

Ли Элина Валерьевна

**СТРУКТУРА И СОПРОТИВЛЕНИЕ РАЗРУШЕНИЮ
ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ
ПОСЛЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ**

Специальность - 05.16.01

«Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва - 2014

Работа выполнена на кафедре Металловедения и физики прочности ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Научный руководитель: доктор технических наук,
профессор НИТУ «МИСиС»
Никулин Сергей Анатольевич

Официальные оппоненты: Калинин Борис Александрович
доктор физико-математических наук,
профессор, заведующий кафедрой
физических проблем материаловедения
НИЯУ «МИФИ»

Актуганова Елена Николаевна
кандидат технических наук
ведущий инженер ЦНИЛ
ОАО «Чепецкий Механический Завод»

Ведущая организация: Институт металлургии и
материаловедения им. А.А.Байкова РАН

Защита диссертации состоится «17» апреля 2014 г. в 15³⁰ ч на заседании Диссертационного совета Д 212.132.08 при Национальном Исследовательском Технологическом Университете «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.4, в аудитории Б-607.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского технологического университета «МИСиС»

Автореферат разослан « 14 » марта 2014 г.

Учёный секретарь диссертационного совета Д 212.132.08

профессор, доктор физ.-мат. наук



Мухин С.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Программой дальнейшего развития атомной энергетики России до 2020 г. поставлена задача повышения эффективности использования топлива, в частности в реакторах ВВЭР, с обеспечением среднего выгорания до 65 – 75 МВт·сут/кг урана и 6 – 7 летних кампаний, а в реакторах РБМК – до 40 МВт·сут/кг урана и 10-летних кампаний, и с внедрением режимов маневрирования мощностью реакторов. Достижение этих параметров напрямую связано с необходимостью увеличения ресурсных характеристик циркониевых изделий для обеспечения комплекса свойств, гарантирующего их безопасную работу, в том числе в экстремальных условиях эксплуатации.

Одной из важнейших характеристик циркониевых сплавов для оболочек ТВЭЛов является сопротивление разрушению, особенно в условиях аварийных ситуаций. Одной из самых опасных аварийных ситуаций являются аварии типа LOCA (Loss of Coolant Accident – авария с потерей теплоносителя), так как высокотемпературные перегревы и окисление элементов тепловыделяющих сборок (ТВС) приводят к их охрупчиванию, снижению характеристик пластичности и трещиностойкости. Наиболее крупными авариями этого типа являются аварии на Три Майл-Айленд, США (1979 г.) и на Фукусиме-1, Япония (2011 г.).

Для установления причин и прогнозирования степени охрупчивания оболочек ТВЭЛов из циркониевых сплавов в условиях LOCA, необходимо выявить основные структурные факторы, влияющие на эти процессы, и установить количественные взаимосвязи между перераспределением химических элементов, изменением структуры и охрупчиванием материала. Для оценки степени охрупчивания материала оболочек после аварии типа LOCA в настоящее время используют критерий остаточной пластичности, определяемый при испытаниях на сжатие кольцевых образцов, который не всегда адекватно характеризует реальное состояние материала после высокотемпературного окисления (ВТО). Поэтому необходимо разработать комплексную методику определения состояния материала в условиях аварии типа LOCA на основе анализа структуры, изломов, характеристик пластичности и трещиностойкости сплавов после ВТО. Все это определяет актуальность работы для разработки и обоснования использования новых модификаций циркониевых сплавов для оболочек ТВЭЛов.

Актуальность диссертационной работы подтверждается её выполнением в рамках договоров и контрактов НИТУ «МИСиС», с предприятиями Госкорпорации «Росатом» и Топливной компании «ТВЭЛ» по направлениям, определенным ФЦП «Развитие атомного энергопромышленного комплекса России на 2007-2010 годы и на перспективу до 2015 года», отраслевой Программой «Эффективное топливоиспользование на АЭС в период 2008-2010 годы и на перспективу до 2015 года» и корпоративной Программой «Обеспечение потребностей атомной энергетики и промышленности конкурентоспособными циркониевыми материалами и изделиями», рассчитанной на 2009-2015 годы, а также при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 08-03-00490-а) и Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 2.1.2/14024).

Цель работы

Изучение влияния структурных факторов на сопротивление разрушению сплавов циркония Э110, Э635 и их модификаций при высокотемпературном окислении в условиях имитации аварии с потерей теплоносителя и определение характеристик сопротивления разрушению сплавов после высокотемпературного окисления.

Основные задачи:

1. Разработать и обосновать методики комплексной оценки состояния циркониевых сплавов после ВТО при испытаниях типа LOCA на основе исследования структуры, изломов и трещиностойкости.
2. Изучить структурно-фазовые превращения, происходящие при нагреве и охлаждении циркониевых сплавов в процессе высокотемпературного окисления.
3. Исследовать структуру и механизмы разрушения сплавов различного химического состава после высокотемпературного окисления.
4. Определить характеристики пластичности и трещиностойкости сплавов Э110, Э635 и их модификаций в различных структурных состояниях после высокотемпературного окисления.
5. Установить взаимосвязь между составом, структурой и свойствами сплавов после высокотемпературного окисления и выявить структурные факторы, определяющие сопротивление разрушению сплавов.

Научная новизна работы:

1. Предложена новая комплексная методика оценки степени охрупчивания циркониевых сплавов после высокотемпературного окисления, основанная на совместном количественном анализе структуры, изломов, вязкости разрушения, диаграмм деформации и акустической эмиссии, для количественной оценки вязкости сплавов.
2. Установлена зависимость вязкости разрушения сплавов при одинаковых условиях высокотемпературного окисления от доли хрупких элементов в структуре « α - β »-слоя: крупных областей α_{Zr} -фазы; областей α'_{Zr} -фазы со структурой «корзиночное плетение» и выделений гидридов.
3. Измерено понижение вязкости разрушения и увеличение доли хрупких составляющих в структуре и изломах сплавов типа Э110 после высокотемпературного окисления при повышении содержания примесей в них.

Практическая ценность работы:

Разработанная комплексная методика оценки состояния циркониевых сплавов после высокотемпературного окисления использована при сравнительной оценке сопротивления разрушению различных модификаций циркониевых сплавов для оптимизации их химического состава и структуры.

Результаты исследований будут использованы при разработке новых усовершенствованных модификаций циркониевых сплавов для элементов ТВС с высоким сопротивлением разрушению при эксплуатации в реакторах нового поколения в условиях запланированных высоких нагрузок.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих научных конференциях:

1. IX-я Российская конференция по реакторному материаловедению, 14–18 сентября 2009 г., г. Димитровград.
2. Конференция Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов, 27-29 октября 2009 г. МИСиС, Москва
3. V-я Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур», 20-22 апреля 2010 г., Москва, НИТУ «МИСиС».
4. 9-th International Symposium of Croatian Metallurgical Society «Materials and metallurgy», June 20 - 24, 2010, Sibenik, Croatia.
5. Всероссийская научно-техническая конференция «Материалы ядерной техники» (МАЯТ-2010), 26 сентября-02 октября 2010 г., Краснодарский край, г. Туапсе.
6. Научная сессия НИЯУ МИФИ-2011. Техническая конференция «Инновационные ядерные технологии» 1-5 февраля 2011. г. Москва. НИЯУ МИФИ.
7. 8-th International Congress «Machines, Technologies, Materials», September 19-21, 2011, Varna, Bulgaria.
8. VI-я Евразийская научно-практическая конференция "Прочность неоднородных структур" (ПРОСТ 2012), 17-19 апреля 2012 г., Москва, НИТУ «МИСиС»
9. 10th International Symposium of Croatian Metallurgical Society "Materials and Metallurgy" (SHMD'2012), 17-21 June 2012, Sibenik, Croatia.
10. 17th International Symposium on "Zirconium in the Nuclear Industry-2013", February 3-7, 2013, Hyderabad, India.

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 3 статьи в изданиях, включенных в перечень журналов рекомендованных ВАК, 14 работ в сборниках трудов научных конференций.

Структура и объём работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы из 103 наименований. Работа изложена на 131 страницах, содержит 98 рисунков и 21 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель и поставлены задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы.

Глава 1. Аналитический обзор литературы

В обзоре приведены сведения по химическому составу, структуре и свойствам наиболее широко применяемых промышленных циркониевых сплавов и их новых модификаций. Особое внимание уделено их поведению в условиях ВТО, имитирующего аварии типа LOCA. Детально изучены структурно-фазовое состояние и превращения при нагреве и охлаждении. Анализируется влияние как внешних, так и внутренних факторов на структуру и охрупчивание сплавов.

Глава 2. Материал и методы исследования

Исследования проводили на образцах, вырезанных из тонкостенных труб с внешним диаметром $D = 9,13$ мм, толщиной стенки $0,7$ мм и длиной $L=6\pm 1$ мм из сплавов Э110 и Э635 различных модификаций, параметры которых представлены в таблице 1.

Сравнительно исследовали образцы из сплава Э110 штатного и модифицированного химического состава Э110М, а также из сплава Э110Г на губчатой шихте и из сплава Э635 штатного и модифицированного химического составов Э635М. Химический состав сплавов и характеристики ВТО приведены в таблице 1.

Образцы всех сплавов были подвергнуты ВТО в условиях имитации аварии типа LOCA.

Анализ структуры проводили на оптическом микроскопе Carl Zeiss "Axiovert 40 MAT" при увеличениях $\times 50$ – $\times 1000$. Фотографии структуры поперечных шлифов получали съемкой цифровой камерой непосредственно с микроскопа, измерялись характеристики макроструктуры (толщины оксидного и α -слоев, размер зерна « ϵ – β »-слоя) и микроструктуры (доли структуры типа «корзиночного плетения» (КП), параллельных пластинок (ПП) и участков α_Z -фазы в « ϵ – β »-слое, параметры гидридов).

Электронно-микроскопические исследования структуры проводили на тонких фольгах с помощью электронного микроскопа JEM-2000 FXII (JEOL) при ускоряющем напряжении 160 кВ на просвет в трансмиссионном режиме (ТЭМ). Методом просвечивающей электронной микроскопии при увеличении от 2000 до 20000 раз было изучено тонкое строение « ϵ – β »-слоя, участки между пластинами, не разрешаемые оптической микроскопией.

Измерение содержания водорода и кислорода проводилось в анализаторах фирмы Лесо (модели ТС-600 и RHEN-602) по методу восстановительного плавления образца в графитовом тигле в среде инертного газа. Измеряют газообразные продукты плавления (CO , CO_2 или H_2). Использовались образцы размером 5×5 мм без оксидного и α -слоев. Пределы измерения составляют $0,05$ – 50000 ppm по кислороду и от $0,1$ до 2500 ppm по водороду.

