

**ATOMERŐMŰVI FŰTŐELEMÉK BURKOLATÁNAK
JELLEMZŐ TULAJDONSÁGAI NORMÁL ÜZEMI ÉS
ÜZEMZAVARI KÖRÜLMÉNYEK KÖZÖTT**

PHD TÉZISFÜZET

KIRÁLY MÁRTON

TÉMAVEZETŐ:

DR. HÓZER ZOLTÁN

ENERGIATUDOMÁNYI KUTATÓKÖZPONT

BUDAPEST

2020

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	4
2. A kutatási téma áttekintése.....	5
3. A kutatás előzményei	7
4. Célkitűzések	8
5. A kutatási program.....	10
6. Új tudományos eredmények.....	12
7. A tézispontokhoz kapcsolódó tudományos közlemények.....	14
8. Egyéb tudományos közlemények.....	15

1. BEVEZETÉS

Az atomerőművi reaktorok többségének aktív zónájában a dúsított urán-dioxid üzemanyag tabletták cirkónium ötvözetből készült csövekben kapnak helyet, melyet magas hőmérsékletű és nagy nyomású hűtővíz vesz körbe. A fűtőelemek terhelését tovább fokozza, hogy számos atomerőműben, többek között a Paksi Atomerőműben is, megnövelték a reaktorok teljesítményét, meghosszabbították az üzemanyag kampányokat és a kiegészítésével az üzemanyagból fajlagosan egyre több energiát nyernek ki.

Az orosz gyártású, VVER típusú nyomottvízes atomerőművekben jelenleg használatos, és az elmúlt évtizedek kutatásai alapján viszonylag jól ismert E110 jelű cirkónium-nióbium burkolat ötvözet helyett az orosz fűtőelem gyártó az elmúlt évek során kifejlesztett egy új változatot, amelyet már több erőműben is használnak, és amely várhatóan hazánkban is bevezetésre kerül.

Az üzemviteli változások és az újabb üzemanyag típusok bevezetésekor bizonyítani kell, hogy a fűtőelemek képesek elviselni a várható terheléseket mind normál üzemi, mind üzemzavari körülmények között. Az új, harmadik generációs erőművek tervezése és engedélyeztetése során szintén bizonyítani kell a fűtőelemek követelményeknek való megfelelését. A biztonsági elemzések egyik kulcskérdése, hogy a fűtőelem cirkónium burkolata – mint az egyik fontos mérnöki gát – megőrzi-e épségét, hiszen a burkolat sérülése, integritásának elvesztése ezáltal radioaktív izotópok kikerüléséhez vezethet. Az új burkolatanyagok bevezetése szükségessé teszi a korábbi burkolatokra kidolgozott kritériumok teljesülésének igazolását az új burkolatanyagokra is, valamint a burkolatban lejátszódó folyamatok leírására használt numerikus modellek ellenőrzését és szükség esetén azok módosítását is. A számításokhoz használt számítógépes kódok modelljeinek fejlesztéséhez és validálásához olyan mérési adatokra van szükség, amelyek reprezentatívnak tekinthetők a fűtőelemek különböző állapotaira, és amelyek információt adnak azoknak a folyamatoknak a jelentőségéről, amelyek a fűtőelemben végbe mennek.

A fűtőelem szállítótól származó információkon túl mind engedélyezési, mind üzemeltetési szempontból nagyon hasznos, ha saját mérésekkel, modellezési tapasztalattal is rendelkeznek a szakemberek abban az országban, ahol az üzemanyagot felhasználják. Magyarországon az MTA EK, illetve jogelődje az AEKI több mint húsz éve foglalkozik a cirkónium burkolatok kísérleti vizsgálatával, valamint a normál üzemi és a lehetséges üzemzavari folyamatok modellezésével. PhD kutatásaim során az MTA EK Fűtőelem és Reaktoranyagok Laboratóriumának tevékenységébe kapcsolódtam be, és végeztem kísérleti, illetve modellezési munkát. A PhD dolgozatban ennek eredményeiről számolok be, nagymértékben építve a kutatásokról megjelent, aktív részvételemmel készült publikációkra.

