

# МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАДИАЦИОННЫЙ РОСТ ГАФНИЯ, ОБЛУЧЕННОГО ФЛЮЕНСОМ НЕЙТРОНОВ $6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2} (E > 0,1 \text{ МЭВ})$

*Е.Е.Варлашова, В.Д. Рисованный, С.Р. Фридман, В.М. Косенков,  
З.Е. Островский, В.Г. Топорова  
(ГНЦ РФ НИИАР, г.Дмитровград, Россия)*

Изложены результаты исследований образцов гафния различной технологии изготовления в виде прутков после испытания в реакторе СМ до флюенса быстрых нейтронов  $6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$ . Радиационный рост всех образцов при данных значениях флюенса нейтронов не значителен, что говорит о высокой размерной стабильности образцов. Полученные результаты исследований радиационной и коррозионной стойкости образцов позволяют рекомендовать использовать пэлы из гафния марки ГФЭ-1 в виде прутков в безоболочечном варианте в ПС СУЗ реакторов ВВЭР.

## ВВЕДЕНИЕ

Гафний имеет нейтронно-физические и химические свойства, позволяющие широко его использовать в качестве поглощающего и конструкционного материала в стержнях регулирования атомных реакторов. Он используется в ядерных реакторах в качестве органов регулирования с конца 50 годов (в виде прутков в подводной лодке 571 «Nautilus») [1], а с начала 60 годов в американских коммерческих реакторах – Shippingport-1, Indian Point Unite-1, Yankee Rowe. [2]. В последние годы заметно расширились работы по использованию гафния в стержнях регулирования реакторов PWR и BWR в таких странах как Япония [3] и Франция [4]. Высокие поглощающие свойства гафния подтверждаются многими исследованиями [5, 6].

В настоящее время в исследовательском реакторе РБТ-6 (ГНЦ РФ НИИАР) успешно эксплуатируются с 1993 года пластинчатые стержни регулирования из гафния. В 1997 году в реактор ВВЭР-1000 Ровенской АЭС (Украина) поставлены на эксплуатацию 12 комбинированных кластерных сборок, в которых в нижней части расположены прутки из гафния в защитной оболочке, в верхней части – карбид бора [7].

Целью данной работы являлось изучение металлургических свойств (размер зерна, химический состав, текстура), структуры и радиационного роста гафния (полученного по кальциетермической технологии) после облучения в реакторе СМ до флюенса быстрых нейтронов  $6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$ .

## 1. ИССЛЕДУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Исследовали образцы гафния (полученного на Государственном научно-производственном предприятии «Цирконий» (г. Днепродзержинск)), изготовленные в Национальном научном центре «Харьковский физико-технический институт» (Украина). Характеристики образцов приведены в табл.1. На реакторные испытания были поставлены образцы в виде прутков ( $d=8,0 \dots 8,5 \text{ мм}$ ,  $L=(50 \pm 0,1) \text{ мм}$ ).

## Химический состав

Перед постановкой на облучение проведен элементный анализ исследуемых образцов на спектрометре с индуктивно-связанной плазмой «SPECTROFLAME MODULA S». В основу испытаний положен метод спектрального атомно-эмиссионного анализа. В данном исследовании использовали метод быстрого количественного анализа. В качестве стандартного образца использовали сертифицированный образец гафния производства Франции (Compagne Europeenne du Zirconium Cezus). Результаты анализа и требования технических условий и ASTM В 737-84 приведены в таб. 2. Основная относительная погрешность измерения массовой доли в диапазоне  $0,0002 \dots 0,02\%$  - не более 10 %. Суммарное содержание примесей составляет менее 1,5%.

## Металлографический анализ

Характеристика микроструктур с помощью оптической металлографии показала незначительные различия в величине зерна различных образцов: 15...20 мкм для образцов 1, 2, 4 и ~25 мкм для образца 3. Как и для циркониевых сплавов [8] эти различия можно объяснить способом производства и химическим составом образцов.

