

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ТРОИЦКИЙ ИНСТИТУТ ИННОВАЦИОННЫХ И ТЕРМОЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

На правах рукописи

Колесник

Колесник Михаил Юрьевич

**Моделирование процессов перелома кинетики окисления
и переориентации гидридов в циркониевых оболочках
ТВЭЛОВ**

Автореферат

диссертации на соискание степени кандидата технических наук

специальность 05.14.03 – ядерные энергетические установки, включая
проектирование, эксплуатацию и вывод из эксплуатации

Научный руководитель: д-р физ.-мат. наук, проф.
Лиханский Владимир Валентинович

Москва, Троицк

2018

Работа выполнена в АО «Государственный научный центр Российской Федерации Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований» (АО «ГНЦ РФ ТРИНИТИ»).

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Лиханский Владимир Валентинович
АО «ГНЦ РФ ТРИНИТИ»

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор
Рязанов Александр Иванович
НИЦ «Курчатовский институт»

доктор технических наук
Маркелов Владимир Андреевич
АО «ВНИИНМ им. академика А.А. Бочвара»

Ведущая организация: ИБРАЭ РАН

Защита состоится **18 сентября 2018 г.** в **14** ч. **00** мин. на заседании диссертационного совета Д 520.009.06 на базе Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» по адресу: 123182, г. Москва, пл. Курчатова, д.1. С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» и на сайте www.nrcki.ru

Автореферат разослан «___» _____ г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат физико-математических наук

Шкаровский Д.А.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АЭС	–	Атомная электрическая станция
БВ	–	Бассейн выдержки
ВВЭР	–	Водо-водяной энергетический реактор
ЗГР	–	Замедленное гидридное растрескивание
КРН	–	Коррозионное растрескивание под напряжением
ОТВС	–	Отработавшая тепловыделяющая сборка
ОЯТ	–	Отработавшее ядерное топливо
РБМК	–	Реактор большой мощности канальный
СХ	–	Сухое хранение
СХОЯТ	–	Сухое хранение отработавшего ядерного топлива
ТВС	–	Тепловыделяющая сборка
ТВЭЛ	–	тепловыделяющий элемент
BWR	–	Boiling Water Reactor (кипящий водо-водяной реактор)
PWR	–	Pressurized Water Reactor (реактор с водой под давлением)

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

В настоящее время ядерное топливо для гетерогенных ядерных реакторов используются в виде тепловыделяющих элементов (ТВЭЛОВ), собираемых в тепловыделяющие сборки (ТВС). Оболочки ТВЭЛОВ являются основным барьером, препятствующим попаданию в теплоноситель радиоактивных продуктов деления, нарабатываемых в процессе эксплуатации ядерного топлива. В качестве материала оболочек ТВЭЛОВ водоохлаждаемых ядерных реакторов широко применяются сплавы на основе циркония. Свойства оболочек во многом определяют ресурс эксплуатации, безопасность и экономическую эффективность ядерного топлива. Поэтому работы по созданию новых циркониевых сплавов в интересах ядерной энергетики ведутся во многих странах мира. Новые и перспективные оболочечные сплавы должны обеспечивать более высокую мощность энерговыделения, глубину выгорания и отвечать требованиям хранения отработавшего ядерного топлива (ОЯТ).

В процессе эксплуатации и в период хранения ОЯТ оболочки ТВЭЛОВ подвержены химическому воздействию теплоносителя и продуктов деления, нарабатываемых в ядерном топливе, радиационному повреждению и механическому взаимодействию с топливом (при высоких выгораниях). Эти процессы могут приводить к деградации свойств конструкционных материалов активной зоны. Для обоснования работоспособности ядерного топлива необходимо уметь моделировать изменения свойств оболочек ТВЭЛОВ в процессе эксплуатации и хранения ОЯТ в широком диапазоне характерных параметров задачи. Построение инженерных корреляций при этом связано с проведением большого количества экспериментальных исследований и требует существенных временных и финансовых затрат. Оптимизировать число экспериментальных исследований позволяет развитие физических моделей, способных предсказывать изменение свойств материалов под влиянием внешних факторов.

На стадии эксплуатации ТВС одним из факторов деградации оболочек ТВЭЛОВ является окисление при контакте с теплоносителем. В настоящей работе на

основе расчетно-теоретического подхода разработана физическая модель перелома кинетики окисления циркониевых сплавов. Практическое применение данной модели позволяет дать рекомендации по увеличению коррозионной стойкости, а также оптимизировать число экспериментов для получения усовершенствованных сплавов.

На стадии хранения оболочки отработавших ТВС (ОТВС) должны обеспечивать герметичность ядерного топлива в течение длительного времени. Перспективной технологией хранения ОЯТ является сухое хранение отработавшего ядерного топлива (СХОЯТ). СХОЯТ уже применяется за рубежом и планируется к внедрению в России, поскольку является более экономичным по сравнению с традиционным хранением в водной среде. Для внедрения этой технологии, а также для обеспечения поставок отечественного топлива на зарубежные атомные электростанции (АЭС), необходимо обосновать условия, при которых ядерное топливо отечественного производства сможет безопасно храниться в сухих хранилищах.

Механизмами деградации оболочек твэлов на стадии сухого хранения (СХ) являются ползучесть, водородное охрупчивание, замедленное гидридное растрескивание (ЗГР) и коррозионное растрескивание под напряжением (КРН). Одним из наиболее опасных процессов является водородное охрупчивание, связанное с выпадением гидридов. Наличие гидридов создает дополнительные границы фаз внутри металла, которые служат концентраторами напряжений и облегчают развитие трещин при нагружении оболочки. При наличии растягивающих окружных напряжений в оболочке водородное охрупчивание может усугубляться ориентацией гидридов в радиальном направлении. Доля радиальных гидридов в оболочке твэлов зависит от величины внешних напряжений, температуры, скорости и истории изменения температуры. Для обоснования безопасности СХ необходимо уметь предсказывать долю радиальных гидридов в зависимости от условий СХОЯТ. С этой целью была разработана модель переориентации гидридов, которая верифицирована на имеющихся экспериментальных данных для условий, характерных при СХОЯТ.