Таблица 1 – Химический состав циркониевых сплавов и параметры ВТО

| № состоя- ния | Сплав | Химический состав | Суммарное содержание примесей (C, Si, Ni, P, Cl, N, F, Al), ppm | Качественный состав шихтового материала | Характеристики окисления | | |
|------------------------------|-------|-------------------------|--|--|--|----------------------------|-----------|
| | | | | | Температу ра окисления, Т, °С | Время окисления τ, с | ЛГО, % |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Влияние легирующих элементов | | | | | | | |
| 1 | Э110 | Zr-1%Nb | 140 | Электролитич (100 %) | 1100 | 2254 | 18 |
| 2 | Э110М | Zr-1%Nb-0,13%O-0,12%Fe | 140 | Электролитич (100 %) | | 1486 | |
| 3 | Э635 | Zr-1,3%Sn-0,3%Fe-1,1%Nb | 140 | Электролитич (100 %) | | 2113 | |
| 4 | Э635М | Zr-0,8%Sn-0,3%Fe-1,1%Nb | 140 | Электролитич (100 %) | | 1090 | |
| Влияние основы | | | | | | | |
| 1 | Э110 | Zr-1%Nb | 140 | Электролитич (100 %) | 1100 | 2254 | 18 |
| 5 | Э110Г | Zr-1%Nb | 35 | Губка (100 %) | | 1700 | |
| 6 | Э110 | Zr-1%Nb | 140 | Электролитич (100 %) | | 550 | 10 |
| 7 | Э110Г | Zr-1%Nb | 35 | Губка (100 %) – Партия 1 | | 533 | |
| 8 | | | 70 | Губка (70%)+Электр. 20%)+Иодид (10%) – Партия 2 | | 550 | |
| 9 | | | 70 | Губка (70%)+Электр. 20%)+Иодид (10%) – Партия 3 | | 615 | |
| 3 | Э635 | Zr-1,3%Sn-0,3%Fe-1,1%Nb | 140 | Электролитич (100 %) | 1100 | 2113 | 18 |
| 10 | Э635Г | Zr-1,3%Sn-0,3%Fe-1,1%Nb | 40 | Губка (100 %) | | 1712 | |
| Влияние условий окисления | | | | | | | |
| 6 | Э110 | Zr-1%Nb | 140 | Электролитич (100 %) | 1100 | 550 | 10 |
| 1 | Э110 | Zr-1%Nb | 140 | Электролитич (100 %) | | 2254 | 18 |
| 7 | Э110Г | Zr-1%Nb | 35 | Губка (100 %) | | 533 | 10 |
| 5 | Э110Г | Zr-1%Nb | 35 | Губка (100 %) | | 1700 | 18 |
| 11 | Э635М | Zr-0,8%Sn-0,3%Fe-1,1%Nb | 140 | Электролитич (100 %) | 900 | 3840 | 18 |
| 4 | Э635М | Zr-0,8%Sn-0,3%Fe-1,1%Nb | 140 | Электролитич (100 %) | 1100 | 1090 | 18 |

Для определения температур фазовых превращений «α-β»-слоя, которые могли измениться вследствие насыщения этого слоя кислородом и водородом при ВТО, использовали дифференциальный термический анализ, основанный на регистрации изменения теплового потока во время нагрева. Использовались аналогичные образцы, как и в определении содержания кислорода и водорода. Типичные кривые ДСК и ТГА с указанием характерных точек приведены на рисунке 1.

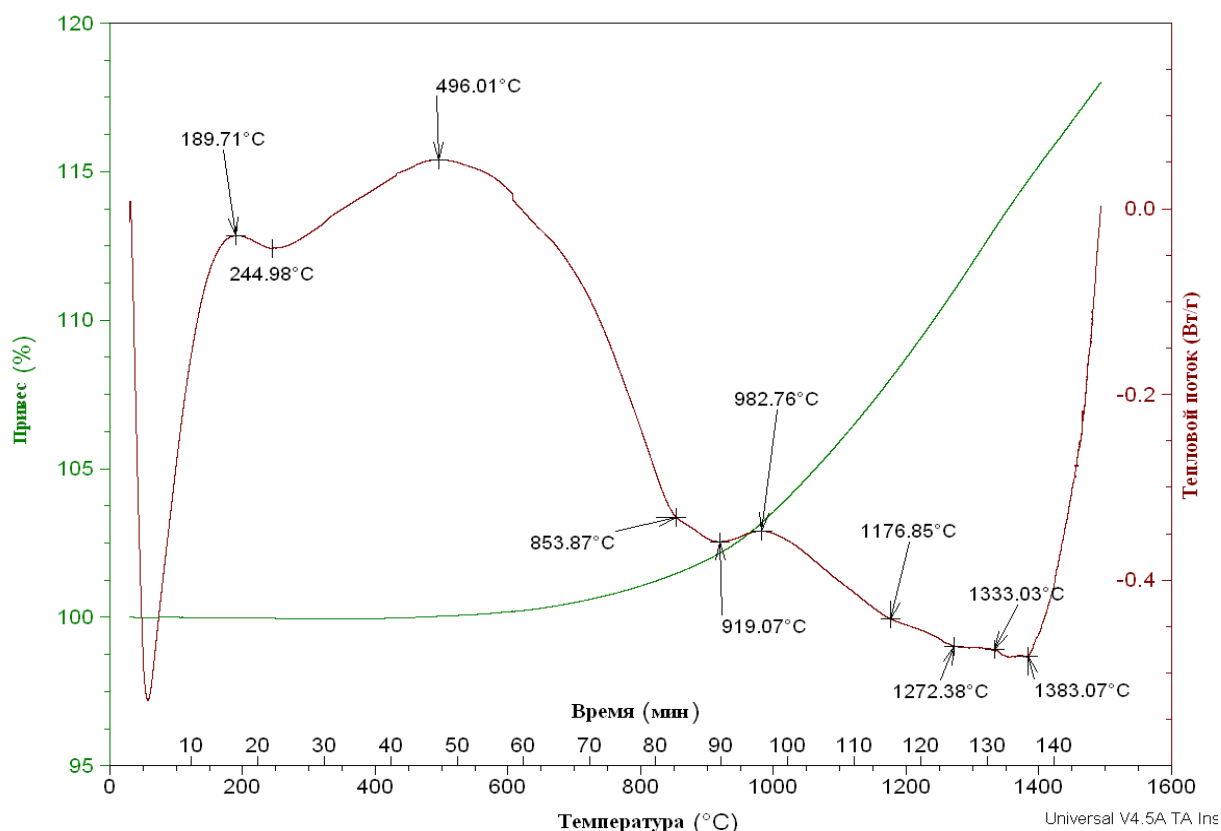


Рисунок 1 – Кривые ДСК и ТГА для окисленного образца из сплава Э110Г

Микротвердость после ВТО по толщине стенки трубчатых образцов измеряли на микротвedomере Micromet 5100 при нагрузке 100 г в течение 10 сек.

Для изучения кинетики и механизмов разрушения трубчатых образцов при нагружении после ВТО была разработана специальная методика испытаний с измерением акустической эмиссии (АЭ) и методика анализа получаемой информации. Для изучения процесса накопления повреждений при нагружении образцов труб, подвергнутых ВТО, проводили механические испытания с нагружением кольцевых образцов на универсальной испытательной машине с INSTRON 5569 со скоростью 0,1 мм/мин с одновременным измерением АЭ. Детектирование АЭ осуществлялось пьезодатчиком R50I Physical Acoustics Corp. Датчик крепился к металлической пластине, на которой был установлен образец, через слой масла для создания надежного акустического контакта с образцом. Оцифрованные сигналы передавались по сети Ethernet в персональный компьютер (ПК) (рисунок 2). Использовались кольцевые образцы высотой 1 мм, диаметром 9,13 мм и толщиной стенки 0,7 мм (по 5 образцов на каждое состояние). АЭ регистрировалась в течение всего проводимого испытания при сжатии образцов с параллельной записью диаграммы деформации. После испытания диаграммы деформации и АЭ совмещались по меткам времени.

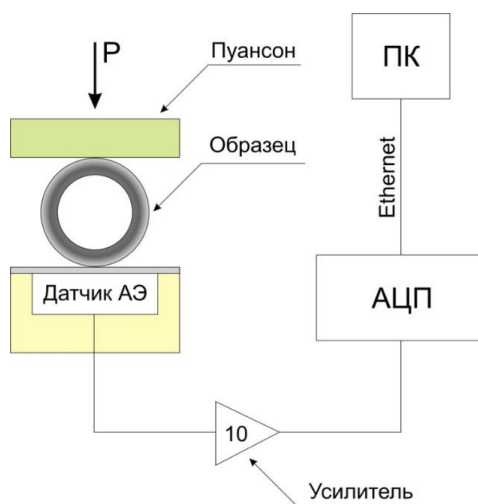


Рисунок 2 – Схема испытаний с регистрацией акустической эмиссии

Металлографический анализ накопления повреждений при нагружении образцов проводили на поперечных шлифах после остановки испытаний на различных стадиях нагружения. На оптическом микроскопе при увеличении $\times 100$ измеряли количество и длину образовавшихся трещин на шлифе. Для дополнительной оценки вязкости « α - β »-слоя измеряли радиус зоны пластической деформации, $r_{пл}$, в вершине трещины. За размер пластической зоны, $r_{пл}$, принимали величину диаметра области ветвления трещины в ее вершине (рисунок 3).

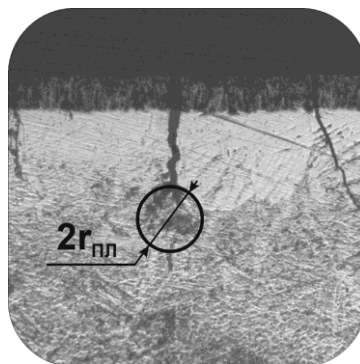
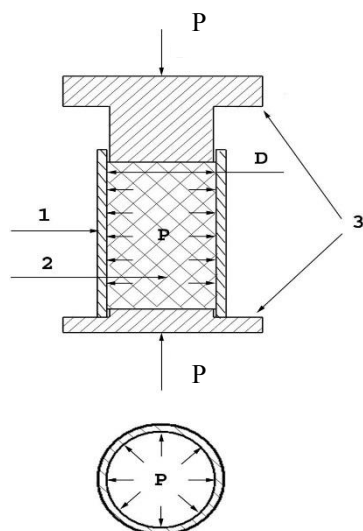


Рисунок 3 – Схема определения радиуса зоны пластической деформации $r_{пл}$ в вершине трещины

Испытания на статическую трещиностойкость проводили на трубчатых образцах, вырезанных из оболочечных труб внешним диаметром $D = 9,13$ мм и длиной $L = 5-6$ мм, после ВТО циркониевых сплавов Э635, Э635М, Э110, Э110М. Испытания проводили по разработанной ранее методике с нагружением трубчатых образцов внутренним давлением с просверленным сквозным центральным отверстием (диаметр отверстия 0,65-1,10 мм). Схема нагружения приведена на рисунке 4.

