

VÝZKUMNÝ PROGRAM ALVEL A CVŘ PRO KOMPLEXNÍ TESTOVÁNÍ A ANALÝZY MIKROSTRUKTURY POKRYTÍ PALIVA Zr1Nb

ALVEL AND CVR RESEARCH PROGRAM FOR COMPLEX TESTING AND MICROSCOPY EXAMINATION OF Zr1Nb FUEL CLADDINGS

Petra Gávelová ^{a)}, Patricie Halodová ^{a)}, Pavel Zháňal ^{a)}, Rajesh Jarugula ^{a)}, Mariia Zimina ^{a)}, Martin Ševeček ^{b)} a Vít Rosnecký ^{a)}

^{a)} Centrum výzkumu Řež s.r.o.

^{b)} ALVEL, a.s.

Abstrakt

Pokrytí paliva brání úniku štěpných produktů během provozu jaderného reaktoru i při skladování vyhořelého jaderného paliva. Materiály pokrytí tak musí odolat extrémním podmínkám, tj. mechanickému namáhání za vysokých teplot v korozním prostředí a účinkům radiace. Ve společnosti Centrum výzkumu Řež s.r.o. (CVŘ) probíhá komplexní testování standardních typů pokrytí paliva i ATF povlaků nezbytné pro provedení výpočetních analýz pro provoz paliva v reaktoru i pro jeho skladování a zajištění lepší přenositelnosti a využití měření v rámci výzkumných programů na neozářených vzorcích. Příspěvek zaměřený na výzkum slitiny Zr1Nb používané v reaktorech typu VVER a testované po ozařování v aktivní zóně jaderného energetického reaktoru VVER-1000 v rámci projektu realizovaného ve spolupráci ALVEL, a.s. a CVŘ, zahrnuje mechanické testování ozářeného palivového pokrytí v horkých komorách a zaměřuje se na způsob odběru transparentních vzorků – fólií pro hodnocení radiačně-indukovaného poškození metodami elektronové mikroskopie. Z radiačních vad, které mají přímý vliv na změnu mechanických vlastností s narůstající dávkou ozáření, byly po 1. a 2. roce ozařování pozorovány zejména homogenně rozložené radiačně-indukované nano-precipitáty a dislokační smyčky typu <a> a <c>.