Цели и задачи исследования

Целью исследования является разработка и практическое применение физических моделей, позволяющих описывать процессы окисления оболочек твэлов и поведения в них гидридов в диапазоне условий, допустимых при эксплуатации и сухом хранении ОЯТ. Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. разработать физическую модель перелома в кинетике окисления циркониевых сплавов;
2. применить модель перелома на практике и определить, как вариация химического состава и термомеханической обработки может способствовать увеличению стойкости сплава к окислению;
3. разработать физическую модель, позволяющую оценивать долю гидридов, ориентированных в выбранном направлении.

Научная новизна

При решении задачи по моделированию перелома в кинетике окисления циркониевых сплавов применен новый подход, основанный на минимизации механической энергии. Данный подход позволяет прогнозировать смену режимов коррозии в зависимости от механических свойств металла. Настоящая работа на основе расчетно-теоретических методов позволяет определить легирующие химические элементы и методы термомеханической обработки сплава, которые увеличивают его коррозионную стойкость.

Теоретическое исследование эволюции волнистой структуры на границе раздела металл/оксид предсказало преобладание волн с удвоенными периодами в Фурье-спектрах фронтов коррозии. Последующий анализ экспериментальных данных, опубликованных в литературе, подтвердил теоретическое предположение для различных циркониевых сплавов и различных сроков окисления. Эффект удвоения периода при движении фронта коррозии обнаружен впервые и служит экспериментальным подтверждением применяемого подхода.

Разработана новая кинетическая модель переориентации гидридов. Модель позволяет оценивать долю радиальных гидридов в оболочках твэлов ОТВС при

различных сценариях изменения температуры и внешних напряжений. Модель реализована в виде расчетного модуля и верифицирована на экспериментах со сплавами Э635, Циркалой-4, Zr-2.5Nb в диапазоне условий, характерных для СХОЯТ.

Практическая значимость результатов исследования

Критерии на безопасную эксплуатацию ядерного топлива в промышленных реакторах на тепловых нейтронах ограничивают максимальную толщину оксидной пленки на поверхности оболочек твэлов. Физическая модель перелома в кинетике окисления, позволяет спрогнозировать, как с помощью легирующих добавок и термомеханической обработки можно повысить коррозионную стойкость циркониевых сплавов. Поэтому результаты применения модели имеют практическое значение для всей ядерной энергетики на тепловых нейтронах.

Внедрение технологии сухого хранения позволяет снизить издержки на хранение ОЯТ. Разработанная методика оценки доли радиальных гидридов позволяет обосновать условия СХ ОТВС российского производства, которые минимизируют риски водородного охрупчивания. Модель переориентации гидридов, описанная в работе, вошла в топливный код РТОП-СХ, разработанный в АО «ГНЦ РФ ТРИНИТИ» по заказу АО «ТВЭЛ» (код является собственностью АО «ТВЭЛ») и предназначенный для моделирования процесса сухого хранения отработавшего ядерного топлива.

Работа способствует увеличению ресурса эксплуатации отечественного ядерного топлива, безопасности хранения ОЯТ и, следовательно, повышению конкурентоспособности и экономической эффективности российских циркониевых сплавов.

Основные положения, выносимые на защиту

1. модель перелома кинетики окисления на основе энергетического подхода;
2. рост длины волны неоднородностей коррозионного фронта по мере увеличения толщины оксидной пленки через механизм удвоения периода;
3. модель переориентации гидридов в условиях СХОЯТ.

Достоверность результатов

Достоверность результатов подтверждается сравнением с данными экспериментальных исследований.

Апробация результатов

Материалы, изложенные в диссертации, докладывались и обсуждались на:

- 1) Отраслевом семинаре «Физика радиационных повреждений материалов атомной техники» г. Обнинск, 24-26 апреля 2012.
- 2) 21^{ой} международной конференции по структурным материалам и реакторным технологиям, Индия, г. Нью-Дели, 6-11 ноября 2011.
- 3) Международном семинаре по реакторному топливу для тепловых реакторов, Китай, г. Ченгду, 11-14 сентября 2011.
- 4) 9^{ой} международной конференции по топливу для реакторов ВВЭР, Болгария, 17-24 сентября 2011.
- 5) 54^{ой} конференции МФТИ «Проблемы фундаментальных и прикладных естественных и технических наук в современном информационном обществе», Аэрофизика и космические исследования, г. Королев, 10-30 ноября 2011.
- 6) Отраслевом семинаре «Физика радиационных повреждений материалов атомной техники» г. Обнинск, 23-25 апреля 2013.
- 7) Техническом семинаре «Критерии повреждения/деградации отработавших тепловыделяющих сборок и их влияние на особенности технологий хранения отработавшего ядерного топлива», г. Москва, АО «ТВЭЛ» сентябрь 2014.
- 8) Научно-технической конференции Ядерное топливо нового поколения для АЭС. Результаты разработки, опыт эксплуатации и направления развития (НТК-2014), г. Москва, АО «ТВЭЛ», 12-13 ноября 2014.
- 9) 2^{ой} Международной конференции по ядерному топливу в Азии (2nd Asian Nuclear Fuel Conference, ANFC), г. Сендай, Япония, 18-19 сентября 2014.
- 10) Отраслевом семинаре "Физика радиационных повреждений материалов атомной техники", г. Обнинск, 21-23 апреля 2015.

- 11) 11^{ой} международной конференции по топливу для реакторов ВВЭР, Болгария, 26 сентября – 3 октября 2015.
- 12) Отраслевом семинаре «Физика радиационных повреждений материалов атомной техники» г. Обнинск, 2016.
- 13) Научно-технической конференции «Ядерное топливо нового поколения для АЭС», г. Москва, АО «ТВЭЛ», 16-17 ноября 2016.
- 14) 12^{ой} международной конференции по топливу для реакторов ВВЭР, Болгария, 17 – 23 сентября 2017.
- 15) Международной конференции по ядерному топливу для водоохлаждаемых ядерных реакторов (Water Reactor Fuel Performance Meeting, WRFPM - 2017), Чеджу, Корея, 10-14 сентября 2017.

