

# Az atomerőművekben használt cirkóniumötvözetek anyagszerkezeti vizsgálata

Slonszki Emese<sup>1</sup>, Hózer Zoltán<sup>1</sup>, Groma István<sup>2</sup>, Gémes György András<sup>3</sup>, Lajtha Gábor<sup>4</sup>

<sup>1</sup>MTA Energiatudományi Kutatóközpont

1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33.

<sup>2</sup>Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar

1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/A.

<sup>3</sup>TÜV Rheinland InterCert Kft.

1132 Budapest, Váci út 48/A-B.

<sup>4</sup>NUBIKI Nukleáris Biztonsági Kutatóintézet Kft.

1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33.

---

A Magyar Tudományos Akadémia Energiatudományi Kutatóközpont, a NUBIKI Nukleáris Biztonsági Kutatóintézet Kft., a TÜV Rheinland InterCert Műszaki Felügyeleti és Tanúsító Kft. és az Eötvös Loránd Tudományegyetem konzorciuma a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal támogatásával végez cirkónium anyagtudományi kutatásokat. A kutatási program kísérleteire olyan körülmények között kerül sor, amelyek az atomerőművi fűtőelem cirkónium burkolatának sérüléséhez vezethetnek. A mérési programban szerepelnek oxidált, hidrogénnel feltöltött mintadarabok, valamint kutatóreaktorban besugárzott cirkóniumcsövek is. Mechanikai és anyagszerkezeti vizsgálatokat fognak végezni, hogy azonosítani tudják azokat a mechanizmusokat, amelyek a burkolat sérülését okozhatják. Numerikus modelleket fognak továbbfejleszteni az új mérési adatok felhasználásával annak érdekében, hogy előre lehessen jelezni az erőművi körülmények között a burkolatban végbemenő változásokat.

---

## Bevezetés

A világon üzemelő több mint 400 atomerőművi reaktor többségében a hasadóanyagot urán-dioxid formájában tartalmazó tablettákat cirkóniumburkolatba helyezik el. A cirkóniumburkolat nagy előnye, hogy kis neutronbefogási hatás-keresztmetszete mellett jelentős mechanikai szilárdsággal, korrózió- és sugárállósággal rendelkezik.

Tulajdonságainak köszönhetően a cirkónium a legjobb szerkezeti anyag, amely a hasadóanyagot tartalmazó fűtőelemek burkolatának céljára szóba jöhet a jelenleg üzemelő reaktorokban. Az erőművekben a fűtőelemeket egyre hosszabb ideig használják, ezért az ötvözetek sugár- és korrózióállóságával, valamint mechanikai tulajdonságaival szemben növekednek az elvárások.

Az üzemanyag kiegészése során a 2,5-4 m hosszú fűtőelemek 9-10 mm átmérőjű és 0,6-0,8 mm falvastagságú cirkóniumburkolatában számos olyan változás megy végbe a besugárzás, a korrózió és a mechanikai terhelés hatására, amelyek csökkentik annak teherbíró képességét.

Az atomerőművi fűtőelemek cirkónium burkolata olyan védelmi gátat képez, amely megakadályozza a tablettákból kikerülő radioaktív izotópok kijutását a primerköri hűtőközegbe. A reaktorok üzemeltetése során el kell kerülni azokat a folyamatokat és hatásokat, amelyek a burkolat integritásának elvesztéséhez vezethetnek. Ennek érdekében részletes ismeretekkel kell rendelkezni a

burkolat tulajdonságairól és várható viselkedéséről különböző állapotokban. Továbbá megbízható számítógépes modellekre van szükség a sérülések előrejelzésére, illetve a sérült fűtőelemekből várható kikerülés becslésére.

