

# ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА В ВОДЯНОМ ПАРЕ НА СТРУКТУРУ ОБОЛОЧЕК ТВЭЛОВ ИЗ СПЛАВА ЦИРКОНИЯ С 1%Nb

*Н.И. Ищенко, И.А. Петельгузов, Е.А. Слабоспицкая, Р.Л. Василенко*  
*Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл»*  
*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»*

Приведены результаты металлографических и электронно-микроскопических исследований структуры труб из сплава Zr+1%Nb (мас.) на основе кальцийтермического циркония после отжига в водяном паре при температурах в интервале 660...1200°C в течение 60 и 120 с. Определены толщины оксидных слоев, получено распределение микротвердости сплава по толщине труб, изучена зависимость размера и вида зерен от температуры и времени выдержки. Отмечено повышение температуры фазового перехода  $(\alpha+\beta)\rightarrow\beta$  для сплава Zr1Nb с повышенным содержанием кислорода (до 0,13...0,16% мас.) по сравнению с температурой перехода для штатного сплава Э110. Полученные данные представляют интерес для исследования поведения материалов оболочек в области температур возможных аварийных перегревов в атомных реакторах типа ВВЭР-1000.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Концепция развития ядерно-топливного цикла Украины основана на использовании национальных сырьевых ресурсов и технологий производства. В связи с этим в Украине осваивается технология производства оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭлов) для реакторов ВВЭР-1000, обеспечивающая достижение требуемого ресурса работы и надежности ТВЭлов и ТВС [1,2].

В НТК ЯТЦ ННЦ ХФТИ выполняются исследования характеристик работоспособности труб для оболочек ТВЭлов из сплава Zr-1%Nb, изготовленного в Украине на основе кальцийтермического циркония (Zr1Nb), в условиях, приближенных к рабочим [3,4].

Оценка состояния ТВЭлов при авариях является частью проблемы безопасности АЭС, поскольку оболочка ТВЭла является одним из главных барьеров, обеспечивающих локализацию продуктов деления в пределах активной зоны. Для прогноза поведения тепловыделяющих элементов проводятся испытания оболочек в области высоких температур с целью установления основных закономерностей изменения структурных, прочностных и других характеристик в зависимости от температурных условий, которые могут возникнуть в активной зоне.

Для исследований выбраны пять температур: 660, 770, 900, 1020 и 1200°C. По диаграмме состояния системы Zr-Nb эти температуры попадают в такие области: 660 и 770°C – в область  $(\alpha+\beta)$ -фаз; 900°C – вблизи границы перехода  $(\alpha+\beta)\leftrightarrow\beta$ ; 1020°C – выше перехода  $(\alpha+\beta)\leftrightarrow\beta$  и 1200°C – область  $\beta$ -фазы.

Отжиг проводился в водяном паре при атмосферном давлении. Такие условия близки к тем, которые возникают при авариях с потерей теплоносителя.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проведены на образцах труб из Zr1Nb и на серийных оболочечных трубах из сплава циркония с 1% Nb на основе электролитического циркония, соответствующих ТУ 95.405-89 (принятое обозначение Э110) производства России. Технология получения оболочек Zr1Nb разработана в Государственном трубном институте имени Я.Е. Осады (ГТИ), г. Днепропетровск. По легирующему компоненту сплавы одинаковы, но методы их изготовления определяют различие в содержании примеси кислорода. Химический состав материала труб приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав материала труб

Состав сплава	Nb,%	Примеси, ( $\times 10^{-3}$ % мас.)													
		O	N	C	Ca	Si	Al	Cu	Ti	Fe	Ni	Cr	Mo	H	F
Zr1Nb*	1,06	130-160	6,0	10,0	4,0	18,0	1,4	2,1	1,5	25,0	4,0	1,3	2,0	1,5	3,0
Э110 (ТУ95.40 5-81Е)	0,9-1,1	60-100	6,0	20,0	20,0	20,0	8,0	5,0	5,0	20,0	20,0	20,0	5,0	1,5	3,0

\*представлены результаты ядерно-физического анализа, проведенного в ИФТТМТ ННЦ ХФТИ

Образцы труб были подвергнуты отжигу в водяном паре при атмосферном давлении в течение 60 и 120 с в интервале температур 660...1200°C. Отжиг

проводили в потоке пара, который создавали путем кипячения дистиллированной воды. Величина потока пара составляла 0,5 г/см<sup>2</sup> мин. Нагрев образцов

осуществляли со скоростью 30 °С/с, охлаждение – со скоростью 20 °С/с.