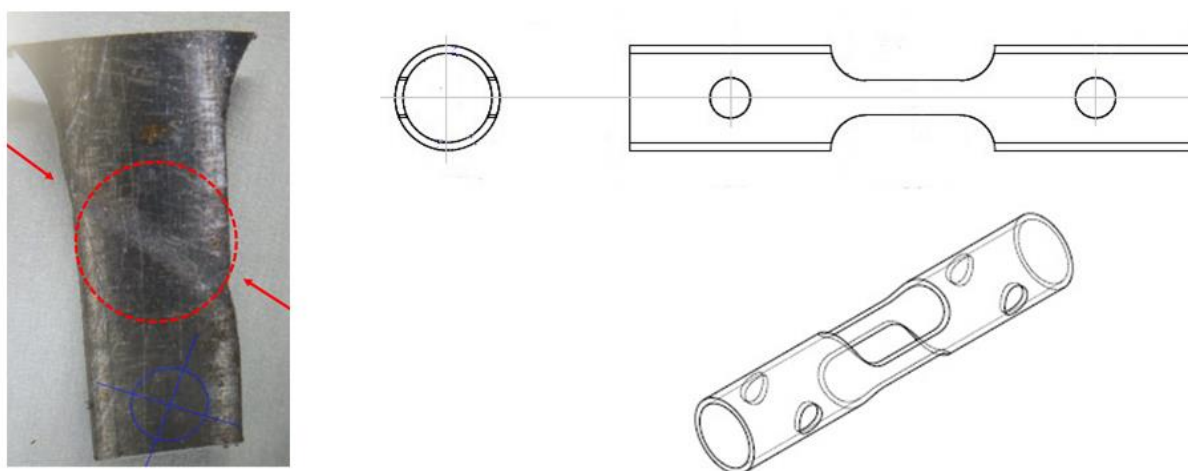
Abstract

Nuclear fuel claddings prevent against a release of fission products during nuclear power plant operation and spent fuel storage. Cladding materials must resist to extreme conditions in the reactor core, i.e., mechanical stress at elevated temperatures in the corrosion environment and the effect of irradiation. In the Research Centre Řež (CVR), the standard cladding tube materials as well as ATF claddings are tested to perform computational analyses for fuel operation in the reactor core and its storage and to ensure a better transferability and usage of measurements in the research programs focused on non-irradiated samples. The contribution focused on the Zr1Nb alloy used in VVERs and tested after irradiation in the reactor core of VVER-1000 power reactor in the frame of the joint project of ALVEL and CVR includes the mechanical testing in hot-cells and focuses more on preparation of transparent foils for radiation-induced defects characterization by electron microscopy methods. After 1st and 2nd year of irradiation, the radiation damage having the significant influence on a change of mechanical properties, was evaluated as homogeneously distributed radiation-induced precipitates and <a> and <c> dislocation loops.

Testování ozářených materiálových vzorků slitiny Zr1Nb

Povlakové trubky Zr1Nb byly ozářeny v aktivní zóně jaderného energetického reaktoru VVER-1000 po dobu 1-6 let, přičemž příspěvek se zabývá vzorky po 1. a 2. roce ozařování (míra radiačního poškození je přibližně na hodnotě 2,5 dpa po jednom roce ozařování [1]). Z ozářených standardních povlakových trubek ze slitiny Zr1Nb byla vyrobena zkušební tělesa pro mechanické zkoušky v příčném (Ring Tensile Test, RTT) a podélném (Axial Tensile Test,

ATT) směru a zkoušky vysokoteplotního tečení (creep). Z nedeformované části trubky i deformované oblasti po tahové zkoušce byl proveden odběr vzorků (transparentních fólií) pro transmisní (TEM) a skenovací (SEM) elektronovou mikroskopii, které kombinací vhodných metod charakterizují a kvantifikují vzniklé radiačně-indukované (RI) poškození a dokumentují mechanismus deformace Zr-slitin po jednotlivých letech ozáření. Mikrostrukturní analýza tak slouží k objasnění příčin změn mechanických vlastností projevujících se značným zpevněním materiálu (nárůst meze kluzu a meze pevnosti), na kterou mají RI defekty přímý vliv. U ozářených vzorků po tahové zkoušce na rozdíl od neozářených je patrný pás skluzu materiálu, který má přibližně 50° úhel k hraně vzorku. Na obr. 1 je ukázka ATT tělesa i část vzorku po axiální tahové zkoušce (levý snímek) odebrané rozřezem v horké komoře s označením oblasti, ze které je po broušení nutné vyseknout disk o průměru 3 mm na přípravu tenké fólie pro TEM. Příspěvek se zaměřuje na hodnocení RI poškození na transparentních TEM fóliích připravených z nedeformované oblasti odebrané z odřezku materiálu vzniklého při přípravě ATT těles.

