

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»)

Мальгин Андрей Геннадьевич

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

Специальность 2.6.1 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, главный научный сотрудник АО «ВНИИНМ»
Маркелов Владимир Андреевич

Москва – 2024

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

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. Вместе с тем, при определенных условиях высокотемпературного окисления (ВТО) в перегретом водяном паре 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. Проявление раннего линейного окисления при ВТО сопровождается образованием растрескивающихся и осыпающихся оксидных пленок, интенсивным поглощением водорода и резким снижением остаточной пластичности циркониевых оболочечных труб. Результаты российских и зарубежных исследователей показывают, что сплавы из губчатого циркония также могут быть подвержены линейному окислению при ВТО, но более позднему. 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 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 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 объёма 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 зарубежных аналогов отечественных 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; 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 объем 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В разделе **общая характеристика работы** обозначена проблема и обоснована актуальность темы, сформулирована цель и поставлены задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы, представлены основные положения, выносимые на защиту, отмечены достоверность полученных результатов, личный вклад, апробация и публикации по теме диссертации.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы, посвящённый поведению циркониевых материалов в условиях ВТО в перегретом водяном паре. Приведены циркониевые сплавы, наиболее широко применяемые в реакторах на тепловых нейтронах. Рассмотрены процессы, происходящие в циркониевых материалах, и факторы, влияющие на них при ВТО. Отмечено проявление раннего линейного окисления для труб из сплава Zr-1%Nb (далее Zr1Nb) на основе электролитического циркония. Для сплавов типа Zr1Nb на основе циркониевой губки наблюдается стабильное поведение при ВТО. Однако случаи линейного окисления всё же отмечались для сплава M5 (Zr1Nb), но по времени на порядок более поздние. Рассмотрены методы испытаний и исследований, используемые применительно к изучению поведения циркониевых сплавов при ВТО.

По результатам анализа информации, изложенной в данной главе, определены цель и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе приведены используемые материалы и методики. Объектами исследования послужили 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 (таблица 1). Там же приведена информация по зарубежному сплаву Zircaloy-4, образцы труб которого использованы для верификации методики ВТО. Зарубежные сплавы M5 и ZIRLO также приведены в таблице, так как данные по ним из публикаций использовались для сопоставления с полученными в работе результатами.

Испытания на высокотемпературное окисление в среде водяного пара проводили на установках У-127 и ЛОКА345, соответственно с вертикальным и горизонтальным положением образца. Использовали образцы труб длиной от 10 до 32 мм как в состоянии поставки, так и после предварительного наводороживания, которое осуществлялось на лабораторной установке газовой насыщения типа Сиверса.

Микроструктурные исследования выполнены с применением оптического микроскопа LEICA DR IRM и лазерного конфокального микроскопа Olympus LEXT OLS 4000. Исследование структурно-фазового состояния оксидных пленок в окисленных образцах и

изломов оксидов проводили на электронном микроскопе JEOL JEM-2000FXII, оснащённом энергодисперсионным рентгеноспектральным микроанализатором EDAX GENESIS 200, а также на сканирующем микроскопе HITACHI TM-3000.

Таблица 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	<0,099	-	-	(45÷53) Э + (35÷45) И + (12÷15) Об	травление
2	Zr1Nb(Г)	0,9-1,1	<0,05	<0,099	-	-	(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(опт)	0,9-1,1	0,04-0,07	0,07-0,099	-	-	100 Г	шлифовка
8	Zr1Nb(M)	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.

Механические испытания на диаметрально сжатие при температурах 20 °С и 135 °С осуществляли на универсальной разрывной машине INSTRON 8861, имеющей климатическую камеру. Содержание водорода определяли с помощью прибора LECO TCH-600 на кольцевых образцах высотой 2,0±0,5 мм и фрагментах образцов после механических испытаний с сохранившейся наружной оксидной плёнкой.

В третьей главе изложены результаты развития, отработки и верификации методики ВТО в среде водяного пара.

На начальном этапе экспериментов на ВТО в установке У-127 при температуре окисления 1200 °С получали результаты, характеризующиеся большим разбросом по остаточной пластичности из-за высокого и неоднородного уровня поглощённого водорода по длине 30 мм образца, что не соответствовало опубликованным данным. Анализ такого поведения окисленных образцов указывал на необходимость увеличения скорости потока пара в пределах допускаемого диапазона и уменьшения величины перегрева при выходе на температурный режим окисления. По результатам проведения дополнительных исследований в методику ВТО на установке У-127 для экспериментов при 1200 °С внесли следующие корректировки:

- скорость потока пара вместо 1,3÷1,7 мг/см²/с увеличили до 5,0÷6,5 мг/см²/с;
- вместо одноступенчатого нагрева от 350 °С сразу до 1200 °С ввели двухступенчатый нагрев: в начале от 350 °С до 1170 °С и затем от 1170 °С до 1200 °С.

Такая корректировка методики ВТО на установке У127 для экспериментов при 1200 °С снизила величину перегрева практически в 4 раза до не более 22 °С, что обеспечило равномерное окисление и наводороживание образцов.

Для испытаний на установке ЛОКА345 проработано применение для всех температур окисления следующего двухступенчатого режима нагрева: 1 этап - нагрев образца от 350 °С до температуры на 200 °С ниже $T_{исп}$ реализуется со скоростью более 15 °С/с; и затем 2 этап

до $T_{исп}$ осуществляется со скоростью в диапазоне от 2 до 15 °C/с. Скорость потока пара при этом составляет не менее 4 мг/см²/с.

Верификация методики ВТО на образцах сплава Zircaloy-4 направлена на подтверждение получения достоверных и воспроизводимых результатов, сопоставимых с известными данными по этому сплаву других лабораторий, что свидетельствует о приемлемости применяемых в настоящей работе методов. Для этого использованы кинетические зависимости удельного привеса в диапазоне температур окисления 800-1200 °C, испытания окисленных образцов на диаметральное сжатие при 20 °C и 135 °C, микроструктурные исследования и определение содержания поглощенного водорода. Сопоставление полученных результатов с опубликованными для Zircaloy-4 данными [1-3] показало, что в целом по кинетике окисления (рисунок 1а), микроструктурным изменениям, наводороживанию и уровню остаточной пластичности результаты совпадают.

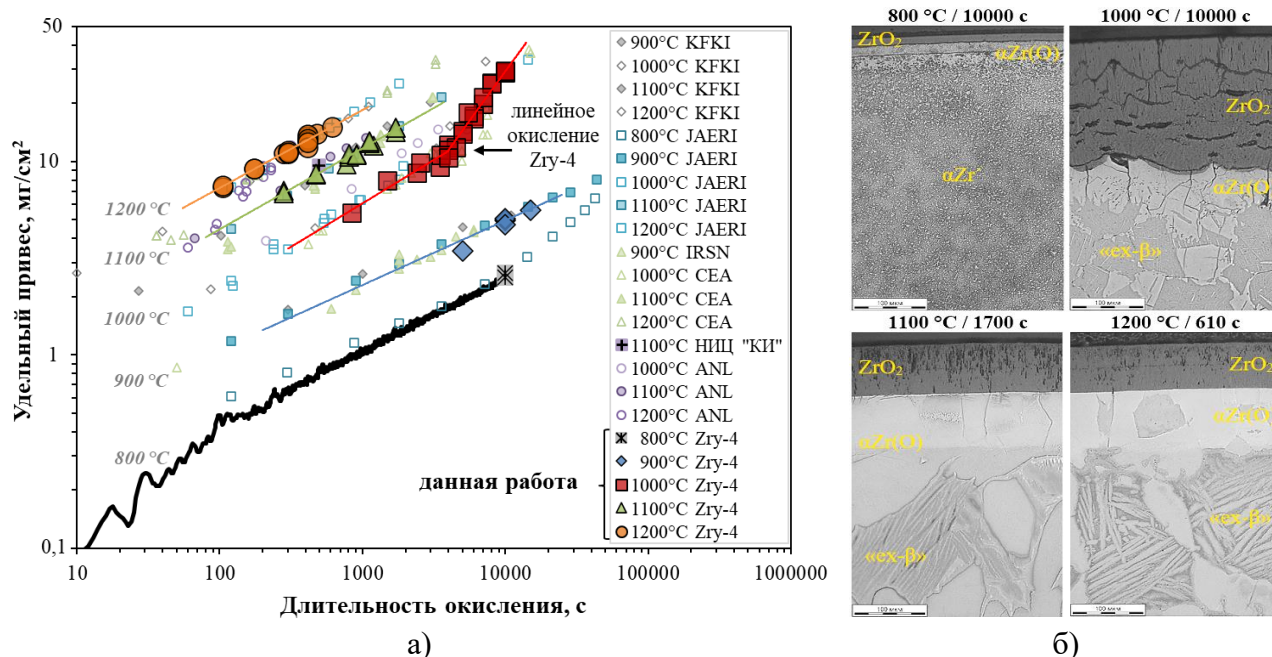


Рисунок 1 – Кинетика окисления (а) и микроструктура (б) при 800-1200 °C образцов труб из сплава Zircaloy-4

