

## Раздел второй

# МАТЕРИАЛЫ РЕАКТОРОВ НА ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНАХ

УДК 621.039.543

## РАДИАЦИОННЫЕ ПОВРЕЖДЕНИЯ СПЛАВА Э635 В ЭЛЕМЕНТАХ КОНСТРУКЦИЙ ТВС ВВЭР-1000

*Г.П. Кобылянский, А.Е. Новоселов, А.В. Обухов, З.Е. Островский*  
*ФГУП ГНЦ РФ НИИАР, Россия;*  
*В.Н. Шишов, А.В. Никулина, В.А. Маркелов*  
*ФГУП ВНИИНМ, Россия*

Исследовано изменение структуры элементов конструкции ТВС ВВЭР-1000 (оболочки твэлов, направляющие каналы, центральная труба, уголки жесткого каркаса), влияние механических напряжений на процессы зарождения и формирования радиационно-индуцированных мелкодисперсных частиц при реакторном облучении.

### ВВЕДЕНИЕ

Поведение изделий из циркониевых сплавов в атомных реакторах во многом обусловлено процессами, происходящими в материалах при воздействии на них облучения, в связи с этим большой интерес представляют результаты электронно-микроскопического исследования структуры этих материалов, облученных в виде различных изделий ТВС в реакторе ВВЭР-1000 или в виде образцов в реакторе БОР-60. Радиационные испытания образцов в реакторе БОР-60 позволяют ускоренно (за приемлемое для экспериментаторов время) моделировать процессы в испытываемых материалах, происходящие под действием облучения в коммерческих энергетических реакторах, а последующие материаловедческие исследования этих образцов – оценить как состояние материала после определенных этапов облучения, так и основные тенденции его эволюции. Сопоставление результатов исследований одного и того же материала (в данном случае сплава Э635) после эксплуатации в коммерческом реакторе и после испытаний в реакторе БОР-60 дает дополни-

тельную возможность изучения фундаментальных аспектов его радиационной повреждаемости и поведения в зависимости от факторов влияния. Сплав Э635, ранее испытывавшийся в исследовательских реакторах в виде образцов и экспериментальных изделий, а в энергетических водоохлаждаемых реакторах – в качестве опытных изделий [1,2], в настоящее время успешно используется в качестве материала конструктивных элементов: направляющих каналов (НК), центральной трубы (ЦТ), уголков жесткого каркаса (уголки) штатных ТВС ВВЭР-1000 [3].

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследований были выбраны вырезанные из различных участков ТВС ВВЭР-1000 фрагменты конструктивных элементов (оболочка твэла, НК, ЦТ, уголок) из сплава Э635, а также модельные образцы в виде пластин и отрезков труб из этого сплава, испытанные до различных повреждающих доз в реакторе БОР-60 (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика объектов исследований

Объект исследований	Место облучения	Длительность облучения	Параметры облучения	Координата исследуемого участка, мм (от низа)
Оболочки	УТВС, 1-й блок Бал. АЭС	3 года (878,6 эф. сут)	$V=39$ (МВт·сут)/кгU; $T_{вх}=285$ °C; $T_{вых}=315$ °C	80, 1890, 3260, 3690 (газосборник)
Направляющие каналы и центральная труба				100, 1900...2200, 3275
Направляющие каналы	ТВСА, 1-й блок Кал. АЭС	4 года (1082 эф. сут)	$V=44$ (МВт·сут)/кгU; $T_{вх}=285$ °C; $T_{вых}=315$ °C; $F=2,2 \cdot 10^{26}$ М <sup>-2</sup>	1565
Уголки жесткого каркаса				1565
Образцы оболочек	Реактор БОР-60	До 43720 ч	$T_{обл}=315...345$ °C, $F \leq 13,5 \cdot 10^{26}$ М <sup>-2</sup>	-
Плоские образцы*		До 6300 ч	$T_{обл} \sim 320$ °C, $F=3,8 \cdot 10^{26}$ М <sup>-2</sup>	-

\*Характеристики радиационной стойкости этих образцов опубликованы в работе [4].

Измерение длины плоских образцов осуществляли на специальной измерительной установке кон-

тактным способом с помощью двух преобразователей линейных перемещений (щупов), регистрирую-

щих на ЭВМ координаты противоположных торцевых поверхностей образцов. Длину отрезков труб определяли на устройстве, содержащем индикатор часового типа с ценой делений 0,002 мм. Деформацию радиационного роста (ДРР) определяли путем сопоставления с калибром координат профилей сканирования торцевых поверхностей одних и тех же пластинчатых образцов и показаний индикатора часового типа для трубчатых образцов соответственно до и после облучения. Погрешность определения ДРР не превышала  $\pm 0,01\%$ .

Образцы для трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) в виде дисков диаметром 3 мм утоняли струйным методом в установке TENUPOL-3. Используемый электролит – 5% раствор хлорной кислоты в метаноле, рабочее напряжение 38 В, ток 130...150 мА, температура электролита минус 50 °С. Готовые объекты исследовали на электронном микроскопе JEM-2000FXII при ускоряющем напряжении 120 кВ. Методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) проводили исследования микроструктуры и фазового состава. Для определения элементного состава матрицы и выделений вторых фаз использовали метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) с применением спектрометра LINK. Полученные спектры обрабатывали по программе RTS-2/FLS микроанализатора AN-10000. Элементный анализ выделений вторых фаз проводили с помощью исследований экстракционных угольных реплик.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ РАДИАЦИОННОЕ ФОРМОИЗМЕНЕНИЕ

Конструктивные элементы из сплава Э635 ТВС ВВЭР-1000 имеют высокое сопротивление радиационному росту. Так, в результате эксплуатации в течение 4-х лет (максимальный флюенс нейтронов составил  $2,2 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$  (здесь и далее  $E > 0,1 \text{ МэВ}$ ))

длина уголков жесткого каркаса увеличилась примерно на 0,1%. Удлинение же НК, которые находились под действием осевой сжимающей нагрузки, в среднем составило 0,02%.

При облучении в реакторе БОР-60 деформация модельных образцов в осевом направлении изменялась в зависимости от флюенса нейтронов в соответствии с рис. 1.

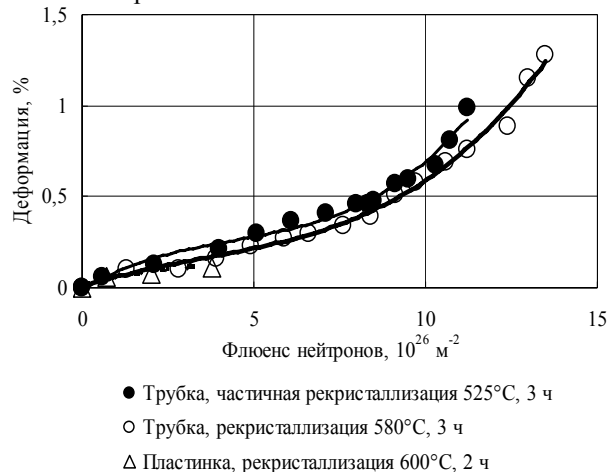


Рис. 1. Зависимость деформации радиационного роста модельных образцов сплава Э635 от флюенса нейтронов при температуре  $\sim 320^\circ \text{C}$

Можно отметить, что независимо от режима термообработки образцы удлиняются слабо, вплоть до весьма высоких значений флюенсов нейтронов. Наблюдается хорошее соответствие значений деформации радиационного роста при сопоставимых дозах облучения элементов ТВС ВВЭР-1000 и модельных образцов, облученных в реакторе БОР-60. Слабо выявляемая стадия ускоренного роста начинается при флюенсах нейтронов выше  $\sim 7 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$ .