2. A KUTATÁSI TÉMA ÁTTEKINTÉSE

A nyomottvizes atomerőművi fűtőelemek cirkónium-ötvözetből készülő burkolata normál üzemelés során korrodálódik. A cirkónium oxidációja során a reakcióban keletkező oxidok és a hidrogén egy része is beleoldódik a fémbe. Az atomerőművekben hűtőközeg-vesztéses üzemzavarok esetén a fűtőelemek magas hőmérsékletre melegedhetnek és intenzíven oxidálódhatnak. A magas hőmérsékletű hőkezelés önmagában is megváltoztatja az burkolatanyag szerkezetét, különösen ha a hőmérséklet eléri a fázisátalakulási hőmérsékletet (ötvözetből függően 850-900 °C), ami fölött a cirkónium kristályszerkezete átalakul. A fémbe oldódott oxigén és hidrogén olyan változásokat indítanak el a burkolat anyagában, melynek hatására csökken a fém képlékenysége, bizonyos koncentráció fölött pedig a burkolat a mechanikai igénybevétel hatására ridegen eltörik.

A fűtőelemek stacioner és a tranziens körülmények közötti viselkedését szimuláló számítógépes kódok segítségével végzett elemzések alapján előre jelezhető a burkolatok normál üzemi és üzemzavari viselkedése. A kódok tartalmazzák a burkolatanyagok mérhető és számítható anyagtulajdonságait, valamint a különböző körülmények (magas hőmérséklet, oxidáció különböző

összetételű atmoszférában, nagy belső nyomás) kötötti viselkedésére vonatkozó összefüggéseket korrelációkat. Az elemzések elvégzéséhez ezeket az adatokat minden anyagra meg kell adni. Az újonnan bevezetésre kerülő burkolat ötvözetek mechanikai tulajdonságait szakítóvizsgálatokkal és oxidációs kísérletekkel kell igazolni. A főbb mechanikai tulajdonságok (például szakítószilárdság, folyáshatár, kúszás), valamint a kémiai- és hőkezelésekre való érzékenység meghatározása alapvető fontosságú a biztonsági elemzések szempontjából. Fontos továbbá az üzemi és az üzemzavari körülmények között felvett hidrogén képlékenységet csökkentő hatásának számszerűsítése.

A normál üzemelés során várható körülmények között végzett, valamint a magas hőmérsékletű oxidációt szimuláló kísérletekből kapott eredmények alapján új oxidációs kinetikai modellt lehet felállítani. A cirkónium burkolat ötvözetek magas hőmérsékletű vízgőzben történő oxidációjának leírására a konzervatív Baker-Just korrelációt és a best-estimate Cathcart-Pawel oxidációs modellt alkalmazzák világszerte. Ezek a modellek azonban a nyugati atomerőművekben elterjedt, óntartalmú cirkónium ötvözetekkel (például Zircaloy-4) végzett mérésekre lettek illesztve, és az ettől jelentősen eltérő anyagok, például a hazánkban alkalmazott E110 jelű cirkónium-nióbium ötvözet oxidációjának leírására nem alkalmasak.

Az elmúlt két évtizedben a fűtőelem gyártók a piaci igényeknek eleget téve intenzív fejlesztésbe kezdtek és több új, a korábbiaknál kedvezőbb tulajdonságú burkolat ötvözetet is kifejlesztettek (például ZIRLO™, M5™), majd engedélyeztettek és bevezettek. Az orosz fűtőelem gyártó által hamarosan bevezetésre kerülő, újonnan kifejlesztett E110G jelű, az eddigtől eltérő gyártástechnológiával előállított cirkónium-nióbium fűtőelem burkolat ötvözet mechanikai és oxidációs tulajdonságaira vonatkozó, a szakirodalomban hozzáférhető mérések száma igen csekély. A biztonsági elemzések megalapozásához, a burkolat ötvözet különböző körülmények közötti viselkedésének leírásához nagy mennyiségű mért adatra van szükség. Ennek érdekében indultak el az MTA EK-ban és szerte a világon az új burkolat ötvözetrel végzett mérésorozatok.

