

УДК 669.296:621.039.546.3

**РЕЗУЛЬТАТЫ РЕАКТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ И ПОСЛЕРЕАКТОРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ ДИСПЕРСИОННЫХ ТВЭЛОВ С ОБОЛОЧКАМИ ИЗ
СПЛАВОВ ТИПА Э110М**

Г.В. Кулаков, Ю.В. Коновалов, А.М. Савченко, М.М. Перегуд, С.А. Ершов
АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт
неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» (АО «ВНИИНМ»),
Москва
GeVKulakov@bochvar.ru, YuVKononov@bochvar.ru

В.Ю. Шишин, А.А. Шельдяков
АО «Государственный научный центр - Научно-исследовательский институт
атомных реакторов», г. Дмитровград, Ульяновская область

Рассмотрены результаты реакторных испытаний и послереакторных исследований дисперсионных твэлов с оболочками из сплавов типа Э110М с повышенным содержанием железа до 0,15 масс. % и кислорода до 0,13 масс. %, облученных в облучательном устройстве «Гирлянда» реактора МИР до накопления осколков деления 0,7 г/см³. Облученные модифицированные сплавы превосходят сплав Э110 по прочности при рабочих температурах примерно в 1,5 раза. Модифицированные сплавы заметно превосходят сплав Э110 по коррозионной стойкости под облучением в аммиачном водно-химическом режиме.

Ключевые слова: циркониевый сплав, дисперсионный твэл, облучение, железо, кислород, прочность, коррозионная стойкость.

**RESULTS OF REACTOR TESTS AND POST-REACTOR INVESTIGATIONS OF
DISPERSION FUEL RODS WITH CLADDINGS MADE OF E110M TYPE ALLOYS**

G.V. Kulakov, Y.V. Kononov, A.M. Savchenko, M.M. Peregud, S.A. Ershov
JSC «A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials», Moscow

V.Y. Shishin, A.A. Sheldyakov
SSC «State Scientific Center of Russian Federation - Research Institute of Atomic
Reactors»,
Dimitrovgrad, Ulyanovskaya oblast

The article considers the results of reactor tests and post-reactor investigations of dispersion fuel elements with cladding made of E110M alloys with an increased iron content of up to 0,15 wt. % and oxygen content of up to 0,13 wt. %, irradiated

in the «Garland» irradiation device of the MIR reactor until fission fragments accumulated to 0,7 g/cm³. The irradiated modified alloys surpass the E110 alloy in strength at operating temperatures by approximately 1,5 times. The modified alloys significantly surpass the E110 alloy in corrosion resistance under irradiation in the ammonia water-chemistry mode.

Keywords: zirconium alloy, dispersion fuel element, irradiation, iron, oxygen, strength, corrosion resistance.

Введение

Циркониевый сплав Э110 широко применяется в качестве оболочечного материала элементов активных зон транспортных реакторов. Успешно завершилась эксплуатация в реакторах атомных ледоколов десяти комплектов активных зон 14-10-3, тринадцати комплектов активных зон 14-10-3М, четырех комплектов активных зон 14-10-3МП.

Однако работоспособность твэлов с оболочками из циркониевого сплава Э110 в активных зонах транспортных реакторов с повышенными ресурсными характеристиками ограничена в связи с язвенной коррозией, поражающей оболочки из этого сплава под облучением. Поэтому актуальным является создание оболочек твэлов из модифицированных циркониевых сплавов, обладающих улучшенными характеристиками по сравнению со штатными оболочками.

Основываясь на ранее выполненных исследованиях, выявивших особую роль кислорода и железа в повышении деформационной стабильности оболочек под облучением и сопротивлении язвенной коррозии, в состав сплава Э110 были введены эти элементы [1-5] (см. табл. 1).

Таблица 1

Химический состав труб

Сплав	Химический состав % масс. / % ат.		
	Nb	Fe	O
Э110	1,0 / 0,981	0,01 / 0,016	0,03 / 0,171
Э110М1	1,0 / 0,975	0,12 / 0,195	0,13 / 0,736
Э110М2	1,0 / 0,977	0,07 / 0,114	0,11 / 0,624
Э110М3	1,0 / 0,976	0,15 / 0,244	0,10 / 0,567

Составы труб даны как в массовых, так и в атомных процентах, чтобы можно было нагляднее представить влияние легирования на свойства сплава. Так, например, содержание железа в атомных процентах больше в 1,5 раза, чем в массовых, а кислорода в 5,5 раз. Поэтому понятно, что растворенный в решетке циркония кислород будет оказывать большее влияние на свойства сплава, чем железо. Особенно на механические свойства.

В АО «ВНИИНМ» были изготовлены укороченные (длина активной части 200 мм) гладкостержневые дисперсионные твэлы с оболочками из сплава Э110 и опытных сплавов, топливной композицией «диоксид урана + силумин» и вытеснителем из сплава Э110.

Условия реакторных испытаний

Для получения экспериментальных данных по радиационной стойкости оболочек из модифицированных сплавов в АО «ГНЦ НИИАР» было проведено облучение опытных твэлов, а также последующие послереакторные материаловедческие исследования.

Облучение происходило в петлевых каналах реактора МИР в составе облучательного устройства «Гирлянда». ТВС (блок 4) содержала 21 твэл.

