

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ МАТЕРИАЛОВ И АППАРАТУРЫ

УДК 621.039.53

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ПЕРЕОРИЕНТАЦИИ ГИДРИДОВ В НЕОБЛУЧЕННЫХ ТРУБАХ НАПРАВЛЯЮЩИХ КАНАЛОВ ИЗ СПЛАВА Э635

© 2024 г. А. А. Плясов^а, *, Н. С. Сабуров^а, С. А. Бекренев^а,
М. Г. Исаенкова^б, М. И. Петров^б, П. С. Джумаев^б

^аАО “Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
имени академика А.А. Бочвара” (АО “ВНИИНМ”), Москва, 123060 Россия

^бНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

*E-mail: alex_plyasov@mail.ru

Поступила в редакцию 26.10.2023 г.

После доработки 26.10.2023 г.

Принята к публикации 02.11.2023 г.

В работе представлены результаты экспериментального исследования переориентации гидридов в необлученных трубах направляющих каналов (НК) из сплава Э635. Определен ключевой параметр для образования радиальных гидридов – пороговое напряжение переориентации. Исследованы отдельные особенности микроструктуры гидридов различной ориентации. Показано, что при скоростях охлаждения, характерных для использования сплава в активных зонах тепловых реакторов, фазовый состав гидридов циркония однороден – присутствует только δ -фаза.

Ключевые слова: цирконий, Э635, гидрид, переориентация, пороговое напряжение, коэффициент ориентации, микроструктура, текстура, рентгеноструктурный анализ, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия

DOI: 10.56304/S2079562924050385

ВВЕДЕНИЕ

Циркониевые сплавы традиционно применяются в качестве конструкционных материалов активных зон тепловых ядерных реакторов, благодаря низкому поглощению нейтронов и хорошим прочностным и коррозионным свойствам [1, 2]. Основным несущим элементом тепловыделяющих сборок (ТВС) наиболее распространенных в настоящее время в мире водо-водяных энергетических реакторов являются направляющие каналы (НК). Как следствие к материалу НК и к сохранению его свойств под действием нейтронного облучения до высоких доз (достигаемых за все время эксплуатации ТВС в реакторе) предъявляются особые требования. В частности, к концу эксплуатации НК должны обладать достаточным уровнем прочности и пластичности для безопасности транспортно-технологических операций и последующего обращения с отработавшим ядерным топливом.

В тепловыделяющих сборках отечественных реакторов ВВЭР-1000, ВВЭР-1200 используются направляющие каналы из циркониевого сплава Э635.

В процессе облучения в реакторе на поверхности элементов ТВС из циркониевых сплавов возникает оксидная пленка, а в их объем проникает

водород вследствие коррозионного взаимодействия с теплоносителем (водой). Поскольку растворимость водорода в циркониевых сплавах низкая [3], к концу эксплуатации основная доля водорода в НК присутствует в виде сетки пластинчатых гидридов циркония. Наличие гидридов при определенных условиях может приводить к таким нежелательным последствиям как снижение пластичности материала, водородное охрупчивание, замедленное гидридное растрескивание и др. [4, 5]. Особенно сильно гидриды влияют на механические свойства материала в случае их радиальной ориентации в трубчатом изделии, каковыми являются оболочки твэлов и НК.

В отсутствие внешних механических напряжений ориентация гидридов определяется текстурой материала т.е. ориентацией базисных нормалей зерен α -Zr относительно основных направлений трубы [6]. На завершающих стадиях изготовления оболочечных труб и труб НК применяется холодная прокатка, при которой формируется такая текстура, что в присутствии водорода гидриды преимущественно ориентируются в тангенциальном (окружном) направлении трубы.

Однако, при определенных условиях гидриды могут переориентироваться в радиальное направ-

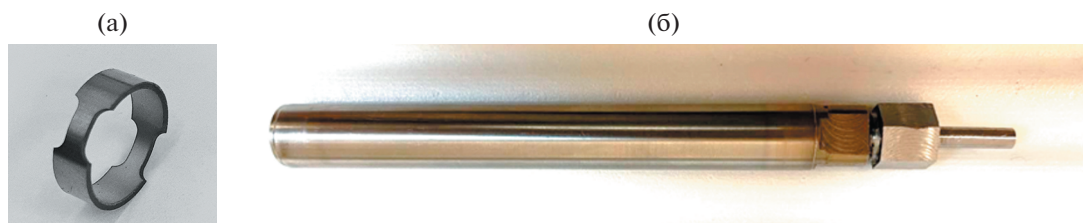


Рис. 1. Внешний вид образцов первого (а) и второго (б) типа.

ление. Для этого при охлаждении (либо при повышении концентрации водорода выше предела растворимости) в трубе должны присутствовать растягивающие окружные напряжения, превышающие пороговое значение $\sigma_{\text{пор}}$ [4].

В обзоре [7] подробно проанализированы имеющиеся данные по переориентации гидридов в циркониевых сплавах, в частности, показано, что пороговое напряжение переориентации гидридов зависит от сплава. Существенным также является тот факт, что несмотря на достаточно большое число опубликованных работ по переориентации гидридов, в которых определяются пороговые напряжения переориентации, эти результаты необходимо уточнять, поскольку сама постановка экспериментов часто содержит существенные неучтенные систематические ошибки [7]. Например, для сплава Циркалой-4 (результатов для которого больше всего) приведенные в литературе величины $\sigma_{\text{пор}}$ имеют значительный разброс и зависят от максимальной температуры нагрева при больших концентрациях водорода. Что касается отечественных циркониевых сплавов, для них в настоящее время мало достоверных опубликованных данных по переориентации гидридов, для НК из сплава Э635 они вовсе отсутствуют. Поэтому определить существующие запасы относительно водородных механизмов деградации механических свойств материала не представляется возможным.

Несмотря на активное изучение проблемы переориентации гидридов в циркониевых сплавах в мире за последние 10–15 лет, до сих пор в публикациях встречаются различные точки зрения о фазовом составе гидридов при условиях характерных для эксплуатации элементов ТВС: в большинстве исследований идентифицируется δ -фаза, однако иногда встречаются данные о наличии γ -гидридов.

Что касается микроструктуры гидридов и ее зависимости от ориентации, полной картины также пока нет. Установлено, что макро-гидрид, наблюдаемый на металлографии, вне зависимости от ориентации состоит из отдельных микропластин, каждая из которых ориентирована параллельно базисной плоскости зерна, а сам макро-гидрид располагается под углом $14,7^\circ$ к базисной плоскости вдоль направления $\{10,7\}$ [4, 8, 9]. Предложен микроскопический механизм пере-

ориентации гидридов [9]. Однако, имеющаяся информация пока не позволяет строить физические модели рассматриваемого явления.

В данной работе впервые выполнен комплекс исследований образования радиально-ориентированных гидридов в необлученных трубах НК из сплава Э635. Проведены эксперименты по переориентации гидридов. Определено пороговое напряжение переориентации для сплава Э635. Исследованы фазовый состав гидридной фазы, текстура материала с гидридами и отдельные особенности микроструктуры гидридов.

1. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

1.1. Подготовка образцов

Патрубки для изготовления образцов были отрезаны от необлученных труб направляющих каналов (НК) из сплава Э365 на основе электролитического циркония. Диаметр труб $\varnothing 12,6 \times 10,9$ мм, состояние — частично рекристаллизованное. Поскольку в работе использовалось два различных метода переориентации гидридов, были подготовлены два типа патрубков: короткие длиной 35 мм и длинные — 100 мм.

Каждый патрубок был подвергнут процедуре наводороживания из газовой фазы (аналогичной описанной в [10]) до заданной концентрации водорода в диапазоне 150–250 ppm (короткие патрубки) и 150–450 ppm (длинные патрубки). Использовалась температура насыщения в диапазоне 400–550°C в зависимости от заданного количества водорода.

Для контроля качества наводороживания полученная концентрация водорода определялась методом инфракрасной абсорбции на приборе LECO TCH-600. В качестве образцов для LECO были использованы половинки колец высотой 2 мм, отрезанных от торцов каждого наводороженного патрубка.

Из коротких патрубков были вырезаны кольцевые образцы толщиной 4 мм с рабочей частью 2 мм (образцы 1 типа). К длинным патрубкам были приварены концевые элементы для обеспечения возможности их заполнения газом под давлением

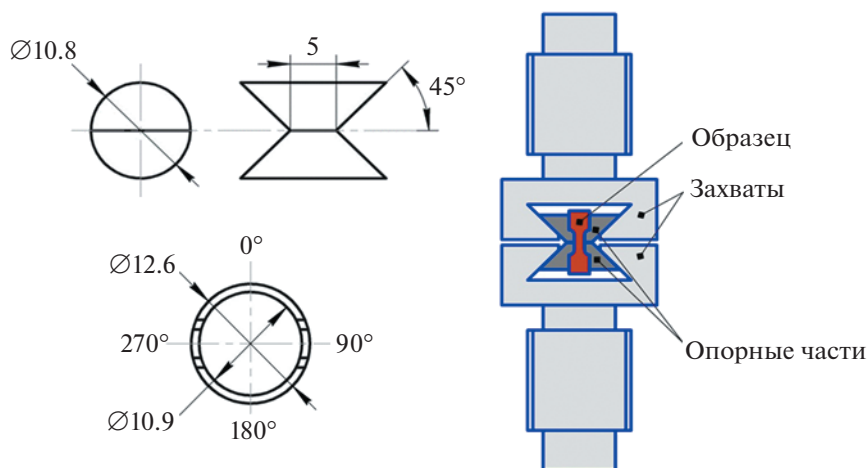


Рис. 2. Схема образца и оснастки.