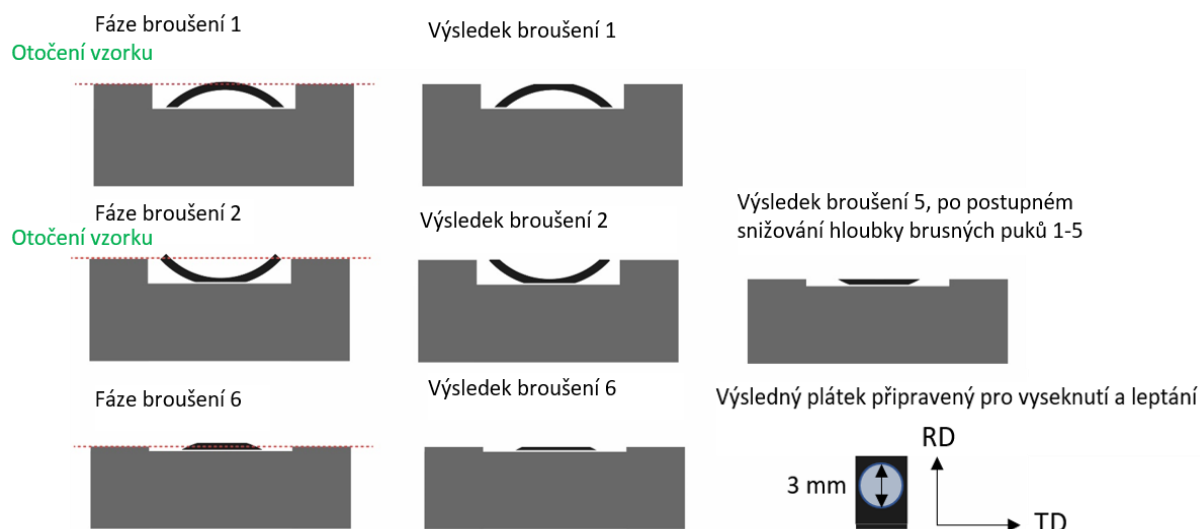


Obr. 1: Axiální zkušební těleso vyrobené z ozářených povlakových trubek slitiny Zr1Nb, pro mechanické zkoušky byl použit poloviční segment trubky. Levý snímek zobrazuje část vzorku po axiální tahové zkoušce odebrané rozřezem v horké komoře (červené kružnice označují místa, ze kterých je po broušení nutné vyseknout 3 mm disk na přípravu tenké fólie pro TEM).

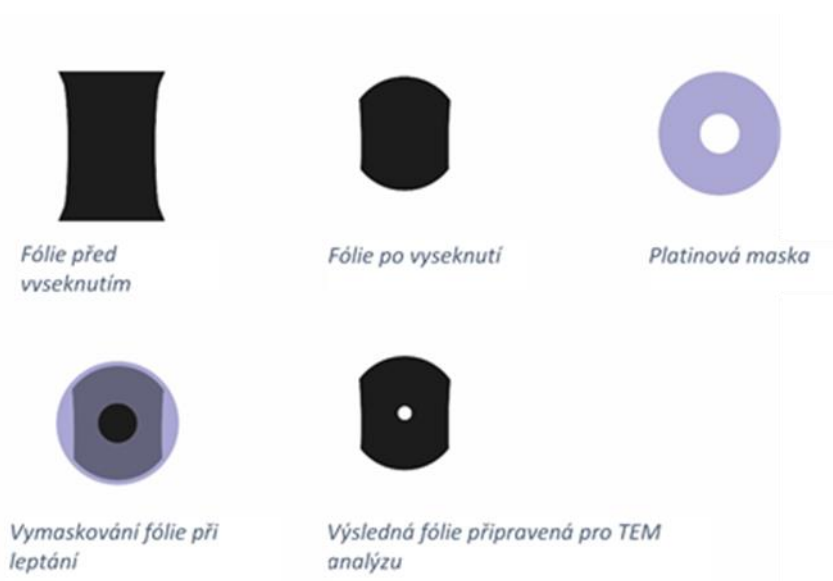
Příprava vzorků pro hodnocení radiačně-indukovaného poškození

Příprava vzorků (transparentních fólií určených primárně pro transmisní elektronovou mikroskopii, TEM) z ozářených Zr-slitin probíhá ve stíněných horkých komorách (rozřez vzorků – odběr nedeformované oblasti vzorku a odběr lokalizované části deformovaného vzorku) a stíněném rukavicovém boxu. V rukavicovém boxu se vzorky broušením upravují na požadovanou tloušťku $\sim 100 \mu\text{m}$ a poté probíhá vyražení disků a elektrolytické leštění do podoby transparentní fólie se standardním průměrem 3 mm. Nedeformovaný ozářený vzorek je připraven z odřezku materiálu vzniklého při přípravě ATT těles. Odřezek má zakřivený tvar a dále se upravuje broušením na speciálně upravených brusných pucích. Z výsledného orientovaného plátku o tloušťce $\sim 100 \mu\text{m}$ se pak razníkem vyseknou disky o průměru 3 mm (obr. 2). Vybroušená část deformovaného vzorku po tahové zkoušce má však nestandardní rozměry [2] (ve směru tahu $< 3 \text{ mm}$) a zároveň je nutné lokalizovat deformační pásy, vzniklé při působení napětí. V tomto případě bylo vyražení fólie provedeno tak, aby pásy lokalizované deformace procházely přibližně středem vyseknuté oblasti. Průběh přípravy TEM fólie je schematicky znázorněn na obr. 3, kde levý snímek zobrazuje vzorek s viditelným deformačním pásem. Elektrolytické

leptání je následně prováděno na neúplném disku, k leptání se využívá „vymaskování“ okrajových částí vzorku pomocí platinového disku o průměru 3 mm.