Наблюдается общая тенденция к развитию явного линейного окисления при температуре вблизи 1000 °C. При этом для сплава Zircaloy-4 отмечается направленность диффузии кислорода, основная часть которого идёт на образование и рост оксидной пленки, а оставшаяся часть диффундирует в металл (рисунок 1б). С увеличением длительности окисления не наблюдается роста α -Zr(O) слоя.

Показана, также, сопоставимость влияния водорода, предварительно введенного до 800 ppm, на снижение уровня остаточной пластичности (ОП) образцов из сплава Zircaloy-4 (рисунок 2). Эти результаты хорошо согласуются с данными других лабораторий и соответствуют диаграмме охрупчивания [4], определяющей допустимое значение эквивалентной степени окисления (ECR) в зависимости от содержания водорода в сплаве. В целом, по данным верификации, можно заключить, что развитая в настоящей работе методика ВТО позволяет получать достоверные и воспроизводимые результаты по окислению циркониевых труб, сопоставимые с известными данными по изучаемой проблеме.

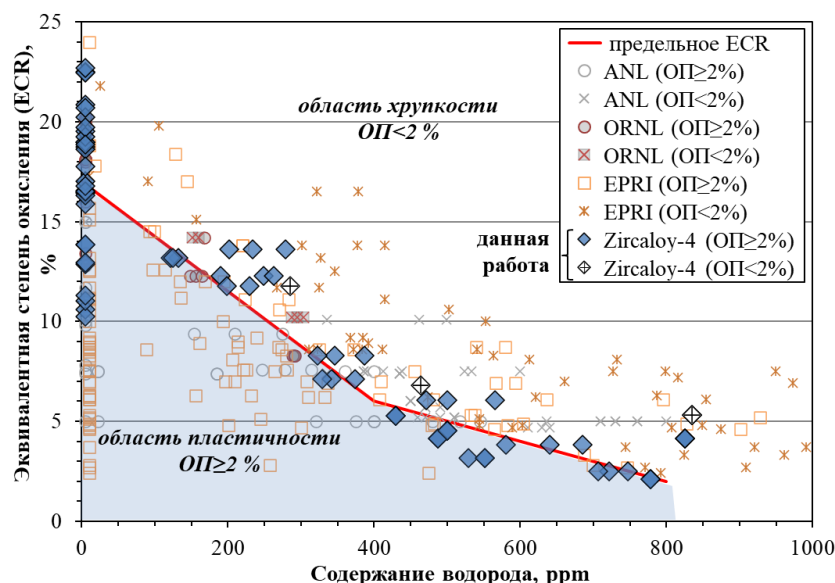


Рисунок 2 – Диаграмма охрупчивания сплава Zircaloy-4

В четвёртой главе представлены результаты по линейному окислению образцов сплава Zr1Nb на тройной шихте в сопоставлении со сплавом на основе губки и результаты исследований по влиянию разных видов циркония в качестве основы сплава Zr1Nb на проявление линейного окисления при ВТО.

Линейное окисление сплава Zr1Nb на тройной шихте

В отечественной практике, как уже упоминалось, для производства сплавов типа Zr1Nb используются три вида циркония – электролитический, иодидный и губчатый (таблица 1). Сплав Zr1Nb наиболее массово изготавливается на тройной шихте: (45÷53) % электролитического порошка циркония, (35÷45) % прутков иодидного циркония и (12÷15) % оборотов производства из этого сплава.

Выполненные автором эксперименты на ВТО при температурах от 800 до 1200 °C в виде обобщённых зависимостей кинетики окисления приведены на рисунке 3а.

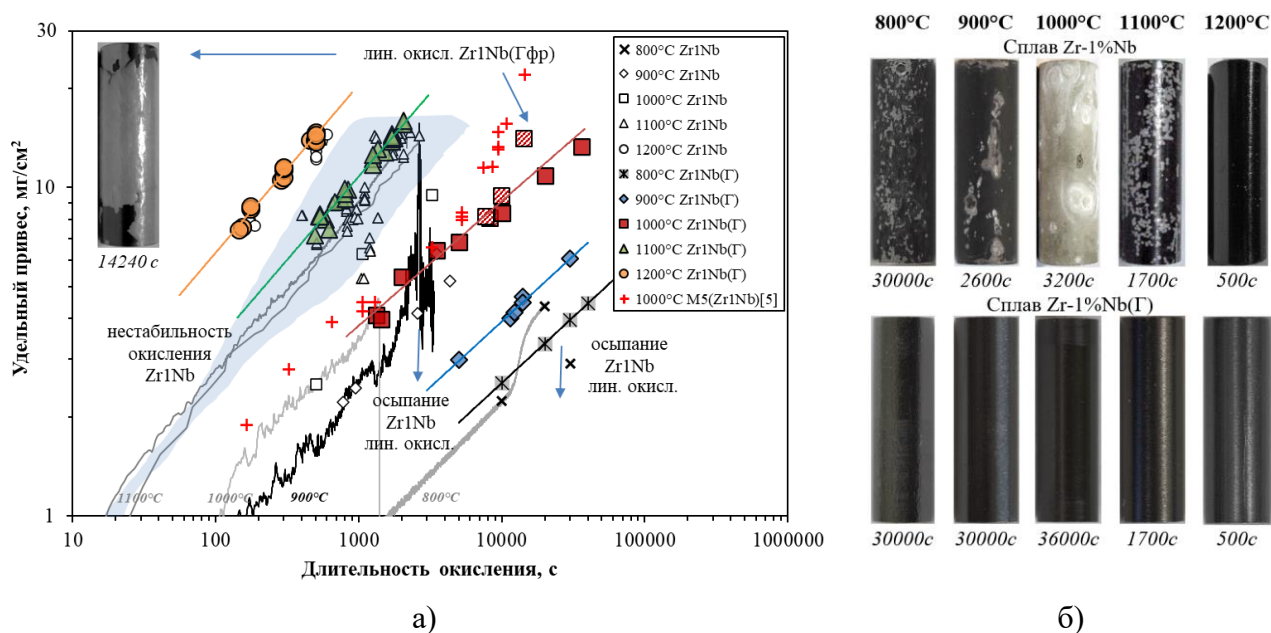


Рисунок 3 – Кинетика окисления (а) и внешний вид образцов (б) из сплава Zr1Nb и сплава Zr1Nb(Γ)

Полученные результаты подтверждают литературные данные по раннему линейному окислению сплава Zr1Nb при температурах 900 °С и 1000 °С и его отсутствие для сплава на основе 100 % из губчатого циркония - Zr1Nb(Г), что согласуется с внешним видом образцов после окисления (рисунок 3б).

Для сплава Zr1Nb(Г) в зависимости от производителя или партии используемой губки возможно проявление линейного окисления при 1000 °С с длительностью окисления более 5000 с. Такая картина наблюдалась автором для образца из сплава на французской губке (Гфр) после окисления в течении 7700 с (рисунок 3а). Аналогичная информация известна для сплава М5 по публикациям зарубежных специалистов [5, 6].