## Текстурный анализ

По результатам измерения площадей всех 26 дифракционных линий была рассчитана текстура образцов путем построения обратных полюсных фигур. Определены параметры текстуры (эффективные доли базисных плоскостей) в осевом направлении (002) [9]:

Образец № 1 – 0,19

№ 2 – 0,33

№ 3 – 0,02

№ 4 – 0,117

Наблюдаются большие различия в величинах параметров текстуры, что также можно объяснить способом производства образцов как и в циркониевых сплавах [10].

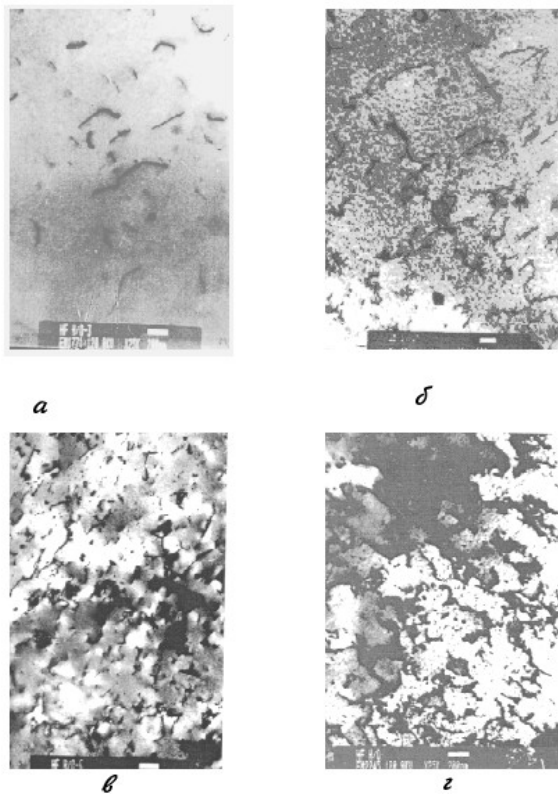


Рис. 1. Структура гафния в образцах № 1 (а), № 2 (б), № 3 (в) и № 4 (г)

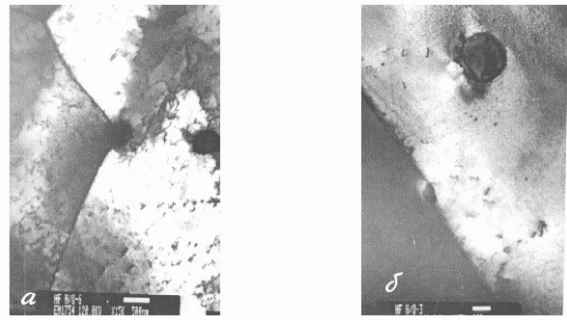


Рис.2. Выделения второй фазы в образцах гафния № 2 (а) и № 1 (б)

