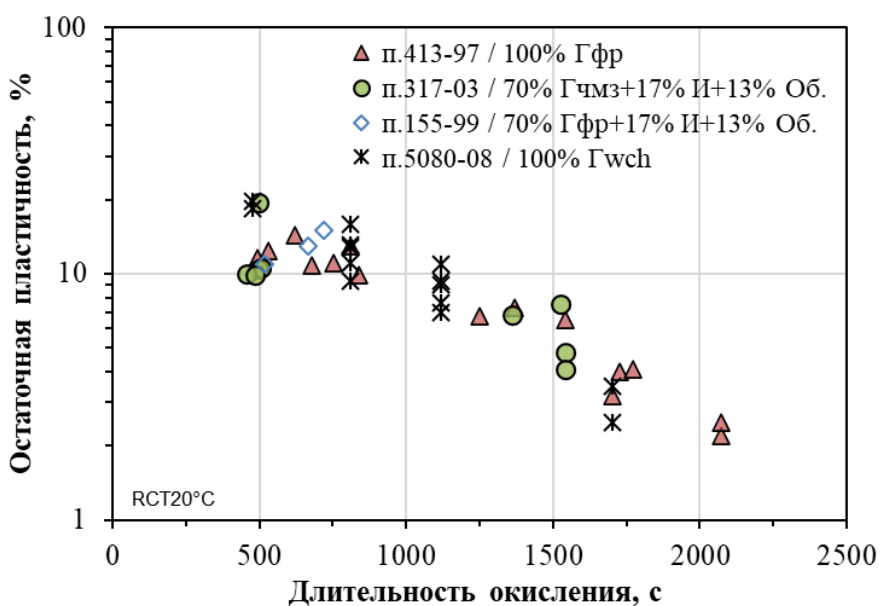


Рисунок 4.15 – Остаточная пластичность при 20 °С образцов из сплава Zr1Nb на основе губчатого циркония после ВТО при 1100 °С

Исследование химического состава исходных слитков и изготовленных из них труб показало, что для материалов из сплава Zr1Nb на основе электролитического Zr (тройная шихта) наблюдался существенный разброс по содержанию таких элементов как: Fe от 60 до 170 ppm, Hf от 40 до 380 ppm и O от 300 до 600 ppm. Содержание остальных примесных элементов, по которым наблюдалось различие, в основном не превышало 50 ppm (таблица 4.2).

В материалах из сплава Zr1Nb на основе губчатого циркония также наблюдался разброс по содержанию Fe от 140 до 480 ppm, Hf от 90 до 440 ppm и O от 300 до 800 ppm. Существенного различия исследованных партий труб из сплава на основе различной циркониевой губки не выявлено (таблица 4.3). Также на основании лазерного масс-спектрометрического анализа (ЭМАЛ-2) отмечается отсутствие примесей K и Na в трубах из сплава на основе циркониевой губки (п.413-97).

Увеличение содержания Fe и O в сплаве на основе электролитического циркония до 1500 и 1050 ppm, соответственно, не привело к кардинальному улучшению коррозионного поведения в условиях ВТО без развития раннего линейного окисления при 1000 °С (рисунок 4.16).

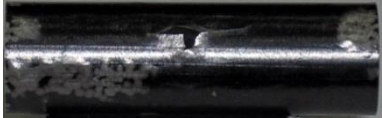
Температура окисления, °С	п.09-04 (48 % Э + 40 % И + 12 % Об.)	п.06-04 (70 % Гчмз + 17 % И + 13 % Об.)
1000	 2000 с / 12,6 мг/см ² / оп1197	 2000 с / 5,2 мг/см ² / оп1198
1100	 2587 с / 14,4 мг/см ² / Обр.41н	 1818 с / 14,4 мг/см ² / Обр.40н

Рисунок 4.16 – Внешний вид образцов труб из сплава Zr1Nb на основе электролитического циркония (п.09-04) и на основе губчатого циркония (п.06-04) после ВТО при 1000 и 1100 °С

Образцы труб из сплава Zr1Nb на основе электролитического циркония с повышенным содержанием Fe и O окислялись в паре с образованием на поверхности неоднородных по состоянию и цвету оксидных плёнок, тогда как образцы труб с аналогичным содержанием Fe и O на основе губчатого циркония имели на поверхности черные, однородные оксидные плёнки, аналогично образцам п.413-97, п.317-03, п.155-03 и п.5080-08. В испытаниях при 1100 °С существенного улучшения поведения сплава Zr1Nb на основе электролитического циркония с повышенным содержанием Fe и O не обнаружено. Данный факт свидетельствует о влиянии других примесных элементов, присущих процессу получения циркония.

Таблица 4.2 – Результаты определения примесного состава слитков и труб из сплава Zr1Nb на тройной пихте (содержание в ppm)

Элемент	ЧМЗ	ВНИИМ СЭ	ЧМЗ	ЧМЗ	ЧМЗ	ЧМЗ	ЧМЗ	ЧМЗ	ЧМЗ	ЧМЗ	ЧМЗ	ЧМЗ	ЧМЗ	ЧМЗ	ЧМЗ
	705-99	705-99	167-03	224-03	262-03	118-08	120-08	64-08	69-08	30-13	214-17	144-21	разброс по слиткам		
	слиток	труба	слиток	слиток	слиток	слиток	слиток	слиток	слиток	слиток	слиток	слиток			
Fe	120-140	130-150	82-110	60-82	69-93	72-91	79-94	71-120	75-99	78-120	149-166	113-161	60-166		
Ni	<30	32-35	39-42	<30	40	32-34	38-42	32	32	30	41-43	36-38	<30-43		
N	<30-33	-	23-29	25-30	26-30	24-26	23-31	24-27	25-28	20-27	22-26	22-26	23-33		
C	46-66	-	62-63	63-70	57-73	59-70	49-73	62-70	50-53	60-66	50-56	53-68	46-73		
Si	50-51	15-35	<40	<40	43-50	23-30	21-27	19-28	24-33	30-31	<30	<30-32	19-51		
Hf	340-360	-	290-370	330-340	350	360-380	350-370	310	300	39-46	345-364	325-348	39-380		
Ti	<30	18-21	<30	32-34	30-31	16-22	28-39	(13-15)	16-21	30	<30-36	<30	13-39		
O	330-350	-	300-350	320-340	300-330	310-360	360-400	340-350	320-390	580-610	510-520	480-500	300-600		
Cr	<30	31-35	32-41	<30	<30	19-23	19-26	20-27	18-24	18-22	22-31	<15-16	<15-41		
K	<30	5*	<30	<30	<30	<10	<10	<10	<10	<10	-	-	<30		
Na	-	12*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Cl	<7	-	<7	<7	<7	<7	<7	<7	<7	<7	<7	<7	<7		
F	1,0-1,8	-	<30	<30	<30	1,2-2,9	1,8-4,0	2-3,8	1,4-3,7	1,8-3,5	<1-1,8	<1-2,6	<1-4		

* - максимальное содержание по результатам измерений на серийном приборе ЭМАЛ-2 (лазерный масс-спектрометрический метод)
СЭ – спектрально-эмиссионный анализ

* - максимальное содержание по результатам измерений на серийном приборе ЭМАЛ-2 (лазерный масс-спектрометрический метод)
СЭ – спектрально-эмиссионный анализ

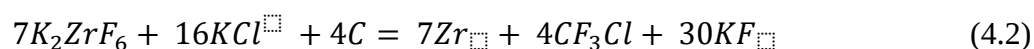
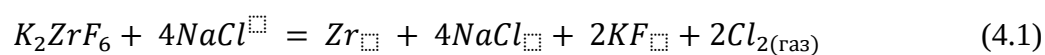
Таблица 4.3 – Результаты определения примесного состава слитков и труб из сплава Zr1Nb на основе губчатого циркония (содержание в ppm)

Элемент	Zr1Nb-Гфр			Zr1Nb-Гчмз		Zr1Nb-Гфр		Общее
	ЧМЗ	ВНИИИМ СЭ	ЧМЗ	ЧМЗ	ВНИИИМ СЭ	ЧМЗ	Гиредмет Масс. Спект.	ЧМЗ
	413-97 слиток	413-97 труба	155-99 слиток	317-03 слиток	317-03 труба	5080-08 слиток	5080-08 труба	разброс по слиткам
Fe	370-390	280-290	390-480	140-190	180	510	500	140-480
Ni	<30	(6-8)	<30	<30-32	17	<100	8	<100
N	35-39	-	23-29	<20-21	-	30	ND	<20-39
C	61-65	-	<40-46	51-88	-	50-60	ND	<40-88
Si	<40	4-15	<40	<40	5-15	<100	3	<100
Hf	96-110	-	88-100	410-440	-	<100-100	200	88-440
Ti	<30	3-5	<30	<30-32	15	<30	10	<30-32
O	500-600	-	390-520	300	-	820	ND	300-820
Cr	<30-32	24-29	51-61	40-52	43	<100-100	30	<30-100
K	<30	<1*	<30	<30	-	<10	<1	<30
Na	-	<1*	-	-	-	-	<1	-
Cl	<7	-	<7	<20	-	<10	<1	<20
F	0,6-1,4	-	<30	<30	-	<1	0,2	0,6-<30

* - измерения на серийном приборе ЭМАЛ-2 (лазерный масс-спектрометрический метод);
ND – невозможно определить; СЭ – спектрально-эмиссионный анализ

Анализ примесного состава исследованных материалов не позволил на данном этапе исследований однозначно выявить примесь или группу примесей, ответственных за развитие раннего линейного окисления. Использование тройной шихты при изготовлении сплава Zr1Nb, в которой каждая из шихтовых составляющих имеет флуктуации по примесному составу в пределах установленных требований для получения циркония реакторной чистоты, может быть ответственной за нестабильность поведения сплава в условиях ВТО. При этом, каждый способ получения циркония характеризуется своим перечнем попутных примесей.

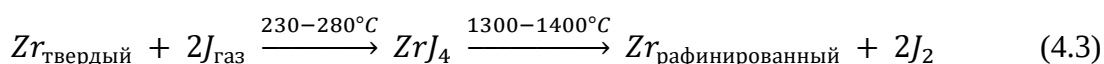
Электролитический цирконий получают путем электролиза фторцирконата калия (K_2ZrF_6) в расплаве NaCl–KCl или других солей (ZrF_4 , $MgCl_2$) [157]. Процесс проводят в герметичных электролизёрах при температуре 750-800 °С. Общая реакция электролиза записывается следующими уравнениями:



Полученный таким образом металлический цирконий, содержит остатки солей NaCl, NaF, KCl, KF, которые попадают в цирконий на стадиях вскрытия руды, удаления гафния и электролиза [157]. В дальнейшем при промывке электролитического порошка циркония в горячей воде с последующей операцией сушки основная часть остатков солей удаляется. Кроме того, такие примесные элементы как Fe, Ni, O, Hf, K, Ca, Cl, Si наследуются от исходного фторцирконата калия [158]. Также в порошке присутствуют примеси C, Mg, S [159].

Иодидный цирконий получают методом транспортных реакций (метод Ван-Аркеля) при разложении тетраиодида циркония. Исходный черновой металл в виде стружки или порошка циркония в вакуумированном аппарате нагревают с газообразным иодом, при температуре до 300 °C происходит образование газообразного соединения ZrI_4 , которое осаждается на раскаленную до 1300-1400 °C циркониевую нить, диссоциируя на её поверхности цирконий и иод. Освободившийся после этого процесса иод возвращается в реакцию, в то время как цирконий кристаллизуется в виде прутков диаметром 18-25 мм.

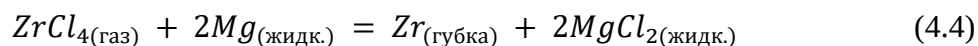
Процесс иодидного рафинирования описывается следующим уравнением:



Очистка циркония от примесей происходит вследствие того, что примесные металлы не образуют летучих иодидов, а оксиды, нитриды, карбиды, присутствующие в исходной стружке или порошке, не взаимодействуют с иодом. Тем не менее, чистота получаемого при иодидном рафинировании циркония зависит от уровня содержания примесей в черновом металле и иоде, от материала используемого оборудования и уровня натекания воздуха в вакуумную систему. В процессе рафинирования происходит очистка главным образом от примесей N, O, Ca, Mg, Sn, F и Cl [160]. В процессе рафинирования из черного сырья на осаждаемый цирконий полностью или частично переходят примеси Hf, Nb, Fe, Cr, Si, Al, Ti, Cu, которые также способны образовывать летучие иодиды. Степень очистки по вышеуказанным элементам зависит от температуры исходного черного циркония и от температуры разложения тетраиодида циркония [161].

Получение губчатого циркония методом Кролла включает три основные стадии: (1) очистка тетрахлорида циркония; (2) восстановление паров тетрахлорида циркония расплавленным магнием; (3) вакуумная дистилляция из циркониевой губки хлорида магния и избытка магния или проведение процесса выщелачивания губки [161].

Реакция восстановления описывается следующим уравнением [161]:



Таким образом, полученная циркониевая губка будет содержать остатки MgCl_2 и Mg . При дальнейшей операции вакуумной дистилляции при температуре 900°C [162] концентрация MgCl_2 и Mg будет уменьшаться, однако полностью удалить остатки данных веществ из губки невозможно. Также процессу производства циркониевой губки свойственно накопление примесей Fe , Al , Si , Ti , Mn , Hf , C и др. [163].

Дальнейшие этапы получения слитка сплава Zr1Nb включают изготовление цилиндрических брикетов диаметром до 300 мм с последующим формированием расходоемого электрода и процесс многократной плавки при температуре свыше 2000°C . Сформированные прессованные брикеты из электролитического порошка циркония подвергают спеканию при температурах свыше 1100°C в течение не менее 4 часов с целью удаления из брикетов влаги и легколетучих примесей, а также для создания механической прочности брикета [156].

В случае слитка сплава Zr1Nb на основе тройной шихты к столбу сваренных между собой брикетов из электролитического порошка циркония подвязываются прутки иодидного циркония при помощи циркониевой проволоки для придания механической прочности сформированному таким образом электроду.

В случае выплавки слитка сплава Zr1Nb на основе 100 % губчатого циркония используется аргонно-дуговая (для слитков массой менее 60 кг) либо электронно-лучевая сварка стыков между столбами брикетов спрессованной губки.

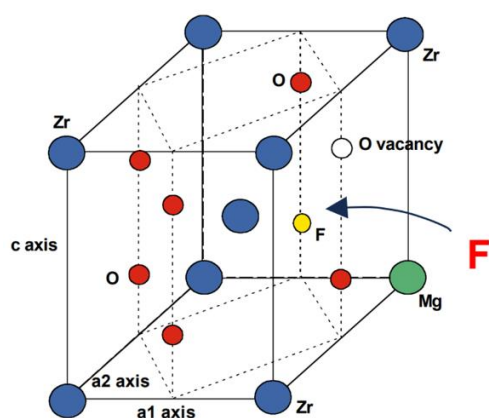
На стадии выплавки слитка также происходит удаление легколетучих примесей и даже частичное удаление легирующих элементов и металлических примесей. Тем не менее, полного удаления примесных элементов в процессе плавки не происходит и находящиеся ранее в цирконии легколетучие примеси в виде соединений распадаются и переходят в расплав. Вследствие своей высокой химической активности и малой растворимости в цирконии, остатки галогенов F и Cl могут вступать в реакцию с металлами и при охлаждении слитка формировать соединения с цирконием или с остатками других примесных элементов, таких как Na , K , Mg , Fe , Ca и др. При этом, такие соединения как ZrF_4 , NaF , KF , NaCl , KCl , MgCl_2 характеризуются невысокой температурой плавления в интервале от 714 до 996°C [164-166], что означает их нестабильность в условиях ВТО.

Таким образом, на каждом высокотемпературном этапе получения слитка сплава Zr1Nb происходит удаление из металла легколетучих примесей до определенного предела. Степень чистоты получаемого слитка циркониевого сплава будет зависеть от исходного сырья, количества переплавов слитка и особенностей процесса плавки.

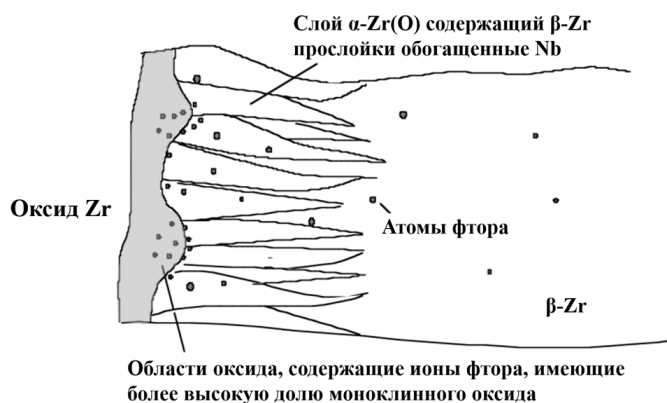
Анализ способа получения различных видов циркония реакторной чистоты показывает, что кардинальным отличием электролитического, иодидного и губчатого способа получения этого металла является наличие в первом примеси фтора, что согласуется с результатами химического анализа слитков и труб из сплава Zr1Nb на основе электролитического циркония (таблица 4.2).

Для циркониевых труб еще одним источником примесей служит их поверхность, которая формируется на окончательной стадии обработки труб путем операций травления, шлифовки или полировки. В случае обработки травлением в растворах, содержащих HF, поверхность может загрязниться остатками фторидов. Также может происходить загрязнение поверхности на трубном переделе смазками, содержащими углерод. Такие примеси располагаются в приповерхностном слое, так как попадают на циркониевые трубы при относительно невысоких (комнатных) температурах и не могут диффундировать в глубину металла. При шлифовке загрязненный на предыдущих этапах слой удаляется и дополнительно создается нагартованный слой, в котором могут оставаться оксиды металлов от используемых шлифовальных лент (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Y_2O_3). Всё это может способствовать повышению коррозионной стойкости труб. Однако, при продвижении фронта окисления за модифицированный таким образом слой поверхности, положительный эффект исчезает, что согласуется с результатами проведенных экспериментов при 1000 и 1100 °C образцов труб из сплава Zr1Nb на основе электролитического циркония (рисунок 4.8).

В работе [167] на основе феноменологических представлений о механизме влияния на высокотемпературное окисление различных примесей, присутствующих в цирконии в зависимости от способа его получения, связывают причину развития раннего линейного окисления циркониевых сплавов на основе электролитического циркония с остаточной примесью фтора, сопутствующей фторидной технологии получения электролитического порошка. Нестабильные и подвижные ионы фтора в условиях ВТО диффундируют к поверхностному оксидному слою, и либо попадают в оксид циркония, занимая места кислородных вакансий, либо удаляются из металла (рисунок 4.17a). Находясь в составе оксида циркония, ионы фтора способствуют образованию стехиометрического оксида. Этот процесс при скоплениях ионов фтора усиливает восприимчивость локальных областей к более интенсивному окислению (рисунок 4.17б).



а)



б)

Рисунок 4.17 – Элементарная ячейка диоксида циркония с расположением кислородных вакансий (а) и схема локального повышенного окисления, вызванного присутствием ионов фтора (б) [167]

Данное утверждение совпадает с результатами проведенных экспериментов и наиболее отчетливо заметно при температуре 1100 °С. Ряд образцов труб с содержанием примеси фтора на уровне 2 ppm окислялись с образованием точечных участков светло-серого оксида, без образования чешуйчатой растрескивающейся и осыпающейся оксидной пленки (рисунок 4.10).

Полученная зависимость инкубационного периода развития линейного окисления от температуры также указывает на возможное влияние остатков фторидов в электролитическом цирконии. Как видно из рисунка 4.3, наибольшая интенсивность развития линейного окисления происходит вблизи 1000 °С, что соответствует области температур фазового перехода в оксиде циркония. Помимо этого, при температурах выше 700 °С повышается нестабильность легколетучих соединений, которые могли остаться в сплаве после выплавки слитка, например, такие как галогены сопутствующие процессу получения электролитического порошка циркония – NaF, KF и другие. При нагреве сплава выше 700 °С данные соединения становятся нестабильными и при их дальнейшем распаде могут диффундировать на границу раздела «металл-оксид».

С увеличением температуры будет возрастать подвижность общего количества присутствующих в металле распадающихся соединений. Одновременно с увеличением температуры на несколько порядков возрастает, и диффузия кислорода в оксидной пленке и в подокисном слое α -Zr(O) [168], что затрудняет подход к границе раздела «металл-оксид» нестабильных атомов. Данный факт объясняет снижение после 1000 °С интенсивности развития линейного окисления и уже при 1200 °С на поверхности образцов

труб сплава на тройной шихте появляются только точечные области светло-серого оксида, при этом кинетика окисления и уровень остаточной пластичности практически не отличаются от труб сплава на основе губчатого циркония (рисунки 4.1, 4.2).

На влияние остаточных фторидов в поверхностном слое при ВТО указывает также эксперимент, в котором исследовались модификации сплава Zr1Nb. Из-за наличия явных следов загрязнения на наружной поверхности исходных образцов труб они и образцы свидетели из сплавов Zr1Nb (п.705-99) и Zr1Nb(Гфр) были подвергнуты операциям травления в растворе 30 % H₂O + 30 % HNO₃ + 30 % H₂SO₄ + 10 % HF с последующей щелочной обработкой. Операция щелочной обработки была выполнена с нарушением температурно-временного режима, что, по-видимому, привело к неполному удалению остаточных фторидов с поверхности. Дальнейшие испытания на ВТО при 1100 °С показали, что скорость окисления всех исследованных в эксперименте образцов, включая контрольные п.705-99 и п.413-97, возросла в 1,5-2 раза. На наружной поверхности образцов п.705-99 за ~ 300 секунд образовалась сплошная белая растрескивающаяся и осыпающаяся оксидная пленка, а на образцах п.413-97 на фоне черной оксидной пленки обнаружены следы побелений и точечные оксиды белого цвета. Уровень остаточной пластичности таких образцов снизился в 10 раз, по сравнению с ранее проведенными исследованиями (таблица 4.4).

Для сплава Zr1Nb(Гфр) наличие при 1000 °С линейного окисления может быть связано с остатками в сплаве соединения MgCl₂ с температурой кипения 714 °С [169].

Таблица 4.4 – Результаты испытаний на ВТО при 1100 °С образцов труб из сплава Zr1Nb (п.706-99) и Zr1Nb(Гфр) после лабораторной обработки поверхности травлением

Номер партии	Номер образца	Длит. окисл., с	Удельный привес, мг/см ²	Внешний вид	Остаточная пластичность, %
705-99	21	289	8,5		0,2
705-99	22	295	8,2		—
705-99	23	315	7,9		0,6
413-97	24	350	8,4		1,4
413-97	25	332	8,3		—
413-97	26	313	8,9		1,5

4.2 Влияние разновидности циркония на линейное окисление сплава Zr-1%Nb

Для определения влияния разных видов циркония в качестве шихтовой основы сплава Zr1Nb и подтверждения гипотезы о влиянии остатков фторидов в исходном металле на поведение в условиях ВТО проведены сравнительные испытания при температурах 1000, 1100 и 1200 °С труб Ø 9,10×7,73 мм изготовленных из экспериментальных слитков сплава Zr1Nb, выплавленных отдельно (по 100 %) из электролитического (Э), иодидного (И) и губчатого (Г) циркония. Иодидный и губчатый цирконий, в данном случае, получали переработкой циркониевого проката из сплавов, выплавленных на тройной шихте.

Для сопоставления, аналогичные эксперименты проведены на образцах труб Ø 9,5×8,33 мм, изготовленных из промышленного слитка сплава Zr1Nb(WCh) на основе губки фирмы «Wah Chang». Все слитки выплавлены двойным вакуумно-дуговым переплавом (ВДП). Трубы Ø 9,10×7,73 мм имели травленую поверхность снаружи и внутри. Трубы Ø 9,5×8,33 мм имели шлифованную наружную и травленную внутреннюю поверхность. Микроструктура исследованных труб независимо от шихтовой основы сплава характеризовалась средним размером зерна 3-4 мкм и средним размером выделений частиц второй фазы (β -Nb) 45-50 нм.

Содержание примесей в исходных материалах, слитках и готовых трубах, по которым наблюдалось различие, приведено в таблице 4.5. Содержание остальных примесей находилось на одном, типичном для сплава Zr1Nb, уровне.

Суммарное содержание примесей Ni, Si, Al и Cr в сплавах находилось в диапазоне от 100 до 135 ppm, и различие это незначительное. При этом негативного влияния указанных элементов на высокотемпературное окисление циркония по публикациям не отмечено. Из присутствующих в таблице 4.5 примесных элементов, оказывать влияние на окисление циркония могут C, N и F.

Одной из особенностей состава сплава Zr1Nb-Э, по сравнению с другими рассматриваемыми сплавами, является повышенное содержание фтора до 5-6 ppm в образцах слитка и труб, что отличается от материалов из сплавов на основе иодидного и губчатого циркония. Уровень содержания фтора в сплаве Zr1Nb-Э согласуется с данными для сплава Zr1Nb на тройной шихте с учетом меньшей доли в последнем электролитического циркония (~ 60 %).

Испытания показали, что в зависимости от вида циркониевой основы сплава Zr1Nb процесс окисления при 1000 °С образцов труб протекает по-разному (рисунок 4.18). Для сплава Zr1Nb-Э наблюдается раннее линейное окисление уже после 400 секунд

взаимодействия с водяным паром, что практически аналогично сплаву Zr1Nb на тройной шихте, для которого этот эффект наступал после 300-500 секунд. Для сплава Zr1Nb-Г развитие линейного окисления не наблюдается вплоть до 36000 секунд, как и для сплава Zr1Nb(WCh). На кинетической кривой окисления сплава Zr1Nb-И после 7000 с и до 12000 с наблюдается участок ускорения окисления, однако затем скорость окисления затухает, и его кинетика продолжает идти по параболическому закону (рисунок 4.18а).

Осмотр внешнего вида окисленных образцов показал (рисунок 4.18б), что образцы из сплавов Zr1Nb-Г и Zr1Nb(WCh) окислялись с образованием темных плотных оксидных пленок. Окисление образцов из сплава Zr1Nb-И протекало с образованием на фоне черной оксидной пленки участков побелевшего оксида без растрескивания и осыпания. И только окисление образцов из сплава Zr1Nb-Э проходило с интенсивным образованием на наружной и внутренней поверхности растрескивающихся и осыпающихся пленок белого цвета. Результаты определения содержания водорода в окисленных образцах показывают, что наблюдается прямая взаимосвязь увеличения поглощенного водорода (рисунок 4.19а) с линейным окислением на рисунке 4.18а.