(образцы 2 типа). Внешний вид образцов представлен на рис. 1.

1.2. Переориентация гидридов (1 способ)

При переориентации гидридов первым способом использовались кольцевые образцы с выделенной рабочей частью (рис. 1а) и оснастка в виде двух полуцилиндрических опор диаметром 10.8 мм и захватов для ее установки в испытательную машину INSTRON 8800 с тепловой камерой. Схема образца, опор и оснастки в сборе с образцом представлены на рис. 2. Оснастка была изготовлена из стали 20Х13. Поскольку для определения порогового напряжения переориентации необходимо было рассчитать напряжения в образце в ходе эксперимента, для получения пластических свойств исследуемого материала были изготовлены дополнительные образцы и проведены их механические испытания при температурах 20, 320 и 400°C на той же оснастке, но с опорами диаметром 8 мм.

Процедура эксперимента по переориентации гидридов состояла в следующем. Сначала производился нагрев и выдержка образца при фиксированной температуре 400°C для растворения гидридов. Затем к оснастке прикладывается растягивающая сила фиксированной величины 200 или 350 Н (значения выбраны исходя из того, чтобы переориентация происходила только в части поперечного сечения образца). Далее система медленно охлаждалась с постоянной скоростью 0.5–1°C/мин, при этом нагрузка на захватах испытательной машины поддерживалась постоянной. Таким образом, обеспечивалось слабо меняющееся (из-за зависимости механических свойств материала от температуры) распределение окружных растягивающих напряжений в образце в ходе выделения гидридной фазы при охлаждении.

1.3. Переориентация гидридов (2 способ)

Эксперименты по переориентации гидридов в трубчатых образцах проводились в соответствии со следующей процедурой. Сначала каждый образец был заполнен аргоном под давлением таким образом, чтобы возникающие окружные растягивающие напряжения при температуре 400°C были в диапазоне 50–140 МПа. После этого образцы были помещены в печь, нагреты до температуры 400°C и выдержаны в течение 2 ч для растворения гидридов. Затем проводилось охлаждение печи с постоянной скоростью 0.5°C/мин. При таком способе испытаний первоначально заданное окружное напряжение реально присутствовало в образце только при максимальной температуре, а при охлаждении оно равномерно снижалось, поскольку давление газа падало пропорционально температуре.

По окончании процедуры переориентации образцы подвергались двукратному взвешиванию — непосредственно после охлаждения и после выпуска газа. По разнице масс определялась степень герметичности образцов и текущее давление в них. В случае несоответствия первоначальному давлению аргона перед началом испытаний образцы отбраковывались.

1.4. Металлография и определение ориентации гидридов

Изображения металлографических шлифов были получены с помощью оптического микроскопа Olympus GX51.

Для обработки изображений и проведения их количественного анализа использовалось программное обеспечение Siam 800, которое позволяет автоматически выделять на изображении участки сечения трубы (с учетом его радиуса кривизны) и проводить распознавание гидридов длинной бо-

лее заданного минимального значения на этом участке. Ограничение по минимальному размеру гидрида (чаще всего 5–10 мкм) вводится для исключения возможных дефектов подготовки шлифов.

В качестве характеристики ориентации гидридов использовался коэффициент F_n , определенный стандартным образом как отношение полной длины гидридов, составляющих угол не более 45° с радиальным направлением трубы, к полной длине всех гидридов на изучаемом изображении.

1.5. Рентгеновский фазовый анализ и микроструктурные исследования

Рентгеновский анализ структуры и текстуры образцов выполнен на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover. Запись дифракционных спектров для определения фазового состава образцов и оценки их структурного состояния проводилась с использованием излучения $\text{Cu K}\alpha$, поликапиллярной оптики и позиционно-чувствительного детектора LynxEye. Съемка осуществлена с шагом $0,01^\circ$ по брэгговскому углу 2θ и накоплением в 0.5 с на каждую полосу детектора. Для идентификации фаз использовалось программное обеспечение Bruker AXS DIFFRAC.EVA v.4.2 и международная база данных ICDD PDF-2 (2022 года).

Определение кристаллографической текстуры проводилось по прямым полюсным фигурам (ППФ). Исходные неполные ППФ использовались для восстановления функции распределения зерен по ориентациям (ФРО) с последующим построением полных ППФ и расчетом интегральных параметров Кернса для гексагональной фазы α -Zr.

Исследования микроструктуры полученных образцов проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 50 XVP и просвечивающего электронного микроскопа Tesla G2 F20. Микрообразцы-фольги (ламели) для просвечивающей микроскопии изготовлены методом травления поверхностного слоя фокусированным ионным пучком с использованием двухлучевой системы электронно-ионной микроскопии FEI Helios NanoLab 660.

1.6. Расчет напряжений в образцах

Для определения порогового напряжения переориентации гидридов по результатам экспериментов с кольцевыми образцами были выполнены расчеты с помощью программного комплекса ANSYS. Проведено моделирование как самих экспериментов по переориентации гидридов, так и кратковременных механических испытаний аналогичных образцов. Целью последнего было определение пластических свойств материала — диаграммы упрочнения. Параметры диаграмм упрочнения для трех температур испытаний 20, 320 и 400°C

подбирались таким образом, чтобы рассчитанные с их помощью машинные диаграммы для механических испытаний в координатах сила — перемещение захватывали с экспериментальными. После этого полученные диаграммы упрочнения использовались для моделирования экспериментов по переориентации гидридов и вычисления распределения напряжений в образцах.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Переориентация гидридов

Эксперименты по переориентации гидридов первым способом были проведены на 14 образцах с двумя значениями растягивающей силы 200 и 350 Н. После экспериментов был выполнен металлографический анализ четырех участков каждого образца (0° , 90° , 180° , 270°) в соответствии со схемой, представленной на рис. 2. Все изображения обработаны с помощью программы SiamS 800 для получения количественных характеристик.

В качестве примера на рис. 3 представлены изображения металлографических шлифов до (исходное состояние) и после экспериментов по переориентации для двух образцов, испытанных при различающихся нагрузках: образец 1 (растягивающая сила 200 Н, концентрация водорода 152–153 ppm) и образец 2 (растягивающая сила 350 Н, концентрация водорода 165–172 ppm).

Соответствующие результаты для ориентации гидридов представлены в табл. 1. Коэффициенты ориентации рассчитаны как для всего сечения, так и для областей шириной в 1/3 толщины трубы (внешней, средней и внутренней) в окрестности соответствующего участка.

Эксперименты по переориентации гидридов вторым способом были выполнены на 48 образцах с заданными значениями максимального окружного напряжения 50, 70, 90, 110 и 140 МПа (при максимальной температуре). После испытаний также были проведены металлографические исследования и определение коэффициентов ориентации гидридов. Металлография выполнена в одной области сечения каждого образца, поскольку использованный способ нагружения приводит к однородному распределению гидридов по сечению. В качестве примера на рис. 4 представлены типичные изображения распределения гидридов в образцах до и после экспериментов по переориентации.

На рис. 5 приведены гистограммы ориентации гидридов, соответствующие распределениям, представленным на рис. 4 (L — суммарная длина гидридов, угол α отсчитан от радиального направления). Зависимость коэффициентов ориентации гидридов во всех исследованных образцах от максимального напряжения переориентации $\sigma_{\max}$ представлена на рис. 6.

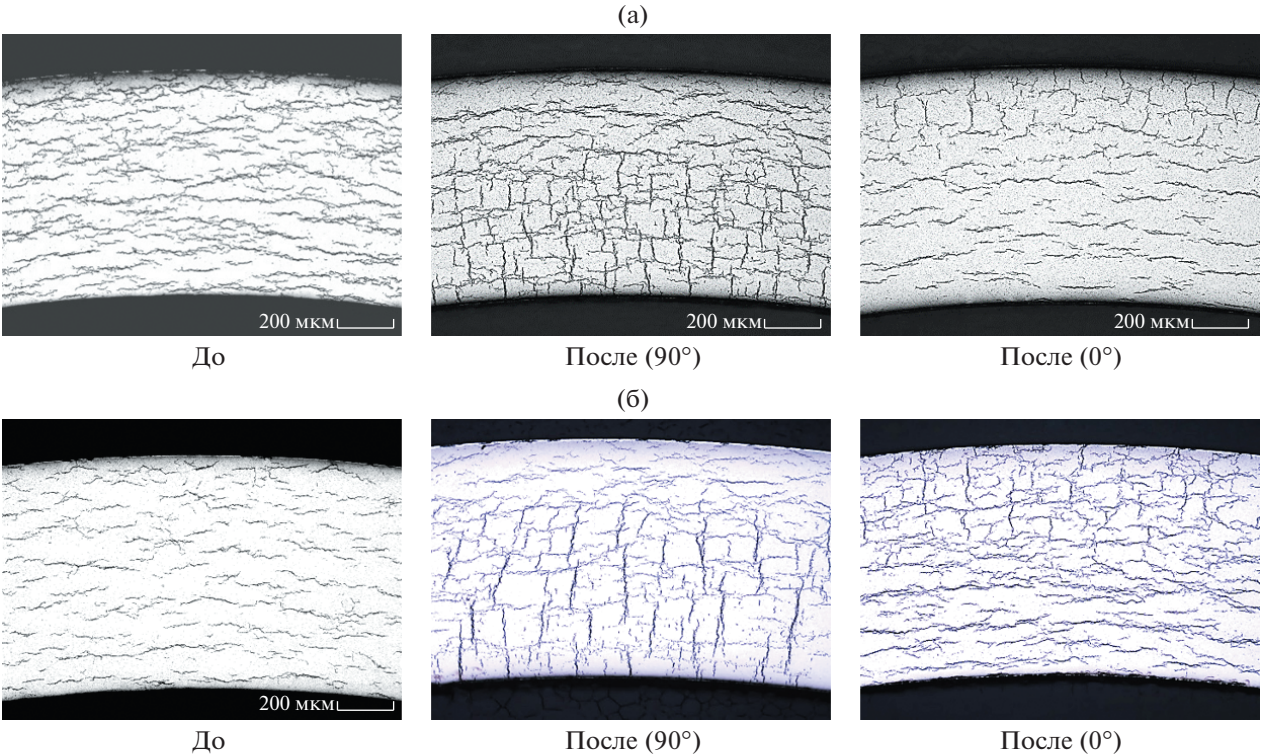


Рис. 3. Распределение гидридов до и после переориентации в образцах 1 (а) и 2 (б).