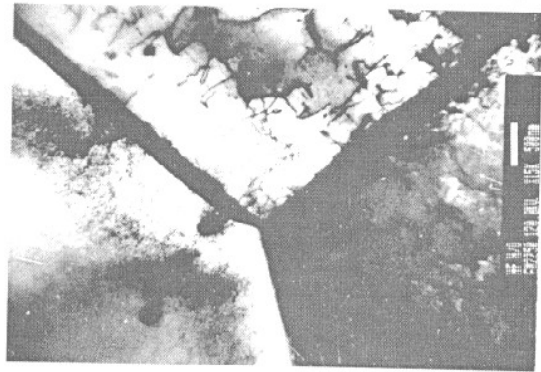


Рис.3. Границы зерен и выделения второй фазы в матрице

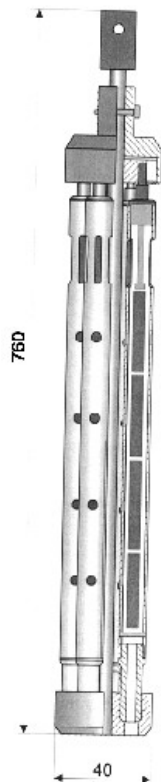


Рис.4. Конструкция облучательного устройства

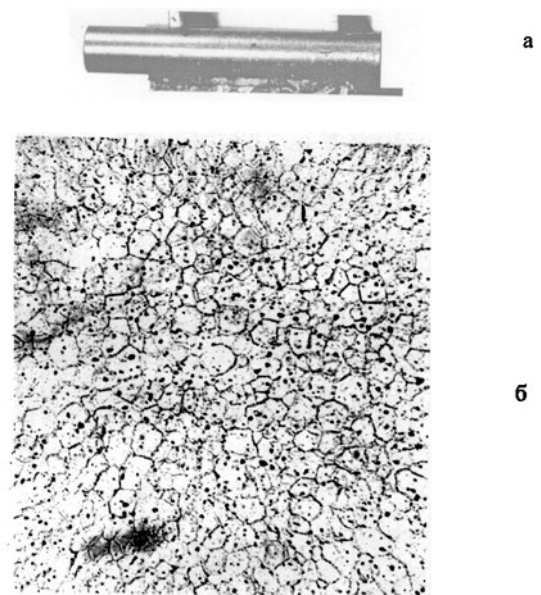


Рис.5. Внешний вид (а) и микроструктура (б, x200) макета после облучения

**Электронно-микроскопический анализ**  
Проведен анализ образцов гафния на дисках диа-

метром 3 мм и толщиной 0,06 мм, подготовленных механическим способом. Общий вид структуры гаф-

ния из исследованных образцов представлен на рис.1. Из приведенных микрофотографий видно, что характерной особенностью наблюдаемой структуры является наличие отдельных дислокаций и их скоплений в матрице. Их концентрация в образце № 1 достигает величины  $\sim 3 \cdot 10^9 \text{см}^{-2}$ , а в образцах № 2 и № 3  $\sim 6 \cdot 10^9 \text{см}^{-2}$ , в образце № 4 -  $5,4 \cdot 10^9 \text{см}^{-2}$ . В образцах № 1-3 наблюдаемые дислокации являются в основном смесью *a*- и *c*-дислокаций в соотношении 1:1. В образце № 4 все дислокации относятся к *a*-типу.

В образцах № 1-3 было обнаружено незначительное количество выделений второй фазы размером до  $\sim 0,6$  мкм, содержащих кроме гафния, как основного элемента, также незначительное количество хрома, железа и фосфора, расположенных как на границах, так и внутри зерен (рис.2). В образце № 4 выделения второй фазы, содержащие значительное содержание хрома и железа, располагаются в основном внутри зерен, а границы зерен свободны от них (рис.3).

## 2. УСЛОВИЯ ОБЛУЧЕНИЯ

Образцы облучали в реакторе СМ в канале № 5 водяной петли ВП-3 в воде при температуре  $(280 \pm 5)^\circ\text{C}$  и давлении 14 МПа до максимального флюенса нейтронов  $6 \cdot 10^{21} \text{см}^{-2}$  ( $E > 0,1$  МэВ). Расчетные температуры на поверхности и в центре образцов гафния составляют от  $315 \dots 320^\circ\text{C}$  на поверхности до  $370 \dots 390^\circ\text{C}$  в центре. Облучение образцов проводили в разборном облучательном устройстве (рис.4), представляющем собой сепаратор из 6 перфорированных пеналов, скрепленных между собой верхней и нижней дистанционирующими решетками.

Центр активной зоны реактора находился на уровне  $\sim 200$ - $250$  мм от низа облучательного устройства. Образцы располагались вблизи от центра активной зоны. В процессе облучения производили периодические ревизии всех образцов с измерением геометрических размеров, плотности, массы и фотографированием внешнего вида. Некоторые образцы извлекались для материаловедческих исследований.

## 3. ПОСЛЕРЕАКТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

После каждого этапа облучения проводили исследования макетов. На рис.5 представлен внешний вид и микроструктура образца № 4 после облучения. Отмечено отсутствие дефектов, повреждений, следов коррозии на всех исследуемых макетах. Величина зерна после облучения практически не изменилась.

В процессе реакторного облучения происходит анизотропное изменение размеров образцов гафния, связанное с радиационным ростом, присущим всем материалам, имеющим гексагональную плотноупакованную решетку. При облучении до флюенса быстрых нейтронов  $6 \cdot 10^{21} \text{см}^{-2}$  изменение длины всех исследуемых образцов не превышает 0,3 %.