Развитие линейного окисления в образцах из сплава Zr1Nb(Гфр) на основе французской губки коррелирует с накоплением в оксидной пленке дефектов в виде микропор по границам зёрен с увеличением длительности окисления (рисунок 4). Оценочная концентрация микропор в оксиде, при которой происходит переход к линейному окислению в этом сплаве составляет порядка $6 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}$, что сопоставимо с концентрацией микропор в оксидной плёнке на стадии линейного окисления образца из сплава Zr1Nb с основой из электролитического циркония.

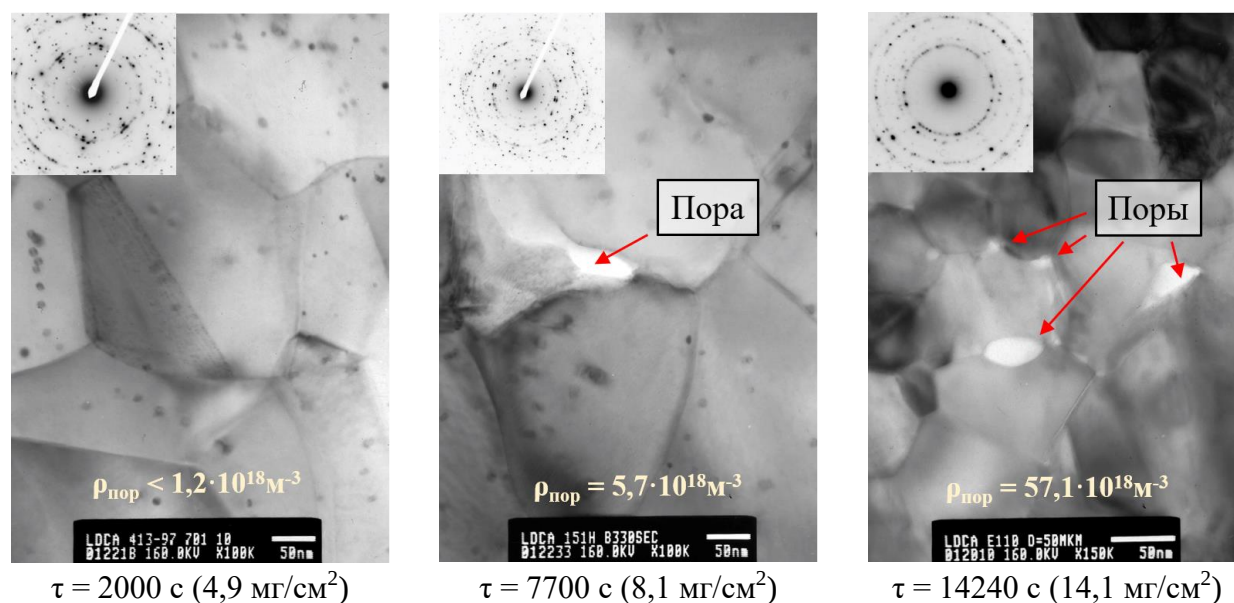


Рисунок 4 – Микроструктуры и электронограммы оксидных пленок после ВТО в паре при 1000 °С образцов труб из сплава Zr1Nb(Гфр) в зависимости от длительности окисления

Влияние разновидности циркониевой основы на линейное окисление сплава Zr1Nb

С целью определения какой из видов циркония и почему приводит к раннему линейному окислению, проведены сравнительные исследования ВТО в паре при температуре 1000 °С образцов труб $\varnothing 9,10 \times 7,73$ мм 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 $\varnothing 9,5 \times 8,33$ мм, изготовленных из промышленного слитка сплава Zr1Nb оптимизированного состава на основе американской губки фирмы «Wah Chang» - Zr1Nb(WCh). Все слитки выплавлены двойным вакуумно-дуговым переплавом (ВДП). Трубы $\varnothing 9,10 \times 7,73$ мм имели травленую поверхность снаружи и внутри. Трубы $\varnothing 9,5 \times 8,33$ мм снаружи были шлифованные и травленные внутри. Содержание

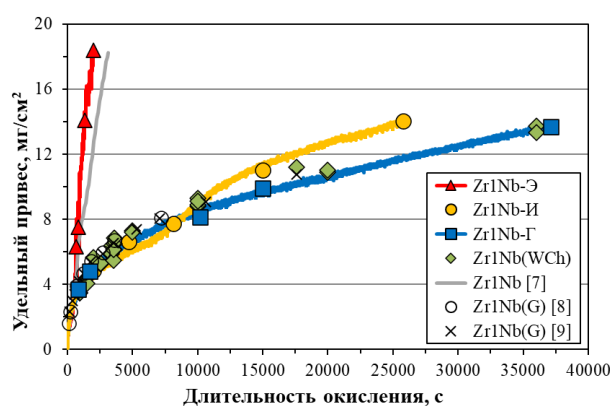
примесей, по которым в слитках наблюдалось различие, приведено в таблице 2. Содержание остальных примесей находилось на одном, типичном для сплава Zr1Nb, уровне.

Таблица 2 – Различие в содержании примесных элементов в слитках сплава Э110 на разной циркониевой основе

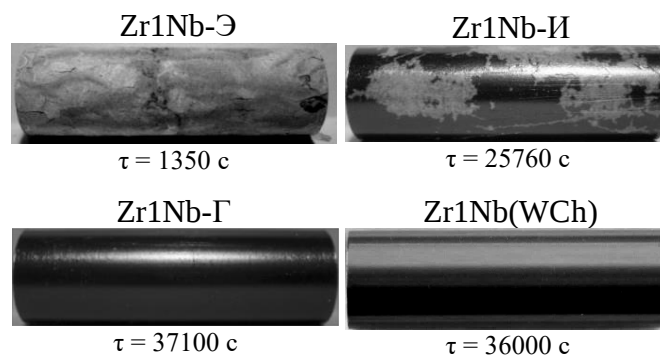
Сплав	Примеси, ppm									
	Fe	O	Ni	N	C	Si	Hf	Al	Cr	F
Zr1Nb-Э	165	680	25	70	130	40	400	10	25	5,0
Zr1Nb-И	60	70	55	25	40	20	300	25	35	<1
Zr1Nb-Г	350	590	15	35	90	30	370	20	50	1,4
Zr1Nb(WCh)	510	820	30	30	60	30	55	25	40	1,0

Независимо от шихтовой циркониевой основы сплава микроструктура труб была практически одинаковой со средним размером зерна 3-4 мкм и средним размером выделений частиц второй фазы (β -Nb) 45-50 нм.

Окисление образцов от труб каждого варианта сплава проводилось до достижения удельного привеса, равного 14 мг/см². Испытания показали, что в зависимости от вида циркониевой основы сплава Zr1Nb процесс окисления при 1000 °С образцов труб протекает по-разному (рисунок 5). Для сплава Zr1Nb-Э линейное окисление наблюдается уже после 400 секунд взаимодействия с водяным паром, что практически аналогично сплаву Zr1Nb на тройной шихте, для которого этот эффект наступал после 500 секунд. Для сплава Zr1Nb-Г ВТО протекает без линейного окисления 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 идет по параболическому закону (рисунок 5а).



а)



б)

Рисунок 5 – Кинетика окисления при 1000 °С образцов труб из сплавов Zr1Nb с разной циркониевой основой (а) и их внешний вид после окисления (б)

Осмотр внешнего вида окисленных образцов показал (рисунок 5б), 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 6а) с линейным окислением на рисунке 5а.