Таблица 2  
Характеристика общей структуры и избыточных фаз исследуемых объектов из сплава Э635

Объект	Условия облучения	Характеристика структуры	Выделения	Средний размер, нм	Концентрация, $10^{19} \text{ м}^{-3}$
Оболочки	ВВЭР-1000, 3 года	100% рекристаллизации, стабильный размер зерен по всей длине	Глобулярные частицы	80...110	1,4...3
			Мелкодисперсные пластины	До 5	1,5
Уголки	ВВЭР-1000, 4 года	50% рекристаллизации	Глобулярные частицы	45	3,1
			Ленты	$\sim 150$ (ширина)	-
			Крупные частицы	До 500...1000	$< 0,1$
ЦТ	ВВЭР-1000, 3 года	Изменение степени рекристаллизации от 25 до 100% сверху вниз	Глобулярные частицы	105...128	2,8...4,4
НК	ВВЭР-1000, 3 года	Изменение степени рекристаллизации от 25 до 100% снизу вверх	Глобулярные частицы	110...140	1,3...3,2
	ВВЭР-1000, 4 года	75% рекристаллизации	Мелкодисперсные пластины	До 5	1200
Плоские образцы	БОР-60, $T_{\text{обл}} \sim 320^\circ \text{C}$ , $F = 3,8 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$	100% рекристаллизации	Глобулярные частицы	85	4,4
			Глобулярные частицы	112	1,3
			Крупные частицы	До 900	$< 0,1$
Образцы оболочек	БОР-60, $T_{\text{обл}} = 315...345^\circ \text{C}$ , $F = 1,1 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-2}$	10...15% рекристаллизации; рекристаллизованные (0,5...2 мкм) и нерекристаллизованные ( $\sim 0,25$ мкм) зерна. Обедненные мелкодисперсными частицами зоны (до 0,2 мкм) у границ зерен	Мелкодисперсные пластины	3	500
			Глобулярные частицы	105	$\sim 0,7...10$
			Вытравленные зоны	86 (50...200)	По границам зерен и блоков
			Тонкие пластинки	14	-

Микроструктура, фазовый и элементный состав ТЭМ-исследования структуры оболочек твэлов, уголков, НК, ЦТ и модельных образцов, облученных в реакторе БОР-60, показали, что эти объекты из сплава Эб35 имеют ряд общих структурных особенностей, связанных с их конечным режимом термообработки и с воздействием облучения на эволюцию выделений избыточных фаз (табл. 2)

Зеренная структура рекристаллизованного материала оболочек твэлов существенно не изменяется по их высоте. Материал уголков, НК и ЦТ рекри-

сталлизован не полностью. Во всех исследованных материалах обнаружены глобулярные выделения размером 80...140 нм. Причем в оболочках твэлов, НК, ЦТ и модельных образцах наблюдается хорошее совпадение их размеров, а в уголках они в 2-3 раза меньше. Концентрация этих выделений тем выше, чем меньше их средний размер. Крупные частицы размером свыше 500 нм встречаются в небольших количествах лишь в уголках, в которых присутствуют и ленточные выделения, а также в плоских образцах (рис. 2).

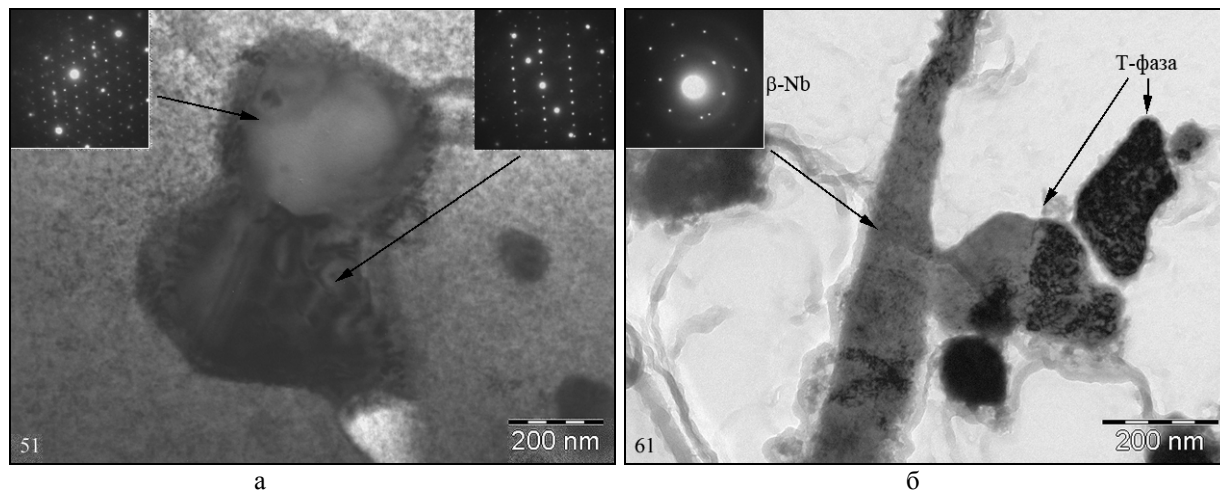


Рис. 2. Выделения T-фазы  $(Zr,Nb)_2Fe$  (а) и ленточной фазы (б) в уголках жесткого каркаса и плоских образцах

С точки зрения распределения выделений модельные образцы, облученные в реакторе БОР-60 до флюенсов нейтронов  $\leq 3,8 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$ , мало отличаются от элементов конструкции ТВС. Различия заключаются лишь в присутствии небольшого количества

крупных округлых или ленточных выделений в структуре некоторых элементов конструкции ТВС и распределении радиационно-индуцированных мелкодисперсных выделений (рис. 3).

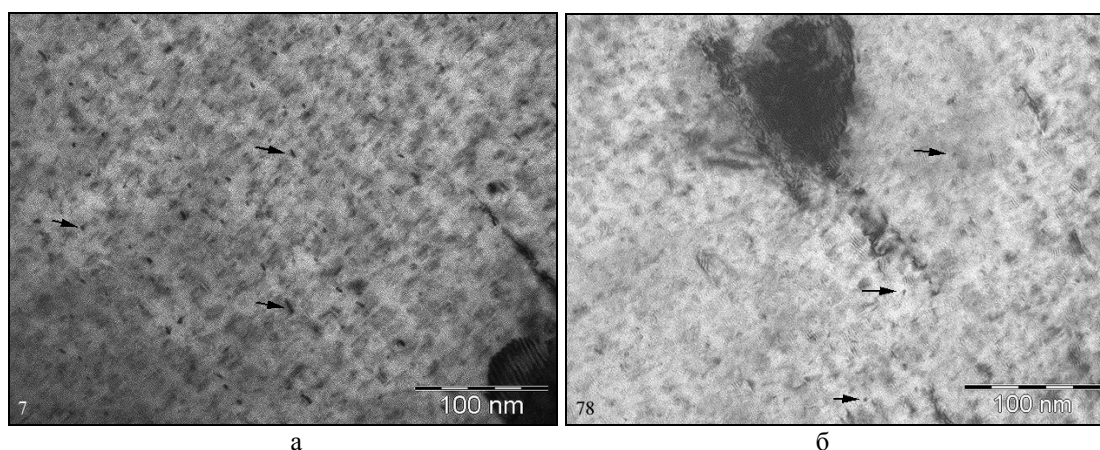


Рис. 3. Мелкодисперсные выделения в оболочке твэла (а) и в плоском образце, облученном в реакторе БОР-60 до флюенса нейтронов  $3,8 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$  (б)

При значительном (примерно на порядок) увеличении флюенса нейтронов наблюдается появление еще одного типа мелкодисперсных частиц (рис. 4,а) и полувытравленных зон по границам зерен и блоков на тонких участках фольги (рис. 5). Замечено также возникновение зернограницных зон шириной до 0,2 мкм, обедненных мелкодисперсными частицами (см. рис. 4,б).

