

# ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ ГИДРИДОВ В ОБЛУЧЕННОМ СПЛАВЕ Э110 ПРИ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЯХ, ИМИТИРУЮЩИХ ЗАКРИТИЧЕСКИЕ (ПРЕДЕЛЬНЫЕ) РЕЖИМЫ СУХОГО ХРАНЕНИЯ

Р.А. Курский\*, Д.В. Сафонов\*, О.О. Забусов\*,\*\*, А.С. Фролов\*,  
Д.А. Мальцев\*, А.В. Рожков\*, А.А. Шишкин\*\*\*

\* НИЦ «Курчатовский институт»

123182 Москва, пл. Академика Курчатова, 1

\*\* НИЯУ «МИФИ»

115409 Москва, Каширское ш., 31

\*\*\* АО «ТВЭЛ»

115409, Москва, Каширское ш., 49



Исследованы облученные образцы оболочек твэлов из сплава Э110 (Zr-1% Nb), подвергнутые термомеханическим испытаниям, имитирующим закритические условия сухого хранения отработавших твэлов ядерных реакторов ВВЭР-1000. В результате выдержки в течение 100 и 200 суток газонаполненных образцов при температуре 380 – 400°С и окружных напряжениях до 100 МПа сформировалась радиально-ориентированная структура гидридов. Микроструктурные исследования методами электронной микроскопии выявили незначительные изменения объемной доли вторичных фаз в процессе испытаний, при этом происходят увеличение объемной доли гидридов и отжиг радиационных дефектов. Испытания кольцевых образцов на одноосное растяжение при комнатной температуре показали, что в образцах после термомеханических испытаний с высокой долей радиальных гидридов наблюдается снижение характеристик пластичности материала по сравнению с облученным состоянием после эксплуатации.

**Ключевые слова:** гидриды, сухое хранение, оболочка твэла, сплавы циркония, Э110.

*Курский Р.А., Сафонов Д.В., Забусов О.О., Фролов А.С., Мальцев Д.А., Рожков А.В., Шишкин А.А.* Эволюция структуры гидридов в облученном сплаве Э110 при термомеханических испытаниях, имитирующих закритические (предельные) режимы сухого хранения. // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2023. – № 1. – С. 108-120. DOI: <https://doi.org/10.26583/npe.2023.1.09> .

## ВВЕДЕНИЕ

Хранение отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) является необходимым этапом ядерного топливного цикла АЭС. После эксплуатации внутри активной зоны ОЯТ направляется в приреакторные бассейны выдержки, где происходят интенсивный теплосъем

© *Р.А. Курский, Д.В. Сафонов, О.О. Забусов, А.С. Фролов, Д.А. Мальцев, А.В. Рожков, А.А. Шишкин, 2023*

остаточного тепловыделения и распад наиболее активных короткоживущих радионуклидов [1]. Далее ОЯТ направляется в хранилища мокрого или сухого типа.

Технология сухого хранения обладает рядом весомых преимуществ по сравнению с мокрым хранением и значительно повышает конкурентоспособность АЭС. В связи с этим многие страны активно осваивают этот метод хранения. Переполненность существующих мокрых хранилищ на территории России дополнительно стимулирует переход на сухое хранение.

Одной из основных причин, способных привести к ухудшению пластических свойств циркониевых оболочечных материалов и разгерметизации твэлов в случае нештатной ситуации (например, падение твэла с высоты) во время длительного сухого хранения или в процессе транспортировки, является формирование радиально-ориентированных гидридов [2, 3], вызванное действием различных факторов, ключевыми из которых являются уровень окружных напряжений, содержание водорода и максимальная температура оболочки. Напряжения в оболочке в процессе хранения возникают в результате внутреннего давления газообразных продуктов деления и гелия, а также механического взаимодействия оболочки с распухающим топливом [4].

В зависимости от химического состава циркониевого сплава количество водорода, накопленного в оболочке при эксплуатации, может сильно различаться [5]. Так оболочки из сплава типа циркалой (США) к концу кампании могут содержать до 600 – 700 ppm водорода [2] с образованием рим-слоя у внешней поверхности, в то время как оболочки из отечественного сплава Э110 и французского сплава М5 к концу эксплуатации накапливают до 100 ppm водорода, равномерно распределенного по сечению оболочки.

Предел растворимости водорода в сплаве Э110 при температурах эксплуатации реактора составляет 100 – 200 ppm [6], и практически весь водород находится в твердом растворе. Чем выше температура, тем больше водорода перейдет в твердый раствор и затем, возможно, вновь выделится в виде гидридов при последующем охлаждении. К тому же, более высокая температура способствует увеличению внутреннего давления в оболочке, в результате чего повышается уровень растягивающих напряжений, что способствует образованию радиально-ориентированных гидридов. В связи с этим в некоторых странах температура оболочки твэла при сухом хранении строго регламентирована. Например, в США максимальная температура оболочки твэла не должна превышать 400°C [7], в то время как в Японии в зависимости от выгорания топлива и окружных напряжений максимально допустимая температура составляет 250 или 275°C [8].

Ранее в рамках обоснования безопасности сухого хранения ОЯТ реакторов отечественного образца были проведены термомеханические испытания (ТМИ), имитирующие штатные условия сухого хранения при температуре 340°C [8]. Было показано, что с ростом окружных напряжений от 75 до 100 МПа наблюдаются увеличение доли радиальных гидридов и снижение пластических свойств. В данной работе проведены ТМИ при более жестких условиях (напряжения до 100 МПа и температура до 400°C) с целью определения предельных параметров хранения и определения влияния структурных изменений на механические характеристики оболочек твэлов из сплава Э110 при данных режимах. По окончании испытаний проводился подробный структурно-фазовый анализ с помощью электронной и оптической микроскопии. Оценка изменений механических характеристик проводилась по результатам испытаний на статическое растяжение кольцевых образцов.