## Cirkóniumburkolatokkal végzett korábbi hazai kutatások

A paksi atomerőmű VVER-440 típusú reaktoraiban orosz gyártmányú fűtőelemet használnak. A fűtőelemekre vonatkozó ismeretek kezdetben csak az orosz partnerektől származtak. A kilencvenes évek elején merült fel az igény arra, hogy a hazai szakemberek részletesebb ismeretekkel rendelkezzenek a fűtőelemek jellemzőiről, viselkedéséről és azokról a mechanizmusokról, melyek a fűtőelemek integritásának elvesztéséhez vezethetnek. Ezért a KFKI Atomenergia Kutatóintézetben (AEKI) megkezdődött a fűtőelemviselkedési kódok bevezetése és elindultak kísérleti programok is. A kísérletek megkezdését az tette lehetővé, hogy az AEKI-ben 1972-1990 között reaktorfizikai méréseket végeztek VVER fűtőelemekkel a ZR-6 szubkritikus reaktoron [1]. A reaktorfizikai kísérletekben a fűtőelemek nagyon kismértékű besugárzást kaptak, így nem volt annak akadálya, hogy azokkal további kísérleteket lehessen végezni. A későbbi mérésekhez szükséges anyagokat a paksi atomerőmű szakembereinek közreműködésével sikerült beszerezni, közvetlenül a fűtőelemgyárból.

Az AEKI-ben végzett kísérletekben kezdetektől fogva fontos szerepet kapott a fűtőelemek magas hőmérsékletű – üzemzavari és baleseti helyzetekre jellemző – viselkedésének vizsgálata. A mérések első sorozatában az orosz E110 és a nyugati Zircaloy-4 burkolatok összehasonítására került sor olyan kísérleti módszerekkel, amelyekkel a Zircaloy-4 burkolatot külföldön már vizsgálták. A hazai mérések egyik fontos eredménye volt a VVER reaktor aktív zónájában található anyagok közötti kölcsönhatások jellemző paramétereinek meghatározása [2]. Kisléptékű méréseket végeztek magas hőmérsékletű gőz atmoszférában és mechanikai vizsgálatokkal meghatározták az ötvözetek képlékeny-rideg átmeneti tartományát az oxidációs idő és a hőmérséklet függvényében [3]. A burkolat üzemzavari állapotokban, magas belső nyomás hatására fellépő felfúvódását és felhasadását, valamint a kazettán belül felfúvódott szomszédos burkolatok kölcsönhatását több mérési sorozatban is vizsgálták [4]. Az E110 burkolattal végrehajtott mérések eredményeiről olyan adatbázis készült, amelyet az OECD International Fuel Performance Experiments Database (IFPE) is befogadott, és amelyet számos külföldi intézmény is használ [5]. Integrális kísérletekre került sor a CODEX (CORe Degradation EXperiment) berendezésen elektromosan fűtött kísérleti kötegekkel [6][7], amelyek segítettek feltérképezni a súlyos balesetek során fellépő folyamatokat és kölcsönhatásokat.

A hazai kutatásoknak egy újabb lendületet adott, hogy a paksi atomerőmű üzemanyagát szállító orosz üzemanyaggyártó 2005-től megkezdte a fémszivacsos technológia bevezetését a fűtőelemburkolatok gyártásában az addig használatos elektrolitikus eljárás helyett [8]. Az így készült burkolat összetétele csak kismértékben különbözik az eddigitől (E110) és a szállító szerint üzemeltetési tulajdonságaiban nincs jelentős eltérés a két anyag között. Előzetes orosz mérések jelezték, hogy üzemzavari körülmények között az új, E110G jelű burkolat kevésbé ridegedik el, mint a jelenleg használt ötvözet. Az új burkolat magyarországi bevezetéséhez a hazai szakemberek fontosnak tartották az E110G magas hőmérsékletű viselkedésének részletes megismerését, illetve a gyártó által szolgáltatott információk független ellenőrzését. Az MTA Energiatudományi Kutatóközpont-ban (MTA EK) párhuzamos összehasonlító vizsgálatokat végeztek a régi és az új gyártástechnológiával előállított ötvözetrel [9][10]. Lényeges eltérést mutattak ki a két anyag között a magas hőmérsékletű vízgőzös oxidáció során: az új ötvözetben nem jött létre olyan leváló oxidréteg, ami a régi anyagot jellemezte, és ami fokozott hidrogénfelvételt és elridegedéshez vezetett. Így az oxidációs folyamat leírásához is új kinetikai korrelációkra volt szükség [11].