3. A KUTATÁS ELŐZMÉNYEI

Az új fejlesztésű, E110G jelű orosz burkolatanyag magas hőmérsékletű oxidációs tulajdonságai az újabb mérések tükrében oly mértékben eltértek az E110 és a Zircaloy-ötvözetek tulajdonságaitól, hogy szükségessé vált a kódok további bővítése új best-estimate és konzervatív oxidációs korrelációkkal. 2010 és 2012 között több magas hőmérsékletű oxidációs tesztet hajtottak végre az AEKI/MTA EK keretein belül E110 és E110G burkolatokkal egyaránt, 600 °C és 1200 °C közötti hőmérsékleteken, argont és vízgőzt tartalmazó atmoszférában oxidálva gyűrű geometriájú anyagmintákat.

Az oxidált gyűrűkkel végzett mechanikai vizsgálatok eredményei alapján az E110G burkolat elridegedése vízgőzös oxidáció során jelentősen elmaradt az E110 ötvözet gyors elridegedésétől. A szobahőmérsékleten végrehajtott gyűrűroppantásos tesztek szerint ugyanazon a hőmérsékleten az E110G ötvözetet ötször hosszabb ideig lehetett oxidálni a képlékeny-rideg átmenet eléréséhez, mint az E110 ötvözetet.

Az eredmények azt mutatták, hogy 800 °C-on, illetve 1100 °C fölött az E110G oxidációja valamivel gyorsabb, mint az E110 esetén, de a különbség nem számottevő, ellenben 900 °C-on és 1000 °C-on az E110 ötvözet oxidációja sokkal intenzívebb. Az E110G ötvözet esetén nem gyorsul fel az oxidáció, nincs az oxidréteg leválására utaló jel a vizsgált hőmérséklet-tartományon.

A burkolat csövek kerületi (tangenciális) szakítószilárdságának mérésére az AEKI-ben 1998 óta végeztek vizsgálatokat. Ehhez kezdetben két szakítási régióval rendelkező, kigyengített gyűrű mintadarabokat, majd később 2 mm széles teljes gyűrűket használtak. A csövek képlékenységének vizsgálatára gyűrűroppantást és négyponos hajlítást alkalmaztak.

A normál üzemi korróziót és az üzemzavari viselkedést szimuláló kémiai kezelések szilárdságot módosító hatását régóta vizsgálták, azonban a kezelések (pl. oxidáció, hidrogénezés) hőmérsékletének hatását eddig nem elemezték. Csak néhány mérési eredményből lehetett következtetni a hőkezelés hatásaira.

4. CÉLKITŰZÉSEK

Az értekezésemben bemutatott PhD kutatási tevékenység tervezésekor megvizsgáltam az új burkolatanyag mechanikai és kémiai tulajdonságait, és összehasonlítottam a jelenleg használt burkolattal. Az ezzel kapcsolatos kutatások célja elsősorban a Paksi Atomerőmű támogatása volt, hogy részletes adatok álljanak rendelkezésre az atomerőműben használt cirkónium ötvözetek viselkedéséről különböző körülmények között. A dolgozat témáját érintő kutatások indítását az alábbi szempontok indokolták:

- I. A jodidos és elektrolitikus eljárással gyártott cirkóniumból készülő E110 és a Kroll-eljárással előállított cirkóniumból készülő, hasonló összetételű E110G fűtőelem burkolat ötvözetekkel végzett hazai és külföldi mérések jelentős eltéréseket mutattak a két anyag magas hőmérsékletű, vízgőzben történő oxidációjában. A számítógépes modellekben (pl. a FRAPTRAN kódban) az eddig használt, az E110 ötvözetre kidolgozott oxidációs kinetikai korrelációk nem voltak megfelelőek az E110G ötvözetre. Ezért a meglévő adatok, új kiegészítő mérések alapján célszerű volt új korrelációkat létrehozni az E110G vízgőzben történő oxidációjának leírására.
- II. A burkolat szakítószilárdsága a biztonsági elemzések egyik nagyon fontos bemenő paramétere. A húzott csövek – mint például a fűtőelemek burkolata – anyagszerkezeti tulajdonságai jelentős anizotrópiával rendelkeznek. Ezért az axiális és tangenciális szakítószilárdság külön-külön történő mérésének metodikáját ki kellett dolgozni: meghatározni az optimális mintageometriát és a mérési körülményeket. A mintáknak a burkolatokból történő előkészítése érdekében a különféle megmunkálási technológiák hatásait is fontos tanulmányozni.