Проведенные ранее на необлученных образцах из сплава Э110 исследования выявили некоторое снижение пластических свойств с ростом доли радиальных гидридов, которая, в свою очередь, изменялась прямо пропорционально внутренним окружным напряжениям [9, 10].

Проведенные в данной работе эксперименты на облученных образцах из сплава Э110

позволят выявить структурные изменения, в первую очередь, связанные с изменением ориентации гидридов при заданных параметрах хранения, а также верифицировать физические модели, на основе которых будут обоснованы режимы безопасного хранения ОТВС для отечественных реакторов типа ВВЭР настоящего и будущих поколений в широких пределах варьируемых параметров эксплуатации (выгорание, остаточное тепловыделение, температура, длительность хранения, напряжения на оболочках).

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве образцов для проведения ТМИ и дальнейших микроструктурных исследований были выбраны фрагменты оболочек твэлов реакторов ВВЭР-1000 длиной 100 мм, изготовленных из сплава Э110 на основе губчатого циркония, с выгоранием от 37 до 44 МВт-сут/кг U на конец топливной кампании. Характеристики исследуемых образцов и режимы ТМИ приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Характеристики исследуемых образцов и режимы испытаний**

Образец	Выгорание, МВт-сут/кг U	Повреждающая доза, сна	Температура испытаний, °С	Окружные напряжения, МПа	Длительность испытаний, сут
1	37 – 44	9,7	380	100	200
2		6,7	400		100
3		12,3	380		200
4		11,8	400		100

Каждый образец был помещен в чехол из нержавеющей стали, заполненный инертным газом (аргоном) под низким давлением ( $\leq 1$  атм), во избежание окисления образца при температурах испытаний. Внутренняя полость трубки также заполнялась аргоном под высоким давлением для обеспечения необходимых окружных напряжений. На рисунке 1 представлен эскиз газонаполненного образца.

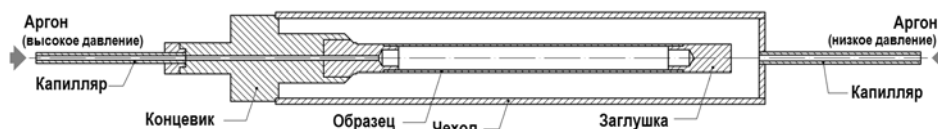


Рис. 1. Эскиз газонаполненного образца для проведения термомеханических испытаний

Количество гидридов, потенциально способных выделиться при охлаждении, зависит от содержания водорода, которое измерялось в каждом исследуемом образце методом высокотемпературной экстракции на газоанализаторе Juwe Strolein-Hmat 225.

Методика пробоподготовки образцов для исследования структуры гидридов описана в работах [9, 10]. В качестве параметров ориентации использовали коэффициенты  $RHF(L)$ , определяемый как отношение длины гидридов, ориентированных под углом менее  $45^\circ$  к радиальному направлению, к общей длине гидридов, и  $RHCF_{max}$  [10] – как отношение длины проекции связанных гидридов на радиальное направление внутри полосы определенной ширины (150 мкм) к толщине оболочки.

Анализ фазового состава и дислокационной структуры проводился с использованием методов просвечивающей (FEI Titan 80-300) и растровой (Zeiss Merlin) электронной микроскопии (ПЭМ и СЭМ) и подробно описан в работах [11, 12]. Определение типов гидридов циркония проводилось по спектрам энергетических потерь электронов путем определения положения пика плазмонных потерь [13], а также методом дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD – Electron Backscatter Diffraction). Подробно методика определения типа гидридов описана в работе [9].

Механические испытания кольцевых образцов на одноосное растяжение при комнатной температуре проводились с целью качественной оценки изменения механических свойств оболочечного материала. Описание методики проведения механических испытаний и определения механических характеристик кольцевых образцов представлено в работе [14].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание водорода в испытанных образцах варьировалось от ~ 50 до ~ 100 ppm (рис. 2). В некоторых исследованиях показано, что в оболочках твэлов реакторов PWR с выгоранием 20 – 70 МВт·сут/кг U до 25% водорода может быть аккумулировано в несплошностях оксидного слоя, и при повышенных температурах водород может продиффундировать из оксида в оболочку и впоследствии при охлаждении образовать гидриды [15].

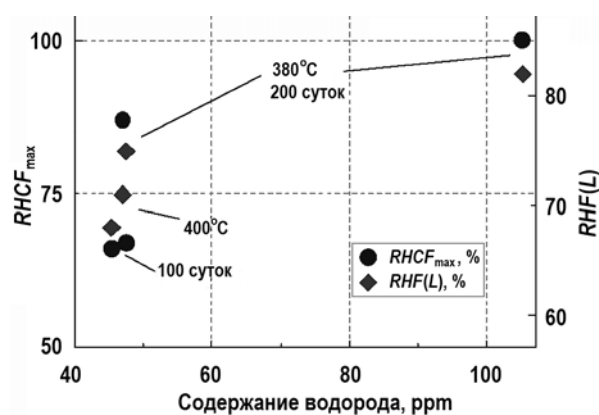


Рис. 2. Коэффициенты ориентации гидридов  $RHF(L)$  и  $RHCF_{max}$  в образцах после термомеханических испытаний в зависимости от содержания водорода