Характерный / максимальный тепловой поток – 1,0/1,25 МВт/м² (290/360 Вт/см).

Максимальное накопление осколков деления, г/см³ (МВтсут/кг U):

– исключая торцевую зону шириной 1 см – 0,56 (86);

– в торцевой зоне шириной 1 см – 0,7 (108).

Максимальный флюенс быстрых (E > 0,1 МэВ) нейтронов – 6,0·10²⁵ м⁻².

Водно-химический режим – аммиачный.

Распределение расчетных значений максимальных температур оболочек по этапам облучения приведено в табл. 2. На первых четырех этапах (общей длительностью 309 сут) наблюдался режим теплоотвода с поверхностным кипением.

Таблица 2

Расчетные значения максимальных температур оболочек по этапам облучения

№ этапа	Время работы на мощности, сут	Максимальная температура оболочки, °С
1	69	337
2	21	341
3	61	330
4	158	331
5	27	312
6	33	320
7	23	320
8	178	317
9	181	319
10	70	300
11	137	310
ВСЕГО	958 = 23000 ч	

Параметры теплоносителя в период испытаний поддерживались в следующих диапазонах (см. табл. 3).

Таблица 3

Параметры теплоносителя

№ этапа	Петлевой канал	Время работы на мощности, сут	Давление теплоносителя на выходе из ПК, МПа	Температура теплоносителя, °С		Расход теплоносителя, через ПК, т/ч
				на входе в ПК	на выходе из ПК	
1-4	ПК 2-6, ПК-2-8, ПК 2-10	369	13,0-15,0	275-285	295-305	12,5-13,0
5-11	ПК 3-13	589	15,5-16,2	250-270	270-290	13,0-13,6

Визуальный осмотр твэлов

Визуальный осмотр и фотографирование твэлов выполнялись через оптическую систему защитной камеры. Результаты визуального осмотра твэлов представлены в табл. 4.

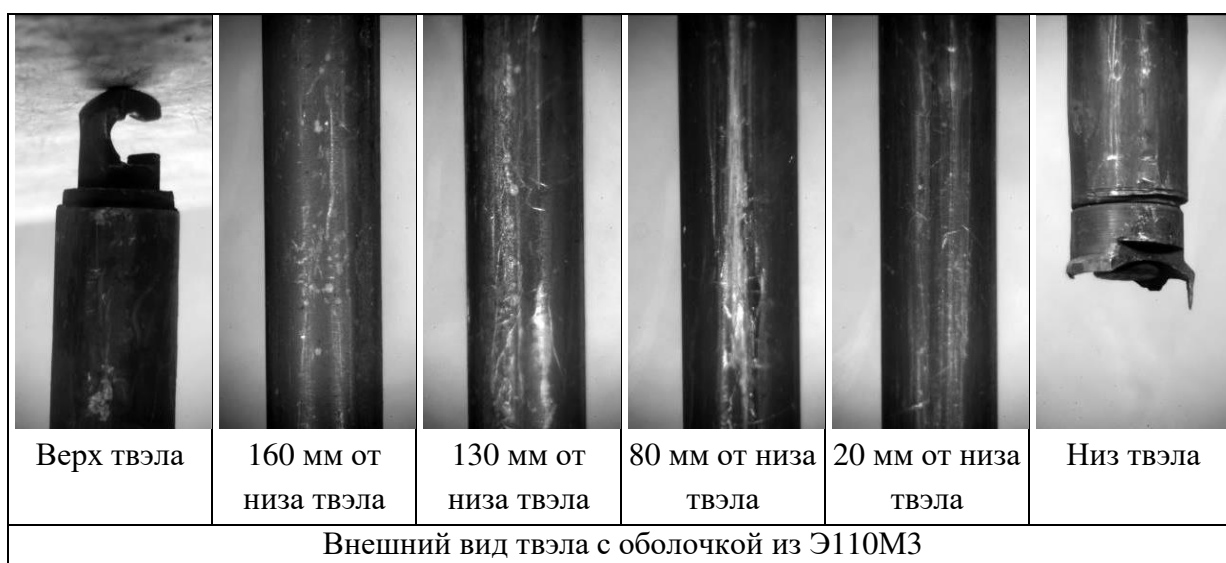
В ходе визуального осмотра твэлов не выявлено нарушений их целостности, искривлений, вздутий или вмятин. Сварные соединения находятся в удовлетворительном состоянии.

Поверхность твэлов с оболочками из сплава Э110 и его модификаций матовая, темно-серого цвета; однозначно идентифицировать язвенную коррозию удалось только на твэле с оболочкой из Э110 на участке ~90-110 от низа твэла, так как в этом месте визуально наблюдается повреждение внешней поверхности оболочки, во всех остальных случаях поверхность твэлов гладкая. Также на поверхности твэлов наблюдаются пятна белого цвета в виде мелких точек и линий, которые, возможно, являются начальной стадией нодулярной коррозии. Наибольшее количество таких пятен наблюдается на твэле с оболочкой из Э110, наименьшее – на твэле с оболочкой из Э110М2, какой-либо четкой зависимости в распределении пятен по высоте твэлов обнаружить не удалось.