Образцы вырезали из средней части оболочечных труб. Внешний диаметр оболочки составил 9,13 мм, внутренний 7,72 мм. Длина образца 10 мм.

Изучение структуры после отжига выполнено методами оптической и электронной микроскопии.

Оптическое исследование поверхности проводили на металлографическом микроскопе МИМ-10, в поперечном сечении труб с получением изображения структуры как в светлом поле, так и в поляризованном свете.

Измерение микротвердости осуществляли на приборе ПМТ-3 с нагрузкой на индентор 50 г. Элек-

тронно-микроскопическое исследование образцов вели на электронном микроскопе JEM- 100СХ.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В исходном состоянии материал образцов, изготовленных как из Э110, так и из Zr1Nb, имеет рекристаллизованную мелкозернистую структуру с размером зерна 5...15 мкм (рис. 1).

Микроструктура образцов, отожженных при температурах 660 и 770°С (рис. 2), сходна со структурой в исходном состоянии и с отжигом (в течение 60 и 120 с) существенно не изменилась.

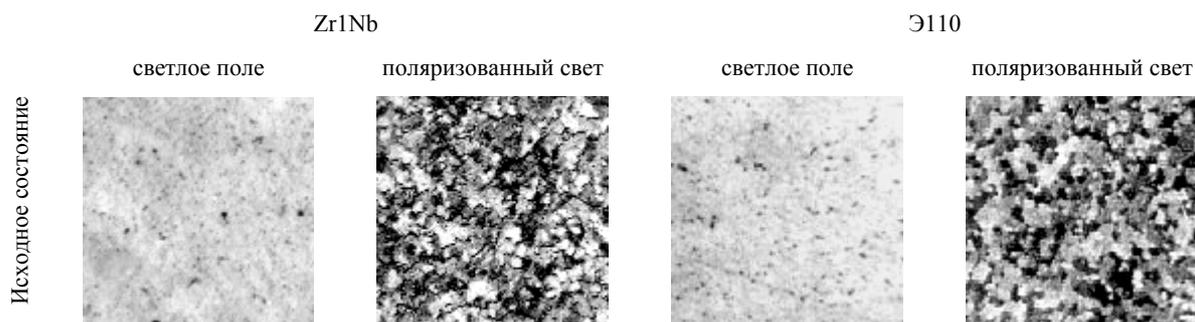
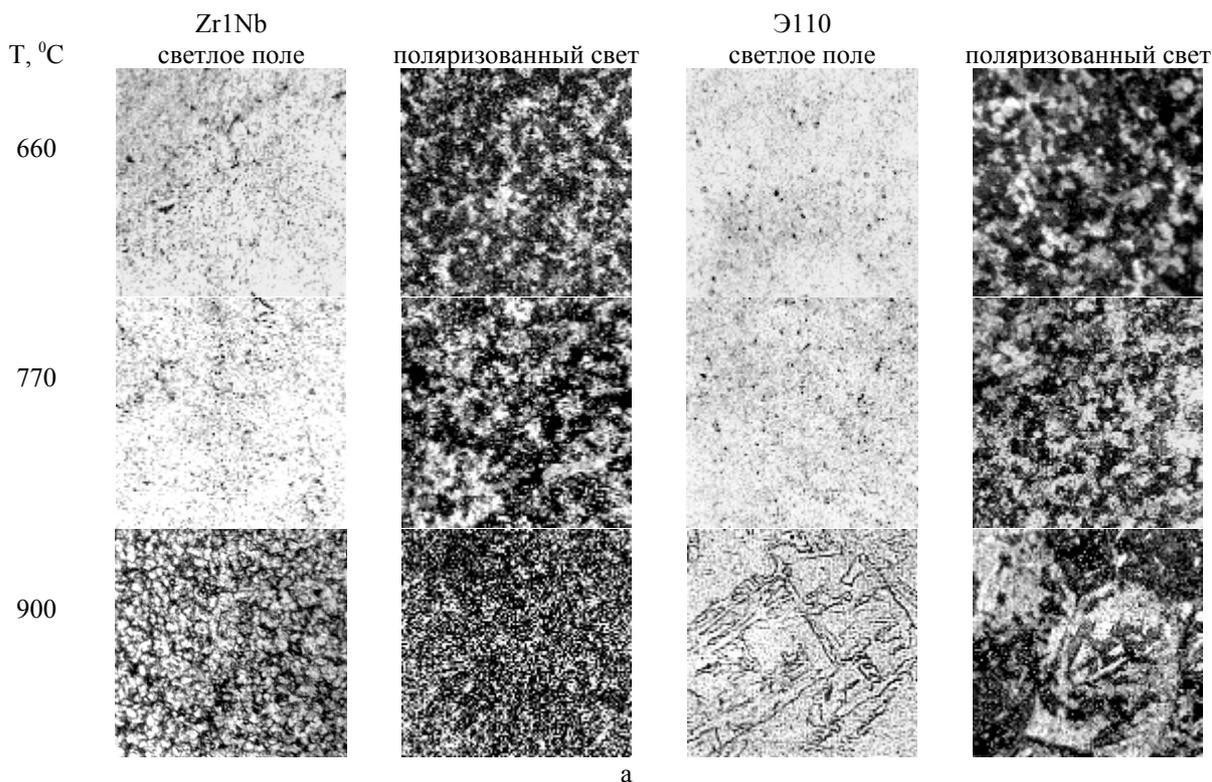
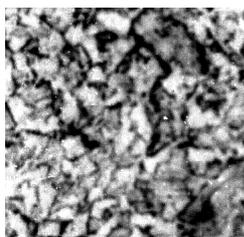