Таблица 4.5 – Результаты определения примесного состава слитков и труб из сплава Zr1Nb на различной циркониевой основе и на сплаве Zr1Nb(WCh) (содержание в ppm)

Элемент	Zr1Nb-Э				Zr1Nb-И				Zr1Nb-Г				Zr1Nb(WCh)	
	чМЗ	чМЗ	чМЗ	Гиредмет Масс. Спект.	чМЗ	чМЗ	чМЗ	Гиредмет Масс. Спект.	чМЗ	чМЗ	чМЗ	Гиредмет Масс. Спект.	чМЗ	Гиредмет Масс. Спект.
	порошок	слиток	труба	труба	пруток	слиток	труба	труба	Zr губка	слиток	труба	труба	слиток	труба
Fe	100	75-150	160-170	40	50	43-64	56-60	20	240-350	290-360	340-360	50	510	100
Ni	<30	24-29	26-27	10	40	33-60	44-56	40	<30	(13-16)	13-15	8	<100	30
N	40	63-67	68-73	ND	<20	<20	30-40	ND	30-57	31-37	30-40	ND	30	ND
C	<100	180-240	120-140	ND	40	54-70	36-59	ND	43-51	92-130	80-100	ND	50-60	ND
Si	<100	27-54	40	3	<40	18-25	30-42	2	<40	28-39	30	3	<100	3
Hf	400	400-410	-	200	300	300-310	-	200	410-430	350-380	-	200	<100-100	40
O	500	690-710	680	ND	<300	40-110	70	ND	520	560-630	590	ND	820	ND
Al	<30	12	12	5	<30	(12-25)	(12-30)	10	<30	17-21	(18-22)	20	30	30
Cr	<100	(12-27)	21-24	20	<100	14-39	21-37	10	56-66	45-53	48-50	30	<100-100	20
K	200	<10	-	<40	-	<10	-	<40	<30	<10	-	<40	<10	<40
Cl	40	<7-8,8	0,8-3,1	0,5	-	<7	1,1-1,9	0,5	30	<7	3,0-3,2	0,5	<10	0,5
F	200	1,1-5,5	2,3-5,1	6,0	-	<1-1,2	1,0-1,7	0,4	-	<1-1,7	1,0-1,9	0,2	<1	0,1
ND – элемент не определяется														

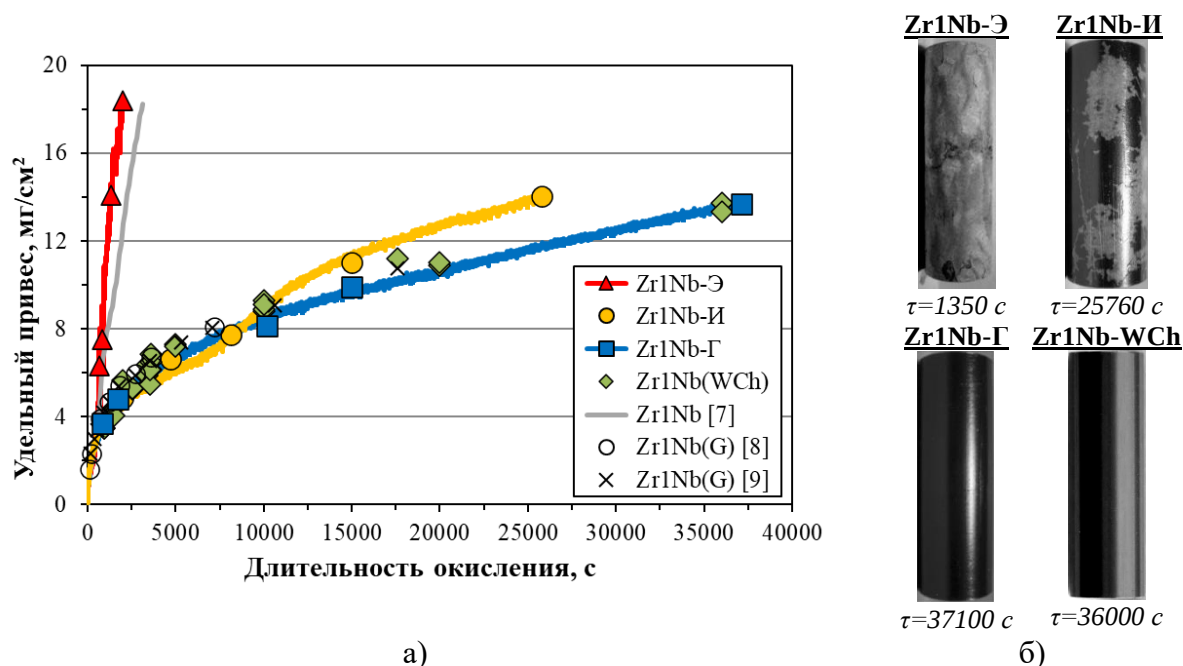


Рисунок 4.18 - Кинетика окисления при 1000 °С образцов труб из сплава Zr1Nb с разной циркониевой основой (а) и их внешний вид после окисления (б)

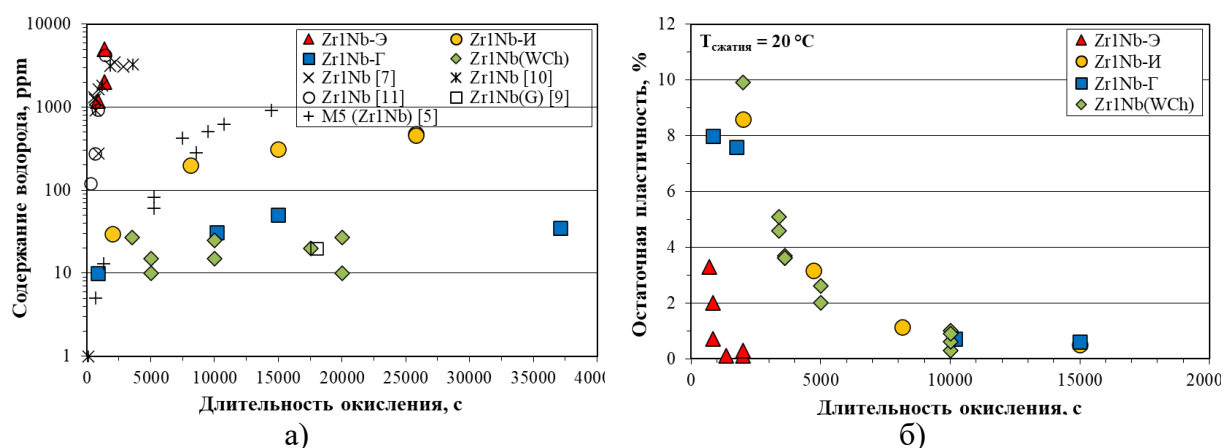


Рисунок 4.19 – Содержание водорода в образцах труб из сплавов Zr1Nb с различной циркониевой основой (а) и уровень их остаточной пластичности при 20 °С (б) после окисления при 1000 °С

Результаты исследования микроструктуры окисленных в паре при 1000 °С образцов труб из сплава Zr1Nb, различающихся циркониевой основой, показывают, что наравне с различной степенью насыщения водородом при окислении наблюдается различное распределение кислорода по толщине стенки образца (рисунок 4.20). При окислении образцов сплава Zr1Nb-Э поглощаемый кислород в основном шел на образование оксидной пленки, с ростом которой, под действием внутренних напряжений происходило её растрескивание и отслаивание. Образование трещин в оксидной пленке приводило к интенсивному поглощению водорода и ускорению процесса окисления. Кроме того, поглощенный при окислении водород увеличивал растворимость кислорода в β -фазе, о

чем свидетельствует наличие изолированных пластин α -Zr(O) в структуре образцов труб после охлаждения.

С другой стороны, окисление образцов сплавов Zr1Nb-Г и Zr1Nb(WCh) проходило с преимущественной диффузией кислорода вглубь металла. Толщины образованных оксидных пленок на образцах сплавов Zr1Nb-Г и Zr1Nb(WCh), по сравнению с образцами сплава Zr1Nb-Э, меньше в 2-3 раза, в то время как толщины α -Zr(O) слоя и объемная доля «ex-β»-фазы сильно различаются (рисунок 4.20). Процесс окисления образцов сплава Zr1Nb-И носил промежуточный характер.

С увеличением температуры окисления различия в поведении труб Zr1Nb уменьшаются.

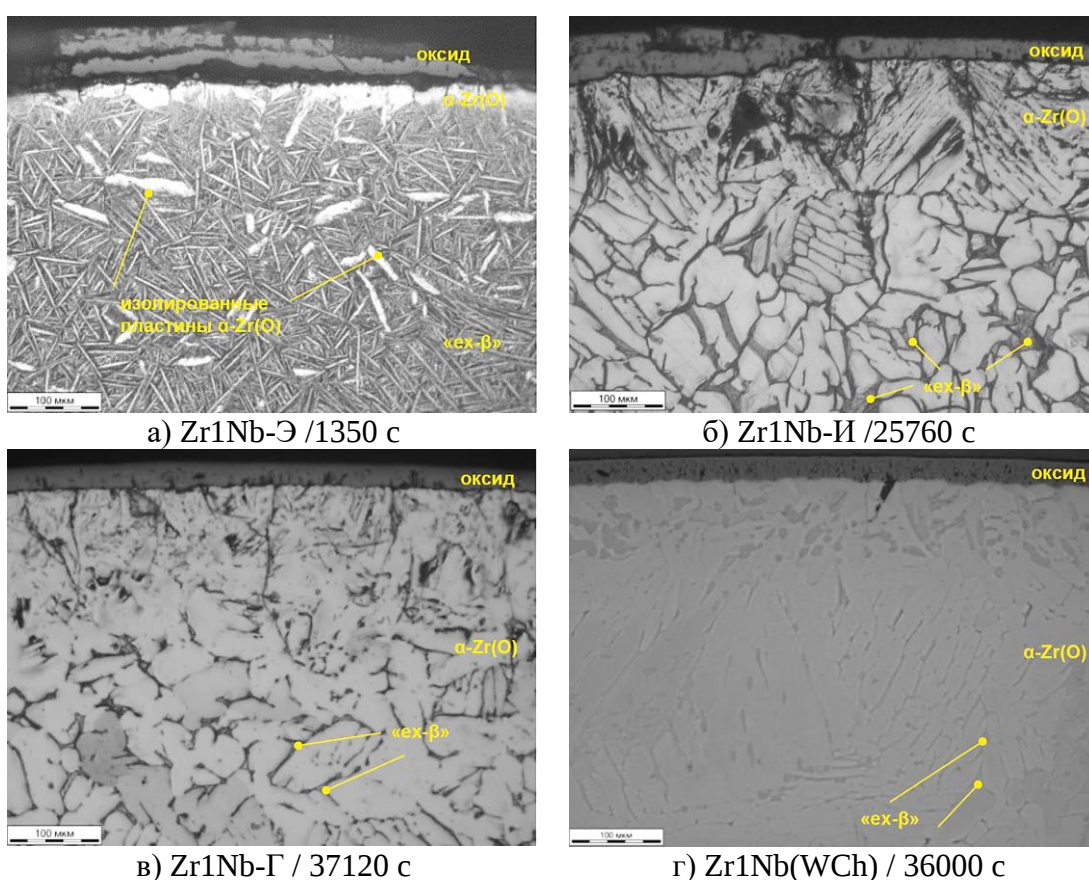


Рисунок 4.20 – Микроструктура образцов труб из сплава Zr1Nb на основе губчатого циркония после ВТО при 1000 °C: а) Zr1Nb-Э; б) Zr1Nb-И; в) Zr1Nb-Г; г) Zr1Nb(WCh)

При 1100 °C для образцов сплава Zr1Nb-Э зафиксирован переход к линейному окислению после выдержки 880 секунд (рисунок 4.21). Такое поведение образцов из сплава Zr1Nb-Э явно отличается от кинетики окисления при этой температуре образцов сплава Zr1Nb на тройной шихте исследованных ранее, где переход от параболической к линейной зависимости окисления в процессе опыта не наблюдался вплоть до 2200 секунд.

При температуре окисления 1200 °С коррозионное поведение и охрупчивание оболочечных труб из сплава Zr1Nb в зависимости от вида использованного циркония существенно не отличается (рисунки 4.22 и 4.23).

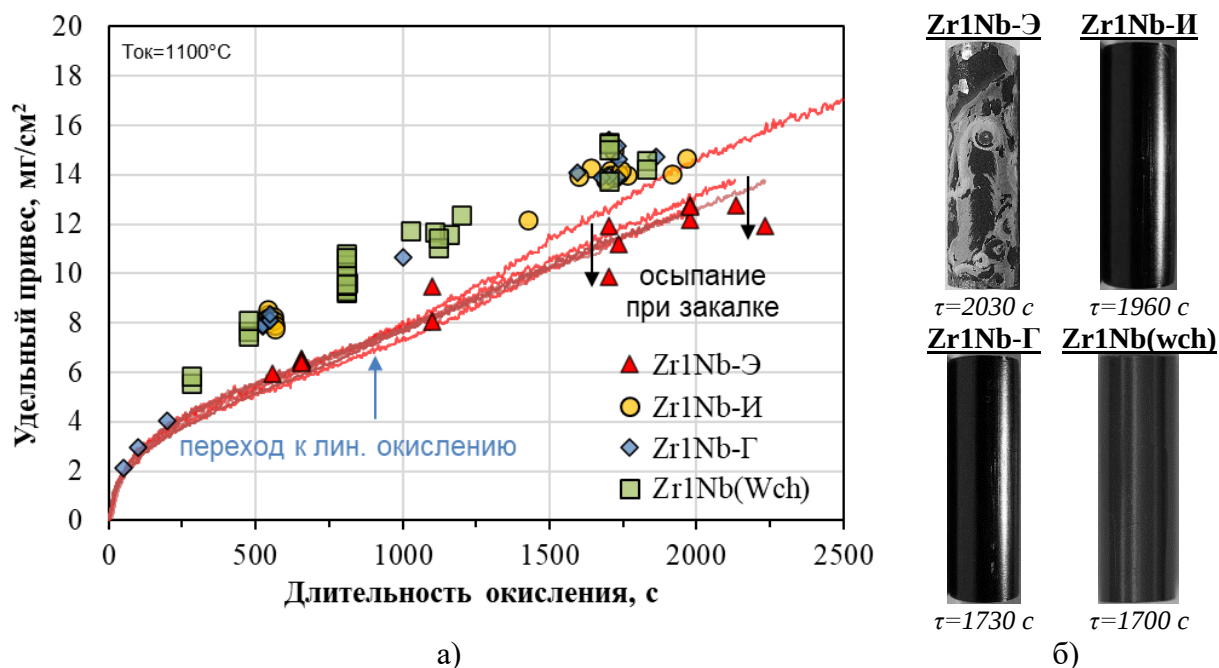


Рисунок 4.21 – Кинетика окисления при 1100 °С (а) и внешний вид (б) образцов из сплава Zr1Nb на различной циркониевой основе

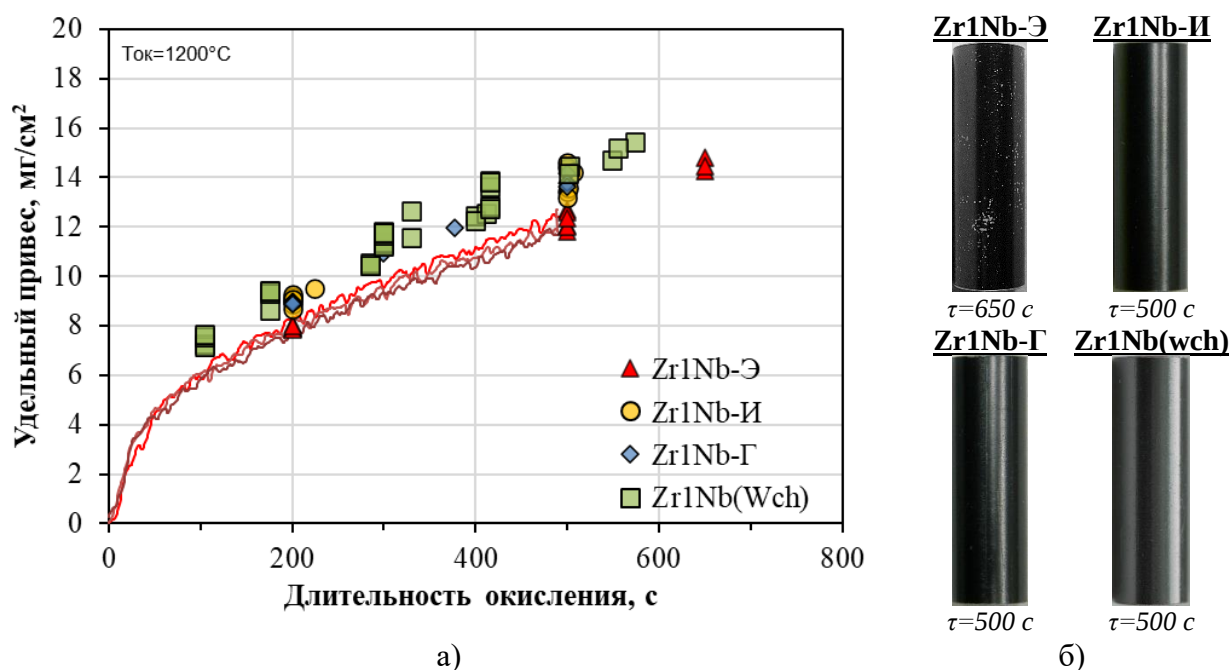


Рисунок 4.22 – Кинетика окисления при 1200 °С (а) и внешний вид (б) образцов из сплава Zr1Nb на различной циркониевой основе

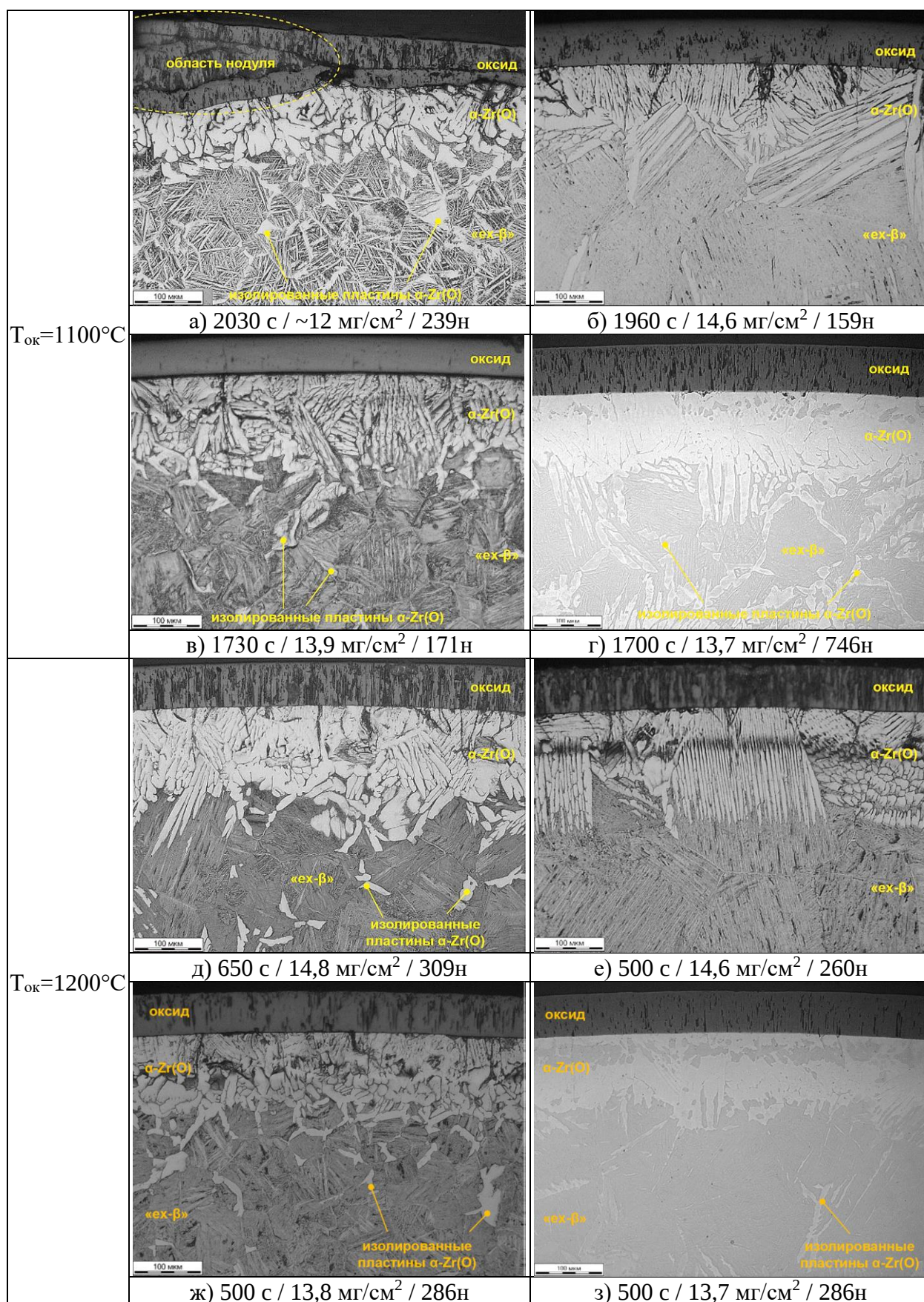


Рисунок 4.23 – Микроструктура образцов труб из сплава Zr1Nb на основе губчатого циркония после ВТО при 1100 °C и 1200 °C: а), д) Zr1Nb-Э; б), е) Zr1Nb-И; в), ж) Zr1Nb-Г; г), з) Zr1Nb(WCh)

4.3 Структура оксидных пленок после ВТО

В качестве материалов исследования выбраны образцы после испытаний на ВТО при 1000 °С, имеющих различное поведение:

- 1) образец трубы из сплава Zr1Nb-Э, характеризующийся ранним проявлением линейного окисления;
- 2) образцы труб из сплава Zr1Nb(Гфр), характеризующиеся проявлением линейного окисления при длительностях более 7000 с;
- 3) образцы труб из сплава Zr1Nb-Г, для которых не наблюдается проявление линейного окисления в течение 36000 с.

Образцы оксидных пленок для электронно-микроскопических исследований были подготовлены в средней по толщине части оксидной пленки.

ТЭМ исследования показали, что структура оксидной пленки представляет собой моноклинную модификацию ZrO_2 , что подтверждается микродифракционными исследованиями (рисунок 4.24). Расчет электронограмм показал, что параметры решетки моноклинной модификации фазы ZrO_2 равны: $a=5,07 \text{ \AA}$, $b=5,11 \text{ \AA}$, $c=5,27 \text{ \AA}$, $c/a=1,04$. Размер зерен моноклинной модификации оксида циркония составил $50 \div 800 \text{ нм}$. Многие зерна моноклинной фазы ZrO_2 содержат двойники.

При проведении рентгеновского энергодисперсионного микроанализа не было установлено каких-либо отклонений от стехиометрического состава ZrO_2 . Содержание Nb в оксидной пленке соответствовало его содержанию в металле ($\sim 1\%$).

В оксидной пленке всех вариантов образцов после окисления обнаружено присутствие дефектов в виде микропор (рисунок 4.24). В оксидных пленках образцов сплава Zr1Nb(Гфр), в отличие от образцов сплава Zr1Nb-Г, с увеличением длительности окисления происходило накопление дефектов. Для образцов из сплава Zr1Nb-Э удалось подготовить объекты для ТЭМ исследований оксидных плёнок только с длительностью окисления не более 1350 с. Для более продолжительных длительностей окисления такие объекты из оксидных плёнок подготовить не получилось из-за их сильного растрескивания и осыпания в процессе вырезки.

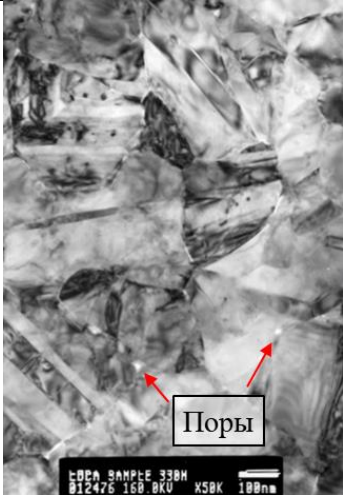
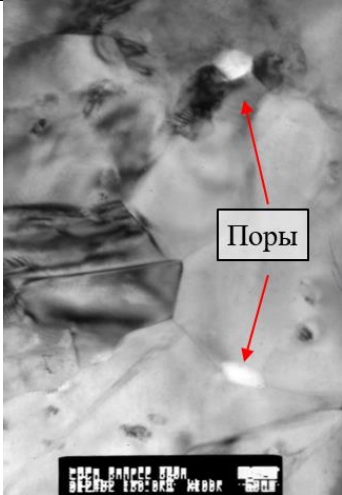
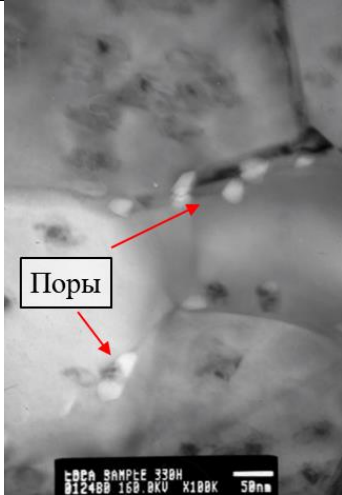
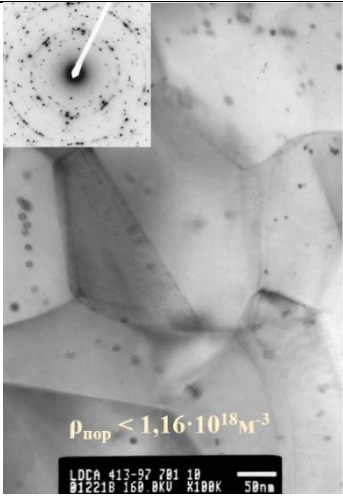
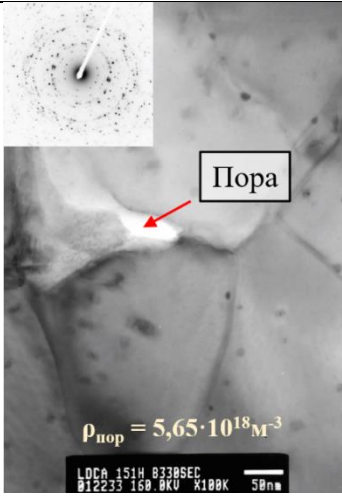
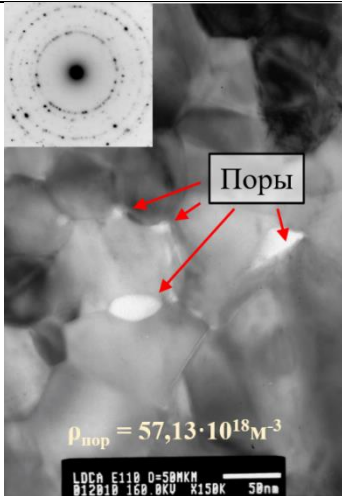
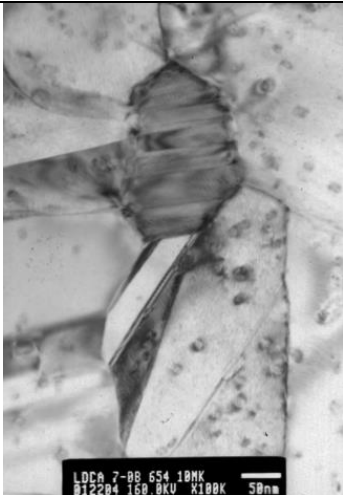
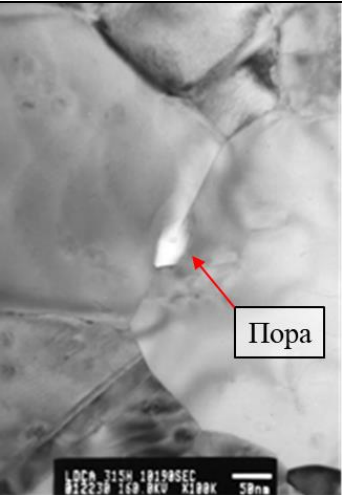
Материал	Изображения микроструктур оксидной пленки		
Zr1Nb-Э			
	$\tau = 1350 \text{ c}$	$\tau = 1350 \text{ c}$	$\tau = 1350 \text{ c}$
Zr1Nb(Гфр)			
	$\rho_{\text{пор}} < 1,16 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}$	$\rho_{\text{пор}} = 5,65 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}$	$\rho_{\text{пор}} = 57,13 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}$
	$\tau = 2000 \text{ c}$	$\tau = 7700 \text{ c}$	$\tau = 14240 \text{ c}$
Zr1Nb-Г			
	$\tau = 1730 \text{ c}$	$\tau = 10290 \text{ c}$	$\tau = 36000 \text{ c}$

Рисунок 4.24 – Микроструктуры и электронограммы оксидных пленок на образцах труб из сплава Zr1Nb в зависимости от длительности окисления при 1000°C в среде водяного пара

Концентрация микропор в образцах после ВТО определена на основании подсчета количества пор в различных участках оксидной пленки на микроизображениях с учетом их увеличения ($\times 50000 - \times 200000$) крат. Количественный подсчет проводился по следующей формуле [170]:

$$\rho = \frac{N \cdot M^2}{S \cdot t} (\text{м}^{-3}) \quad (4.5)$$

где N – количество пор в исследуемом участке;

S – площадь изображения, м^2 (например, $5 \text{ см} \times 8 \text{ см} = 5 \times 10^{-2} \times 8 \times 10^{-2} \text{ м}^2$);

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

t – толщина исследуемого образца, м (например, $1000 \text{ Å} = 100 \times 10^{-9} \text{ м} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ м}$).