Таблица 4

Внешний вид твэлов

					
Верх твэла	170 мм от низа твэла	140 мм от низа твэла	90 мм от низа твэла	20 мм от низа твэла	Низ твэла
Внешний вид твэла с оболочкой из Э110					
					
Верх твэла	200 мм от низа твэла	170 мм от низа твэла	110 мм от низа твэла	60 мм от низа твэла	Низ твэла
Внешний вид твэла с оболочкой из Э110М1					
					
Верх твэла	180 мм от низа твэла	150 мм от низа твэла	80 мм от низа твэла	20 мм от низа твэла	Низ твэла
Внешний вид твэла с оболочкой из Э110М2					



Внешний диаметр твэлов

Диаметр облученных твэлов оценивался по результатам профилометрии и по измерениям с помощью устройства с применением стандартного микрометра.

Профилометрия твэлов выполнялась с шагом 1 мм в четырех азимутальных ориентациях. Погрешность измерений составляла ± 10 мкм. Результаты измерений приведены на рис. 1, на котором также приведены паспортные значения диаметра необлученных твэлов. Нулевая координата соответствует нижнему торцу твэла. Пунктирными линиями показаны границы допуска на диаметр оболочки твэла по чертежу.

В ходе облучения диаметр твэлов практически не изменился. При этом результаты измерений имеют следующие особенности: диаметр твэла с оболочкой из Э110 в нижней части уменьшился на 15-20 мкм; профилограмма твэла с оболочкой из Э110М3 имеет волнообразный характер.

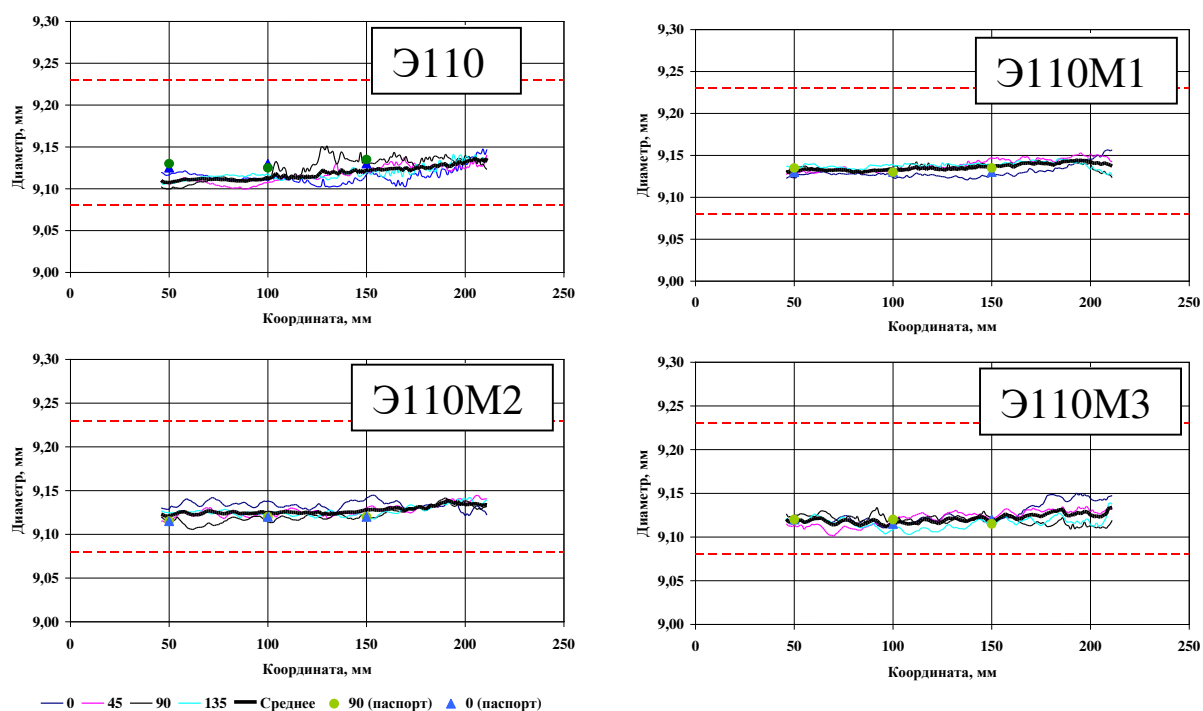


Рис. 1. Профилометрия твэлов

Для измерения диаметра твэлов микрометром применялась методика выполнения измерений геометрических размеров облученных изделий и образцов в защитных камерах. Диаметр твэлов был измерен в трех сечениях (50 мм, 100 мм и 150 мм от низа твэла) в двух взаимно перпендикулярных плоскостях гладким микрометром, пределы допускаемой погрешности измерения $\pm 0,005$ мм.

Средние результаты измерений представлены в табл. 5.

В большинстве измеренных сечений диаметр твэлов либо не изменился (в пределах погрешности), либо наблюдается его незначительное увеличение, максимум до 0,2%, каких-либо зависимостей в изменении диаметра по высоте твэлов не наблюдается.