Анализ дифракционных картин и элементного состава глобулярных частиц показал, что до облучения эти частицы представляют собой выделения фазы Лавеса  $Zr(Nb,Fe)_2$  с ГПУ-решёткой и параметрами  $a=0,53 \text{ нм}$  и  $c=0,87 \text{ нм}$ , а в результате облучения произошло перераспределение легирующих элементов между этой фазой и матрицей (табл. 3).

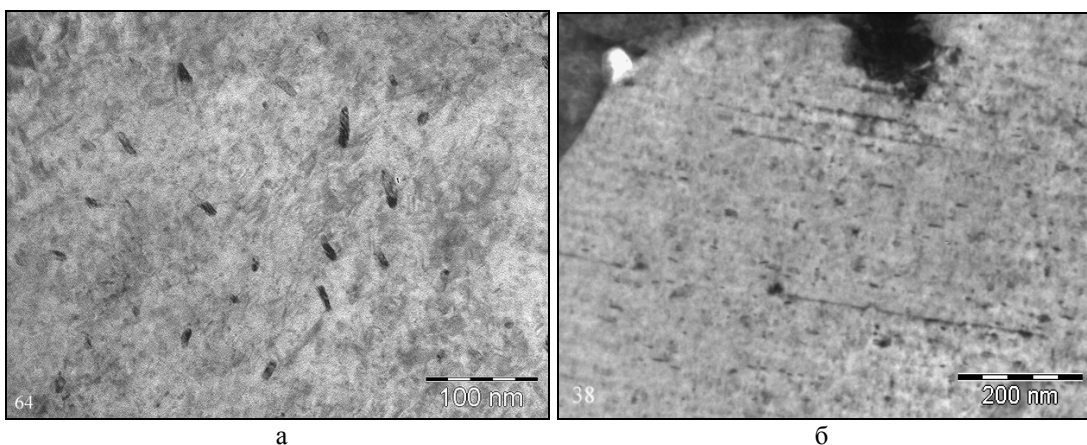


Рис. 4. Второй тип мелкодисперсных выделений (а) и приграничная область с обеднённой зоной мелкодисперсных выделений (б) в облучённом в реакторе БОР-60 до флюенса нейтронов  $1,1 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-2}$  сплаве Э635

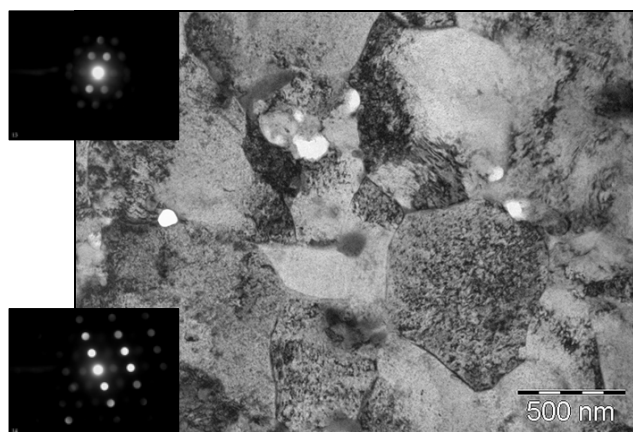


Рис. 5. Полувытравленные зоны на тонких участках фольги и ММД от этих зон (сверху) и матрицы (снизу)

Таблица 3

Элементный состав глобулярных выделений исследуемых объектов

Объект исследования	Условия облучения	Координата участка, мм (от низа)	Атомная доля элемента, %			
			Zr	Nb	Fe	
Оболочки твэлов	ВВЭР-1000, 3 года	Без облучения	-	34	35	31
		80	44,6±1,7	50,7±2	4,8±0,3	
		1890	44,1±1,6	50,4±2	5,2±0,3	
		3260	41,5±1,4	46,5±1,6	11,0±0,4	
		3690 (газосборник)	35,8±1,5	43,9±1,7	21,3±0,5	
Уголки	ВВЭР-1000, 4 года	1565	47,5±1,6	45,6±1,7	1,9±0,3	
ЦТ	ВВЭР-1000, 3 года	100	49,1±1,8	49,6±2	1,4±0,3	
		2200	44,2±1,8	50,2±2	5,5±0,4	
		3940	35,7±1,6	38,9±1,8	25,4±0,6	
НК	ВВЭР-1000, 3 года	100	36,9±1,4	38,8±1,5	24,3±0,5	
		1900	46,7±2	42,8±2	9,4±0,6	
		3275	47,1±1,9	50,5±2,1	2,4±0,3	
	ВВЭР-1000, 4 года	1565	38,1±1,1	47,1±1,4	14,8±0,3	
Плоские образцы	БОР-60; $T_{\text{обл}} \sim 320 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $F=3,8 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$	-	52,7 ±1,5	46,7±1,6	0,6±0,3	
Отрезки труб	БОР-60; $T_{\text{обл}} = 315 \dots 345 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $F=1,1 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-2}$	-	51,3±1,1	47,4±1,2	1,40±0,14	

Интенсивность этого перераспределения зависит от условий облучения. Так, замечено, что в нижней части НК, где температура облучения минимальна, а также в районе газосборника твэлов и верхней части ЦТ, где минимален флюенс нейтронов, глобулярные выделения представляли собой в основном частицы фазы Лавеса с содержанием железа ниже и ниобия выше, чем в исходном состоянии (рис. 6). С ростом флюенса нейтронов и температуры облучения происходила перестройка кристаллической ГПУ-решётки фазы Лавеса в решётку ОЦК с образованием фазы  $\beta$ -Nb, содержащей небольшое количество железа. При этом наблюдается зависимость содержания железа от размера частиц – его несколько больше в более крупных частицах. Монокристалльные частицы  $Zr(Nb,Fe)_2$ , в которых наблюдаются тонкие параллельные двойники, превращаются в поликристаллические выделения  $\beta$ -Nb. В районе газосборника состав частиц наиболее близок к составу фазы Лавеса, и в выделениях сохраняется двойниковая структура и монокристалличность (см. рис. 6,а).

В отличие от глобулярных частиц в ленточных выделениях типа  $\beta$ -Nb (см. рис. 2,б) содержание ниобия выше (~55%), а циркония меньше (~43%) при сравнимом содержании железа (~2%).

Микродифракционный анализ крупных частиц (см. рис. 2,а) показал, что этот тип выделений имеет ГЦК-структуру с параметром кристаллической решетки  $a=1,21$  нм ( $(Zr,Nb)_2Fe$ , Т-фаза). На поверхности частиц Т-фазы после облучения выявлена оболочка толщиной порядка 25 нм. С целью выяснения ее природы были проведены детальные исследования элементного состава как самой оболочки, так и тела выделений по их поперечному сечению. Исследования проводили на экстрагированных частицах в угольной реплике, чтобы исключить паразитное влияние элементов окружающей матрицы. Наблюдения показали, что при отделении реплики от образца оболочка очень часто отслаивалась от основной массы выделений. Микродифракционный анализ отслоившихся оболочек показал, что они имеют аморфную структуру и по своему виду аналогичны структуре мелкодисперсной эвтектики двойных сплавов. При элементном анализе было установлено, что в состав оболочек входят цирконий в количестве 24...34 ат.%, ниобий – 43...58 ат.%, железо – 2,8...3,4 ат.% и олово – 15...20 ат.%. В то же время изучение распределения элементов, входящих в Т-фазу, по поперечному сечению показало, что их концентрация изменяется в поверхностных слоях выделений по сравнению с их центром. Если не учитывать содержание олова в оболочке, то концентрация остальных элементов в ней увеличивается так, как это показано на рис. 7, где представлены зависимости содержания циркония, ниобия и железа в композиции «выделение – оболочка – матрица». Видно, что у циркония в области оболочки на кривой концентрации наблюдается провал, у ниобия – четко выраженный максимум, а содержание железа

монотонно уменьшается до уровня его концентрации в матрице.