Сжатие рабочего тела (олова) проводили на универсальной испытательной машине Instron 150 LX со скоростью 1 мм/мин. Получены количественные характеристики трещиностойкости труб из сплавов циркония – критический коэффициент интенсивности напряжений $K_{с}$.



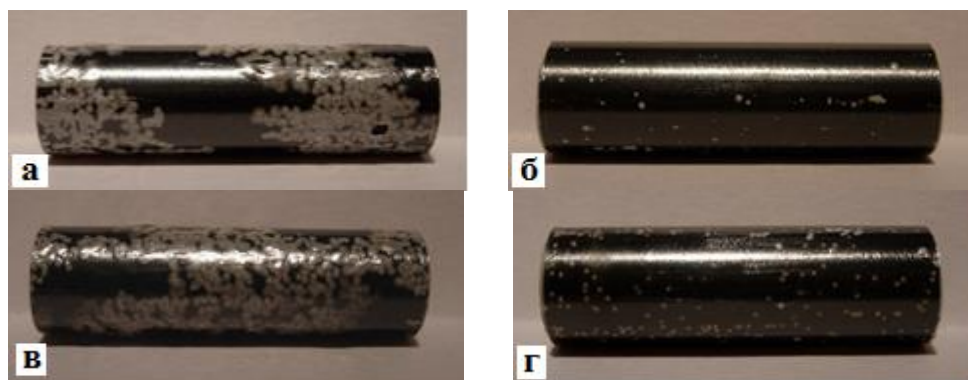
1 – трубчатый образец; 2 – залитое олово;
3 – нагружающий плунжер; P – нагрузка на плунжер.

Рисунок 4 – Схема нагружения трубчатого образца

Анализ изломов образцов после испытаний проводили на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-800 при увеличениях $\times 100 - \times 10000$. Измерялись такие характеристики излома, как средняя площадь фасетки скола, доля фасеток скола, квазискола, вязкой ямочной составляющей, вторичные трещины.

Глава 3. Структурно-фазовое состояние циркониевых сплавов после ВТО

На рисунке 5 показан внешний вид исследованных образцов после ВТО (1100°C , 18 % ЛГО). Видно, что поверхность образцов сплавов Э110 и Э635 штатного состава кроме черной оксидной пленки покрыта белой пленкой, причем у сплава Э110 в большой степени.



а) Э110; б) Э635; в) Э110М; г) Э635М

Рисунок 5 – Внешний вид образцов после ВТО

Кинетики окисления образцов из сплавов Э110 и Э635 штатного и модифицированного составов приведены на рисунке 6. Из рисунка видно, что в сплавах Э110М и Э110Г наблюдается более быстрое окисление, чем в сплаве Э110. В сплавах Э635 и Э635М существенной разницы в кинетике окисления нет.

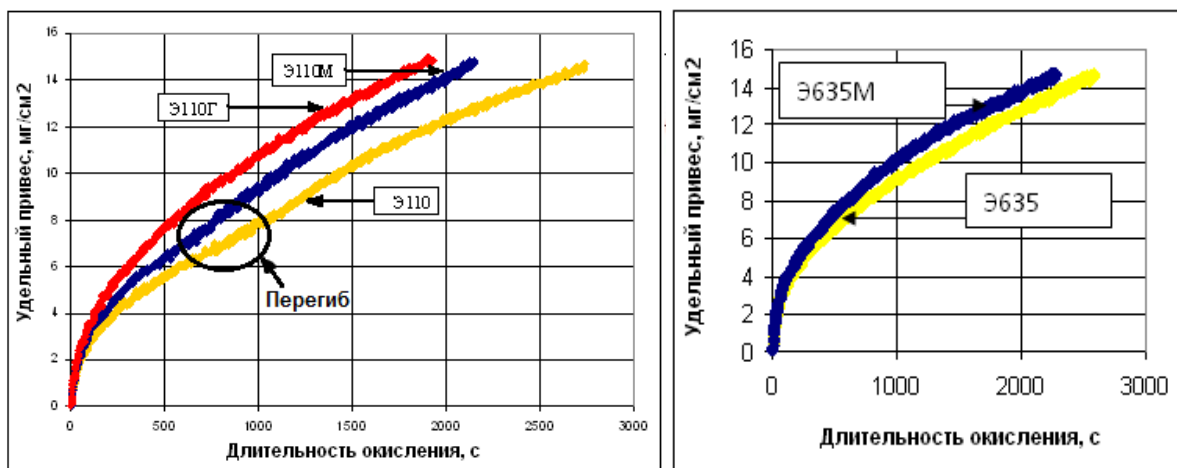


Рисунок 6 – Типичные кривые окисления образцов из сплавов Э110 и Э635 штатного и модифицированного составов

В результате испытаний на ВТО с последующим охлаждением в образцах всех состояний образуется слоистая структура (рисунок 7), состоящая из оксидного слоя на поверхности, подокисного насыщенного (стабилизированного) кислородом слоя α -фазы и внутреннего «ex- β »-слоя, структура которого представляет собой структуру мартенситного типа с пластинками пересыщенной ниобием и кислородом α' -фазы (структура типа КП), либо расположенными параллельно друг другу пластинами α' -фазы (структура типа ПП), расположенных внутри границ бывших β -зерен. В структуре «ex- β »-слоя присутствуют крупные участки обогащенной кислородом α_{Zr} -фазы и гидриды преимущественно пластинчатой формы.

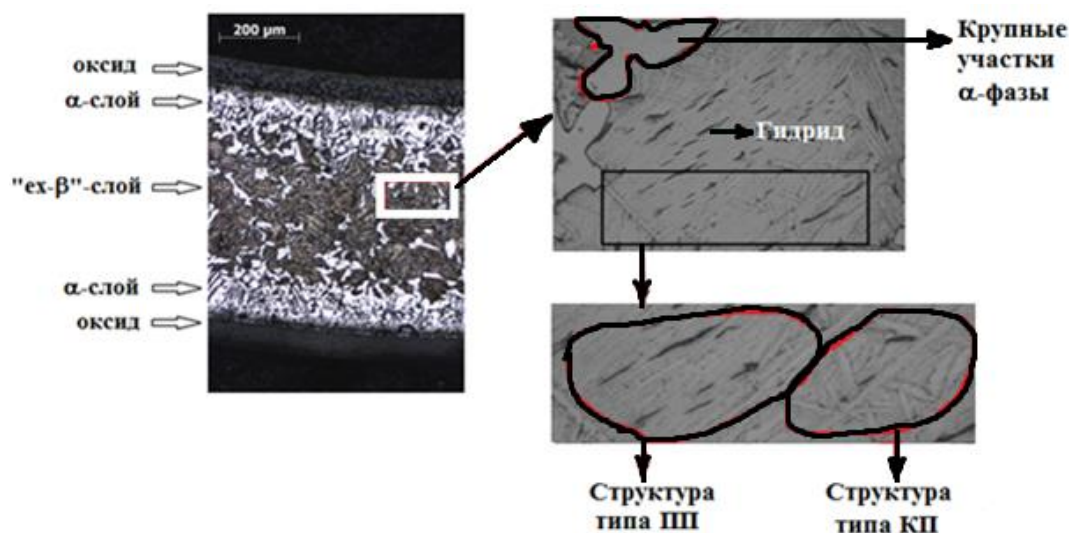


Рисунок 7 – Микроструктура циркониевой оболочки после ВТО

Результаты количественных измерений макроструктуры (рис. 8) показывают, что легирование сплава Э110М кислородом и железом положительно повлияло на макроструктуру и привело к снижению толщины оксидного и α -слоя в 2 раза и размера зерна в «ex- β »-слое в 2 раза. Снижение количества примесей со 140 ppm в сплаве Э110 до 35 ppm в сплаве Э110Г привело к уменьшению толщины α -слоя со 145 до 85 мкм. Снижение содержания олова в сплаве Э635М по сравнению со сплавом Э635 привело

к повышению толщины оксидного слоя (с 68 до 80 мкм), а толщина α -слоя уменьшилась (со 166 до 138 мкм). Снижение количества примесей в сплаве Э635Г (40 ppm) по сравнению со сплавом Э635 (140 ppm) привело к уменьшению толщины α -слоя со 166 до 137 мкм, а размер зерна в «ex- β »-слое вырос со 146 до 236 мкм.

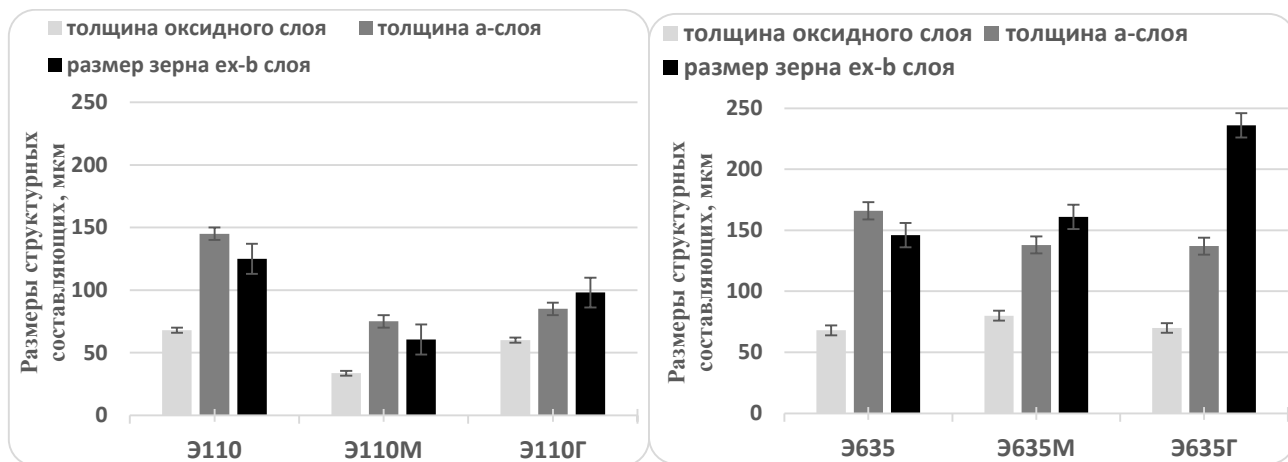


Рисунок 8 – Гистограммы распределения макроструктурных параметров сплавов после ВТО 1100 °С; 18 % ЛГО

Параметры микроструктуры «ex- β »-слоя образцов исследованных состояний сплавов после ВТО показаны на рисунке 9.