При использовании первого способа испытаний геометрия образцов и метод нагружения таковы, что приложение растягивающей силы к образку приводит к возникновению неравномерного распределения напряжений по всему объему материала образца: из-за наличия изгибных моментов даже в окрестности плоскостей симметрии (на участках 0° (180°) и 90° (270°)) окружная компонента напряжения меняется от положительных значений у одной стенки трубы до отрицательных у противоположной (конкретные значения будут приведены ниже). Как следствие, в областях, где присутствует растягивающее окружное напряжение и его значение выше порогового значения, наблюдается переориентация (рис. 3, табл. 1).

Таким образом, граница наблюдаемой зоны переориентации является местом, где локальное растягивающее окружное напряжение равно пороговому. Если при проведении эксперимента поддерживать распределение напряжений в образце постоянным (насколько это возможно), то по положению границы зоны переориентации можно определить пороговое напряжение для исследуемого материала. Построение зависимости ориентации гидридов от напряжения по результатам испытаний первым способом затруднительно, поскольку для определения ориентации необходимо обработать изображение участка шлифа (не менее 1/3 сечения), в рамках которого напряже-

Таблица 1. Коэффициенты ориентации гидридов F_d в образцах 1 и 2

№ образца	Внеш. 1/3 сеч.	Средн. 1/3 сеч.	Внутр. 1/3 сеч.	Все сечение
Образец 1				
До	0.125	0.097	0.097	0.107
После (0°)	0.39	0.10	0.01	0.18
После (90°)	0.10	0.69	0.89	0.53
Образец 2				
До	0.145	0.089	0.078	0.104
После (0°)	0.35	0.11	0.04	0.18
После (90°)	0.15	0.47	0.71	0.41

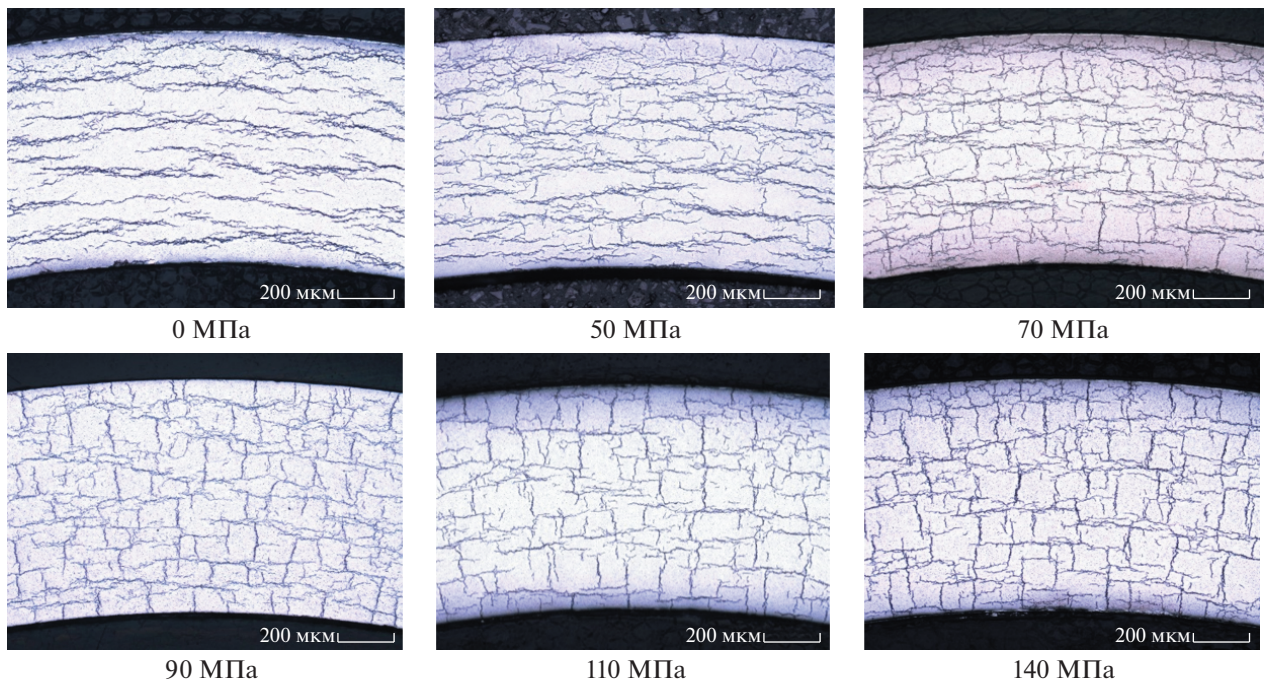


Рис. 4. Распределения гидридов в образцах до (0 МПа) и после экспериментов по переориентации гидридов (50–140 МПа).

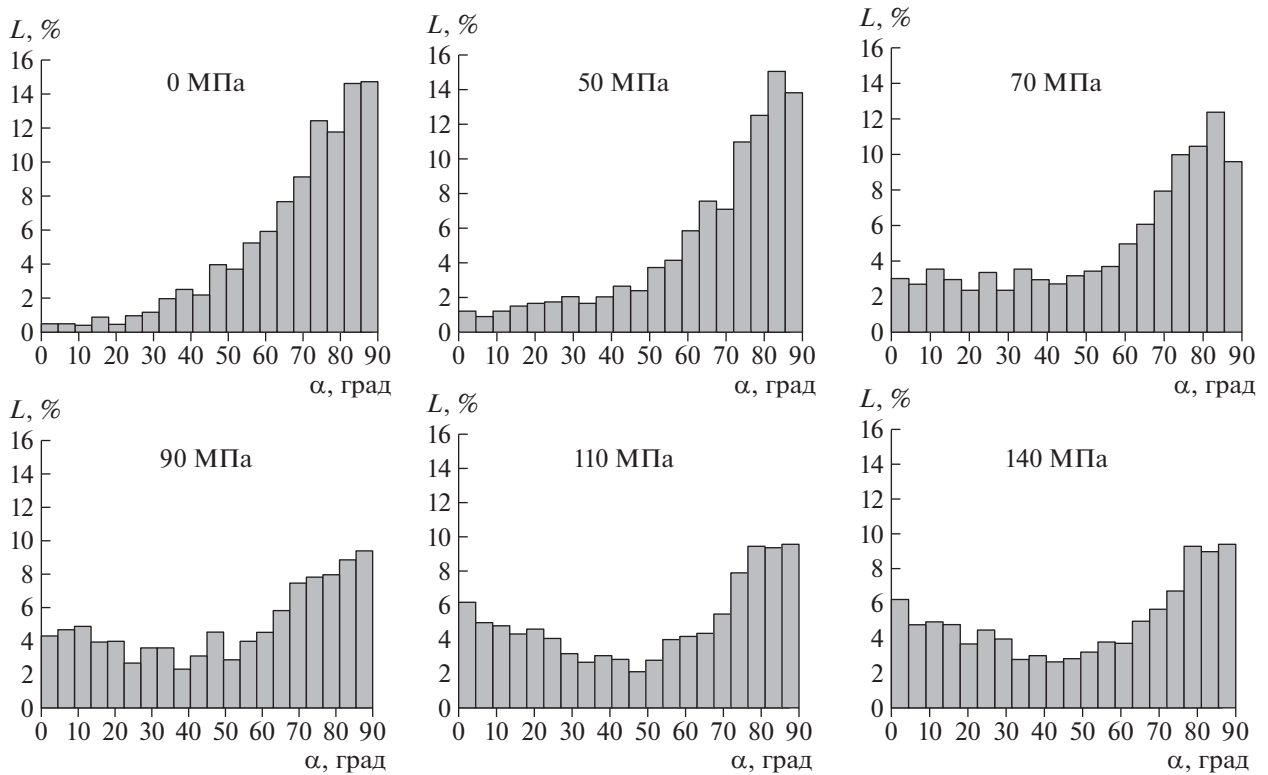


Рис. 5. Гистограммы ориентации гидридов для изображений, приведенных на рис. 4.

