

# STUDIUL MODIFICĂRILOR MICROSTRUCTURII ALIAJULUI Zr-2,5%Nb ÎN DECURSUL CICLURILOR TERMICE DE TIP LOCA

## STUDY ON THE MICROSTRUCTURE CHANGES OF Zr-2.5Nb DUE TO THE LOCA THERMAL TRANSIENTS

MARIA MIHALACHE<sup>\*1</sup>, TIBERIU MELEG<sup>1</sup>, MARGARIT PAVELESCU<sup>2</sup>

<sup>1</sup>RAAN-SCN Pitești, Mioveni -Argeș, România P.O Box 76, România

<sup>2</sup>Academia Oamenilor de Știință, Str. Splaiul Independenței nr 54, cod 050094, București, România

*Analiza accidentelor postulate de pierderea agentului de răcire în reactoarele CANDU 6, trebuie să ia în considerare starea de oxidare și microstructura tuburilor de presiune din aliajul Zr-2,5%Nb. În lucrare sunt utilizate tehnici de microscopie optică, electronică de baleiaj și spectrometrie de raze X pentru caracterizarea materialului oxidat și supus unor tranziție termice de tip LOCA. Probe oxidate izoterm la 700°C, cu grosimi diferite ale stratului de oxid, au fost supuse unor tranziție termice până la 1000°C cu viteze de încălzire/răcire controlate. Efectele modificărilor microstructurale din oxidul de zirconiu format, precum și al aliajului de bază, sunt corelate cu caracteristicile tranzițiilor termice.*

*Analysis of postulated loss-of-cooling accidents (LOCA) in CANDU 6 reactors has to consider oxidised state and Zr-2.5%wtNb alloy microstructure. During thermal transients, in oxidized alloy, microstructure changes in oxide layer and material base have been observed by optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectrometry (EDS). Samples isothermally oxidized at 700°C, with variable thickness oxide layers, were subjected to the various temperature transients up to 1000°C, at different controlled heating/cooling rates. The effects of oxide and alloy microstructural changes are correlated with the characteristics of thermal transients.*

**Keywords:** oxide, electronic microscopy, thermal treatment, pressure tube, CANDU

### 1. Introducere

Reactoarele presurizate cu apă grea (PHWR) au în componența lor aliaje de zirconiu deoarece, în condiții de operare au valori mici ale secțiunii eficace de absorbție de neutroni și ale fluajului la iradiere, precum și o rezistență mare la coroziune. Aliajul de fabricație al tuburilor de presiune din canalele de combustibil, Zr-2,5%Nb, a înlocuit aliajul Zircaloy-2 datorită proprietăților mecanice și fizice mai bune. Temperatura agentului de răcire variază de la 260°C (intrare) la 310°C (ieșire), iar presiunea este în domeniul 9 – 11 MPa. Procesele de fabricație ale tubului de presiune CANDU presupun tratamente termice în urma cărora se obține o microstructură hexagonal compactă (HCP) puternic anizotropă [1].

Într-o analiză de tip LOCA, cerința constă în verificarea menținerii integrității structurale a tubului de presiune, ca o a treia barieră pentru eliberarea produșilor de fisiune. În timpul LOCA, prin umflarea circumferențială a tubului de presiune la contactul cu tubul calandria se produce transferul termic între agentul de răcire primar și moderatorul aflat la temperatură scăzută. Transferul termic se înrăutățește datorită filmului de oxid format sau dacă acest film de oxid apare în timpul tranziției termice propriu-zise de tip LOCA.

O tranziție de tip LOCA, presupune viteze

### 1. Introduction

Pressurized Heavy Water Reactor (PHWR) uses zirconium base alloys due to their low neutron absorption cross-section, low irradiation creep and high corrosion resistance in operating reactor conditions. Zr-2.5%wtNb alloy, used for pressure tubes from fuel channels, has replaced Zircaloy-2 due to better physical and mechanical properties. The temperature of coolant fluid from pressure tubes inside varies from 260°C (inlet) to 310°C (outlet) and its pressure is in 9 to 11 MPa range. Manufacture processes of CANDU pressure tube suppose thermal treatments and a highly anisotropic hexagonal close packed (HCP) microstructure is obtained as fabricated [1].

In analysis LOCA, the requirement is to maintain the structural integrity of pressure tube, a third barrier for gas fission products release. During LOCA, if pressure tube contacts the calandria tube by ballooning, a heat transfer between cooling agent and moderator at low temperature occurs. The thermal transfer deteriorates if at pressure tube inside surface grown an oxide layer or if this layer is produced during LOCA thermal transient.

A LOCA thermal transient assumes increasing rates of temperature up to 40°C/s, temperatures between 610°C and 1070°C and internal pressure between 0.2 MPa and 8.5 MPa.