Публикации

Материалы, вошедшие в диссертацию, опубликованы в 16 печатных работах, в том числе, 7 в рецензируемых ВАК журналах, 7 в качестве докладов и 2 в виде тезисов докладов в сборниках трудов конференций.

Личный вклад автора

Автор работы принимал непосредственное участие в:

1. решении механической задачи по определению параметров волнистой структуры вблизи фронта коррозии, минимизирующих механическую энергию металла и оксида в упругом и пластическом приближениях;
2. выборе параметров и участие в проведении модельного эксперимента, имитирующего двухслойную систему металл/оксид;
3. теоретическом анализе эволюции параметров волнистой структуры фронта коррозии;
4. исследовании Фурье-спектров фронтов коррозии, доступных в открытых литературных источниках;
5. разработке теоретической модели переориентации гидридов;
6. программировании расчетного модуля переориентации гидридов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описана актуальность выполненной работы, поставлены цели и задачи диссертации, сформулированы основные положения, выносимые на защиту с описанием научной новизны и практической значимости исследования. Обоснована достоверность и приведена апробация результатов работы с указанием личного вклада автора.

В первой главе представлен общий обзор особенностей равномерного окисления циркониевых сплавов при эксплуатации в активной зоне реактора АЭС. На основе анализа литературы описано явление перелома в кинетике окисления циркониевых сплавов. Приведены опубликованные данные о влиянии водорода в оболочках твэлов на деградацию свойств. Разобраны имеющиеся в научной литературе модели переориентации гидридов.

Анализ влияния окисления и наводороживания на ресурс циркониевых сплавов при эксплуатации в реакторе и в период хранения ОЯТ показал, что на эволюцию механических свойств оболочек твэлов влияет большое число параметров в широком диапазоне внешних условий. Использование инженерных корреляций для моделирования изменений свойств материалов ТВС связано с проведением большого числа экспериментов и, следовательно, с большими материальными и временными затратами. Применение физических моделей коррозии циркониевых сплавов и переориентации гидридов вместо корреляций позволяет предсказывать влияние различных внешних факторов на эволюцию свойств оболочек твэлов и таким образом уменьшить число необходимых экспериментальных исследований.

Анализ литературы показал, что наличие облучения ускоряет процессы коррозии циркониевых сплавов (слабо на допереломной стадии и сильно на послепереломной) за счет действия нескольких физических механизмов. Однако, качественная особенность кинетики окисления – наличие перелома – сохраняется под облучением. Поэтому модель перелома в дальнейшем рассматривает коррозионную стойкость сплава не принимая во внимание фактор

высокоэнергетического облучения. Предполагается, что факторы, которые задерживают наступление перелома вне облучения, будут задерживать его и под облучением и наоборот.

Вторая глава посвящена моделированию перелома в кинетике окисления циркониевых сплавов. Перелом наступает вследствие образования трещин в области границы раздела между металлом и оксидом. На основе экспериментальных данных считается, что перелому предшествует образование волнистой структуры на границе оксидной пленки с металлом. В качестве критерия наступления перелома предложено достижение критического значения деформации в металле, после которого происходит отрыв оксидной пленки от металлической подложки. Для определения условий образования трещин между металлом и оксидом впервые был применен энергетический подход.

Удельный объем оксида циркония примерно в 1.5 раза больше, чем удельный объем циркония. Поэтому в случае плоского фронта коррозии оксид находится в сжатом состоянии. При образовании волнистой структуры длина оксида увеличивается, что уменьшает энергию сжатия оксидной пленки. Однако при этом появляется изгибная энергия оксида (энергия формы) и увеличивается механическая энергия металла. Наиболее вероятными параметрами волнистой структуры (амплитуда и длина волны) при ее реализации являются те, при которых общая энергия системы металл/оксид минимальна. Для определения этих параметров в работе решается задача минимизации механической энергии двухслойной системы металл/оксид в упругом и пластическом приближениях. Упругое приближение применимо на ранних стадиях формирования периодической структуры и имеет аналитическое решение. Оценки показали, что на поздних стадиях окисления с развитой волнистостью фронта коррозии деформации в металле превышают пластический предел. В этом случае справедливо пластическое приближение, которое решалось численно.

Модель рассматривает сформировавшуюся однородную оксидную пленку. Для этого необходимо, чтобы толщина оксида и длина волны периодической структуры были больше размера зерен оксида. Изменение механической энергии

после образования волнистости в упругом $\Delta U_{\text{met,ox}}^{\text{elast}}$ и пластическом $\Delta U_{\text{met,ox}}^{\text{plast}}$ приближениях:

$$\Delta U_{\text{met,ox}}^{\text{elast}} = \frac{E_{\text{ox}} (kh)^3 ka_0^2}{48(1-\nu_{\text{ox}}^2)} \beta - \frac{(ka_0)^2}{8\varepsilon} \frac{hE_{\text{ox}}}{1-\nu_{\text{ox}}^2} \left(\frac{2(\varepsilon-1)}{\varepsilon} - \frac{(ka_0)^2}{4\varepsilon} \right) + \frac{E_{\text{met}} ka_0^2}{8(1-\nu_{\text{met}}^2)} \quad (1)$$

$$\Delta U_{\text{met,ox}}^{\text{plast}} = \frac{E_{\text{ox}} (kh)^3 ka_0^2}{48(1-\nu_{\text{ox}}^2)} \beta - \frac{(ka_0)^2}{8\varepsilon} \frac{hE_{\text{ox}}}{1-\nu_{\text{ox}}^2} \left(\frac{2(\varepsilon-1)}{\varepsilon} - \frac{(ka_0)^2}{4\varepsilon} \right) + \frac{(1-\nu_{\text{met}}^2) \sigma_{0,\text{cr}}^2}{2kE_{\text{met}}} + \frac{\sigma_{0,\text{cr}}}{2} \left(a_0 - 2\sigma_{0,\text{cr}} \frac{1-\nu_{\text{met}}^2}{kE_{\text{met}}} \right) \quad (2)$$