На основании полученных данных видно, что концентрации микропор в оксидной пленке образца Zr1Nb-Э после 1350 секунд окисления сопоставима с концентрацией микропор в образце сплава Zr1Nb(Гфр) после 14240 секунд окисления (рисунок 4.25).

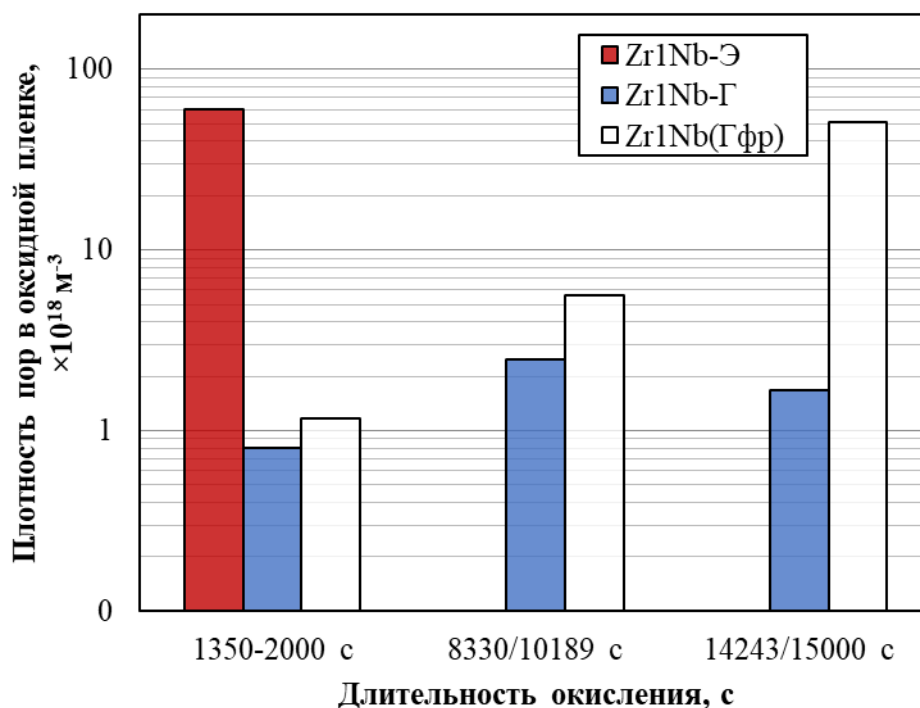


Рисунок 4.25 – Зависимость концентрации микропор в оксидной пленке образцов из сплава Zr1Nb в зависимости от циркониевой основы и длительностью окисления в среде водяного пара при 1000°C

Таким образом, обнаружена взаимосвязь образования и увеличения концентрации микропор в оксидной пленке с развитием линейного окисления сплава Zr1Nb при 1000°C . Оценочная концентрация микропор, при которой происходит переход к линейному окислению, составляет $6 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}$.

4.4 Выводы по главе 4

1. В условиях ВТО в среде водяного пара в диапазоне температур от 800 до 1200 °С отмечается различие в поведении сплавов Zr-1%Nb на тройной шихте и на основе циркониевой губки. Сплав Zr-1%Nb на тройной шихте с основой из электролитического циркония характеризуется нестабильным коррозионным поведением и наличием раннего линейного окисления, наиболее интенсивно проявляющегося при 1000 °С, что приводит к резкому охрупчиванию материала вследствие интенсивного поглощения водорода и кислорода. Сплав Zr-1%Nb на основе губчатого циркония демонстрирует более стабильное коррозионное поведение. Тем не менее, при температуре 1000 °С в зависимости от сорта используемого губчатого циркония, или при его разбавлении иодидным и электролитическим цирконием, сплав Zr-1%Nb может проявлять склонность к развитию линейного окисления при длительностях свыше 5000 с.

2. Установлено, что нестабильность поведения сплава Zr-1%Nb на тройной шихте с проявлением линейного окисления связана с электролитическим цирконием в качестве его шихтовой основы. Сплав Zr-1%Nb-Э на 100 % основе электролитического циркония проявил большую склонность к линейному окислению при 1000 и 1100°С по сравнению со сплавом Zr-1%Nb на тройной шихте. В тоже время сплавы на 100 % основе иодидного и на 100% основе губчатого циркония показали отсутствие развития раннего линейного окисления при ВТО.

3. По результатам выполненных испытаний на высокотемпературное окисление, анализа химического состава и технологии получения исследованных материалов экспериментально подтверждено негативное влияние примеси фтора на развитие линейного окисления, высказанное ранее в публикации на основе феноменологических представлений. Присутствие в сплаве Zr-1%Nb легколетучих примесей, включая остаточную примесь фтора в количестве 2-5 ppm, приводит к развитию раннего линейного окисления. С увеличением содержания фтора в сплаве отмечается усиление данного эффекта.

4. Исследование структуры оксидных плёнок после окисления в среде водяного пара при 1000 °С выявило взаимосвязь образования и увеличение концентрации пор с развитием линейного окисления сплава Zr-1%Nb вне зависимости от циркониевой основы. Оценочная концентрация микропор, при которой происходит переход к линейному окислению, составляет $6 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}$.

Глава 5. Влияние дополнительных переплавов слитка и съёма загрязнённого металла с поверхности оболочек из сплава Zr-1%Nb на склонность к линейному окислению

5.1 Дополнительные переплавы слитка

Переработка металлических оборотов циркониевого проката из сплава Zr1Nb с получением иодидного или губчатого циркония является своего рода способом удаления остаточной примеси фтора из этого сплава. Для массового производства циркониевых труб для атомной энергетики, данное направление не выгодно с экономической точки зрения. Более целесообразным для удаления фтора и других легколетучих примесей (Na, K, Cl и пр.) является применение дополнительных переплавов при изготовлении слитков сплава Zr1Nb на шихтовой основе из электролитического порошка циркония с добавками прутков иодидного циркония и оборотов циркониевого производства.

С этой целью проведены сравнительные исследования поведения при высокотемпературном окислении оболочек твэлов из стандартного по легированию и составу шихты сплава Zr1Nb на основе электролитического циркония из слитков после двойного, тройного и четырехкратного переплава (таблица 5.1). Переплавы осуществлялись по принятым в производстве режимам с применением вакуумно-дуговых плавов (ВДП), а для слитка с четырьмя переплавами третья плавка была электронно-лучевой (ЭЛП). Способ ЭЛП был выбран ввиду особенностей процесса и более эффективной возможности удаления газовых и легколетучих примесей [171-176]. Кроме того, наличие независимого источника нагрева, которое позволяет проводить выдержку металла в высоком вакууме, делает ЭЛП более эффективным для удаления фтора и других легколетучих примесей, чем ВДП. Тем не менее, ЭЛП, также как и ВДП, имеет свой предел по очистке от примесей [172].

Таблица 5.1 – Содержание примесных элементов в слитках сплава Zr1Nb на основе электролитического циркония после различного количества переплавов

Наименование сплава	Типы переплавов	Содержание элемента, ppm								
		Fe	O	Ni	N	C	Si	Al	Cr	F
Zr1Nb (2п)	ВДП-ВДП	100	600	30	25	100	25	20	20	4-5
Zr1Nb-3п	ВДП-ВДП-ВДП	140	500	42	25	70	30	<20	23	2-3
Zr1Nb-4п	ВДП-ВДП-ЭЛП-ВДП	115	520	35	28	80	30	<20	20	<1

Из слитков весом до 2 т изготавливали оболочечные трубы наружным диаметром 9,1 мм. Толщина стенки труб, изготовленных из сплава с применением двойного переплава слитка, составляла 0,58 мм, а для труб, изготовленных из сплава с применением тройного и четырехкратного переплавов, составляла 0,68 мм. Трубы изготавливали по единой 4-х прокатной схеме с различием в степени деформации только на последней холодной прокатке. Наружная поверхность образцов труб имела шлифованную поверхность с $Ra=(0,2-0,3)$ мкм, внутренняя поверхность была травленой в реактиве, содержащем HF. Состав сплавов по основным примесям практически был одинаков, и ключевое различие заключалось в содержании примеси фтора, которого в сплаве с четырьмя переплавами слитка стало менее 1 ppm, что, видимо, связано с применением дополнительно ЭЛП в качестве третьего переплава (таблица 5.1). Для количественного определения содержания фтора использовали ионохроматографический метод на установке Dionex ICS-2100, имеющей предел обнаружения 0,5 ppm и погрешность 15-44 % в диапазоне содержаний фтора 0,5-100,0 ppm (с большей величиной погрешности при малых содержаниях фтора). Анализировали по три пробы на точку с определением среднего значения.

Кинетика высокотемпературного окисления

Высокотемпературные испытания в паре образцов труб выполнены с достижением максимальной эквивалентной степени окисления (ECR) 20-24 % при температурах 1000 и 1100 °C и 17 % ECR при 1200 °C. Уровень ECR-CP образцов труб при высокотемпературном окислении вычислялся исходя из изотермического уравнения Cathcart – Pawel (CP) с учетом толщины стенки образцов [76, 136].

Кинетические кривые окисления образцов труб, изготовленных из слитков после 2-х, 3-х и 4-х переплавов, приведены на рисунке 5.1. Линиям на графиках соответствуют значения удельных привесов образцов, полученных в ходе испытаний, точкам соответствуют значения удельных привесов, полученных после высокотемпературного окисления и последующей операции охлаждения с закалкой образцов в воду.

Внешний вид образцов труб после высокотемпературных испытаний с достижением 17 % ECR-CP представлен на рисунке 5.2.

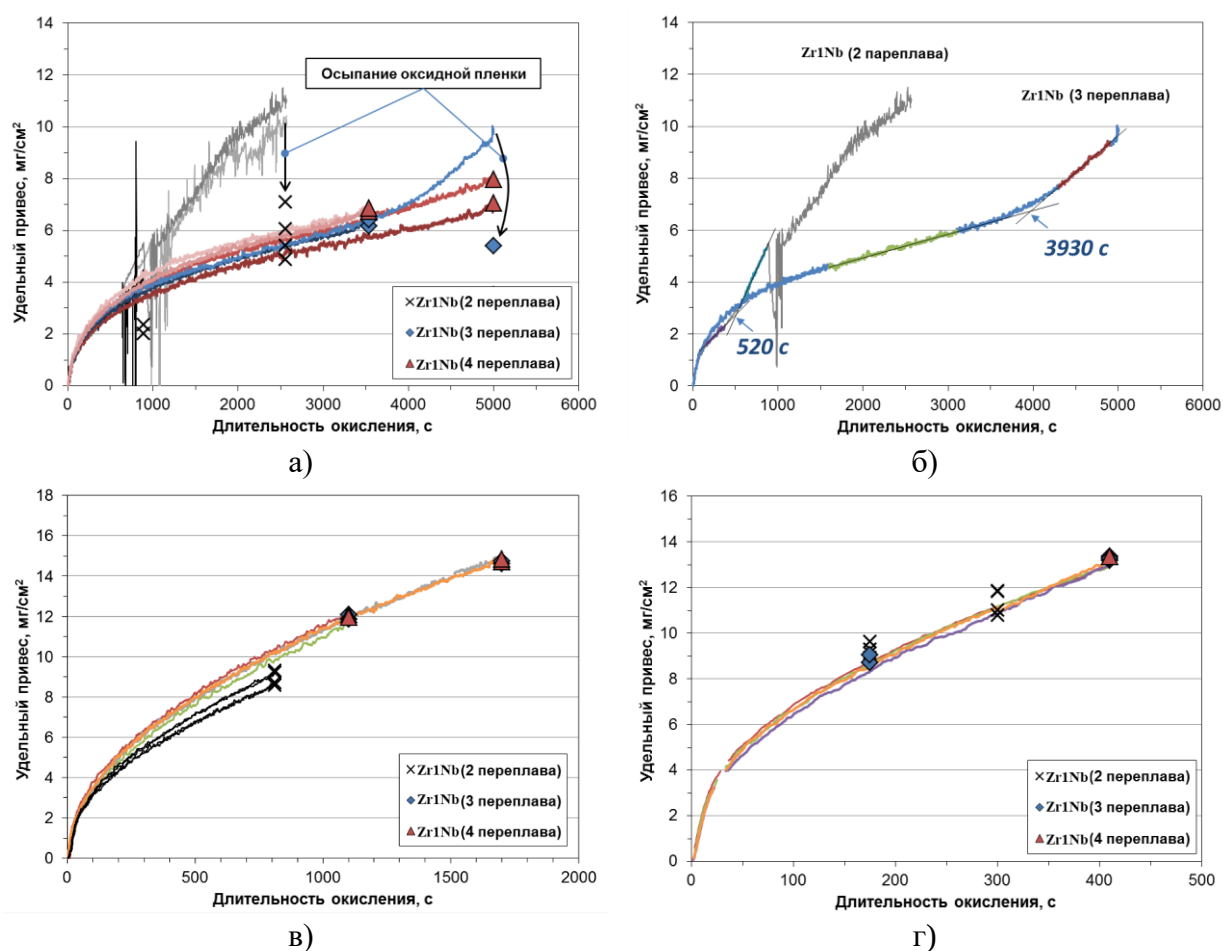


Рисунок 5.1 - Кинетика окисления в паре при 1000 (а, б), 1100 (в) и 1200 °С (г) образцов труб из сплава Zr1Nb на основе электролитического циркония с различным количеством переплавов слитка

Наименование сплава	Температура окисления в паре, °С		
	1000	1100	1200
Zr1Nb (2п)			
Zr1Nb-3п			
Zr1Nb-4п			

Рисунок 5.2 – Внешний вид образцов труб из сплава Zr1Nb с различным количеством переплавов слитка, окисленных в паре при трёх температурах до 17 % ECR-CP

При температуре окисления 1000 °С для образцов труб, изготовленных из сплава Zr1Nb с 2-мя переплавами, окислявшихся до 10 % ECR-CP (880 секунд) начало развития линейного окисления зафиксировано после 520 секунд. Для образцов труб, изготовленных

из слитка с 3-мя переплавами, окисление до 17 % ECR-CP (3530 секунд) при температуре 1000 °C не приводит к началу развития линейного окисления, и только при увеличении длительности окисления до 20 % ECR-CP (5000 секунд) эффект линейного окисления наблюдается после 3930 секунд. Образцы труб, изготовленных из слитка с 4-мя переплавами, до 5000 секунд при 1000 °C окислялись с образованием темных плотных оксидных пленок и отсутствием эффекта перехода к линейной кинетике окисления (рисунки 5.1а и 5.2).

Результаты сопоставления содержания фтора в образцах исследованных труб и кинетики их окисления при 1000 °C показали, что с увеличением числа переплавов происходило снижение концентрации фтора в сплаве и увеличение инкубационного периода до начала развития линейного окисления образцов (таблица 5.2). Длительность до начала развития линейного окисления определялась с использованием метода экстраполяции по пересечению прямых линий, проведенных на участках кривой окисления до и после «перелома» (рисунок 5.1 б).

С повышением температуры окисления до 1100 и 1200 °C эффект линейного окисления не зафиксирован при степенях окисления 17 % ECR-CP для исследованных образцов труб, изготовленных из слитков с двойным, тройным и четырехкратным переплавом (рисунок 5.1 в, г). Оксидная пленка на образцах труб была плотной без растрескивания и осыпания. Тем не менее, на образцах труб, изготовленных из слитка с 2-мя переплавами, после окисления в паре при 1100 °C до 17 % ECR-CP зафиксировано наличие точечных локальных участков белого оксида на фоне темной оксидной пленки, что свидетельствует о начале развития линейного окисления (рисунок 5.2).

Таблица 5.2 - Длительность до начала развития линейного окисления образцов труб из сплава Zr1Nb при 1000 °C

Наименование сплава	Содержание фтора в сплаве, ppm	Длительность начала развития окисления, с	ECR-CP, %
Zr1Nb (2п)	4-5	520	7,7
Zr1Nb-3п	2-3	3930	17,9
Zr1Nb-4п	< 1	> 5000	> 20

Содержание водорода в образцах труб после высокотемпературного окисления

Уровень содержания водорода в окисленных образцах труб коррелирует с кинетикой высокотемпературного окисления в паре (таблица 5.3). Наибольшее содержание водорода наблюдалось в образцах труб из сплава Zr1Nb на электролитической основе, изготовленных из слитка с 2-мя переплавами, после окисления в паре при 1000 и 1100 °C.

С повышением температуры до 1200 °С содержание водорода во всех исследованных образцах после окисления в паре не превышало 40 ppm.

Таблица 5.3 – Содержание водорода в окисленных до 17 % ECR-CP образцах из сплавов Zr1Nb с различным количеством переплавов слитка (ppm)

Наименование сплава	Температура окисления, °С		
	1000	1100	1200
Zr1Nb (2п)	1780-1880	157-181	27-35
Zr1Nb-3п	27-96	7	15-16
Zr1Nb-4п	30-40	9-10	5-6

Остаточная пластичность образцов труб после высокотемпературного окисления

Обработка диаграмм деформирования после испытаний на сжатие образцов, окисленных при 1000 и 1100 °С, показала, что наименьшим уровнем остаточной пластичности при 20 °С обладали образцы труб, изготовленных из слитка с 2-мя переплавами (рисунок 5.3), что коррелирует с кинетикой их окисления и содержанием в них водорода.

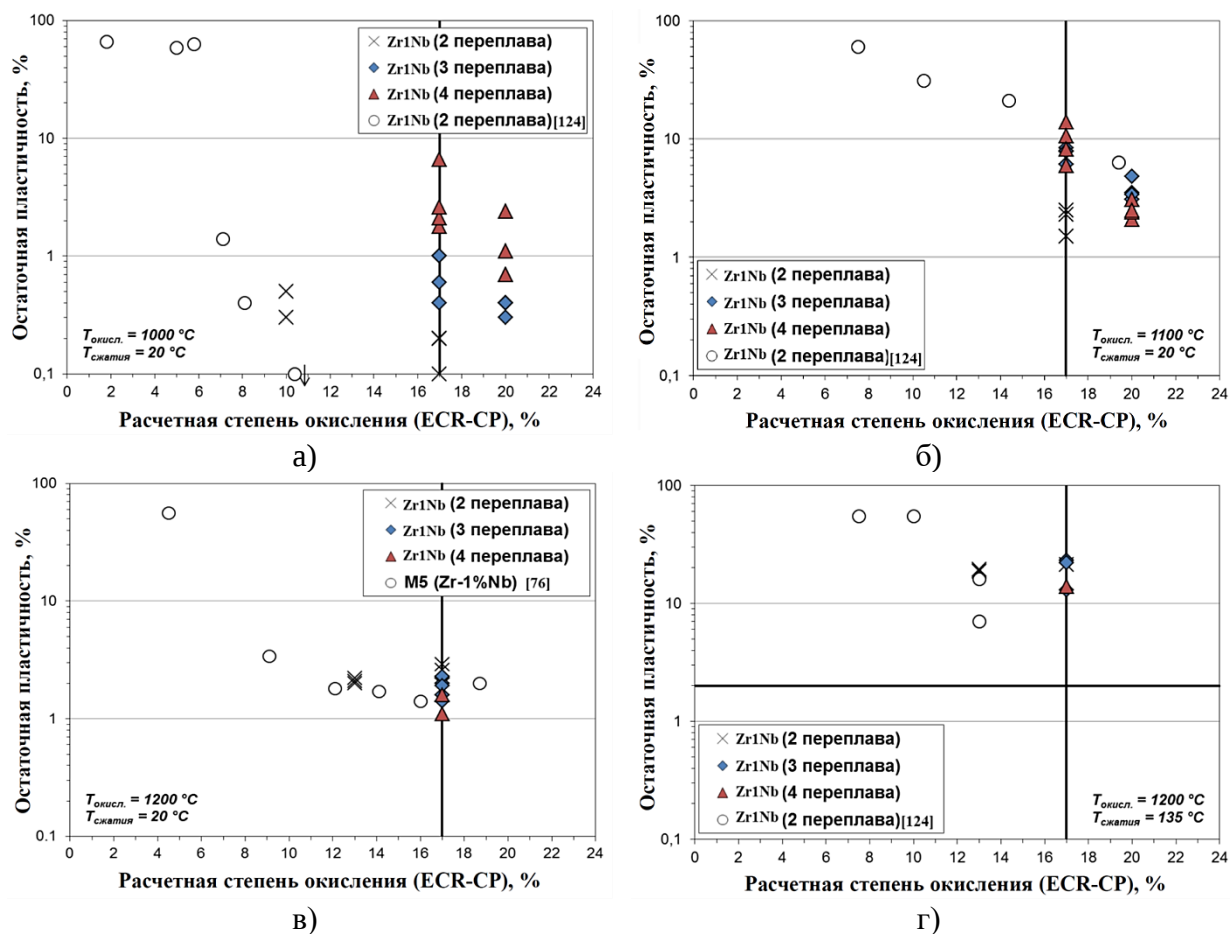


Рисунок 5.3 – Остаточная пластичность при 20 °С (а-в) и 135 °С (г) образцов из сплава Zr1Nb на основе электролитического циркония после ВТО в паре при 1000, 1100 и 1200 °С

С повышением температуры окисления различия в уровне остаточной пластичности окисленных образцов труб, изготовленных их слитков с двойным, тройным и четырехкратным переплавом, уменьшались. После окисления при 1200 °С до достижения 17 % ECR-CP остаточная пластичность всех исследованных образцов труб сохранялась на уровне 1-2 % после испытаний на сжатие при 20 °С и более 10 % после испытаний на сжатие при 135 °С (рисунок 5.3 в, г).

Для сопоставления полученных результатов по остаточной пластичности сплава Zr1Nb на рисунке 5.3 приведены также данные по остаточной пластичности для сплавов этого типа из работ [76, 94].

5.2 Дополнительные переплавы с плавками по оптимизированным режимам

В исследованиях настоящего раздела ставилась задача добиться результата по удалению остаточной примеси фтора за наименьшее количество переплавов слитка сплава Zr1Nb на основе тройной шихты с электролитическим цирконием. Для этого были применены оптимизированные режимы плавки.

Содержание фтора в исходном электролитическом порошке составляет обычно 170-220 ppm, в иодидном цирконии фтора менее 1 ppm, а в стружке из оборотов сплава Zr1Nb содержание фтора находится на уровне до 5 ppm [177]. В сформированных прессованием брикетах из трёх шихтовых компонентов расчетное средневзвешенное содержание фтора составляет порядка 100 ppm. Спрессованные брикеты формируются в столбчатые заготовки из нескольких брикетов и спекаются при температуре на 100 °С выше фазового перехода $(\alpha+\beta)\rightarrow\beta$. После спекания средневзвешенное содержание фтора в брикетах снижается почти в 4 раза.

На основании преимуществ ЭЛП по интенсификации процесса рафинирования сплава Zr1Nb от фтора предпочтительней эту плавку применять в качестве первого переплава слитка при максимальном содержании фтора в исходном металле подготовленного к плавке электрода. При этом режим ЭЛП был оптимизирован, в сравнении с принятым в производстве режимом этой плавки, за счёт увеличения удельной мощности на 20% и снижения скорости плавления на 80 % [177]. Для последующих переплавов целесообразно применять вакуумно-дуговые печи, так как процесс плавки в них позволяет получать слитки большей массы и с менее развитой боковой поверхностью по сравнению со слитками после ЭЛП. Режимы ВДП, в сравнении с принятыми в производстве, также были оптимизированы, за счёт снижения удельных токовых нагрузок на 10-23%, что позволило в 1,25 раза увеличить время нахождения расплавленного

металла в условиях высокого вакуума для большей степени рафинирования сплава Zr1Nb от фтора [177].