Рис. 1. Микроструктура образцов в исходном состоянии; поперечное сечение, x200





б

Рис. 2. Микроструктура образцов после отжига при 660, 770 и 900°C в течение 60 с: а – x200; б – x500

Дальнейшее повышение температуры отжига приводит к значительным структурным изменениям. При температуре 900°C сплав Zr1Nb после выдержки в течение 60...120 с сохраняет мелкозернистую структуру, однако некоторая часть зерен имеют пластинчатую структуру, характерную для превращенной β-фазы (рис. 2). В образцах Э110 после аналогичного отжига преобладающее количество зерен (не менее 90%) имеет β-превращенную структуру.

Количество β-превращенной фазы в зависимости от температуры отжига приведено на рис. 3.

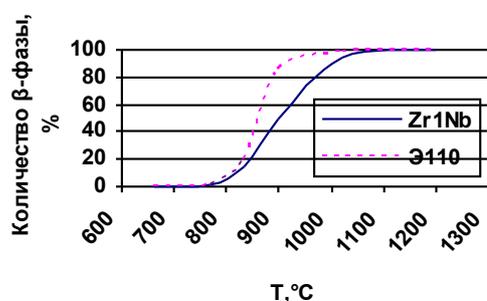


Рис. 3. Зависимость количества β-фазы от температуры при времени отжига 120 с (схема)

Таким образом, температура верхней границы перехода (α+β)→β для Zr1Nb выше, чем для Э110.

Это соответствует данным о влиянии кислорода на положение верхней границы α→β превращения циркония [6].

Обращает на себя внимание различие в размере зерен двух исследуемых сплавов. Так, при 900°C размер зерен у Zr1Nb в основном не превышает

15 мкм, в то время как в образцах из Э110 достигает 250 мкм (см. рис. 2). Следует отметить, что при всех температурах, начиная от 900°C и выше, размер зерна сплава Zr1Nb при одинаковых параметрах отжига остается меньшим.

Значительное увеличение скорости роста зерен, по-видимому, связано с фазовым переходом (α+β)→β в сплавах. График зависимости характерного размера зерен от температуры отжига приведен на рис. 4.