A fűtőelemgyártó által átadott ismeretek – kiegészítve a hazai kutatások eredményeivel – jól megalapozzák az orosz cirkóniumötvözetből készített burkolattal ellátott üzemanyag biztonságos és gazdaságos használatát a paksi atomerőműben. Ugyanakkor a burkolatban végbemenő komplex folyamatok és anyagszerkezeti változások jobb megértése nemcsak tudományos szempontból érdekes, hanem a kutatási eredmények hatással lehetnek a gyártástechnológia tökéletesítésére vagy az erőmű üzemeltetési paramétereinek optimalizálására is. Ezért a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) által 2016-ban kiadott felhívásra hazai

szakemberek egy olyan anyagtudományi pályázatot készítettek, amelynek alapvető célja a fűtőelemek cirkónium burkolatában végbemenő változások eddigieknél részletesebb vizsgálata.

## A CAK projekt létrejötte és céljai

A Cirkónium Anyagtudományi Kutatások (CAK) projekt megvalósítására 4 fős konzorcium állt össze – a tudományos kutatói és a piaci / vállalati oldal egyaránt képviselteti magát benne – az MTA Energiatudományi Kutatóközpont irányításával. Konzorciumi tagok: Eötvös Loránd Tudományegyetem (ELTE), TÜV Rheinland InterCert Kft. (TÜV), Nukleáris Biztonsági Kutatóintézet Kft. (NUBIKI). A négy intézmény korábban még nem dolgozott együtt a cirkóniumos kutatások területén. A rendelkezésre álló különleges berendezések és a partnerek szakembereinek ismeretei sok új, eddig nem tervezett, érdekes kutatási feladat megvalósítását teszik lehetővé.

A tervezett munka keretében olyan kutatásokra kerül majd sor, amelyek lefedik az atomerőművi fűtőelemek normál üzemi és üzemzavari állapotait, valamint a kiégett kazetták hosszú idejű tárolását. Ezekkel a mintákkal mechanikai és anyagszerkezeti vizsgálatokat fognak elvégezni. A mérési adatokból adatbázist hoznak létre, amely lehetővé teszi az erőművi folyamatok előrejelzésére használt numerikus modellek továbbfejlesztését, validálását és így a reaktorban, vagy a tárolókban végbemenő jelenségek eddigieknél pontosabb leírását. Továbbá olyan anyagvizsgálati eljárásokat dolgoznak ki, amelyeket más anyagokra is lehet majd alkalmazni.

A CAK projekt kutatási munkáinak fő célja annak felderítése, hogy a cirkóniumötvözetek mikroszerkezeti paraméterei milyen konkrét kapcsolatban állnak a fűtőelemburkolat mechanikai tulajdonságaival, korrózióállóságával, illetve sugárkárosodásával. További célként szerepel az ötvözet viselkedését számításokkal előre jelezni képes számítógépes programok fejlesztése, illetve megbízhatóságuk ellenőrzése.

Az elvégzendő kutatási munkákat négy csoportba lehet sorolni.

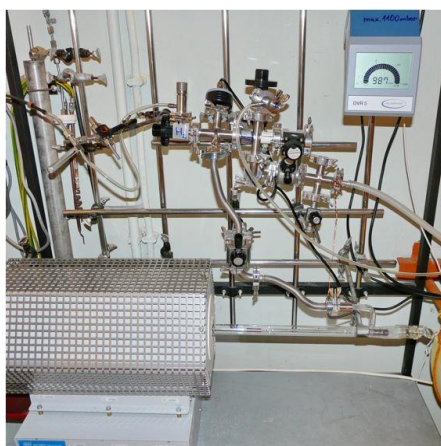
- 1.) Kísérletekre kerül sor olyan körülmények között, amelyek a cirkóniumburkolat sérüléséhez vezethetnek. A mérési programban szerepelnek oxidált, hidrogénnel feltöltött mintadarabok, valamint kutatóreaktorban besugárzott cirkóniumcsövek is, amelyek teherbíró képessége hőkezeléssel és mechanikai tesztekkel határozható meg. A kísérletek többségét kisméretű cirkónium mintadarabokkal tervezik, amelyeket két integrális kísérlet egészít ki elektromosan fűtött fűtőelem-kötegekkel.
- 2.) Mechanikai és anyagszerkezeti vizsgálatokra van szükség ahhoz, hogy értelmezni lehessen azokat a mikroszerkezeti változásokat, amelyek esetén várható a burkolat integritásának elvesztése. A konzorcium tagjai sokféle, egymást kiegészítő mérési eszközt, eljárást fognak alkalmazni (pl. optikai és elektronmikroszkópia (TEM, SEM, EBSD), ellipszometria, mechanikai rezonancia, prompt-gamma aktivációs analízis, röntgen vonalprofil analízis, nanoindentáció).