В результате применения оптимизированных режимов плавки в изготовлении сплава Zr1Nb на тройной шихтовой основе с использованием ЭЛП в качестве первой плавки техпроцесса позволило удалить остаточную примесь фтора до уровня менее 1 ppm в слитке уже за 3 переплава (таблица 5.4).

Таблица 5.4 - Содержание примесных элементов в слитках сплава Zr1Nb на основе электролитического циркония с применением оптимизированных переплавов (оп)

Наименование сплава	Типы переплавов	Примесный элемент, ppm								
		Fe	O	Ni	N	C	Si	Al	Cr	F
Zr1Nb-3оп	ЭЛП-ВДП-ВДП	100	600	30	25	100	25	<20	<100	0,8
Zr1Nb-4оп	ЭЛП-ВДП-ВДП-ВДП	100	390	<100	25	100	<100	<20	<100	0,7

Сравнительный анализ содержания фтора в слитках Zr1Nb-3оп и Zr1Nb-4оп после третьих переплавов в сопоставлении с четвёртым переплавом слитка Zr1Nb-4оп показал, что для получения сплава Zr1Nb с содержанием фтора менее 1 ppm достаточно применение схемы с тремя переплавами: первый ЭЛП, второй и третий ВДП. Применение четвертого переплава в вакуумно-дуговой печи практически не дает дополнительного эффекта по снижению содержания фтора в слитке.

Из слитков сплавов Zr1Nb-3оп и Zr1Nb-4оп были изготовлены опытно-промышленные трубы для оболочек твэлов Ø 9,10×7,73 мм по стандартной технологии. Исследование динамики изменения содержания фтора после каждой технологической операции, включая готовые трубы (таблица 5.5) показало, что в процессе производства оболочек содержание фтора, с учетом погрешности метода его определения, в сплаве практически не изменяется и находится на уровне менее 1 ppm [177].

Таблица 5.5 – Среднее содержание фтора в полуфабрикатах и оболочках [177]

Схема	Среднее содержание фтора, ppm					
	Поковки (2 шт.)	Заготовки (18 шт.)	Прессованные гильзы (18 шт.)	1 прокат (10 шт.)	2 прокат (10 шт.)	Трубы (10 шт.)
ЭЛП-ВДП-ВДП	0,75	0,70	0,79	0,83	0,86	0,89
ЭЛП-ВДП-ВДП-ВДП	0,72	0,65	0,62	0,72	0,77	0,85

Таким образом, от слитков тройного и четверного переплава, от трубных полуфабрикатов и готовых труб на содержание фтора суммарно было проанализировано 465 проб. Данные анализа всех проб показали концентрацию фтора в металле менее 1 ppm [177]. Такой результат свидетельствует, что применение не менее 3-х оптимизированных переплавов при выплавке слитка сплава Zr1Nb на основе электролитического циркония, при которой ЭЛП используется на первом этапе техпроцесса, гарантированно обеспечивает однородное распределение фтора в объеме слитка и готовых изделий на требуемом уровне (< 1 ppm).

Стойкость к линейному окислению в высокотемпературном паре при 1000 °C

Для проведения испытаний случайным образом были отобраны по две оболочечных трубы длиной 4130 мм изготовленных из слитков сплава Zr1Nb на основе электролитического циркония с применением трех и четырех переплавов слитка по оптимизированным режимам. По длине каждой оболочечной трубы были отобраны 4 отрезка ($l = 210$ мм), из которых изготавливались образцы для высокотемпературных испытаний (рисунок 5.4).

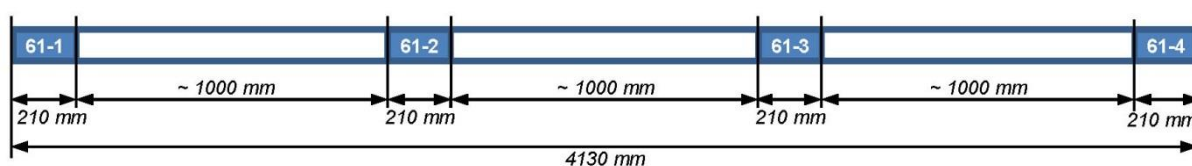


Рисунок 5.4 – Схема отбора образцов для высокотемпературных испытаний

Максимальная длительность окисления для образцов Zr1Nb-3оп и Zr1Nb-4оп и Zr1Nb(опт) – 10000 секунд. Уровень локальной глубины окисления ECR-CP исследованных образцов вычислялся исходя из изотермического уравнения Cathcart – Pawel с учетом толщины стенки образцов.

Кинетические кривые окисления образцов исследованных труб из сплавов Zr1Nb-3оп и Zr1Nb-4оп в сопоставлении с образцами труб из сплавов Zr1Nb(G) (зарубежное обозначение сплава из губки - Zr1Nb(Г)) и Zr1Nb(опт) из работ [16, 77, 105, 178-180] приведены на рисунке 5.5. Значения удельных привесов получены после высокотемпературного окисления и последующей операции охлаждения с закалкой образцов в воду. Внешний вид образцов труб после высокотемпературных испытаний представлен на рисунке 5.6.

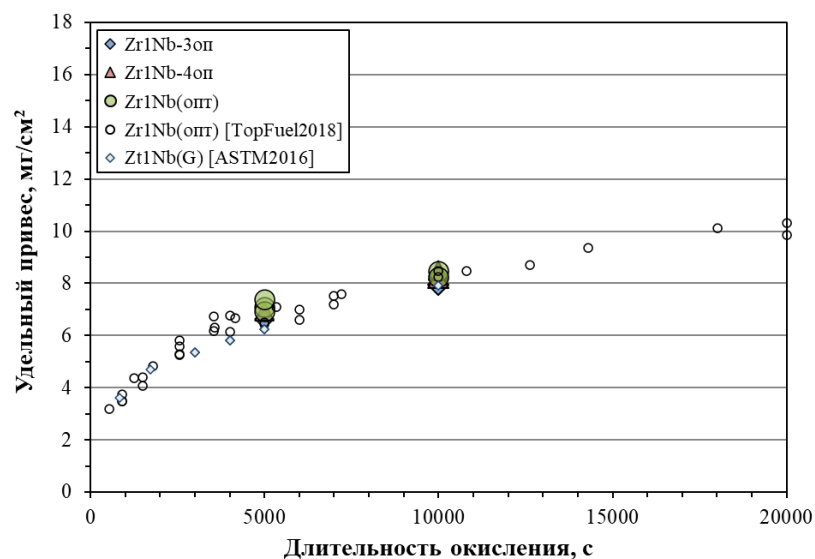


Рисунок 5.5 – Кинетика окисления в паре при 1000 °С образцов труб из сплава Zr1Nb на основе электролитического циркония и на основе циркониевой губки

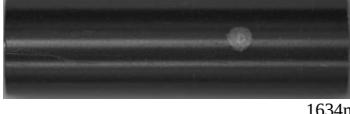
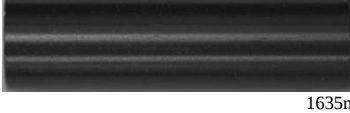
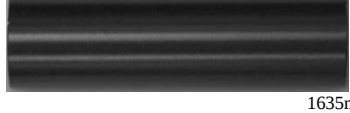
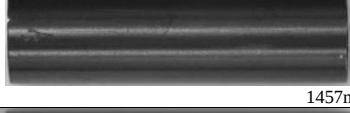
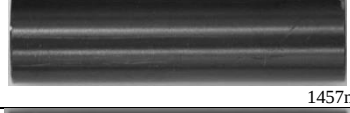
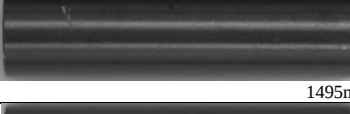
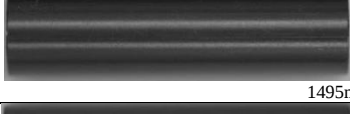
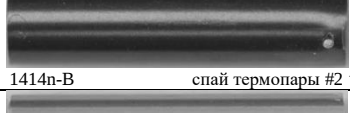
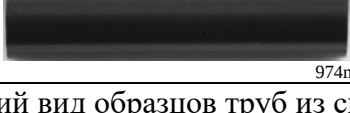
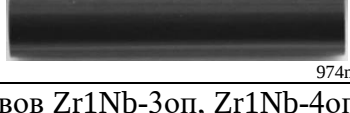
Материал	Длительность окисления, сек	Внешний вид	
		Сторона А	Сторона Б
Zr1Nb-3оп	5000		
	10000		
	10000		
Zr1Nb-4оп	5000		
	10000		
	10000		
Zr1Nb(опт)	5000		
	10000		

Рисунок 5.6 – Типичный внешний вид образцов труб из сплавов Zr1Nb-3оп, Zr1Nb-4оп и Zr1Nb(опт), окисленных в паре при температуре 1000 °С

Как видно, окисление образцов труб из сплавов Zr1Nb-3оп и Zr1Nb-4оп протекало по параболической зависимости с образованием черных оксидных пленок, аналогично сплавам Zr1Nb(опт) и Zr1Nb(G). На некоторых образцах из Zr1Nb-3оп и Zr1Nb-4оп после окисления в течение 10000 секунд было зафиксировано образование локальных единичных областей серого оксида в виде нодулей размером 2×2 мм.

Микроструктура окисленных образцов

Типичные изображения микроструктуры окисленных образцов труб, в сравнении с Zr1Nb, полученные с помощью лазерного конфокального микроскопа LEXT OLS4000, приведены на рисунке 5.7. После ВТО и быстрого охлаждения микроструктура состоит из наружного слоя оксида ZrO_2 , подокисного стабилизированного кислородом α -Zr(O) слоя и внутреннего “ex- β ” слоя (α' мартенсит). На образцах труб из сплава Zr1Nb после 4000 секунд окисления сформировались оксидные пленки неравномерные по толщине размером от 20 до 70 мкм с наличием трещин преимущественно тангенциальной ориентации. Толщина α -Zr(O) слоя составляет от 120 до 140 мкм. На образцах труб из сплавов Zr1Nb-3оп, Zr1Nb-4оп и Zr1Nb(опт) после окисления до 10000 секунд образовались плотные оксидные пленки толщиной 17-22 мкм. К оксиду в этих образцах примыкают слои α -Zr(O) толщиной от 220 до 250 мкм, что свидетельствует о преимущественной диффузии кислорода в металл по сравнению со сплавом Zr1Nb, где кислород идет в основном на рост оксидной пленки. Такое поведение кислорода кардинально отличается от его поведения в других сплавах циркония, таких как Zircaloy-4 (рисунок 3.25), ZIRLO и M5 (рисунок 5.8).

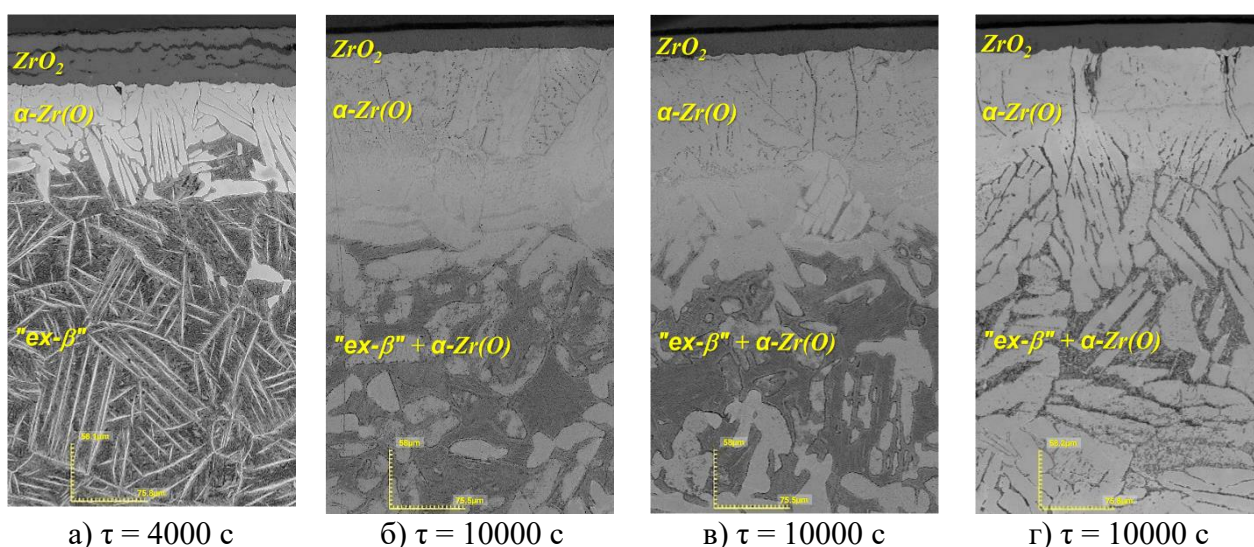


Рисунок 5.7 – Микроструктура образцов труб из сплавов Zr1Nb (а), Zr1Nb-3оп (б), Zr1Nb-4оп (в) и Zr1Nb(опт) (г) после окисления в паре при 1000°C

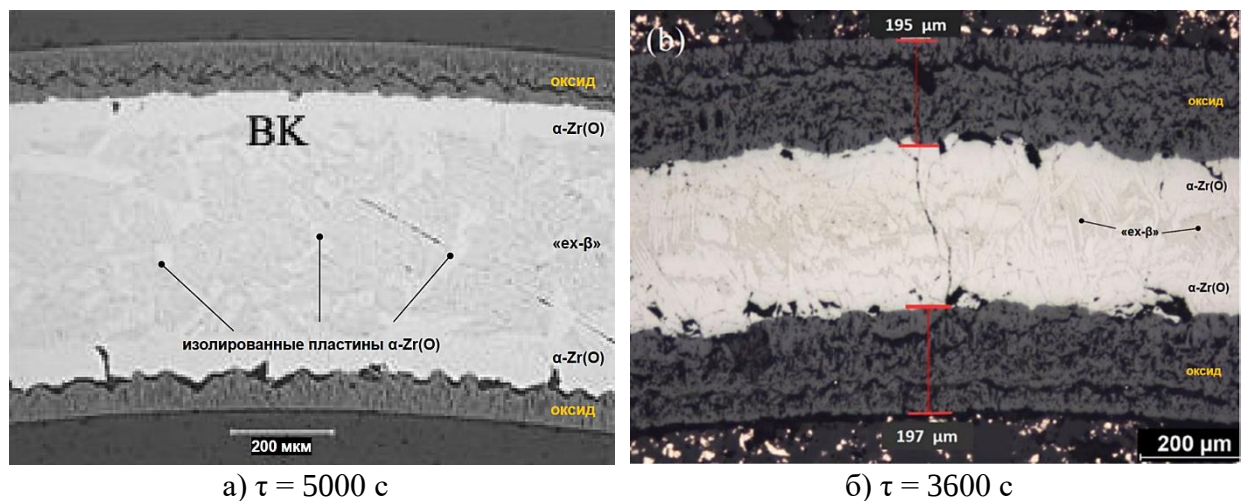


Рисунок 5.8 – Микроструктура образцов труб из сплавов М5 (Zr1Nb) (а) и ZIRLO (б) после окисления в паре при 1000 °С [154, 181]

Строение изломов оксидных пленок

Результаты СЭМ исследований оксидных пленок на образцах труб после испытаний на сжатие представлены на рисунке 5.9.

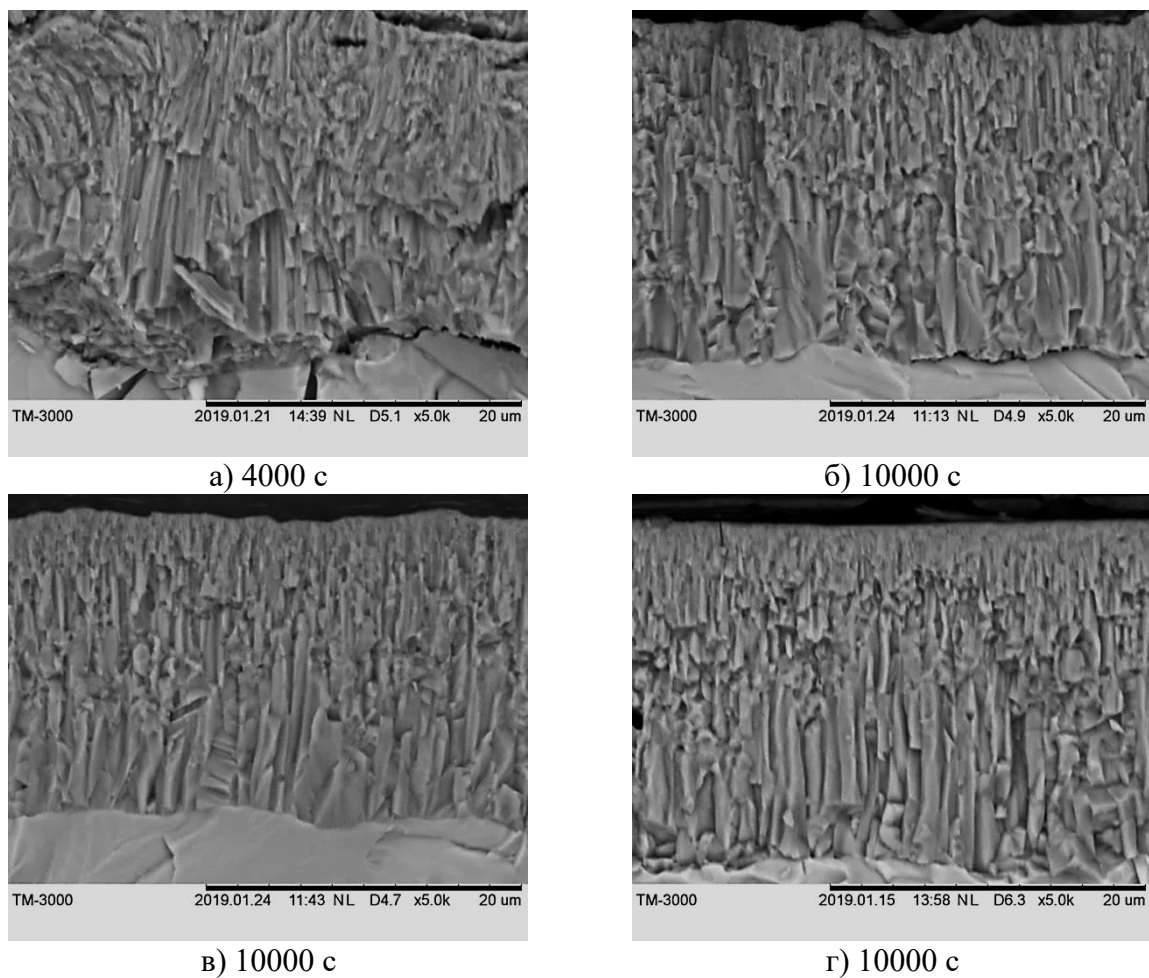


Рисунок 5.9 – Микроструктура изломов оксидной пленки, образованной после окисления в паре при 1000 °С: а) Zr1Nb; б) Zr1Nb-3оп, в) Zr1Nb-4оп; г) Zr1Nb(опт)

Видно, что существенных отличий в морфологии оксидных пленок на образцах труб с применением трех и четырех переплавов слитка сплава Zr1Nb на основе электролитического циркония, а также сплава Zr1Nb(опт) на основе циркониевой губки, практически нет. Структура оксидных пленок представляет собой столбчатые зерна, расположенные перпендикулярно границе раздела «металл-оксид». Вблизи границы раздела «металл-оксид» и в центральной части оксидных пленок столбчатые зерна имеют ширину в диапазоне от 0,5 до 1,0 мкм. У внешней поверхности оксидных пленок наблюдается мелкозернистая столбчатая структура. На некоторых участках оксида наряду со столбчатой структурой встречаются равноосные зерна, но нарушений в целостности оксидных пленок нет.

На образце трубы из сплава Zr1Nb с двойным переплавом слитка структура оксидной пленки хаотичная и характеризуется существенным нарушением соосности роста зерен оксида циркония (рисунок 5.9 а), в результате чего происходит растрескивание оксидной пленки, с потерей ее защитных характеристик. Ширина и высота столбчатых зерен заметно различаются по толщине оксидной пленки, что дополнительно приводит к нарушению ее целостности.

Содержание водорода в образцах после окисления

Уровень содержания водорода в окисленных образцах труб коррелирует с кинетикой высокотемпературного окисления в паре и структурой оксидных пленок. Наибольшее содержание водорода наблюдалось в образцах труб, изготовленных из слитка с 2-мя переплавами (таблица 5.6). Для сплавов Zr1Nb, Zr1Nb-3оп и Zr1Nb-4оп зафиксирован разброс содержания водорода в образцах, который связан либо с инкубационным периодом развития линейного окисления, либо с наличием нодулей на поверхности образцов.

Таблица 5.6 – Содержание водорода в образцах из сплава Zr1Nb на основе электролитического циркония после окисления в паре при 1000 °С

Сплав	Длительность окисления, с	Содержание водорода, ppm
Zr1Nb (2п)	700	10-15
	4000	650-810
Zr1Nb-3оп	5000	10-20
	10000	10-20/150*
Zr1Nb-4оп	5000	10-20
	10000	10-20/250*
Zr1Nb(опт)	5000	10-20
	10000	20
* - содержание водорода в области нодуля на единичных образцах		

В образцах, на поверхности которых после окисления были зафиксированы единичные нодулы, обнаружено неравномерное распределение содержания водорода по длине образца. Наибольшее содержание водорода находится в области расположения нодуля, тогда как по мере удаления от нодуля уровень содержания водорода уменьшается (рисунок 5.10а). В образцах, на поверхности которых отсутствуют единичные нодулы, уровень содержания водорода с учетом погрешности измерения одинаков по длине и не превышает 20 ppm (рисунок 5.10б).

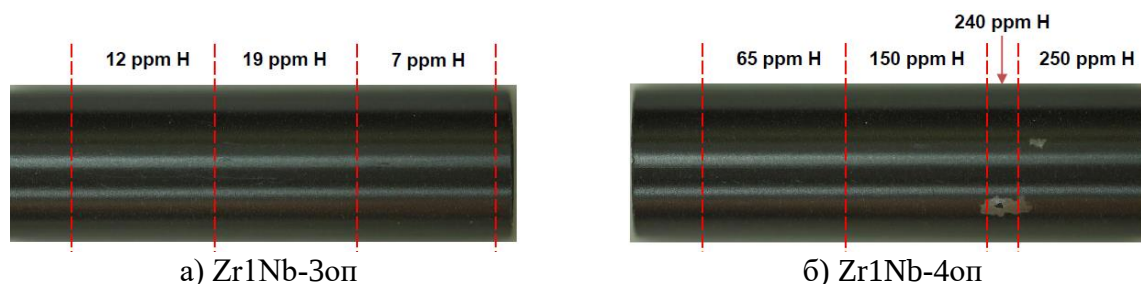


Рисунок 5.10 - Содержание водорода в образцах после окисления в паре при 1000 °С в течение 10000 секунд

Остаточная пластичность при сжатии кольцевых образцов

Обработка диаграмм деформирования после испытаний на сжатие образцов, показала, что наименьшим уровнем остаточной пластичности при 135 °С обладали образцы труб сплава Zr1Nb, изготовленного с 2-мя переплавами слитка (рисунок 5.11), что коррелирует с кинетикой их окисления и содержанием в них водорода.

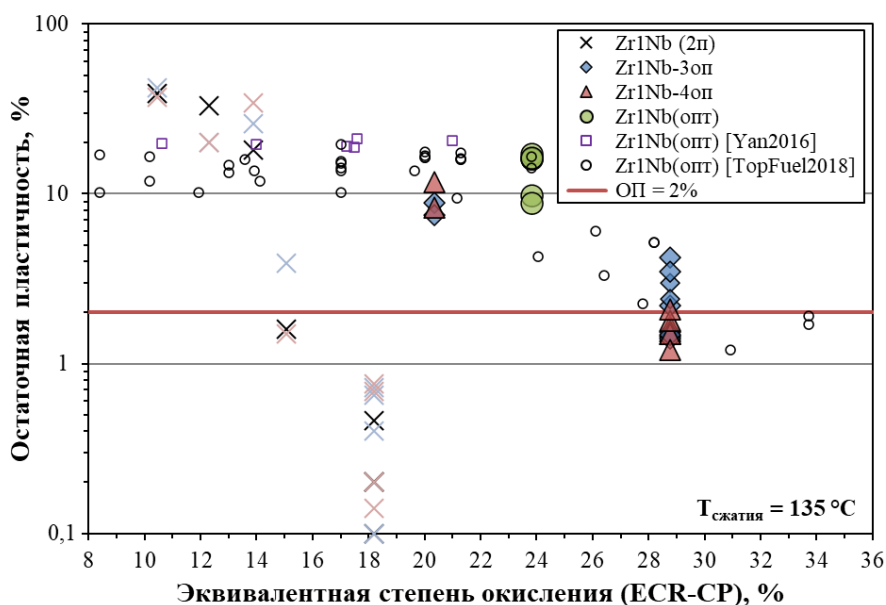


Рисунок 5.11 – Остаточная пластичность при 135 °С образцов из сплавов Zr1Nb на основе электролитического циркония с различным количеством переплавок слитка и Zr1Nb(опт) на губке после высокотемпературного окисления в паре при 1000 °С

Уровень остаточной пластичности образцов из сплавов Zr1Nb-3оп и Zr1Nb-4оп был одинаков, и сопоставим с остаточной пластичностью сплава Zr1Nb(опт).

Таким образом, вышеприведенные результаты двух разделов главы 5 подтверждают положительное влияние дополнительных плавов слитка для снижения концентрации фтора в цирконии. При этом, важное значение имеет применение в качестве первой плавки электронно-лучевого переплава слитка. Использование оптимизированных параметров электронно-лучевого переплава по скорости и удельной мощности плавки позволило увеличить коэффициент очистки металла слитка от фтора до уровня не менее 10. Последующие два вакуумно-дуговых переплава с ведением плавов по оптимизированным токовым нагрузкам гарантированно обеспечивают однородное распределение в слитке содержания остаточной примеси фтора на уровне менее 1 ppm. В результате чего поведение труб из сплава Zr1Nb на основе электролитического циркония в условиях высокотемпературного окисления становится аналогичным сплаву Zr1Nb(опт) на основе циркониевой губки. Об этом свидетельствует идентичность кинетики окисления, строения оксидной пленки, низкое содержание водорода из-за отсутствия развития линейного окисления, и как следствие, одинаковый уровень остаточной пластичности образцов оболочек твэлов из этих сплавов.

Вместе с тем, на поверхности некоторых образцов после окисления при 1000 °C в течение 10000 секунд были зафиксированы единичные, точечные участки белого оксида в виде нодулей. Вблизи этих нодулей в металле образца наблюдается увеличенная концентрация водорода, что свидетельствует о начале развития линейного окисления. Появление таких точечных участков на поверхности образцов труб из сплавов Zr1Nb-3оп и Zr1Nb-4оп свидетельствует о недостаточном качестве обработки опытно-промышленных труб на стадии финишной шлифовки, что требует оптимизации величины съёма металла при этой операции.