-
- III. Az alapállapotú burkolat szakítószilárdságát kezeletlen mintadarabokkal végzett axiális és tangenciális szakítóvizsgálatokat lehet meghatározni. Szobahőmérsékletű mérések mellett szükséges magas hőmérsékletű vizsgálatokat is végezni, hogy a kísérletek lefedjék a reaktorban lévő normál üzemi paramétereket.
- IV. Korábban is ismert volt, hogy normál üzem során a cirkónium felvehet valamennyi hidrogént a korróziós folyamatok és a radiolízis következtében, de nem álltak rendelkezésre részletes adatok arról, hogy ez konkrétan miként változtatja meg az E110 és E110G ötvözetek szakítószilárdságát. Ezért szükség volt olyan mérésekre, amelyekből származtatható – az erőművi állapotokhoz közeli – kismértékben hidrogénezett ötvözetek szakítószilárdsága a hidrogéntartalom és a hőmérséklet függvényében.
- V. Üzemzavari folyamatokban a cirkónium burkolatban fontos szerkezeti változások történhetnek, ha a hőmérséklet eléri a fázisátmenet tartományát. Inert gázban végzett hőkezelések és szakítóvizsgálatok szükségesek ahhoz, hogy a különböző hőmérsékleteken végbemenő változások hatását értékelni lehessen az E110 és E110G ötvözetekre a hőkezelési idő függvényében.
- VI. Tervezési üzemzavarok során a cirkónium burkolat kismértékben oxidálódhat, ami megváltoztathatja az ötvözet teherbíró képességét. Ennek fontos következményei lehetnek egy üzemzavart követően, például a fűtőelemekkel mozgatása során. Az oxidált állapotra jellemző szakítószilárdság meghatározásához kismértékben előoxidált mintákkal végzett mechanikai vizsgálatok eredményeit kell értékelni.

5. A KUTATÁSI PROGRAM

Az MTA Energiatudományi Kutatóközpontjának Fűtőelem és Reaktoranyagok Laboratóriumában dolgozva olyan kísérleti programokat, modellfejlesztéseket és kiértékeléseket terveztem, amelyek jól illeszkedtek a kutatóintézet projektjeiben megfogalmazott feladatokhoz. A kutatásokat a MVM Paksi Atomerőmű ZRt.-vel megkötött kutatás-fejlesztési szerződések, valamint a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal által támogatott Cirkónium Anyagtudományi Kutatások projekt keretében hajtottam végre.

A két, összetételében jelentősen nem különböző ötvözet között jelentős eltéréseket mutattak a korábban magas hőmérsékleten elvégzett oxidációs kísérletek. A FRAPTRAN kód továbbfejlesztése és a meglévő modellek ellenőrzése céljából elvégeztem az új E110G burkolattal végrehajtott, magas hőmérsékletű vízgőzben végzett oxidációs kísérletek utószámításait. Az adatok alapján új oxidációs kinetika kidolgozására került sor, melyet további kísérletekkel támasztottam alá, majd az általam létrehozott oxidációs kinetika bekerült a FRAPTRAN és a TRANSURANUS fűtőelem kódokba is.

A rendelkezésre álló irodalom és saját mérési adatok alapján kidolgoztam a burkolatok szakítószilárdságában mutatkozó anizotrópia vizsgálatának metodikáját. A szakítóvizsgálatokhoz használandó mintadarabok geometriájának kidolgozása során a külföldön végzett kutatások eredményekre és a témakörben megjelent hazai és külföldi irodalomban található adatokra támaszkodtam. A vizsgálatok keretében a mintadarabok különböző gyártástechnológiájának hatásai is értékeltém. A mérések során zajló folyamatok mélyebb megértése és a tervezett kísérletek eredményessége érdekében a szakítóvizsgálatokhoz kiválasztott mérési geometriákat végelesemes módszerrel is modellezték, és a szimulációk eredményeit értékeltük.