a_0, k – амплитуда волнистой структуры и модуль волнового вектора ($k = 2\pi/\lambda$, λ – длина волны), ε – относительное изменение длины при образовании оксида, связанное с фазовым переходом, β – микроструктурный параметр, учитывающий анизотропию свойств оксидной пленки $\beta < 1$, h – толщина оксида, $E_{\text{met}}, E_{\text{ox}}$ – модули Юнга металла и оксида, $\nu_{\text{m}}, \nu_{\text{ox}}$ – коэффициенты Пуассона металла и оксида, $\sigma_{0,\text{cr}}$ – предел упругости металла. Первое слагаемое в (1) соответствует изгибной составляющей энергии оксидной пленки, второе – энергии сжатия оксида, третье – упругой энергии металла. Показано, что в упругом приближении (1) минимум механической энергии реализуется при следующих параметрах:

$$kh = \sqrt[3]{\frac{3E_{\text{met}}}{\beta E_{\text{ox}}} \frac{1-\nu_{\text{ox}}^2}{1-\nu_{\text{met}}^2}} \quad (3)$$

$$ka_0 = 2\sqrt{(\varepsilon-1) - \frac{3\varepsilon^2}{4} \sqrt[3]{\frac{\beta}{3} \left(\frac{E_{\text{met}}}{E_{\text{ox}}} \frac{1-\nu_{\text{ox}}^2}{1-\nu_{\text{met}}^2} \right)^2}} \quad (4)$$

Из (4), в частности, следует, что с уменьшением параметра $\beta \rightarrow 0$ должна нарастать амплитуда волнообразной структуры. Решение (4) существует если (для численной оценки использованы значения $\varepsilon = 1.02$, $E_{\text{ox}}/E_{\text{met}} = 3$, $\nu_{\text{ox}} = \nu_{\text{met}}$):

$$\beta < \frac{64}{9} \frac{(\varepsilon-1)^3}{\varepsilon^6} \left(\frac{E_{\text{ox}}}{E_{\text{met}}} \frac{1-\nu_{\text{met}}^2}{1-\nu_{\text{ox}}^2} \right)^2 \approx 5 \cdot 10^{-4} \quad (5)$$

Если максимальные напряжения в металле превышают пластический предел, то длина волны структуры, а также ее амплитуда определяются из

условия минимума выражения (2), учитывающего затраты энергии на пластические деформации. Численный анализ показывает, что в этом случае качественный вид зависимостей, аналогичных (3) и (4), сохраняется и амплитуда волнообразной структуры растет с уменьшением параметра β .

Критерий наступления перелома в кинетике окисления будем определять из одновременного выполнения двух условий. Во-первых, должно быть энергетически "выгодно" формирование волнообразной структуры. Во-вторых, амплитуда волнообразной структуры (4) должна превысить значения, при которых локально достигаются деформации в металле, приводящие к образованию трещин. Критическое значение деформации определяется энергией связи оксидной пленки с металлической подложкой.

Из полученных соотношений (3) – (5), а также из графического анализа влияния параметров, следует ряд выводов:

1. наступление перелома происходит раньше для тех сплавов, у которых больше коэффициент линейного увеличения размера в плоскости границы раздела оксид-металл при образовании оксидной пленки;
2. условия перелома достигаются раньше для сплавов с большим отношением модулей упругости оксида и металла;
3. наступление перелома затягивается при повышении предела текучести металла;
4. с уменьшением энергии связи между границами колончатых зерен моноклинной фазы условия перелома достигаются раньше.

Результаты теоретического анализа согласуются с данными коррозионных экспериментов:

I. В экспериментах [1 – 3] по исследованию коррозии в Zircaloy-4 в воде при 360 °С и водяном паре при 400 °С, а также при окислении сплава Zirlo в воде при 360 °С после наступления перелома наблюдали образование трещин, параллельных границе раздела оксид/металл. Трещины образовывались на волнообразной границе раздела, где участки фронта коррозии отставали от среднего положения фронта. Периодичность структуры составляла ~ 1 мкм при

амплитуде около 0.1 мкм ($\lambda/a \approx 10$) при окислении Zircaloy-4 в воде при 360 °С, [4], и в паре при 400 °С, [3]. Сравнение характерных периодов структуры и размеров трещин, наблюдавшихся экспериментально, дает достаточно хорошее совпадение с оценками, полученными из неравенств (3) и (4). Если выбрать для оценок следующие параметры, типичные для данной задачи: $E_{\text{ox}}/E_{\text{met}} = 3$, $(\varepsilon - 1) = 0.02$, $\beta = 10^{-4}$, то минимальная механическая энергия достигается в упругом приближении при $\lambda \approx 3 \cdot h$, $a_0 \approx 0.2 \cdot h$ ($\lambda/a \approx 15$).

II. Результаты работы [1] показали, что для образцов из Zircaloy-4 с одинаковым составом легирующих элементов, но с отличающимися размерами зерен (из-за различия в условиях рекристаллизации сплава) значительно меняется время наступления перелома. В этих экспериментах для образцов с меньшими размерами зерен перелом в кинетике роста оксидной пленки наступал позже, чем для образцов с крупными зернами. Из двух рекристаллизованных сплавов одного состава сплав с меньшим размером зерна обладает более высокими пределами текучести и прочности [5]. Такие изменения механических свойств сплава одного состава с размером зерна приводят к изменению условий наступления перелома в кинетике роста оксидной пленки в полном соответствии с теоретическими выводами данной работы.