Таблица 5

Результаты измерения диаметра твэлов

Материал оболочки	Диаметр твэла по сечениям, мм								
	50 мм от низа твэла			100 мм от низа твэла			150 мм от низа твэла		
	исх.	облуч.	Δ , %	исх.	облуч.	Δ , %	исх.	облуч.	Δ , %
Э110	9,128	9,140	0,1	9,128	9,130	0,0	9,133	9,125	-0,1
Э110М1	9,133	9,133	0,0	9,130	9,140	0,1	9,133	9,140	0,1
Э110М2	9,115	9,128	0,1	9,120	9,130	0,1	9,120	9,125	0,1
Э110М3	9,120	9,135	0,2	9,118	9,130	0,1	9,118	9,130	0,1

Следует отметить, что так как твэлы конструктивно были выполнены с компенсирующим устройством (вытеснителем), то распухание шло вовнутрь,

напряжения на оболочке были минимальные, и изменение наружного диаметра и не должно было происходить. Также как не должно было меняться изначальное тангенциальное расположение гидридов (см. ниже).

Распределение толщины оксидной пленки на наружной поверхности оболочек твэлов

Исследование распределения толщины оксидной пленки (ТОП) на наружной поверхности оболочек твэлов проводилось на установке Fisherscop MMS с помощью накладного вихретокового датчика. Измерения выполнялись с шагом 2 мм в четырех азимутальных ориентациях. Из-за особенностей конструкции установки измерения твэлов такой длины возможны только на участке 115-155 мм от низа твэла. Полученные результаты приведены на рис. 2.

Результаты измерения ТОП указывают на то, что на поверхности оболочек твэлов присутствует неравномерная по периметру оксидная пленка. На некоторых ориентациях оксидная пленка неравномерна также по длине. Наиболее неравномерное распределение ТОП как по периметру, так и по длине наблюдается на оболочке из Э110, а наиболее равномерное – на оболочке из Э110М1. На оболочке из Э110М3 в одной ориентации ТОП больше, чем в трех остальных. На оболочках из Э110 и Э110М2 на координате ~150 мм от низа имеется четко выраженное локальное увеличение ТОП в одной из ориентаций.

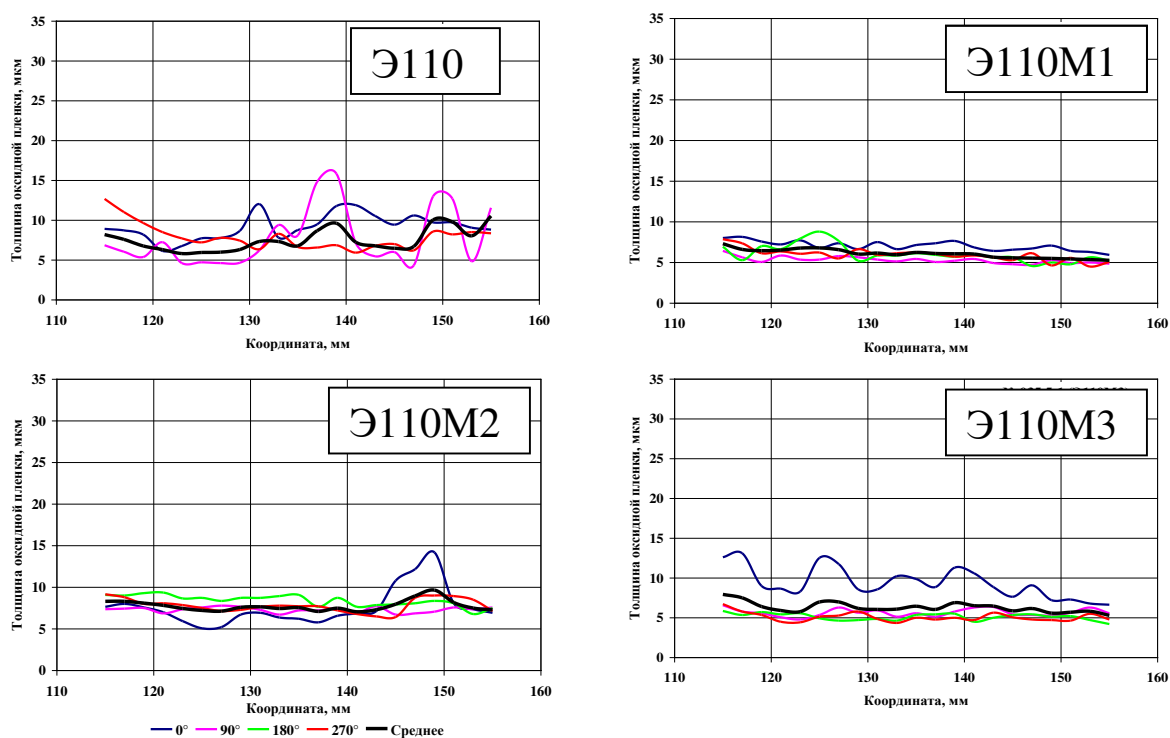


Рис. 2. Распределение толщины оксидной пленки по высоте твэла

Металлографические исследования твэлов-свидетелей

Были проведены металлографические исследования структуры твэлов-свидетелей в оболочках из этих же сплавов. Образцы для металлографического анализа твэлов-свидетелей были вырезаны на расстоянии 100 мм от низа.

На поперечных сечениях наблюдается хороший металлургический контакт между оболочкой и топливным сердечником. Толщина оксидной пленки на внешней поверхности твэлов меньше 1 мкм. Толщина диффузионного слоя между топливным сердечником и оболочкой не превышает ~4 мкм (см. рис. 3).