5.3 Устранение поверхностных загрязнений оболочек для повышения стойкости к высокотемпературному окислению

На поведение при ВТО оболочек твэлов оказывает влияние способ (травление, механическая шлифовка, полировка) и качество обработки их поверхности для удаления возможных загрязнений принесёнными примесями при прокатке и травлении.

Процедура механической обработки помимо сглаживания поверхности приводит к снятию поверхностного слоя металла, который мог быть загрязнен на стадии прокатного передела и финишного травления. Результаты работы [94] показали, что удаление

поверхностного слоя, загрязненного фтором в виде остатков фторидов (NaF, KF), на образцах труб из сплава Zr1Nb приводило к увеличению инкубационного периода до развития линейного окисления при 1000 °С.

Результаты металлографических исследований автора показали, что для труб из сплава Zr1Nb-4п изготовленных с применением 4-х переплавов слитка в процессе окисления в паре при 1000 °С после 17 % ECR-CP (3530 с) происходило более интенсивное окисление внутренней поверхности. На внутренней травленной поверхности образца после 5000 секунд окисления образовалась растрескивающаяся оксидная пленка толщиной ~ 50 мкм, тогда как на наружной шлифованной поверхности толщина оксидной пленки составляла ~ 25 мкм (рисунок 5.12а). Подобные эффекты зафиксированы и на образцах трубы из сплава Zr1Nb(WCh) на основе губки (п.5014-08) (рисунок 5.12б). Такая разница в окислении наружной и внутренней поверхностей отражалась в целом на кинетике окисления образцов в виде отклонения кривой от параболической зависимости (рисунок 5.13) и сопровождалась более интенсивным поглощением водорода.

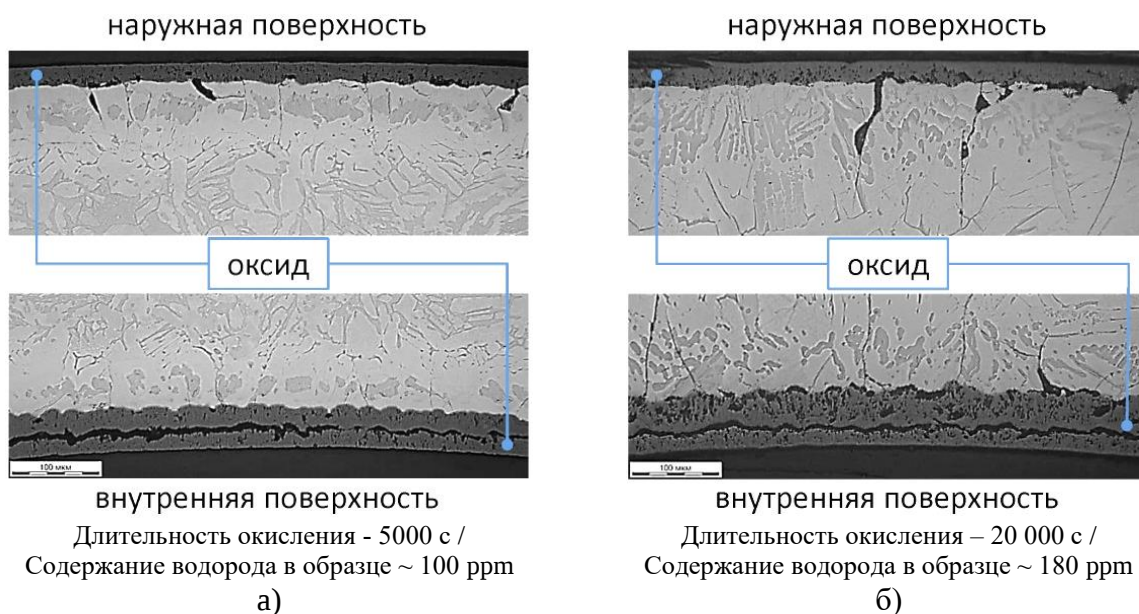


Рисунок 5.12 – Различие толщины оксида на наружной и внутренней поверхности образцов из сплава Zr1Nb-4п (а) и сплава Zr1Nb(WCh) (б) после окисления в паре при 1000 °С

При просмотре на конфокальном микроскопе Olympus LEXT OSL 4000 травленной внутренней поверхности образцов труб на ней были отчетливо зафиксированы ямки травления глубиной до 10 мкм (рисунок 5.14а, в), которые образовались после операции травления в растворе, содержащем HF. Таким образом, существовала вероятность наличия остаточного фтора в ямках после проведенной очистки промывкой внутренней поверхности после операции травления. Проведение дополнительной механической

шлифовки внутренней поверхности с удалением слоя металла толщиной 10-15 мкм привело к удалению ямок травления (рисунок 5.14б, г).

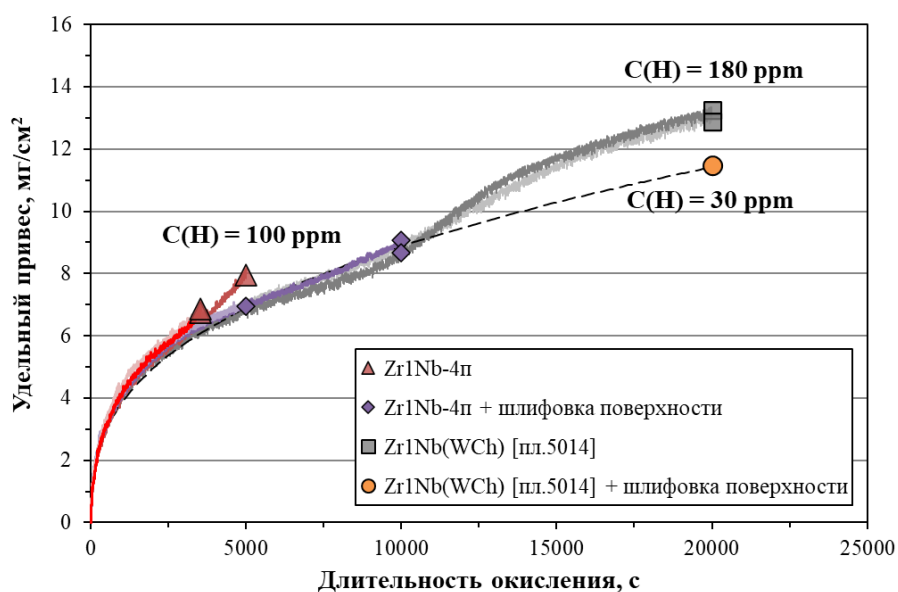


Рисунок 5.13 – Влияние механической обработки внутренней поверхности образцов труб из сплавов Zr1Nb-4п и Zr1Nb(WCh) на кинетику их окисления в паре при 1000 °C

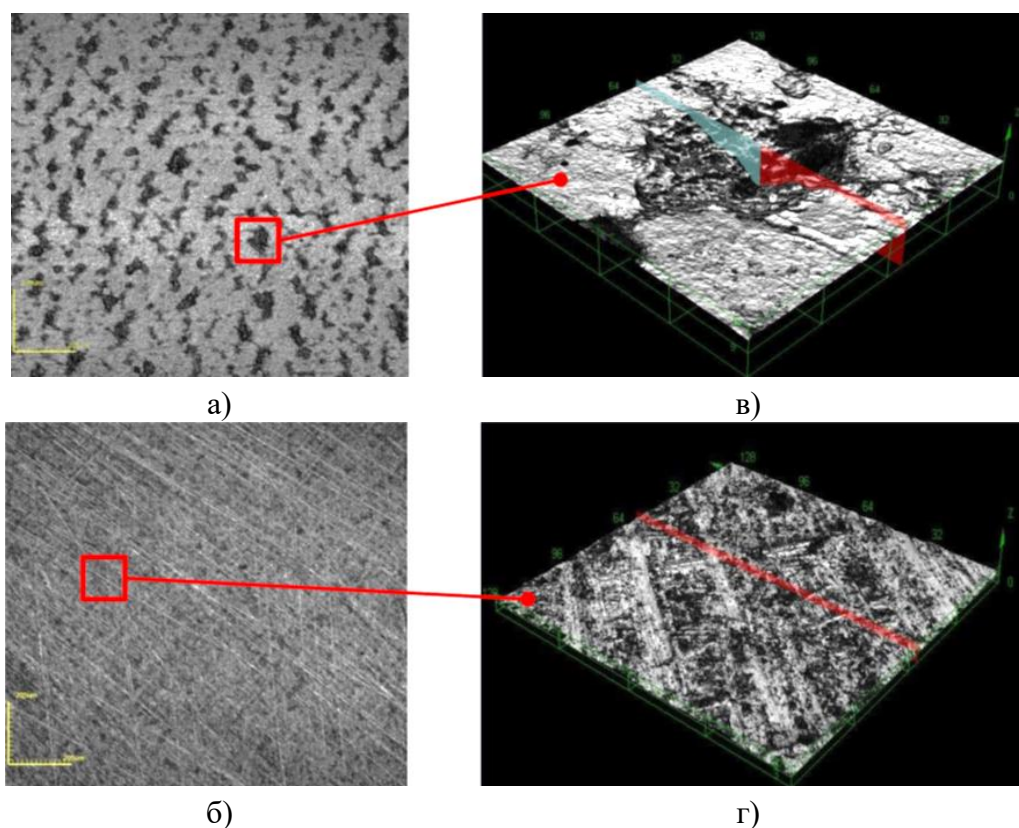


Рисунок 5.14 – Изображение внутренней поверхности образца трубы с ямками после травления (а) и после механической шлифовки со съемом слоя металла толщиной 10-15 мкм (б); сканирование участков внутренней поверхности с ямкой травления (в) и после механической шлифовки (г)

После механической обработки внутренней поверхности кинетика окисления труб в паре при 1000 °С в течение 10 000 секунд протекала без переломов по параболической зависимости (рисунок 5.13). Микроструктурные исследования показали, что разница в толщинах оксидных пленок, сформировавшихся на наружной и внутренней поверхности, исчезла (рисунок. 5.15).

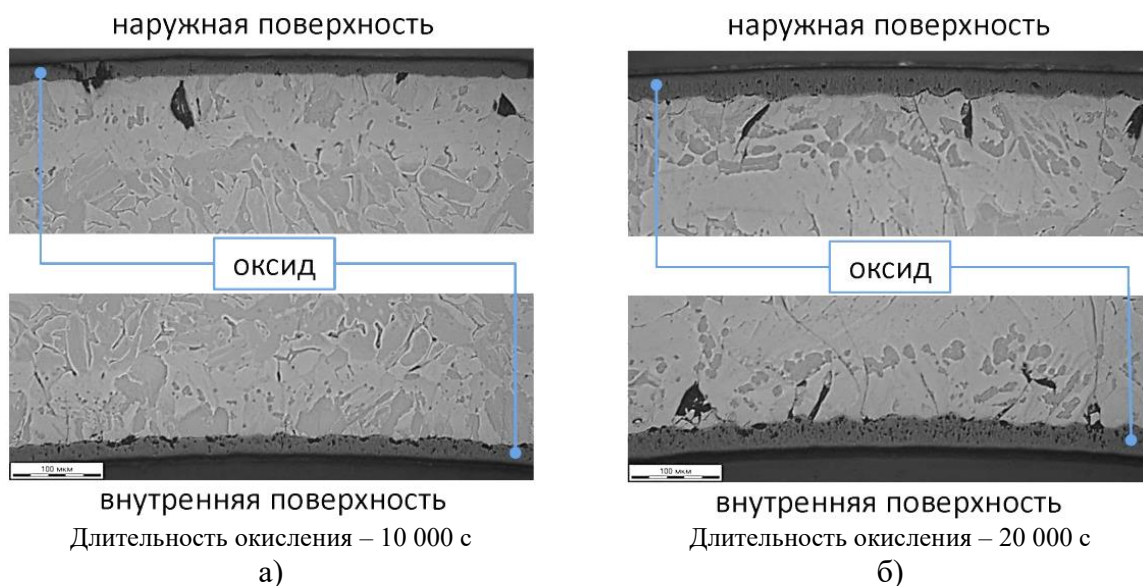


Рисунок 5.15 – Микроструктура наружной и внутренней поверхности образцов труб из сплава Zr1Nb изготовленных на электролитической основе с применением 4-х кратного переплава слитка (а) и на основе губки фирмы «Wah Chang» (б) после окисления в паре при 1000 °С (механическая обработка внутренней поверхности образца до окисления)

Влияние загрязнений на ВТО сплава Zr1Nb проявлялось и из-за наружной поверхности оболочек. Так, например, как отмечено выше, на некоторых образцах из сплава Zr1Nb-4оп после 10000 секунд окисления на наружной поверхности было зафиксировано образование локальных единичных областей серого оксида в виде нодулей размером ~2×2 мм (рисунок 5.9), что влияло на повышенное поглощение водорода.

С загрязнением наружной поверхности связано и образование на фоне черной оксидной пленки участков побелевшего оксида на образцах сплава Zr1Nb-И (рисунок 4.15). Применение в обоих случаях дополнительной механической шлифовки наружной поверхности труб на глубину 10-15 мкм обеспечило окисление образцов при 1000 °С с образованием черного оксида без нодулей для Zr1Nb-4оп в течение 10000 секунд и без побелений для Zr1Nb-И в течение 15000 секунд. При этом уровень содержания водорода с учетом погрешности его измерения был одинаков по длине образцов и не превышал 20 ppm. Подобные проявления повышенного окисления от загрязнений поверхности фиксировались и на других сплавах типа Zr1Nb, не зависимо от шихтовой основы. Для

устранения таких эффектов в технологию оболочечных труб рекомендовано и было внедрено применение увеличенного съема поверхностного металла для удаления загрязнений фтором и другими примесями. Этот факт зафиксирован в Акте практического использования результатов диссертационной работы в АО ЧМЗ (Приложение 1).

Таким образом, результаты этой главы убедительно подтверждают негативное влияние примеси фтора на процесс ВТО сплава Zr1Nb на основе электролитического циркония с проявлением раннего линейного окисления. Удаление остаточной примеси фтора в сплаве до уровня менее 1 ppm при выплавке слитка с применением дополнительных переплавов и оптимизации их режимов обеспечивают коррозионное поведение труб в условиях ВТО без проявления линейного окисления как у сплава на основе циркониевой губки. Удаление загрязненного фтором и другими примесями слоя поверхностного металла оболочечных труб из сплава Zr1Nb, независимо от его циркониевой основы, дополнительно способствует увеличению их стойкости к ВТО в водяном паре.

5.4 Выводы по главе 5

1. Обеспечить сплаву Zr-1%Nb на тройной шихте с электролитическим цирконием удаление остаточной примеси фтора до уровня менее 1 ppm позволяет 4-х кратный переплав слитка с дополнительным применением в техпроцессе двух переплавов слитка (ЭЛП + ВДП) по принятым в производстве режимам плавок. При использовании оптимизированных режимов ведения плавок удалить остаточный фтор до требуемого уровня в слитке можно за 3 переплава с применением электронно-лучевой плавки в голове техпроцесса по схеме ЭЛП+ВДП+ВДП.
2. Оболочечные трубы из сплава Zr-1%Nb с удалением остаточной примеси фтора до уровня менее 1 ppm при выплавке слитка по поведению в условиях ВТО сопоставимы с трубами из сплава на основе циркониевой губки. При этом эффект линейного окисления на них не обнаружен при 1000 °C и длительности окисления до 10000 секунд. Остаточная пластичность при 20 и 135 °C после окисления до 17 % ECR-CP в паре при 1000, 1100 и 1200 °C сохраняется на уровне выше 2 %.
3. Удаление примесных загрязнений с поверхности труб из сплава Zr-1%Nb дополнительно повышает их коррозионную стойкость в условиях ВТО в среде перегретого водяного пара. Для этого рекомендовано и внедрено применение увеличенного съема поверхностного металла, загрязнённого фтором и другими привнесёнными примесями в процессе прокатного передела и травления при изготовлении оболочечных труб.

Глава 6. Экспериментальное подтверждение стойкости к ВТО модификаций сплава Zr-1%Nb с фтором менее 1 ppm

Для экспериментов использовали образцы труб из сплавов Zr1Nb(опт) и Zr1Nb(M) на основе губки циркония, включая Zr1Nb(опт) из губки АО ЧМЗ, а также сплава Zr1Nb на основе электролитического циркония с удалением из слитка фтора. Изготовление труб осуществлялось с применением увеличенного съёма загрязнённого металла с внутренней и наружной поверхности.

Подтверждением коррозионной стойкости в условиях ВТО в перегретом водяном паре для циркониевого сплава является отсутствие развития линейного окисления в интервале температур 800-1200 °С с сохранением остаточной пластичности выше порога охрупчивания с учетом поглощенного водорода.

В исходном состоянии (поставка от изготовителя) после ВТО материал должен сохранять уровень остаточной пластичности более 2 % при степени окисления до 17 % ECR. При эксплуатации в реакторе циркониевые трубы подвергаются новодороживанию, при этом предельное рассматриваемое содержание водорода для циркониевых сплавов, установленное в проекте, составляет от 400 до 800 ppm [155, 182]. Естественно, что с увеличением содержания поглощённого водорода в сплаве и возрастанием степени окисления при ВТО порог охрупчивания будет уменьшаться. Поэтому необходимо получить экспериментальную зависимость границы «хрупко-вязкого» перехода ($\epsilon_{\text{н}}=2\%$) в сплавах Zr1Nb от длительности или степени их окисления и содержания, введённого в сплав до ВТО водорода.

На рисунках 6.1 – 6.3 приведены обобщенные зависимости кинетики окисления в интервале температур от 800 до 1200 °С образцов труб из сплавов Zr1Nb(опт) и Zr1Nb(M) на основе циркониевой губки, а также для сплава Zr1Nb на основе электролитического циркония с содержанием фтора в сплаве менее 1 ppm.

Представленные данные демонстрируют отсутствие развития линейного окисления в интервале температур от 800 до 1200 °С образцов труб в исходном и предварительно наводороженном до 800 ppm состоянии. При окислении в среде водяного пара в указанном диапазоне температур кинетика окисления исследованных модификаций сплава Zr1Nb подчиняется зависимости параболического типа и на поверхности образцов образуется черная плотная оксидная пленка (рисунки 6.4 и 6.5).

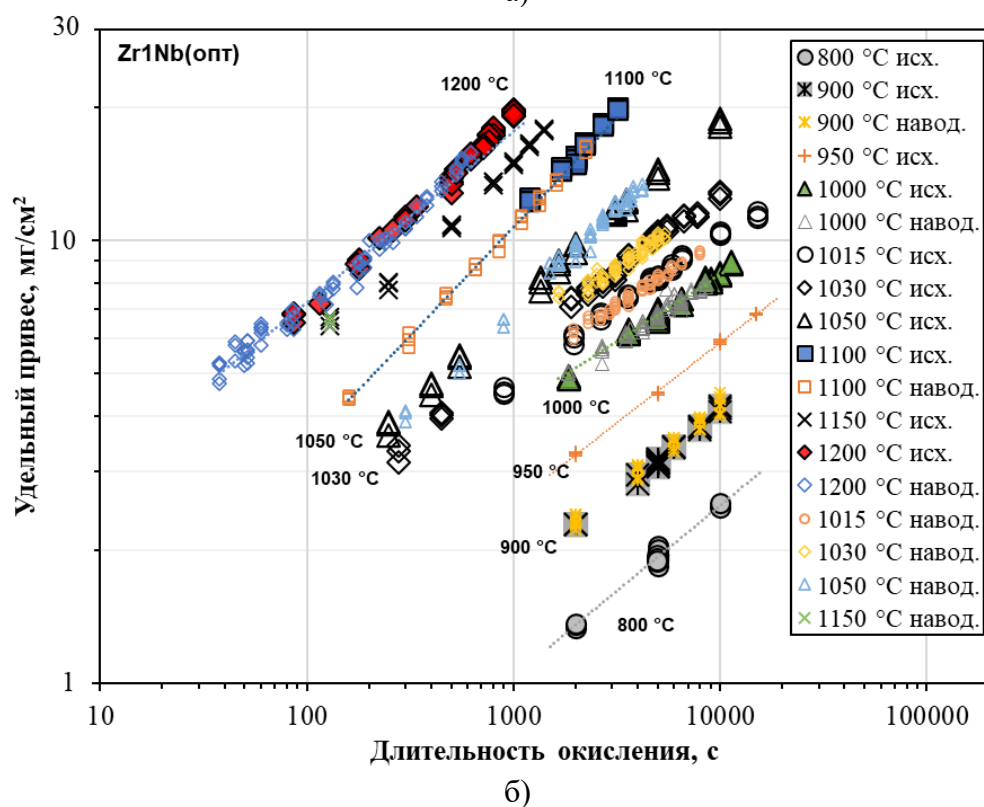
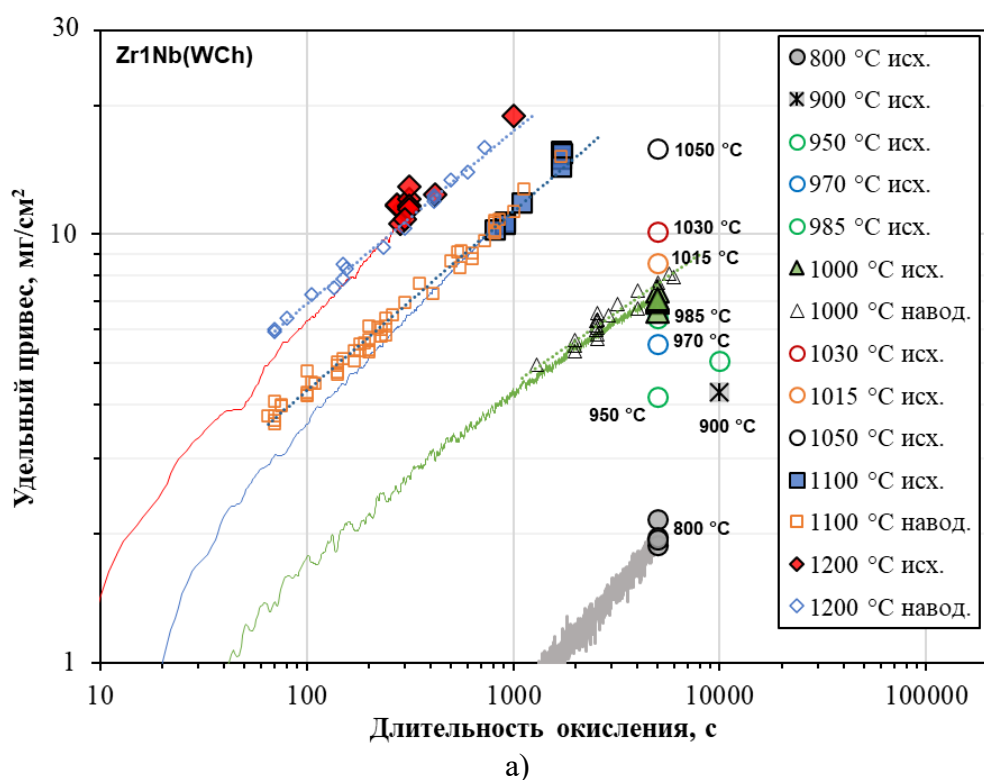


Рисунок 6.1 – Кинетика окисления при 800 - 1200 °C исходных и предварительно наводороженных до 800 ppm образцов из сплава Zr1Nb(опт) на основе губчатого циркония производства фирмы Wah Chung (а) и АО ЧМЗ (б)

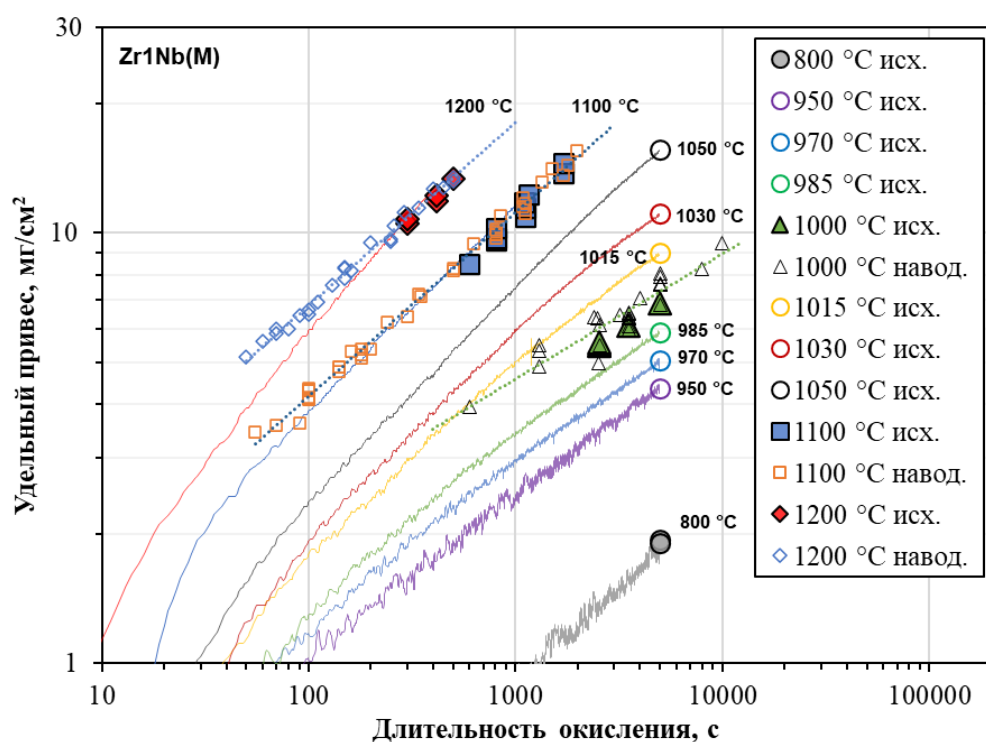


Рисунок 6.2 – Кинетика окисления при 800 - 1200 °C исходных и предварительно наводороженных до 800 ppm образцов из сплава Zr1Nb(M) на основе губчатого циркония

