

# PORUŠENÍ A LOM PŘI CREEPU POVLAČOVÉ SLITINY Zr1%Nb PRO REAKTORY TYPU VVER

## DAMAGE AND FRACTURE IN CREEP OF A CLADDING ALLOY Zr1%Nb OF THE VVER REACTOR-TYPE

Václav Sklenička, Petr Král, Květa Kuchařová, Marie Kvapilová a Jiří Dvořák

Ústav fyziky materiálů AV ČR, Žižkova 22, 616 62 Brno

### Abstrakt

Zirkoniová povlaková slitina Zr1%Nb (modifikace slitiny E 110) je používána k pokrytí paliva v reaktorech typu VVER. Ačkoliv deformačním procesům, probíhajícím v této slitině při termálním creepu byla věnována značná pozornost, současné fyzikálně-metalurgické poznatky o rozvoji creepového porušování a lomu jsou značně sporadické. Příspěvek je věnován lomovým procesům slitiny Zr1%Nb při exponenciálním termálním creepu (power-law breakdown region) v oblasti provozních teplot i za podmínek, blízkých se havarijní situaci LOCA (loss of coolant accident).

### Abstract

A sponge-based Zr1%Nb cladding alloy (modified E110 alloy) is used as a fuel cladding material in the VVER-type reactors. Despite of sufficient creep data describing deformation processes in thermal creep of the alloy available in the open literature, we are still some distance from a complete understanding of damage development and fracture. This work aims to describe fracture processes of Zr1%Nb alloy in exponential (power-law breakdown region) creep at service temperature and under condition simulating to some extent reactor accident, such as the LOCA (loss of coolant accident).

### Úvod

Zhruba od poloviny minulého století se používají zirkoniové slitiny jako standardní materiál na pokrytí palivových článků vodou chlazených reaktorů s neustále probíhajícím výzkumem a vývojem dalších variant chemického složení a zpracování nových zirkoniových slitin [1], [2]. Moderní povlakové trubky u reaktorů západních zemí jsou vyrobeny především ze slitin na bázi Zr-Sn-Fe-Nb; nejrozšířenější pokrytí ruských vodou chlazených reaktorů vychází z použití slitiny Zr1%Nb (E110) s různou modifikací příměsí Fe a O.

Zatímco poznání creepového chování a mechanismů creepové deformace zirkonia včetně vybraných zirkoniových povlakových slitin dospělo do značně pokročilého stadia, relevantní poznání mechanismů creepového porušování a lomových procesů dosud chybí [3], [4]. I když zájem o tuto problematiku po havárii v japonské elektrárně Fukušima-Daiichi značně vzrostl, sporadický počet především empirických či experimentálních prací věnovaných procesům jako „burst“ a „ballooning“ většinou neumožňuje adekvátní fyzikálně-metalurgickou interpretaci rozvoje degradačních procesů a následnou predikci kritického stavu porušení. Zcela chybí popis creepového chování v oblasti exponenciálního creepu  $\alpha$ -Zr a chování v oblasti fázového přechodu ( $\alpha+\beta$ )-Zr, ve kterém může dojít k havárii LOCA [5]. Řešení některých momentů této problematiky v rámci slitiny Zr1%Nb je věnován tento příspěvek.

### Slitina Zr1%Nb a experimentální metody

Slitina Zr1%Nb byla vyrobena z tzv. „zirkoniové houby“ a byla získána ve formě kulatiny o průměru 9,1 mm v rekrystalizovaném strukturním stavu (580 °C / 3 h). Chemické složení slitiny (hm. %): 1,01 Nb, 0,05 Fe, 0,08 O, příměsí < 0,015, zbytek Zr. Velikost rovnoosého zrna činila ~ 5  $\mu$ m. Ploché creepové vzorky měly měrnou délku 50 mm a průřez 3 x 5 mm<sup>2</sup>. Creepové zkoušky byly provedeny v tahu při konstantním zatížení (počátečním napětí) při teplotě 350 °C (v oblasti  $\alpha$ -Zr odpovídající provozní teplotě povlakových trubek) a teplotách 600 až 950 °C