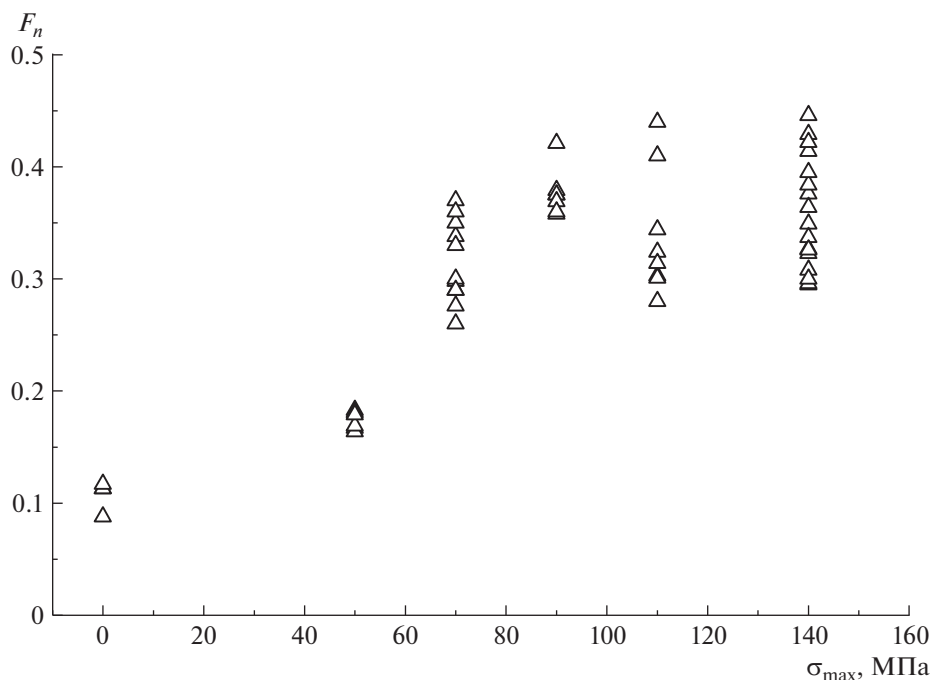


Рис. 6. Зависимость коэффициента ориентации гидридов в трубчатых образцах от максимального напряжения переориентации.

ние в образце при переориентации существенно неоднородно.

Второй способ испытаний позволяет создавать практически однородное распределение напряжений во всем кольцевом сечении образца. Зависимость окружного напряжения от радиальной координаты, определяемая цилиндрической симметрией системы, для тонкостенной трубы (толщиной 0.85 мм) проявляется слабо. Это подтверждается наблюдаемым равномерным распределением переориентированных гидридов по сечению образца (рис. 4). Из рис. 4 также следует, что уже при значении максимального напряжения переориентации $\sigma_{\max} = 50$ МПа наблюдаются отдельные радиальные гидриды длиной до 50 мкм (в исходных образцах такие гидриды отсутствуют). Таким образом, пороговое напряжение переориентации $\sigma_{\text{пор}} < 50$ МПа.

Кроме того, доля радиальных гидридов монотонно растет с ростом максимального напряжения переориентации (рис. 4–6), а в распределениях гидридов по ориентации (рис. 5) отсутствует преимущественное направление выделения переориентированных гидридов.

Отдельно следует остановиться на таком существенном недостатке второго способа испытаний на переориентацию, как уменьшающееся пропорционально абсолютной температуре давление газа в образце при охлаждении. Как следствие, уменьшается и окружное растягивающее напряжение, а гидриды выделяются как раз в ходе охла-

ждения, т.е. в изменяющихся условиях. Поскольку кинетика выделения гидридной фазы до сих пор подробно не изучалась (опубликованных экспериментальных данных мало, физические модели отсутствуют), нельзя рассчитать, сколько гидридов выделялось при каждом конкретном значении напряжения. Следовательно, по результатам этих испытаний невозможно определить пороговое напряжение переориентации, доступна лишь оценка сверху, которая и была выполнена выше.

Отметим также, что наблюдаемый на рис. 6 рост коэффициента ориентации гидридов при значениях максимального напряжения до 90 МПа замедляется при напряжениях 110–140 МПа, что с подавляющей вероятностью связано с указанной особенностью используемого метода переориентации — большинство гидридов выделяется при тангенциальных напряжениях ниже первоначально заданного максимального значения, а часть даже ниже порогового напряжения переориентации.

2.2. Пороговое напряжение переориентации

Для определения порогового напряжения переориентации гидридов в материале НК из сплава Э635 было выполнено сопоставление полученных в результате первой серии экспериментов распределений гидридов по сечению с соответствующими рассчитанными распределениями напряжений в образце.

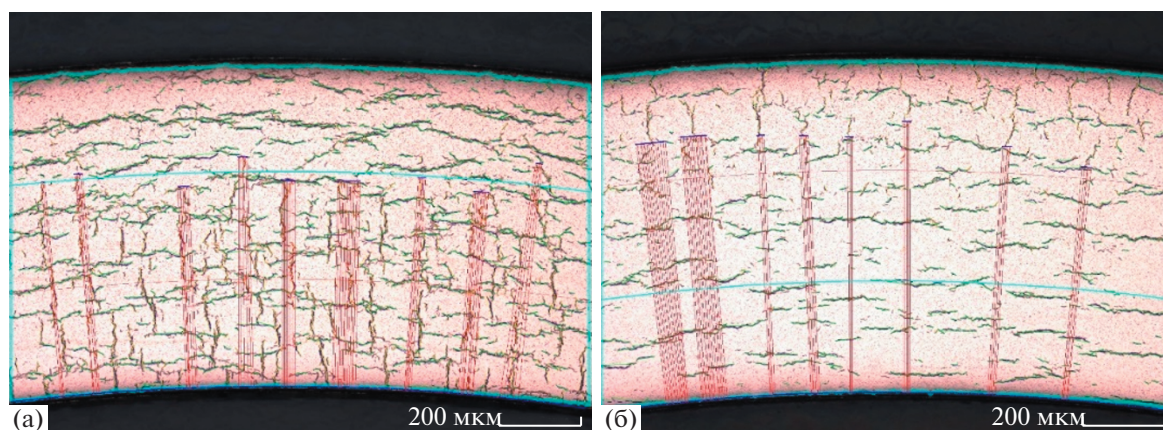


Рис. 7. Схема определения границ “зоны переориентации” для участков 90° и 270° (а), 0° и 180° (б).

По изображениям металлографических шлифов были определены характерные размеры “зоны переориентации”, т.е. расстояния от внутренней поверхности образца до точки, где наблюдается переход от преимущественно радиальной к преимущественно тангенциальной ориентации гидридов (или наоборот), на четырех рассматриваемых участках каждого образца (0°, 90°, 180° и 270°). Измерения проводились в программе Siam 800 в соответствии со следующей процедурой (рис. 7).

Сначала строились реперные длинные линии (дуги окружностей): сплошная линия, совпадающая с внутренней стенкой образца, сплошная линия, совпадающая с внешней стенкой образца, линия на расстоянии $\sim 1/3$ толщины стенки от внутренней или внешней поверхности образца. Затем строились короткие радиальные линии в местах с четко различным переходом между зонами с тангенциальной и радиальной ориентацией гидридов. После этого для каждой короткой линии проводилось по 7 измерений расстояний от нее до длинных реперных линий. В результате после обработки металлографических изображений всех исследованных образцов были получены координаты границы “зоны переориентации”. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Координаты границ “зоны переориентации” (отсчитаны от внутренней поверхности образца)

Сила, Н	Концентрация водорода, ppm	Координаты границы “зоны переориентации”, мм	
		участки 90° и 270°	участки 0° и 180°
200	150–240	0.51 ± 0.04	0.56 ± 0.03
		0.49 ± 0.04	0.58 ± 0.04
350	150	0.70 ± 0.04	0.50 ± 0.03
		0.71 ± 0.03	0.52 ± 0.04

На рис. 8а представлены рассчитанные зависимости окружного растягивающего напряжения от координаты вдоль центральной линии сечений участков 90° и 270° образца и вдоль внешней границы этих же сечений для силы на захватах 200 Н и двух температур. На рис. 8б приведены аналогичные данные для участков 0° и 180°.

Видно, что вблизи внутренней поверхности образцов в сечениях участков 90° и 270° окружное напряжение растягивающее, а вблизи внешней — сжимающее; для сечений участков 0° и 180° — наоборот. Следовательно, во всех рассмотренных сечениях присутствует изгибающий момент.

Распределение напряжений в сечениях участков 0° и 180° изображается прямыми линиями для всех рассмотренных температур (рис. 8б), а в сечениях участков 90° и 270° наблюдается нелинейное поведение для высоких температур около внутренней поверхности образца (рис. 8а). Это говорит о том, что в первом случае преобладают упругие деформации, а во втором — во внутренней части сечения возникают пластические деформации.

Отдельно следует подчеркнуть, что несмотря на сохранение величины внешних воздействий (силы на захватах), при снижении температуры распределение напряжений в образце меняется. Это связано с зависимостью от температуры механических свойств материала.