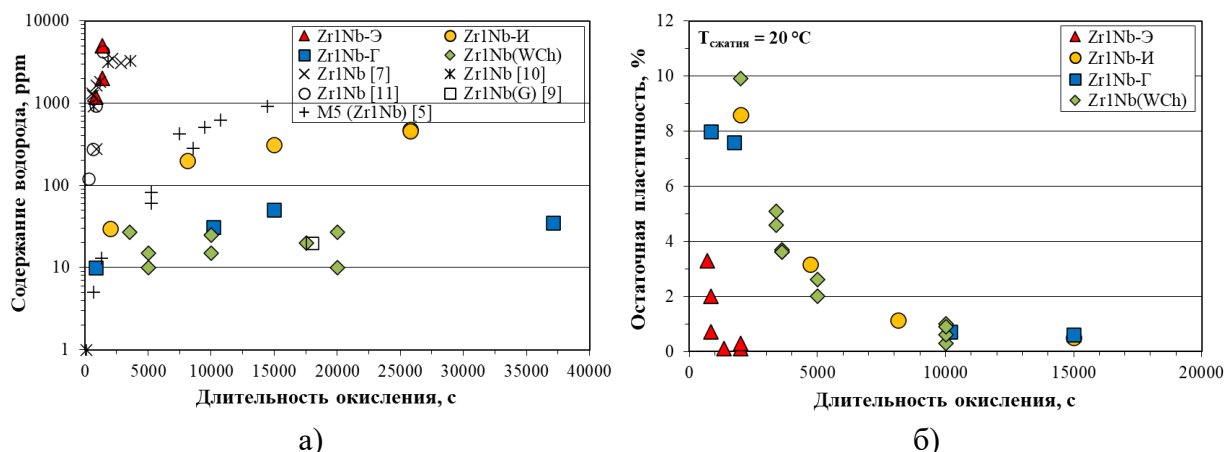


Рисунок 6 – Содержание водорода в образцах труб из сплавов Zr1Nb с различной циркониевой основой (а) и уровень их остаточной пластичности при 20 °С (б) после окисления при 1000 °С

Очевидно, что более ранний переход к линейному окислению приводит к ускоренному накоплению водорода в образце сплава и, как следствие, резкому его охрупчиванию (рисунок 6б). Образцы из сплава Zr1Nb-Э после окисления в паре при 1000 °С имели минимальные значения остаточной пластичности по сравнению с окисленными образцами из сплава на основе губки и на основе иодидного циркония – Zr1Nb-Г и Zr1Nb-И.

Полученные результаты наглядно демонстрируют влияние электролитического способа получения циркония на проявление раннего линейного окисления в паре, поглощение водорода и резкое снижение остаточной пластичности образцов сплавов Zr1Nb-Э и Zr1Nb на тройной шихте.

При сопоставлении данных по примесному составу исследованных материалов (таблица 2) видно, что наиболее заметное различие наблюдается в содержании Fe, O и Hf, которые не оказывают влияния на развитие раннего линейного окисления при ВТО сплава Zr1Nb. Суммарное содержание примесей Ni, Si, Al и Cr в сплавах находится в диапазоне от 100 до 135 ppm, при этом негативного влияния указанных элементов на ВТО циркония по публикациям не отмечено. Из присутствующих в таблице 2 примесных элементов, оказывать влияние на окисление циркония могут C, N и F. Однако, ответственным за проявление раннего линейного окисления, как убедительно подтверждено в следующей главе, следует признать фтор, несмотря на его малое количество в сплавах Zr1Nb-Э и Zr1Nb на тройной шихте.

Из сопоставления данных по фтору в исследованных материалах и их поведению при высокотемпературном окислении следует, что при снижении содержания фтора до уровня 1 ppm и менее, время до развития линейного окисления увеличивается значительно или этот эффект отсутствует. Наличие в сплавах Zr1Nb на тройной шихте и Zr1Nb-Э содержания фтора в количестве до 5 ppm оказывается достаточным для разрушающего линейного окисления при 1000 °С, которое сопровождается интенсивным поглощением водорода, влияющим на снижение остаточной пластичности образцов труб.

Минимальное количество фтора в сплавах Zr1Nb-И, Zr1Nb-Г и Zr1Nb(WCh) объясняет их высокое сопротивление проявлению линейного окисления при ВТО в сравнении со сплавами Zr1Nb на тройной шихте и Zr1Nb-Э.

Таким образом, результаты данной главы экспериментально доказывают, что причиной линейного окисления труб из сплава Zr1Nb на тройной шихте является присутствие в нем остаточной примеси фтора, сопутствующей фторидной технологии получения электролитического порошка циркония. Ранее такое объяснение линейному окислению было высказано в работе [12] на основе феноменологических представлений о механизме влияния на высокотемпературное окисление различных примесей, присутствующих в цирконии в зависимости от способа его получения.

В пятой главе приведены результаты исследований по влиянию на линейное окисление удаления остаточной примеси фтора за счёт дополнительных переплавов слитка сплава Zr1Nb на тройной шихте, в том числе с применением оптимизированных режимов ведения плавок и показано влияние качества механической обработки поверхности труб на коррозионную стойкость при ВТО.

Применение дополнительных переплавов слитка

Переработка металлических оборотов циркониевого проката из сплава Zr1Nb на основе электролитического циркония с получением иодидного или губчатого циркония является своего рода способом удаления из этого сплава остаточной примеси фтора. Для массового производства сплава Zr1Nb, неподверженного раннему линейному высокотемпературному окислению, данное направление не выгодно экономически. Более целесообразным является удаление фтора непосредственно при выплавке слитка сплава Zr1Nb на тройной шихте.

С этой целью **на первом этапе** проведены исследования поведения при ВТО образцов труб из сплава Zr1Nb на тройной шихте с электролитическим цирконием после трёх и четырёх переплавов слитка, в сравнении со сплавом после двух переплавов слитка (таблица 3). При этом все переплавы осуществлялись по принятым в производстве режимам ведения плавок. Составы сплавов по примесям практически были одинаковы и ключевое различие заключалось в содержании примеси фтора, которого в сплаве с четырьмя переплавами слитка осталось менее 1 ppm (таблица 3). Из слитков весом до 2 т изготавливали трубы наружным диаметром 9,1 мм с толщиной стенки 0,68 мм. Наружная поверхность образцов труб имела шлифованную поверхность с $Ra=(0,2-0,3)$ мкм, внутренняя поверхность была травленной в реактиве, содержащем HF.

Таблица 3 – Влияние технологии плавки слитка на содержание фтора в сплаве Zr1Nb и его стойкость к линейному окислению (ЛО) при ВТО

Обозначение сплава (номер плавки)	Переплавы слитка	Содержание фтора, ppm	Длительность до начала ЛО, с	ECR-CP, %
Первый этап (принятый в производстве режим плавки - п)				
Zr1Nb	ВДП-ВДП	4-5	520	7,7
Zr1Nb-3п	ВДП-ВДП-ВДП	2-3	3930	17,9
Zr1Nb-4п	ВДП-ВДП-ЭЛП-ВДП	<1	> 5000	> 20
Второй этап (оптимизированный режим плавки - оп)				
Zr1Nb-3оп	ЭЛП-ВДП-ВДП	0,8	> 10000	> 28
Zr1Nb-4оп	ЭЛП-ВДП-ВДП-ВДП	0,7	> 10000	> 28
ECR-CP – расчетное значение степени окисления на основании уравнения Cathcart-Pawel [1]; ВДП – вакуумно-дуговой переплав; ЭЛП – электронно-лучевой переплав.				

Кинетические кривые окисления образцов труб из слитков после 3-х и 4-х переплавов приведены на рисунке 7а. Линиям на графиках соответствуют значения удельных привесов

образцов, полученных в ходе испытаний на окисление, точкам - значения удельных привесов после ВТО с закалкой образцов в воду. Внешний вид образцов труб после ВТО с достижением эквивалентной степени окисления 17 % ECR-CP представлен на рисунке 7б.