(v oblasti  $(\alpha+\beta)$ -Zr simulující podmínky vzniku havarijní situace LOCA) [5]. Zkušební teploty byly stabilizovány v rozmezí  $\pm 0,5$  °C. Creepová deformace v průběhu zkoušky byla spojitě měřena a zaznamenána a následně vyhodnocena počítačem. Všechny zkoušky byly vedeny do lomu creepového vzorku. Mikrostrukturní a fraktografické analýzy mikrostruktury a lomových ploch exponovaných vzorků byly provedeny pomocí elektronové mikroskopie (SEM a TEM).

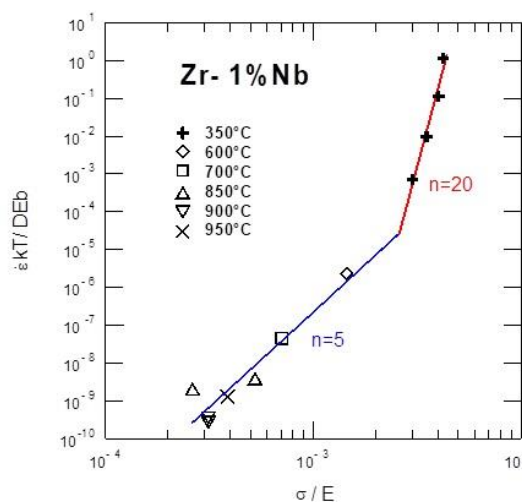
## Výsledky a diskuze

Rozhodující creepové charakteristiky slitiny Zr1%Nb, stanovené v intervalu zkušebních teplot 350 až 950 °C a v rozmezí aplikovaného tahového napětí 5 až 210 MPa, jsou shrnuty v bi-logaritmickém znázornění relace mezi normovanou rychlostí creepu  $\dot{\epsilon}$  a normovaným aplikovaným tahovým napětím  $\sigma/E$  na obr. 1. Proložené závislosti normované rychlosti creepu formálně člení studovaný interval aplikovaného napětí na dvě oblasti, ve kterých napěťový exponent rychlosti creepu  $n$  nabývá rozdílných hodnot. Obecně je rychlost creepu na napětí a teplotě popsána konstitutivním vztahem [6], [7]:

$$\dot{\epsilon} = A (\sigma)^n \exp(-Q_c/RT), \quad (1)$$

$$n = \left( \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_m}{\partial \ln \sigma} \right)_T. \quad (2)$$

V uvedených vztazích je  $A$  materiálová konstanta,  $Q_c$  aktivační energie creepu a  $R$ ,  $T$  mají obvyklý význam. Pro teplotu 350 °C a vysoká aplikovaná napětí ( $\sigma/E > 3 \cdot 10^{-3}$ ) parametr napěťové závislosti rychlosti creepu  $n$  nabývá střední hodnoty  $n = 20$  (obr. 1). Z téhož obrázku je patrné, že v oblasti vyšších zkušebních teplot  $T$  a nižších normovaných napětí ( $\sigma/E$ ) je hodnota exponentu  $n$  podstatně nižší,  $n = 5$ . Jak bude dále ukázáno, provedené členění oblastí je důležité jak z hlediska působících creepových deformačních mechanismů, tak i z hlediska mechanismů creepového porušení a lomu.