III. В экспериментах [6] в воде с образцами из сплава Zircaloy-4 наблюдали увеличение амплитуды волнообразной структуры на границе оксид-металл при добавлении лития. Литий плохо растворим в оксиде и скапливается на границах зерен, снижая тем самым энергию их связи, [7]. Аналогичный эффект может давать легирование сплава оловом (растворимо в металле и нерастворимо в оксиде), которое приводит уменьшению времени до перелома, [8]. Уменьшение энергии связи межзеренных границ уменьшает параметр модели β . Данный факт согласуется с результатами анализа, согласно с которым должна увеличиваться амплитуда формирующейся волнообразной структуры при уменьшении параметра β , что приводит к более раннему наступлению перелома.

Результаты аналитического решения качественно согласуются с экспериментальными данными. Точное решение задачи получить затруднительно, поскольку некоторые параметры задачи известны с низкой точностью (например, параметр микроструктуры β). Поэтому для проверки адекватности разработанной теоретической модели, был проведен модельный эксперимент.

Модельный эксперимент имитировал двухслойную систему металл/оксид и действующие в этой системе упругие напряжения. В качестве имитатора металла в опыте использовалась вакуумная резина, а имитатора оксидной пленки – медная фольга. Фольга наносилась на растянутую полосу резины, после чего резина контролируемо сжималась на известную величину. По мере уменьшения длины резины и сжатия фольги возникала ситуация подобная той, которая реализуется при росте оксидной пленки: тонкая сжатая пленка, прочно сцепленная с толстой подложкой, и двухслойная система формировала периодическую волнистую структуру. Длина волны измерялась в эксперименте и была близка к оценке на основе формулы (3) при $\beta = 1$ (медная фольга изотропна), см. таблицу 1.

Таблица 1. Длина волны в модельном эксперименте и оценка по модели

Толщина фольги, мкм	20	50	80
Длина волны (экспериментальные данные), мм	3	6	10
Длина волны (оценка на основе (3)), мм	3.25	8.1	13

Согласно изложенной выше модели, для каждой толщины оксида однозначно определяются оптимальные длина волны и амплитуда. Однако по мере роста толщины оксидной пленки параметры периодической структуры также должны меняться. Маловероятно, что период волнистой структуры меняется непрерывно, поскольку это привело бы к перемещениям вдоль фронта коррозии по все длине образца. Поэтому было предположено, что с ростом толщины оксидной пленки длина волны структуры может увеличиваться через кратное увеличения периода, как и в некоторых других физических процессах.

Пусть кроме волны с первоначальным периодом формируется вторая волна с n раз большим периодом и малой амплитудой δ . Тогда амплитуда волнистой структуры на границе раздела оксид/металл, состоящая из двух волн:

$$a(x) = (a_0 + da) \cdot \sin(k_0 x) + \delta \cdot \sin\left(\frac{k_0 x}{n} + \varphi\right) \quad (6)$$

da – изменение амплитуды волны с исходным периодом при возрастании толщины оксидной пленки на величину dh . Найдем, при каком увеличении толщины оксида dh образование второй волны приведет к уменьшению общей механической энергии двухслойной системы металл/оксид. Изменение энергии деформаций при модуляции границы раздела оксид/металл двумя волнами по сравнению с плоской границей раздела в упругом приближении равно:

$$\begin{aligned} \Delta U_{\text{met,ox}}^{\text{elast}} = & \\ = & \frac{E_{\text{ox}}(h_0 + dh)}{4\varepsilon^2(1 - \nu_{\text{ox}}^2)} \left((k_0(a_0 + da))^2 + \left(\frac{k_0\delta}{n}\right)^2 \right) \cdot \left[\frac{1}{8} \left((k_0(a_0 + da))^2 + \left(\frac{k_0\delta}{n}\right)^2 \right) - (\varepsilon - 1) \right] + \\ & + \frac{E_{\text{ox}}(k_0(h_0 + dh))^3}{48(1 - \nu_{\text{ox}}^2)} k_0 \left((a_0 + da)^2 + \frac{\delta^2}{n^4} \right) \beta + \frac{E_{\text{met}}(k_0(a_0 + da)^2 + k_0\delta^2/n)}{8(1 - \nu_{\text{met}}^2)} \end{aligned} \quad (7)$$

В приближении малых возмущений ($\delta \ll a_0$) показано, что формирование второй волны с n раз большим периодом приводит к уменьшению упругой энергии системы, если приращение толщины оксида отвечает условию:

$$k_0 \cdot dh > \sqrt[3]{\frac{3 E_{\text{met}}(1 - \nu_{\text{ox}}^2)}{\beta E_{\text{ox}}(1 - \nu_{\text{met}}^2)}} \left(\sqrt[3]{\frac{2n^2}{n+1}} - 1 \right) \quad (8)$$

В правой части неравенства (8) положительная константа, а слева – линейно растущая функция dh , из чего можно сделать вывод, что процесс формирования волны с большим периодом – пороговый по приращению dh . Из (8) также можно видеть, что для формирования волны с периодом $n > 2$ требуется больший прирост толщины пленки, чем для образования волны с периодом $n = 2$. Таким образом, при росте толщины оксидной пленки длина волны периодической структуры может увеличиваться по сценарию удвоения периода. В этом случае

фронт коррозии должен представлять собой сумму волн с удвоенными периодами. Для проверки данного предсказания модели, был проведен анализ опубликованных экспериментальных данных.

В ряде опубликованных работ по исследованию коррозии циркониевых сплавов приводятся фотографии шлифов в области границы фронта коррозии [1, 2, 9]. Фотографии фронтов коррозии, полученные для различных сплавов и условий окисления, оцифровывались и подвергались Фурье-анализу. Пример оцифровки показан на рисунке 1, данные обобщены в таблице 2.