Egy általam felírt kísérleti terv alapján összehasonlítottam a jelenleg használt E110 ötvözetből és az új technológiával előállított, E110G jelű ötvözetből készült burkolat csövek mechanikai tulajdonságait. Mechanikai vizsgálatokkal meghatároztam az alapállapotú és előkezelt burkolatok axiális és tangenciális irányban mérhető szakítószilárdságát. A mérési program tartalmazta a normál üzemi állapotokra jellemző kismértékű oxidációt és hidrogénfelvétel vizsgálatát, valamint üzemzavar esetén magas hőmérsékleten történő hőkezelés és oxidáció hatásának vizsgálatát is.

Ennek keretében a legyártott axiális és gyűrű próbatestek egy részét kollégáim kismértékű vízgőzös oxidációnak, valamint azonos körülmények között inert atmoszférában hőkezelésnek tették ki, más mintákban pedig néhány száz ppm mennyiségben hidrogént nyeltek el. A vizsgálatok keretében tengelyirányú és gyűrű szakítóvizsgálatokat hajtottunk végre a fűtőelem burkolat csövekből kimunkált kezeletlen, oxidált, hidrogénezett és hőkezelt próbatestekkel szobahőmérsékleten, emelt hőmérsékleten (150 °C) és üzemi hőmérsékleten (300 °C). A vizsgálatokat az új E110G és a régi E110 jelű ötvözetekből készített mintákkal egyaránt elvégeztük és ezek alapján meghatároztam és összehasonlítottam a tengelyirányú és kerületi szakítószilárdságukat, valamint értékeltem a kezelések szakítószilárdságra gyakorolt hatásait.

6. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. tézispont: A rendelkezésre álló adatok és az általam tervezett kísérleti tervben mért új adatok alapján megalkottam és validáltam egy best-estimate és egy reálisan konzervatív reakciókinetikai korrelációt, melyek nagy pontossággal leírják az E110G ötvözet magas hőmérsékletű vízgőzben történő oxidációját. Az új korrelációval három tartományra osztottam az oxidációt 600 °C és 1200 °C között. Ezen túl bevezettem a teljes oxidációs időtől való függést, valamint az eddig elterjedt, az oxidációs idő négyzetgyökével arányos kinetikai leírás helyett új függvényalakkal és különböző hatványú egyenletekkel közelítettem a mérési adatokat. Ezek pontosabban közelítik a mért értékeket, mint a korábbi korrelációk [P1,P4].
2. tézispont: Az atomerőművi fűtőelem burkolat csövek vizsgálatára megalapoztam az szakítószilárdság irányfüggő mérésének metodikáját. A burkolat csövek axiális és tangenciális szakítószilárdságának mérésére kísérletsorozatot terveztem, melyben több, a nemzetközi szakirodalomból átvett próbatest geometriát, valamint háromféle gyártástechnológiát vizsgáltam meg. Az általam tervezett axiális szakító próbatest egy 50 mm hosszú teljes cső, két párhuzamos kigyengített szakítási régióval, a végei pedig a befogás érdekében furattal vannak ellátva. A tangenciális szakítószilárdság méréséhez több lehetséges geometria közül a 2 mm széles teljes gyűrűk alkalmazását választottam [P2].
3. tézispont: Az E110 és az E110G cirkónium ötvözetből készült burkolat csövek mechanikai tulajdonságainak összehasonlítására, valamint a normál üzemet és üzemzavari állapotokat modellező kémiai- és hőkezelések hatásainak értékelésére elkészítettem egy mérési sorozat tervét. Mérések alapján meghatároztam a kezeletlen E110 és E110G anyagú burkolat csövek szobahőmérsékletű és magas hőmérsékletű,

axiális és tangenciális irányban mérhető szakítószilárdságát. A méréseim alapján az alapállapotú E110G minták szobahőmérsékletű axiális szakítószilárdsága 11%-kal nagyobbak adódtak, mint az E110 minták esetén, 300 °C-on viszont ez a különbség elenyészővé vált. A kerületi szakítószilárdság mindkét ötvözet esetén és mindhárom hőmérsékleten mintegy 12%-kal alacsonyabb volt, mint a tengelyirányú szakítószilárdság [P2,P3,P5,P6].