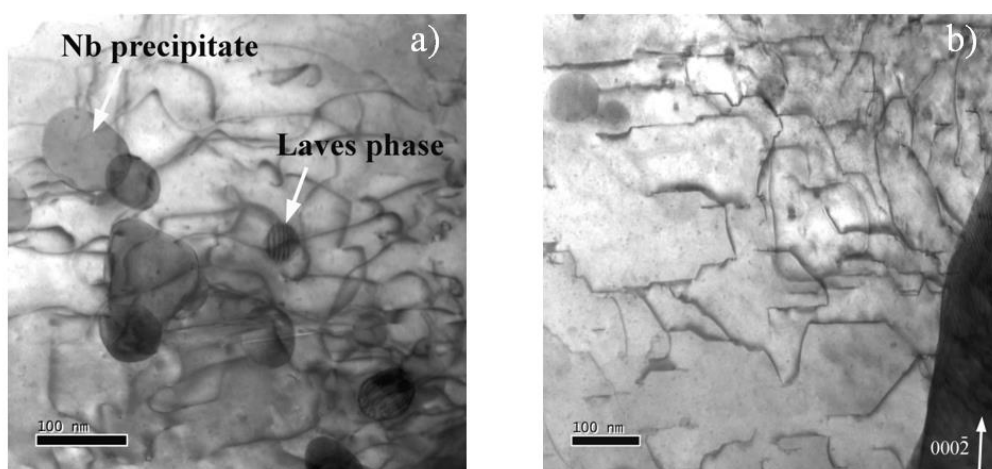
Obr. 1: Vztah mezi rychlostí creepu  $\dot{\epsilon}$  normovanou k difúznímu koeficientu  $D$  a aplikovaným tahovým napětím  $\sigma$  normovaným k Youngovu modulu  $E$

Pomocí experimentálně stanovených hodnot exponentu  $n$  a případně hodnoty aktivační energie creepu  $Q_c$  lze identifikovat působící deformační mechanismus či mechanismy, kontrolující rychlost creepu v dané oblasti creepu. Podle současných představ, publikovaných literatuře [3], [4], [6], [7], byly shledány tři rozdílné oblasti termálního creepu zirkonia a zirkoniových slitin, které jsou determinovány relevantními hodnotami napěťového exponentu  $n$ . V oblasti nízkých hodnot napětí  $\sigma$  a vysokých teplot  $T$ , kde  $n \sim 1$ , dochází k difúznímu creepu, realizovaném pohybem vakancí mechanismy objemové difúze či difúze po hranicích zrn [6], [7], [8]. Největší rozsah výzkumu creepového chování zirkonia a jeho slitin byl věnován oblasti mocninového či

dislokačního creepu (power-law creep), charakterizovanému středními hodnotami aplikovaného napětí a zkušebních teplot [3], [6], [7], [9]. Této oblasti creepu odpovídají hodnoty exponentu  $n \sim 5-7$  a rychlost creepu je kontrolována šplhem mobilních dislokací. Konečně, třetí oblastí creepu, zahrnující vysoká aplikovaná napětí ( $\sigma/E > 5 \times 10^{-3}$ ) a zpravidla i vysoké zkušební teploty, je tzv. oblast exponenciálního creepu (power-law breakdown region) [3], [4]. Příslušné hodnoty exponentu  $n$  nabývají vysokých hodnot,  $n \gg 7$ . Tato oblast je dosud neprozkoumaná a předpokládá se, že deformační mechanismy budou obdobné jako u mocninového creepu.

Po stručném přehledu literárních poznatků se vrátíme k obr. 1. Je zřejmé, že provedené creepové experimenty pokrývají dvě rozdílné oblasti creepu. I když většina trvání expozic creepových zkoušek měla z důvodu simulace havarijní situace krátkodobý charakter, bude vhodnější popis jednotlivých oblastí a probíhajících procesů v další části příspěvku oddělit.