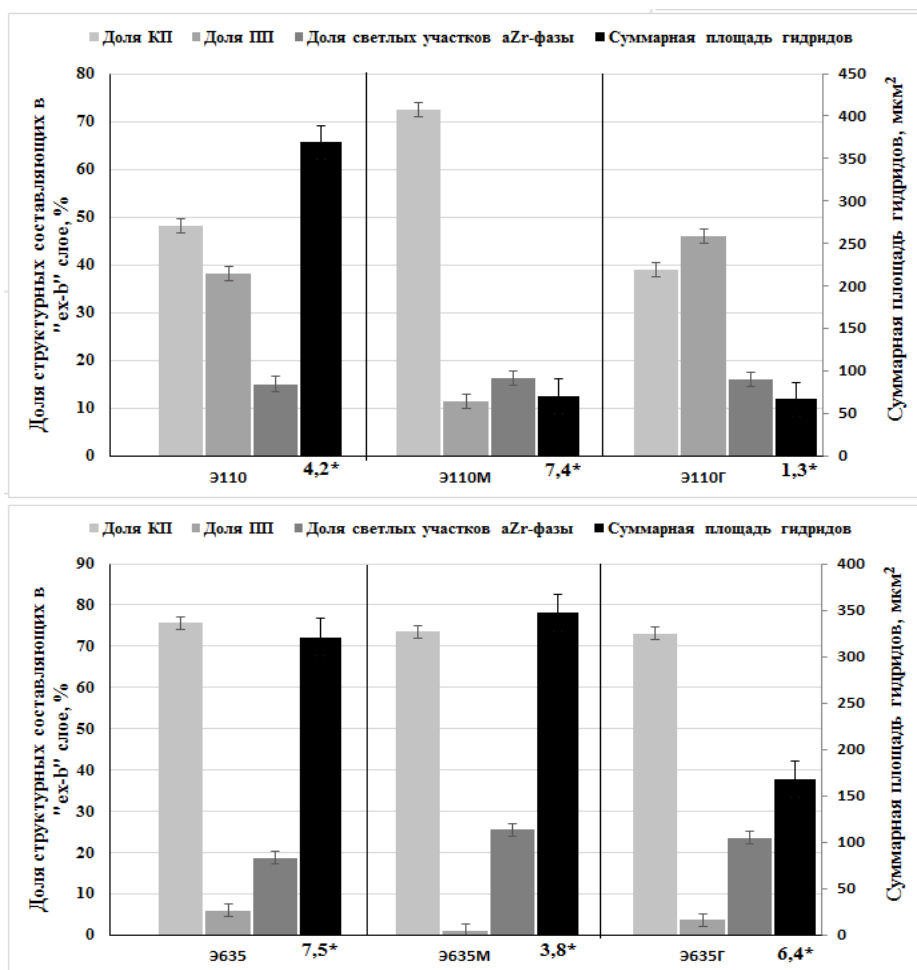


Рисунок 9 – Параметры микроструктуры «ex- β »-слоя сплавов после ВТО 1100 °С; 18 % ЛГО (* - плотность гидридов, 10² шт/мм²)

Легирование сплава Э110М привело к увеличению доли КП, снижению доли ПП, значительному сокращению площади гидридов в структуре « α - β »-слоя. Гидриды в структуре сплава Э110М гораздо мельче, чем в двух других состояниях. Очистка от примесей сплава Э110Г привела к снижению доли КП, росту доли ПП и существенному уменьшению площади гидридов. В структуре « α - β »-слоя сплава Э110Г гидридов гораздо меньше, чем в двух сплавах Э110 и Э110М.

Снижение содержания олова в сплаве Э635М привело к увеличению доли светлых участков α_{Zr} -фазы и уменьшению доли ПП. В сплаве Э635М средние размеры гидридов больше, чем в сплаве Э635 ($3,6 \times 24,5$ мкм в сплаве Э635М по сравнению с $2,5 \times 20,1$ мкм в сплаве Э635), но их плотность почти в два раза ниже ($3,8 \cdot 10^2$ шт/мм² в сплаве Э635М против $7,5 \cdot 10^2$ шт/мм² в сплаве Э635).

В образцах сплава Э635Г доля светлых участков α_{Zr} -фазы больше, гидриды мельче, а их плотность несколько ниже, чем в сплаве Э635.

Основными параметрами ВТО являются время окисления и температура. Влияние времени окисления анализировали на образцах сплавов Э110 и Э110Г. Образцы были окислены при температуре 1100 °С с различным временем выдержки при данной температуре: образцы из сплава Э110 выдерживались в течение 550 и 2254 с до получения степени ЛГО 10 % и 18 % соответственно (состояния 1 и 6), а образцы из сплава Э110Г – в течение 533 и 1700 с также до получения степени ЛГО 10 % и 18 % соответственно (состояния 5 и 7, см. табл. 1). Результаты металлографического анализа шлифов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Параметры макро и микроструктуры сплавов Э110 и Э110Г после ВТО

| Сплав, состояние | Время окисления, с | Толщина окс. слоя, мкм | Толщина α -слоя, мкм | Размер зерна « α - β »-слоя, мкм | Доля КП, % | Доля ПП, % | Доля светл. участков α_{Zr} -фазы, % |
|------------------|--------------------|------------------------|-----------------------------|---|------------|------------|---|
| Э110, № 6 | 550 | 35±1 | 62±2 | 79±3 | 83±2 | 13±2 | 4±0,4 |
| Э110, № 1 | 2254 | 68±2 | 145±3 | 125±5 | 48±3 | 38±1,5 | 15±2 |
| Э110Г, № 7 | 533 | 39±2 | 68±2 | 106±5 | 84±2 | 11±2 | 5±1 |
| Э110Г, № 5 | 1700 | 60±2 | 85±3 | 98±2 | 39±3 | 46±3 | 16±2 |

Из таблицы 2 видно, что увеличение времени окисления приводит к росту всех параметров макроструктуры. Так, для сплава Э110 с увеличением времени окисления с 550 до 2254 с толщина оксидного слоя выросла в 1,9 раза, толщина α -слоя – в 2,3 раза, размер зерна « α - β »-слоя – в 1,6 раза. Для сплава Э110Г с увеличением времени окисления с 533 до 1700 с толщина оксидного слоя выросла в 1,5 раза, толщина α -слоя – в 1,25 раза, размер зерна « α - β »-слоя в пределах ошибки не изменился.

Совместное влияние температуры и времени окисления при достижении одинаковой степени окисления анализировали на сплаве Э635М, окисленном до 18 % ЛГО при температурах 900 °С и 1100 °С в течение 3840 и 1090 с, соответственно (см. табл. 1, № 4 и 11). Параметры макро- и микроструктуры для этих сплавов представлены в таблице 3. Повышение температуры окисления при одновременном снижении времени привело к незначительному снижению толщины оксидного слоя (на 12 %), увеличению толщины α -слоя в 3,4 раза и росту размера зерна « α - β »-слоя (на 15 %).

Таблица 3 – Параметры макро- и микроструктуры образцов сплава Э635М после ВТО

| Сплав, состояние | Толщина окс. слоя, мкм | Толщина α -слоя, мкм | Размер зерна « α - β »-слоя, мкм | Доля КП, % | Доля ПП, % | Доля светл. участков α_{Zr} -фазы, % |
|------------------|------------------------|-----------------------------|---|--------------|-------------|---|
| Э635М, № 11 | 91 \pm 3 | 41 \pm 4 | 140 \pm 6 | 83 \pm 3 | 6 \pm 4 | 11 \pm 1 |
| Э635М, № 4 | 80 \pm 2 | 138 \pm 2 | 161 \pm 2 | 73,5 \pm 2 | 1 \pm 0,5 | 25,5 \pm 1,4 |

Увеличение температуры и уменьшение времени окисления больше всего повлияло на долю светлых участков α_{Zr} -фазы, которая выросла более чем в 2 раза.

Режимы ВТО оказывают следующее влияние на структуру сплавов:

- увеличение длительности окисления при 1100 °С сплавов Э110 (с 550 до 2254 с) и Э110Г (с 533 до 1700 с) приводит к росту всех характеристик макроструктуры (толщины оксидного и α -слоев, размера зерна « α - β »-слоя), микроструктуры (доли структуры ПП и светлых участков α_{Zr} -фазы);
- повышение температуры окисления при одновременном уменьшении времени (с 900 °С и 3840 с до 1100 °С и 1090 с) приводит к значительному росту α -слоя, увеличению доли светлых участков α_{Zr} -фазы в « α - β »-слое и увеличению микротвердости по всему сечению, что свидетельствует об увеличении степени окисления сплавов.

Из приведенных данных видно, что влияние температуры окисления на изменение структуры сильнее, чем увеличение времени окисления.

Поглощение сплавами при ВТО кислорода и водорода изменяет температуры фазовых превращений при нагревании и охлаждении, что влияет на формирование микроструктуры сплавов после охлаждения. Содержания водорода и кислорода в сплавах штатного Э110 и модифицированного Э110М составов сравнимы между собой, а в сплаве Э110Г на губчатой основе оно в несколько раз меньше. Содержания кислорода и водорода в сплавах Э110М и Э110 практически совпадают.

В исходном состоянии (до ВТО), температуры превращений $\alpha \rightarrow (\alpha+\beta)$ и $(\alpha+\beta) \rightarrow \beta$ для трех состояний сплава Э110, Э110М и Э110Г практически одинаковые и составляют 810-820 °С и 890-920 °С соответственно (таблица 4). ВТО, в целом, привело к повышению температур фазовых превращений во всех состояниях. При этом верхняя температура превращения повысилась более существенно по сравнению с нижней (в среднем на величину около 100 °С по сравнению с величиной около 40 °С).

Таблица 4 – Температуры фазовых превращений сплавов до и после ВТО (1100°С, 18% ЛГО)

| Сплав | Н, ppm | О, ppm | T $_{\alpha/(\alpha+\beta)}$ начала превращения, °С | | | T $_{(\alpha+\beta)/\beta}$ конца превращения, °С | | |
|-------|----------|-------------|---|-------------------------|------------------------------|---|-------------------------|------------------------------|
| | | | Образцы в исходном состоянии | Образцы после окисления | Разница температур, Δ | Образцы в исходном состоянии | Образцы после окисления | Разница температур, Δ |
| Э110 | 200-1000 | 9000-11000 | 810 \pm 15 | 850 \pm 15 | 40 \pm 15 | 920 \pm 15 | 1020 \pm 15 | 100 \pm 15 |
| Э110М | 200-600 | 10000-12000 | 820 \pm 15 | 835 \pm 15 | 15 \pm 15 | 920 \pm 15 | 1030 \pm 15 | 110 \pm 15 |
| Э110Г | 30-50 | 6000-9000 | 811 \pm 15 | 843 \pm 15 | 32 \pm 15 | 890 \pm 15 | 962 \pm 15 | 72 \pm 15 |

Такой результат может быть объяснен α -стабилизирующим действием кислорода, который продифундировал в « α - β »-слой при ВТО. В то же время, при ВТО кроме кислорода в « α - β »-слой проникает и водород, который, являясь β -стабилизатором, должен действовать в противоположном

направлении, то есть понижать температуры фазовых превращений. Водород не сильно понижает температуру $(\alpha+\beta)\rightarrow\beta$ превращения, но более заметно понижает температуру $\alpha\rightarrow(\alpha+\beta)$ превращения.