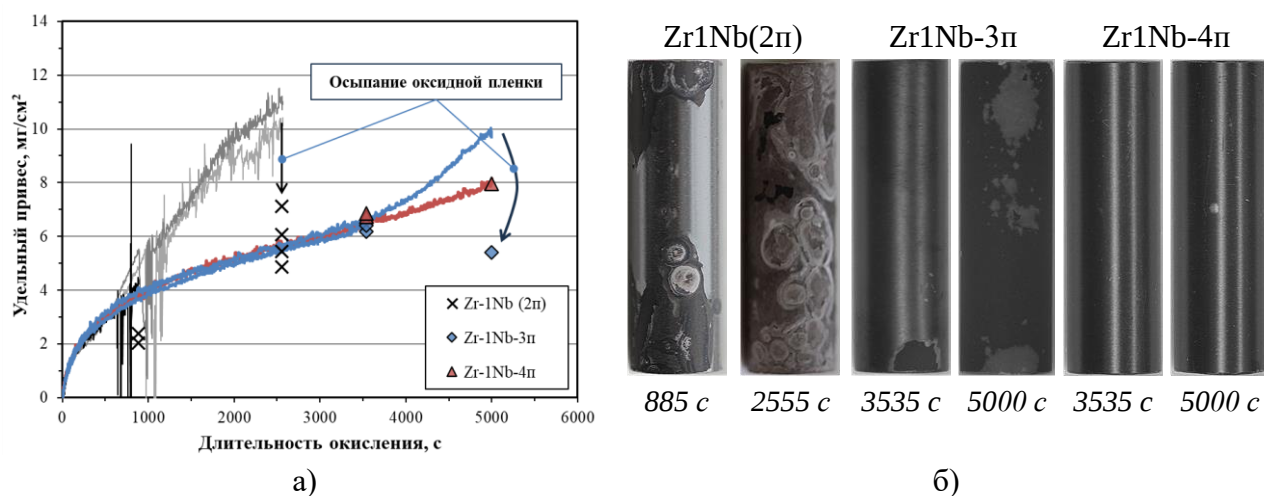


Рисунок 7 – Кинетика окисления в паре при 1000 °C (а) и внешний вид (б) образцов труб из сплава Zr1Nb на основе электролитического циркония с различным количеством переплавов слитка

При температуре 1000 °C для труб из слитка с 3-мя переплавами, испытание до 17 % ECR-CP (3530 секунд) не приводит к началу развития линейного окисления, и только при увеличении длительности испытания до 20 % ECR-CP (5000 секунд) линейное окисление наблюдается после 3930 секунд. Образцы труб из слитка с 4-мя переплавами при испытании до 5000 секунд при 1000 °C корродировали с образованием темных плотных оксидных пленок и отсутствием линейного окисления (рисунок 7). Результаты сопоставления содержания фтора в образцах и кинетики их окисления при 1000 °C показали, что с увеличением числа переплавов происходит снижение концентрации фтора в сплаве и увеличение инкубационного периода до начала развития линейного окисления (таблица 3). Длительность до начала проявления линейного окисления определялась с использованием метода экстраполяции по пересечению прямых линий, проведенных на участках кривой окисления до и после «перелома».

Применение **на втором этапе** оптимизированных режимов плавки в изготовлении сплава Zr1Nb на тройной шихте, с использованием ЭЛП в качестве первой плавки техпроцесса, позволяет удалить остаточный фтор до уровня менее 1 ppm в слитке уже за 3 переплава (таблица 3).

Кинетические кривые окисления при 1000 °C и результаты механических испытаний на сжатие образцов труб из слитков с тремя (Zr1Nb-3оп) и четырьмя (Zr1Nb-4оп) переплавами по оптимизированным режимам, в сравнении с образцами труб из сплавов Zr1NbG (G – обозначение Г в зарубежных публикациях) и Zr1Nb(опт) на основе губки приведены на рисунке 8. Окисление образцов из сплавов Zr1Nb-3оп и Zr1Nb-4оп протекало по параболической зависимости, аналогично сплавам на основе губки (рисунок 8 а), и с образованием черных оксидных пленок. Уровень остаточной пластичности окисленных образцов из сплавов Zr1Nb-3оп и Zr1Nb-4оп одинаков, и сопоставим с остаточной пластичностью сплава Zr1Nb(опт) на основе губки (рисунок 8 б).

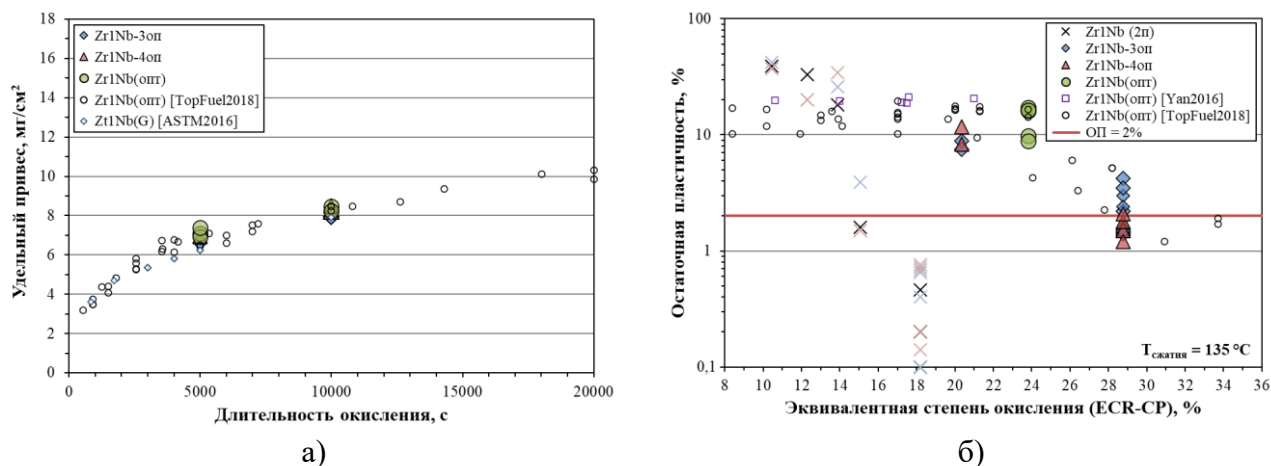


Рисунок 8 – Кинетика окисления в паре при 1000 °С и остаточная пластичность при 135 °С образцов труб из сплавов Zr1Nb-3оп и Zr1Nb-4оп на основе электролитического циркония и сплава Zr1Nb(опт) на основе циркониевой губки

Типичная микроструктура окисленных образцов труб, наблюдаемая с помощью лазерного конфокального микроскопа LEXT OLS4000, приведена на рисунке 9. 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 с двумя переплавами слитка 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 на тройной шихте с двумя переплавами слитка, где кислород идет в основном на рост оксидной пленки.

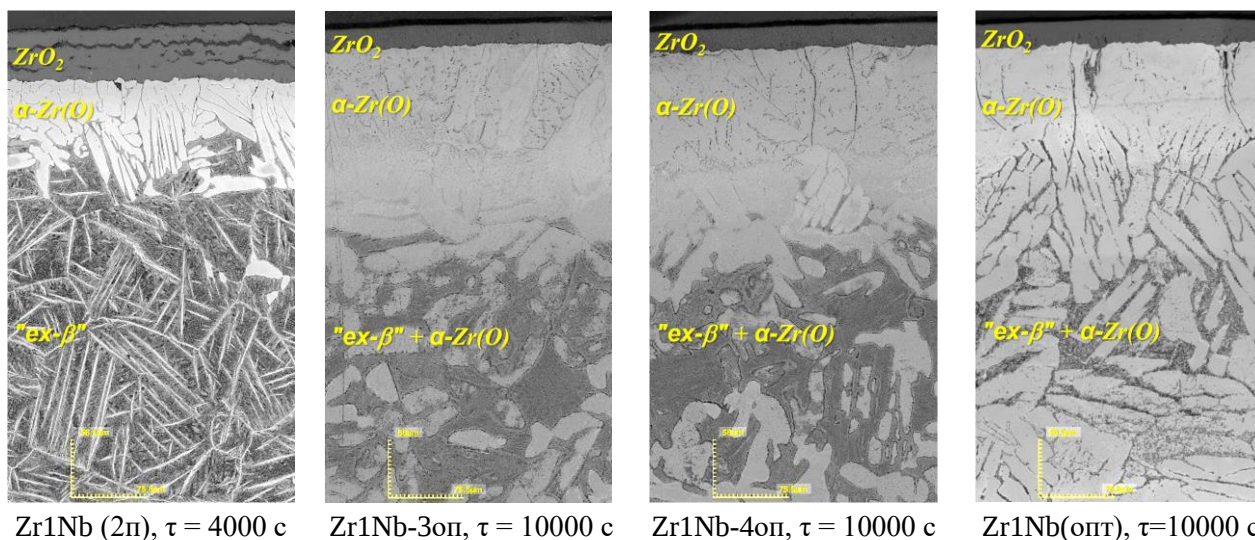


Рисунок 9 – Микроструктура образцов труб из сплавов Zr1Nb, Zr1Nb-3оп, Zr1Nb-4оп и Zr1Nb(опт) после окисления в паре при 1000 °С

Результаты СЭМ исследований изломов оксидных пленок на образцах после испытаний на сжатие представлены на рисунке 10.