Creepové zkoušky při teplotě 350 °C a různých napětích  $\sigma$  se zřejmě realizovaly v oblasti exponenciálního creepu (power-law breakdown region). Tomu nasvědčuje vysoká hodnota napětového exponentu  $n = 20$  a poměru normovaného napětí  $\sigma/E$  (obr. 1). Metalografický rozbor prokázal, že mikrostruktura slitiny je tvořena hexagonální  $\alpha$ -Zr matricí a částicemi sekundárních fází, precipitáty  $\beta$ -Nb a Lavesovou fází  $Zr(Nb,Fe)_2$  – obr. 2. Jedno z případných vysvětlení vysoké hodnoty  $n$  spočívá v představě, že creepové chování slitiny je kontrolováno precipitačním zpevněním, způsobeným interakcí mobilních dislokací s precipitáty  $\beta$ -Nb. Creepové chování slitiny je potom řízeno nikoliv aplikovaným napětím  $\sigma$ , ale efektivním napětím  $\sigma_e = \sigma - \sigma_0$ , kde  $\sigma_0$  je prahové napětí [6]. Sklenička a kol. [10] však nedávno pro identickou slitinu Zr1%Nb a stejné podmínky zatěžování creepových zkoušek stanovili hodnotu prahového napětí  $\sigma_0 = 9,1$  MPa. S ohledem na zvolený interval aplikovaných napětí  $\sigma < 150, 210 >$  MPa a hodnoty  $\sigma \gg \sigma_0$  nelze shora uvedené vysvětlení přijmout a vysokou hodnotu  $n$  lze přičíst existenci exponenciálního creepu.



Obr. 2: TEM mikrosnímky znázorňující (a) interakci dislokací s částicemi  $\beta$ -Nb a  $Zr(Nb,Fe)_2$  a (b) nakupení dislokací v blízkosti hranice (creep, 350 MPa, 200 MPa, doba do lomu 26,4 h)

Dobu do lomu  $t_f$  (creepovou životnost) lze popsat analogickým mocninovým vztahem jako v případě rychlosti creepu  $\dot{\epsilon}$  (rovnice. (1)) následovně:

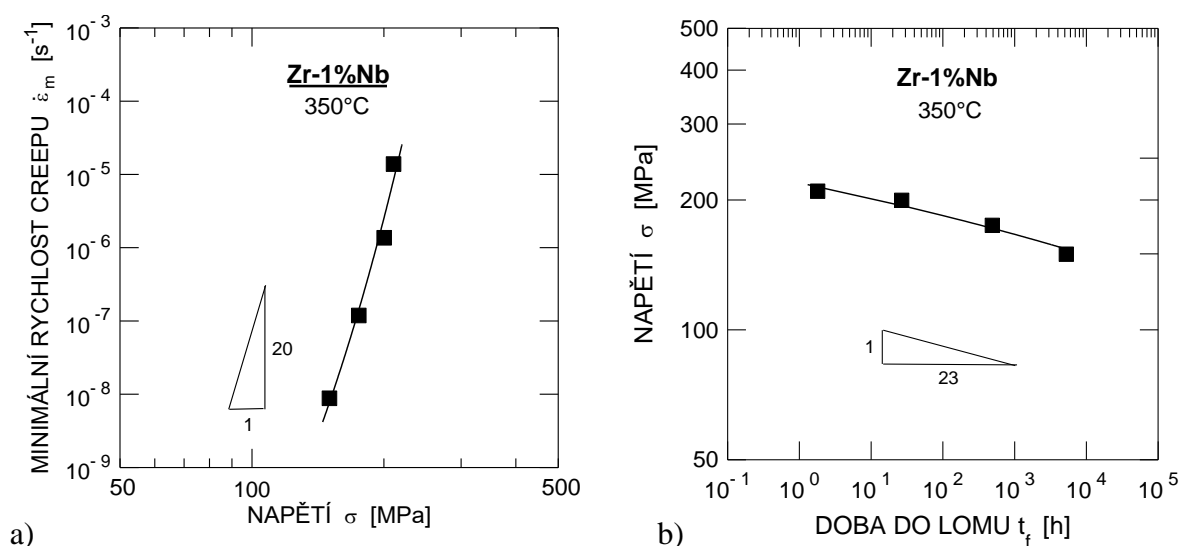
$$t_f = B (\sigma)^{-m} \exp(Q_f / RT), \quad (3)$$

$$m = (\partial \ln t_f / \partial \ln \sigma)_T, \quad (4)$$

kde  $B$  je materiálová konstanta,  $m$  napětový exponent doby do lomu a  $Q_f$  je aktivační energie creepového lomu. Pro stejnou zkušební teplotu (350 °C) můžeme Arrheniův člen vypustit a vztahy (1) a (4) zjednodušit. Potom