В целом величину повышения температуры $\alpha\rightarrow(\alpha+\beta)$ для все трех состояний следует считать практически одинаковой с учетом ошибки измерений. Однако стоит отметить меньшее увеличение температуры $(\alpha+\beta)\rightarrow\beta$ в состоянии сплава Э110Г на основе губки, по сравнению с двумя другими состояниями, что связано, по-видимому, с меньшим количеством поглощенного кислорода сплавом Э110Г в данном состоянии (водород оказывает не сильное влияние на данную температуру превращения).

Прямые исследования микроструктуры образцов сплавов Э110, Э110Г и Э110М, нагретых до 1100 °С в вакууме, говорят о том, что без доступа кислорода в структуре «ex- β »-слоя не образуются области α_{Zr} -фазы. Во всех случаях структура представляет собой смесь структуры типа КП и структуры типа ПП и внешне напоминает структуру, формирующуюся в «ex- β »-слое в тех же сплавах после ВТО. Насыщение кислородом приводит к упрочнению материала и изменению свойств по толщине (рис. 10).

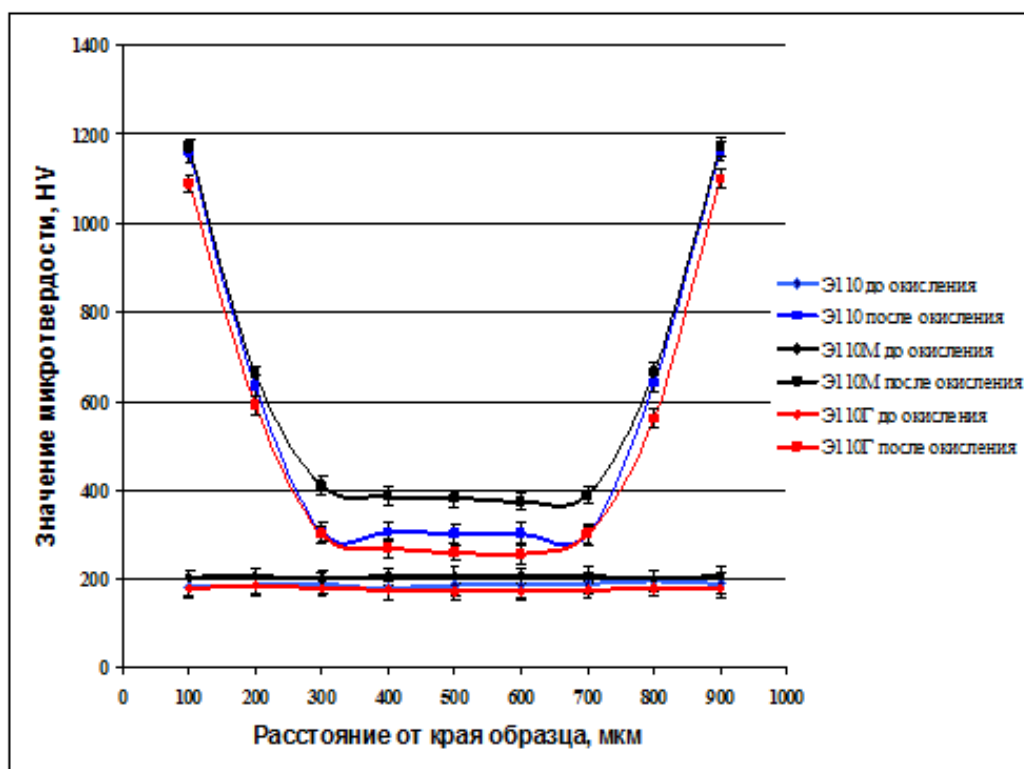


Рисунок 10 – Изменение микротвердости по толщине стенки образцов до и после ВТО

Из рис. 10 видно, что до окисления микротвердость не изменялась по толщине и составляла около 200 НВ. Модифицированный сплав Э110М имеет чуть более высокую микротвердость. После окисления твердость материала выросла, больше всего в оксидном и α -слое, в «ex- β »-слое она постоянна. Наибольшая разница видна для сплава Э110М, где микротвердость выше, чем для Э110 и Э110Г.

Таким образом, основными элементами структуры для сравнительной оценки состояния образцов циркониевых сплавов после ВТО являются: толщина «ex- β »-слоя, доля структуры типа КП, доля участков α_{Zr} -фазы и плотность гидридов, количественное соотношение которых определяет степень охрупчивания сплавов.

Глава 4. Разрушение после ВТО

При разрушении образцов сплавов после ВТО формируются изломы, характеризующиеся разным строением в различных зонах по сечению стенки (рисунок 11). В области обогащенного кислородом α -слоя в изломах наблюдалось преимущественно хрупкое разрушение с фасетками скола с характерным ручьистым узором. Разрушение « $\epsilon\chi$ - β »-слоя было смешанным: на поверхности изломов наблюдались хрупкие фасетки скола и квазискола различной формы, соединенные вязкими перемычками, а также вторичные трещины и вязкие ямки.

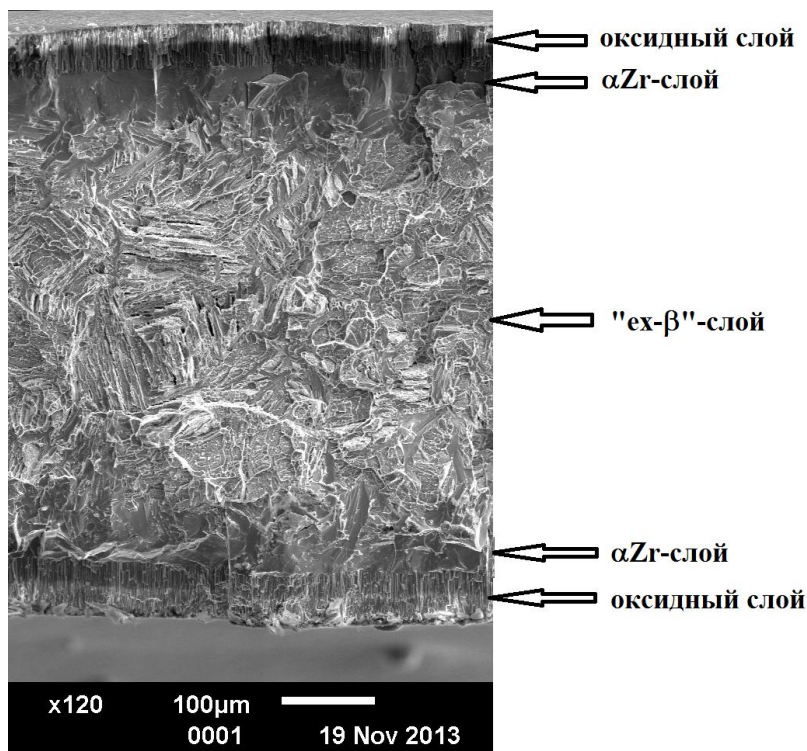


Рисунок 11 – Излом окисленного образца

Для анализа кинетики и механизмов разрушения кольцевые образцы сплавов Э110 и Э110Г (10 % ЛГО) были испытаны на сжатие с измерением АЭ. Диаграммы деформации образцов с наложенными на них по меткам времени диаграммами АЭ приведены на рисунке 12.

На диаграммах АЭ образцов обоих состояний уже на стадии упругой деформации регистрируются сигналы АЭ с постоянно возрастающей амплитудой. На стадии пластической деформации, начиная со 150-200 сек после начала испытания, регистрируют мощные сигналы АЭ с амплитудой 1,5-2,0 В. После достижения максимальной нагрузки на диаграмме деформации количество и амплитуда сигналов АЭ понижались. Наблюдаемые на диаграммах деформации всех образцов резкие спады нагрузки сопровождались сигналами АЭ большой амплитуды (3-5 В).

Для анализа процессов образования трещин и определения момента образования сквозной трещины делались остановки нагружения в характерные моменты: при появлении первого пика АЭ > 2 В, спадов нагрузки и в момент разрушения образца. После чего проводился металлографический анализ поперечных шлифов с прямым наблюдением и измерением трещин.

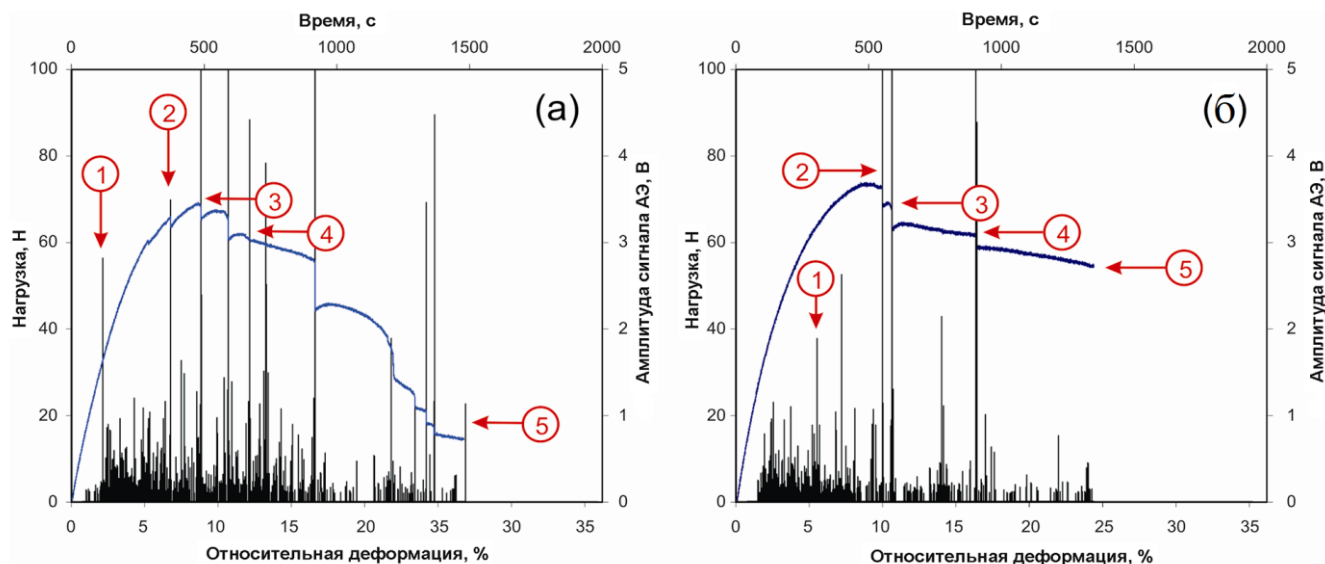


Рисунок 12 – Совмещенные диаграммы деформации и АЭ окисленных образцов сплава Э110 и Э110Г (цифрами указаны моменты, в которых проводились остановки испытания и металлографический анализ развития трещин)