Obr. 2: Schématické znázornění postupu přípravy transparentní fólie z ozářené nedeformované části vzorku, tj. z odřezku materiálu vzniklého při přípravě ATT těles



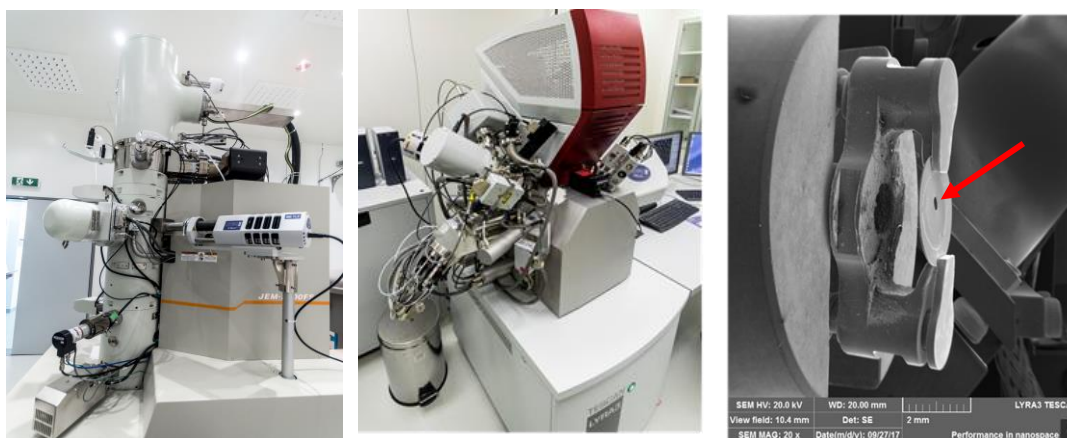
Obr. 3: Schématické znázornění postupu přípravy transparentní fólie z ozářených vzorků po tahové zkoušce. Vyseknutí neúplného 3 mm disku, „vymaskování“ disku pro leptání a výsledný tvar fólie připravené pro TEM analýzu.

Použité metody elektronové mikroskopie

Radičně-indukované defekty (RID) byly analyzovány pomocí TEM JEOL JEM 2200FS (obr. 4 – levý snímek) s urychlovacím napětím 200 kV, který je umístěn v kontrolovaném pásmu. Pro strukturní analýzu bylo využito zobrazení ve světlém poli (BF), difrakční analýza se selekční clonou (SAED) a zobrazení v tmavém poli (DF). Pro chemickou analýzu byla využita energiově disperzní spektroskopie (EDX), pro detailní analýzu chemického složení precipitátů v mikrostruktuře bylo využito rovněž metod zobrazení v módu STEM (STEM-HAADF, STEM-EDX) [3].

Pro porovnání mikrostruktury z větší oblasti zájmového vzorku byla provedena krystalografická analýza na FEG-SEM Tescan Mira 3GMU umístěným v polohorké komoře a vybaveným