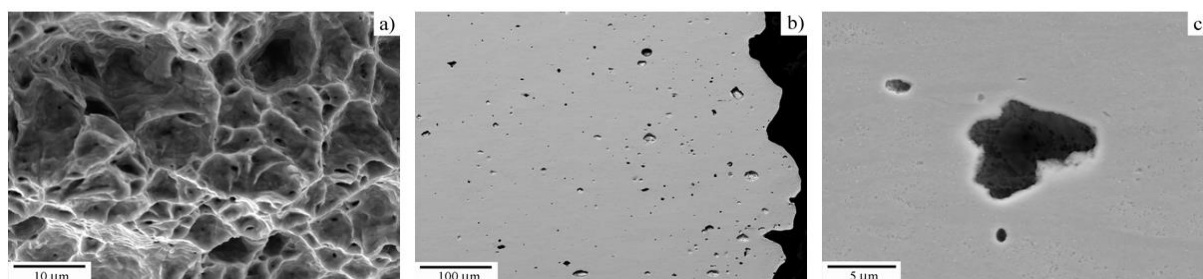
$$\dot{\epsilon} = A (\sigma)^n \quad \text{resp.} \quad t_f = B (\sigma)^{-m}. \quad (5)$$

Napětíové závislosti rychlosti creepu  $\dot{\epsilon}_m$  a doby do lomu  $t_f$  jsou vyneseny v bilogaritmičtém znázornění na obr. 3, ze kterého vyplývá silná napětíová závislost obou creepových parametrů  $\dot{\epsilon}_m$  a  $t_f$ , demonstrovaná vysokými hodnotami  $n$  a  $m$ . Blízké hodnoty obou napětíových parametrů naznačují úzký vztah mezi creepovými deformačními a lomovými procesy. Další podporu pro uvedenou představu představuje prokázaná platnost empirického Monkmanova-Grantova vztahu [6], [7] v práci [10] pro slitinu Zr1%Nb, podrobenou creepu při teplotě 350 °C pro stejný rozsah aplikovaných napětí  $\sigma$ .



Obr. 3: Napětíová závislost (a) minimální rychlosti creepu  $\dot{\epsilon}_m$  a (b) doby do lomu  $t_f$

Fraktografický rozbor lomových ploch creepových vzorků pomocí SEM prokázal, že lom je tvárný, především transkrystalický, s řadou rozměrných dutin jako výsledek působení plastické deformace s účastí creepové kavitace, která byla pozorována zejména v okolí samotného lomu. Tato lokalita však může souviset se „zviditelněním“ kavit v důsledku jejich lokálního urychleného růstu. Poněkud překvapivý je výskyt kavit i u vzorků exponovaných při vysokém napětí s velmi krátkou dobou do lomu, kde působení difúzních procesů je málo očekávané. Nukleace kavit zůstává neobjasněná a nelze vyloučit, že zárodky kavit již existují před creepovou expozicí v důsledku procesní historie slitiny. Růst kavit se zřejmě uskutečňuje omezeným plastickým růstem (constrained plastic cavity growth), o čemž svědčí již zmíněná platnost Monkmanova-Grantova vztahu [10]. Lomové prodloužení  $\epsilon_f$  v oblasti exponenciálního creepu dosahovalo hodnot  $\epsilon_f \sim 0,5 - 0,6$ .