Так была выявлена последовательность событий при разрушении окисленных образцов:

- разрушение образцов всех состояний при сжатии начинается с образования хрупких микротрещин в α -слое длиной 30-50 мкм. Далее, эти трещины подрастают одновременно в оксид и « ϵ - β »-слой вплоть до образования сквозной трещины;

- вязкость разрушения материала при развитии трещины пропорциональна радиусу пластической зоны $r_{пл}$ в ее вершине. В образцах сплава Э110 величина $r_{пл}$ практически не меняется с глубиной трещины. Для образцов сплава Э110Г $r_{пл}$ увеличивается по мере прорастания трещины по толщине образца, что свидетельствует о большей вязкости « ϵ - β »-слоя в Э110Г (рисунок 13);

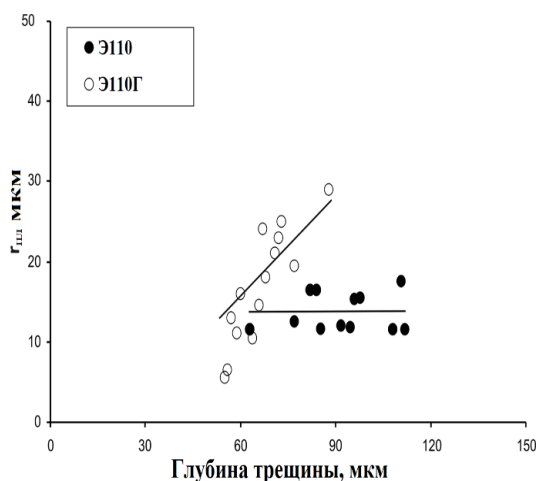


Рисунок 13 – Зависимость радиуса зоны пластической деформации в вершине трещины ($r_{пл}$) от глубины трещины в « ϵ - β »-слое при разрушении образцов сплавов типа Э110 после ВТО

- в образцах из сплава Э110 на основе электролитического циркония средняя скорость накопления микротрещин в оксидном и α -слое до первого спада нагрузки на диаграмме деформации выше на ~30 % по сравнению с образцами сплава Э110Г, а сквозная трещина образуется раньше (меньше «остаточная» пластичность, 4-7 % и ~20 %).

В опубликованных ранее методиках «остаточную пластичность» (δ) определяют как относительную деформацию в момент первого спада нагрузки, подразумевая при этом образование сквозной трещины. Но по измерениям АЭ и металлографическому анализу шлифов установлено, что сквозная трещина в образцах при нагружении образуется не в момент первого спада нагрузки, а позже. Таким образом, на основе проведенных исследований установлено, что относительная деформация образца в момент образования сквозной трещины для сплава Э110 равна 5-7 %, а сплава Э110Г равна ~23 %, а не 0-1,1 % и 8-9,5 % при определении этой величины по принятой ранее методике, что говорит о гораздо большем реальном запасе пластичности материала (таблица 5). Данные измерений параметров излома « $\alpha\text{-}\beta$ »-слоя для сплавов Э110, Э110М и Э110Г приведены в таблице 6.

Таблица 5 – Сравнение значений остаточной пластичности, измеренных разными способами

| Сплав | Примеси, ppm | Остаточная пластичность, определенная по первому спаду нагрузки δ , % | Остаточная пластичность, определенная по АЭ δ , % |
|-------|--------------|--|--|
| Э110 | 140 | 0-1,1 | 5-7 |
| Э110Г | 35 | 8,0-9,5 | 20-23 |

Таблица 6 – Характеристики изломов « $\alpha\text{-}\beta$ »-слоя сплавов после ВТО

| Сплав | Вязкое разрушение | Хрупкое разрушение | | | |
|-------|---------------------------------------|--------------------|---------------|--|---|
| | Доля вязкой «ямочной» составляющей, % | Доля квазискола, % | Доля скола, % | Доля, занимаемая вторичными трещинами, % | Средняя площадь фасеток скола, мкм ² |
| Э110 | 2 | 83,5 | 11,5 | 3 | 383,2 ± 17,4 |
| Э110М | 0,5 | 81,2 | 15,8 | 2,5 | 396,4 ± 16,5 |
| Э110Г | 80 | 2,1 | 16,9 | 1 | 289,6 ± 11,9 |

Из полученных результатов видно, что изломы образцов сплава Э110, изготовленного на электролитической основе, имеют близкую к нулю долю вязкой составляющей в изломе. В образцах сплава Э110Г, изготовленного на основе губки, доля вязкой составляющей гораздо больше – до 80 %. В образцах сплавов Э110 и Э110М излом в основном состоит из фасеток квазискола. Образцы сплава Э110Г на губчатой основе характеризуются практически вязким изломом, а средняя площадь фасеток скола гораздо меньше, чем в сплавах Э110 и Э110М.

Путем прямого сопоставления элементов структуры и изломов были определены основные механизмы разрушения отдельных структурных составляющих и установлены количественные зависимости вязкости разрушения K_{IC} от них. Гидриды в « $\alpha\text{-}\beta$ »-слое разрушаются хрупко и образуют вторичные трещины (коэффициент корреляции между длиной и плотностью гидридов и вторичных трещин в изломах $r^2=0,99$), а участки α_{Zr} -фазы в « $\alpha\text{-}\beta$ »-слое разрушаются сколом (корреляция между долей фасеток скола и долей участков α_{Zr} -фазы в « $\alpha\text{-}\beta$ »-слое, $r^2=0,82$, и между средней площадью фасеток скола и площадью α_{Zr} -участков, $r^2=0,96$).

Таким образом, основными элементами изломов сплавов после ВТО, характеризующими степень их охрупченности, являются вторичные трещины, фасетки скола, доля квазискола и вязкой «ямочной» составляющей. Соотношение именно этих структурных параметров изломов необходимо рассматривать при сравнительной оценке состояния сплавов после ВТО.

Глава 5. Комплексная методика оценки состояния циркониевых сплавов после ВТО

В работе предложена комплексная методика оценки состояния сплавов после ВТО, основанная на количественном анализе структуры и изломов, определении значений вязкости разрушения и остаточной пластичности сплавов. Результаты измерения параметров пластичности и трещиностойкости были сопоставлены с результатами измерений структуры и изломов (таблица 7).

Таблица 7 - Параметры трещиностойкости, структуры и изломов образцов сплавов после ВТО

| Сплав | ЛГО, % | δ , % | K_{IC} , МПа·м ^{1/2} | Доля КП, % | Средняя площадь участков α_{Zr} -фазы в « $\epsilon\chi$ - β »-слое, мкм ² | Общая доля фасеток скола, % | Плотность гидридов, 10 ² шт/мм ² |
|-------|--------|--------------|---------------------------------|------------|--|-----------------------------|--|
| Э110 | 18 | 0,6-1,6 | 3,6±0,5 | 47,3±2,7 | 345 ± 13,6 | 11,5 ± 1,6 | 4,2 ± 0,5 |
| Э110М | | 0 | 2,4±0,3 | 72,5±2,5 | 384 ± 14,4 | 15,8 ± 2,1 | 7,4 ± 0,6 |
| Э110Г | | 3,4-4,4 | 5,7±0,3 | 37,6±1,9 | 279 ± 13,8 | 16,9 ± 2,4 | 1,3 ± 0,1 |
| Э635 | | 0 | 4,2±0,5 | 75,6±2,0 | 293 ± 11,6 | 17,3 ± 2,0 | 7,5 ± 0,7 |
| Э635М | | 0 | 4,7±0,4 | 73,5±2,3 | 259 ± 14,5 | 21,8 ± 1,7 | 3,8 ± 0,5 |
| Э110 | 10 | 0-1,1 | 5,6±0,2 | 83,4±1,6 | 45±7,4 | 0,35±0,09 | 6,1 ± 0,3 |
| Э110М | | 0 | 3,7±0,3 | 84,7±2,4 | 93±9,5 | 1,3±0,3 | 10,3 ± 0,5 |

Несмотря на близкие и крайне низкие значения «остаточной пластичности» δ , определенной по первому спаду нагрузки на диаграмме деформации, сплавы существенно отличаются по характеристикам микроструктуры и изломов и по уровню статической трещиностойкости K_{IC} .

Совместным анализом характеристик структуры, изломов и статической трещиностойкости выявлены основные структурные факторы, определяющие вязкость сплавов после ВТО. На рисунке 14 показана зависимость параметра вязкости разрушения K_{IC} от средней площади участков α_{Zr} -фазы в « $\epsilon\chi$ - β »-слое образцов сплавов, окисленных до 18 % ЛГО. Видно, что между ними существует линейная зависимость (коэффициент корреляции $R^2=0,79$). Поэтому можно утверждать, что чем крупнее участки α_{Zr} -фазы в структуре « $\epsilon\chi$ - β »-слоя, тем более хрупко разрушится образец. Площадь участков α_{Zr} -фазы в « $\epsilon\chi$ - β »-слое зависит от поглощенного за время окисления кислорода, как α -стабилизирующего элемента, расширяющего интервал фазовой перекристаллизации (рисунок 15). Поэтому трещиностойкость сплавов после ВТО напрямую зависит от количества поглощенного кислорода.