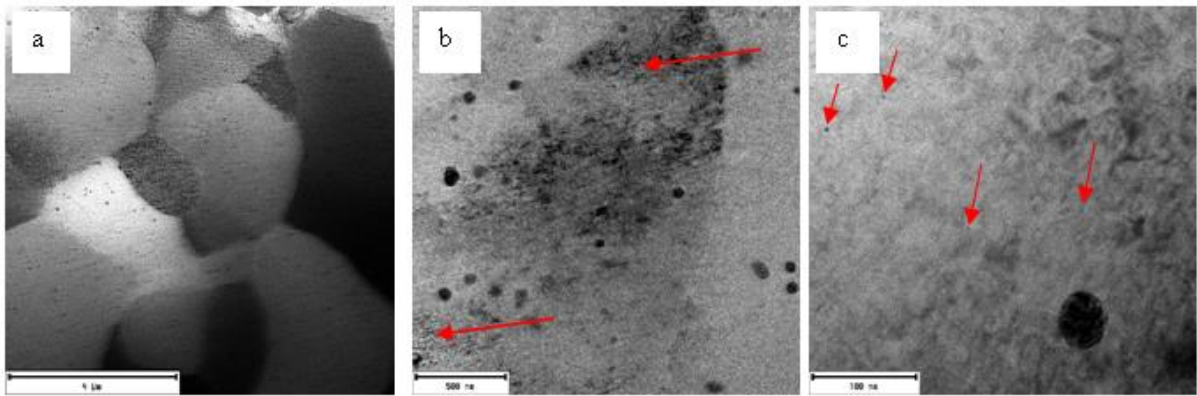
systémem EBSD Nordlys II (Oxford Instruments), obr. 4 – prostřední snímek. EBSD analýza byla provedena při urychlovacím napětí 20 kV na transparentních fóliích (obr. 4 – pravý snímek) v druhém kroku po TEM analýze. EBSD mapy byly pořízeny s rozlišením $10\,000 \times 10\,000$ pixelů, velikostí kroku $0,1\ \mu\text{m}$ a analyzovanou oblastí vzorku o rozměrech $100 \times 100\ \mu\text{m}$. Z EBSD map pak byla stanovena průměrná velikost a distribuce zrn, stupeň rekrytalizace a přednostní orientace zrn. Pro posouzení míry deformace zrn způsobené nárůstem hustoty dislokací lze z EBSD map získat informaci o malých změnách orientace, ze kterých jsou vyloučeny body asociované s hranicemi zrn. Analýza lokální misorientace (Kernel Average Misorientation, KAM) lze využít k relativnímu vzájemnému posouzení hustoty dislokací uvnitř zrn (vyjádřených mírnou změnou orientace) analyzovaných vzorků. V příspěvku je z EBSD výsledků zmíněna pouze analýza lokální misorientace jako vhodný doplněk k TEM analýzám dislokací [3].



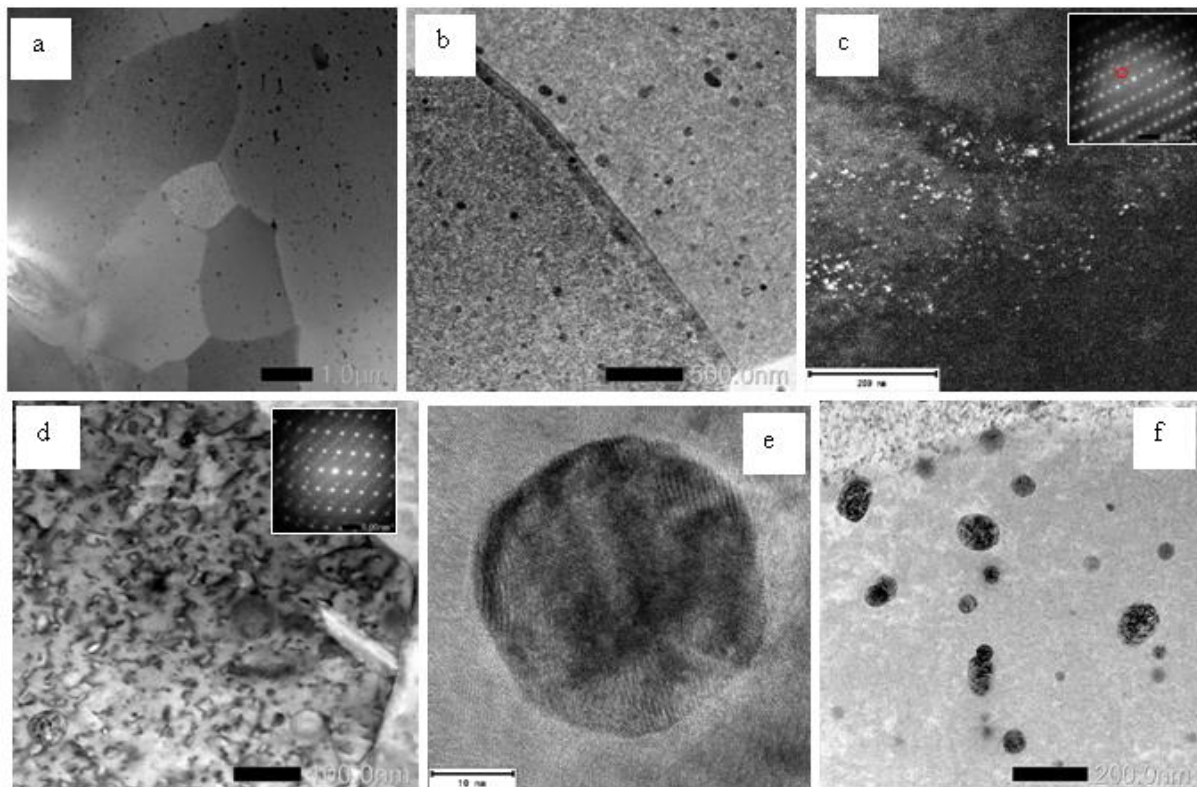
Obr. 4: Levý snímek – TEM v kontrolovaném pásmu. Prostřední snímek – FEG-SEM v polo-horké komoře. Pravý snímek – transparentní TEM fólie v komoře FEG-SEM připravena pro EBSD analýzu (označena šipkou).