Причем для образцов, имеющих параметры текстуры в осевом направлении (*f*) 0,33 и 0,19 измене-

ние размеров минимальное  $\sim 0,04$  %. Во всех макетах не наблюдалось изменение диаметра. В таб. 3 представлены результаты расчета текстурного коэффициента роста *F* и экспериментально полученных значений роста образцов ( $\Delta l/l$ ). Текстурный коэффициент роста был рассчитан по формуле [11]:

$$F = 1 - 3f,$$

где *f* – параметр текстуры.

Количественно склонность материалов к радиационному росту можно оценить с помощью величины индекса роста, определяемого по формуле

$$G_i = \frac{\Delta l_i / l_i}{\Delta \Phi_i / \Phi_i},$$

где  $\Delta l_i$  – приращение длины  $l_i$  образца при изменении флюенса от  $\Phi_i$  до  $\Phi_i + \Delta \Phi_i$ .

Значения  $G_i$  при флюенсах выше  $\sim 3 \cdot 10^{21} \text{см}^{-2}$  ( $E > 0,1$  МэВ) увеличиваются на порядок для образцов № 3 и 4 и практически не изменяются для образца № 2.

Из представленных результатов можно сделать заключение о существовании корреляции между ростом образцов и текстурным коэффициентом. Но при таких значениях флюенса нейтронов радиационный рост всех образцов не значителен, что говорит о высокой размерной стабильности образцов.

На рис.6 представлены изменение плотности от флюенса нейтронов и привеса образцов от времени испытаний. Существенных отличий в величине привеса различных образцов не наблюдается.

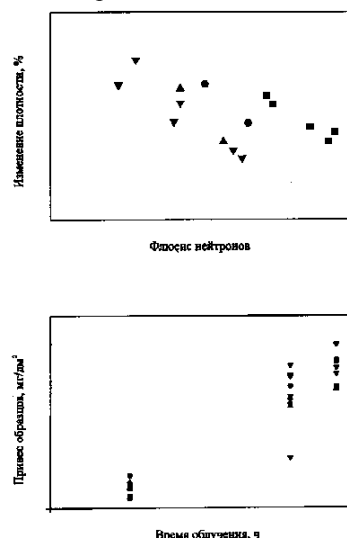


Рис.6. Изменение плотности и привеса макетов при реакторном облучении:  $\nabla$  - образец № 1,  $\bullet$  - образец № 2,  $\sigma$  - образец № 3,  $\tau$  - образец № 4

Таблица 1

## Характеристики образцов Hf

Образец	Метод получения	Термообработка
№ 1	«Теплая» ковка на радиально-обжимной и ротационно-ковочных машинах с использованием промежуточных отжигов	отжиг в вакууме
№ 2	«Горячая» деформация на радиально-обжимной машине, отжиг, свободная ковка	отжиг в вакууме
№ 3	Двойное горячее прессование с подогревом	-
№ 4	Горячая экструзия	отжиг в вакууме

Таблица 2

## Элементный состав образцов гафния

Образец	Элементы, ppm																			
	Hf	Zr	Al	Co	Cu	Fe	Mg	Mn	Mo	Nb	Ni	Si	Sn	Ta	Ti	V	W	Cr	U	Ca
Стандарт (фр.)	>95	0.88	>10	>5	>10	310	>10	>10	>5	>0	>10	>30	>30	>50	>10	>10	>15	>10	>0.5	>7
Образец 1	-	0.82%	>386	288	42	291	11	13	15	245	20	-	39	62	31	180	18	59	0.77	432
Образец 2	-	0.87%	>434	304	44	294	11	13	15	239	-	-	41	61	31	188	18	62	0.76	493
Образец 3	-	0.68%	>44	13	31	139	12	14	15	269	59	424	43	70	10	20	19	62	0.76	46
Образец 4	-	0.64%	>34	21	32	101	12	14	16	280	20	759	43	65	13	16	19	63	0.81	25
Требования ТУ 95.1624-87	-	>1,0%	>50	-	>50	>400	>40	>5	>100	>100	>200	>50	-	-	>50	-	>100	>30	-	-
Требования ASTM	-	4,5%	>100	>50	>100	>250	-	-	>20	>100	>50	>100	>50	>200	>100	>50	>150	>100	>10	-