- 3.) Numerikus modellekkel kell segíteni a kísérletek tervezését, a sikeres mérést követően pedig a modellek validálására, ill. továbbfejlesztésére kell felhasználni az új mérési adatokat. A kísérleteket és az anyagszerkezeti vizsgálatokat úgy tervezik meg, hogy a mérési eredmények támogassák az MTA EK-ban létrehozott, ill. továbbfejlesztett általános fűtőelemviselkedési (FUROM, FRAPTRAN, TRANSURANUS) és a szivárgó fűtőelemek modellezésére szolgáló (TSKGO) számítógépes programok, valamint a NUBIKI által használt súlyos baleseti kódok validálását, ill. továbbfejlesztését. A modellek mikroszerkezeti értelmezéséhez nagyskálájú számítógépes szimulációkat terveznek végezni az ELTE-n a plasztikus deformációért felelős vonalhibák (diszlokációk) kollektív mozgásának tanulmányozására a besugárzás hatására megnövekedett vakancia koncentráció figyelembe vételével.
- 4.) Fejlesztéssel olyan új eljárást és berendezést kell létrehozni, amellyel a besugárzott cirkóniumburkolat röntgen diffrakciós vizsgálatát el lehet végezni, annak érdekében, hogy a cirkóniumötvözet integritását ellenőrizni lehessen.

Ezekon felül pedig a TÜV Rheinland InterCert Kft. a projekt megvalósításával összhangban, az elvégzett vizsgálatok eredményeinek és konklúzióinak birtokában olyan vizsgálati módszertant fog kidolgozni, amelyet akár mint szolgáltatást tudnak a konzorciumi partnerek más piaci szereplőknek értékesíteni.

## A résztvevők feladatai

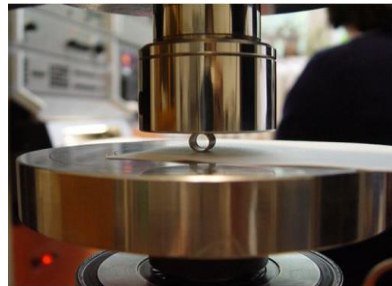
Az MTA EK széleskörű kutatási munkával vesz részt e projektben. A Budapesti Kutatóreaktorban besugároznak inert atmoszférában hőkezelt, elektrolízissal és hidrogén gázzal hidrogénezett, valamint alapállapotú mintákat, amelyekkel később mechanikai és anyagszerkezeti vizsgálatokat lehet végezni. Mérni fogják a cirkóniumötvözetek hidrogénfelvételének sebességét magas hőmérsékletű gázban (1. ábra), elvégzik az előkezelt minták gyűrűropantásos vizsgálatát (2. ábra) és sor került a neutronradiográfiás mérésekre is.



1. ábra: Hidrogénező gázrendszer kemencével

A kísérletek között szerepel a cirkóniumburkolat hőkezelése inert atmoszférában, levegős és vízgőzös oxidációja, melyekből felhasználható minták keletkeznek a további kísérletekhez is. Az MTA EK munkatársai 2018-ban és 2019-ben integrális kísérleteket fognak végrehajtani a

CODEX berendezésben, melyekhez hozzávetőleg 1-1 éves felkészülés szükséges (3. ábra). Továbbá vizsgálják az oxidáció kinetikáját és meghatározzák az oxidréteg felhasadásának körülményeit.