Mikrostrukturní analýza: hodnocení radičního poškození nedeformovaných materiálových vzorků po 1. a 2. roce ozařování

Analýza mikrostruktury Zr1Nb po ozáření ukázala přítomnost rekrytalizovaných polyedrických zrn fáze α -Zr s hexagonální mřížkou s distribuovanými precipitáty sekundární fáze β -Nb a $\text{Zr}(\text{Nb},\text{Fe})_2$ o srovnatelné objemové hustotě (přehledové snímky na obr. 5a, obr. 6a). Průměrná velikost zrn referenčního neozařeného vzorku bez deformace je srovnatelná s velikostí zrna nedeformovaného vzorku po 1. i 2. roce ozařování. Vlivem interakce Zr-slitiny s neutronovým zářením dochází ke vzniku radičně-indukovaných (RI) defektů v mikrostruktuře v nano-měřítku (obr. 5b, obr. 6b). RI poškození se projevuje především vznikem dislokačních smyček typu $\langle a \rangle$ uvnitř původních α -Zr zrn, pro které je v neozařeném stavu charakteristická nízká hustota dislokací. U vzorků po 2. roce ozařování byly navíc pozorovány dislokační smyčky typu $\langle c \rangle$ o nízké hustotě. Zobrazení RI dislokací je demonstrováno na obr. 6d. Přítomnost RI dislokačních smyček se projevuje také při analýze SEM-EBSD zvýšením hodnot lokální misorientace (viz EBSD analýza). Dalším projevem radičního poškození je vznik RI nano-precipitátů v matici, které byly pozorovány po 1. i 2. roce ozařování (obr. 5c, obr. 6c, obr. 6f). Amorfizace původních precipitátů sekundárních fází nebyla pozorována (obr. 6e).



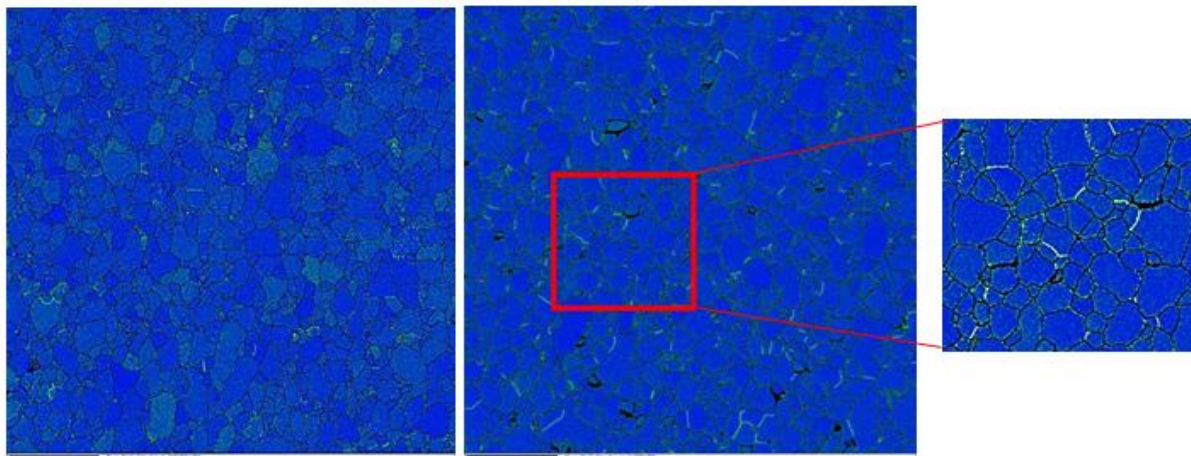
Obr. 5: Nedeformovaný vzorek Zr1Nb po 1. roce ozařování. a) Přehledový snímek mikrostruktury s rekrystalovanými zrnky (STEM-BF). b) Vnitřní oblast zrna matriční fáze α -Zr s původními precipitáty sekundární fáze, nejčastěji kulovité nebo tyčinkovité morfologie. Tmavší oblasti snímku ukazují radiaci poškození – označeno šipkami (TEM-BF). c) RI precipitáty o rozměrech několika nm označeny šipkami (STEM-HAADF).