4. tézispont: Mérések segítségével megállapítottam a különböző hőmérsékletű és idejű, inert atmoszférában történő hőkezelés szakítószilárdságra gyakorolt hatását az E110 és E110G ötvözetekre. A két ötvözet mért szakítószilárdsága különböző mértékben változott a hőkezelések hatására. A 600 °C-on végzett hőkezelés mindkét ötvözet esetén csökkentette a szakítószilárdságot, a magasabb hőmérsékletű hőkezelések azonban – különösen 900 °C-on – növelték a szakítószilárdságot. A hőkezelés időtartamának nem volt jelentős hatása a szakítószilárdságra [P3,P5,P6].
5. tézispont: Mérések segítségével elválasztottam a magas hőmérsékletű vízgőzben történő, a tervezési üzemzavar során megengedett kismértékű (1-5 ECR%) oxidáció hatását az azonos körülmények között végzett hőkezelés hatásától. Míg a hőkezelés növelte, addig az oxidáció önmagában 5-10%-kal csökkentette az E110 és az E110G ötvözetek szakítószilárdságát [P3,P5,P6].
6. tézispont: Szobahőmérsékleten és 300 °C-on végzett mérések segítségével megállapítottam, hogy a normál üzemi működés során a fűtőelem gyártó által megengedett kismértékű (400 ppm) hidrogénfelvétel nem befolyásolja az E110 és az E110G burkolat ötvözetek szakítószilárdságát [P3,P5,P6].

7. A TÉZISPONTOKHOZ KAPCSOLÓDÓ TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK

[P1]: Márton Király, Katalin Kulacsy, Zoltán Hózer, Erzsébet Perez-Feró, Tamás Novotny: High-temperature steam oxidation kinetics of the E110G cladding alloy. *Journal of Nuclear Materials* 475 (2016) 27-36

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311516300800>

[P2]: Márton Király, Dániel Mihály Antók, Lászlóné Horváth, Zoltán Hózer: Evaluation of axial and tangential ultimate tensile strength of zirconium cladding tubes. *Nuclear Engineering and Technology* 50 (2018) 425-431

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1738573317307003>

[P3]: Márton Király, Zoltán Hózer, Lászlóné Horváth, Tamás Novotny, Erzsébet Perez-Feró, Nóra Vér: Impact of thermal and chemical treatment on the mechanical properties of E110 and E110G cladding tubes. *Nuclear Engineering and Technology*, Volume 51, Issue 2 (2019) 518-525

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1738573318306399>

[P4]: M. Király, K. Kulacsy, E. Perez-Feró: High-temperature steam oxidation kinetics of the new E110G cladding alloy. *Proceedings of XXI. QUENCH Workshop*, 27-29. October 2015, Karlsruhe, Germany, p. 46-49

[P5]: M. Király, Z. Hózer, D. M. Antók, M. Horváth, I. Nagy, R. Nagy, T. Novotny, E. Perez-Feró, N. Vér: Overview of the experiments performed with Russian claddings at MTA EK. Top Fuel 2016 Light Water Reactor Fuel Performance Meeting, September 11-15. 2016, Boise, ID, USA, Volume I., p. 41-49

[P6]: M. Király, Z. Hózer, D. M. Antók, M. Horváth, I. Nagy, R. Nagy, T. Novotny, E. Perez-Feró, N. Vér: Overview of the experiments performed with Russian claddings at MTA EK. 12th International conference on WWER fuel performance, modelling and experimental support, 16-23. September 2017, Nessebar, Bulgaria, p. 221-228.

8. EGYÉB TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK

R. Nagy, M. Király, T. Szepesi, A. G. Nagy, A. Almási: Optical observation of the ballooning and burst of E110 and E110G cladding tubes. Nuclear Engineering and Design, Volume 339 (2018) p. 194-201

R. Nagy, M. Király, T. Szepesi, A. G. Nagy, A. Almási: Optical measurement of the high temperature ballooning of nuclear fuel claddings. Review of Scientific Instruments, Volume 89, Issue 12 (2018) Paper 125114

R. Nagy, M. Király, D. M. Antók, L. Tatár, Z. Hózer: Dynamic finite element analysis of segmented mandrel tests of hydrogenated E110 fuel cladding tubes. Materials Today Communications, Volume 24 (2020) Paper 101005