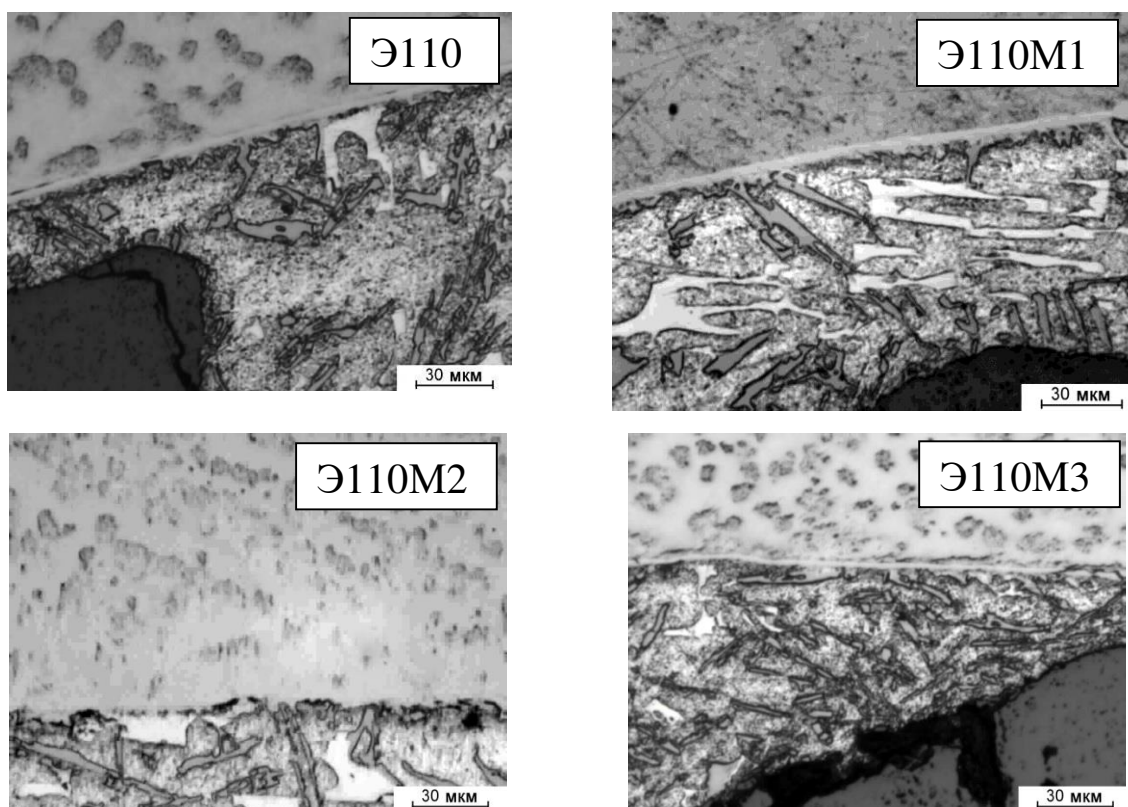


Рис. 3. Микроструктура слоя взаимодействия между матрицей и оболочкой для твэлов-свидетелей

Для выявления гидридных выделений в оболочке в исходном состоянии была проведена операция травления. Гидрирование оболочек исследованных твэлов незначительно. В оболочках твэлов из Э110, Э110М2 и Э110М3 наблюдаются только точечные гидриды. В оболочке твэла из Э110М1 наблюдаются как точечные, так и отдельные пластинчатые гидриды, которые имеют хаотическую ориентацию (рис. 4).