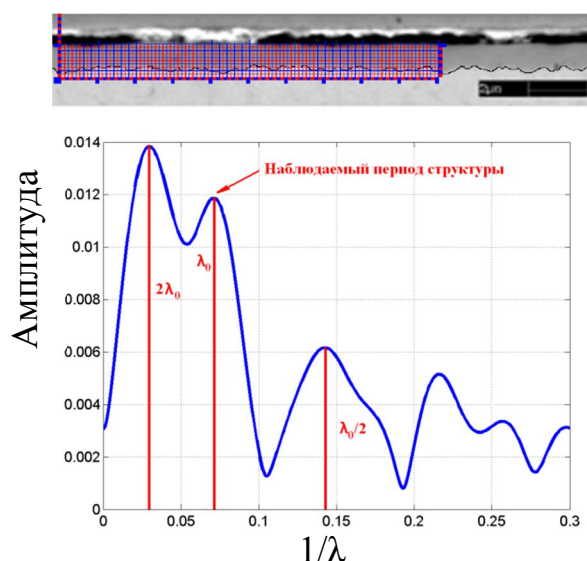


Рисунок 1 – Фурье-спектр границы раздела оксид-металл, данные [1]. Сплав Zircaloy-4, окисление в воде 3 суток (1000 ppm В, 2.2 ppm Li), 360 °С, 180 бар

Таблица 2. Результаты Фурье-анализа

Эксперимент, условия		1/λ соответствующего максимума					1/λ по фото (визуально)
		1	2	3	4	5	
Zircaloy-4, вода, 360 °С, [1]	3 суток	0.03	0.071	0.143	0.22	0.26	0.071
	80 суток	0.054	0.098	0.2	0.274	0.31	0.11
	160 суток	0.033	0.057	0.1	0.16	0.2	0.033
ZIRLO™, окисление в пару 415 °С, [2]	600 суток	0.008	0.033	0.057	0.089	0.11	0.033
Zr-0.7Nb-0.1Fe, вода 360 °С, [9]	330 суток	0.011	0.032	0.061	0.11	0.019	0.033

Согласно таблице 2 максимумы пространственных частот (характерные периоды) волновой структуры фронта коррозии располагаются не случайно, а

имеют определенную закономерность. Так в эксперименте [1] во всех трех исследованиях, выполненных после коррозионных испытаний в течение 3, 80 и 160 суток, второй Фурье-пик волновой вектор примерно в два раза больше, чем первый, а третий пик – примерно в 2 раза большей, чем второй. Анализ Фурье-спектров границ раздела оксид-металл для сплавов Optimized ZIRLO™ [2] и Zr-0.7Nb-0.1Fe [9] также показал наличие спектральных компонентов, отличающихся в два раза по волновым векторам (пики под номером 2, 3 и 5).

Наличие гармоник с удвоенными периодами в Фурье-спектрах границы раздела металл/оксид наблюдается впервые и подтверждает предсказание теоретической модели об удвоении периода волнистой структуры по мере роста толщины оксида.

В третьей главе описана кинетическая модель переориентации гидридов, реализованная в виде расчетного модуля. Считается, что водород в оболочках твэлов может находиться в одном из трех состояний: водород в твердом растворе (концентрация C_M), водород в радиальных (C_P) и тангенциальных гидридах (C_T).

Базовые положения модели базируются на экспериментальных наблюдениях, согласно которым гидриды представляют собой упорядоченные скопления, или стеки. В модели будем рассматривать эквивалентный стек гидридов, имеющий две ветки, по-разному ориентированные к оболочке твэла: в радиальном направлении длиной d_P и в тангенциальном направлении длиной d_T , толщина обеих веток $h_{\text{стек}}$, ширина – $w_{\text{стек}}$, рисунок 2.

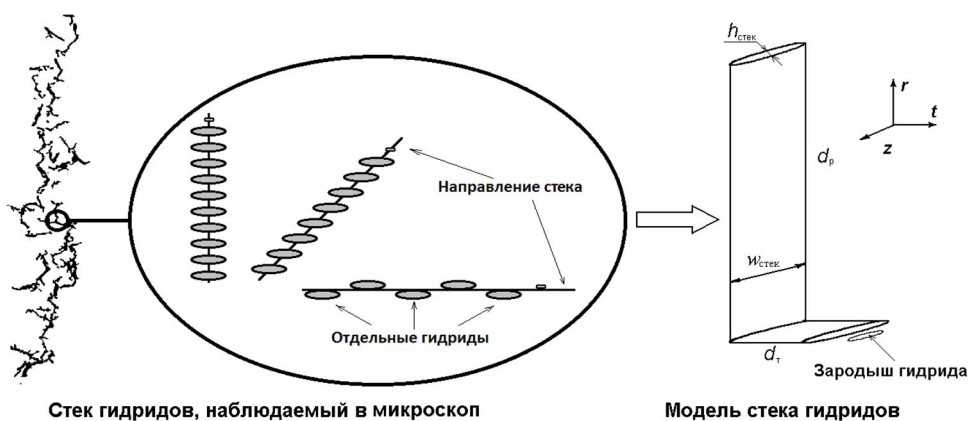


Рисунок 2 – Схема стека гидридов

Стеки гидридов растут за счет нуклеации новых зародышей, поэтому отношение приращений концентраций водорода в радиальных и тангенциальных ветках равно отношению частот нуклеации соответствующих зародышей:

$$\frac{dC_p}{dC_T} = \frac{1}{f_0} \exp\left(-\frac{\Delta W_3(d_k)}{kT}\right) \quad (9)$$

$\Delta W_3(d_k)$ – разность энергий зародышей в радиальной и тангенциальной ветках, T – температура, k – постоянная Больцмана, f_0 – константа, равная отношению dC_T/dC_p при $\Delta W_3(d_k) = 0$. Доля F_p радиально-ориентированных гидридов равна:

$$F_p = \frac{dC_p}{dC_p + dC_T} = \frac{1}{1 + f_0 \exp\left(\frac{\Delta W_3(d_k)}{kT}\right)} \quad (10)$$

Разность энергий зародышей различных ориентаций ΔW_3 в упругом приближении линейна по внешним тангенциальным напряжениям σ :

$$\Delta W_3(d_k) \approx \sigma \cdot \Omega \Delta \varepsilon \quad (11)$$

Ω – объем зародыша гидрида, $\Delta \varepsilon = \varepsilon_p - \varepsilon_T$ – разность линейных расширений в тангенциальном направлении радиальных (ε_p) и тангенциальных (ε_T) гидридов.