При очень высоких значениях флюенса нейтронов процесс перераспределения элементов между выделениями и матрицей приводит к появлению еще одного типа мелкодисперсных выделений, которые в сплаве Э635, облученном до меньших флюенсов нейтронов, не встречаются (см. рис. 4,а). По своей форме они представляют собой тонкие пластинки средней длины ~14 нм, расположенные в различных кристаллографических плоскостях. При многолучевой дифракции, когда отсутствует сильное действующее отражение и практически не наблюдаются экстинкционные контуры, часть из существующих пластинок при их благоприятной ориентации видна за счет их дифракционного контраста, а контраст от других мал или совсем отсутствует. Определить их элементный состав и кристаллографическую структуру не удалось из-за их малого размера и отсутствия собственных рефлексов при дифракционных исследованиях. В последнем случае на электронограммах наблюдаются только спутники околосрединных рефлексов, возникающие вследствие пересечения тяжелей от тонких пластинок выделений в обратном пространстве сферой Эвальда. Можно предположить, что это радиационно-стимулированный вторичный процесс образования фазы, содержащей в своем составе железо, концентрация которого в матрице увеличивается под облучением из-за его выхода из первичных выделений фазы Лавеса.

Элементный анализ полувытравленных зон по границам зерен и блоков на тонких участках фольги (см. рис. 5) показал, что по своему составу они несколько отличаются от состава матрицы. Так, в матрице помимо циркония имеется железо с массовой долей  $(0,28 \pm 0,08)$  % и олово –  $(1,40 \pm 0,27)$  %, а ниобий отсутствует. В то же время в анализируемой зоне (светлые области на фотографии) из легирующих элементов было обнаружено только незначительное количество железа с массовой долей  $(0,09 \pm 0,20)$ %. Таким образом, наблюдаемые участки фольги с повышенной травимостью являются практически чистым цирконием. Это подтверждается и данными микродифракционного (ММД) анализа.

В табл. 4 приведены обобщенные данные о содержании твердого раствора матрицы исследуемых объектов. По сравнению с исходным (до облучения) содержанием легирующих элементов состав матрицы отработавших изделий и облученных образцов претерпел существенные изменения. Так, содержание ниобия существенно снизилось – в большинстве случаев практически до нуля. За счет выхода железа из выделений матрица в облученных материалах обогатилась этим элементом, причем рекристаллизованные области обогатились в большей степени, чем рекристаллизованные. Облучение не привело к существенному изменению содержания олова в матрице.

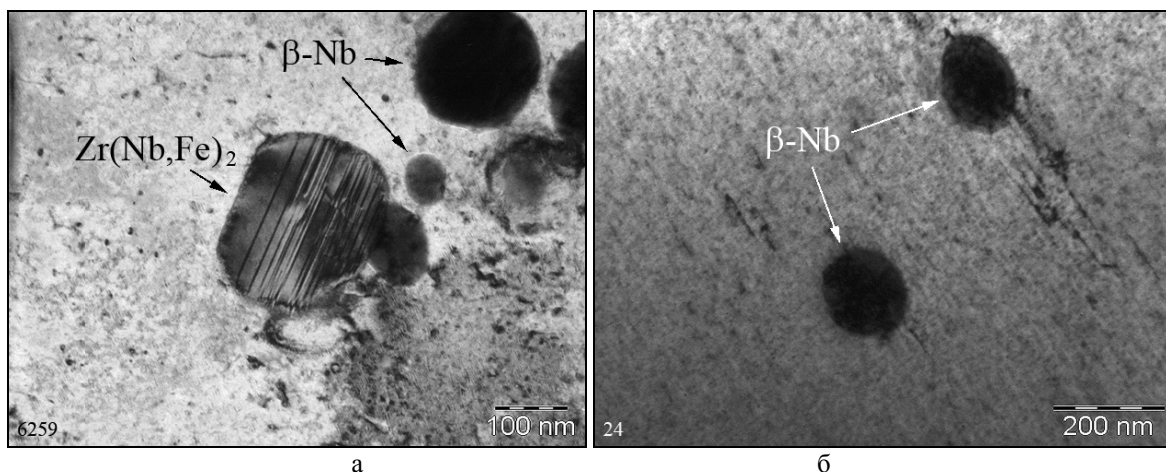


Рис. 6. Выделение фазы Лавеса  $Zr(Nb,Fe)_2$  в материале оболочки твэла в районе газосборника (а) и глобулярные выделения  $\beta-Nb$  в облучённом в реакторе БОР-60 до флюенса нейтронов  $3,8 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$  плоском образце (б) (ММД-картины: слева – от частицы, справа – от матрицы)

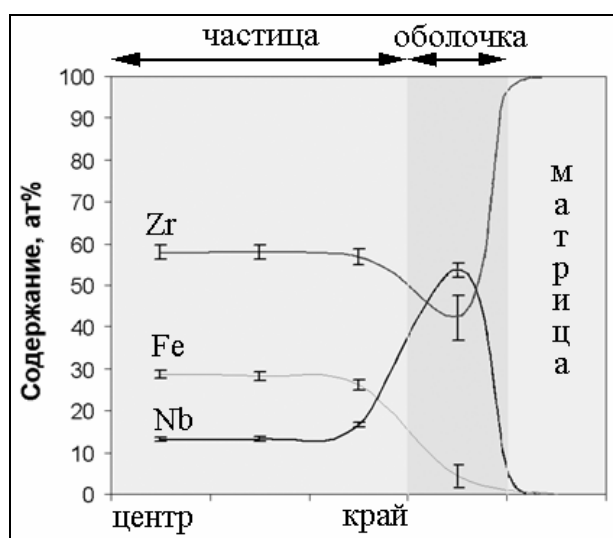


Рис. 7. Кривые распределения элементов, входящих в состав Т-фазы и окружающих её оболочки и матрицы

Таблица 4

Элементный состав матрицы твердого раствора исследуемых объектов

Объект исследований	Условия облучения	Координата, мм	Массовая доля, %		
			Nb	Fe	Sn
Образец	Без облучения	-	0,7	<0,1	1,3
Оболочки твэлов	ВВЭР-1000, 3 года	1890	0,18±0,29	0,32±0,06	1,35±0,14
		3690 (газосборник)	0,31±0,35	0,23±0,06	1,48±0,2
Уголки	ВВЭР-1000, 4 года	1565 Р*	0,16±0,49	0,2±0,09	1,23±0,3
		1565 Н*	0,16±0,51	0,32±0,1	1,58±0,32
ЦТ	ВВЭР-1000, 3 года	100	0,89±0,33	0,3±0,06	1,21±0,19
		2200	0,18±0,27	0,41±0,06	0,99±0,17
		3940Р*	0,71±0,53	0,48±0,1	1,09±0,27
НК	ВВЭР-1000, 3 года	3940Н*	0,47±0,5	0,14±0,09	1,39±0,3
		100 Р*	0,48±0,31	0,24±0,06	1,14±0,18
		100 Н*	0,41±0,3	0,48±0,06	1,26±0,18
	1900	0,44±0,33	0,26±0,06	1,3±0,2	
Плоские образцы	ВВЭР-1000, 4 года	3275	0,7±0,45	0,33±0,08	1,14±0,25
		1565	0,19±0,65	0,08±0,12	1,16±0,4
Отрезки труб	БОР-60; $T_{обл} \sim 320^\circ\text{C}$ ; $F=3,8 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-2}$	-	0	0,4±0,1	1,2±0,3
Отрезки труб	БОР-60; $T_{обл}=315 \dots 345^\circ\text{C}$ ; $F=1,1 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-2}$	по площади	0,73±0,49	0,32±0,09	1,43±0,29
		локально	-0,3±0,4	0,28±0,08	1,4±0,27

\*Р - рекристаллизованная область; Н - нерекристаллизованная область.