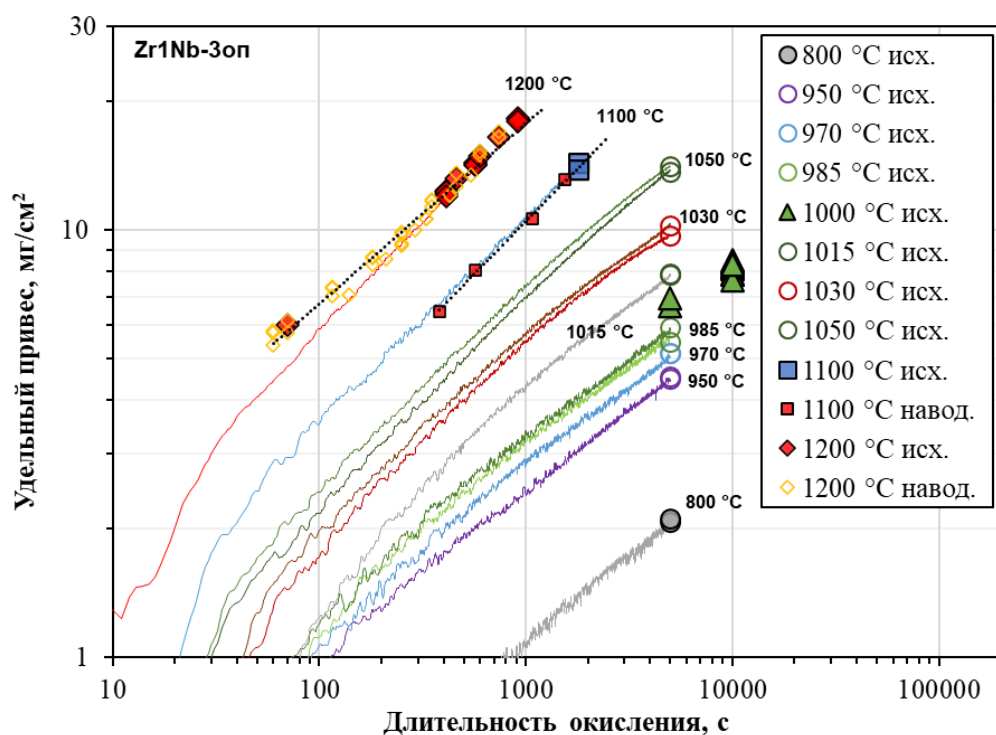


Рисунок 6.3 – Кинетика окисления при 800 - 1200 °C исходных и предварительно наводороженных до 800 ppm образцов из сплава Zr1Nb на основе электролитического циркония с содержанием фтора менее 1 ppm

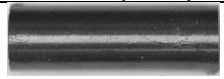
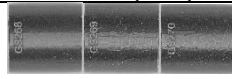
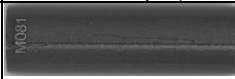
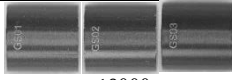
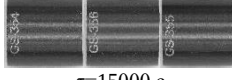
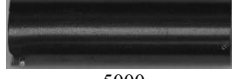
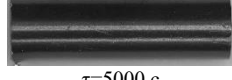
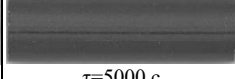
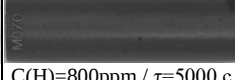
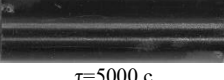
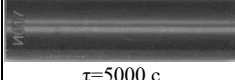
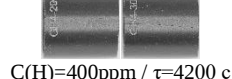
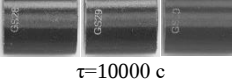
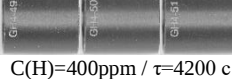
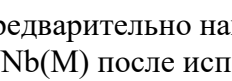
Ток, °С	Состояние	Сплав			
		Zr1Nb-3оп	Zr1Nb(Wch)	Zr1Nb(опт)	Zr1Nb(M)
800	исходное	 τ=5000 c	 τ=5000 c	 τ=10000 c	 τ=5000 c
	наводорож.	-	 τ=10000 c	 τ=10000 c	-
900	исходное	-	-	 τ=10000 c	-
	наводорож.	-	-	 C(H)=400ppm / τ=10000 c	-
950	исходное	 τ=5000 c	 τ=10000 c	 τ=15000 c	 τ=5000 c
	наводорож.	-	-	-	-
970	исходное	 τ=5000 c	 τ=5000 c	 τ=5000 c	 τ=5000 c
	наводорож.	-	-	-	-
985	исходное	 τ=5000 c	 τ=5000 c	 τ=5000 c	 τ=5000 c
	наводорож.	-	-	-	-
1000	исходное	 τ=10000 c	 τ=5000 c	 τ=30400 c	 τ=5000 c
	наводорож.	-	 C(H)=200ppm / τ=5000 c	 C(H)=400ppm / τ=6500 c	 C(H)=800ppm / τ=5000 c
1015	исходное	 τ=5000 c	 τ=5000 c	 τ=15100 c	 τ=5000 c
	наводорож.	-	-	 C(H)=400ppm / τ=4200 c	-
1030	исходное	 τ=5000 c	 τ=5000 c	 τ=10000 c	 τ=5000 c
	наводорож.	-	-	 C(H)=400ppm / τ=4200 c	-

Рисунок 6.4 – Типичный внешний вид исходных и предварительно наводороженных до 800 ppm образцов из сплавов Zr1Nb, Zr1Nb(опт) и Zr1Nb(M) после испытаний в условиях ВТО при 800 - 1030 °С

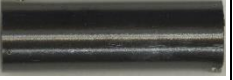
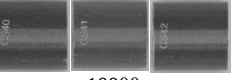
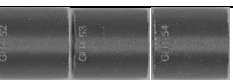
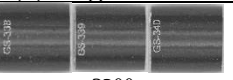
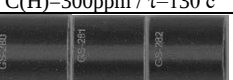
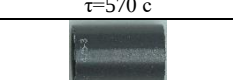
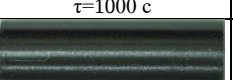
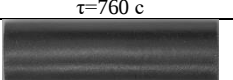
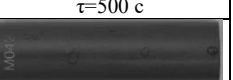
Ток, °С	Состояние	Сплав			
		Zr1Nb-3оп	Zr1Nb(Wch)	Zr1Nb(опт)	Zr1Nb(M)
1050	исходное	 $\tau=5000$ с	 $\tau=5000$ с	 $\tau=10000$ с	 $\tau=5000$ с
	наводорож.	-	-	 C(H)=400ppm / $\tau=3120$ с	-
1100	исходное	 $\tau=1800$ с	 $\tau=1700$ с	 $\tau=3200$ с	 $\tau=1700$ с
	наводорож.	 C(H)=320ppm / $\tau=570$ с	 C(H)=440ppm / $\tau=300$ с	 C(H)=800ppm / $\tau=2535$ с	 C(H)=400ppm / $\tau=1120$ с
1150	исходное	-	-	 $\tau=1400$ с	-
	наводорож.	-	-	 C(H)=300ppm / $\tau=130$ с	-
1200	исходное	 $\tau=570$ с	 $\tau=1000$ с	 $\tau=760$ с	 $\tau=500$ с
	наводорож.	 C(H)=270ppm / $\tau=250$ с	 C(H)=100ppm / $\tau=730$ с	 C(H)=700ppm / $\tau=600$ с	 C(H)=400ppm / $\tau=160$ с

Рисунок 6.5 – Типичный внешний вид исходных и предварительно наводороженных до 800 ppm образцов из сплавов Zr1Nb, Zr1Nb(опт) и Zr1Nb(M) после испытаний в условиях ВТО при 800 - 1030 °С

По данным результатов механических испытаний на диаметрально сжатие при 135 °С образцов ставилась задача построить обобщенные диаграммы охрупчивания для интервалов температур окисления от 950 до 1050 °С и от 1050 до 1200 °С. При температурах 800 и 900 °С в течение 10000 с остаточная пластичность образцов труб находилась выше 2 % (минимальное значение ОП = 2,4 % при Ток = 900 °С для C(H) = 400 ppm).

Для интервала температур от 950 до 1050 °С построение диаграммы охрупчивания осуществлено в виде графика зависимости длительности окисления до достижения значения остаточной пластичности ≥ 2 % от температуры окисления и содержания водорода в сплаве (рисунок 6.6). Для этого при каждой температуре ВТО определены пороговые длительности окисления, при которых уровень остаточной пластичности равен 2 % с учетом погрешностей измерений. Пример определения пороговых длительностей окисления для ВТО при 1000 °С представлен на рисунке 6.7. Полученные таким образом пороговые длительности окисления для диапазона температур от 950 до 1050 °С суммированы на диаграмме охрупчивания и указаны в виде точек на рисунке 6.6.

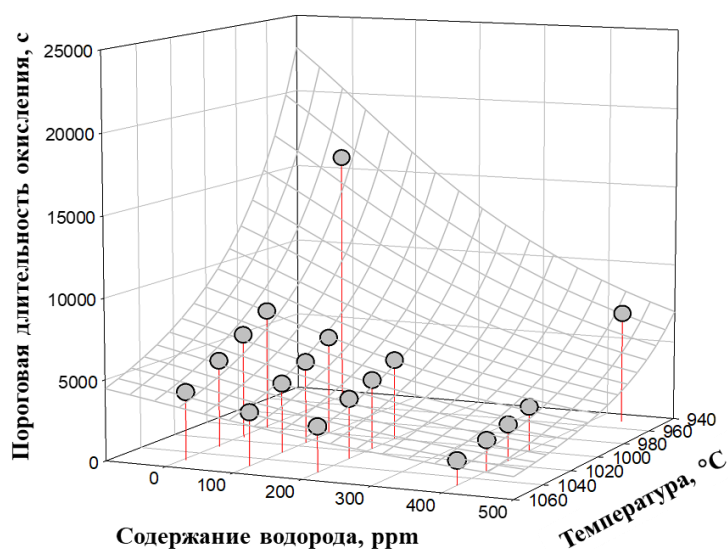


Рисунок 6.6 – Обобщенная диаграмма охрупчивания для сплавов Zr1Nb, Zr1Nb(опт) и Zr1Nb(M) в результате ВТО при температурах от 950 до 1050 °С с учетом предварительного наводороживания образцов до 400 ppm

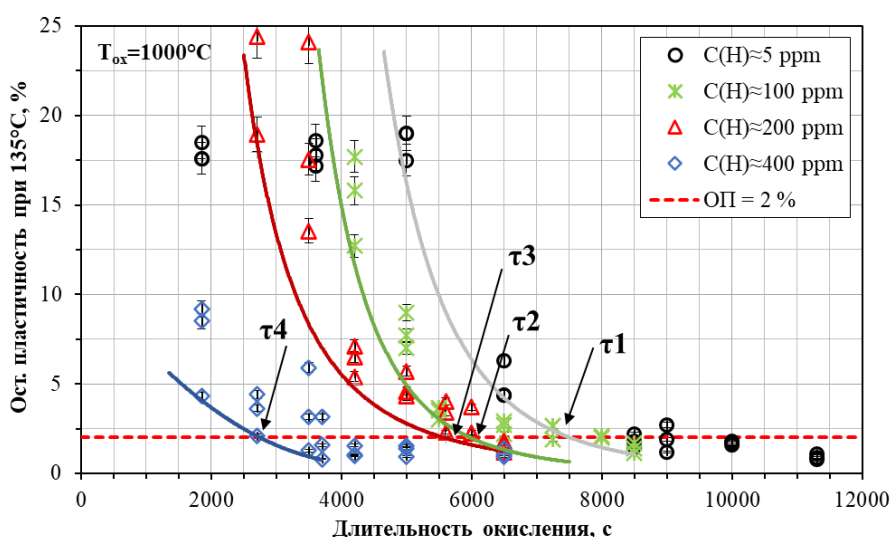


Рисунок 6.7 – Зависимость остаточной пластичности при 135 °С от длительности окисления при 1000 °С в среде водяного пара при различном уровне содержания водорода в модификациях сплава Zr1Nb

Диаграмму охрупчивания можно представить и в виде графика зависимости пороговой длительности окисления от обратной температуры (рисунок 6.8), который можно использовать для получения оценочного уравнения. С этой целью, данные, приведенные на рисунке 6.8 для каждого содержания водорода, аппроксимированы экспоненциальной функцией следующего вида:

$$\tau = A(C_H) \cdot e^{\frac{\gamma}{T}}, \text{ с} \quad (6.1)$$

где $A(C_H)$ – коэффициент, зависящий от содержания водорода в сплаве, с;

T – температура окисления, К;

γ – параметр, определяющий зависимость пороговой длительности окисления от температуры, К.

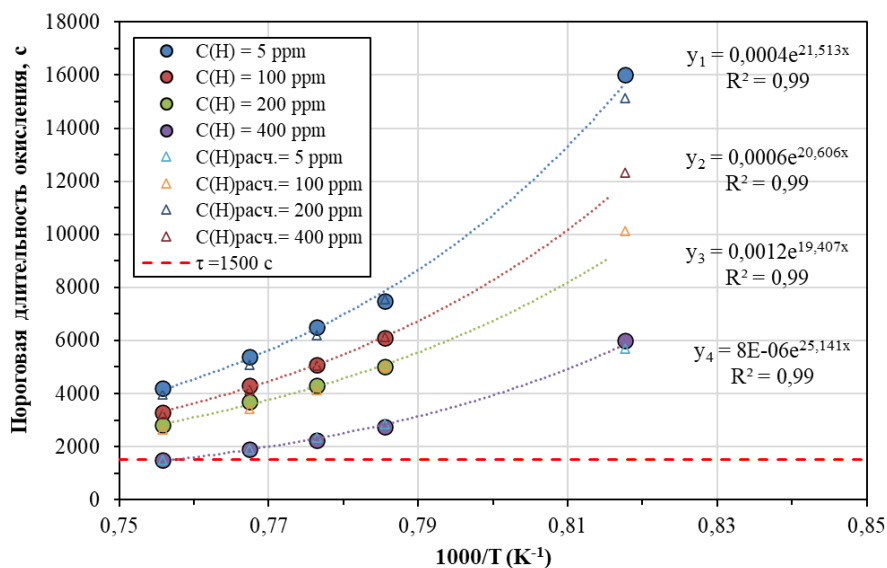


Рисунок 6.8 – Зависимость пороговой длительности окисления от температуры и содержания водорода в сплавах Zr1Nb

Чтобы получить уравнение для пороговой длительности окисления сделано допущение, что параметр γ для интервала температур от 950 до 1050 °С не зависит от температуры и содержания водорода в сплаве и равен средней величине значений параметров аппроксимирующих уравнений ($\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$), представленных на графике 6.8. Эта средняя величина $\gamma = 21670$ К. Используя уравнение (6.1) и параметр $\gamma = 21670$ К определены значения коэффициента $A(C_H)$ для содержаний водорода 5, 100, 200 и 400 ppm (рисунок 6.9).

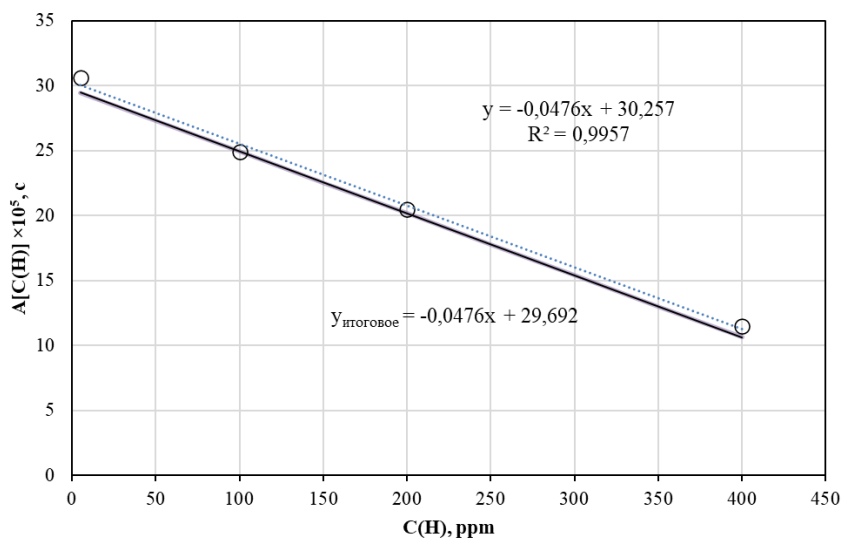


Рисунок 6.9 – Зависимость значения коэффициента A от содержания водорода в сплаве

На основании консервативного подхода из графика, представленного на рисунке 6.9, получено уравнение зависимости коэффициента $A(C_H)$ от содержания водорода (6.2):

$$A(C_H) = (29,692 - 0,0476 \cdot C_H) \cdot 10^{-5}, \text{ с} \quad (6.2)$$

где C_H – содержания водорода в сплаве, ppm.

Итоговое уравнение для оценки пороговой длительности окисления в зависимости от температуры ВТО в диапазоне от 950 до 1050 °С и содержания водорода в сплаве можно представить в следующем виде:

$$\tau_{\text{пороговое}} = (29,692 - 0,0476 \cdot C_H) \cdot 10^{-5} \cdot e^{\frac{21670}{T}}, \text{ с, если } C_H \leq 400 \text{ ppm} \quad (6.3)$$

Для интервала температур от 1050 до 1200 °С применен использованный ранее подход для построения диаграммы охрупчивания: на график зависимости эквивалентной степени окисления ECR от содержания водорода в сплаве наносились точки двух типов – со значением остаточной пластичности $\geq 2\%$ ($\circ$, Δ , $\diamond$) и менее 2% ($\times$, $+$, ж). Обобщенная диаграмма охрупчивания для вышеуказанных сплавов Zr1Nb, Zr1Nb(опт) и Zr1Nb(M) с учетом предварительного наводороживания до 800 ppm приведена на рисунке 6.10.

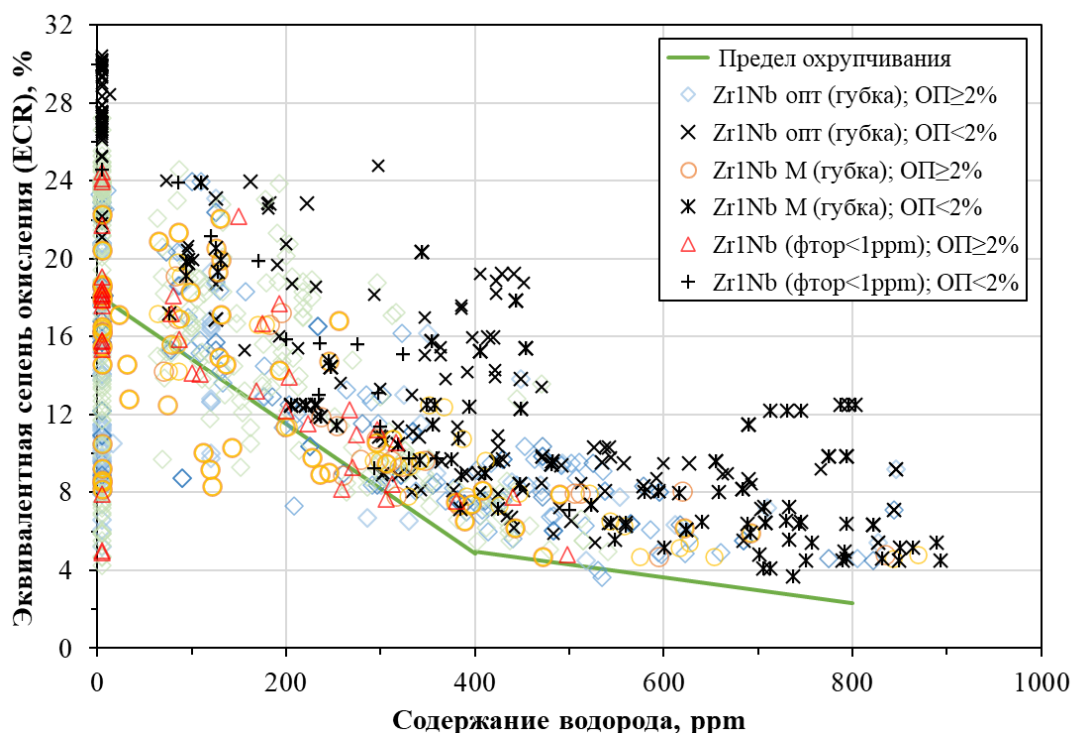


Рисунок 6.10 – Обобщенная диаграмма охрупчивания для сплавов Zr1Nb, Zr1Nb(опт) и Zr1Nb(M) в результате ВТО при температурах от 1050 до 1200 °С с учетом предварительного наводороживания образцов до 800 ppm

Построенная диаграмма согласуется с диаграммой охрупчивания [155], полученной по результатам окисления и испытаний оболочек из сплавов Zircaloy-4, M5 и ZIRLO.

На основании аппроксимации данных (рисунок 6.9) получено оценочное уравнение зависимости пороговой эквивалентной степени окисления ECR от содержания водорода в сплаве для интервала температур от 1050 до 1200 °С, ниже которой сохраняется уровень остаточной пластичности более 2 % (6.4):

$$ECR_{\text{пороговое}} = \begin{cases} 18,165 - 0,03329 \cdot C_H, \% & \text{если } C_H \leq 400 \text{ ppm} \\ 7,6667 - 0,0067 \cdot C_H, \% & \text{если } C_H > 400 \text{ ppm} \end{cases} \quad (6.4)$$

где C_H – содержания водорода в сплаве, ppm.

Полученные диаграммы определяют пороговые значения длительности или степени окисления в зависимости от содержания водорода, соответствующие хрупко-вязкому переходу, и позволяют разработать критерий охрупчивания для модификаций сплава Zr1Nb при условии содержания в них фтора на уровне менее 1 ppm.

Выводы по главе 6

1. Для сплавов Zr-1%Nb (опт) и Zr-1%Nb(M) на основе циркониевой губки и сплава Zr-1%Nb на основе электролитического циркония, содержащих фтор менее 1 ppm, подтверждается их поведение в условиях ВТО без проявления линейного окисления в интервале температур от 800 до 1200 °С с учетом содержания водорода до 800 ppm.

2. Для трёх вышеуказанных сплавов получены обобщенные диаграммы охрупчивания для интервалов температур 950 - 1050 °С и 1050 - 1200 °С и определены оценочные зависимости длительности и степени окисления от температуры и содержания водорода, при которых сохраняется уровень остаточной пластичности более 2 %.

3. Полученные данные позволяют разработать критерий охрупчивания для сплавов Zr-1%Nb с содержанием в них фтора на уровне менее 1 ppm.

Основные выводы

1. Развита методика высокотемпературных испытаний в среде водяного пара образцов циркониевых труб, обеспечивающая однородность их окисления и отсутствие интенсивного наводороживания на стадии нагрева до температуры эксперимента, что подтверждено верификацией отработанной процедуры в испытаниях сплава Zircaloy-4 с получением достоверных и воспроизводимых результатов, сравнимых с опубликованными данными по этому сплаву.

2. Определены различия в закономерностях кинетики высокотемпературного окисления и поглощения водорода в водяном паре при 1000 °С и снижения остаточной пластичности для труб из сплавов Zr-1%Nb, изготовленных из трёх разных видов циркония, по 100 % электролитического, губчатого или иодидного. Ранний эффект линейного окисления, сопровождающийся интенсивным наводороживанием и резким снижением пластичности, проявляется только для сплава на электролитическом цирконии. Оценочная концентрация микропор в оксиде с переходом к линейному окислению составляет порядка $6 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}$. С увеличением температуры до 1200 °С различия в кинетике окисления, поглощении водорода и остаточной пластичности труб, не зависимо от разновидности циркония и содержания в нём примесей, снижаются.

3. Ключевым фактором раннего ярко выраженного линейного окисления в условиях ВТО в паре при 1000 °С для сплава Zr-1%Nb на шихтовой основе с электролитическим цирконием является остаточная примесь фтора в количестве до 5 ppm. При отсутствии примеси фтора, как в сплаве Zr-1%Nb на основе циркониевой губки, раннее линейное окисление не наблюдается.

4. Обеспечить сплаву Zr-1%Nb на шихте с электролитическим цирконием отсутствие раннего линейного окисления позволяет удаление остаточной примеси фтора до уровня менее 1 ppm при выплавке слитка за счёт применения дополнительных переплавов и оптимизации их режимов. При этом линейное окисление на трубах при 1000 °С не наблюдается в течение 10000 секунд. Остаточная пластичность при 20 и 135 °С после окисления до 17 % ECR-CP в паре при 1000, 1100 и 1200 °С сохраняется на уровне выше 2 %, как и для сплава Zr-1%Nb на основе губки.

5. Очистка шлифовкой поверхности труб из сплава Zr-1%Nb от фторсодержащих и других примесных загрязнений положительно влияет на поведение при ВТО в среде водяного пара.

6. Выявлено различие в преимущественной диффузии кислорода, протекающей для сплава Zr-1%Nb в водяном паре при 1000 °С, либо с образованием толстых растрескивающихся и осыпающихся оксидных пленок при наличии в сплаве остаточных примесей, либо с ростом подокисного слоя α -Zr(O) до полного заполнения сечения трубчатого образца при отсутствии (или удалении) этих примесей. Такое поведение кислорода кардинально отличается от его поведения в других сплавах циркония.

7. Для труб из сплавов типа Zr-1%Nb, содержащих фтор менее 1 ppm, с учётом предварительного наводороживания до 800 ppm, по результатам ВТО при температурах от 1050 до 1200 °С построена обобщённая диаграмма охрупчивания от содержания водорода с определением пороговой степени окисления, соответствующей хрупко-вязкому переходу, в обоснование применения этих сплавов в качестве оболочек твэлов.

Список использованных источников

1. Займовский А.С., Никулина А.В., Решетников Н.Г. «Циркониевые сплавы в ядерной энергетике» // 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1994 г. - 256 с.
2. Решетников Ф. Г., Бибилашвили Ю. К., Головнин И.С. и др. Разработка, производство и эксплуатация тепловыделяющих элементов энергетических реакторов – М.: Энергоиздат, Книга 1, 1995. 320 с.
3. Никулина А.В. Циркониевые сплавы в атомной энергетике // Материаловедение и термическая обработка металлов. 2004. №11. С. 8-12.
4. Никулина А.В. Цирконий-ниобиевые сплавы для элементов активных зон реакторов с водой под давлением // Материаловедение и термическая обработка металлов. 2003. №8. С. 7-12.
5. Бескоровайный Н. М., Калин Б. А., Платонов П. А., Чернов И.И. Конструкционные материалы ядерных реакторов, – М.: Энергоатомиздат, 1985. 704 с.
6. Никулин С.А. «Циркониевые сплавы для ядерных энергетических реакторов: Жаропрочные и радиационностойкие материалы: Учеб. пособие. – М.: МИСиС, 2007. – 92 с.
7. Физическое материаловедение: Учебник для вузов / Под общей ред. Б.А. Калина. Т. 6. Конструкционные материалы ядерной техники / Б.А. Калин, П.А. Платонов, Ю.В. Тузов, И.И. Чернов, Я.И. Штромбах. – М.: МИФИ, 2008. – 672 с.
8. 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.
9. Lemaignan C., 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.
10. Bibilashvili, Y.K., Sokolov N.B., Andreeva-Andrievskaya, Salatov A.V., Morozov A.M. “High temperature interaction of fuel rod cladding material (Zr1%Nb alloy) with oxygen containing mediums”, IAEA Technical Committee Meeting on Behaviour of LWR Core Materials under Accident Conditions, 1995, Dimitrovgrad, Russia., IAEA, P. 117-128.
11. Nuclear Fuel Behaviour in Loss-of-coolant Accident (LOCA) Conditions. NEA OECD, NEA № 6846, ISBN 978-92-64-99091-3, 2009, 369 p. – URL: [https:// www.oecd-neo.org/upload/docs/application/pdf/2021-03/csni-r2009-15.pdf](https://www.oecd-neo.org/upload/docs/application/pdf/2021-03/csni-r2009-15.pdf) (дата доступа: 10.10.2024).
12. State-of-the-Art Report on Nuclear Fuel Behaviour in Loss-of-Coolant Accident (LOCA)

Conditions. OECD/NEA № 7483, 2024, 596 p. – URL: https://oecd-neo.org/upload/docs/application/pdf/2024-09/7483_loca_state_of_the_art_report.pdf (дата обращения 10.10.2024).