Ориентация гидридов в отсутствии напряжений зависит от текстуры. При выпадении гидридов в образцах, изготовленных из твэльных труб, в отсутствии внешних напряжений доля радиальных гидридов может составлять 0-30%. Ориентация оставшихся 70-85% гидридов зависит от внешних напряжений, согласно выражению (10). Чтобы учесть в модели влияние текстуры на ориентацию гидридов, был введен параметр $f_{\text{текс}}$:

$$F_p = \frac{1 - f_{\text{текс}}}{1 + f_0 \exp\left(\frac{\sigma \cdot \Omega \Delta \varepsilon}{kT}\right)} + f_{\text{текс}} \quad (12)$$

Текстурный фактор $f_{\text{текс}}$ приближенно равен доле радиальных гидридов в ненагруженном образце. Параметр $f_{\text{текс}}$ можно определить на основе анализа полюсных фигур нормалей к базовой плоскости кристаллитов.

Гидриды растворяются, если концентрация водорода в матрице металла C_M меньше равновесной концентрации растворения $C_0^{\text{рас}}$ и растут, если концентрация C_M больше равновесной концентрации преципитации $C_0^{\text{пре}}$. Растворимости гидридов каждой ветки стека запишем как:

$$C_{0,p/\tau}^{\text{пре/рас}} = C_0^{\text{пре/рас}} \cdot \exp\left(-\frac{\sigma v \varepsilon_{p/\tau}}{kT}\right) \quad (13)$$

v – объем атома водорода в гидриде.

Система кинетических уравнений баланса водорода в металле обеспечивает сохранение общего количества водорода в оболочке ТВЭЛОВ $C_{\text{полн}} = C_M + C_p + C_\tau = \text{const}$. Преципитация гидридов описывается системой:

$$\begin{cases} \frac{dC_p}{dt} = F_p \cdot J_{\text{сток}}, \\ \frac{dC_\tau}{dt} = (1 - F_p) \cdot J_{\text{сток}}, \text{ при } C_M > \max(C_{0,p}^{\text{пре}}, C_{0,\tau}^{\text{пре}}) \\ \frac{dC_M}{dt} = -\frac{dC_p}{dt} - \frac{dC_\tau}{dt} \end{cases} \quad (14)$$

$J_{\text{сток}}$ – диффузионный поток водорода из матрицы на гидриды в единице объема. Сток водорода оценивается радиальные и тангенциальные ветки с эффективным диаметром порядка $w_{\text{стек}} = 1$ мкм и концентрацией $C_{\text{стек}}$. Растворение гидридов происходит за счет диффузионного потока со стеков, которые имеют аналогичный вид, но с заменой растворимости $C_{0,p/\tau}^{\text{пре}}$ на растворимость $C_{0,p/\tau}^{\text{рас}}$.

Модель переориентации гидридов включает в себя учет перераспределения водорода с учетом аксиальных неоднородностей концентрации и температуры. Уравнение, переноса водорода в оболочке:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{\text{полн}}}{\partial t} + \text{div} \vec{J}_H &= 0 \\ \vec{J}_H &= D_H \left[\nabla C_M - \frac{C_M Q_H}{RT^2} \nabla T \right] \end{aligned} \quad (15)$$

$C_{\text{полн}}$ – полная концентрация водорода, J_H – поток водорода, Q_H – теплота переноса. Уравнения кинетики с учетом двухфазного состояния водорода:

$$dC_M/dt = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_H - J_{\text{сток}}, \quad C_M > C_0^{\text{пре}} \quad (16)$$

$$dC_M/dt = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_H, \quad C_0^{\text{рас}} \geq C_M \geq C_0^{\text{пре}} \quad (17)$$

$$\begin{cases} dC_M/dt = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_H + J_{\text{ист}}, & C_{\text{гид}} > 0, \\ dC_M/dt = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_H, & C_{\text{гид}} = 0 \end{cases} \quad C_M < C_0^{\text{рас}} \quad (18)$$

$C_{\text{гид}}$ – концентрация водорода в гидридной фазе, $J_{\text{сток}}$ – сток водорода на гидриды, $J_{\text{ист}}$ – поток водорода с гидридов, связанный с их растворением.

Верификация модели переориентации гидридов была проведена на ряде экспериментов со сплавами Э635, Э635М, Zr-2.5Nb и Zircaloy-4. Варьируемые параметры приведены в таблице 3.

Таблица 3– Параметры модели, верифицированные на экспериментах

Сплав	Параметр, корреляция/значение	Размерность
Любой	$w_{\text{стек}} = 10^{-6}$	М
	$f_0 = 5000$	-
Э110, Э635	$\Omega = 3.74 \cdot 10^{-26}$	М ³
Zircaloy-4	$\Omega = 1.74 \cdot 10^{-26}$	М ³
Zr-2.5Nb	$\Omega = 1.62 \cdot 10^{-26}$	М ³

В качестве примера верификации переориентации гидридов в термоцикле под действием растягивающих напряжений приведено сравнение результатов расчета и эксперимента [10], рисунок 3. Неопределенность расчета учитывает неопределенности содержания водорода в образцах, концентрации растворения и преципитации водорода и коэффициента диффузии.