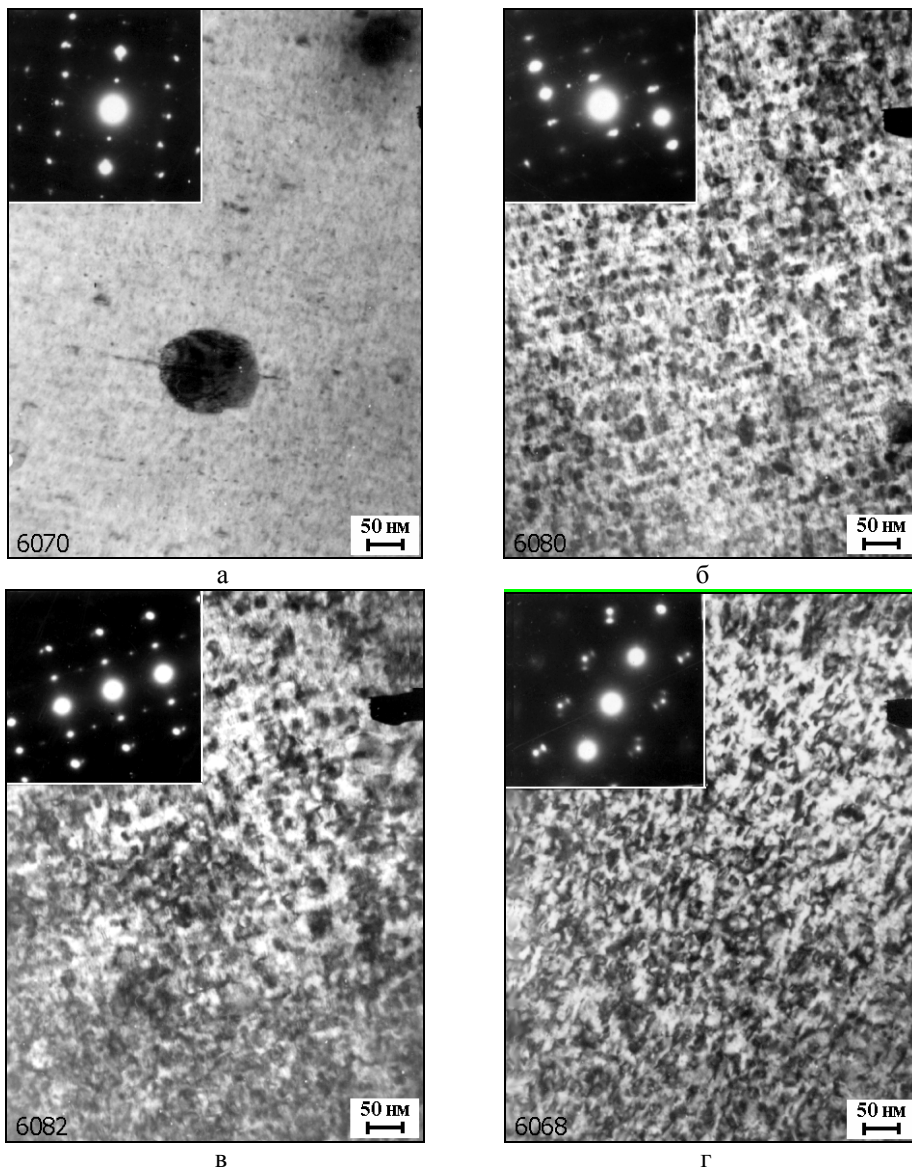


Рис. 8. Дислокационная структура оболочки средней части твэла:  
*а* – *c*-дислокации вблизи выделения второй фазы; плоскость фольги (100), вектор  $g = \pm[002]$ ; *б* – ряды дислокационных петель; плоскость фольги (100), вектор  $g = \pm[011]$ ; *в* – дислокационные петли *a*-типа; плоскость фольги (100), вектор  $g = \pm[010]$ ; *г* – дислокационные петли *a*-типа; плоскость фольги (001), вектор  $g = \pm[100]$

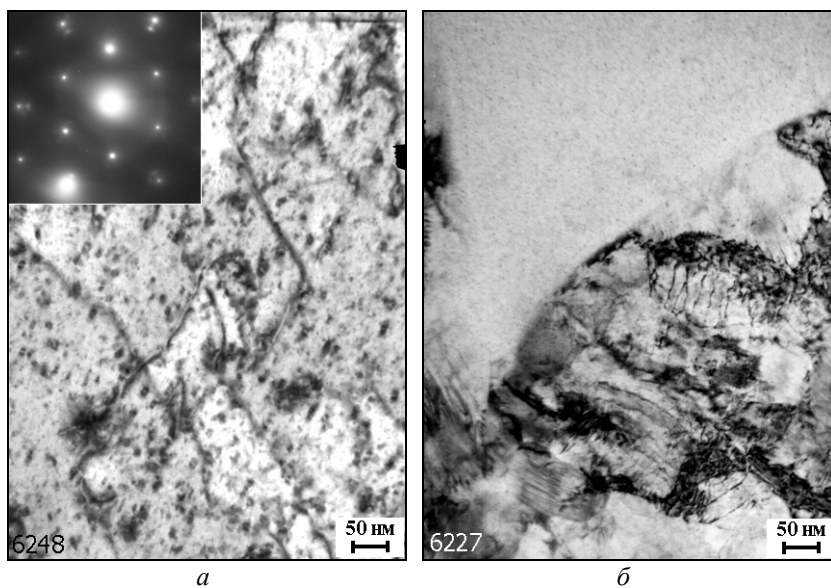


Рис. 9. Дислокационная структура в районе газосборника оболочки твэла (*а*) и скопления линейных дислокаций в некристаллизованной зоне нижней части направляющего канала (*б*)

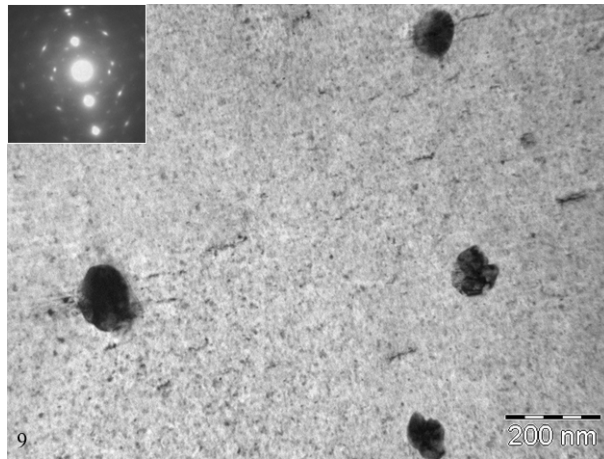


Рис. 10. Дислокационная структура в средней части направляющего канала, сечение обратной решётки (100), действующий вектор  $g = \pm[010]$