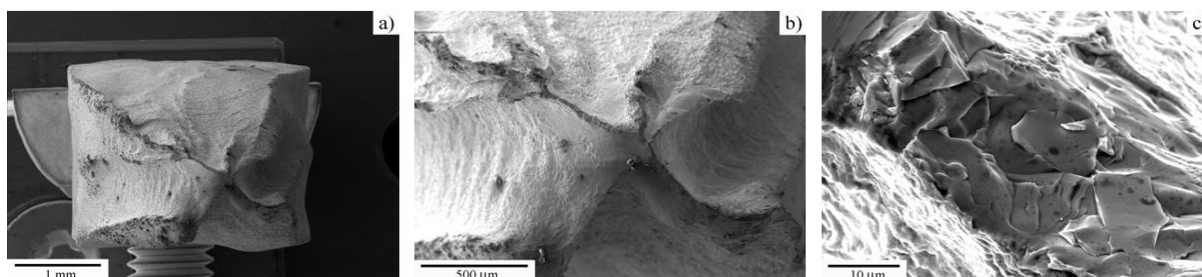
Obr. 4: Creepové porušení a lom v oblasti  $\alpha$ -Zr: (a) lomová plocha, (b) profil lomu a (c) rozměrná creepová kavita (creep, 350 °C, 210 MPa, doba do lomu 1,8 h).

Poněkud rozdílný mechanismus porušování a lomu byl pozorován v oblasti vysokých teplot ( $T \geq 600$  °C), ve které napětíový exponent  $n = 5$ , tedy v oblasti dislokačního (mocninového)

creepu (obr. 1). V této oblasti zároveň dochází k transformaci hexagonální fáze  $\alpha$ -Zr na kubickou plošně centrovanou fází  $\beta$ -Zr, přičemž se vzrůstající teplotou vzrůstá podíl  $\beta$ -fáze. Celková rychlost creepu  $\dot{\epsilon}$  je potom

$$\dot{\epsilon} = (F_V)_{\alpha\text{-Zr}} (\dot{\epsilon})_{\alpha\text{-Zr}} + (F_V)_{\beta\text{-Zr}} (\dot{\epsilon})_{\beta\text{-Zr}}, \quad (6)$$

kde  $(F_V)_{\alpha\text{-Zr}}$  a  $(F_V)_{\beta\text{-Zr}}$  jsou objemové podíly obou fází a  $(\dot{\epsilon})_{\alpha\text{-Zr}}$ ,  $(\dot{\epsilon})_{\beta\text{-Zr}}$  jejich odpovídající rychlosti. Ke creepovému tvárnému lomu docházelo extrémním lokálním zúžením (necking) průřezu zatěžovaného vzorku v důsledku ztráty plastické stability matrice. Lomová prodloužení dosahovala extrémních hodnot až  $\epsilon_f \sim 1,7$  odpovídající superplastickému chování. Přítomnost kavit tolik charakteristických pro skutečné superplastické chování nebyla pozorována, patrně v důsledku silného zplastizování mikrostruktury či neadekvátní metalografické přípravy vyšetřovaného vzorku.



Obr. 5: Creepové porušení a lom v oblasti  $(\alpha+\beta)$ -Zr: (a) profil lomu, (b) lomová plocha, (c) detail dolomení vzorku (creep 950 °C, 5 MPa, doba do lomu 0,26 h)

## Závěry

Creepové zkoušky slitiny Zr1%Nb při konstantním zatížení byly provedeny jednak při teplotě 350 °C (provozní teplota povlakových trubek) v oblasti exponenciálního creepu, jednak v teplotním intervalu 600 až 900 °C v režimu krátkodobých zkoušek simulující havarijní situaci LOCA. Teplotě 350 °C odpovídala homogenní mikrostruktura tvořená převážně  $\alpha$ -Zr fází, při teplotách vyšších než 650 °C docházelo k fázovému přechodu  $\alpha \rightarrow \beta$ .