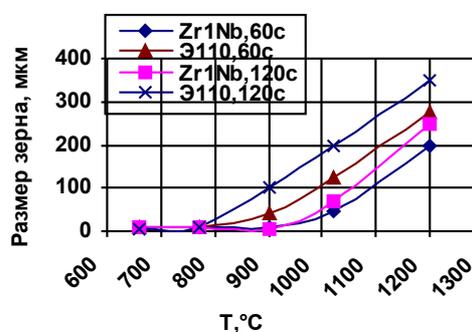
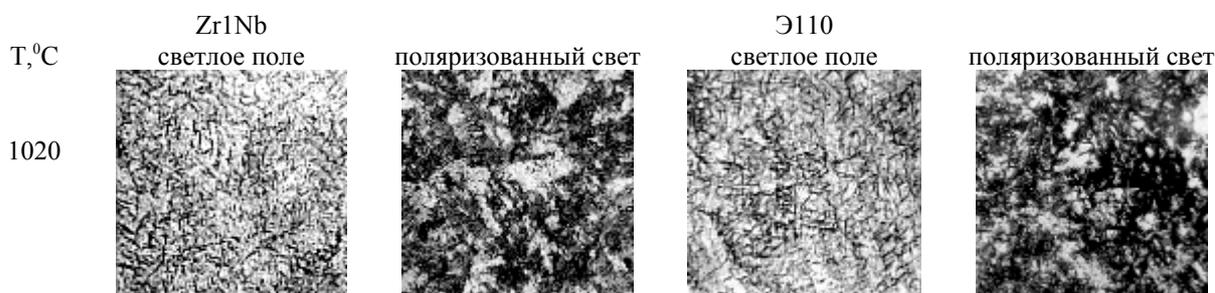


Рис. 4. Зависимость размера зерна Э110 и Zr1Nb от температуры отжига.

Выдержка образцов Э110 и Zr1Nb в водяном паре при температурах 1020 и 1200°C в течение 60 и 120 с, и охлаждение до комнатной температуры приводит к образованию крупнозернистой структуры из зерен β-превращенной фазы с внутренней пластинчатой субструктурой (рис. 5).



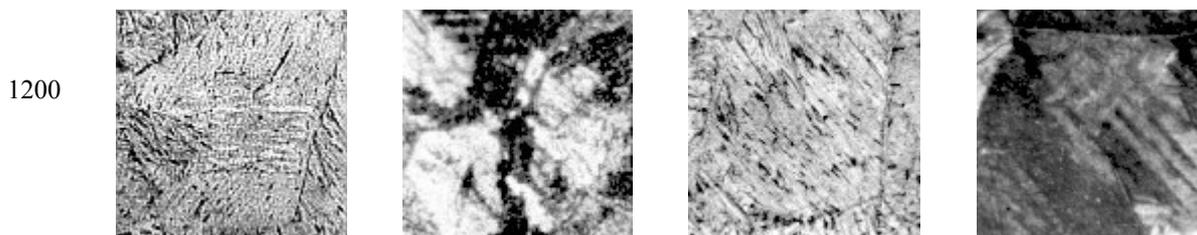


Рис. 5. Микроструктура образцов после отжига при 1020°C и 1200°C в течение 120 с, x200

В исходном состоянии в Zr1Nb и Э110 наблюдали выделения диаметром до 150 нм, которые были идентифицированы методом электронографии как частицы  $\beta_{Nb}$ -фазы [5]. Следует отметить видимое увеличение доли частиц, имеющих продолговатую форму, после отжигов при 660°C в обоих материалах (рис. 6). Длина таких выделений достигает 150 нм, ширина 60 нм. После отжигов при 770°C по-

являются частицы игольчатой формы, длиной до 300, шириной до 30 нм. Идентификация структуры и состава данных выделений является предметом последующего исследования.

Толщина пластин  $\beta$ -превращенной фазы после отжигов при температурах 900 и 1020°C составляет 0,2...0,3 мкм, после отжига при 1200°C – достигает 0,6 мкм (см. рис. 6).