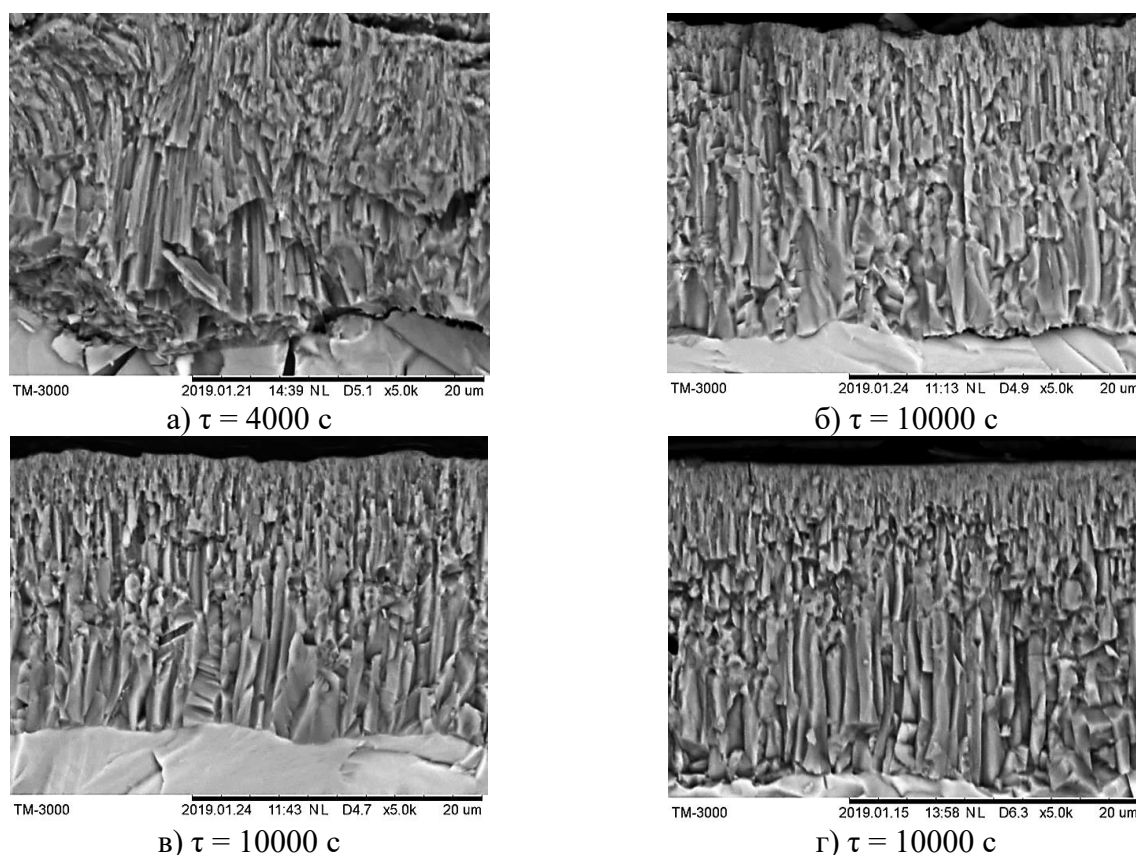


Рисунок 10 – Микроструктура изломов оксидной пленки, образованной после окисления в паре при 1000 °C: а) Zr1Nb (2п), б) Zr1Nb-3оп, в) Zr1Nb-4оп, г) Zr1Nb(опт)

Видно, что существенных отличий в морфологии изломов 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 (рисунки 10 б, в, г). Структура оксидных пленок представляет собой столбчатые зерна, расположенные перпендикулярно границе раздела «металл-оксид». Ширина столбчатых зерен вблизи границы раздела «металл-оксид» и в центральной части оксидных пленок составляет (0,5–1,0) 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 на тройной шихте с двойным переплавом слитка структура оксидной пленки хаотичная и характеризуется существенным нарушением соосности роста зерен оксида циркония (рисунок 10 а), в результате чего происходит растрескивание оксидной пленки, с потерей ее защитных свойств. Ширина и высота столбчатых зерен заметно различаются по толщине оксидной пленки, что дополнительно приводит к нарушению ее целостности.

Влияние механической обработки поверхности труб на повышение стойкости к ВТО.

На поведение при ВТО циркониевых труб влияет также способ и качество обработки их поверхности – травление или механическая шлифовка и полировка. Механическая обработка, помимо сглаживания поверхности, приводит к снятию поверхностного слоя металла, который мог быть загрязнен на стадии прокатного передела и травления. Удаление поверхностного слоя, загрязненного фтором в виде остатков фторидов (NaF, KF) и другими

примесями, приводит к увеличению инкубационного периода до развития линейного окисления при 1000 °С.

Результаты металлографических исследований показали, что для труб из сплава Zr1Nb-4п, изготовленных с применением 4-х переплавов слитка по принятым в производстве режимам ведения плавок (таблица 3) в процессе окисления в паре при 1000 °С после 17 % ECR-CP (3530 с) происходило более интенсивное окисление внутренней травленной поверхности. Так на ней после 5000 с окисления образовалась растрескивающаяся оксидная пленка толщиной 50 мкм, тогда как на наружной шлифованной поверхности толщина оксидной пленки составляла 25 мкм (рисунок 11а). Подобная картина зафиксирована и на образцах трубы из сплава Zr1Nb(WCh) на основе губки (пл.5014). Такая разница в окислении наружной и внутренней поверхностей отражалась в целом на кинетике окисления образцов в виде отклонения кривой от параболической зависимости (рисунок 12) и сопровождалась более интенсивным поглощением водорода.

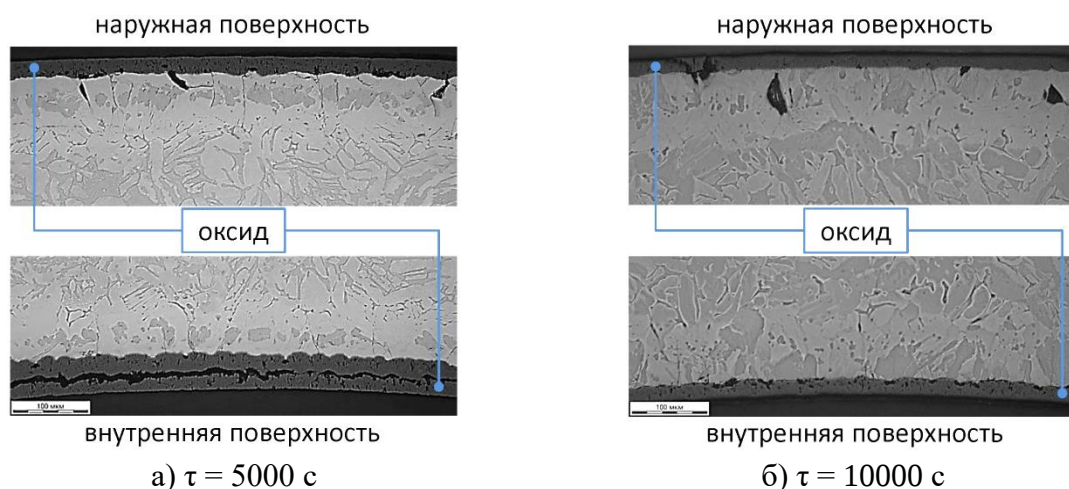


Рисунок 11 – Различие толщины оксида на наружной и внутренней поверхности образцов из сплава Zr1Nb-4п после окисления в паре при 1000 °С (а) и устранение такого различия за счёт механической обработки внутренней поверхности перед окислением (б)