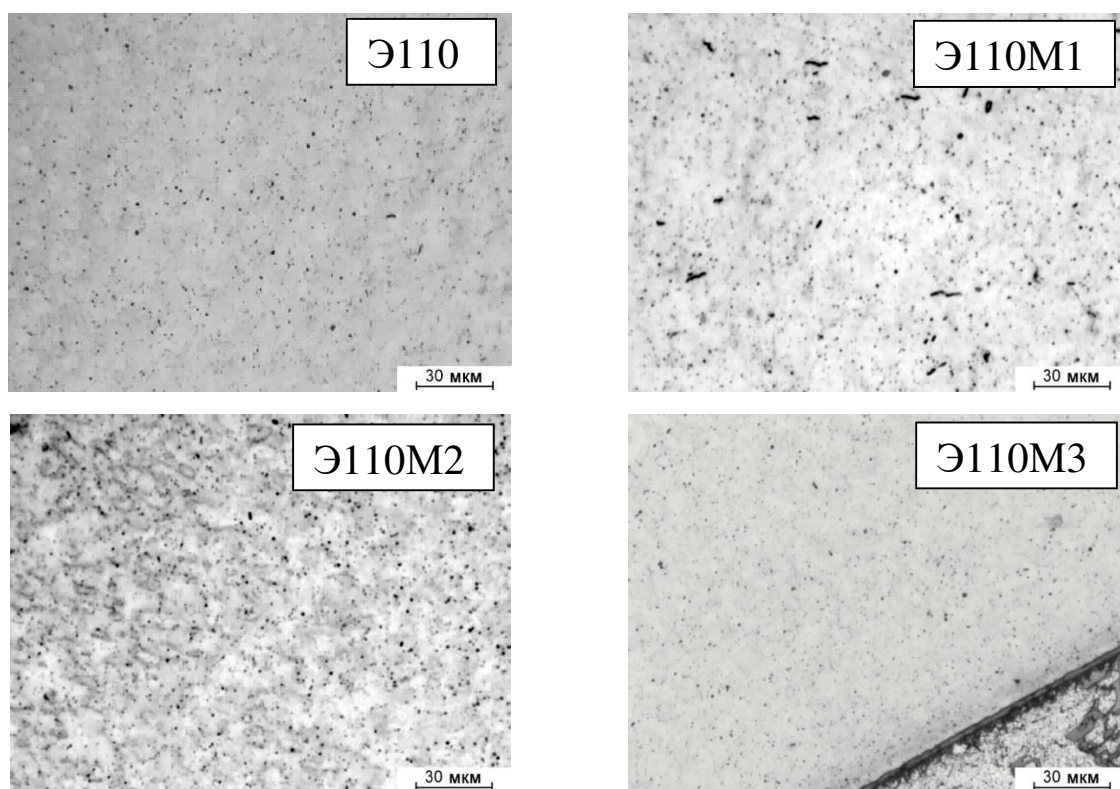


Рис. 4. Гидриды в оболочках твэлов-свидетелей

Металлографические исследования облученных твэлов

Металлографические исследования облученных твэлов были проведены на образцах из участков твэлов 50 мм, 100 мм и 150 мм от низа. Состояние оболочки в сечениях твэлов в целом удовлетворительное; каких-либо дефектов, свидетельствующих о нарушении целостности изделий, не обнаружено. В твэлах между топливным сердечником и оболочкой сохранился плотный контакт, отслоений оболочки от сердечника на макроснимках не просматривается. Микроструктура образцов показывает, что на внешней поверхности твэлов наблюдается равномерная оксидная пленка, которая имеет хороший контакт с оболочкой. Толщина пленки на оболочках небольшая; лишь в одном из сечений твэла с оболочкой из Э110 она составляет 10 мкм, на остальных твэлах – меньше (см. табл. 6).

Таблица 6

Максимальная толщина коррозионных повреждений оболочек твэлов

Материал оболочки	Расстояние от нижнего торца, мм	Максимальная толщина равномерной оксидной пленки, мкм	Максимальная толщина язв, мкм
Э110	50	10	Не обнаружено
	100	5	57
	150	7	23
Э110М1	50	7	Не обнаружено
	100	6	Не обнаружено
	150	5	15
Э110М2	50	8	Не обнаружено
	100	6	Не обнаружено
	150	9	Не обнаружено
Э110М3	50	7	Не обнаружено
	100	8	Не обнаружено
	150	6	Не обнаружено

Кроме того, на твэле с оболочкой из Э110 в сечениях 100 мм и 150 мм от низа наблюдаются отдельные нодули с максимальной толщиной 57 мкм и 23 мкм соответственно (рис. 5, табл. 5). Также небольшой нодуль толщиной 15 мкм обнаружен в сечении 150 мм от низа твэла с оболочкой из Э110М1 (рис. 5, табл. 5).

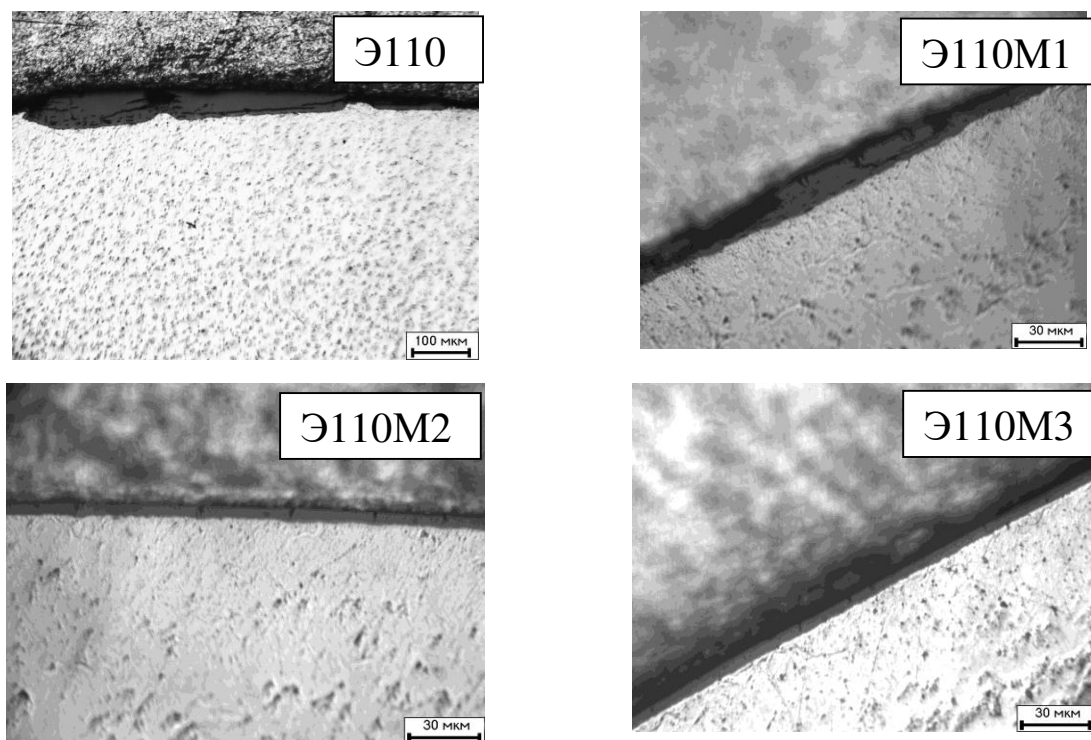


Рис. 5. Микроструктура внешней поверхности облученных твэлов

В оболочках из всех сплавов наблюдаются как пластинчатые, так и точечные гидриды. Пластинчатые гидриды имеют преимущественно тангенциальную ориентацию (что свидетельствует об отсутствии растягивающих напряжений в оболочках.), их длина не превышает 65 мкм, при этом гидриды достаточно равномерно распределены по периметру и толщине оболочек (рис. 6).