Для приведенных в табл. 2 диапазонов координат границ “зон переориентации” в четырех рассматриваемых сечениях 0° (180°) и 90° (270°) при изменении температуры от 20 до 400°C окружные напряжения отличаются не более чем на ~ 10 МПа (см. рис. 8), т.е. с достаточной степенью точности их можно считать постоянными при изменении температуры. Кроме того, поскольку при изготовлении металлографического шлифа в ходе шлифовки удаляется от четверти до трех четвертей толщины образца, в качестве распределения напряже-

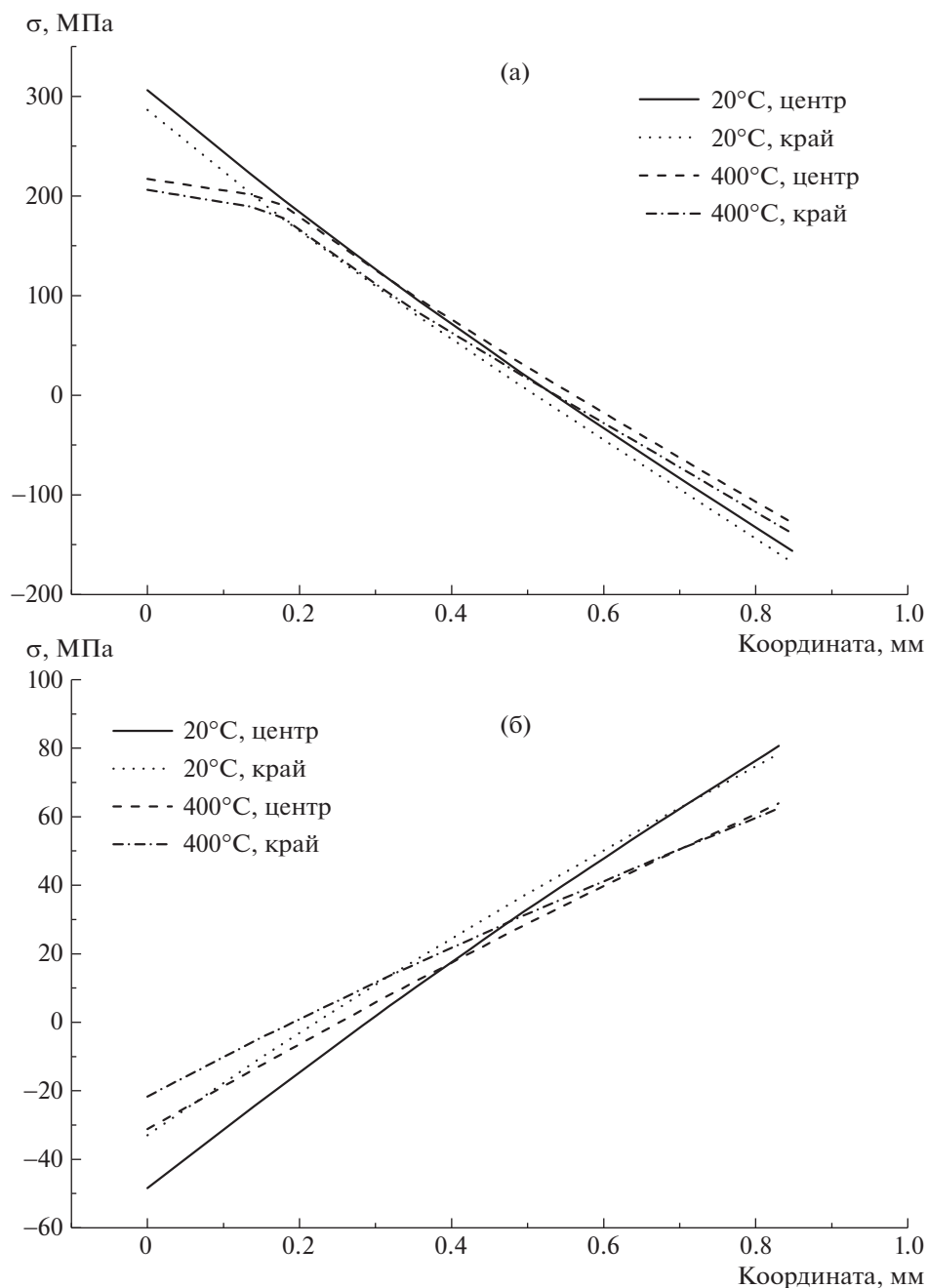


Рис. 8. Распределение напряжений вдоль центральной линии и края сечений участков $90^\circ(270^\circ)$ (а) и $0^\circ(180^\circ)$ (б) для силы 200 Н.

ний, которое будет применяться для определения порогового напряжения переориентации, следует взять распределение для центральной линии каждого сечения. При таком подходе погрешность отсчета напряжений по рис. 8 равна половине расстояния по оси напряжений между соответствующими кривыми на рис. 8 в диапазонах координат, представляющих интерес, т.е. $\Delta\sigma_{\text{отсч}} = 5$ МПа.

В рамках экспериментальных этапов работ были сделаны фотографии металлографических

шлифов всех образцов в областях в окрестности четырех рассматриваемых сечений. Каждая фотография захватывает отрезок шириной ~ 1.4 мм поверхности шлифа. Был выполнен расчет окружных напряжений в сечениях, отстоящих от рассматриваемых на указанное расстояние и проведено сравнение. Оказалось, что отличие напряжений в этих сечениях в диапазонах координат, представляющих интерес (табл. 2) не превосходит погрешность отсчета $\Delta\sigma_{\text{отсч}} = 5$ МПа, определенную вы-

ше. Поэтому далее используются расчетные данные, представленные на рис. 8

Измеренные значения координат границ “зоны переориентации” (табл. 2) получены с максимальной погрешностью 0.04 мм, т.е. для удовлетворительной точности определения порогового напряжения необходимо чтобы на расстояниях порядка 0.08 мм напряжение менялось не более чем на 10 МПа. При силе 200 Н разброс напряжений на таком расстоянии в сечениях участков 0° и 180° составляет ~ 10 МПа (рис. 8б), а участков 90° и 270° — порядка 50 МПа (рис. 8б). Для силы 350 Н соответствующие значения равны ~ 10 –15 МПа и > 100 МПа. Таким образом, исходя из точности полученных экспериментальных данных, для определения порогового напряжения переориентации $\sigma_{\text{пор}}$ подходят только центральные сечения участков 0° и 180° для обоих значений силы.

На рис. 9 представлены рассчитанные распределения напряжений в центральных сечениях участков 0° и 180° для силы 200 и 350 Н, и соответствующие экспериментальные точки из табл. 2. Ординаты экспериментальных точек на рис. 9 выбраны произвольно из соображений удобства. Для удобства границы областей погрешности экспериментальных точек продлены с помощью вертикальных пунктирных линий.

Таким образом, в двух сериях измерений получены следующие пересекающиеся доверительные интервалы для порогового напряжения $\sigma_{\text{пор}}$ при доверительной вероятности $P = 0.95$: (34, 52) МПа и (39, 56) МПа. Из этих результатов следует, что пороговое напряжение равно (45 ± 7) МПа. Однако, следует учесть, что указанная погрешность получена из статистического анализа данных нескольких измерений, а есть еще погрешность отсчета по графику $\Delta\sigma_{\text{отсч}} = 5$ МПа, поэтому суммарная погрешность для порогового напряжения составляет $\Delta\sigma_{\text{пор}} = 9$ МПа.

Следовательно, результирующее значение порогового напряжения переориентации гидридов в материале необлученного НК из сплава Э635: (45 ± 9) МПа. Это значение $\sigma_{\text{пор}}$ совпадает в пределах погрешности с полученной в разделе 2.1 оценкой.

Сравнение полученного результата с опубликованными данными затруднительно в связи со следующими обстоятельствами. В необлученном сплаве Циркалой-4 пороговое напряжение переориентации находится в диапазоне 52–80 МПа [7], однако, это существенно другой сплав. Единственное опубликованное значение для сплава Э635 — 70–90 МПа [11] было получено вторым способом, примененным в настоящей работе, т.е. на самом деле является оценкой сверху $\sigma_{\text{пор}} < 70$ –90 МПа, что согласуется с полученными выше ре-

зультатами. Близким по составу к сплаву Э635 является сплав Zirlo, для которого пороговое напряжение переориентации гидридов $\sigma_{\text{пор}} = 90$ МПа [12]. Однако, сравнение с этим значением вряд ли корректно, поскольку в [12] при моделировании экспериментов по переориентации было получено, что окружное напряжение в кольцевом образце в сечениях участков 0° и 180° однородно по сечению, что очевидно не соответствует действительности. А значит и приведенное значение (90 МПа) вполне может быть завышено. К тому же состав сплава Zirlo не полностью идентичен составу сплава Э635, а значит соответствующие пороговые напряжения могут различаться.

2.3. Фазовый состав и текстура труб НК из сплава Э635 с гидридами

Фазовый состав и текстура были определены для образцов длинных патрубков до и после процедуры переориентации гидридов вторым способом. Результаты для всех образцов идентичны вне зависимости от концентрации водорода (в рассматриваемых пределах) и наличия переориентированных гидридов.

На рис. 10 приведен типичный дифракционный спектр R -сечения образца. На рисунке рядом с пиками α -Zr указаны индексы соответствующих отражающих плоскостей, стрелками отмечены положения пиков от наблюдаемых фаз, а также места, где должны были бы быть пики от γ -фазы гидрида циркония (стрелки под осью абсцисс).

Представленный спектр (рис. 10) кроме α -Zr позволяет однозначно идентифицировать δ -фазу гидрида ($\text{ZrH}_{1.66}$) и фазу Лавеса $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$. Ни одного пика, соответствующего γ -фазе гидрида не обнаружено.