13. Portier L., Bredel T., Brachet J. et al. Influence of long service exposures on the thermal-mechanical behavior of Zy-4 and M5™ alloys in LOCA conditions // Journal of ASTM International. 2005. Vol. 2. Paper ID JAI12468. P. 896–920.
14. Vandenberghe V., Brachet J.C., Le Saux M., Gilbon D., Mardon J.P., Sebbari B. “Sensitivity to chemical composition variations and heating/oxidation mode of the breakaway oxidation in M5® cladding steam oxidized at 1000°C (LOCA conditions)”, proceedings of TopFuel 2012, Manchester, UK, September 2-6, . – 2009. – P. 1-7.
15. Fedotov P., Salatov A., Nechaeva O., Novikov V., Malgin A., Donnikov V., Latunin V., Kostiukhina A., Goryachev A., Kosvintsev Yu., Leschenko A., Nalivaev V. The Substantiation of Embrittlement Criterion of E110 Alloy under LOCA Conditions // Proceedings of the 8th International Conference on WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support (in co-operation with the International Atomic Energy Agency) – Bulgaria. – 2009. – P. 408-420.
16. Linhart S., Belac J., Vrtilkova V., Krejci J., Kabatova J., Manoch F., “Single side and double side oxidation of E110 optimized zirconium alloy on a sponge base” // Proc. of the 12th International Conference on WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support, 2017, 16.09 – 23.09.2017, Sol Nessebar Resort, Nessebar, Bulgaria, P.279-292.
17. Интернет ресурс: Power Reactor Information System: official site. URL: <https://pris.iaea.org/> (дата обращения: 01.10.2024).
18. International Atomic Energy Agency. Energy, Electricity and Nuclear Power Estimates for the Period up to 2050, Reference Data Series No. 1, IAEA, 2023 edition. URL: https://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/RDS-1-43_web.pdf (дата обращения: 10.10.2024).
19. Nikulina A.V., Toffolon-Masclet C., Coleman C.E. “Alloy Development” in The Metallurgy of Zirconium, Volume 1, ed. C.E. Coleman (Vienna, The Austria: International Atomic Energy Agency: 2022), p.11-122.
20. Mardon J.P., Charquet D., Senevat J. Development of New Zirconium Alloys for PWR Fuel Rod Cladding // Proc. of the 1994 International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance, West Palm Beach, Florida, April 17-24. 1994. P. 643-649.
21. Mardon J.P., Garner G., Beslu P., Charquet D., Senevat J. Update on the Development of Advanced Zirconium Alloys for PWR Fuel Rod Claddings // Proc. of the 1997 International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Portland, USA, March 2-6. 1997. P.405-413.
22. Motta A. T., Couet A., Comstock R. J. Corrosion of Zirconium Alloys Used for Nuclear Fuel Cladding. Annual Review of Materials Research, vol.45, 2015, P. 18.1–18.33.

23. Маркелов В.А., Новиков В.В., Перегуд М.М., Коньков В.Ф., Шишов В.Н., Балашов А.А. «Оптимизация сплава Э110 для оболочек твэлов ВВЭР-1000» // Сб. тез. 5-й международной научно-технической конференции «Обеспечение безопасности АЭС с ВВЭР», 29 мая-1 июня 2007, Подольск, 2007. С.72.
24. Маркелов В.А. Совершенствование состава и структуры сплавов циркония в обеспечение работоспособности твэлов, ТВС и труб давления активных зон водоохлаждаемых реакторов с увеличенным ресурсом и выгоранием топлива // Диссертация доктора технических наук, М., 2010, 278 с.
25. Shishov V. N., Peregud M. M., Nikulina A. V., Kon'kov V. F., Novikov V. V., Markelov V. A., Khokhunova T. N., Kobilyansky 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." ASTM International. J. ASTM Int.. March 2008; 5(3): 1–18.
26. Шишов В.Н. Закономерности и механизмы формирования микроструктуры сплавов Zr-Nb-(Fe-Sn-O) и ее эволюции при нейтронном облучении // Диссертация доктора технических наук, М., 2012, 257 с.
27. Звир Е. А., Строжук А. В., Боков А. А. Сагалов С.С., Чертопьятов Е.В., Шишалова Г.В. Сравнительный анализ состояния опытных и штатных твэлов, отработавших на Балаковской АЭС в диапазоне выгорания топлива 59,2-63,0 МВт·сут/кг урана // Сборник трудов АО ГНЦ НИИАР. – 2021. – № 3. – С. 48-54.
28. Shebaldov P.V., Peregud M.M., Nikulina A.V., Bibilashvili Y.K., Lositski A.F., Kuz'menko N.V., Belov V.I., Novoselov A.E. E110 alloy cladding tube properties and their interrelation with alloy structure-phase condition and impurity content, in: Zirconium in the Nuclear Industry: 12th International Symposium, STP1354, 2000, pp. 545-559.
29. Пат. 2261286 Российская Федерация, МПК С22И 34/14. Магнитоермический способ получения губчатого циркония и устройство для его осуществления / Путина О.А., Путин А.А., Гулякин А.И., Нечаев Н.П., Рождественский В.В. и др.; заявители и патентообладатели ОАО «ЧМЗ» и ОАО «ТВЭЛ». – № 2003128051/02 заявл. 18.09.2003; опубл. 27.09.2005, Бюл. №27. – 7 с.
30. Cox B., Garzarolli F., Adamson R., Rudling P., Strasser A. "Fuel Material Technology Report, Volume 1," Advanced Nuclear Technology International (ANT), Skultuna, Sweden, 2006.
31. Graham R.A., Coleman C.E. "Fabrication of Zirconium – From Ingot to Component" in The Metallurgy of Zirconium, Volume 1, ed. C.E. Coleman (Vienna, The Austria: International Atomic Energy Agency: 2022), p.169-356.
32. Некрасова Г.А., Парфенов Б.Г., Пиляев С.А., Клыпина Г.П., Соколова И.Д., Никишов О.А. Цирконий в атомной промышленности. Вып. 9. Поведение оболочек твэлов в

- условиях аварии с потерей теплоносителя: Обзорная информация. АИНФ 567. М.: ЦНИИАтоминформ, – 1982, – 52 с.
33. Guidelines for accident analysis of WWER nuclear power plants, IAEA-EBP-WWER No. 1, 1996, URL: <https://www.iaea.org/publications/4536/guidelines-for-accident-analysis-of-wwer-nuclear-power-plants> (дата обращения: 10.01.2024).
 34. Самойлов О. Б., Усынин Г. Б., Бахметьев А. М. Безопасность ядерных энергетических установок. — М.: Энергоатомиздат, 1989. — 280 с.
 35. Kass, S. (1960). Corrosion Testing of Two Zirconium Alloys. Corrosion, 1960, 16(2), P. 93t–100t. doi:10.5006/0010-9312-16.2.137
 36. Motta, A.T., Capolungo L., Chen L.Q., Cinbiz M.N., Daymond M.R., Koss D.A., Lacroix E., Pastore G., Simon P.C.A., Tonks M.R., Wirth B.D., Zikry M.A. Hydrogen in zirconium alloys: A review. Journal of Nuclear Materials. 2019, v.518, P. 440–460. doi:10.1016/j.jnucmat.2019.02.042
 37. Nagase F., Otomo T., Uetsuka H. Oxidation Kinetics of Low-Sn Zircaloy-4 at the Temperature Range from 773 to 1,573 K. Journal of Nuclear Science and Technology, 2003, Vol. 40, No. 4, p. 213–219.
 38. Waterside Corrosion of Zirconium Alloys in Nuclear Power Plants, IAEA, VIENA, 1998, IAEA-TECDOC-996, ISSN 1011-4289, 312p. URL: https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/te_996_web.pdf (дата обращения: 10.01.2024).
 39. Hache G., Chung H. M. The History of LOCA Embrittlement Criteria // Proceedings of the Twenty-Eighth Water Reactor Safety Information Meeting (NUREG/CP-0172), 2000, p.205-238. URL: <https://www.nrc.gov/docs/ML0113/ML011370559.pdf> (дата обращения: 10.10.2024).
 40. Forgeon T., Brachet J.C., Barcelo F., Castaing A., Hivroz J., Mardon J.P., Bernaudat C. Experiment and Modeling of Advanced Fuel Rod Cladding Behavior Under LOCA Conditions: Alpha-Beta Phase Transformation Kinetics and EDGAR Methodology. Zirconium in the Nuclear Industry: 12th International Symposium, ASTM STP 1354, George P. Sabol, Gerry D. Moan, Eds., ASTM International, 2000, P. 256-278.
 41. Gebhardt, E., Seghezzi, H.-D., & Dürschnabel, W. Untersuchungen in system Zirkonium-Sauerstoff teil 2 untersuchungen zur kinetik der reaktion zwischen Zirkonium und sauerstoff, sowie über die konstitution des systems Zirkonium-Sauerstoff. Journal of Nuclear Materials, 4(3), 1961, p.255–268.
 42. Abriata, J. P., Garcés, J., Versaci, R. The O–Zr (Oxygen-Zirconium) system. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 7(2), 1986, p.116–124.
 43. Steinbruck M. Prototypical experiments relating to air oxidation of Zircaloy-4 at high temperatures. Journal of Nuclear Materials, vol. 392, 2009, p.531–544.

44. Саркисов Э. С., Чеботарев Н. Т., Невзорова А. А., Зверьков А. И. Окисление циркония при высоких температурах и структура первичных оксидных пленок. Атомная энергия, Том 5, № 5, 1958, С. 550-553.
45. Smith D. K., Newkirk, W. The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO_2) and its relation to the polymorphism of ZrO_2 . *Acta Crystallographica*, 1965, v.18, P. 983–991.
46. Федоров П. П., Яроцкая Е. Г. Диоксид циркония. Обзор. Конденсированные среды и межфазные границы. 2021; 23(2): С. 169–187.
47. Subbarao, E. C., Maiti, H. S., & Srivastava, K. K. Martensitic transformation in zirconia. *Physica Status Solidi (a)*, 21(1), 9–40. doi:10.1002/pssa.2210210102
48. Wolten G. M. (1963). Diffusionless Phase Transformations in Zirconia and Hafnia. *Journal of the American Ceramic Society*, 1963, v.46(9), P. 418–422.
49. Heuer A., Ruhle M. Overview no. 45: On the nucleation of the martensitic transformation in zirconia (ZrO_2). *Acta Metallurgica*, 1985, 33(12), P. 2101–2112. doi:10.1016/0001-6160(85)90171-3
50. Garvie R. C. Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals. *The Journal of Physical Chemistry*, 1978, 82(2), P.218–224. doi:10.1021/j100491a016
51. Tang Y., Liao J., Yun D. Understanding the high-temperature corrosion behavior of zirconium alloy as cladding tubes: a review. *Front. Mater.* 2024, 11:1381818, P.01-14. doi: 10.3389/fmats.2024.1381818
52. Valot C., Ciosmak D., Lallemand M. Spatiotemporal dynamics in the oxidation of groups IV-V metals: study of zirconium. *Solid State Ionics*, 1997, 101-103, P. 769–774.
53. Baba N. Aspects of electrochemistry, chemistry, physics, and applications of “Less-Common Metals.” *Journal of the Less Common Metals*, v.43, 1975, p.295–301. doi:10.1016/0022-5088(75)90150-2
54. Parise M., Sicardy O., Cailletaud G. Modelling of the mechanical behavior of the metal-oxide system during Zr alloy oxidation. *Journal of Nuclear Materials*, 1998, v.256 P. 35–46.
55. Gosmain L., Valot C., Ciosmak D., Sicardy O. Study of stress effects in the oxidation of Zircaloy-4. *Solid State Ionics*, 2001, 141- 142, P. 633–640.
56. Urbanic V.F., Heidrick T.R. “High-temperature oxidation of Zircaloy-2 and Zircaloy-4 in steam”, *Journal of Nuclear Materials*, vol.75, 1978, P. 251-261.
57. Yurek, G.J., Cathcart, J.V., Pawel, R.E., “Microstructures of the scales formed on Zircaloy-4 in steam at elevated temperatures”, *Oxidation of Metals*, Volume 10, Number 4, 1976, P. 225-276
58. Brachet J.C., Pelchat J., Hamon D., Maury R., Jacques P., Mardon J.P. Mechanical behavior at room temperature and metallurgical study of low-tin ZY-4 and M5 (Zr-NbO) alloys after oxidation at 1100°C and quenching // IAEA Technical Committee Meeting on fuel behavior

under transient and LOCA conditions, Halden, Norway, 2001. P.139-158. URL: https://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_1320_web/t1320_part2.pdf (дата обращения 10.10.2024).

59. Nikulin S.A., Rozhnov A.B., Belov V.A., Lyaschenko N.V., Nikulina A.V., Malgin A.G. Influence of Structure Changes in E110 Alloy Claddings on Ductility Loss Under LOCA Conditions // Journal of ASTM International. – 2008. – Vol. 5. – № 8. – P.231-247.
60. Arias D., Palacios T., Turrillo C. Composition of precipitates present in Zircaloy-2 and 4. Journal of Nuclear Materials, 148:227–229, 1987.
61. Kaddour D., Frechinet S., Gourgues A.F., Brachet J.C., Portier L., Pineau A. Experimental determination of creep properties of Zirconium alloys together with phase transformation. Scripta Materialia, 2004, 51(6), P.515–519.
62. Gey N., Gautier E., Humbert M., Cerqueira A., Bechade J.L., Archambault P. Study of the α/β phase transformation of Zy-4 in presence of applied stresses at heating: analysis of the inherited microstructures and textures. Journal of Nuclear Materials, 2002, 302(2-3), P.175–184.
63. Chung, H. M. and Kassner, T. F. Pseudobinary Zircaloy-oxygen phase diagram // Journal of Nuclear Materials. – 1979. – T. 84. – C. 327-339.
64. Brachet J.C., Portier L., Forgeron T., Hivroz J., Hamon D., Guilbert T., Bredel T., Yvon P., Mardon J.P. Jacques P. Influence of hydrogen content on the α/β phase transformation temperatures and on the thermal-mechanical behavior of Zy-4, M4 (ZrSnFeV), and M5(ZrNbO) alloys during the first phase of LOCA transient. In Zirconium in the Nuclear Industry: Thirteenth International Symposium, ASTM STP 1423, 2002, p. 673–701.
65. Benes O., Uffelen P., Van de Laar J., Gyri Cs., Konings R.J.M., Hozer Z. Kinetic studies of the α/β phase transition in the Zr1%Nb cladding for nuclear reactors. Journal of Nuclear Materials, 2011, 414(2), P.88–91.
66. Hunt, C. E. L., Foot, D. E. High temperature strain behavior of Zircaloy-4 and Zr-2.5% Nb fuel sheaths, Zirconium in the Nuclear Industry: Proceedings of the Third International Conference, ASTM STP 633, 1977, Lowe Jr., A. L., Parry, G. W. (Eds), American Society for Testing and Materials, P.50-65.
67. Toffolon, C., Brachet, J-C., Servant, C. et al. Experimental study and preliminary thermodynamic calculations of the pseudo-ternary Zr-Nb-Fe-(O,Sn) system, Zirconium in the Nuclear Industry, 13th International Symposium., Moan, G. D., Rudling, P. (Eds), ASTM STP 1423, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, USA, 2002, P. 361-383.
68. Baek J.H., Jeong Y.H. “Breakaway phenomenon of Zr-based alloys during a high-temperature oxidation,” Journal of Nuclear Materials, 2008, v. 372, Issues 2-3, P.152-159.

69. Malgin A., Markelov V., Gusev A., Nikulina A., Novikov V., Shelepov I., Donnikov V., Latynin V., and Kosihina J., “Alloying Effect of Niobium and Tin on the Zirconium Alloy Fuel Claddings Behavior at High Temperature Oxidation in Steam,” Zirconium in the Nuclear Industry: 18th International Symposium, ASTM STP 1597, R.J. Comstock and A.T. Motta, Eds., ASTM International, 2017, P. 984-1011.
70. Steinbrück M., Ver N., Große M. Oxidation of Advanced Zirconium Cladding Alloys in Steam at Temperatures in the Range of 600–1200 °C. Oxidation of Metals, 2011, v.76, P. 215–232.
71. Дуглас Д. «Металловедение циркония» // Атомиздат, Москва, 1975 г. 360 с.
72. Cox B. Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys. Journal of Nuclear Materials, 2005, 336(2-3), P. 331–368.
73. Charquet D., Alheritiere E. Influence of Impurities and Temperature on Microstructure of Zircaloy-2 and Zircaloy-4 after the Beta → Alpha Phase Transformation. – In: 7th Intern. Symp. Zr in the Nuclear Industry. ASTM STP 939, 1987, p. 284–291.
74. Quach V., Northwood D. Control of microstructure in brazed zone of Zircaloy-4 nuclear fuel sheathing by optimization of (C+P+Si) contents and cooling schedules. Optimizing Materials for Nuclear Applications, 1984, P.51-62.
75. Cathcart J. V., Pawel R. E., McKee R. A., Durscel R. E., Yurek G. J., Campbell J. J., Jury S. H., “Zirconium Metal-Water Oxidation Kinetics IV, Reaction Rate Studies, ORNL/NUREG-17, 1977. URL: <https://www.nrc.gov/docs/ML0522/ML052230079.pdf> (дата обращения: 10.01.2024).
76. Billone M., Yan Y., Burtseva T. Cladding Embrittlement During Postulated Loss-of-Coolant Accidents, NUREG/CR-6967 ANL-07/04, 2008. URL: <http://pbadupws.nrc.gov/docs/ML0821/ML082130389.pdf> (дата обращения: 10.10.2024).
77. Yan, Y., Garrison, B. E., Howell, M., Bell, G. L. High-temperature oxidation kinetics of sponge-based E110 cladding alloy. Journal of Nuclear Materials, 2018, 499, P. 595–612.
78. Le Saux, M., Brachet, J.-C., Vandenberghe, V., Ambard, A., Chosson, R. Breakaway oxidation of zirconium alloys exposed to steam around 1000 °C. Corrosion Science, 2020, 176, 108936, P. 1-21.
79. Коробков И. И., Игнатов Д. А., Евстюхин А. И., Емельянов В. С. Электронографическое и кинетическое исследование процесса окисления циркония и некоторых сплавов на его основе // Ядерное горючее и реакторные металлы: Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева. 1958. – М.: Атомиздат, 1959. – С. 474–485.
80. Cox, B. Oxidation of Zirconium and its Alloys. Advances in Corrosion Science and Technology, 1976, P.173–391.

81. Voitovich, V.B., Lavrenko, V.A., Voitovich, R.F., Golovko E.I. The effect of purity on high-temperature oxidation of zirconium. *Oxidation of Metals*, vol. 42, Nos. 3/4, 1994, P.223–237.
82. Ozawa M., Takahashi T., Homma T., Goto K., Behavior of Irradiated Zircaloy-4 Fuel Cladding under Simulated LOCA Conditions. *Zirconium in the Nuclear Industry:12th International Symposium*, ASTM STP 1354, 2000, pp.279-299.
83. Desquines, J., Drouan, D., Guilbert, S., Lacote, P. Embrittlement of pre-hydrided Zircaloy-4 by steam oxidation under simulated LOCA transients. *Journal of Nuclear Materials*, 2016, v.469, P. 20–31.
84. Guilbert-Banti S, Desquines J. Fuel Cladding post-quench LOCA Embrittlement: Mechanical test Relevance // *Proc. of the International Conference TopFuel-2016*, Boise, ID, September 11-15, 2016, P. 889-898.
85. Le Saux M., Brachet J.C., Vandenberghe V., Gilbon D., Mardon J.P., Sebbari B. Influence of Pre-Transient Oxide on LOCA High Temperature Steam Oxidation and Post-Quench Mechanical Properties of Zircaloy-4 and M5™ cladding // *Proc. of the 2011 Water Reactor Fuel Performance Meeting Chengdu, China*, Sept. 11-14, 2011, Paper T3-040, P. 1-10.
86. Negyesi M., Burda J., Blahova O., Linhart S., Vrtílkova V. (2011). The influence of hydrogen on oxygen distribution inside Zry-4 fuel cladding. *Journal of Nuclear Materials*, 416(3), P. 288–292.
87. Negyesi M., Burda J., Kloucek V., Lorincík J., Sopousek J., Kabatova J., Novotny L., Linhart S., Chmela T., Siegl J., Vrtílkova V. Contribution to the study of the pseudobinary Zr1Nb–Oxygen phase diagram by local oxygen measurements of Zr1Nb fuel cladding after high temperature oxidation. *Journal of Nuclear Materials*, 2012, v.420(1-3), P. 314–319.
88. Brachet J. et al. «Hydrogen Content, Preoxidation, and Cooling Scenario Effects on Post-Quench Microstructure and Mechanical Properties of Zircaloy-4 and M5® Alloys in LOCA Conditions» *Journal of ASTM International*, vol.5, no. 5, P. 91-118.
89. Review of High Burn-up RIA and LOCA Database and Criteria, NEA/CSNI/R(2006)5. URL: <http://www.nea.fr/html/nsd/docs/2006/csni-r2006-5.pdf> (дата обращения: 10.10.2024).
90. Jeong Y., Rheem K., Chung H., “Characteristics of autoclave and nodular corrosion of zircaloys in-reactor,” *Zirconium in the Nuclear Industry: 9th International Symposium*, ASTM STP 1132, C. M. Eucken, A. M. Garde, Eds., ASTM International, 1991, P. 683–717.
91. Platt, P., Allen, V., Fenwick, M., Gass, M., Preuss, M. Observation of the effect of surface roughness on the oxidation of Zircaloy-4. *Corrosion Science*, 2015, 98, P. 1–5.
92. Akhiani, H., Szpunar, J. A. Effect of surface roughness on the texture and oxidation behavior

- of Zircaloy-4 cladding tube. Applied Surface Science, 2013, 285, P. 832–839.
93. Yegorova L., Lioutov K., Jouravkova N., Konobeev A., Smirnov V., Chesanov V., Goryachev A., “Experimental Study of Embrittlement of Zr-1%Nb VVER Cladding under LOCA Relevant Conditions,” NUREG/IA-0211, Mar. 2005. URL: <http://www.nrc.gov/reading-rm/doc-collections/nuregs/agreement/ia0211/> (дата обращения: 10.01.2024).
 94. Yan, Y., Burtseva, T. A., Billone, M. C. (2009). High-temperature steam-oxidation behavior of Zr-1Nb cladding alloy E110. Journal of Nuclear Materials, 2009, 393(3), P. 433–448.
 95. S. Leistikow, G. Schanz, H. Van-berg. Kinetik und Morphologie der isotherm Dampf-oxidation von Zircaloy-4 bei 700-1300°C, KfK, Reportnummer KfK-2587, 1978. URL: <https://publikationen.bibliothek.kit.edu/270011903/3811760> (дата обращения: 10.10.2024).
 96. S. Leistikow, G. Schanz, H. Van-berg. Untersuchungen zur temperatur-transienten Dampfoxidation von Zircaloy 4 – Hüllmaterial unter hypothetischen DWR-Kühlmittelverlust-Störfallbedingungen, KfK, Reportnummer KfK-2810, 1979. URL: <https://publikationen.bibliothek.kit.edu/270013171/3811939> (дата обращения: 10.10.2024).
 97. Le Saux, M., Brachet, J. C., Vandenberghe, V., Rouesne, E., Urvoy, S., Ambard, A., Chosson, R. Effect of a pre-oxide on the high temperature steam oxidation of Zircaloy-4 and M5_{Framatome} alloys. Journal of Nuclear Materials, 2019, 518, P. 386–399.
 98. Vrtilkova V. Novotny L., Hamouz V., Doucha R., Tinka I., Macek J., Lahovsky F. Practical Illustration of the Traditional versus Alternative LOCA Embrittlement Criteria // Proc. of the International Conference Nuclear Energy for New Europe 2005, Bled, Slovenia, September 5-8, 2005. URL: <https://arhiv.djs.si/proc/bled2005/htm/pdf/00049.pdf> (дата обращения: 10.10.2024).
 99. Горячев А.В., Косвинцев Ю.Ю., Лещенко А.Ю. Особенности кинетики высокотемпературного окисления облученных оболочек ВВЭР // Физика и химия обработки материалов. – 2009. – №2. – С.14-23.
 100. Baek J.H., Jeong Y.H. Steam oxidation of Zr–1.5Nb–0.4Sn–0.2Fe–0.1Cr and Zircaloy-4 at 900–1200 °C, Journal of Nuclear Materials, 2007, 361, P.30–40.
 101. Torimaru, T., Yasuda, T., Nakatsuka, M. Changes in mechanical properties of irradiated Zircaloy-2 fuel cladding due to short term annealing. Journal of Nuclear Materials, 1996, 238(2-3), P.169–174.
 102. Grandjean C., Hache G. A State-Of-The-Art Review Of Past Programmes Devoted To Fuel Behaviour Under Loss-Of-Coolant Conditions. Part 3. Cladding Oxidation. Resistance to Quench and Post-Quench Loads. DPAM/SEMCA 2008-093. P. 1-239.