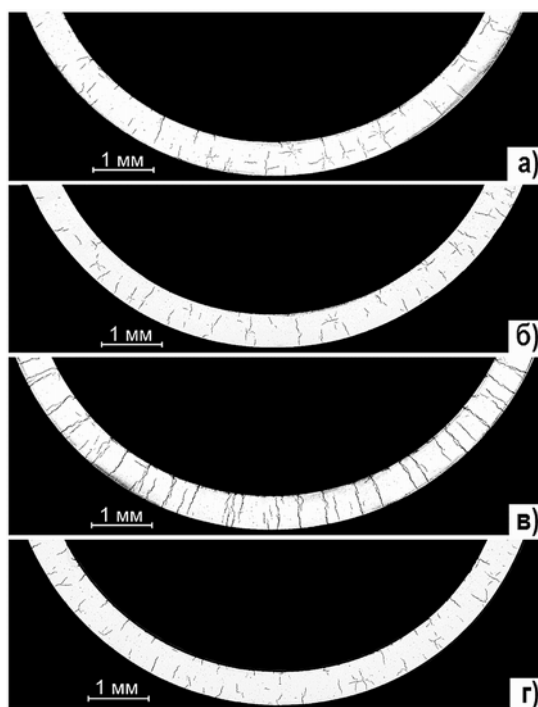


Рис. 3. Фотографии структуры гидридов образцов после ТМИ при закритических режимах: а) – образец 1; б) – образец 2; в) – образец 3; г) – образец 4

Изображения протравленных на гидриды образцов после ТМИ представлены на рис. 3. Можно заметить, что структура гидридов в образцах № 2 и № 4 имеет вид длинных цепочек (стеков) в несколько сотен микрометров как с радиальной, так и с тангенциальной ориентацией с близкими значениями параметров ориентации (см. рис. 2). В образце № 1 также наблюдается смешанная структура гидридов, однако присутствуют единичные стеки, практически полностью пересекающие оболочку в радиальном направлении, что также выражается в более высоком значении параметра  $RCHF_{max}$ . В то же время в образце №3 наблюдается практически полностью радиальная ориентация гидридов, причем значительное количество гидридов насквозь пересекают оболочку, что может привести к значительному снижению характеристик пластичности материала.

Данные по коэффициентам ориентации (см. рис. 2) качественно коррелируют с наблюдаемой структурой гидридов на рис. 3. По-видимому, более высокое содержание водорода в образце № 3 способствовало выделению более длинных стеков гидридов, а высокий уровень окружных напряжений – выстраиванию их в радиальном направлении. В остальных образцах ввиду более низкой концентрации водорода радиально-ориентированные стеки выражены слабее.

Для выявления элементов микроструктуры, способных повлиять на характеристики пластичности образцов оболочек твэлов, изготовленных из сплава Э110 после стандартной топливной кампании ВВЭР-1000 и последующих ТМИ, были определены их плотность ( $\rho, \text{м}^{-3}$ ) и размер ( $d, \text{нм}$ ) с использованием методов просвечивающей и растровой электронной микроскопии. В таблицах 2, 3 приведены параметры фазового состава и дислокационной структуры в образцах № 2 и № 3.

Таблица 2

**Параметры фазового состава и дислокационной структуры до и после ТМИ**

№ образца	2				3			
	До испытаний		После испытаний		До испытаний		После испытаний	
	$d, \text{нм}$	$\rho, 10^{20}\text{м}^{-3}$	$d, \text{нм}$	$\rho, 10^{20}\text{м}^{-3}$	$d, \text{нм}$	$\rho, 10^{20}\text{м}^{-3}$	$d, \text{нм}$	$\rho, 10^{20}\text{м}^{-3}$
$\beta\text{-Nb}$	$53\pm 2$	$0,81\pm 0,08$	$42\pm 2$	$0,99\pm 0,08$	$59\pm 3$	$0,67\pm 0,08$	$48\pm 3$	$1,02\pm 0,09$
$\text{Zr}(\text{Nb},\text{Fe})_2$	$100\pm 20$	$0,04\pm 0,02$	$110\pm 20$	$0,03\pm 0,01$	$100\pm 20$	$0,05\pm 0,02$	$110\pm 20$	$0,03\pm 0,01$
Мелкодисперсная фаза на основе Nb	$2,05\pm 0,05^*$ $5,2\pm 0,2^{**}$	$290\pm 40$	$2,19\pm 0,14$ $6,1\pm 0,3$	$280\pm 70$	$2,25\pm 0,10$ $4,8\pm 0,3$	$250\pm 50$	$2,42\pm 0,09$ $6,0\pm 0,4$	$290\pm 80$
Дислокационные петли	$7,6\pm 0,3$	$300\pm 20$	$23\pm 2$	$1,6\pm 0,5$	$6,3\pm 0,4$	$305\pm 15$	$21\pm 3$	$1,1\pm 0,4$
Плотность, $10^{13}\text{м}^{-2}$								
Дислокации	Не наблюдаются		—	$4\pm 1$	Не наблюдаются		—	$8\pm 2$
* – Размер малой диагонали								
** – Размер большой диагонали								

Из таблицы 2 видно, что значимого изменения плотности и размеров фаз Лавеса  $\text{Zr}(\text{Nb},\text{Fe})_2$  и мелкодисперсной фазы на основе ниобия после ТМИ не происходит. При этом наблюдаемые незначительные изменения размера и плотности выделений  $\beta\text{-Nb}$ , вероятно, связаны с некоторой исходной неоднородностью распределения фазы  $\beta\text{-Nb}$ , формирующейся в процессе изготовления твэльных труб.