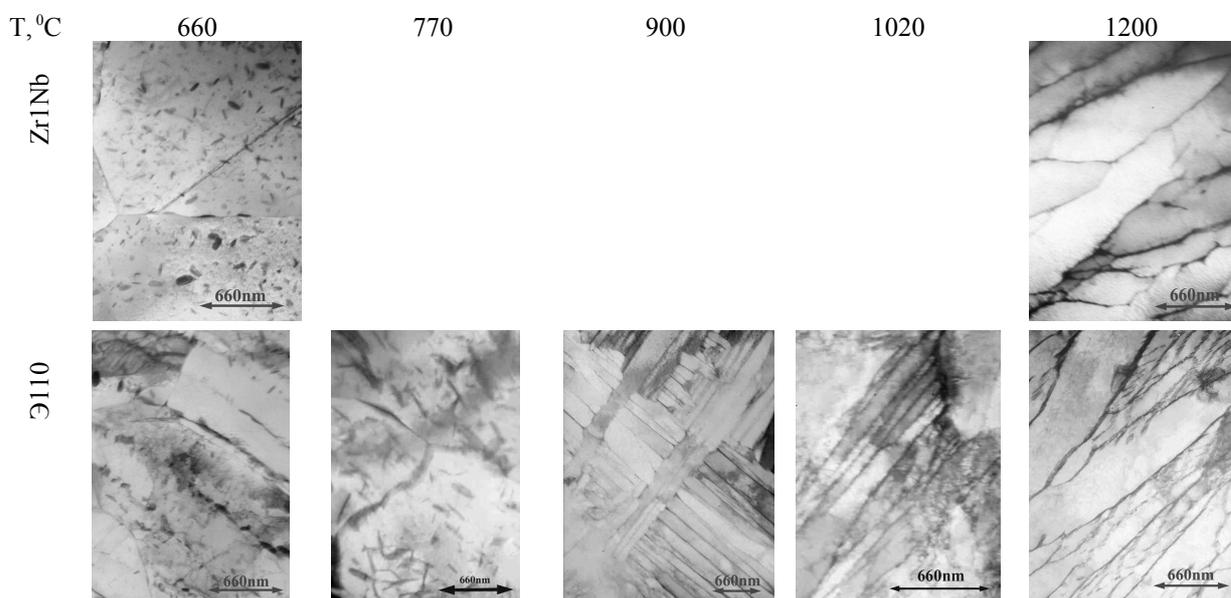


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение микроструктуры образцов после отжигов при температурах 660, 770, 900, 1020 и 1200°C в течение 120 с

В связи с тем, что отжиг образцов производился в окислительной среде водяного пара, то наряду с изменениями структуры сплавов происходило окисление поверхности, образование оксидных пленок и проникновение кислорода в структуру подложки.

В обычном режиме эксплуатации при 350°C диффузионный слой кислорода под фронтом оксида, как правило, имеет толщину в пределах 1 мкм [6]. О ширине обогащенного кислородом слоя после отжигов может свидетельствовать профиль изменения микротвердости (начиная от границы оксид-металл по толщине оболочки (рис. 7), поскольку, как известно, кислород значительно упрочняет сплавы на основе циркония [7].

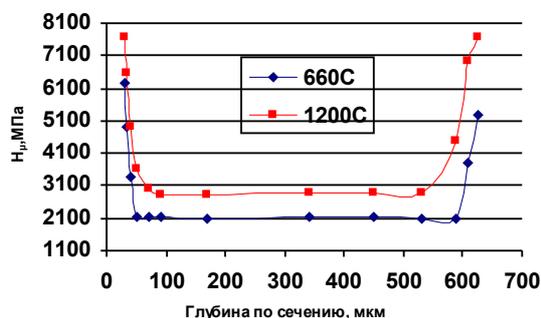


Рис. 7. Профиль изменения микротвердости по сечению образцов труб из сплава Zr1Nb (60 с)

При этом в средней части сечения окисленных труб из Zr1Nb и Э110 существует зона, в которой микротвердость постоянна в пределах некоторого

разброса независимо от расстояния до внешней поверхности. Для образцов, окисленных при 660°C, микротвердость перестает существенно изменяться на глубине около 50 мкм, при 1020...1200°C – с 80...100 мкм. С повышением температуры отжига микротвердость в средней части сечения труб увеличивается (рис. 8).