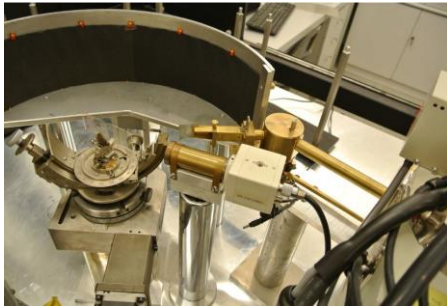
2. ábra: Gyűrűropantás



3. ábra: VVER köteg a CODEX berendezésben

A projekt keretében az MTA EK foglalkozik még optikai felületvizsgálati módszerek fejlesztésével, melyekkel roncsolásmentes vizsgálatok végezhetőek néhány mikron vastag felületi vékonyrétegen. Mérni fogják a H/Zr elemarány térbeli eloszlását prompt-gamma aktivációs analízissel a Budapesti Kutatóreaktorban különböző módon előkezelt mintadarabokban. Korrelációt keresnek a burkolat hidrogéntartalma és a termofeszültség között. Sor kerül az oxidált és hidrogénezett cirkóniumgyűrűk oxigén- és hidrogéntartalmának meghatározására. A cirkóniumburkolat képlékeny-rideg átmenetének oxigén, hidrogén és hőkezelés hatására bekövetkező változását mandrel kísérletek során fogják vizsgálni. A burkolat termomechanikai kúszásának, valamint a felfúvódás és felhasadás vizsgálatához saját berendezéseket fognak használni. A kísérleti eredmények felhasználásával modellezni fogják a burkolatban végbemenő folyamatokat. A normál üzemi modellezés a FUROM számítógépes programmal történik, míg az üzemzavari a FRAPTRAN-nal. Az átmeneti tárolás modellezéséhez a FUROM kód továbbfejlesztése szükséges. A CODEX kísérlet elő- és utószámításaihoz a TRANSURANUS kódot használják fel.

Az ELTE részvételével a burkolat nano- és mikroszerkezetének részletes vizsgálatára nyílik lehetőség. Egyrészt röntgendiffrakciós módszerrel mérik az erőművi állapotokat jellemző előélettel rendelkező mintákat. A mintákon az oxidréteget és a burkolatot csak külön-külön lehet vizsgálni, mivel a mérések csak mikron vastagságban kivitelezhetőek (4. ábra).



4. ábra: RIGAKU röntgen diffraktométer

Másrészt pásztázó elektronmikroszkóppal fogják vizsgálni az oxidfelületet, melyhez a minták különleges előkészítést igényelnek (5. ábra). Nanokeménység mérésekkel fogják az adott szemcsén belüli lokális keménységet mérni (6. ábra). Továbbá diszlokáció modellezési számításokat is végeznek a projektben.

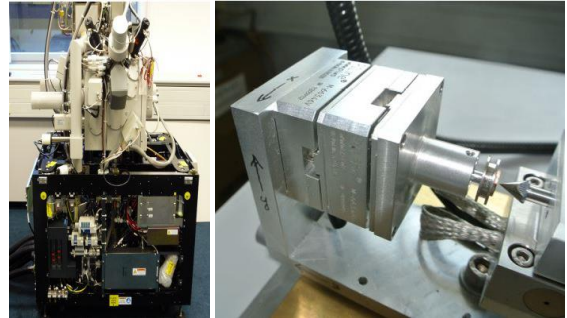


5. ábra: FEI Quanta 3D típusú pásztázó elektronmikroszkóp

A TÜV számos roncsolásos és roncsolásmentes anyagvizsgálatot fog elvégezni. A munka során különböző csőminták örvényáramos, gyűrűroppantásos és gyűrűtágító vizsgálatát hajtják végre. Emellett sor kerül

axiális csőminták szakítóvizsgálatára, valamint különböző módon előkészített mintadarabok metallográfiai elemzésére is.

A NUBIKI súlyos baleseti folyamatokat fog numerikusan modellezni a CODEX kísérletek előszámításához és kiértékeléséhez súlyos baleseti kóddal. A kísérletek eredményeit felhasználják a kód validálásához és amennyiben szükséges, módosítják az alkalmazott számítógépes program burkolatviselkedést számító modelljét.