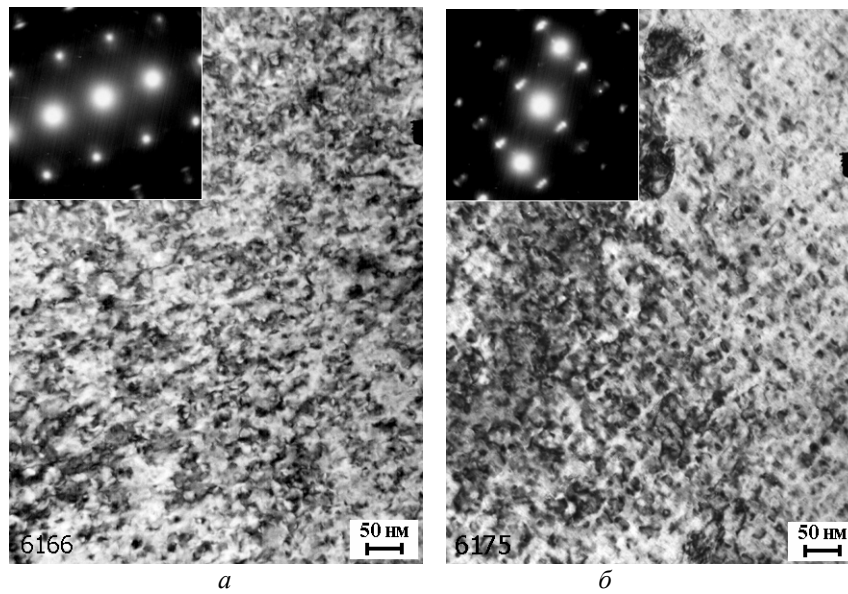


Рис. 11. Дислокационная структура в верхней части направляющего канала: а — дислокационные петли а-типа, сечение (011); б — ряды дислокационных петель, сечение фольги (100)

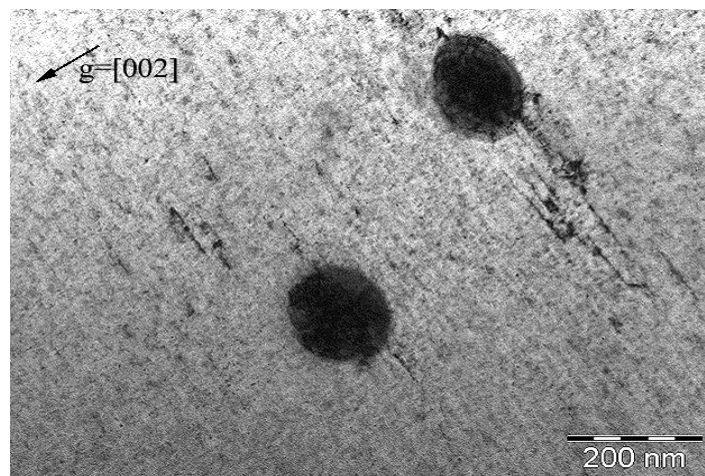
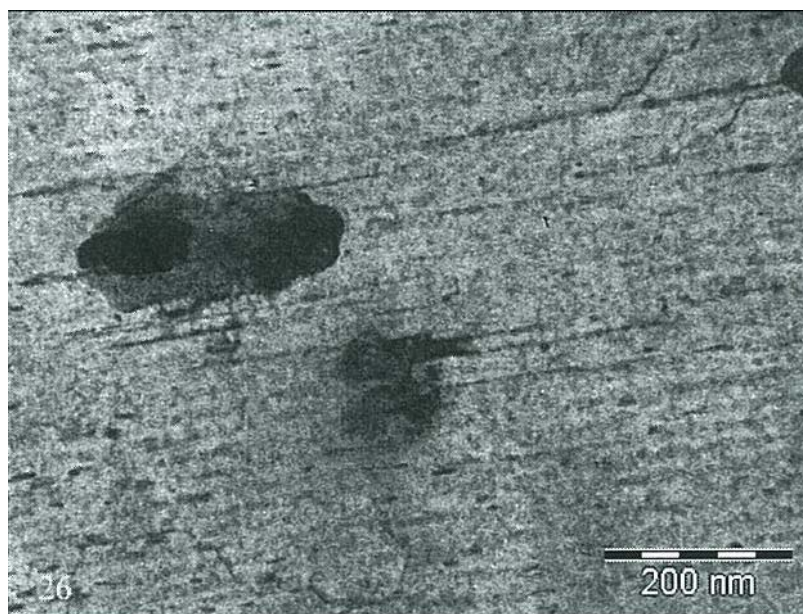
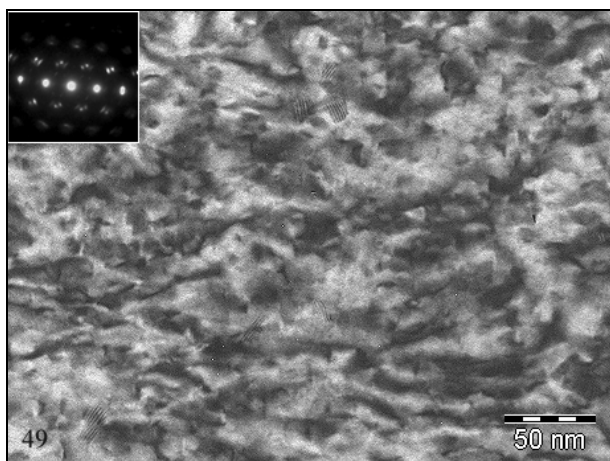


Рис. 12. Дислокационная структура в плоском образце, облученном в реакторе БОР-60 до флюенса нейтронов  $3,8 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$

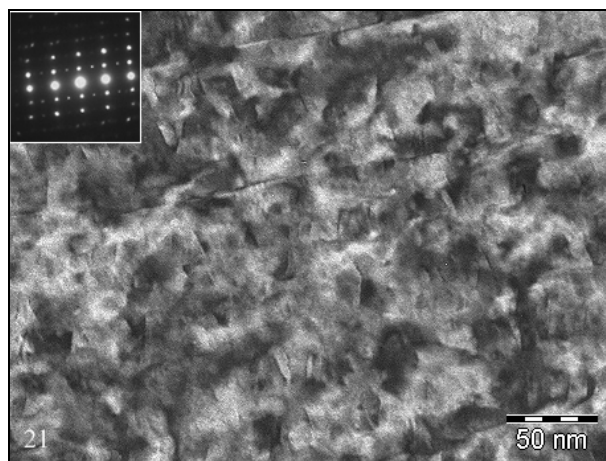




а



б



в

Рис. 13. С-дислокации (а) и дислокационные петли а-типа (б, в) в облучённом в реакторе БОР-60 до флюенса нейтронов  $1,1 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-2}$  сплаве Э635

Исследования дислокационной структуры активной части оболочек на различных высотных уровнях показали, что с-дислокации в основном отсутствуют. Видны только единичные дислокации длиной до 100 нм, образующиеся около выделений вторых фаз и ориентированные параллельно базисным плоскостям (рис. 8,а). При призматической ориентации фольги и действующем векторе  $g = \pm[011]$  наблюдаются ряды дислокационных петель, которые, скорее всего, относятся к (с+а)-типу, расположенные параллельно базисным плоскостям (см. рис. 8,б). При изменении вектора  $g$  на  $\pm[010]$  ряды исчезают, и наблюдается хаотическое распределение петель, которые интерпретируются как а-дислокации (см. рис. 8,в). Последние находятся в контрасте и в фольгах с базисной ориентацией (см. рис. 8,г).

Дислокационная структура сплава Э635 в районе газосборника оболочки твэла (рис. 9,а) несколько отличается от соответствующей структуры активной части твэла; с-дислокации отсутствуют даже вблизи

частиц второй фазы. При условиях, когда видны а-дислокации, в сплаве наблюдаются исходные линейные дислокации и скопления радиационных дефектов в основном в виде чёрных точек и частично в виде малых дислокационных петель с размерами, не превышающими 15 нм. Концентрация дефектов сравнима с концентрацией петель, обнаруженных в активной части оболочки. Плотность линейных дислокаций -  $(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ .