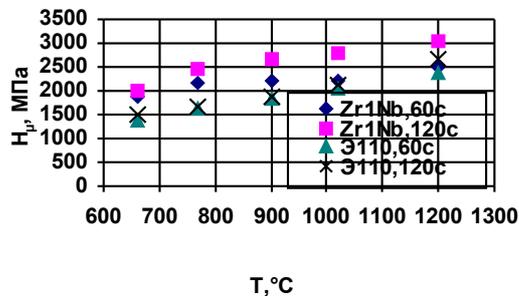
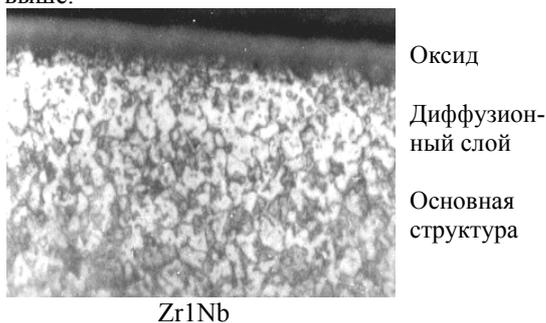


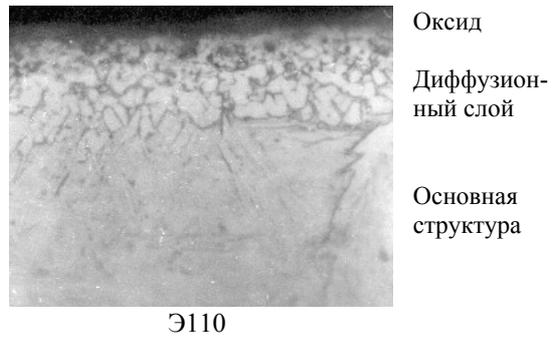
Рис. 8. Влияние температуры отжига на микротвердость в средней части сечения образцов Zr1Nb и Э110

На повышение микротвердости в этой зоне может оказывать влияние как увеличение с температурой отжига доли β-превращенной фазы, более прочной, чем α-фаза [7], так и диффузионное проникновение кислорода в эту область. С учетом того, что микротвердость в исходном состоянии составляет 1660 МПа на Zr1Nb и 1270 МПа на Э110, максимальное увеличение микротвердости в после отжига при 1200°C в течение 120 с составляет 1,8 раза на Zr1Nb и 2,1 раза на Э110.

Возрастание концентрации кислорода может влиять на фазовый состав в подоксидном слое, поскольку, как уже указано выше, кислород в циркониевых сплавах вызывает повышение температур фазового превращения α→β. Это хорошо заметно по образованию светлого слоя. Такой слой выявляется после отжига при температурах 900°C (рис. 9) и выше.



Zr1Nb



Э110

Рис. 9. Вид диффузионного слоя после отжига при 900°C в течение 120с, x1000

На поверхности труб образуется оксидная пленка, по составу близкая к стехиометрическому диоксиду циркония. Толщина оксидной пленки на образцах, окисленных при 660°C, незначительна (до 1 мкм) и заметно возрастает с температурой отжига.

Авторами [8] предлагаются следующие выражения для зависимости толщины оксидного слоя от температуры и времени окисления:

$$\delta = 1593,8 \cdot \exp\left(-\frac{9750}{T}\right) \sqrt{t}$$

для температур 600...1000°C и

$$\delta = 8040 \cdot \exp\left(-\frac{11771}{T}\right) \sqrt{t}$$

для температур 1000...1200°C, где δ – толщина слоя оксида, мкм; T – абсолютная температура; t – время, с.

Экспериментально полученная зависимость толщины оксидной пленки от температуры в области температур 770...1200°C приведена на рис. 10. Для сравнения (см. рис. 10,б) приведены данные, полученные для Э110 [8].