Таблица 3

**Параметры гидридов в сплаве Э110 до и после испытаний на ползучесть**

Состояние	2				3			
	До испытаний		После испытаний		До испытаний		После испытаний	
	$\delta$ -	$\gamma$ -	$\delta$ -	$\gamma$ -	$\delta$ -	$\gamma$ -	$\delta$ -	$\gamma$ -
Размер, нм	–	300±100	–	150±50	–	200±20	–	200±50
Объемная доля, %	0,38±0,12	0,02±0,01	0,85±0,32	0,24±0,08	0,54±0,13	0,32±0,10	1,5±0,3	0,99±0,21

В процессе ТМИ под воздействием повышенной температуры происходит отжиг радиационно-индуцированных дислокационных петель  $\langle a \rangle$ -типа, заключающийся в снижении их плотности при одновременном увеличении размера. При этом часть петель в процессе отжига раскрывается, превращаясь в дислокации [11]. Помимо этого, под действием приложенных растягивающих напряжений в процессе ТМИ также формируются дислокации, впоследствии регистрируемые с помощью ПЭМ. В исследованных образцах также обнаружены радиационно-индуцированные дислокационные петли  $\langle c \rangle$ -типа, однако исследование их эволюции в процессе ТМИ, ввиду малой исходной плотности [11], не проводилось.

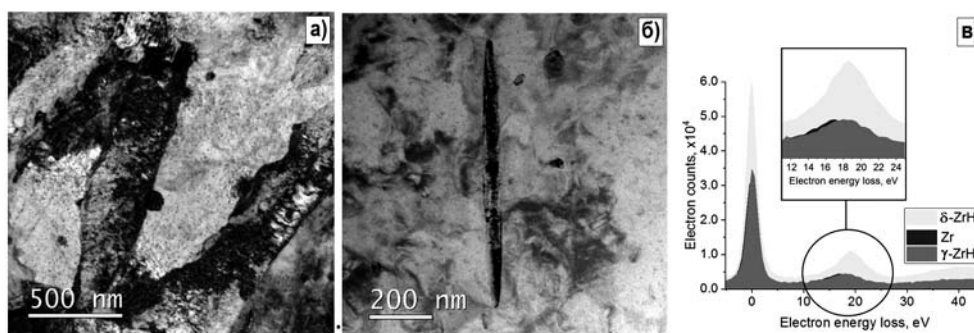


Рис. 4. Типичные изображения гидридов  $\delta$ - (а) и  $\gamma$ -типов (б) и соответствующий им спектр энергетических потерь электронов в области пика плазмонных потерь (в)

В исследованных материалах обнаружены гидриды циркония  $\delta$ - и  $\gamma$ -типов (рис. 4), которые также наблюдались в необлученном состоянии [9]. По результатам измерений размеров и объемной доли гидридов в сплаве Э110 до и после ТМИ (см. табл. 3) можно наблюдать значительное увеличение объемной доли гидридов циркония, что определяется, в первую очередь, характером охлаждения образцов после ТМИ. Резкое охлаждение твэлов при перемещении в бассейн выдержки создает неравновесные условия, при которых диффузионные процессы, связанные с выделением гидридов, затруднены и часть водорода остается в твердом растворе. По-видимому, медленное охлаждение после ТМИ (6°С/ч) обеспечивает полноценное протекание диффузионных процессов, в результате чего наблюдается более высокая доля обоих типов гидридов по сравнению с состоянием до испытаний.

Видно, что объемная доля гидридов циркония в сплаве Э110 как после топливной кампании в реакторе ВВЭР-1000, так и после ТМИ определяется, преимущественно, гидридами  $\delta$ -типа (см. рис. 3), которые являются более хрупкими, чем  $\gamma$ -гидриды [16]. При этом объемная доля гидридов циркония в образце № 3 существенно выше, чем в образце № 2, по-видимому, ввиду более высокого содержания водорода.

Таким образом, по результатам микроструктурных исследований было установлено, что при ТМИ происходят незначительные изменения в плотности и объемной доли

вторичных фаз, а также отжиг радиационных дефектов (дислокационных петель) и увеличение количества (объемной доли) гидридных фаз. Последнее, по всей видимости, связано с более медленным охлаждением, достаточным для диффузии водорода, и последующим выделением гидридов в отличие от образцов без ТМИ, охлажденных в бассейне выдержки после топливной кампании. Микроструктурные изменения качественно совпадают с результатами работы [17], где наблюдали отжиг радиационных дефектов и незначительные изменения вторичных фаз. Данные изменения привели к возврату пластических свойств после высокотемпературных испытаний. ТМИ способствовали формированию радиальной структуры гидридов с протяженными стеками, которая, как будет показано далее, оказывает существенное влияние на механические свойства циркониевых оболочек.

Испытания на статическое растяжение кольцевых образцов показали существенное снижение пластических свойств, за исключением образца № 2 (условная деформация более 10%). Такое снижение пластичности происходит из-за высокой доли радиальных гидридов (см. рис. 3), которые являются путем распространения трещины, заметно снижая работу разрушения, а также наличия радиационных повреждений.

Подобные случаи падения пластичности зарубежных материалов оболочек твэлов (M5, Zry и Zirlo) [2] были зафиксированы в множестве работ по обоснованию безопасности сухого хранения ОЯТ при схожих условиях испытаний. Так для сплава M5 (Zr-1%Nb) при напряжениях около 90 МПа при температуре ТМИ 350°C наблюдается резкое охрупчивание образцов с уровнем условной деформации менее 1% [2].

Стоит отметить, что определение механических характеристик проводилось при комнатной температуре, достижение которой в условиях сухого хранения ОЯТ возможно через достаточно длительный срок (более 70 лет) [18]. В ряде работ показано, что с повышением температуры [2] пластичность наводороженных циркониевых оболочек восстанавливается и что критическая температура изменения характера разрушения в зависимости от содержания водорода и ориентации гидридов не превышает 150°C. Таким образом, ограничение минимальной температуры хранилищ (либо ограничение срока хранения ОЯТ до момента достижения критической температуры) позволит сохранить пластичность циркониевых оболочек, подверженных действию высоких напряжений (при высоких выгораниях) и температур, обеспечив тем самым безопасность в течение всего срока хранения.