Obr. 6: Nedeformovaný vzorek Zr1Nb po 2. roce ozařování. a) Přehledový snímek mikrostruktury s rekrystalovanými zrnky (TEM-BF). b) Detail rovné hranice dvou sousedních zrn s množstvím původních sekundárních precipitátů a patrným radiacním poškozením (množství dislokačních smyček), STEM-BF. c) RI precipitáty splňující difrakční podmínku (TEM-DF), stopa pro DF je vyznačena červeně. d) Detail části zrna zobrazeného v zóně [01-12] odhalující přítomnost velkého množství RI dislokací (STEM-BF). e) Precipitát sekundární fáze β -Nb (HR-TEM). Snímek dokumentuje plně krystalickou povahu částice. f) Detail zrna v orientaci, kdy jsou zobrazeny oba druhy precipitátů – velké precipitáty sekundární fáze a drobné RI precipitáty (STEM-BF).

EBSD analýza lokální misorientace

Pro analýzu mikrostruktury byla provedena rovněž EBSD analýza, která vhodně doplňuje výsledky získané z TEM z větší oblasti zájmového vzorku. V případě porovnání ozářených nedeformovaných/deformovaných vzorků ji lze využít k relativnímu vzájemnému posouzení hustoty dislokací analyzovaných vzorků, vyjádřené mírou změnou orientace. Z obr. 7 jsou patrné oblasti zvýšené hustoty dislokací (zobrazeny v zelené barvě), které mohou být přisuzovány oblastem preferenčního projevu radiačních defektů v mikrostruktuře a nízko-úhlovým hranicím (viz obr. 7), zvýšená míra deformace je také soustředěna do oblastí hranic zrn (viz detail obr. 7). Hodnota KAM je pro referenční (neozářený) materiál a nedeformovaný materiál po 1. i 2. roce ozařování srovnatelná.



Obr. 7: Mapa misorientace nedeformovaného vzorku Zr1Nb po 1. (levý snímek) a 2. (pravý snímek) roce ozařování s použitím filtru 3x3 bodů. Oblasti s vyšší mírou deformace (vyšší hustotou dislokací) jsou zobrazeny v zelené barvě a ukazují místa projevů radiačních defektů (viz detail vzorku po 2. roce ozařování).

Závěr

Po 1. a 2. roce ozařování v aktivní zóně VVER-1000 bylo v mikrostruktuře povlakových trubek Zr1Nb pozorováno radiačně-indukované poškození, tj. zejména homogenně rozložené radiačně-indukované nano-precipitáty a dislokační smyčky $\langle a \rangle$ a $\langle c \rangle$. Amorfizace původních precipitátů sekundárních fází nebyla pozorována. Získané výsledky slouží pro objasnění příčin změn mechanických vlastností a pro porovnání mikrostruktury se vzorky po vyšším stupni ozařování.

Literatura

- [1] Gávelová, P., Halodová, P., Křivská, B., Correa, C., Krejčí, J., Ševeček, M., Rosnecký, V. (2020): *Microstructure of zirconium fuel claddings: TEM and EBSD studies of as-received and neutron-irradiated materials*. Manufacturing Technology, Vol. 20, pp. 720-727. ISSN 1213-2489
- [2] Rosnecký, V., Prokúpková, I., Halodová, P. (2020): *Metodický postup přípravy transparentních fólií pro TEM ze vzorků nestandardních rozměrů – tělesa Zr-slitin po tahové zkoušce*. Odborná zpráva, PL 3776, Centrum výzkumu Řež s.r.o.
- [3] Gávelová, P., Halodová, P., Duchoň, J., Zháňal, P., Zimina, M. (2019): *Metodiky pro mikrostrukturní analýzy*. Odborná zpráva, PL 3176, Centrum výzkumu Řež s.r.o.