Синхротронное излучение, благодаря высокой интенсивности, позволяет дополнительно повысить чувствительность дифракционного метода к фазам, находящимся в сплаве в малом количестве, а также исследовать материал на глубине 100–150 мкм. При использовании двухкоординатного детектора возможно устранить неблагоприятное влияние кристаллографической текстуры на дифракционный спектр, поскольку его получают суммированием по регистрируемым дебаевским дифракционным кольцам. Этим методом были исследованы фольги толщиной 120–150 мкм, представляющие собой L -сечения нескольких образцов. В полученном дифракционном спектре присутствуют только линии α -Zr, δ - $\text{ZrH}_{1.66}$ и фазы Лавеса $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$. Таким образом, было дополнительно подтверждено отсутствие в материале γ -гидридов. Следовательно, при использованных скоростях охлаждения $0.5^\circ\text{C}/\text{мин}$ (а значит и при более низких скоростях, характерных

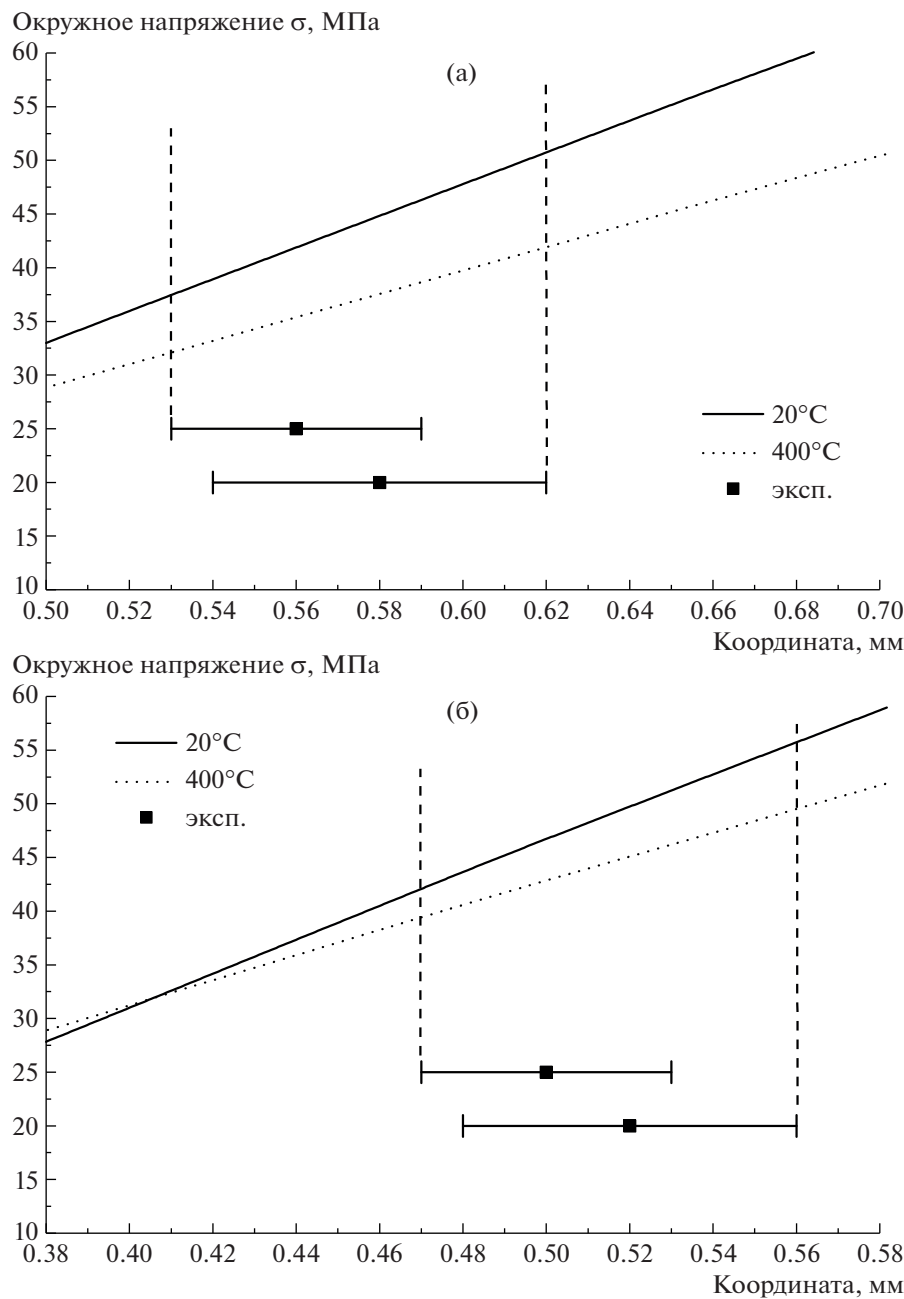


Рис. 9. Графическое определение порогового напряжения по расчетным данным для сечений образца на участках 0° и 180° и значений силы 200 (а) и 350 Н (б).

для эксплуатации и хранения ТВС) метастабильная γ -фаза гидроксида циркония не возникает.

На рис. 11 представлены типичные прямые полюсные фигуры (ППФ) {0001}, {11.0} и {10.7} одного из исследованных образцов.

Сравнение всех полученных ППФ и рассчитанных параметров Кернса показало, что текстура материала образцов с различными концентрациями водорода (в диапазоне 150–450 ppm) с гид-

ридами любой ориентации идентична в пределах погрешности.

2.4. Микроструктура гидридов различной ориентации

На рис. 12 в качестве примера представлены полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изображения микроструктуры образцов исходного наводороженного материала (преимущественно тангенциальная ори-

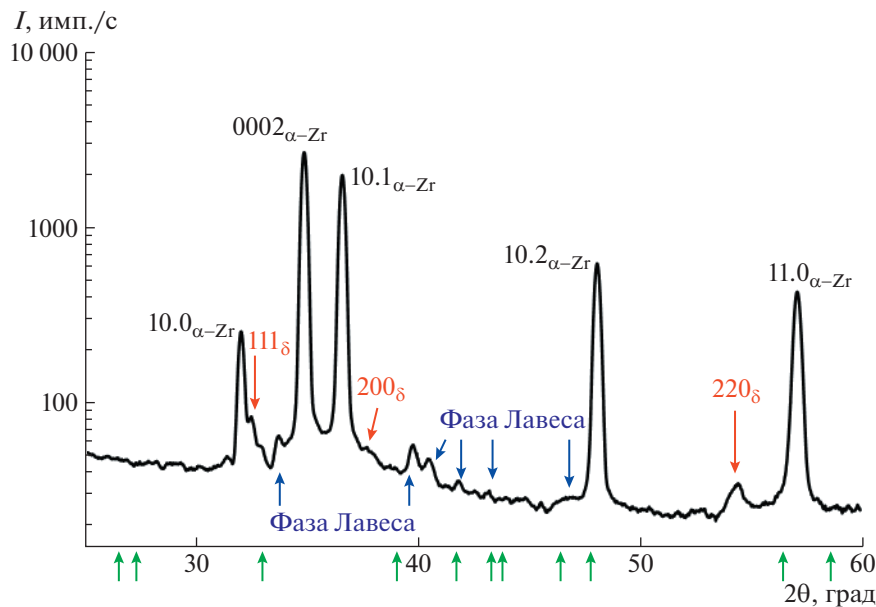


Рис. 10. Типичный дифракционный спектр.

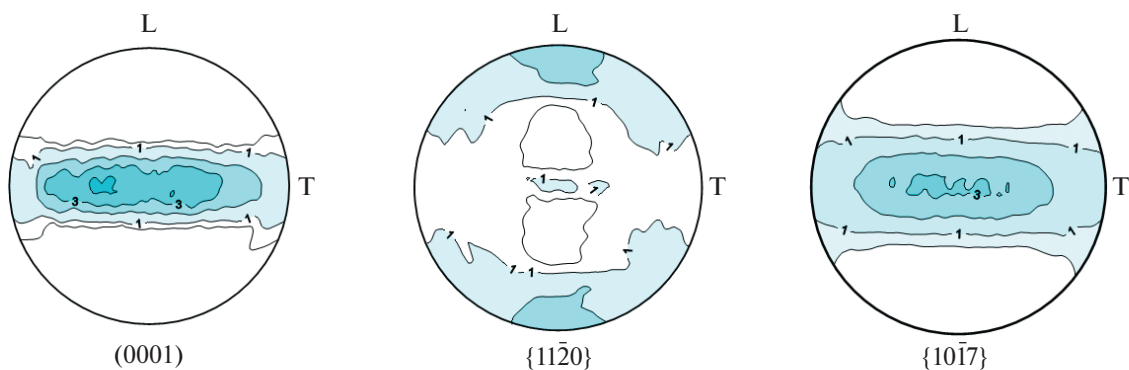


Рис. 11. Типичные ППФ исследованного материала.

ентация гидридов) и образцов после переориентации с максимальными окружными напряжениями 70, 90 и 110 МПа (есть тангенциально и радиально ориентированные гидриды). Все образцы имеют близкую концентрацию водорода (230, 210, 210 и 266 ppm, соответственно). Микроструктура гидридов в остальных исследованных образцах аналогична приведенной на рис. 12. На рис. 13 представлены отдельные элементы микроструктуры с большим увеличением. На всех изображениях рис. 12б–12г и 13 радиальное и тангенциальное направления трубы НК такие же, как указано на рис. 12а.

На всех изображениях видны зерна с размером в диапазоне от 3 до 10 мкм и гидриды различной ориентации. Фазы Лавеса (мелкие черные точки) в масштабе рис. 12 трудно различимы, однако, на рис. 13 с большим увеличением, они видны.

Основные особенности микроструктуры гидридов радиальной и тангенциальной ориентации, обнаруженные в ходе анализа снимков, сводятся к следующему.

Макро-гидриды, которые при металлографии изображаются сплошными толстыми линиями, на самом деле не сплошные, а представляют собой последовательность близко расположенных микро-пластин различного размера. Причем, макро-гидрид может быть “рыхлым”, состоящим из тонких пластин, расположенных близко друг к другу, и образующих широкую полосу (рис. 13а посередине), а может быть “сплошным”, представляющим собой толстую ветвящуюся прерывистую линию (рис. 13а сверху). Далее будем придерживаться этой терминологии: рыхлые и сплошные гидриды.