На рисунке 5 представлены фотографии поверхности разрушения образцов № 2 (а, б) и № 3 (в, г) после механических испытаний на одноосное растяжение при различном увеличении. Образец № 3 практически не имел шейки в месте разрушения, характерной для пластичных образцов. В образце № 2 с меньшей долей радиальных гидридов наблюдается шейка в месте разрушения образца, а поверхность разрушения имеет более развитый характер, что характерно для более пластичных материалов. Таким образом, эти данные качественно совпадают с результатами механических испытаний, которые коррелируют с параметрами структуры гидридов ( $RHF(L)$  и  $RHCF_{max}$ ) в исследованных образцах.

С другой стороны, образцы № 2 и № 4 близки по содержанию водорода и по количественным параметрам структуры гидридов (см. рис. 2), более того, вырезаны из одного и того же твэла, но из разных участков. Микроструктуры гидридов этих образцов (см. рис. 3б и 3г) качественно практически не отличаются. Единственным значимым отличием образцов является доза нейтронного облучения, отличающаяся почти в два раза (см. табл. 1). При этом образец № 4, облученный до 11,8 сна, при испытаниях на статическое растяжение ломался хрупко, а образец № 2 (6,7 сна) сохранял некоторый уровень пластичности. Таким образом, можно предположить, что более высокая доза нейтронного облучения привела к упрочнению циркониевой матрицы, что сказалось на охруп-

чивании материала в целом даже после термических испытаний. Это может быть связано с неполным отжигом мелких радиационных дефектов (например, точечных дефектов и их комплексов), а также с выходом в твердый раствор из фаз Лавеса значительного количества атомов железа в процессе облучения за счет баллистических эффектов [14], возможно приводящему к упрочнению матрицы. Причину такого эффекта необходимо уточнить, однако он может приводить к усилению охрупчивания, помимо воздействия радиальных гидридов, в частности, в случае образца № 3, доза облучения которого была максимальной среди всех исследованных материалов.

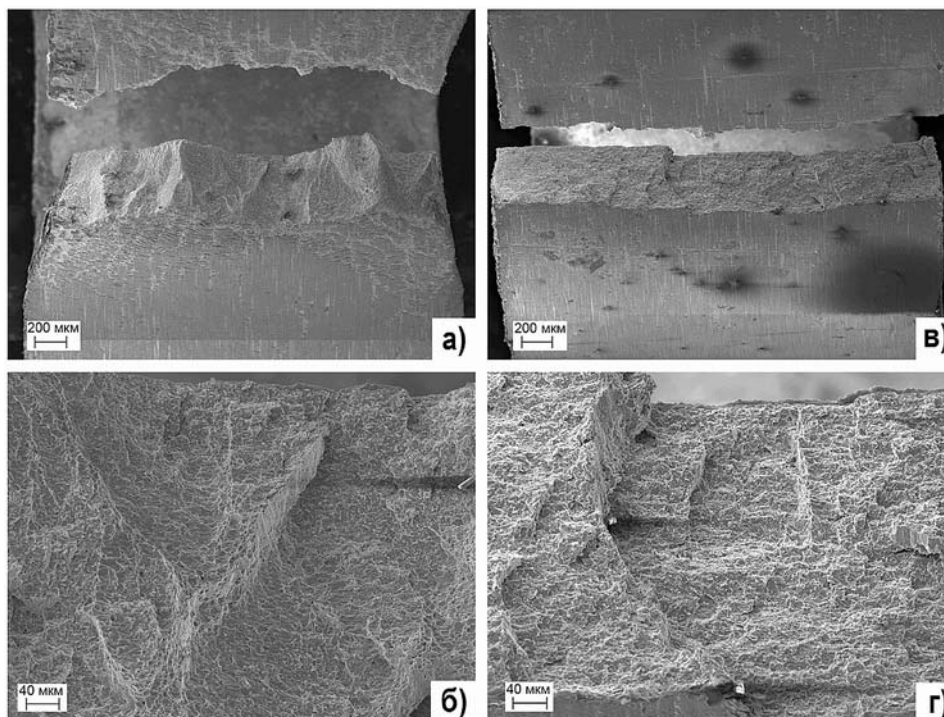


Рис. 5. СЭМ изображения испытанных образцов №2 (а, б) и №3 (в, г)

Таким образом, результаты испытаний для сплава Э110, проведенных при закритических режимах, качественно совпадают с результатами для зарубежных сплавов, где существуют ограничения по уровню окружных напряжений и максимальной температуры при сухом хранении [12].

Работа выполнена по заказу АО «ТВЭЛ» с использованием экспериментальной базы Исследовательского комплекса материаловедческих защитных камер НИЦ «Курчатовский институт». Результаты данной работы будут заложены в модель по обоснованию безопасности длительного сухого хранения ОЯТ реакторов ВВЭР-1000.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Микроструктурные исследования, исследования структурно-фазового состава, а также механические испытания колец, вырезанных из облученных образцов твэльных трубок реакторов ВВЭР-1000, изготовленных из сплава Э110 на основе губчатого циркония, после ТМИ, имитирующих закритические условия сухого хранения, показали следующее.

- ТМИ в течение 100 и 200 суток при температурах 400 и 380°C соответственно приводят к образованию протяженных гидридов, значительная часть которых ориентирована в радиальном направлении.



• Изменений в плотности и объемной доле мелкодисперсных выделений вторичных фаз практически не происходит. Наблюдается отжиг радиационных дефектов и увеличение объемной доли гидридов, что связано с низкой скоростью охлаждения, достаточной для прохождения диффузионных процессов, необходимых для выделения гидридов.