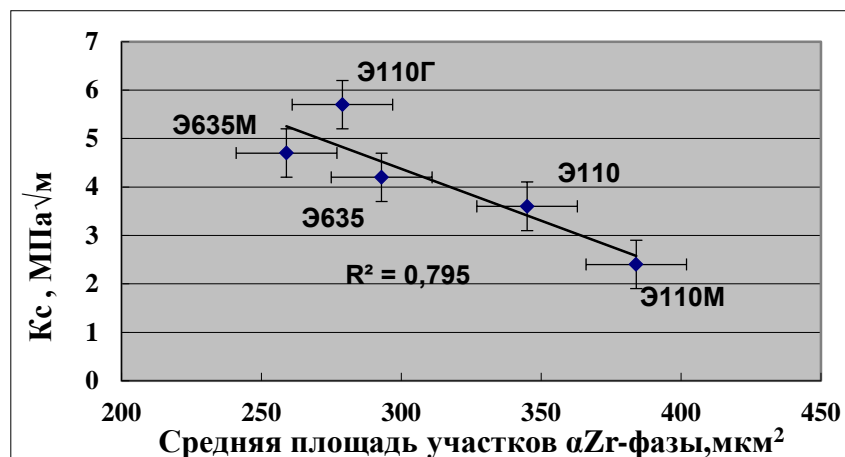


Рисунок 14 – Зависимость трещиностойкости окисленных образцов от средней площади участков α_{Zr} -фазы в « $\epsilon\chi$ - β »-слое

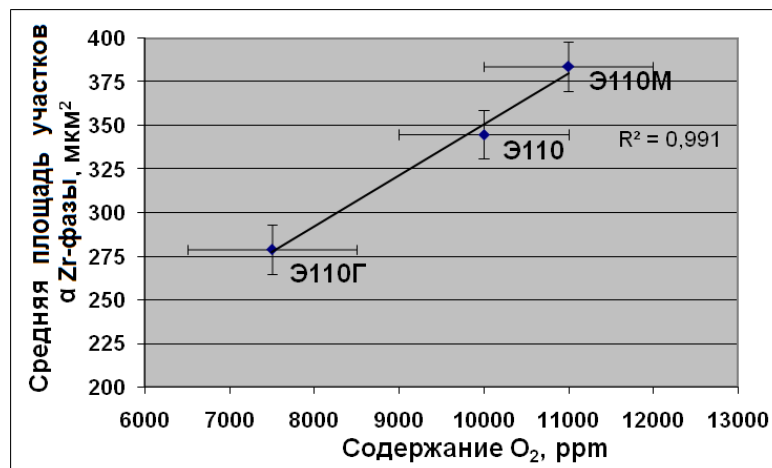


Рисунок 15 – Зависимость средней площади участков α_{Zr} -фазы от содержания поглощенного кислорода

На рисунке 16 приведена зависимость между трещиностойкостью K_{IC} и плотностью гидридов в структуре « α - β »-слоя образцов различных сплавов после ВТО.

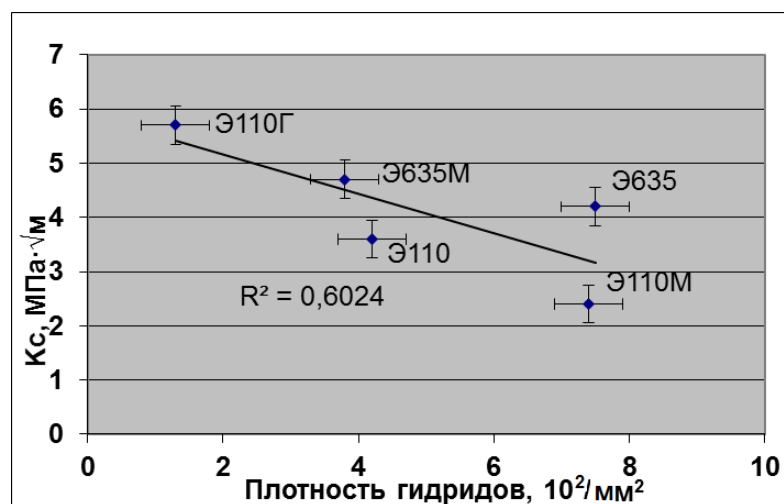


Рисунок 16 – Зависимость трещиностойкости от плотности гидридов в окисленных образцах циркониевых сплавов (18 % ЛГО, 1100 °C)

Видно, что присутствие хрупких гидридов понижает трещиностойкость, а плотность гидридов в структуре, в свою очередь, зависит от количества поглощенного водорода (рисунок 17).

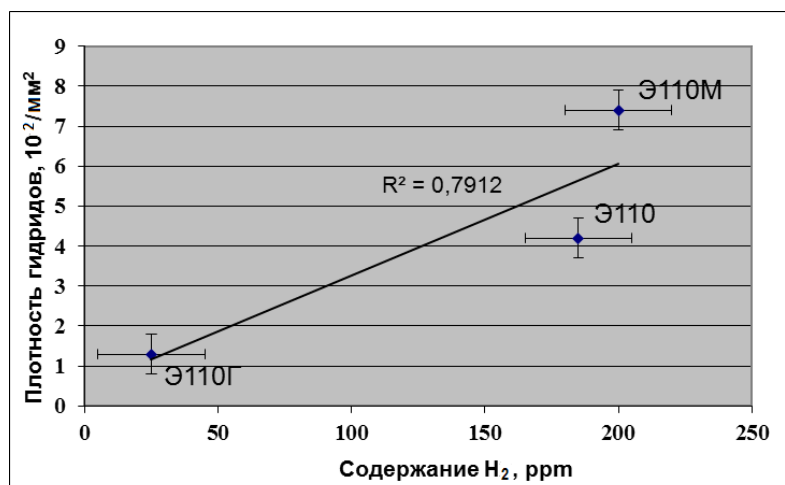


Рисунок 17 – Зависимость плотности гидридов в структуре « α - β »-слоя окисленных образцов от содержания водорода

Образцы с меньшей трещиностойкостью имеют изломы с большей суммарной долей областей скола и квазискола (рисунок 18).

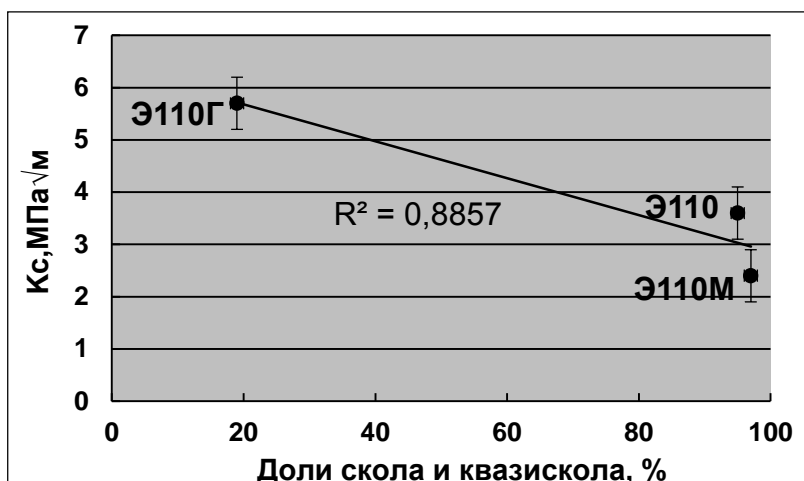


Рисунок 18 – Зависимость трещиностойкости от суммарной доли скола и квазискола в изломах окисленных образцов

Наиболее хрупкими элементами в структуре «ex-β»-слоя образцов сплавов после ВТО являются участки α_{Zr} -фазы и α'_{Zr} -фаза со структурой типа КП. Области α_{Zr} -фазы разрушаются хрупко – сколом, а участки α'_{Zr} -фазы со структурой КП – квазисколом. Поэтому доля хрупких элементов (скола и квазискола) в изломах возрастает с увеличением суммарной доли участков α_{Zr} -фазы и α'_{Zr} -фазы со структурой типа КП в структуре «ex-β»-слоя (рисунок 19). В свою очередь, доля α'_{Zr} -фазы со структурой типа КП в «ex-β»-слое также зависит от содержания кислорода (рисунок 20).

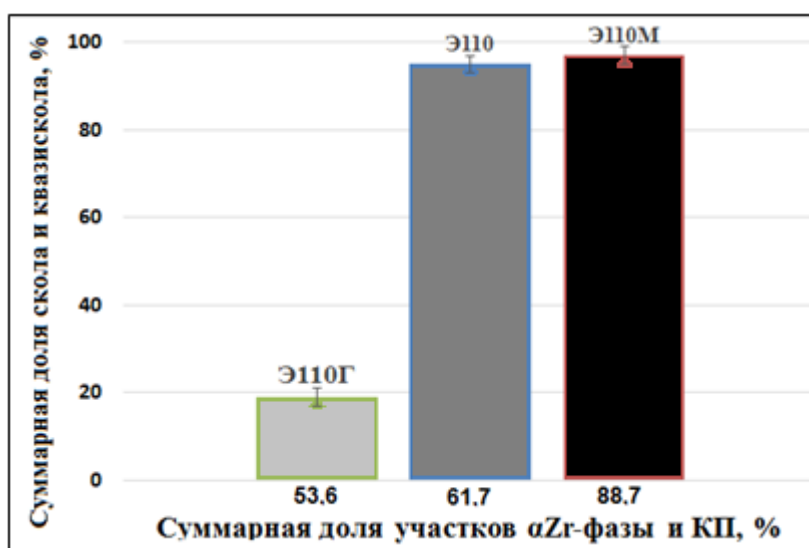


Рисунок 19 – Суммарная доля скола и квазискола в изломах образцов сплавов с разной суммарной долей участков α_{Zr} -фазы и α'_{Zr} -фазы со структурой типа КП в структуре «ex-β»-слоя

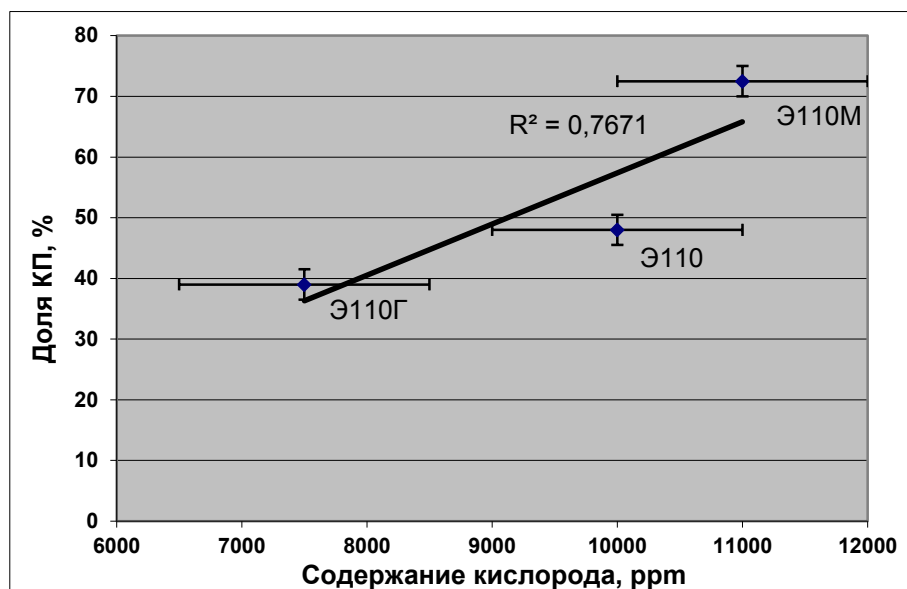


Рисунок 20 – Зависимость доли α' Zr-фазы со структурой КП от содержания кислорода в « α х- β »-слое

В структуре сплава Э110М (18 % ЛГО) в « α х- β »-слое больше доля структуры типа КП (72,5 %) и больше плотность гидридов (740 шт/мм²) по сравнению со сплавами Э110 и Э110Г (47,3 % и 37,6 %; 420 и 130 шт/мм², соответственно). Поэтому трещиностойкость K_{IC} и остаточная пластичность δ сплава Э110М после ВТО ниже, чем у сплавов Э110 и Э110Г.