Дислокационная структура в нижней части НК в рекристаллизованных зёрнах характеризуется наличием радиационных дефектов в основном в виде чёрных точек с вектором Бюргерса а-типа. В нерекристаллизованных зёрнах наблюдаются скопления исходных линейных дислокаций а-типа, плотность которых достигает  $3 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ . Радиационные дефекты в них практически отсутствуют (см. рис. 9,б).

В средней части НК средний размер и концентрация дислокационных петель а-типа практически такие же, как и в оболочке на активной части твэла,

а средняя длина и плотность с-дислокаций примерно в два раза меньше, чем в оболочке твэла (рис. 10 и см. рис. 8)

Исследования дислокационной структуры в верхней части НК (рис. 11) и ЦТ показали, что с-дислокации отсутствуют полностью. В зёрнах с призматической ориентацией формируются ряды дислокационных петель, параллельные базисным плоскостям, а в зёрнах с базисной ориентацией наблюдаются дислокационные петли а-типа. Средний размер петель 10...12 нм, концентрация  $(4\pm 1,3)\cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ .

В плоских образцах, облученных до флюенса нейтронов  $3,8\cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$ , радиационные дефекты представляют собой главным образом дислокационные петли средним размером 7,3 нм и концентрацией  $7,4\cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ . Линейные дислокации с-типа, ориентированные параллельно базисной плоскости, наблюдаются в основном вблизи выделений вторых фаз и иногда в матрице (рис. 12). Исходные дислокации не наблюдаются, по-видимому, из-за их радиационного отжига при облучении.

В структуре сплава, облученного до максимального флюенса нейтронов, при действующем отражении  $g=[002]$  с-дислокации наблюдаются не только вблизи выделений, но и в объеме матрицы (рис. 13,а). Помимо дислокаций, ориентированных параллельно базисным плоскостям, наблюдаются и дислокации с иной ориентацией, возможно, образовавшиеся из исходных в результате переползания. Радиационные с-дислокации возникают как около некоторых выделений  $\beta\text{-Nb}$ , так и непосредственно в матрице. Их плотность оценивается величиной  $9\cdot 10^{13} \text{ м}^{-2}$ , а средняя длина – 130 нм.

В зёрнах с базисной (см. рис. 13,б), призматической (см. рис. 13,в) и пирамидальной ориентациями наблюдаются дислокационные петли а-типа. Средний размер петель в зёрнах с базисной ориентацией равен 8,4 нм, а концентрация –  $6,7\cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ , а в зёрнах с призматической и пирамидальной ориентациями при действующем рефлексе типа  $[011]$  размер петель 9,6 нм, а концентрация –  $4,3\cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из результатов исследований следует, что при большом многообразии видов конструктивных элементов ТВС ВВЭР-1000 (оболочки твэлов, НК, ЦТ, уголки) и модельных образцов (плоские образцы, отрезки труб), которые были изготовлены из сплава Э635, все они характеризуются весьма высоким сопротивлением к радиационному формоизменению, что подтверждает и дополняет ранее полученные данные [5,6,9-11]. Видно, что в первую очередь состав легирующих элементов (Nb, Sn, Fe) сплава Э635 обуславливает слабую зависимость деформации радиационного роста от флюенса нейтронов вплоть до рекордно высоких значений  $13,5\cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$  (~72 сна). Замечены признаки появления стадии ускоренного роста при флюенсах нейтронов выше  $\sim 7\cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$ , однако темп прироста деформации при этом увеличился незначительно. Поскольку в реальных изделиях активных зон водоохлаждаемых атомных реакторов для достижения таких флюенсов нейтронов потребуются десятилетия,

то эти данные представляют интерес с точки зрения изучения основных тенденций эволюции структурных составляющих сплава и их корреляции с размерными изменениями под облучением.

Как видно из результатов ТЭМ-исследований, при температурах, характерных для эксплуатации изделий, в пределах реально достижимых значений флюенсов нейтронов при длительной эксплуатации ТВС в реакторах типа ВВЭР ( $F\leq 3,8\cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$ ), структура сплава Э635 претерпевает значительные изменения, причем закономерности этих изменений одинаковы для элементов конструкций ТВС ВВЭР-1000 и для образцов, облученных в реакторе БОР-60. Изменения эти в основном состоят в следующем.

Формируется специфическая дислокационная структура в виде дислокационных петель а- и (с+а)-типов, а также небольшое количество дислокаций с-типа вблизи глобулярных выделений.

Частицы фазы Лавеса  $\text{Zr}(\text{Nb,Fe})_2$  (ГПУ) трансформируются в частицы  $\beta\text{-Nb}$  (ОЦК) за счет выхода атомов железа в матрицу.

Образуется небольшое количество ( $< 1,5\cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ ) радиационно-индуцированной мелкодисперсной фазы  $\beta\text{-Nb}$  размером около 5 нм.

В матрице сплава после облучения повышается содержание железа и снижается (вплоть до нуля) количество ниобия.

Выявленные крупные выделения Т-фазы являются эффективным стоком для атомов ниобия и олова из матрицы, в то время как железо и цирконий выходят из таких частиц - концентрация этих элементов изменяется в поверхностных слоях выделений по сравнению с их центром.

Отсутствие большого количества с-компонентных дислокаций хорошо коррелирует с низкими значениями размерных изменений исследуемых объектов. Согласно большинству моделей радиационного роста (например, рассматриваемых в работах [7,8]) явление радиационного роста может быть связано с формированием с-дислокаций в базисных плоскостях кристаллической решетки из точечных дефектов одного типа (преимущественно вакансий), а в призматических плоскостях а-дислокационных петель, состоящих из дефектов противоположного типа (преимущественно междоузлий). Под облучением направленные потоки разноименных дефектов асимметрично (с предпочтением для межузельных атомов) взаимодействуют с различного рода стоками (дислокации, кластеры, выделения, границы зерен и пр.). Исчезновение на этих стоках точечных дефектов того или иного знака, в свою очередь, контролирует появление и эволюцию в структуре сплавов дислокаций с различающимися векторами Бюргерса. Некоторые из стоков, например, как в нашем случае: с-дислокации и дислокационные петли с разными векторами Бюргерса (а и с+а), анизотропны и существенно меняют свои характеристики с ростом повреждающей дозы. В результате всех этих процессов с учетом текстуры в одних направлениях происходит наращивание, а в других – сокращение атомных плоскостей кристаллической решетки, т.е. приводится в действие меха-

низм радиационного роста. Потоки точечных дефектов могут быть ослаблены за счет усиления их взаимной рекомбинации на стоках с высокой поверхностной энергией, которые, по-видимому, существуют в сплаве Э635 в соответствующих условиях облучения (например, в виде предвыделений, когерентно сопряженных с решеткой матрицы). Вероятно, обогащение матрицы железом, выходящим из выделений, при одновременном ее обеднении ниобием способствует сохранению когерентности таких предвыделений. По крайней мере концентрация радиационно-индуцированных мелкодисперсных частиц в сплаве Э635 значительно меньше, чем у более склонного к радиационному росту сплава Э110 [9-11].

Наличие механических напряжений способствует тому, что мелкодисперсные частицы в структуре сплава Э635 начинают появляться при флюенсах нейтронов меньших, чем в ненагруженном материале. Так, в ненагруженных уголках жесткого каркаса, флюенс нейтронов у которых составлял  $2,2 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$ , выделения этого типа не были обнаружены, а в нагруженных сжимающими напряжениями направляющих каналах и оболочках твэлов с меньшим флюенсом они уже были заметны, так же как и в ненагруженных модельных образцах, облученных в реакторе БОР-60 до флюенсов нейтронов  $\geq 3,8 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$ . Следует отметить, что с ростом флюенса нейтронов наблюдается увеличение ширины зоны, обедненной этими частицами у границ зерен.