• В большинстве образцов после ТМИ наблюдалось значительное снижение пластичности при комнатной температуре, что связано с высокой долей радиальных гидридов и уровнем повреждающей дозы.

• Содержание водорода в образцах, вырезанных из оболочек твэлов с выгоранием 37 – 44 МВт-сут/кг U, на конец топливной кампании варьировалось от ~ 50 до 100 ppm.

### Литература

1. Калинин В.И., Крицкий В.Г., Токаренко А.И., Тихонов Н.С., Размашкин Н.В., Серова А.Л. Хранение отработавшего ядерного топлива энергетических реакторов. – Санкт-Петербург: АО «ВНИПИЭТ», 2009. – 124 с.

2. Billone M.C., Burtseva T.A., Einziger R.E. Ductile-to-brittle transition temperature for high-burnup cladding alloys exposed to simulated drying-storage conditions. // Journal of Nuclear Materials. – 2013. – Vol. 433. – PP. 431-448. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.10.002>.

3. Min S.J., Won J.J., Kim K.T. Terminal cool-down temperature-dependent hydride reorientations in Zr-Nb Alloy claddings under dry storage conditions. // Journal of Nuclear Materials. – 2014. – Vol. 448. – PP. 172-183. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.02.007>.

4. Aliev T., Likhanskii V., Evdokimov I. et al. Software Package for Safety Analysis of Dry Storage Regimes of Spent Russian Nuclear Fuel. / Intern. Conf. on WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support. Nesebar (Bulgaria), 16-23 Sept. 2017. – PP. 381-386.

5. Никулин С.А. Циркониевые сплавы для ядерных энергетических реакторов. Жаропрочные и радиационностойкие. – М.: МИСиС, 2007. – 92 с.

6. Khatamian D., Ling V.C. Hydrogen solubility limits in  $\alpha$ - and  $\beta$ -zirconium. // Journal of Alloys and Compounds. – 1997. – Vol. 253-254. – PP. 162-166. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02947-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02947-7).

7. Rashid J., Machiels A. Threat of hydride re-orientation to spent fuel integrity during transportation accidents: Myth or reality? / Proc. of the 2007 International LWR Fuel Performance Meeting, San Francisco, California, Sep. 30 – Oct. 3. – 2007. – PP. 464-471.

8. Kamimura K. Integrity criteria of spent fuel for dry storage in Japan. / Proc. of the International Seminar on Spent Fuel Storage. Tokyo, Japan, Nov. 15 – 17. – 2010. – 30 p.

9. Курский Р.А., Сафонов Д.В., Рожков А.В. и др. Переориентация гидридов в необлученных оболочечных трубах из сплава Э110 в условиях, имитирующих длительное сухое хранение отработавшего ядерного топлива. // Физика металлов и металловедение. – 2021. – Т. 122. – № 9. – С. 924-932. DOI: <https://doi.org/10.31857/S0015323021090072>.

10. Kurskiy R.A., Rozhkov A.V., Zabusov O.O. et al. Factors influencing reorientation of hydrides in unirradiated cladding tubes from E110 alloy under conditions of long-term dry storage of SNF. // Physics of Atomic Nuclei. – 2021. – Vol. 84. – No. 10. – PP. 1665-1671. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063778821100203>.

11. Gurovich B.A., Frolov A.S., Kuleshova E.A. et al. TEM-studies of the dislocation loops and niobium-based precipitates in E110 alloy after operation in VVER-type reactor conditions. // Materials Characterization. – 2019. – Vol. 150. – PP. 22-30. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.01.014>.

12. Гурович Б.А., Фролов А.С., Кулешова Е.А. и др. Деградация материалов оболочек твэлов на основе циркония в условиях эксплуатации реакторов типа ВВЭР. // Вопросы

материаловедения. – 2018. – Т. 3. – № 95. – С. 191-205. DOI: <https://doi.org/10.22349/1994-6716-2018-95-3-191-205>.

13. *Woo O.T., Carpenter G.J.C.* EELS characterization of zirconium hydrides. // *Microscopy Microanalysis Microstructures*. – 1992. – Vol. 3. – No. 1. – PP. 35-44. DOI: <https://doi.org/10.1051/mmm:019920030103500>.

14. *Курский Р.А., Рожков А.В., Забусов О.О. и др.* Влияние термомеханического воздействия на структуру гидридов в облученных оболочечных трубах из сплава Э110 в условиях длительного «сухого» хранения отработавшего ядерного топлива. // *Вопросы материаловедения*. – 2022. – № 1 (109). – С. 199-214. DOI: <https://doi.org/10.22349/1994-6716-2022-109-1-199-214>.

15. *Шишалова Г.В., Кобылянский Г.П., Новиков А.М., Волкова И.Н.* Определение содержания водорода в оксидных пёнках и в металле элементов конструкций из циркониевых сплавов ТВС водоохлаждаемых ЯЭУ. / Тез. докл. XI конференции по реакторному материаловедению. – Димитровград: АО «ГНЦ НИИАР», 2019. – С. 142-144.

16. *Zielinski A., Sobieszczyk S.* Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – Vol. 36. – No. 14. – PP. 8619–8629. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.002>.

17. *Кобылянский Г.П., Мазаев А.О., Никитин О.Н. и др.* Состояние топлива и оболочек твэлов реактора ВВЭР-1000 после термических испытаний в режиме сухого хранения. // *Сборник трудов АО «ГНЦ НИИАР»*. – 2018. – Т. 3. – С.12-22.

18. *Einzig R.E., Tsai H.C., Billone M.C., Hilton B.A.* Examination of spent PWR fuel rods after 15 years in dry storage. / *Proc. of the X-th Intern. Conf. on Nuclear Engineering*. Arlington, Virginia, USA, April 14 – 18. – 2002. – PP. 351-358. DOI: <https://doi.org/10.1115/ICONE10-22456>.