6. ábra: Nanokeménység-mérő berendezések

## Összefoglalás

A CAK projektben elvégzett kutatások sikeres végrehajtásának eredményeképpen olyan új ismeretekkel fogunk rendelkezni, amelyekkel az eddigiéknél pontosabban írhatóak le a fűtőelemekben végbemenő folyamatok és így megbízhatóbban tervezhetőek a fűtőelemekkel végzett műveletek. A projekt további eredménye lesz az az átfogó – nemzetközi szinten is egyedülálló – kísérleti adatbázis, amely a cirkóniumburkolattal végzett mérések eredményeit tartalmazza rendszerezett formában.

## Köszönetnyilvánítás

A munkát a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal támogatta az NVKP\_16-1-2016-0014 számú projekt keretében.

## Irodalomjegyzék

- [1] I. Vidovszky et al.: *Experimental Investigations of the Physical Properties of Uranium-Water Lattices*, Akadémia Kiadó, Budapest (2000).
- [2] L. Maróti, *Chemical Interaction between VVER Core Components under Accidental Conditions*, Nucl. Eng. and Design, 172, 1997, pp. 73-81
- [3] Z. Hózer, Cs. Győri, L. Matus, M. Horváth: *Ductile-to-brittle transition of oxidized Zircaloy-4 and E110 claddings*, J.Nucl.Mater., 373 (2008) 415-423.
- [4] Z. Hózer, Cs. Győri, M. Horváth, I. Nagy, L. Maróti, L. Matus, P. Windberg, J. Frecka, "Ballooning Experiments with VVER Cladding", Nucl. Technology, 152, 2005, pp. 273-285.
- [5] E. Perez-Feró, Cs. Győri, L. Matus, L. Vasáros, Z. Hózer, P. Windberg, L. Maróti, M. Horváth, I. Nagy, A. Pintér-Csordás, T. Novotny, "Experimental database of E110 claddings exposed to accident conditions", Journal of Nuclear Materials, 397, 2010, pp. 48-54.
- [6] Z. Hózer, L. Maróti, P. Windberg, L. Matus, I. Nagy, Gy. Gyenes, M. Horváth, A. Pintér, M. Balaskó, A. Czitrovsky, P. Jani, A. Nagy, O. Prokopiev, B. Tóth, "Behavior of VVER fuel rods tested under severe accident conditions in the CODEX facility", Nuclear Technology, 154, 2006, pp. 302-317.
- [7] Z. Hózer, P. Windberg, I. Nagy, L. Maróti, L. Matus, M. Horváth, A. Pintér, M. Balaskó, A. Czitrovsky, P. Jani: *Interaction of failed fuel rods under air ingress conditions*, Nucl. Technol., 141 (2003) 244-256.
- [8] 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*, J.Nucl.Mater., 418 (2011) 1-7.
- [9] Perezné Feró Erzsébet, Horváth Lászlóné, Hózer Zoltán, Kracz Gergely, Kunstár Mihály, Nagy Imre, Novotny Tamás, Pintérné Csordás Anna, Vimi András, Windberg Péter: *E110G jelű üzemenyag burkolat viselkedése LOCA körülmények között*, Nukleon 2013. március VI. évf. (2013) 129
- [10] Z. Hózer, E. Perez-Feró, T. Novotny, I. Nagy, M. Horváth, A. Pintér-Csordás, A. Vimi, M. Kunstár, T. Kemény: *Experimental Comparison of the Behavior of E110 and E110G Claddings at High Temperature*, Zirconium in the Nuclear Industry, 17th International Symposium, STP 1543, Robert Comstock and Pierre Barberis, Eds., ASTM International, West Conshohocken, PA 2015.3 (2015) 932-951.
- [11] M. Király, K. Kulacsy, Z. Hózer, E. Perez-Feró, T. Novotny, "High-temperature steam oxidation kinetics of the E110G cladding alloy", Journal of Nuclear Materials, 475, 2016, pp. 27-36.