Bylo zjištěno, že ke tvárnému transkrystalickému creepovému lomu při teplotě 350 °C dochází v důsledku synergického účinku lokální ztráty plastické stability matrice a rozvoje creepového kavitního porušení. Zatímco růst kavit se uskutečňuje mechanismem omezeného plastického růstu, je způsob nukleace kavit stále otevřený. Výsledná creepová lomová plasticita v této oblasti činí cca 50 až 60 %.

Creepový lom při vysokých teplotách v oblasti fázového přechodu  $(\alpha+\beta)$  se uskutečňuje výsokce lokální kontrakcí vzorku opět v důsledku deformací vyvolanou nestabilitou matrice. Creepové kavitní porušení nebylo pozorováno použitou experimentální metodikou. Značná creepová plasticita v oblasti  $(\alpha+\beta)$ -Zr závisí na zkušební teplotě a činí až 170 %.

## Poděkování

Finanční podporu pro řešení této studie poskytla Technologická agentura České republiky v rámci grantového projektu č. TH02020477 programu EPSILON. Autoři děkují kolegům Věře Vrtílkové a Jakubovi Krejčímu (UJP PRAHA a.s.) za poskytnutí experimentálního materiálu a přínosnou diskuzi dosažených výsledků.

## Literatura

- [1] Yagnik, S., Garde, A. (2019): *Zirconium alloys for LWR fuel cladding and core internals*. Structural Alloys for Nuclear Energy Application, Elsevier Inc., Amsterdam, pp. 247-291. ISBN 978-0-12-397046-6
- [2] Busby, J.T. (2019): *Overview of structural materials in water-cooled fission reactors*. Structural Alloys for Nuclear Energy Application, Elsevier Inc., Amsterdam, pp. 1-22. ISBN 978-0-12-397046-6
- [3] Hayes, T.A., Kassner, M.E. (2006): *Creep of zirconium and zirconium alloys*. Metallurgical and Material Transactions A, Vol. 37, pp. 2389-2396. ISSN 1073-5623
- [4] Murty, K.L., Gollapudi, S., Ramaswamy, K., Mathew, M.D., Charit, I. (2013): *Creep deformation of materials in light water reactor*. Materials' ageing and degradation in light water reactors, Mechanisms and management, Woodhead Publishing Series in Energy Book 44, Woodhead Publishing, Oxford (UK), pp. 81-148. ISBN 978-0-85-709239-7
- [5] Nikulin, S.A., Rozhnov, A.B., Belov, V.A., Li, E.V., Glazkina, V.S. (2011): *Influence of chemical composition of zirconium alloy E110 on embrittlement under LOCA conditions – Part 1: Oxidation kinetics and macrocharacteristics of structure and fracture*. Journal of Nuclear Materials, Vol. 418, pp. 1-7. ISSN 0022-3115
- [6] Čadek, J. (1988): *Creep in metallic materials*. Materials Science Monographs, Vol. 48, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam. ISBN 0-444-98916-1
- [7] Kassner, M.E. (2009): *Fundamentals of creep in metals and alloys*. Elsevier, Amsterdam. ISBN 978-0-0804-7561-5
- [8] Fiala, J., Čadek, J. (1985): *Creep in zirconium at low stresses and temperatures from 748 to 973 K*. Materials Science and Engineering, Vol. 75, pp. 117-126. ISSN 0025-5416
- [9] Pahutová, M., Čadek, J. (1976): *Steady state creep of Zr-Nb alloys in a temperature interval 350-550°C*. Journal of Nuclear Materials, Vol. 61, pp. 285-296. ISSN 0022-3115
- [10] Sklenicka, V., Kral, P., Kucharova, K., Kvapilova, M., Dvorak, J., Kloc, L. (2020): *Thermal creep fracture of a Zr1%Nb cladding alloy in the  $\alpha$  and  $(\alpha+\beta)$  phase regions*. Submitted to Journal of Nuclear Materials. ISSN 0022-3115