При анализе содержания ниобия в матрице отмечается снижение его от ~0,4...0,9 мас.% в материале НК после трех лет эксплуатации до полного или почти полного его отсутствия при повышении времени эксплуатации до четырех лет, что также характерно для матрицы оболочки твэла после трехгодичной эксплуатации.

К основным тенденциям эволюции структуры при значительном увеличении флюенса нейтронов, которые пока не достижимы в реальных изделиях ТВС ВВЭР-1000, можно отнести формирование мелкодисперсных выделений еще одного типа, видимо, содержащих в своем составе железо, концентрация которого в матрице увеличивается под облучением из-за его выхода из первичных выделений фазы Лавеса. Но даже при столь значительных изменениях микроструктуры сплава Э635 размерные изменения его под действием столь высокой повреждающей дозы остаются небольшими.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования элементов конструкции ТВС ВВЭР-1000 (оболочки твэлов, направляющие каналы, центральная труба, уголки жесткого каркаса) показали, что за время 3-4-летней эксплуатации в них происходят существенные изменения структуры, заключающиеся в образовании радиационных дефектов в виде дислокаций и дислокационных петель разного типа, трансформации фазового и элементного составов выделений (ГПУ-фаза Лавеса – ОЦК- $\beta$ -Nb, изменение состава на периферии Т-фазы), появлении радиационно-индуцированных мелкодисперсных частиц, обогащении твердого рас-

творя железом и обеднении ниобием за счет диффузионного перераспределения элементов между выделениями и матрицей.

Наличие механических напряжений в элементах конструкции ТВС способствует ускорению процессов зарождения и формирования радиационно-индуцированных мелкодисперсных частиц при реакторном облучении.

Низкие (по сравнению со сплавом Э110) значения размерных изменений элементов конструкции из сплава Э635 коррелируют с малым количеством (в основном вблизи выделений) дислокаций с-типа (такие корреляции наблюдаются для многих циркониевых сплавов).

Закономерности радиационной повреждаемости элементов конструкции ТВС при эксплуатации в активной зоне ВВЭР-1000 полностью соответствуют процессам, происходящим в образцах из сплава Э635 в результате облучения в реакторе БОР-60 при сравнимых температурах.

Данные о радиационной повреждаемости модельных образцов, облученных в реакторе БОР-60 до предельно высокой дозы ~72 сна, в результате воздействия которой деградации материала не наблюдалось, могут быть использованы при оценках тенденций изменения состояния элементов конструкции ТВС ВВЭР-1000 при длительной эксплуатации и создании общих моделей радиационной повреждаемости циркониевых сплавов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. V.A. Markelov, V.V. Novikov, A.V. Nikulina, V.F. Kon'kov, M.N. Sablin, V.N. Shishov, M.M. Peregud, A.V. Tselishev. Application of E635 alloy as Structural Components of VVER – 1000 Fuel Assemblies // *6th International Conference on WWER fuel performance, modelling and experimental support, 19–23 September 2005, Albena Congress Center, Bulgaria.*
2. В.К. Шамардин, А.С. Покровский, Г.П. Кобылянский и др. *Результаты исследования отработавших до ресурсного выгорания твэлов реактора РБМК с оболочками Zr-Nb, Zr-Nb-Sn-Fe и Zr-Sn-Fe*: Препринт НИИАР-8(654). М.: ЦНИИАтоминформ, 1985.
3. V.L. Molchanov, A.B. Dolgov, O.B. Samoilov, V.B. Kaidalov, A.I. Romanov, L.V. Levanov, I.V. Petrov, P.M. Aksenov. Results of Development and Operation Experience of Wwer-1000 Alternative Fa // *6th International Conference on WWER fuel performance, modelling and experimental support, 19–23 September 2005, Albena Congress Center, Bulgaria.*
4. G.P. Kobylansky, A.E. Novoselov, Z.E. Ostrovsky et al. *Irradiation-Induced Growth and Microstructure of Recrystallized, Cold Worked and Quenched Zircaloy-2, NSF, and E635 Alloys. Journal of ASTM International: Paper ID JA1101115, v. 5, N 4, p.1-19.*
5. Г.П. Кобылянский, А.Е. Новоселов. *Радиационная стойкость циркония и сплавов на его основе: Справочные материалы по реакторному материаловедению / Под ред. В.А. Цыканова. Димитровград: ГНЦ РФ НИИАР, 1996.*
6. Г.П. Кобылянский, В.К. Шамардин, А.Я. Рогознов. Особенности влияния реакторного облучения

на свойства и поведение сплавов циркония // *Сб. докл. 6 Российской конференции по реакторному материаловедению, Дмитровград, 11-15 сентября 2000 г.* Дмитровград, 2001, т.2, ч.1, с.303 – 322.

7. R.A. Holt. Mechanisms of Irradiation Growth of Alfa-zirconium Alloys // *J. Nucl. Mater.* 1988, v.159, p.310-338.

8. M. Griffiths. A Review of Microstructure Evolution in Zirconium Alloy during Irradiation // *J. Nucl. Mater.* 1988, v.159, p. 190.

9. V.N. Shishov, M.M. Peregud, A.V. Nikulina, et al. Influence of Zirconium Alloy Chemical Composition on Microstructure Formation and Irradiation Induced Growth // *13 International Symposium on Zr in the Nuclear Industry, Annecy, France, 2000, ASTM STP1423.*

10. V.N. Shishov, M.M. Peregud, A.V. Nikulina, Yu.V. Pimenov, G.P. Kobilyansky, A.E. Novoselov, Z.E. Ostrovsky, A.V. Obukhov. Influence of Structure–phase State of Nb Containing Zr Alloys on Irradiation Induced Growth // *14 International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1467.* 2006, p. 666–685.

11. V.N. Shishov, M.M. Peregud, A.V. Nikulina, P.V. Shebaldov, A.V. Tselishchev, A.E. Novoselov, G.P. Kobilyansky, Z.E. Ostrovsky, V.K. Shamardin. Influence of zirconium alloy chemical composition on microstructure formation and irradiation induced growth // *Zirconium in the nuclear industry: 13th International Symposium, ASTM STP 1423.* 2002, p.758-779.

*Статья поступила в редакцию 10.09.2008 г.*

## **РАДІАЦІЙНІ ПОШКОДЖЕННЯ СПЛАВУ E635 В ЕЛЕМЕНТАХ КОНСТРУКЦІЙ ТВС ВВЕР-1000**

*Г.П. Кобылянський, А.Є. Новоселов, А.В. Обухов, З.Є. Островський, В.Н. Шишов,  
А.В. Никуліна, В.А. Маркелов*

Досліджено зміну структури елементів конструкції ТВС ВВЕР-1000 (оболонки твелів, спрямовуючі канали, центральна труба, кутки жорсткого каркасу), вплив механічних напружень на процеси зародження та формування радіаційно-індукованих дрібнодисперсних часток при реакторному опроміненні.

## **RADIATION DAMAGE OF ALLOY E635 IN STRUCTURAL ELEMENTS OF FA OF WWER-1000**

*G.P. Kobilyanskyi, A.E. Novoselov, A.V. Obukhov, Z.E. Ostrovskyi, V.N. Shishov,  
A.V. Nikulina, V.A. Markelov*

The structural changes of structural elements of FA of WWER-1000 (claddings of fuel elements, process channels, central tube, stiffening angles), influence of mechanical stresses on the processes of nucleation and formation of radiation-induced fine-dispersed particles under irradiation are investigated.