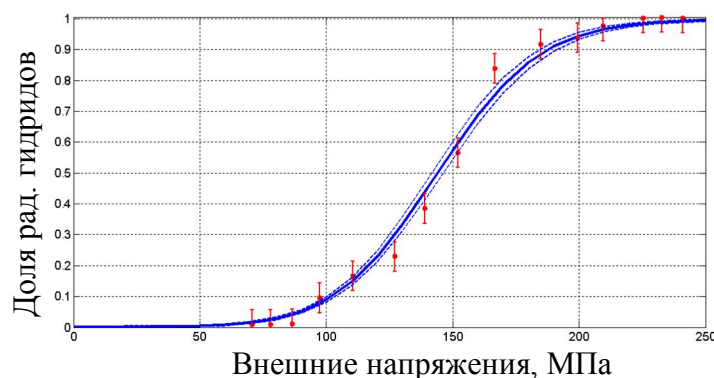


Рисунок 3 – Доля радиальных гидридов. Линия – расчет, маркеры – эксперимент [10]

В заключении приведены основные результаты работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

- 1.1 Разработана модель перелома кинетики равномерного окисления циркониевых сплавов на основе метода минимизации механической энергии двухслойной системы металл/оксид. Разработанная модель связывает механические свойства сплава и его микроструктурные особенности со скоростью роста оксидной пленки. Это позволяет прогнозировать влияние химического состава базового циркониевого сплава и режимов его термомеханической обработки на коррозионную стойкость. Проведенный теоретический анализ на основе энергетического подхода дает качественное согласие с рядом экспериментальных данных. В рамках теории упругости модель верифицирована в модельном эксперименте, проведенном при участии автора.
- 1.2 На основе теоретического анализа эволюции волнообразных структур, формирующихся при росте оксидной пленки, предсказано преобладание гармоник с удвоенными периодами в Фурье-спектре фронта коррозии. Определены условия, при которых происходит образование волны с удвоенным периодом. Фурье-анализ шлифов границ раздела металл/оксид подтвердил, что рост толщины оксидной пленки должен сопровождаться эффектом удвоения периода.
- 2 Проведенный теоретический анализ позволил сформулировать следующие практически-значимые результаты:
 - наступление перелома происходит раньше для тех сплавов, у которых больше коэффициент линейного увеличения размера при окислении в плоскости границы раздела оксид-металл;
 - условия перелома достигаются раньше для сплавов с большим отношением модулей упругости оксида и металла;
 - наступление перелома затягивается при повышении предела текучести металла;

- с уменьшением энергии связи между границами колончатых зерен моноклинной фазы условия перелома достигаются раньше.

3.1 Разработана кинетическая модель переориентации гидридов в оболочках твэлов. Модель учитывает влияние внешних напряжений, текстуры сплава, температуры и скорости изменения температуры. Проведена верификация модели переориентации гидридов на экспериментальных данных, доступных в литературе со сплавами Э635, Э635М, Zr-2.5Nb и Zircaloy-4. Это позволяет применять настоящую модель для обоснования безопасности режимов СХОЯТ. Результаты расчета отклоняются от экспериментальных данных на величину ± 0.1 (доверительный интервал 95 %) для сплавов Э635 и Zircaloy-4. Для сплава Zr-2.5Nb отклонение составляет $[-0.4, +0.15]$ (абсолютные величины отклонения).

3.2 Разработана двухфазная модель перераспределения водорода по высоте оболочек твэлов. Показано, что в условиях СХОЯТ возможно накопление водорода в областях с более низкой температурой и увеличение максимально локальной концентрации водорода более чем на 30%.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА

Вышедшие публикации в журналах, рецензируемых ВАК:

- 1) В.В. Лиханский, Т.Н. Алиев, М.Ю. Колесник, И.А. Евдокимов, В.Г. Зборовский «Моделирование критериальных условий «перелома» в кинетике окисления Zr сплавов», Вопросы материаловедения, №4 (68), 2011 г. стр. 57-66.
- 2) V.V. Likhaskii, T.N. Aliev, M.Yu. Kolesnik, I.A. Evdokimov, V.G. Zborovskii “Method of Elastic Energy Minimization for Evaluation of Transition Parameters in Oxidation Kinetics of Zr alloys”, Corrosion Science, 61, 2012, pp.143-147.
- 3) V.V. Likhanskii, T.N. Aliev, M.Yu. Kolesnik, I.A. Evdokimov, V.G. Zborovskii «To the Problem of Theoretical Estimation of Alloying Additives Effect on Susceptibility of Zirconium Alloys to Nodular Corrosion», Journal of Nuclear Materials, 424, 2012, pp.190-196.

- 4) М.Ю. Колесник, В.В. Лиханский, Т.Н. Алиев, Н.М. Ефремов, И.А. Евдокимов, В.Г. Зборовский, "Моделирование критериальных условий перелома в кинетике коррозии циркониевых сплавов" ВАНТ Серия материаловедение и новые материалы, №2 (75) 2013, стр. 35-44.
- 5) М.Ю. Колесник, В.В. Лиханский "Об эволюции волнообразной структуры границы раздела между оксидом и металлом в процессе окисления Zr сплавов", Вопросы материаловедения, №1 (77), 2014, стр. 47-55.
- 6) V. Likhanskii, M. Kolesnik "On the evolution of wave structure at the metal/oxide interface during oxidation of Zr alloys" Corrosion Science, 87, 2014, pp. 416-420.
- 7) М.Ю. Колесник, Т.Н. Алиев, В.В. Лиханский "Моделирование переориентации гидридов в оболочках ТВЭЛов отработавших ТВС в условиях сухого хранения", Вопросы материаловедения, №4 (88), 2016, стр. 198-210.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Ly et al 16th Int. Symp. on Zirconium in the Nucl. Ind., Chengdu, 2010.
2. M. Preuss et al., 16th Int. Symp. on Zirc. in the Nucl. Ind. Chengdu, 2010.
3. P. Bossis et al, 12th Int. Symp, ASTM STP 1354, p. 918-945, 2000.
4. P. Tejland et. al, 16th Int. Symp. on Zirc. in the Nucl. Ind., Chengdu, 2010.
5. И.И. Новиков, Москва, Металлургия, 1978, 480 с.
6. B.X Zhou et. al., J. of ASTM Int., v.5, No.2, 2009, pp. 360-383.
7. R.A. Perkins, R.A. Busch, ASTM STP 1132, p. 595, 1991.
8. J.-Y. Park et al. 15th Int. Symp. on Zirc. in the Nucl. Ind., Oregon, USA, 2007.
9. H.-G. Kim, J.-Y Park, Y.-H. Jeong J. of Nucl. Mat., 2005, v.345, p.1-10.
10. D. Hardie, M.W. Shanahan, J. of Nucl. Mat. 55 (1975), pp. 1-13.