Таблица 3

## Значения текстурного коэффициента роста и изменение длины образцов.

Номер образца	Текстурный коэффициент роста	Изменение длины, %
1	0,43	0
2	0,1	0,04
3	0,94	0,22
4	0,65	0,24; 0,1

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные исследования показали, что принципиальных различий в поведении образцов, изготовленных по различным технологиям, не обнаружено. В отличие от оболочечных труб циркония, где роль текстуры весьма важна, для прутков и труб из гафния без размещения внутри труб дополнительного поглотителя роль текстуры менее определяющая. Все образцы при данных значениях флюенсов показали высокую размерную стабильность, несмотря на большие различия в текстуре.

Исследован элементный состав всех образцов. Большое внимание было уделено содержанию таких элементов, как медь, вольфрам и уран. Проведенные ранее исследования [12] показали негативное влияние меди и вольфрама на коррозионную стойкость. В исследованных образцах содержание как меди (14-44 ppm), так и вольфрама (18-19 ppm) незначительное и не влияет на коррозионную стойкость. Ограничение содержания  $^{235}\text{U}$  в гафнии связано с

физикой реактора, недопустимостью образования дополнительных нейтронов при протекании ядерных реакций, а также с высоким выходом йода и загрязнением теплоносителя в аварийных ситуациях, связанных с гидрированием и разрушением изделий из гафния. Содержание урана находится в допустимых пределах (0,5-0,8 ppm).

Полученные результаты исследований радиационной и коррозионной стойкости образцов гафния хорошо согласуются с литературными данными. Они позволяют рекомендовать использовать пэлы из кальциетермического гафния в виде прутков в безоболочечном варианте в ПС СУЗ реакторов ВВЭР.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Поглощающие материалы для регулирования ядерных реакторов/сокр.перевод с англ./Под ред. Б.Г.Арабея, В.В.Чекунова. М: "Атомиздат". 1965,

- с.36.
2. Е.П. Клочков, В.Д. Рисованный. Гафний в атомной технике//*Ядерная техника за рубежом*, 1987, №10, с.12
  3. H.Shirayanagi, T.Fukumoto, S.Shiga Advanced control rods for Japanese BWR plants//*Proceedings of a Technical Committee meeting, 29.11-2.12 1993*, IAEA, 1995, с.135
  4. D.Gosset, В.Kryger Boron and hafnium base absorbers for advanced PWR control rods// *Ibid*, с.49/
  5. F.X. Gallmeier, J.A. Bucholz, W.W. Jr. Engle, L.R. Williams. Analysis of the in-vessel control rod guide tube and subpile room shielding design for the advanced neutron source reactor//*Report of Oak Ridge National Lab., TN* (United States), FUNDING ORGANIZATION: USDOE, Washington, DC (United States), Aug 1995, 140 p.
  6. C. Keller Hafnium—ein neuer Werkstoff in der Kerntechnik//*GIT*, 1987, Bd.31, № 2, s.95-99.
  7. Afanasyev A. Experience of CR and RCCA operation in Ukrainian WWER-1000: aspects of reliability, safety and economic efficiency//*Proceedings of a Technical Committee meeting "Control assembly materials for water reactors: Experience, performance and perspectives", 12-15 October 1998*, IAEA, Vienna, 2000, p.77-89.
  8. D.L.Douglass. The metallurgy of zirconium//*IAEA*, Vienna, 1971.
  9. М.М. Бородкина, Э.Н. Спектор. Рентгенографический анализ текстуры.
  10. Tenckoff E. Deformation mechanisms, texture and anisotropy in Zr and Zircalloy//*ASTM, STP 966*, 1988.
  11. Rogerson A., Murgatroyd R.A. Irradiation-growth in annealed Zr-2,5 wt.% Nb at 353K//*J.of Nuclear Materials*, 1979, v.80, p. 260-266.
  12. В.Д. Рисованный, Е.П. Клочков, В.Б. Пономаренко. *Гафний в ядерной технике*. Димитровград, 1993.