При температуре 1200°C оксидная пленка достигает толщины 30...32 мкм на образцах, изготовленных из Э110; 32...35 мкм на образцах Zr1Nb (за время 120 с). Значения микротвердости оксидной пленки находятся в пределах 8280...10190 МПа.

Во избежание разрушения твэлов и для обеспечения возможности выгрузки активной зоны [9] степень окисления оболочки регламентируется максимальным проектным пределом повреждения твэла, в который входит критерий, связанный с толщиной оксидного слоя на оболочке. Данный критерий требует, чтобы при проектной аварии температура оболочки не превышала 1200°C, локальная глубина окисления (ЛГО) по отношению к первоначальной толщине оболочки не превышала 18%.

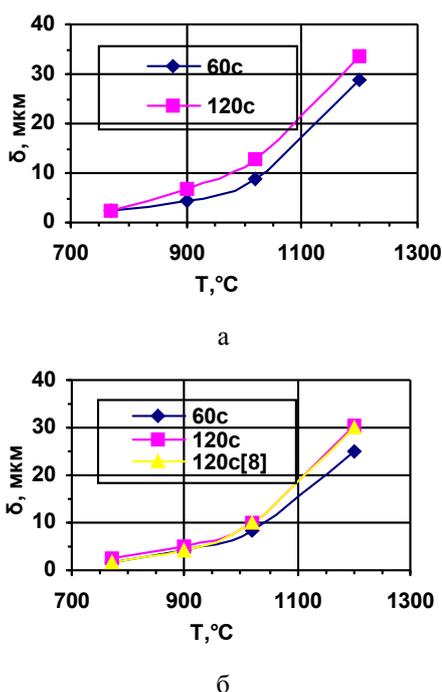


Рис. 10. Зависимость толщины оксидной пленки от температуры отжига: а – на Zr1Nb; б – на Zr110

Оценка ЛГО по утонению неокисленной средней части оболочки показала, что при нагреве в течение 60...120 с при температуре 1200°C она не превышает 8...10% при двустороннем окислении.

#### 4. ВЫВОДЫ

1. При выдержке образцов в водяном паре в исследуемом интервале температур наблюдается одновременное протекание окислительного процесса, термического отжига сплавов и диффузионное проникновение кислорода в сплавы. Толщина слоя оксида в обоих материалах изменяется от <1 мкм при 660°C до 30...35 мкм при температурах 1200°C за 120 с окисления, при этом ЛГО не превышает 8...10% от первоначальной толщины стенки.

2. Структура образцов Zr1Nb и Zr110, выявленная методами металлографии, мало изменяется по сравнению с исходной после отжигов при 660 и 770°C в течение 60 и 120 с. Размер зерен составляет 5...15 мкм.

3. Существенное увеличение размеров зерен до 150...250 мкм отмечено у сплава Zr110 при температуре отжига 900°C и у Zr1Nb при 1020°C, что связывается с фазовым переходом  $(\alpha+\beta)\leftrightarrow\beta$  в сплавах.

4. Отжиг и окисление образцов приводит к повышению значений микротвердости не только под оксидной пленкой, но и по толщине оболочки. С возрастанием температуры отжигов до 1200°C и времени до 120 с значения микротвердости в средней части сечения оболочки увеличиваются приблизительно в 2 раза по сравнению с микротвердостью в исходном состоянии как у Zr1Nb, так и у Zr110.

5. Повышенное содержание кислорода в сплаве Zr1Nb приводит к повышению температуры верхней границы перехода  $(\alpha+\beta)\rightarrow\beta$ , тем самым может задерживать деградацию структуры и изменение свойств сплава Zr1Nb в интервале температур 900...1020°C.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А.П. Чернов, Г.Р. Семенов, В.И. Лапшин и др. Исследования и разработки по развитию производства циркониевых сплавов и изделий из них в Украине // *Материалы XIV Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. 12-17 июня 2000 г., г. Алушта*, с. 98.