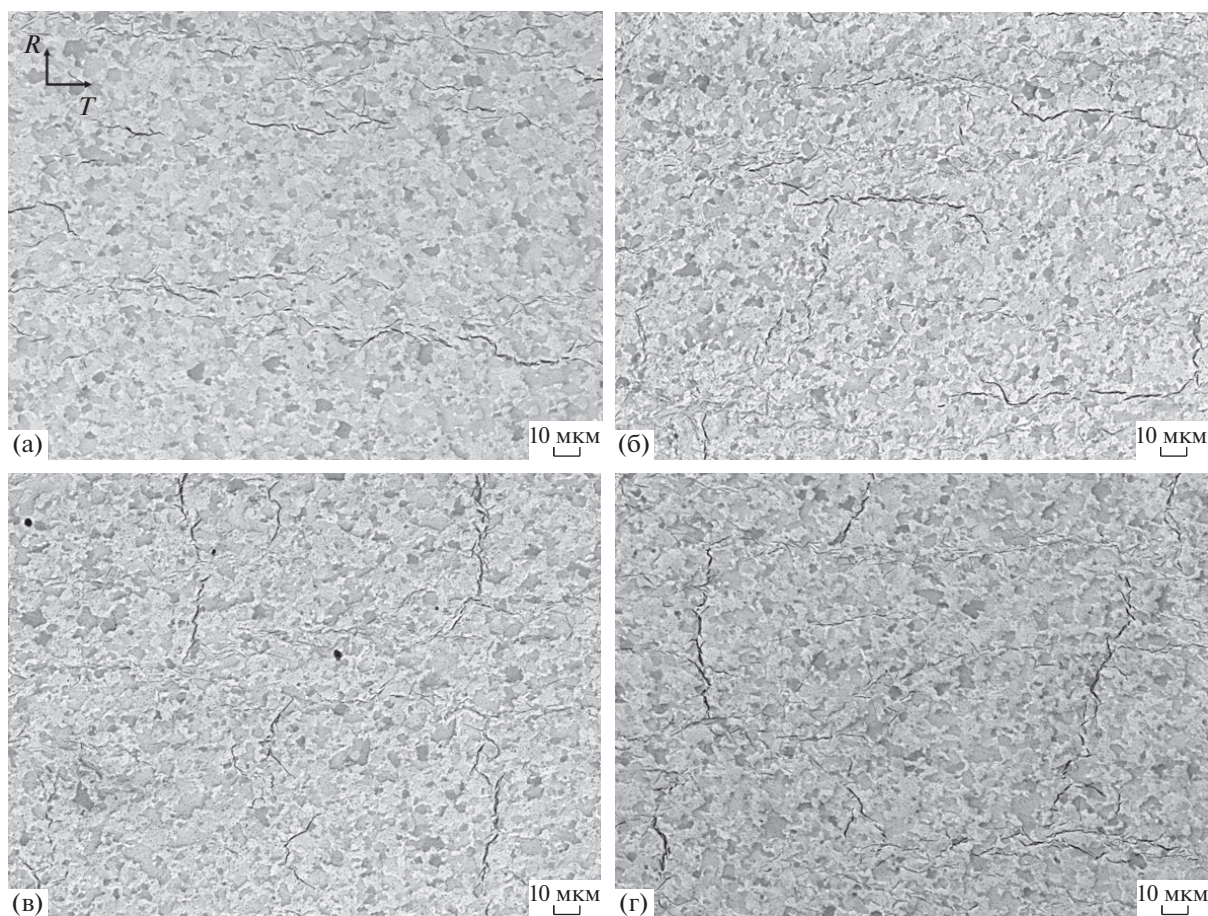


Рис. 12. Микроструктура гидридов в исходном материале (а) и после переориентации при максимальных окружающих напряжениях 70 (б), 90 (в) и 110 МПа (г).

Ориентация соседних частей как рыхлых, так и сплошных гидридов может совпадать друг с другом, а может отличаться на небольшой угол. Каждая из частей гидридов обоих типов, проходящих в теле зерна, состоит из микро-пластин, расположенных параллельно друг другу и смещенных на небольшое расстояние (рис. 13б и 13в). Характерный размер отдельной микро-пластины порядка 1–2 мкм, расстояние между ними порядка 0.4–0.8 мкм. Такая особенность микроструктуры наблюдалась ранее для других циркониевых сплавов: Zr–2/5%Nb, Циркалой-2, Циркалой-4, Zr–Sn–Nb [4, 9, 13, 14], поэтому можно предположить, что это характерно для всех реакторных циркониевых сплавов.

Тот факт, что такая структура не наблюдается у всех сплошных гидридов с подавляющей вероятностью связан с тем, что поскольку расстояние между микро-пластинами чрезвычайно мало, при приготовлении образца для микроскопии эти тонкие перемычки просто зашлифовываются и стравливаются.

Как следствие, по полученным в настоящей работе данным нельзя определить, в чем отличие микро-гидридов, образующих макро-гидриды различной ориентации (размеры, положение, взаимная ориентация).

Среди рыхлых макро-гидридов встречаются расположенные параллельно друг другу в теле одного зерна без сдвига, однако расстояние между ними больше, чем между соседними микро-гидридами — составляет порядка 1.5 мкм (рис. 13г). Кроме того, на всех рассмотренных изображениях наблюдается отдельно стоящие короткие макро-гидриды, как тонкие, так и толстые (рис. 13б, 13г).

Большая часть радиальных макро-гидридов сплошные, тогда как для тангенциальных в равной степени встречаются и рыхлые, и сплошные (рис. 12). При этом для сплошных гидридов вне зависимости от ориентации на отдельных частях изображений различима структура из микро-пластин (рис. 13).

Поскольку, как указано в [4, 8, 9], микро-пластины, формирующие структуру макро-гидрида, ориентируются параллельно базисным плоско-

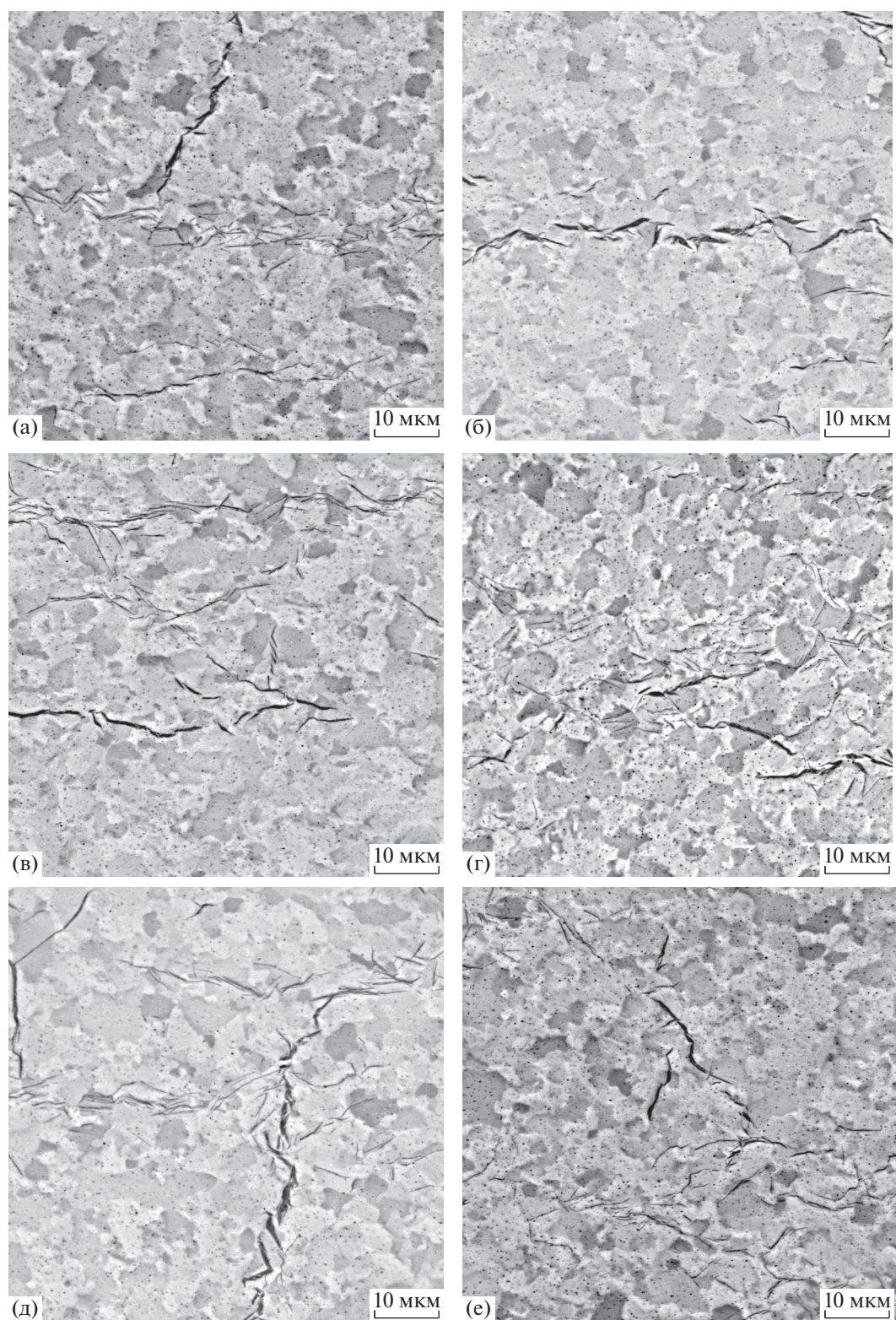


Рис. 13. Отдельные элементы микроstructures гидридов.