Поступила в редакцию 12.10.2022 г.

#### Авторы

Курский Руслан Александрович, инженер-исследователь

E-mail: [kurskiyruслан@yandex.ru](mailto:kurskiyruслан@yandex.ru)

Сафонов Денис Валерьевич, старший научный сотрудник, канд. техн. наук

E-mail: [Safonov\\_DV@nrcki.ru](mailto:Safonov_DV@nrcki.ru)

Забусов Олег Олегович, начальник отдела, канд. физ.-мат. наук

E-mail: [Zabusov\\_00@nrcki.ru](mailto:Zabusov_00@nrcki.ru)

Фролов Алексей Сергеевич, начальник отдела, канд. техн. наук

E-mail: [Frolov\\_AS@nrcki.ru](mailto:Frolov_AS@nrcki.ru)

Мальцев Дмитрий Андреевич, начальник лаборатории, канд. техн. наук

E-mail: [maltsev\\_da@nrcki.ru](mailto:maltsev_da@nrcki.ru)

Рожков Александр Викторович, младший научный сотрудник

E-mail: [alrojkoff@yandex.ru](mailto:alrojkoff@yandex.ru)

Шишкин Алексей Александрович, директор департамента

E-mail: [AAShishkin@tvel.ru](mailto:AAShishkin@tvel.ru)

**EVOLUTION OF THE HYDRIDE STRUCTURE IN IRRADIATED E110 ALLOY IN THE PROCESS OF THERMOMECHANICAL TREATMENT SIMULATING SUPERCRITICAL DRY STORAGE CONDITIONS**

Kurskiy R.A. \*, Safonov D.V. \*, Zabusov O.O. \*\*, Frolov A.S. \*, Maltsev D.A. \*, Rozhkov A.V. \*, Shishkin A.A. \*\*\*

\* NRC Kurchatov Institute

1 Kurchatov Sq., 123182 Moscow, Russia

\*\* MPhI

31 Kashirskoe Sh., 115409 Moscow, Russia

\*\*\* TVEL JSC

49 Kashirskoe Sh., 115409, Moscow, Russia

## ABSTRACT

The paper investigates irradiated samples of fuel rod cladding made from E110 (Zr-1% Nb) alloy following thermomechanical treatment simulating supercritical dry storage conditions for the VVER-1000 reactor spent nuclear fuel. The thermomechanical treatment conditions included isothermal annealing of gas-pressurized samples at temperatures of 380 to 400°C and hoop stresses of up to 100 MPa for 100 and 200 days. An optical microscopy examination has revealed the formation of a radial hydride structure. A microstructure examination based on electron microscopy techniques has revealed minor changes in the volume fraction of secondary phases after the thermomechanical treatment, as well as an increase in the volume fraction of hydrides and annealing of radiation defects. Tensile tests of ring samples at room temperature have shown that, following the thermomechanical treatment, the samples with an increased fraction of radial hydrides demonstrated a decreased material plasticity performance as compared with the irradiated material after in-pile operation.

**Key words:** hydrides, dry storage, fuel rod cladding, zirconium alloys, E110.

Kurskiy R.A., Safonov D.V., Zabusov O.O., Frolov A.S., Maltsev D.A., Rozhkov A.V., Shishkin A.A. Evolution of the Hydride Structure in Irradiated E110 Alloy in the Process of Thermomechanical Treatment Simulating Supercritical Dry Storage Conditions. *Izvestiya vuzov. Yadernaya Energetika*. 2023, no. 1, pp. 108-120; DOI: <https://doi.org/10.26583/npe.2023.1.09> (in Russian).

## REFERENCES

1. Kalinkin V.I., Kritskiy V.G., Tokarenko A.I., Tikhonov N.S., Razmashkin N.V., Serova A.L. *Storage of Spent Nuclear Fuel of Commercial Reactors*. St. Petersburg. VNIPIET JSC Publ., 2009, 124 p. (in Russian).
2. Billone M.C., Burtseva T.A., Einziger R.E. Ductile-to-brittle transition temperature for high-burnup cladding alloys exposed to simulated drying-storage conditions. *Journal of Nuclear Materials*. 2013, v. 433, pp. 431-448; DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.10.002>.
3. Min S.J., Won J.J., Kim K.T. Terminal cool-down temperature-dependent hydride reorientations in Zr-Nb Alloy claddings under dry storage conditions. *Journal of Nuclear Materials*. 2014. v. 448, pp. 172-183; DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.02.007>.
4. Aliev T., Likhanskii V., Evdokimov I., Ivonin D., Kolesnik M., Sorokin A., Ulibishev K., Zborovskii V., Elkin N., Chernetsky M., Khoruzhii O., Zvir E., Ilyin P., Gurovich B., Zabusov