2. В.С. Вахрушева, Г.Д. Сухомлин, Т.А. Дергач. Комплексная оценка качества изготовленных в Украине первых опытных партий труб-оболочек ТВЭЛ из сплава Zr1Nb // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»* (77). 2003, №2, с. 27–32.

3. В.С. Красноручский, И.А. Петельгузов, В.К. Яковлев и др. Исследование моделей твэлов реактора ВВЭР-1000, изготовленных из кальциетермического циркониевого сплава Zr1Nb после длительных коррозионных испытаний // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»* (83). 2003, №3, с. 101–107.

4. И.А. Петельгузов, А.Г. Родак, Е.А. Слабоспицкая, Н.И. Ищенко. Кинетика коррозии, изменение структуры и механических свойств циркониевого сплава Zr1Nb при нагреве в парах воды в области температур 660-1200°C // *Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спеціальний випуск №4 «Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів»*, Львів, 2004, с. 224–229.

5. И.М. Неклюдов, В.М. Ажажа, В.Н. Воеводин и др. Исследование микроструктуры твэльных труб из кальциетермического сплава Zr1Nb (КТЦ-110) // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»* (82). 2002, №6, с. 106–111.

6. Т.П. Черняева, А.И. Стукалов, В.М. Грицина. *Кислород в цирконии*. Обзор. Харьков, ННЦ ХФТИ, 1999, 112 с.

7. А.С. Займовский, А.В. Никулина, Н.Г. Решетников. *Циркониевые сплавы в ядерной энергетике*. М.: «Энергоатомиздат», 1994, 232 с.

8. В. Врtilкова, Л. Молин, К. Клоч и др. Кинетика окисления оболочки из сплава Zr-1%Nb в атмосфере водяного пара в диапазоне температур 600-1200°C // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Атомное материаловедение»*. 1988, в. 2 (27), с. 84–88.

9. *Правила ядерной безопасности реакторных установок атомных электростанций*. ПБЯ РУ АС-89.

## **ВПЛИВ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВІДПАЛУ В ВОДЯНОМУ ПАРІ НА СТРУКТУРУ ОБОЛОНОК ТВЕЛІВ ІЗ СПЛАВУ ЦИРКОНІЯ З 1% Nb**

*Н.І. Іщенко, І.А. Петельгузов, О.О. Слабоспицька, Р.Л. Василенко*

Наведені результати металографічних та електронно-мікроскопічних досліджень структури труб із сплаву Zr+1%Nb (мас.) на основі кальцієтермічного цирконію після відпалу у водяному парі в інтервалі температур 600...1200°C протягом 60 и 120 с. Визначено товщину оксидних шарів, отримано розподілення мікротвердості по товщині труб, вивчено залежність розміру та виду зерен від температури та часу витримки. Відзначено підвищення температури фазового переходу  $(\alpha+\beta)\rightarrow\beta$  для сплаву Zr1Nb с підвищеним вмістом кисню (до 0,13...0,16% мас.) у порівнянні з температурою переходу для штатного сплаву E110. Отримані дані представляють інтерес для дослідження поведінки матеріалів оболонок твेलів в зоні температур можливих аварійних перегрівів у атомних реакторах типу ВВЕР-1000.

## **HIGH-TEMPERATURE STEAM ANNEALING INFLUENCE ON ZR-1%NB FUEL CLADDING STRUCTURE**

*N.I. Ishchenko, I.A. Petelguzov, H.A. Slabospitskaya, R.L. Vasilenko*

The work presents results of optic and electron-microscopy study of structure of Zr+1%Nb (mas.) tubes on the base of calcium-thermal zirconium after steam annealing in the interval of temperatures 600...1200°C during 60 and 120 s. The oxide layer thicknesses were measured; microhardness distribution across the thickness of cladding tubes was obtained; dependencies of grain size and type from annealing temperature and time were explored. Increasing of temperature of phase transformation  $(\alpha+\beta)\rightarrow\beta$  for Zr1Nb alloy with higher content of the oxygen (about 0,13...0,16% mas.) in contrast with the temperature of transition for the staff alloy E110. The data obtained may be useful for the research of fuel cladding behavior in the temperature range of possible accidental overheatings in atomic reactors WWER-1000 type.