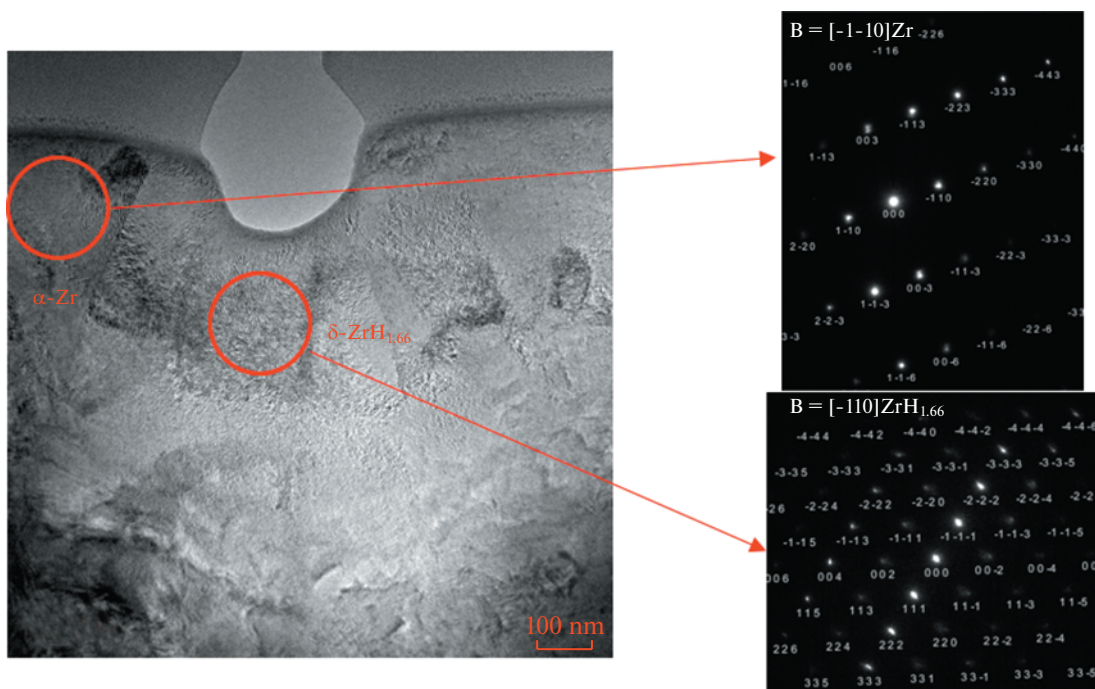


Рис. 14. Результаты ПЭМ образца с гидридом внутри зерна.

стям, это касается гидридов, расположенных внутри зерна. Однако, встречаются ситуации, когда наблюдаются параллельные микро-пластины в соседних зернах (рис. 13г, 13д). Скорее всего, это соответствует гидриду на границе двух зерен с близкой ориентировкой.

В целом, подавляющее большинство отдельных длинных макро-гидридов состоят из частей, проходящих внутри зерна, и частей расположенных на границах зерен. Нет четкой корреляции между расположением фаз Лавеса и гидридов (рис. 13): фазы Лавеса расположены равномерно по всему объему материала, как в окрестности гидридов, так и в пространстве между ними. Также не выявлено отличие макро- и микро-гидридов в образцах, в которых переориентация гидридов выполнялась под действием механических напряжений разной величины.

На всех изображениях встречаются отдельные гидриды размером менее 2 мкм (рис. 13в–13е), т.е. некоторая часть водорода, содержащегося в образце, находится в гидридах, которые при оптической металлографии неразличимы, и которые не учитываются при обработке металлографических изображений. Следовательно, иногда встречающийся в литературе способ определения концентрации водорода по линейной зависимости концентрации водорода в образце от полной длины гидридов, зафиксированных при металлографии, на единицу площади снимка следует использовать с осторожностью. На самом деле, количество водорода, определенное таким способом, занижено.

По результатам сканирующей электронной микроскопии были выбраны места на поверхности СЭМ образцов для изготовления микрообразцов-ламель для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью фокусированного ионного пучка. Выбирались зоны поверхности исходных СЭМ образцов с гидридами различных ориентаций, расположенных как внутри зерна, так и на границе зерен. Принципиальных отличий микро-структуры различных исследованных образцов не обнаружено. В качестве примера на рис. 14 приведено изображение ПЭМ одного из образцов и соответствующая микро-дифракционная картина.

По результатам анализа микродифракции всех рассмотренных образцов получено преимущественное ориентационное соотношение между решетками α -Zr и δ -гидрида: $\{0001\}\alpha\text{-Zr} \parallel \{111\}\delta\text{-ZrH}_{1.66}$ и $\langle 110 \rangle \alpha\text{-Zr} \parallel \langle 110 \rangle \delta\text{-ZrH}_{1.66}$. Точно такое же ориентационное соотношение было обнаружено в работе [9] для сплава Zr–Sn–Nb, таким образом, можно заключить, что этот результат также является универсальным для циркониевых сплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые экспериментально исследовано образование радиально-ориентированных гидридов в необлученных трубах НК из сплава Э635. Проведены эксперименты по переориентации гидридов двумя способами. Разработана процедура обработки результатов испытаний на переориентацию гидридов в кольцевых образцах.

Определено пороговое напряжение переориентации для сплава Э635 $\sigma_{\text{пор}} = (45 \pm 9)$ МПа.

Исследованы фазовый состав и текстура материала НК из сплава Э635 с гидридами. Показано, что при скоростях охлаждения $0.5^\circ\text{C}/\text{мин}$ и ниже, характерных для эксплуатации и хранения ТВС, метастабильная γ -фаза гидрида циркония не возникает — все гидриды находятся в δ -фазе, а текстура материала образцов при всех рассмотренных концентрациях водорода (до 450 ppm) и ориентациях гидридов одинакова.

Проведена сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия образцов НК из сплава Э635 с различной ориентацией гидридов. Проанализированы отдельные особенности микроструктуры гидридов. Получено ориентационное соотношение между матрицей и гидридом: $\{0001\}\alpha\text{-Zr}\parallel\{111\}\delta\text{-ZrH}_{1.66}$ и $\langle 11.0 \rangle \alpha\text{-Zr}\parallel\langle 110 \rangle \delta\text{-ZrH}_{1.66}$. Показано, что отдельные особенности микроструктуры гидридной фазы являются общими для всех циркониевых сплавов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность д. т. н. Маркелову В.А. за плодотворное обсуждение постановки задачи и полученных результатов, Сабурову А.С., Шелепову И.А., и Лукашеву С.И. за техническое сопровождение наводороживания образцов и проведения экспериментов по переориентации гидридов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Douglass D.L. The Metallurgy of Zirconium. Atomic Energy Review. 1971. Vienna: IAEA.
2. Zaimovsky A.S., Nikulina A.V., Reshetnikov N.G. Zirconium Alloys in Atomic Engineering. 1981. Moscow: Mosenergoizdat (in Russian).
3. Плясов А.А., Федотов А.В., Сабуров Н.С. и др. // Ядерная физика и инжиниринг. 2023. Т. 14 (1). С. 12. [Plyasov A.A., Fedotov A. V., Saburov N. S., et al. // Phys. At. Nucl. 2022. V. 85 (11). P. 1808].
4. Motta A.T., Capulongo L., Chen L.-Q., et al. // J. Nucl. Mater. 2019. V. 518. P. 440.
5. Puls M.P. The Effect of Hydrogen and Hydrides on the Integrity of Zirconium Alloy Components. Delayed Hydride Cracking. 2012. London: Springer.
6. Kumar N.A.P.K., Szpunar J.A., He Z. // J. Nucl. Mater. 2010. V. 403. P. 101.
7. Плясов А.А., Новиков В.В., Девятко Ю.Н. // Ядерная физика и инжиниринг. 2019. Т. 10 (3). С. 243. [Plyasov A.A., Novikov V.V., Devyatko Yu.N. // Phys. At. Nucl. 2020. V. 83 (10). P. 1407].
8. Chung H.M., Daum R.S., Hiller J.M., Billone M.C. in Zirconium in the Nuclear Industry: Proc. 13th Int. Symp. ASTM STP. 2002. V. 1423. P. 561.
9. Li J., Wang Z., Wu H., Chen G. // J. Nucl. Mater. 2020. V. 537. P. 152232.
10. Domizzi G., Lanzani L., Coronel P., et al. // J. Nucl. Mater. 1997. V. 246. P. 247.
11. Kulakov G.V., Vatulin A.V., Kononov Yu.V., et al. // At. Energy. 2017. V. 122. P. 87.
12. Martin Rengel M.A., Gómez Sánchez F.J., Ruiz-Hervías J., Muñoz P. // Proc. Conf. TopFuel 2013. Charlotte, North California. 2013. P. 253.
13. Perovic V., Weatherly G.C., Simpson C.J. // Acta Metall. 1983. V. 31 (9). P. 1381.
14. Veleva M., Arsene S., Record M.-C., et al. // Metall. Mater. Trans. A. 2003. V. 34. P. 567.

Experiments on Reorientation of Hydrides in Unirradiated E635 Guide Tubes

A. A. Plyasov^{1, *}, N. S. Saburov¹, S. A. Bekrenev¹, M. G. Isaenkova², M. I. Petrov², and P. S. Dzhumaev²

¹JSC Bochvar High-Tech Scientific and Research Institute of Inorganic Materials (JSC VNIINM), Moscow, 123060 Russia

²National Research Nuclear University “MEPhI” MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

*e-mail: alex_plyasov@mail.ru

Received October 26, 2023; revised October 26, 2023; accepted November 2, 2023

Abstract—Experimental results for hydrides reorientation in unirradiated E635 guide tubes are presented. The key parameter for reorientation — the threshold stress was found. Some features of microstructure of hydrides with different orientation are discussed. For cooling rates, which are specific for active zones of pressurized water reactors, δ -hydride is shown to be the only phase that occurs.

Keywords: zirconium, E635, hydride, reorientation, threshold stress, orientation coefficient, microstructure, texture, X-ray analysis, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy