

E110G jelű üzemanyag burkolat viselkedése LOCA körülmények között

Perezné Feró Erzsébet, Horváth Lászlóné, Hózer Zoltán, Kracz Gergely, Kunstár Mihály, Nagy Imre, Novotny Tamás, Pintéerné Csordás Anna, Vimi András, Windberg Péter

MTA Energiatudományi Kutatóközpont

1525 Budapest 114, Pf. 49, tel.: 392 2222

A VVER típusú reaktorokban jelenleg E110 jelű cirkónium ötvözetet használnak fűtőelem-burkolatként. Az elektrolitikus eljárással gyártott E110 burkolat helyett azonban hamarosan más gyártási technológiával, fémszivacsból készült E110G típusú fűtőelem-burkolatok kerülnek felhasználásra. Az új burkolat összetétele ugyan nem különbözik az eddigtől, de a burkolatok baleseti körülmények közötti viselkedését számos egyéb tényező (pl. felület, gyártástechnológia) befolyásolja. Elvégeztük a fémszivacsból előállított E110G ötvözet széleskörű vizsgálatát és összehasonlítottuk a két ötvözet viselkedését magas hőmérsékleten, üzemzavarokra jellemző körülmények között. Cikkünkben áttekintést adunk az elvégzett vizsgálatokról és a kapott eredményekről.

Bevezetés

A Paksi Atomerőmű üzemanyagát szállító orosz gyártó a fűtőelem-burkolatok gyártásában áttér a korábbi elektrolitikus eljárásról a fémszivacsos technológiára. Az így készült burkolat kémiai összetétele nem különbözik az eddigtől és a szállító szerint üzemi tulajdonságaiban sincs jelentős eltérés a két ötvözet között. Előzetes orosz mérések azonban azt mutatták, hogy üzemzavari (LOCA) körülmények között az új, E110G jelű burkolat kevésbé ridegedik el, mint a jelenleg használt ötvözet [1], [2], [3].

A jelenleg használt E110 burkolat kb. 60-40% arányban jodidos-, ill. elektrolitikus eljárással gyártott fémből készül. A jodidos módszer lényege, hogy a gáz halmazállapotú cirkónium-tetra-jodidot vékony, izzó W szálra kondenzáltatják, ahol termikusan bomlik és a Zr fém a volfrámra rakódik ("van Arkel-de Boer" eljárás). Az elektrolitikus eljárás során kálium-hexafluoro-cirkonátot ($K_2[ZrF_6]$) kevernek össze olvadt sókkal (pl. KCl, NaCl) és az olvadékból válik ki a cirkónium az elektród felületén. Az új E110G burkolat gyártásakor a nyugaton használatos, Kroll eljárással készült szivacsos szerkezetű fémet keverik a jodidos eljárásban kapottal (kb. 70-30%-ban). A Kroll eljárás lényege, hogy cirkónium-tetra-kloridot magnéziummal redukálnak, majd a magnéziumot vákuumos eljárással eltávolítják.

Az új E110G burkolatot szisztematikus vizsgálatoknak vetették alá, amelyek magas hőmérsékletű oxidációs tesztek, a burkolat hidrogénfelvételének vizsgálatát, mechanikai és felfűvódásos tesztek foglaltak magukba.

E110G és E110 minták összetétele

A vizsgálatokat új és régi gyártási technológiával előállított orosz fűtőelem burkolatból származó (D=9,1 mm) mintákkal végeztük. Az új ötvözet kémiai összetétele ugyanaz maradt,

de bizonyos nyomelem összetevők koncentrációinak megengedett értéke megváltozott. Szikraionforrásos tömegspektrométerrel (MS-702R) meghatároztuk mindkét ötvözet kémiai összetételét. Az új ötvözet vas tartalma magasabb, hafnium tartalma viszont alacsonyabb volt a régi ötvözetéhez képest. A burkolatok tömegspektrometriás vizsgálatának eredményeit az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat E110 és E110G burkolatok tömegspektrometriás vizsgálatának eredményei

Elem (ppm)	E110	E110G
Mg	0,5	1,5
Al	0,5	10
Si	1	35
Cr	10	30
Mn	0,1	5
Fe	45	500
Ni	15	15
Cu	0,5	5
Hf	100	10
Nb (%)	1	1
Zr (%)	99	99

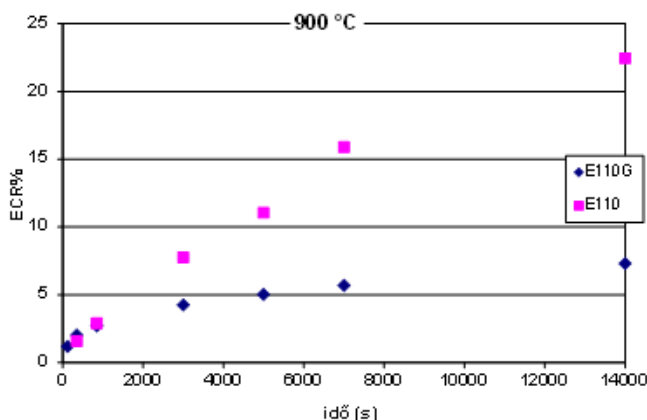
Magas hőmérsékletű oxidációs tesztek

Oxidáció vizsgálatokban

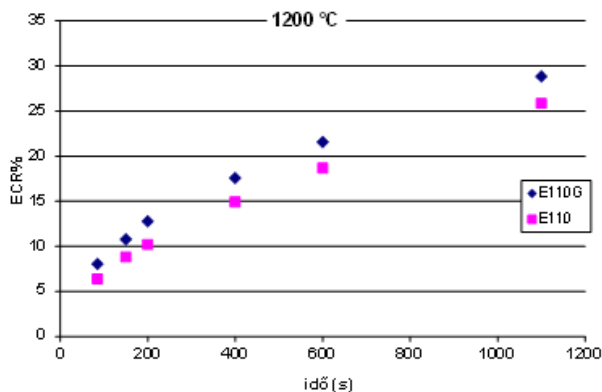
A tesztek végrehajtása vízgőz : argon (88 : 12 V/V%) atmoszférában, 600 – 1200 °C hőmérséklet tartományban,

izoterm körülmények között történt. Minden egyes hőmérsékleten több mérést végeztünk, különböző oxidációs időket alkalmazva. Azért, hogy teljesen azonos körülmények között összehasonlíthassuk a régi és a fémszivacsból előállított fűtőelem burkolatok LOCA körülmények közötti viselkedését, minden mérés alkalmával 2 db (1 db E110G és 1 db E110) mintát juttattunk egyszerre a magas hőmérsékletű kemencébe.

Az eredmények azt mutatták, hogy 600 °C és 800 °C között, ill. 1100 °C és 1200 °C-on az E110G minta oxidációja valamivel gyorsabb, mint az E110 mintáé, de a különbség nem számottevő. Ezzel szemben 900 °C-on és 1000 °C-on az E110 ötvözet intenzívebb oxidációját tapasztaltuk. Az 1. és 2. ábra a vízgőzben 900 °C-on és 1200 °C-on oxidált E110, ill. E110G minták oxidációját mutatja az idő függvényében. A cirkónium mintadarabok oxidációjának mértékét az ECR (Equivalent Cladding Reacted) mennyiséggel jellemeztük, ami megadja, hogy a fém eredeti tömegének hány százaléka oxidálódott.

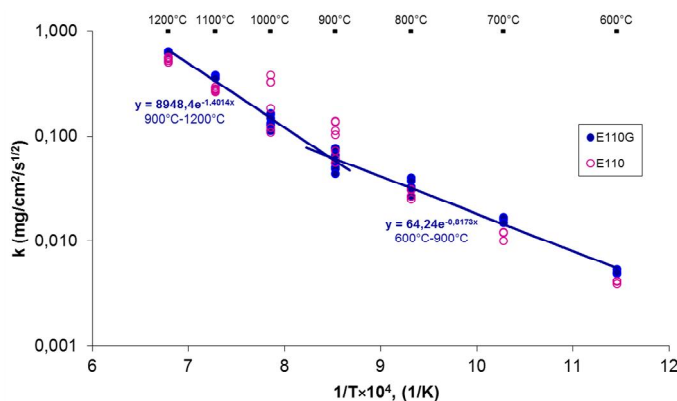


1. ábra: E110 és E110G burkolat oxidációja 900 °C-on, vízgőzben



2. ábra: E110 és E110G burkolat oxidációja 1200 °C-on, vízgőzben

A reakciósebességi állandókat ábrázolva a reciprokhőmérséklet függvényében látható (3. ábra), hogy az E110 burkolat sebességi állandói 900 és 1000 °C-on kiugróan magas értékeket vesznek fel, ami az oxidációs folyamat gyorsulására utal és az oxidréteg felhasadásával járó ún. breakaway oxidációval magyarázható [4]. Az új E110G burkolat sebességi állandói azonban 800 °C - 1000 °C tartományban a vártnál alacsonyabbak. Az oxidált E110 és E110G mintákról készített fényképen (4. ábra) is jól látható, hogy a teljesen azonos körülmények között oxidált burkolatok különbözően viselkedtek. Az új E110G minta oxidarétege kompakt maradt, ezzel szemben az E110 minta oxidarétege felhasadt, lepattozott.



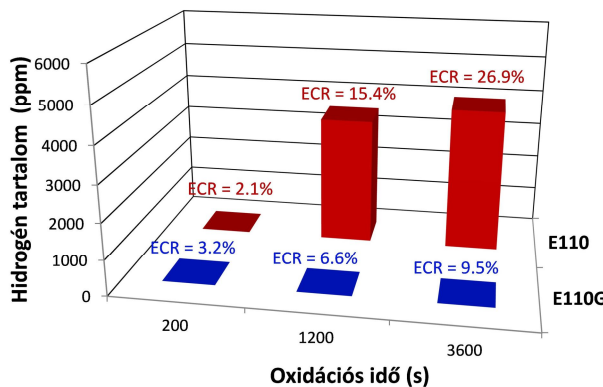
3. ábra: A reakciósebességi állandók hőmérsékletfüggése az E110 és E110G ötvözet vízgőzös oxidációjánál



4. ábra: A 900°C hőmérsékleten, 5000 s ideig oxidált E110G (bal oldal) és E110 (jobb oldal) minták fényképe

Hidrogénfelvétel oxidáció során

Az oxidált burkolatminták abszorbeált hidrogéntartalmát magas hőmérsékletű deszorpció (forró extrakció) módszerrel mértük. A régi technológiával előállított E110 esetén, a breakaway jelenség bekövetkezése miatt a hidrogén elnyelődés felgyorsult, ezáltal ebben az ötvözetben a hidrogén koncentrációja 1000 °C-on történő oxidáció után meghaladta a 3000 ppm-et. Az E110G mintán létrejött összefüggő oxid réteg azonban jelentősen gátolta a hidrogén abszorpcióját (5. ábra).



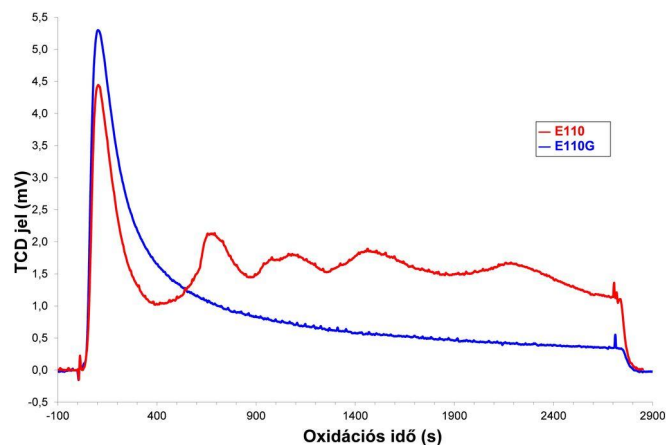
5. ábra: 1000 °C hőmérsékleten oxidált E110 és E110G burkolatok hidrogéntartalma

Oxidáció hidrogén vízgőzben

Az E110G és E110 burkolat 65 V/V% hidrogéntartalmú, áramló vízgőz atmoszférában végzett oxidációját a tiszta vízgőzös oxidációhoz képest szűkebb (900 - 1100 °C) hőmérséklet tartományban végeztük el. A vizsgált tartományban a hidrogén atmoszféra csekély hatással volt az E110G burkolat oxidációjára. Korábbi vizsgálataink során a hidrogén atmoszféra kismértékű lassító hatását tapasztaltuk az elektrolitikus eljárással gyártott E110 burkolat oxidációjára [5], bár 1100 °C-on a hidrogén lassító hatása a korábbi méréseinknél sem volt kimutatható mértékű.

Breakaway oxidáció

800 °C és 1200 °C közötti hőmérséklet tartományban (100 °C-onként) vizsgáltuk a breakaway oxidáció bekövetkezését, a cirkónium és a vízgőz magas hőmérsékletű reakciója során felszabaduló hidrogén on-line módon történő követésével. Az oxidáció elején képződő cirkónium-dioxid egybefüggő és védő [6]. Az oxidiréteg repedéseinek kialakulásakor a gőz a repedésen keresztül gyorsabban eljut a friss fémfelülethez, ezáltal gyorsul az oxidáció, a hidrogénképződés intenzívebbé válik és nő a burkolat által abszorbeált hidrogén mennyisége is. Az eltávozó hidrogén koncentrációjának változásából megállapítható, hogy mikor következett be az oxidiréteg felhasadása [7]. Az oxidáció során kilépő gáz hidrogéntartalmának időbeli változása (6. ábra) jól mutatja, hogy az új E110G burkolatnál a kezdeti intenzív hidrogénfejlődés után a kilépő hidrogén mennyisége fokozatosan csökken és az oxidiréteg felhasadására utaló másodlagos maximumok nem jelentkeztek. Ezzel szemben az E110 burkolat oxidirétege egymás után többször is felhasadt.



6. ábra: E110 és E110G ötvözet 1000 °C-on történő oxidációja során felszabaduló hidrogén

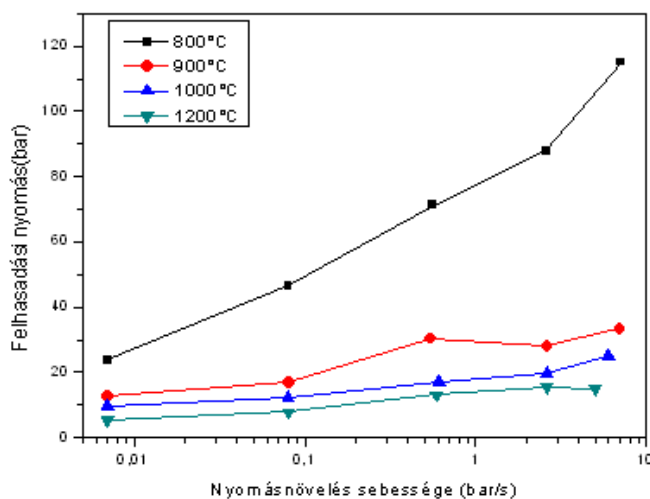
Burkolat felfúvódásos tesztek

Az E110G burkolat felfúvódásos vizsgálatait izoterm körülmények között, 700 °C - 1200 °C hőmérséklet tartományban, argon atmoszférában végeztük [8]. A méréseket öt különböző nyomásnövekedési sebességgel (0,007 - 6 bar/s) hajtottuk végre. A különböző hőmérsékleten végzett mérések végén a felfúvódott burkolatok állapota jelentősen eltért egymástól. 700 °C-on jelentős deformáció előzte meg a sérülést. 900 °C-on jóval kisebb méretű felfúvódás keletkezett. Az 1200 °C-os hőkezelés hatására pedig a mintában anyagszerkezeti átalakulások léptek fel, ami a felület minőségét is szemmel láthatóan megváltoztatta (7. ábra).

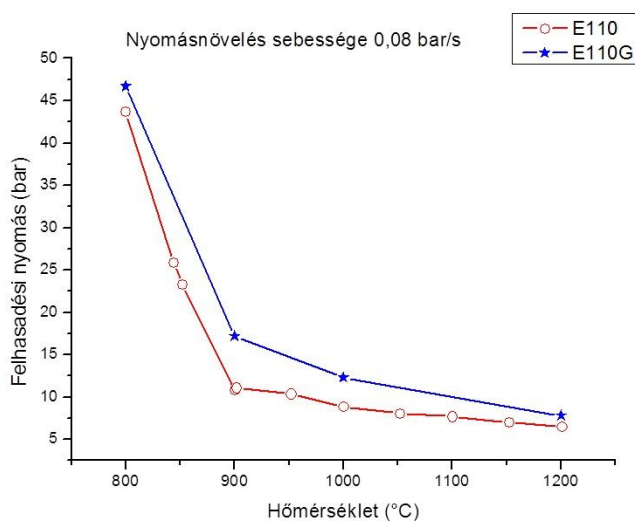


7. ábra: A 700 °C-on (bal oldali), 900 °C-on (középső) és 1200 °C-on (jobb oldali) felfúvódott mintákról készített felvételek

Meghatároztuk a felhasadási nyomást a hőmérséklet és a nyomásnövelés sebességének függvényében. A mérések jól mutatták, hogy a burkolat felhasadása magas hőmérsékleten alacsonyabb nyomásnál következik be, mint alacsony hőmérsékleten. A nyomásnövelés sebességének emelése magasabb felhasadási nyomásokhoz vezetett (8. ábra). Korábbi mérésekkel összehasonlítva azt tapasztaltuk, hogy az ugyanilyen körülmények között vizsgált E110 burkolathoz képest az E110G valamivel magasabb nyomáson hasadt fel (9. ábra).



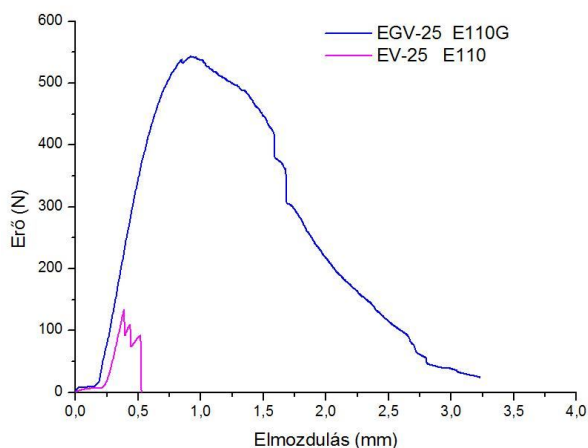
8. ábra: Felhasadási nyomás a különböző nyomásnövelési sebességekkel végzett mérésekben



9. ábra: E110G és E110 burkolattal végzett felfúvódásos kísérletek eredményeinek összehasonlítása 0,08 bar/s nyomásnövelési sebességnél

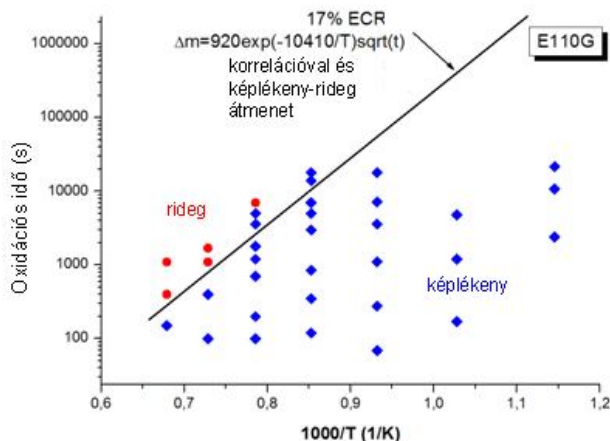
Mechanikai vizsgálatok

A képlékeny-rideg átmenet értékelése céljából az oxidált E110 és E110G mintákkal radiális gyűrűtörő vizsgálatokat végeztünk INSTRON szakítógéppel. A tesztek elsősorban szobahőmérsékleten hajtottuk végre. A mérések során rögzítettük az erő-elmozdulás görbéket. Jelentős különbséget tapasztaltunk a két ötvözet mechanikai viselkedésében [9]. A tiszta vízgőzben 1000 °C-on egy óráig oxidált E110G burkolat még jelentős képlékenységgel rendelkezett és 500 N-nál nagyobb terhelést is kibírt (10. ábra). A vele együtt oxidált E110 minta azonban már kb. 100 N erőnél eltört. A hidrogéndús vízgőzben azonos körülmények között oxidált E110 és E110G minták teherbíró képessége is nagymértékben különbözött.

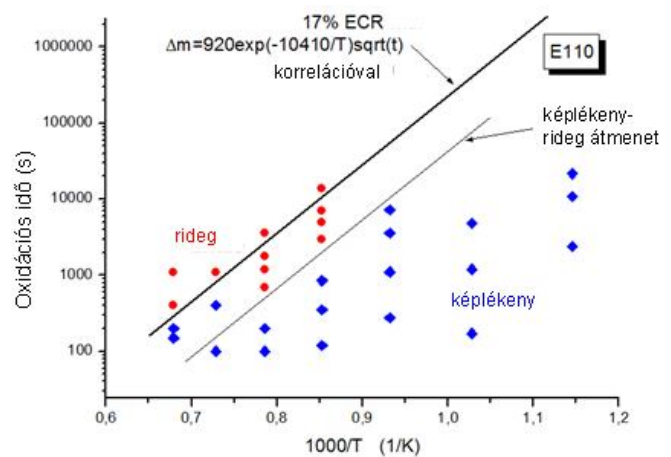


10. ábra: Vízgőzben, 1000 °C-on, 3600 s-ig oxidált E110 és E110G minták erő-elmozdulás görbéi szobahőmérsékleten végzett gyűrűtörés során

Az erő-elmozdulás görbék alakja, illetve a belőlük származtatott paraméterek (pl. fajlagos sérülési energia) alapján a mintákat ridegnek vagy képlékenynek minősítettük. Az E110G ötvözetrel tiszta vízgőzben végzett oxidáció után a mechanikai vizsgálatok szerint csak néhány minta bizonyult ridegnek, az összes többi képlékeny tulajdonságokkal is rendelkezett a vizsgált mérési tartományban. Az új burkolatnál a képlékeny-rideg átmenet a 17% oxidációs kritériumnál lép fel (11. ábra). Az E110 minták közül sokkal több bizonyult ridegnek, így a képlékeny-rideg átmenet is korábban jelentkezik (12. ábra).



11. ábra: Az E110G burkolat képlékeny-rideg átmenete



12. ábra: Az E110 burkolat képlékeny-rideg átmenete

Összefoglalás

Az E110G jelű, fémszivacsból előállított üzemanyag burkolat viselkedését vizsgáltuk baleseti körülmények között és összehasonlítottuk a Paksi Atomerőműben jelenleg használt E110 burkolat viselkedésével. Magas hőmérsékletű oxidációs tesztek, mechanikai és felfúvódásos vizsgálatokat végeztünk. Az oxidációs tesztek alapján megállapítottuk, hogy az új burkolat nem hajlamos az oxidréteg felhasadásával járó ún. breakaway oxidációra, ami összhangban van az orosz mérési eredményekkel. Az E110G burkolat vízgőzös és hidrogéndús vízgőzös oxidációjának mértéke alapvetően nem mutatott eltérést az E110 burkolathoz képest, eltekintve azoktól a hőmérsékletektől, ahol az E110 ötvözet oxidrétege felhasad. A felfúvódásos mérések eredményei jól mutatták, hogy a burkolat felhasadása magas hőmérsékleten alacsonyabb nyomásnál következik be, mint alacsony hőmérsékleten. A nyomásnövelés sebességének emelése magasabb felhasadási nyomásokhoz vezetett. Ugyanolyan körülmények között az új E110G ötvözet valamivel magasabb nyomáson hasad fel, mint a régi. A mechanikai vizsgálatok eredményei egyértelműen jelezték, hogy az új E110G burkolat elridegedése vízgőzös oxidáció során jelentősen elmarad az E110 ötvözet gyors elridegedésétől. Ugyanazon a hőmérsékleten az E110G ötvözetet négyszer hosszabb ideig lehet oxidálni a képlékeny-rideg átmenet eléréséhez, mint az E110 ötvözetet.

Megállapítottuk, hogy oxidálatlan minták esetén (pl. felfúvódásos kísérletek) az új és régi burkolat hasonlóan viselkedett. Az oxidált E110G ötvözet pedig sokkal jobb viselkedést mutatott (pl. breakaway oxidáció, hidrogén felvétel, teherbíró képesség) a jelenlegi E110 ötvözethez képest.

Irodalomjegyzék

- [1] A.V. Salátov, P.V. Fedotov, O.A. Nechaeva, A.A. Goncharov, A.V. Kumachev: *Evaluation of E110 alloy claddings behaviour under LOCA conditions in a view of fuel safety criteria, International scientific and technical meeting «Computational and experimental studies of LWR fuel element behavior under beyond design basis accidents and reflood conditions» IBRAE RAN, Moscow, July 27-28, 2009*
- [2] A.V.Goryachev, Ju.Ju.Kosvintsev A.Ju.Leshchenko: *High-temperature Oxidation Kinetics of E110 alloy Irradiated claddings, International scientific and technical meeting «Computational and experimental studies of LWR fuel element behavior under beyond design basis accidents and reflood conditions» IBRAE RAN, Moscow, July 27-28, 2009*
- [3] L. Yegorova, K. Lioutov, N. Jouravkova, A. Konobeev, V. Smirnov, V. Chesanov, A. Goryachev: *Experimental Study of Embrittlement of Zr-1%Nb VVER Cladding under LOCA-Relevant Conditions, NUREG/IA-0211, IRSN 2005-194, NSI RRC KI 3188 March 2005*
- [4] Perezné Feró Erzsébet, Novotny Tamás: *Az E110G jelű burkolat magas hőmérsékletű vízgőzös oxidációja, Kutatási jelentés, AEKI-FL-2010-744-01/02*
- [5] Perezné Feró Erzsébet, Novotny Tamás: *E110 burkolat oxidációja hidrogéndús gőz atmoszférában, Kutatási jelentés, AEKI-FRL-2006-258-01/01, (OAH/NBI-ABA-13/06)*
- [6] M. Billone, Y. Yan, T. Burtseva, R. Daum, H Scott: *Cladding Embrittlement during Postulated Loss-of-Coolant Accidents, NUREG/CR-6967, ANL-07/04, 2008*
- [7] Perezné Feró E., Novotny T., Pintérné Csordás A, Vér N.: *Oxidréteg felhasadása cirkónium felületen, Kutatási jelentés, AEKI-FL-2008-261-01/01, (OAH/NBI-ABA-10/08)*
- [8] Nagy Imre, Vimi András, Windberg Péter, Hózer Zoltán, Kracz Gergely, Kunstár Mihály, Perezné Feró Erzsébet, Novotny Tamás: *Az E110G burkolat felfűtődése és felhasadása magas hőmérsékleten, Kutatási jelentés, AEKI-FL-2011-744-01/01*
- [9] Horváth Lászlóné, Hózer Zoltán, Kracz Gergely, Novotny Tamás, Perezné Feró Erzsébet: *Az oxidált E110G burkolat mechanikai vizsgálata, Kutatási jelentés, AEKI-FL-2011-744-01/02*