- O., Proselkov V. Software package for safety analysis of dry storage regimes of spent Russian nuclear fuel. *Proc. of the XII-th International Conference on WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support*. Nesebar (Bulgaria), September 16-23, 2017, pp. 381-386.
5. Nikulin S. A. *Zirconium Alloys for Commercial Nuclear Reactors. Heat-Resistant and Radiation-Resistant*. Moscow. MISIS Publ., 2007, 92 p. (in Russian).
6. Khatamian D., Ling V.C. Hydrogen Solubility Limits in  $\alpha$ - and  $\beta$ -Zirconium. *Journal of Alloys and Compounds*. 1997, v. 253-254, pp. 162-166; DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02947-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02947-7).
7. Rashid J., Machiels A. Threat of Hydride Re-Orientation to Spent Fuel Integrity During Transportation Accidents: Myth or Reality? *Proc. of the 2007 International LWR Fuel Performance Meeting*, San Francisco, California, Sep. 30 – Oct. 3, 2007, pp. 464-471.
8. Kamimura K. Integrity criteria of spent fuel for dry storage in Japan. *Proc. of the International Seminar on Spent Fuel Storage*. Tokyo, Japan, November 15 – 17, 2010, 30 pp.
9. Kurskiy R.A., Safonov D.V., Rozhkov A.V., Zabusov O.O., Frolov A.S., Kuleshova E.A., Alekseeva E.V., Bragin A.S., Vasil'eva E.A., Gaiduchenko A.B., Mal'tsev D.A., Skundin M.A. Reorientation of Hydrides in Unirradiated Clad Tubes Made of Alloy E110 Under Conditions Simulating Long-Term Dry Storage of Spent Nuclear Fuel. *Physics of Metals and Metallography*. 2021, v. 122, pp. 861-868; DOI: <https://doi.org/10.1134/S0031918X21090076>.
10. Kurskiy R.A., Rozhkov A.V., Zabusov O.O., Gaiduchenko A.B., Bragin A.S., Maltsev D.A., Safonov D.V., Shishkin A.A. Factors Influencing Reorientation of Hydrides in Unirradiated Cladding Tubes from E110 Alloy Under Conditions of Long-Term Dry Storage of SNF. *Physics of Atomic Nuclei*. 2021, v. 84, pp. 1665-1671; DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063778821100203>.
11. Gurovich B.A., Frolov A.S., Kuleshova E.A., Maltsev D.A., Safonov D.V., Alekseeva E.V. TEM-Studies of the Dislocation Loops and Niobium-Based Precipitates in E110 Alloy After Operation in VVER-Type Reactor Conditions. *Materials Characterization*. 2019, v. 150, pp. 22-30; DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.01.014>.
12. Gurovich B.A., Frolov A.S., Kuleshova E.A., Maltsev D.A., Safonov D.V., Kochkin V.N., Alexeeva E.V., Stepanov N.V. Degradation of Fuel Rods Materials Based on Zirconium After Operation in VVER-Type Reactors. *Voprosy Materialovedeniya*. 2018, v. 3 (95), pp. 191-205; DOI: <https://doi.org/10.22349/1994-6716-2018-95-3-191-205> (in Russian).
13. Woo O.T., Carpenter G.J.C. EELS Characterization of Zirconium Hydrides. *Microscopy Microanalysis Microstructures*. 1992, v. 3, pp. 35-44; DOI: <https://doi.org/10.1051/mmm:019920030103500>.
14. Kurskiy R.A., Rozhkov A.V., Zabusov O.O., Maltsev D.A., Skundin M.A., Bandura A.P., Vasilieva E.A., Shishkin A.A. Influence of Thermomechanical Exposure on the Structure of Hydrides in Irradiated E110 Alloy Cladding Pipes Under the Conditions of Long-Term Dry Storage of Spent Nuclear Fuel. *Voprosy Materialovedeniya*. 2022, v. 1 (109), pp. 199-214; DOI: <https://doi.org/10.22349/1994-6716-2022-109-1-199-214> (in Russian).
15. Shishalova G.V., Kobylansky G.P., Novikov A.M., Volkova I.N. Measurement of Hydrogen Content in Oxide Films and Metal of Water-Cooled Reactor FA Components Made of Zirconium Alloys. *Proc. of the XI-th Conference on Reactor Materials Science*. Dimitrovgrad. SSC RIAR JSC, 2019, pp. 142-144 (in Russian).
16. Zielinski A., Sobieszczyk S. Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011, v. 36, pp. 8619-8629; DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.002>.
17. Kobylansky G.P., Mazaev A.O., Nikitin O.N., Obukhov A.V., Il'in P.A., Zvir E.A. Fuel and Claddings of the VVER-1000 Fuel Rods After Thermal Tests Under the Conditions Simulating the Dry Storage Conditions. *Sbornik Trudov AO GNTs NIIAR*. 2018, v. 4, pp. 12-22 (in Russian).
18. Einziger R.E., Tsai H.C., Billone M.C., Hilton B.A. Examination of Spent PWR Fuel Rods

After 15 Years in Dry Storage. *Proc. of the X-th Intern. Conf. on Nuclear Engineering*. Arlington, Virginia, USA, April 14 – 18, 2002, pp. 351-358; DOI: <https://doi.org/10.1115/ICONE10-22456>.

**Authors**

Kurskiy Ruslan Aleksandrovich, Engineer Researcher

E-mail: [kurskiyruslan@yandex.ru](mailto:kurskiyruslan@yandex.ru)

Safonov Denis Valerievich, Senior Researcher, Cand. Sci. (Engineering)

E-mail: [Safonov\\_DV@nrcki.ru](mailto:Safonov_DV@nrcki.ru)

Zabusov Oleg Olegovich, Head of Department, Cand. Sci. (Phys.-Math.)

E-mail: [Zabusov\\_00@nrcki.ru](mailto:Zabusov_00@nrcki.ru)

Frolov Aleksey Sergeevich, Head of Department, Cand. Sci. (Engineering)

E-mail: [Frolov\\_AS@nrcki.ru](mailto:Frolov_AS@nrcki.ru)

Maltsev Dmitriy Andreevich, Head of Laboratory, Cand. Sci. (Engineering)

E-mail: [maltsev\\_da@nrcki.ru](mailto:maltsev_da@nrcki.ru)

Rozhkov Aleksandr Viktorovich, Junior Researcher

E-mail: [alrojkoff@yandex.ru](mailto:alrojkoff@yandex.ru)

Shishkin Aleksey Aleksandrovich, Director of Department

E-mail: [AAShishkin@tvel.ru](mailto:AAShishkin@tvel.ru)