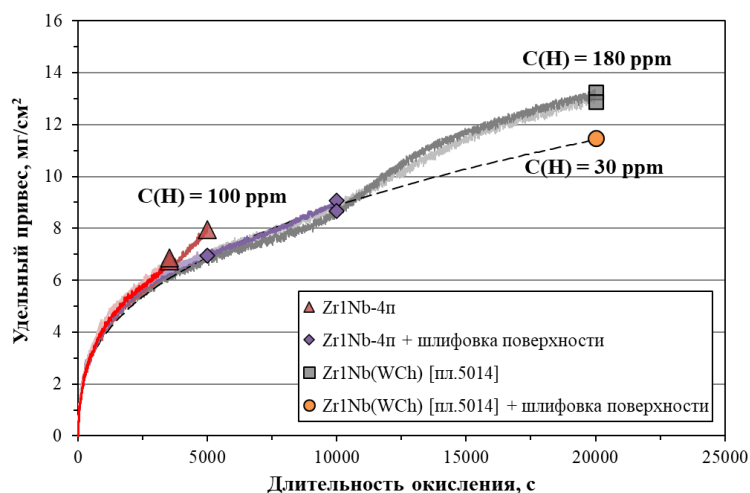


Рисунок 12 – Влияние механической обработки внутренней поверхности образцов труб из сплавов Zr1Nb-4п и Zr1Nb(WCh) на кинетику их окисления в паре при 1000 °С

При просмотре на конфокальном микроскопе травленной внутренней поверхности образцов труб на ней были отчетливо зафиксированы ямки травления глубиной до 10 мкм (рисунки 13 а, в). Таким образом, существовала вероятность наличия остаточного фтора в этих ямках, несмотря на очистку (отмывку) внутренней поверхности труб после операции травления. Применение дополнительно механической шлифовки внутренней поверхности со

снятием слоя металла толщиной 10-15 мкм привело к удалению ямок травления (рисунки 13 б, г).

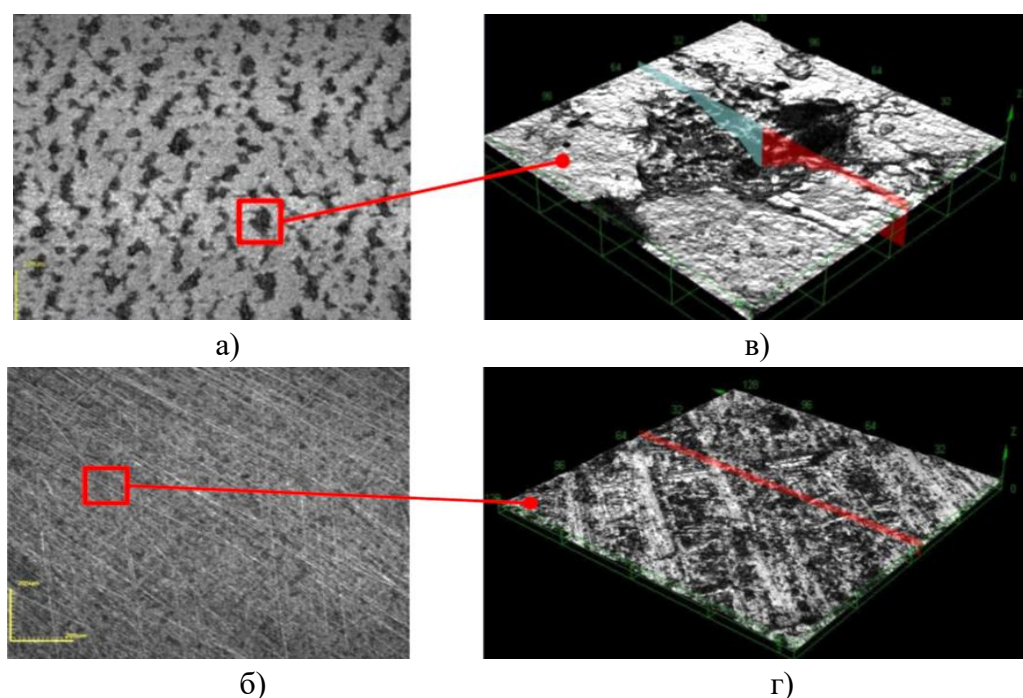


Рисунок 13 – Изображение внутренней поверхности образца трубы с ямками после травления (а) и после механической шлифовки со съемом слоя металла толщиной 10-15 мкм (б); сканирование участков внутренней поверхности с ямкой травления (в) и после механической шлифовки (г)

После механической обработки внутренней поверхности кинетика окисления образцов в паре при 1000 °С в течение 10000 с для Zr1Nb-4п и 20000 с для Zr1Nb(WCh) протекала без переломов по параболической зависимости (рисунок 12). Металлографические исследования показали, что разница в толщинах оксидных пленок, сформировавшихся на наружной и внутренней поверхности, исчезла (рисунок 11б).

Влияние загрязнений на сплаве Zr1Nb при ВТО проявлялось и из-за наружной поверхности труб. Так, например, 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 14). В результате, в этих образцах обнаружено неравномерное распределение водорода. Наибольшее его содержание находится в области расположения нодуля, тогда как по мере удаления от нодуля уровень содержания водорода уменьшается.

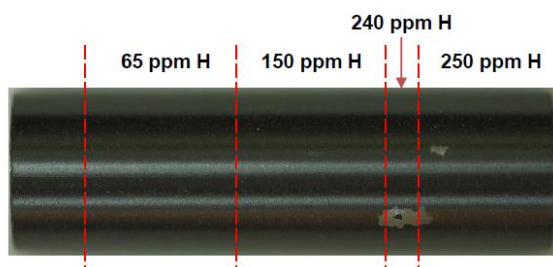


Рисунок 14 – Внешний вид и содержание водорода в образце сплава Zr1Nb-4оп после окисления в паре при 1000 °С в течение 10000 секунд

С загрязнением наружной поверхности связано и образование на фоне черной оксидной пленки участков побелевшего оксида на образцах сплава Zr1Nb-И (рисунок 5б).

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 с и без побелений для Zr1Nb-И в течение 15000 с. 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 изготовления оболочечных труб рекомендовано и было внедрено применение увеличенного съема поверхностного металла для удаления загрязнений фтором и другими примесями.

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 поведение труб в условиях ВТО, сопоставимое со сплавом на основе циркониевой губки. Удаление загрязненного фтором и другими примесями слоя поверхностного металла труб из сплава Zr1Nb, независимо от его циркониевой основы, дополнительно способствует увеличению их коррозионной стойкости при ВТО в водяном паре.

В шестой главе представлены результаты экспериментального подтверждения положительного поведения при ВТО без проявлений линейного окисления модификаций сплава Zr1Nb, с учётом предварительного наводороживания.

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. Испытания на ВТО выполняли в интервале температур 800-1200 °С на образцах труб в исходном состоянии и после предварительного насыщения водородом до 800 ppm перед окислением.

В результате для каждого из сплавов получены обобщённые зависимости кинетики окисления параболического типа в указанном интервале температур, демонстрирующие отсутствие разрушающего линейного окисления для образцов в исходном и предварительно наводороженном состояниях (рисунок 15) с образованием на поверхности черной плотной оксидной пленки.

По результатам определения содержания водорода в образцах после ВТО и остаточной пластичности построена обобщённая диаграмма охрупчивания от содержания водорода при температурах в интервале от 1050 до 1200 °С (рисунок 16) для трёх модификаций сплава Zr1Nb. Построенная диаграмма согласуется с диаграммой охрупчивания [4], полученной по результатам окислений и испытаний оболочек из сплавов Zircaloy-4, M5 и ZIRLO. Диаграмма определяет в зависимости от содержания водорода пороговую степень окисления, соответствующую хрупко-вязкому переходу, и позволяет разработать критерий охрупчивания.