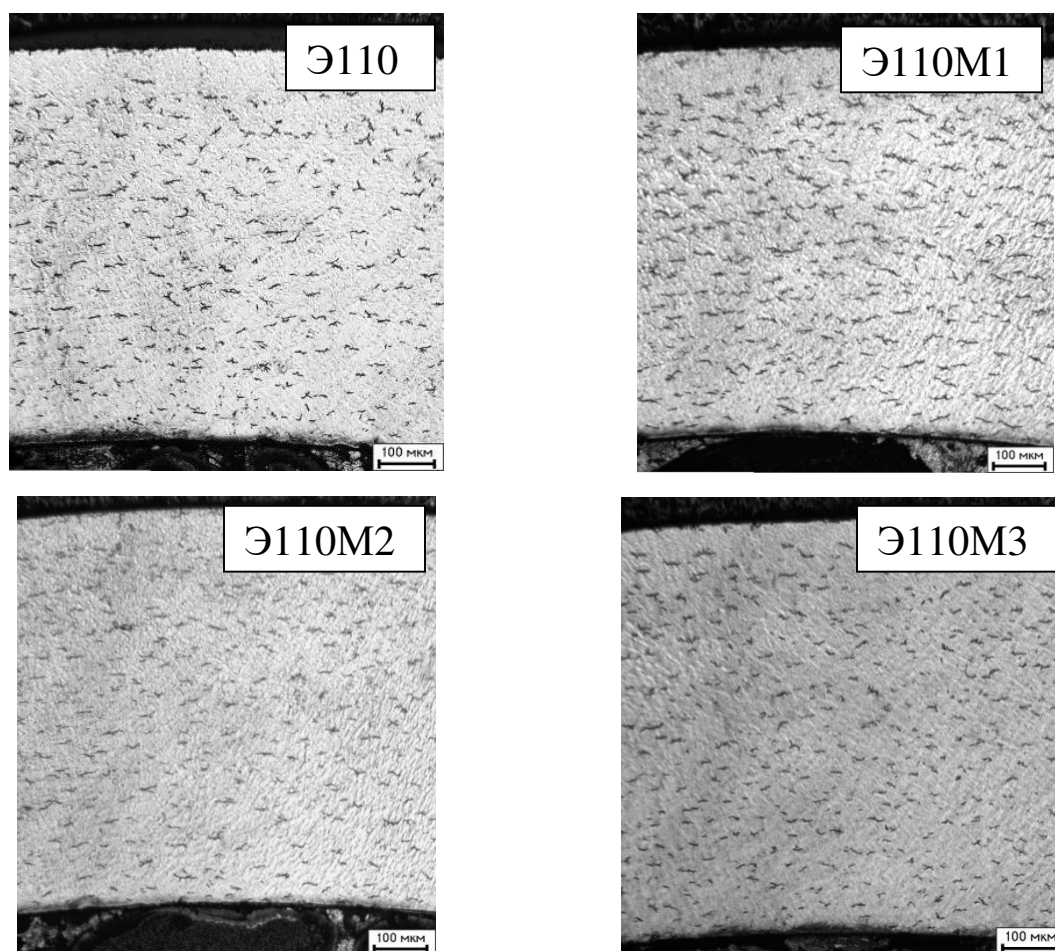


Рис. 6. Гидриды в оболочках облученных твэлов

Содержание водорода в оболочках твэлов

На отобранных на исследования облученных твэлах на участке 90-100 мм от низа проведено измерение содержания водорода. Топливо из образцов твэлов удалялось попеременным вытравливанием в водных растворах NaOH и HNO₃. Оксид с оболочек не удалялся. Для определения содержания водорода применяли метод восстановительного плавления на газоанализаторе ELTRA OH 900. Погрешность измерения составляет 10%.

Результаты измерений представлены в табл. 7. Содержание водорода в оболочках одинаковое в пределах погрешности измерения и не превышает $0,0065 \pm 0,0007$ % масс.

Таблица 7

Содержание водорода в оболочках твэлов

Материал оболочки	Содержание водорода, % масс.
Э110	0,0060
Э110М1	0,0060
Э110М2	0,0065
Э110М3	0,0065

Кратковременные механические свойства оболочек твэлов после облучения

Для оценки изменений механических свойств материала оболочек твэлов под действием реакторного облучения были проведены кратковременные механические испытания на растяжение кольцевых образцов на полукруглых опорах. Образцы для испытаний вырезались на участке 110-150 мм от низа твэлов.