103. Baek J.H., Park K.B., Jeong Y.H. Oxidation kinetics of Zircaloy-4 and Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe at temperatures 700-1200 °C. Journal of Nuclear materials, 2004, 335, P. 443-456.
104. Massih, A.R. Transformation kinetics of zirconium alloys under non-isothermal conditions. Journal of Nuclear Materials, 2009, v. 384, P.330–335.
105. Malgin A.G., Markelov V.A., Novikov V.V., Shelepov I.A., Donnikov V.E., Latunin V.I., Linhart S., Belac J., Vrtilkova V., Krejci J. “Research of high-temperature oxidation behaviour of E110opt and E110M sponge-based zirconium alloys”, Proceedings of the TopFuel 2018 Reactor Fuel Performance Meeting, 30 September – 4 October 2018, Prague, Czech Republic URL: <https://www.euronuclear.org/archiv/topfuel2018/fullpapers/TopFuel2018-A0239-fullpaper.pdf> (дата обращения 10.01.2024).
106. Duriez, C., Dupont, T., Schmet, B., & Enoch, F. (2008). Zircaloy-4 and M5® high temperature oxidation and nitriding in air. Journal of Nuclear Materials, 380(1-3), 30–45.
107. Grose M., Sepold L., Steinbrueck M., Stuckert J., Ver N. “Comparison of the Severe Accident Behavior of Advanced Nuclear Fuel Rod Cladding Materials” // Proceedings of the International Topical Meeting on Safety of Nuclear Installations, Dubrovnik, Croatia, 1-3 October, 2008, P. 012.1-012.15.
108. Uetsuka H., Otomo T. “High Temperature Oxidation of Zircaloy-4 in Diluted Steam”, Journal of Nuclear Science and Technology, 1989, vol 26(2), P.240-248.
109. Uetsuka H., Hofmann P. “High Temperature Oxidation Kinetics of Zircaloy-4 in Oxygen/Argon Mixtures in High Pressure Steam”, Journal of Nuclear Materials, 1989, vol.168, 1989, P. 47-57.
110. Furuta T., Kawasaki S. “Reaction Behavior of Zircaloy-4 in Steam-Hydrogen Mixtures at High Temperatures” Journal of Nuclear Materials, 1982, 26(2), P. 119-131.
111. Bramwell I.L., Haste T.J., Worswick D., Parsons P.D., "An Experimental Investigation into the Oxidation of Zircaloy-4 at Elevated Pressures in the 750 to 1000 °C Temperature Range," Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium, ASTM STP 1245, 1994, pp. 450-465.
112. Pawel R.E., Cathcart J.V., Campbell J.J., “The Oxidation of Zircaloy-4 at 900 and 1100 °C in High Pressure Steam”, Journal of Nuclear Materials, vol.82, 1979, pp. 129-139.
113. Park K., Kim K., Whang J., “Pressure Effects on High Temperature Zircaloy-4 Oxidation in Steam”, ANS Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Park City, Utah (USA), April 10-13, 2000.
114. Бибилашвили Ю.К., Соколов Н.Б., Маркешин В.С., Тараканов О.П., “Влияние давления пара на кинетику окисления оболочек твэлов типа ВВЭР в интервале температур 700-850 °C”, Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомное материаловедение, 1988, Вып. 2(27), С. 89-95.

115. Vrtilkova V., Valach M., Molin M. Oxidation and Hydriding Properties of Zr/Nb cladding Materials in comparison with Zircalloys, Technical Committee Meeting on Influence of Water Chemistry on Fuel Cladding Behaviour // Proc. of IAEA Technical Committee Meeting on "Influence of Water Chemistry on Fuel Cladding Behavior", Rez (Czech Republic), October 4-8, 1993, IAEA-TECDOC-927, P. 227-251.
116. Park K., Yang S. Kim K., "Nb effect on Zr-alloy oxidation under high pressure steam at High Temperatures", Proc. of the 2005 Water Reactor Fuel Performance meeting, October 2-6, Kyoto, Japan, 2005, P.811-826.
117. Le Saux, M., et al, "Influence of Steam Pressure on the High Temperature Oxidation and Post-Cooling Mechanical Properties of Zr4 & M5 Cladding (LOCAs)," Zirconium in the Nuclear Industry: 17th Int., Sym., STP 154, pp.1002–1053, ASTM Int., West Conshohocken. PA (2014).
118. Park, K., Kim, K., Yoo, T., Kim, K. Pressure effects on high temperature steam oxidation of zircaloy-4. Metals and Materials International, 2001, 7(4), 367–373.
119. Solyany V.I., Bibilashvili Yu.K., Tonkov V.Yu. "High Temperature Oxidation and Deformation of Zr-1%Nb alloy of VVER Fuels" // Proc. of OECD-NEA-CSNI/IAEA Specialists' Meet. on "Water Reactor Fuel Safety and Fission Product Release in Off-Normal and Accident Conditions", Riso (Denmark), 16-20 May, 1983, P.163-174.
120. Solyany V.I. et. al. "Steam Oxidation of Zr-1%Nb Clads of VVER Fuels at High Temperature" // Proc. of IAEA Specialists' Meet. on "Water Reactor Fuel Element Performance Computer Modeling", Bouness-on-Windermere (UK), 9-13 April, 1984, P.261-269.
121. Bohmert J., Dietrich M., Linek J. Comparative studies on high-temperature corrosion of Zr–1%Nb and Zircaloy-4, Nucl. Eng. Des. 1993, vol. 147, P.53-62.
122. Frecska J., Konczos G., Maroti L., Matus L. Oxidation and hydriding of Zr1%Nb alloys by steam at 900-1200 °C. Report KFKI-1995-17/G. 1995. URL: <https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/Public/28/026/28026030.pdf> (дата обращения 10.01.2024).
123. Le Bourhis A. Justification of the M5 Behaviour in LOCA. Proc. of OECD LOCA Topical Meet., Cadarache, France, March 22-23, 2001, p.105-134. URL: <https://www.oecd-nea.org/upload/docs/application/pdf/2020-01/csni-r2001-18.pdf> (дата обращения 10.01.2024).
124. Bibilashvili, Y.K., et al., "Thermomechanical properties of zirconium-based alloys oxidized claddings in LOCA simulating conditions", IAEA Technical Committee Meeting on fuel behaviour under transient and LOCA conditions, 10-14 September 2001, Halden, Norway, IAEA-TECDOC-1320, ISBN 92–0–114602–7, November 2002. P.186-208.
125. Bibilashvili Yu.K., Sokolov N.B., Andreeva-Andrievskaya L.N., Tonkov V.Yu., Salatov

- A.V., Morozov A.M., Smirnov V.P. "Thermomechanical Properties of Oxidized Zirconium-Based Alloy Claddings in Loss of the Coolant Accident Conditions", Proc. of OECD LOCA Topical Meet., Cadarache, France, March 22-23, 2001, p.173-196. URL: <https://www.oecd-neo.org/upload/docs/application/pdf/2020-01/csni-r2001-18.pdf> (дата обращения 10.01.2024).
126. Hozer, Z., et al., "Effect of hydrogen content on the embrittlement of Zr alloys", IAEA Technical Committee Meeting on fuel behaviour under transient and LOCA conditions, 10-14 September 2001, Halden, Norway, IAEA-TECDOC-1320, ISBN 92-0-114602-7, November 2002, pp. 159- 168.
 127. Feron D. (Ed.) Nuclear Corrosion Science and Engineering. Woodhead Publishing Limited, 2012. — 1042 p. — ISBN: 1845697650.
 128. Brachet J.-C., Vandenberghe V., Portier L., Stern A., Gilbon D., Mardon J.-P., Hafidi B., Pineau A. Effets des transformations de phases sur le comportement mécanique d'alliages base zirconium, pendant et après incursion à haute température en ambiance oxydante (vapeur). Matériaux & Techniques, vol. 97, 2009, P.89-98
 129. Torres E, Desquines J., Guilbert S., Lacote P., Baietto M.-C., Coret M., Blat M., Ambard A. Oxygen segregation in pre-hydrided Zircaloy-4 cladding during a simulated LOCA transient, EPJ Nuclear Science and Technology, 2017, vol. 3, paper number 27, P.1-8.
 130. Grosse M., Stuckert J., Steinbrück M, Kaestner A., Hartmann S. Neutron Radiography and Tomography Investigations of the Secondary Hydriding of Zircaloy-4 during Simulated Loss of Coolant Nuclear Accidents, Physics Procedia, vol. 43, 2013, p. 294-306.
 131. Smith T., Bilheux H., Ray H., Bilheux J.-C., Yan Y. High Resolution Neutron Radiography and Tomography of Hydrided Zircaloy-4 Cladding Materials, Physics Procedia, vol. 69, 2015, P. 478-482.
 132. Stuckert, J., Große, M., Pshenichnikov, A., Rössger, C., Steinbrück, M., Walter, M. Results of the LOCA bundle test QUENCH-L4 with pre-hydrogenated M5® claddings (SR-7712), Quench – LOCA – Reports Nr. 5, 2018. URL: <https://publikationen.bibliothek.kit.edu/1000083094/13777815> (дата обращения 10.10.2024).
 133. Le Hong, T., Brachet, J.-C., Crépin, J., Le Saux, M. Combined effects of temperature and of high hydrogen and oxygen contents on the mechanical behavior of a zirconium alloy upon cooling from the β Zr phase temperature range. Journal of Nuclear Materials, vol. 554, 2021, p.1-16.
 134. Nagase F., Fuketa T. Fracture Behavior of Irradiated Zircaloy-4 Cladding under Simulated LOCA Conditions, Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 43, No. 9, 2006, P. 1114–1119.
 135. Сабуров Н.С. Стойкость к замедленному гидридному растрескиванию оболочек

136. Procedure for Conducting Oxidation and Post-Quench Ductility Tests with Zirconium-based Cladding Alloys, Argonne National Laboratory (ANL), 2009. URL: <http://pbadupws.nrc.gov/docs/ML0909/ML090900841.pdf> (дата обращения 10.10.2024).
137. Hozer, Z., Gyori, C., Matus, L., Horvath, M. Ductile-to-brittle transition of oxidised Zircaloy-4 and E110 claddings. Journal of Nuclear Materials, 2008, 373(1-3), P. 415–423.
138. Billone M., Yan Y., Burtseva T. “Post-quench ductility of advanced alloy cladding,” Proc. The Nuclear Fuels Sessions of the 2004 Nuclear Safety Research Conference, Washington, DC, October 25-27, 2004, NUREG/CP-0192. URL: <https://www.nrc.gov/docs/ML0529/ML052980524.pdf> (дата обращения 10.10.2024).
139. Yan, Y., Keiser, J. R., Terrani, K. A., Bell, G. L., Snead, L. L. Post-quench ductility evaluation of Zircaloy-4 and select iron alloys under design basis and extended LOCA conditions. Journal of Nuclear Materials, 2014, 448(1-3), P. 436–440.
140. Yan Y., Bevard B., Bales M. Post-Quench Ductility Study of Zircaloy-4 Cladding under LOCA Conditions, ORNL/LTR-2015/106, 2015, p.25 URL: <http://pbadupws.nrc.gov/docs/ML1510/ML15107A376.pdf> (дата обращения 10.10.2024).
141. Post Quench Ductility of Zircaloy-4 Cladding. Impact of Peak Cladding Temperature, Technical Report, Electric Power Research Institute (EPRI), Palo Alto, California, 2013, p.68. URL: <https://restservice.epri.com/publicdownload/000000003002000622/0/Product> (дата обращения 10.10.2024).
142. Leistikow S., Schanz G., Berg H.V., Aly A.E. Comprehensive presentation of Extended Zircaloy-4 Steam Oxidation Results (600–1600°C). Proc. of the OECD-NEA-CSNI/IAEA Specialists’ Meeting on Water Reactor Fuel Safety and Fission Product Release in Off-Normal and Accident Conditions, Riso Nat. Lab., Denmark, May 16-20, 1983, P.188-199.
143. Leistikow S., Schanz G. “Oxidation Kinetics and Related Phenomena of Zircaloy-4 Fuel Cladding Exposed to High Temperature Steam and Hydrogen-Steam Mixtures under PWR Accident Conditions,” Nuclear Engineering and Design, 1987, 103, P. 65–84.
144. Guilbert S., Duriez C., Grandjean C. Influence of a pre-oxide layer on oxygen diffusion and on post-quench mechanical properties of Zircaloy-4 after steam oxidation at 900°C // Proceedings of 2010 LWR Fuel Performance/TopFuel/WRFPM, Orlando, Florida, USA, September 26-29, 2010, Paper 121, P.1-12.
145. Guilbert-Banti, S., Viretto, A., Desquines, J., Duriez, C. Effect of pre-oxide on Zircaloy-4 high temperature steam oxidation. Journal of Nuclear Materials, 2021, 548, 152854, P.1-15.
146. Zino, R., Chosson, R., Ollivier, M., Serris, E. Breakaway characterization of Zircaloy-4 oxidized in steam and in oxygen at high temperatures using HT- XRD analysis. Corrosion

Science, 2020, 109028, P. 1-9.

147. Vrtilkova V. Novotny L., Doucha R., Vesely J. An Approach to the Alternative LOCA Embrittlement Criterion. // Proc. of SEGFSM Topical Meeting on LOCA Fuel Issues. Argonne National Laboratory, May 2004. NEA/CSNI/R(2004) 19, P.486-505. URL: <https://www.oecd-nea.org/nsd/docs/2004/csni-r2004-19.pdf> (дата обращения 01.10.2024).
148. Kawasaki T., Furuta S., Suzuki M. Oxidation of zircaloy-4 under high temperature steam Atmosphere and its effect on ductility of cladding, Journal of Nuclear Science and Technology, 1978, vol.15, P.589-596.
149. Chuto T., Nagase F., Fuketa T., High temperature oxidation of Nb-containing Zr alloy cladding in LOCA conditions, Nuclear Engineering and Technology, 2008, vol.41, issue.2, pp.163-170.
150. Negyesi, M., Amaya, M. The Influence of Specimen Surface Roughness and Temperature of Steam Injection on Breakaway Oxidation Behavior of Zry-4 Fuel Cladding in Steam at 1273 K. Oxidation of Metals, 2020, v.94, P. 283–299.
151. Park, D. J., Park, J. Y., Jeong, Y. H., Lee, J. Y. Microstructural characterization of ZrO₂ layers formed during the transition to breakaway oxidation. Journal of Nuclear Materials, 2010, 399(2-3), 208–211.
152. Kim, H.-G., Kim, I.-H., Choi, B.-K., Park, J.-Y. A study of the breakaway oxidation behavior of zirconium cladding materials. Journal of Nuclear Materials, 2011, 418(1-3), P.186–197.
153. Yamato, M., Nagase, F., Amaya, M. Reduction in the onset time of breakaway oxidation on Zircaloy cladding ruptured under simulated LOCA conditions. Journal of Nuclear Materials, 2014, 445(1-3), P.78–83.
154. Yan Y., Burtseva T. A. Billone M. C. Breakaway Oxidation Tests for M5 Cladding. Argonne National Laboratory (ANL) July 31, 2009, <https://www.nrc.gov/docs/ML0927/ML092710536.pdf> (дата обращения 10.10.2024).
155. Billone M.C. Assessment of Current Test Methods for Post-LOCA Cladding Behavior. NUREG/CR-7139, 2012, P.1-56. URL: <https://www.nrc.gov/docs/ML1222/ML12226A182.pdf> (дата обращения 10.10.2024).
156. Аржакова В.М., Филатова Н.К., Новиков В.В., Кабанов А.А., Штуца М.Г., Зиганшин А.Г., Андреев А.В. / Совершенствование процесса производства слитков циркониевых сплавов на основе губки в обеспечение качества продукции // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2015. – № 4(83). – С. 97-107.
157. Пат. 2400568 Российская Федерация, МПК C25C 3/26. Способ получения циркония электролизом расплавленного электролита (варианты) / Матюшкин Н.А., Безумов

- В.Н., Дунаев А.И., Штуца М.Г., Погудин С.Е.; заявитель и патентообладатель АО «ЧМЗ». – № 2008132913/02 заявл. 08.08.2008; опубл. 27.09.2010, Бюл. №27. – 12 с.
158. Безумов В.Н., Дунаев А.И., Титов Г.Н. Исследование и разработка электролитической технологии получения циркония с низким (<0,01%) содержанием гафния // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение, – Харьков. – 1999. – Вып. 2(77). – С. 14-19.
159. Валеев С. М.-А, Гусев П.Т., Левченкова О. Н., Лещинская А.Г., Орлов В.М., Федорова Л. А., Ярошенко В. В. Технология порошка циркония: проблемы и решения // Труды Кольского научного центра РАН. – 2018. – №2-1. – С.242-247. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/tehnologiya-poroshka-tsirkoniya-problemy-i-resheniya/pdf> (дата обращения: 10.10.2024).
160. Коцарь М.Л., Моренко О.Г., Штуца М.Г., Ахтонов С.Г., Александров А.В., Зиганшин А.Г., Индык С.И., Кучерявенко Е.Н., Лазаренко В.В., Липидус А.О., Погадаев В.А., Попов А.М. / Получение высокочистых титана, циркония и гафния методом иодидного рафинирования в промышленных условиях // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46, № 3. – С. 332-340.
161. Металлургия циркония и гафния. Барышников Н.В., Гегер В.Э., Денисова Н.Д., Казайн А.А., Кожемякин В.А., Нехамкин Л.Г., Родякин В.В., Цылов Ю.А. М., “Металлургия”, 1979. 208 с.
162. Ластман Б., Керзе Ф. Металлургия циркония: пер. с англ. – М.: Изд-во иностр. лит., 1959. – 419 с
163. Безумов В.Н., Шиков А.К., Аржакова В.М., Дунаев А.И., Кабанов А.А., Попович В.А., Котрехов В.А., Штуца М.Г., Науман В.А., Зиганшин А.Г., Чинейкин С.В., Александров А.В. / Магнито-термическая циркониевая губка как основа создания перспективных сплавов // Перспективные материалы, – 2010, – №6. – С. 29-36.
164. Завадовская Е. К., Тимошенко Н. М. Физико-химические свойства фторидов щелочноземельных металлов // Известия ТПУ. 1968, т.169, с.3-10, URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/fiziko-himicheskie-svoystva-ftoridov-schelochnozemelnyh-metallov/pdf> (дата обращения: 10.10.2024).
165. Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия фтористых соединений циркония и гафния. - Л.: Наука, 1971. – С. 112.
166. Интернет ресурс: «База данных физико-химических свойств и синтезов веществ» // Сбор и оформление информации: Р.А. Кипер. - <http://chemister.ru/Database/search.php> (дата обращения: 10.10.2024).
167. Chung H.M. Fuel behavior under loss-coolant accident situations // Nuclear Engineering and Technology, vol.37, №4, August, 2005, p. 327-362.

168. Фомишкин М.А., Тонков В.Ю., Долгов Ю.Н., Куликова К.В., Куликов Н.Г., Опарина З.А. Исследование диффузии кислорода в сплаве Zr-1%Nb при высокотемпературном окислении в водяном паре // Атомная энергия. – 1988. – т.65. – №5. – С.321-326.
169. Фурман А.А. Неорганические хлориды (химия и технология) – М.: Химия, 1980. – 416 с.
170. Шевяков А.Ю. Формирование и эволюция структурно-фазового состояния оксидных пленок сплавов циркония при коррозии во вне реакторных и реакторных условиях // Диссертация кандидата технических наук, М., 2023, 131 с.
171. Arjakova V.M., Shikov A.K., Rozhdestvensky V.V., et al. «Electron beam melting and casting in Russia» // Proc. conf. «Electron Beam Melting and Refining – State of the Art 2000», Englewood, 2000, P. 14-26.
172. Ажажа В.М., Вьюгов П.Н., Лавриненко С.Д., Лапшин В.И., Пилипенко Н.Н. / Электронно-лучевая плавка циркония // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники». – 2000. – № 5. – С. 3–11.
173. Ажажа В.М., Вьюгов П.Н., Лавриненко С.Д., Пилипенко Н.Н., Болков А.Ф., Лахов А.М., Линдт К.А., Мухачев А.П., Попов В.И. / Электронно-лучевая плавка титана и циркония и гафния / Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». – 2002. – № 6, – С. 95-99.
174. Патон Б.Е., Тригуб Н.П., Ахонин С.В. Электронно-лучевая плавка тугоплавких и высокореакционных металлов. – Киев: Наукова думка, – 2008. – 312 с.
175. Колобов Г.А., Павлов В.В., Карпенко А.В., Колобова А.Г. "Рафинирование тугоплавких редких металлов IV группы периодической системы элементов" Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні, 2015, № 1, С. 89-95. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/rafinirovanie-tugoplavkih-redkih-metallov-iv-gruppy-periodicheskoy-sistemy-elementov> (дата обращения: 10.10.2024).
176. Филатова Н.К., Кабанов А.А., Головин А.В. / Плавка титана, циркония и гафния // Металлургия машиностроения. – 2021. – № 3. – С. 38-41.
177. Markelov V.A, Malgin A.G., Filatova N.K., Novikov V.V., Shevyakov A.Yu., Gusev A.Yu., Shelepov I.A., Golovin A.V., Ygryumov A.V., Dolgov A.B., Siganshin A.G., Donnikov V.E. and Latunin V.I., “Fabrication of E110 Alloy Fuel Rod Cladding from Electrolytic Zirconium Base with Removing Fluorine Impurity for Providing Resistance to Breakaway Oxidation in High-Temperature Steam” in Zirconium in the Nuclear Industry: 19th International Symposium, ASTM STP 1622, A.T. Motta and S.K. Yagnik, Eds., ASTM

International, 2021, P. 123-148. <http://doi.org/10.1520/STP162220190022>

178. Kiraly M., Kulacsy K., Hozer Z., Perez-Fero E., Novotny T., “High-temperature steam oxidation kinetics of the E110G cladding alloy”, Journal of Nuclear Materials, 2016, vol. 475, P.27-36.
179. Vrtílková V., Linhart S., Novotný L. Corrosion and thermo-mechanical properties of E110 alloys // Proceedings of Nuclear Fuel Workshop, Liberec, Czech Republic, 27–30 April, 2009, P.1-23.
180. Yan, Y., Garrison, B.E., Smith, T.S. et al. Investigation of High-temperature Oxidation Kinetics and Residual Ductility of Oxidized Samples of Sponge-based E110 Alloy Cladding Tubes. MRS Advances, 2017, 2, P.1203–1208.
181. Skarohlid, J., Ashcheulov, P., Skoda, R., Taylor, A., Ctvrtlik, R., Tomastik, J., Kratochvilova, I. Nanocrystalline diamond protects Zr cladding surface against oxygen and hydrogen uptake: Nuclear fuel durability enhancement. Scientific Reports, 2017, 7(1), P.1-14.
182. Солонин, В. И. Материаловедческие аспекты основ проектирования и конструирования тепловыделяющих элементов энергетических ядерных реакторов: учебное пособие / В. И. Солонин, А. С. Сотников. – Москва: МГТУ им. Баумана, 2015. – 221 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ



ЧМЗ
РОСАТОМ

ОРГАНИЗАЦИЯ АО «ТВЭЛ»

**Акционерное общество
«Чепецкий механический завод»
(АО ЧМЗ)**

ул. Белова, д. 7, г. Глазов,
Удмуртская Республика, 427622
Телефон (34141) 3-60-70
E-mail: chmz@rosatom.ru
ОКПО 07622265, ОГРН 1021801092158
ИНН 1829008035, КПП 183701001

№ 19-101/2874-Акт от 13.09.2024

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора –
технический директор АО ЧМЗ

С.В. Лозицкий

«13» 09 2024 г.



АКТ

О практическом использовании результатов диссертационной работы Мальгина Андрея Геннадьевича «Высокотемпературное окисление и охрупчивание сплава Zr-1%Nb в водяном паре», представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.1 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

Результаты диссертационной работы Мальгина А.Г., показавшие ключевое влияние примеси фтора на проявление раннего перехода к линейной кинетике высокотемпературного окисления в перегретом водяном паре для сплава Zr-1%Nb из электролитического порошка циркония, послужили дополнительным аргументом для создания на АО ЧМЗ усовершенствованных технологических процессов получения циркониевой губки, изготовления слитков и оболочечных труб из сплавов типа Э110 (Zr-1%Nb) с отсутствием или удалением примеси фтора в обеспечение конкурентоспособности на мировом рынке циркониевого проката для твэлов реакторов на тепловых нейтронах.

В том числе:

- Внедрено применение увеличенного съема шлифовкой снаружи и травлением изнутри (по 15-20 мкм на диаметр) для удаления с оболочечных труб поверхностного металла, загрязненного фтором (от травления) и другими примесями;

- Экспериментально обосновано и внедрено применение иодидного циркония в качестве шихтовой составляющей при выплавке слитков модификаций сплавов типа Э110 на основе циркониевой губки;

- При выплавке слитка сплава Э110 с применением в шихте электролитического порошка циркония опробованы рекомендации по использованию дополнительных переплавов и оптимизации их режимов для удаления остаточной примеси фтора до уровня менее 1 ppm с целью устранения раннего линейного высокотемпературного окисления;

- Оболочечные трубы из сплава Э110опт на основе губки производства АО ЧМЗ по стойкости к линейному высокотемпературному окислению сопоставимы с трубами сплава из губки фирмы Wah Chang (США), что обеспечивает импортонезависимость отечественного проката от поставок циркониевой губки из-за рубежа. Ожидаемый годовой экономический эффект от перехода на циркониевую губку в ценах 2024 года составит 240 млн. руб.

Начальник цеха №07, к.т.н.



А.Г. Зиганшин

State-of-the-Art Report on Nuclear Fuel Behaviour in Loss-of-Coolant Accident (LOCA) Conditions



Additional contributors to this publication¹:

Anna-Maria Alvarez Holston, Studsvik Nuclear AB, Sweden
Anna Alvestav, Radiation Safety Authority, Sweden
Masaki Amaya, JAEA, Japan
Jean Baccou, IRSN, France
Michelle Bales, USNRC, United States
Sebastien Belon, IRSN, France
Florent Bourlier, Framatome, France
Jean-Christophe Brachet, CEA, France
Andrey V Burukin, RIAR, Russian Federation (hereafter Russia)
Andrea Cabrera Salcedo, EdF, France
Camille Charignon, EdF, France
Marco Cherubini, N.I.N.E, Italy
Raphael Chosson, Framatome, France
CNSC staff members, Canada
Alberto Concejal, Iberdrola, Spain
Jean Desquines, IRSN, France
Mamdouh El-Shanawany, N.I.N.E, Italy
Petr Fedotov, VNIINM, Russia
Alexander V. Goryachev, RIAR, Russia
Andreas Gorzel, ENSI, Switzerland
Mirco Grosse, KIT, Germany
Gaetan Guillard, IRSN, France
Alexei Gusev, VNIINM, Russia
Tim Haste, IRSN, France
Luis Herranz, CIEMAT, Spain
Zoltán Hózer, MTA EK, Hungary
Grigori Khvostov, PSI, Switzerland
John Jones, ONR, United Kingdom
Kim-Claire Le Thanh, CEA, France
John Lillington, Wood, United Kingdom
Andrey Malgin, VNIINM, Russia
Vladimir Markelov, VNIINM, Russia
Simon C. Middleburgh, Westinghouse, Sweden

1. The organisations are listed based on the affiliation at the time the individuals contributed to the report.