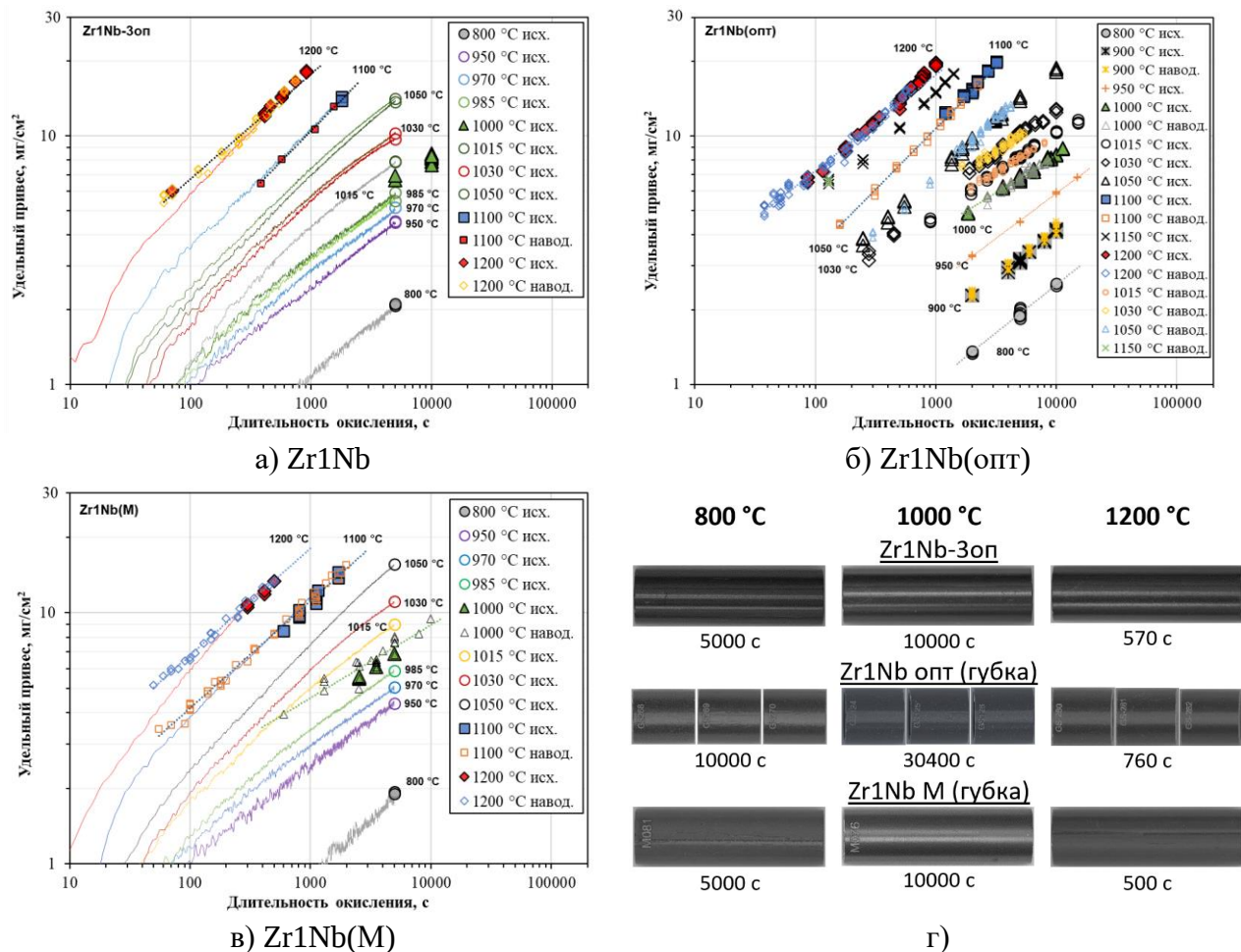


Рисунок 15 – Кинетика окисления (а-в) и внешний вид (г) при 800 - 1200 °С исходных и предварительно наводороженных образцов из сплавов Zr1Nb, Zr1Nb(опт) и Zr1Nb(М)

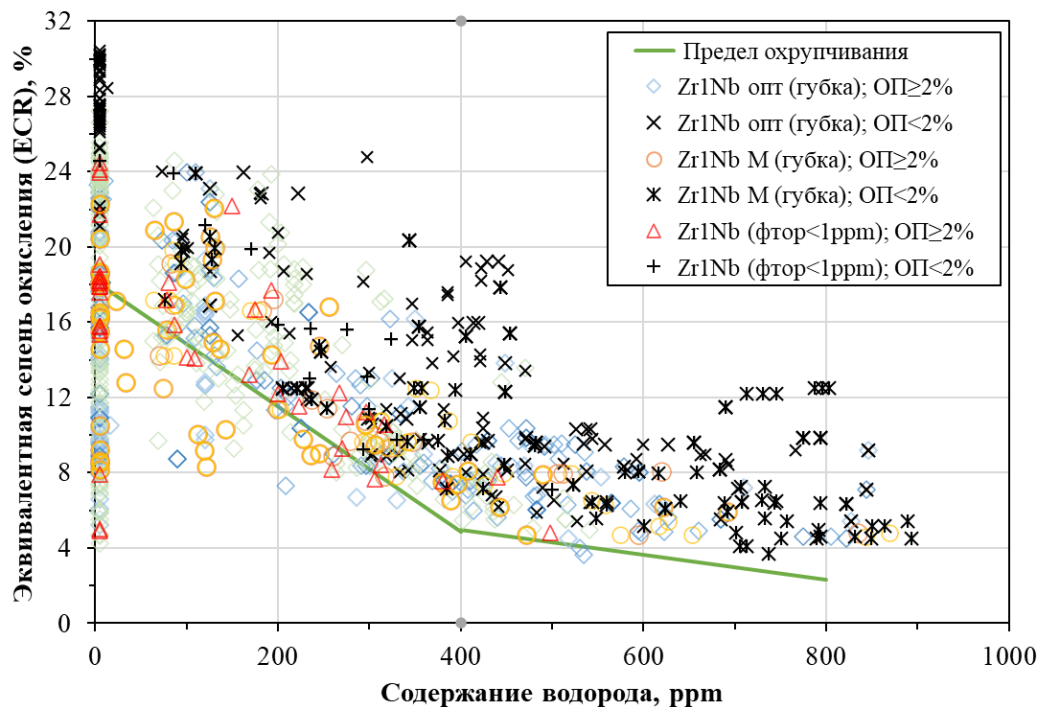


Рисунок 16 – Обобщенная диаграмма охрупчивания для сплавов Zr1Nb, Zr1Nb(опт) и Zr1Nb(М) в результате ВТО при температурах в интервале от 1050 до 1200 °С с учетом предварительного наводороживания образцов до 800 ppm

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 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 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.

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.

Публикации в других изданиях и сборниках трудов научных 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 тезисов 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., Косихина 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.

Список использованных источников

1. State-of-the-Art Report on Nuclear Fuel Behaviour in Loss-of-Coolant Accident (LOCA) Conditions. OECD/NEA № 7483, 2024, P. 1-596. URL: https://oecd-nea.org/upload/docs/application/pdf/2024-09/7483_loca_state_of_the_art_report.pdf (дата обращения 01.10.2024).
2. 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.
3. Yegorova L., Lioutov K. et al., “Experimental study of embrittlement of Zr-1%Nb VVER cladding under LOCA-relevant conditions,” NUREG/IA-0211, IRSN 2005-194, NSI RRC KI 3188, March 2005.
4. 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 01.10.2024).
5. 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.
6. Yan, Y., Burtseva, T., Billone, M.C. “Validation test results for M5 post-quench-ductility sample preparation”, ANL, 2003. URL: <https://www.nrc.gov/docs/ML0516/ML051640304.pdf> (дата обращения 01.10.2024).
7. 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 Zirconium-Based Alloys Oxidized Claddings in LOCA Simulating Conditions”, Fuel behaviour under transient and LOCA conditions // Proceedings of a Technical Committee meeting held in Halden, Norway, 10–14 September 2001, IAEA-TECDOC-1320, P.186-208.
8. 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.
9. 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.
10. Hozer Z., Gyori C., Matus L., Horvath M. Ductile-to-brittle transition of oxidized Zircaloy-4 and E110 claddings // Journal of Nuclear Materials, 2008, vol.373, P.415-423.
11. Yan Y., Burtseva T.A., Billone M.C. High-temperature steam-oxidation behavior of Zr-1Nb cladding alloy E110 // Journal of Nuclear Materials, 2009, vol. 393, P. 433-448.
12. Chung Hee M. Fuel behavior under loss-coolant accident situations // Nuclear Engineering and Technology, vol.37, №4, August, 2005, p. 327-362.