После подготовки образцов высота колец не превышала 3 мм, толщина стенки колец принималась равной 0,7 мм. Испытания проводились при температурах 20 °С и 300 °С без вакуума. Скорость движения активного захвата составила ~1 мм/мин, диаметр опор 4,0 мм. Рабочую длину рассчитывали в соответствии со стандартом АО «ГНЦ НИИАР» для циркониевых сплавов по формуле

$$l = \frac{\pi}{2}(D - 0,85d_0),$$

где D – средний диаметр кольца, мм; d_0 – диаметр опор, мм.

Результаты испытаний представлены в табл. 8.

Таблица 8

Результаты механических испытаний кольцевых образцов облученных твэлов

Материал оболочки	Т, °С	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ_p , %	δ , %
Э110	20	380	471	3,6	12,5
	300	240	280	4,0	17,3
Э110М1	20	526	580	2,7	8,7
	300	359	415	3,5	12,6
Э110М2	20	537	612	3,4	7,5
	300	361	400	2,8	13,7
Э110М3	20	570	643	2,9	7,2
	300	314	366	3,3	18,4

Как показали исследования, в результате легирования, как и ожидалось, увеличивается прочность и незначительно снижается пластичность. Причем влияние

кислорода на эти свойства значительно сильнее, чем железа. Это объясняется его большим содержанием в атомных процентах, и его воздействием на кристаллическую решетку циркония как атома внедрения.

Прочность модифицированных сплавов заметно выше, чем прочность сплава Э110. Особенно наглядно повышение прочностных свойств при 300 °С при увеличении содержания кислорода и прочностных свойств при 20 °С при увеличении содержания железа. Зависимость прочностных свойств при 300 °С имеет максимум при содержании железа ~0,10% (рис. 7). Однако здесь следует учитывать различное содержание кислорода в сплавах, что, возможно, вызвало этот видимый эффект.

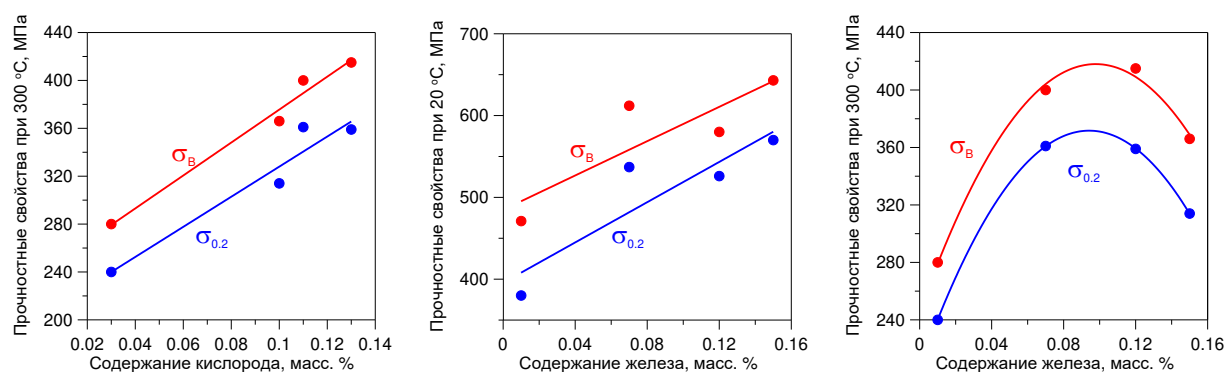


Рис. 7. Зависимость прочностных свойств оболочек облученных твэлов от содержания кислорода и железа

Выводы

В АО «ВНИИНМ» были изготовлены укороченные твэлы. В качестве оболочек твэлов использовались различные модификации сплава Э110 типа Э110М с содержанием железа 0,07-0,15 масс. % и кислорода 0,10-0,13 масс. %.

Твэлы облучались в облучательном устройстве «Гирлянда» реактора МИР до накопления осколков деления 0,7 г/см³.

Облученные модифицированные сплавы превосходят сплав Э110 по прочности при рабочих температурах примерно в 1,5 раза.

Модифицированные сплавы заметно превосходят сплав Э110 по коррозионной стойкости под облучением в аммиачном водно-химическом режиме.

Список литературы

1. Коновалов И.И., Солонин М.И., Никулина А.В. Развитие материалов для активных зон ядерных реакторов. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2006, Вып. 2 (67), С. 16-23.
2. Маркелов В.А., Новиков В.В., Никулина А.В., Шишов В.Н. и др. Состояние разработки и освоение циркониевых сплавов для твэлов и ТВС активных зон ядерных водоохлаждаемых реакторов в обеспечение перспективных топливных циклов и конкурентоспособности на

мировом рынке. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2006, Вып. 2(67), С. 63-72.

3. Займовский А.С., Никулина А.В., Решетников Н.Г. Циркониевые сплавы в ядерной энергетике. М. Энергоатомиздат, 1994, 232 с.

4. Балашиов А.А., Маркелов В.А., Шишов В.Н., Саблин М.Н. Влияние добавок кислорода и железа на прочность, сопротивление ползучести и коррозионную стойкость сплава Э110. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2008, Вып. 1(70), С. 13-20.

5. Никулина А.В., Маркелов В.А., Новиков В.В., Перегуд М.М., Коньков В.Ф., Саблин М.Н., Милешкина О.Ю. Циркониевый сплав Э110М для оболочек твэлов реакторов ВВЭР-1000 и PWR. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2018. Вып. 4(95), С. 22-29.