Из таблицы 7 видно, что средняя площадь фасетки скола, доля структуры типа КП и плотность гидридов в образцах из сплава Э110Г (18 % ЛГО) существенно ниже, чем в двух других состояниях Э110 и Э110М, что обеспечило наиболее высокое значение K_{IC} и остаточной пластичности δ образцов сплава Э110Г.

В сплаве Э110М (10 % ЛГО) средняя площадь фасетки скола и плотность гидридов выше в 2 и 1,7 раза соответственно, чем в сплаве Э110, а трещиностойкость ниже.

Таким образом, результаты проведенной комплексной оценки состояния образцов сплавов после ВТО показали, что при такой оценке нельзя ограничиваться только определением характеристик «остаточной пластичности» как относительной деформации в момент первого спада нагрузки на диаграмме деформации при сжатии кольцевых образцов, т.к. он не всегда совпадает с моментом образования сквозной трещины и измеряемые значения δ не характеризуют реальную пластичность и вязкость сплава. Для более адекватной оценки состояния материала труб после ВТО необходим комплексный подход, включающий в себя макро- и микроструктурные исследования, определение содержания кислорода и водорода, количественный анализ изломов и определение параметров трещиностойкости, позволяющий всесторонне охарактеризовать состояние материала после экстремальных воздействий высоких температур и окисления, прогнозировать поведение окисленных сплавов при нагружении и давать рекомендации по улучшению комплекса свойств.

ВЫВОДЫ

1. Разработана и опробована в эксперименте комплексная методика оценки состояния циркониевых сплавов после высокотемпературного окисления в паре в условиях, имитирующих аварии типа LOCA, основанная на совместном количественном анализе характеристик структуры, изломов, вязкости разрушения, акустической эмиссии и деформации сжатия до образования сквозной трещины.

2. Показано, что для сплава Э110М, после окисления до 10 и 18 % ЛГО (локальная глубина окисления) при 1100 °С, моменту первого скачка нагрузки на диаграмме сжатия кольца соответствует вязкость разрушения K_{IC} равная 3,7 и 2,4 МПа $\sqrt{м}$, соответственно. Доля фасеток отличается более чем в 10 раз (1,3 и 15,8 %), средняя площадь участков α_{Zr} -фазы в «ex- β »-слое выше в 4 раза после окисления до 18 % ЛГО (93 и 384 мкм²). Таким образом, комплексный метод точнее характеризует степень охрупчивания сплавов после различных режимов окисления.

3. Сопоставлены структурные факторы, ограничивающие сопротивление разрушению циркониевых сплавов Э110 и Э635 и их модификаций после высокотемпературного окисления, и установлен эффект их влияния на вязкость разрушения в порядке убывания: средняя площадь участков обогащенной кислородом α_{Zr} -фазы; доля α'_{Zr} -фазы со структурой типа «корзиночное плетение» и плотность обогащенных водородом выделений гидридной фазы в «ex- β » слое.

4. Измерены количественные характеристики структуры и изломов, определены значения вязкости разрушения K_{IC} и проведен сравнительный анализ состояния сплавов Э110, Э110М, Э110Г и Э635, Э635М после окисления при 1100 °С, 10 % и 18 % ЛГО. Показано, что уменьшение суммарного содержания примесей с 140 ppm в сплаве Э110 до 35 ppm в сплаве Э110Г приводит к понижению степени поглощения кислорода в 1,4 раза и водорода в 6,5 раз, уменьшению в структуре «ex- β » слоя средней площади участков α_{Zr} -фазы и доли структуры типа «корзиночное плетение», что приводит к повышению доли вязкой составляющей в изломе с 2 до 80 % и к повышению вязкости разрушения K_{IC} с 3,6 до 5,7 МПа $\sqrt{м}$.

5. Разработанные методики последовательного анализа и результаты работы систематически использовались для характеристики после ВТО новых модификаций циркониевых сплавов для оболочек ТВЭЛов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. С.А. Никулин, В.Г. Ханжин, А.Б. Рожнов, В.А. Белов, Э.В. Ли. Трещиностойкость циркониевых оболочечных труб после высокотемпературного окисления, *Металловедение и термическая обработка металлов*, № 2, 2013, стр. 52-57.

2. Никулин С.А., Рожнов А.Б., Белов В.А., Ли Э.В., Котенева М.В. Кинетика высокотемпературного окисления и факторы охрупчивания циркониевых сплавов при испытаниях имитирующих аварии типа LOCA на АЭС. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2012, том 48, № 1, с. 77-86 (S.A. Nikulin, A.B. Rozhnov, V.A. Belov, E.V. Li, M.V. Koteneva. Kinetics of High-Temperature Oxidation and Embrittlement Factors of Zirconium Alloys in Tests Simulating LOCA-Type Failures in Atomic Power Plants // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2012, V. 48, N 1, P. 97-105)

3. S.A.Nikulin, A.B. Rozhnov, V.A. Belov, E.V. Li, V.S. Glazkina. 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 418 (2011) pp. 1–7

Тезисы докладов:

1. В.А. Белов, С.А. Никулин, А.Б. Рожнов, Э.В. Ли, М.В. Котенева, Т.А. Нечайкина, А.В. Веретенникова. Структура и разрушение модифицированных сплавов циркония после высокотемпературного окисления. Конференция Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов, 27-29 октября 2009 г. МИСиС, Москва, Тезисы докладов, с.33.

2. S. Nikulin, V. Khanzhin, A. Rozhnov, V. Belov, E. Li. Influence of structure characteristics on embrittlement of zirconium claddings under high-temperature oxidation and quenching // Summaries of lectures of 9th International Symposium of Croation Metallurgical Society "Materials and metallurgy" (SHMD'2010), 20-24 June 2010, Sibenik, Croatia.–Metallurgija, 2010.–V. 49.–N 3.–P. 213.

3. А.Б. Рожнов, С.А. Никулин, Э.В. Ли. Нерешенные вопросы охрупчивания оболочек твэлов из циркониевых сплавов в условиях ЛОСА, V-я Евразийская Научно-Практическая Конференция Прочность Неоднородных Структур, 20-22 апреля 2010 г. МИСиС, Москва, Тезисы докладов, с. 217

4. С.А. Никулин, А.Б. Рожнов, В.А. Белов, Э.В. Ли, А.А. Веретенникова. Взаимосвязь характеристик структуры и разрушения в интенсивно окисленных циркониевых оболочках ТВЭЛов из сплавов разного состава, V-я Евразийская Научно-Практическая Конференция Прочность Неоднородных Структур, 20-22 апреля 2010 г. МИСиС, Москва, Тезисы докладов, с. 229

5. А.Б. Рожнов, С.А. Никулин, В.А. Белов, Э.В. Ли. Факторы охрупчивания оболочек твэлов из модифицированных сплавов циркония в условиях имитации аварий с потерей теплоносителя. Всероссийская научно-техническая конференция «Материалы ядерной техники» (МАЯТ-2010), 26 сентября - 02 октября 2010 г., Краснодарский край, г. Туапсе. Тезисы докладов, с 35.

6. В.А. Белов, С.А. Никулин, В.Г. Ханжин, А.Б. Рожнов, Э.В. Ли. Оценка сопротивления разрушения модифицированных циркониевых сплавов. Всероссийская научно-техническая конференция «Материалы ядерной техники» (МАЯТ-2010), 26 сентября - 02 октября 2010 г., Краснодарский край, г. Туапсе. Тезисы докладов, с 39.

7. Э.В. Ли, В.А. Белов, С.А. Никулин, В.Г. Ханжин, А.Б. Рожнов. Определение параметров трещиностойкости оболочечных труб тепловыделяющих элементов после испытаний, имитирующих аварию типа ЛОСА // Научная сессия НИЯУ МИФИ-2011. Аннотации докладов. В 3 томах. Инновационные ядерные технологии.–М.: НИЯУ МИФИ, 2010.–С. 146

8. S.A. Nikulin, A.B. Rozhnov, V.A. Belov, E.V. Li. Structure factors of embrittlement of zirconium alloys under LOCA simulating conditions, 8th International Congress "Machines, Technologies, Materials'11", 19-21 сентября 2011 г., София, Болгария, Тезисы докладов, с. 7

9. В.А. Белов, С.А. Никулин, А.Б. Рожнов, В.Г. Ханжин, Э.В. Ли, Д.О. Рукавицына. Трещиностойкость сплавов циркония после КРН-испытаний и высокотемпературного окисления //

Сборник трудов VI-ой Евразийской научно-практической конференции "Прочность неоднородных структур" (ПРОСТ 2012), 17-19 апреля 2012 г.–М.: Издательство "Альянс Пресс", 2012.–С. 191

10. С.А. Никулин, А.Б. Рожнов, В.А. Белов, Э.В. Ли. Влияние различных факторов на охрупчивание сплава Zr-1%Nb после высокотемпературного окисления // Сборник трудов VI-ой Евразийской научно-практической конференции "Прочность неоднородных структур" (ПРОСТ 2012), 17-19 апреля 2012 г.–М.: Издательство "Альянс Пресс", 2012.–С. 192

11. В.А. Белов, С.А. Никулин, В.Г. Ханжин, А.Б. Рожнов, Э.В. Ли, А.С. Глазунова. Влияние высокотемпературного окисления на трещиностойкость сплавов циркония // Сборник трудов VI-ой Евразийской научно-практической конференции "Прочность неоднородных структур" (ПРОСТ 2012), 17-19 апреля 2012 г.–М.: Издательство "Альянс Пресс", 2012.–С. 210

12. E.V. Li, S.A.Nikulin, A.B. Rozhnov, V.A. Belov. Structure factors of embrittlement of zirconium alloys after high temperature oxidation // Summaries of lectures of 10th International Symposium of Croatian Metallurgical Society "Materials and Metallurgy" (SHMD'2012), 17-21 June 2012, Sibenik, Croatia.–Metallurgija, 2012.–V. 51.–N 3.–P. 403

13. В.А. Белов, С.А. Никулин, А.Б. Рожнов, В.Г. Ханжин, Э.В. Ли, А.С. Глазунова. Определение трещиностойкости оболочечных труб из циркониевых сплавов после аварии типа LOCA // Всероссийская научно-техническая конференция "Материалы ядерной техники" (МАЯТ-2012), тезисы.–М.: ОАО "ВНИИНМ", 2012.–С. 43

14. S.A. Nikulin, V.G. Khanzhin, V.A. Belov, A.B. Rozhnov, E.V. Li. Evaluation of Crack Resistance of Zirconium Cladding Tubes after LOCA-Simulating Tests // Abstracts of 17th International Symposium on "Zirconium in the Nuclear Industry-2013", February 3-7, 2013, Hyderabad, India