\* Autor corespondent/Corresponding author,  
Tel.: 0040 248213400, ext: 458, e-mail: [maria.mihalache@nuclear.ro](mailto:maria.mihalache@nuclear.ro)

de încălzire a tubului de presiune de până la 40°C/s, temperaturi între 610°C și 1070°C și presiuni interne între 0,2 MPa și 8,5 MPa

Proprietățile termice ale oxidului de zirconiu format sunt diferite de ale aliajului, efectul oxidului fiind acela de reducere a fluxului de căldură transferat spre moderator și o întârziere a eliberării căldurii.

Unul dintre factorii principali care afectează comportarea termo-mecanică a tubului de presiune, dând posibilitatea de defectare a acestuia, o reprezintă expunerea în abur la temperatură mare [2]. Modificările microstructurii oxidului de zirconiu precum stratificarea, exfolierea sau creșterea porozității, pot altera transferul de căldură prin peretele tubului de presiune față de cazul în care oxidul nu este prezent.

Tubul de presiune se poate defecta prin fragilizare cu oxigen, iar formarea unui strat de oxid și difuzia oxigenului în substratul metalic îi pot deteriora proprietățile mecanice cum ar fi rezistența mecanică și ductilitatea, conducând în final la deteriorarea acestuia.

O aprofundare a problemei constă în predicția cu acuratețe a răspunsului oxidului la tensiunile termice produse de tranzițiile termice specifice LOCA. Astfel, investigarea comportării, în tranziție termice, a straturilor de oxid crescute pe suprafața tuburilor de presiune în condiții similare cu cele ale accidentului postulat, poate să ducă la obținerea a numeroase informații.

În plus, diversele metodologii aplicate pentru securitatea centralelor nucleare și managementul lor, implică necesitatea îmbunătățirii continue a bazei de date despre materiale și a modelelor pentru prezicerea cu acuratețe a comportării componentelor canalului de combustibil în scenarii de accident.

În această lucrare s-a studiat microstructura tubului de presiune oxidat în tranziție termice, fragilizarea acestuia acoperind următoarele arii de interes: oxidarea izotermă, modificări ale microstructurii aliajului oxidat în timpul tranzițiilor termice cu diferite viteze de variație a temperaturii, determinarea compoziției chimice și măsurători de profil de oxigen în oxid și în substratul metalic.

Principalele instrumente utilizate sunt bazate pe microscopia optică și cea electronică de baleiaj (SEM) prin procesarea diferitelor semnale cum ar fi electroni secundari, electroni retroîmprăștiați, și pe spectrometria de raze X cu dispersie după energie (EDS) și prelucrarea spectrului de raze X caracteristice.

## 2. Experimentări

### 2.1 Aliajul utilizat în experimentări

Materialul utilizat în acest studiu a fost aliaj Zr-2,5%Nb provenit dintr-un tub de presiune CANDU comercial. Proba în stare de livrare, Pm, corespunde

The thermal properties of oxide are expected to be different than alloy's, the effect of an oxide layer being the restriction of heat flux transferred to moderator, and a delay of heat release.

One of major factors affecting the thermo-mechanical behaviour of pressure tube and the possibility of its failure is the exposure in steam at high temperature [2]. Changes of morphology of zirconium oxide like as layering, spalling, porosity increasing can alter the heat transfer by pressure tube wall. Walls changes than the case no oxide.

The pressure tube may fail due to embrittlement by oxygen, and the formation of an oxide layer and the diffusion of oxygen into the substrate metal can affect the strength and ductility of pressure tube and lead to failure.

The extent of problem is the accurate prediction of oxide response at thermal stresses produced by thermal transients specific at LOCA. Therefore, the behavior investigation in thermal transients of oxide layers grown on the pressure tubes, similar those from postulated accident conditions can provide a lot of information for the problem above described.

In addition, various methodologies applied for nuclear power plant safety and its management request the continuously improvement of materials database and models for accurate behavior of fuel channel components during accident scenarios.

In this report we study the oxidised pressure tube microstructure morphology and the embrittlement in thermal transients, covering areas consisting in: isothermal oxidation, changes of microstructure and behavior of oxidized alloy in thermal transients with different increasing/decreasing rates, elemental composition determining and measurement of oxygen profile in metal substrate and in oxide.

The main tools for evaluations is based on the optical and scanning electron microscopy (SEM) by processing of different signals such as secondary electrons, backscattered electrons and also based on energy dispersive X-Ray spectrometry (EDX) and characteristic X-ray spectrum processing.

## 2. Experimentals

### 2.1 Alloy

The base material used in this study was cold worked Zr-2.5%Nb alloy from commercial CANDU pressure tubes. As received sample, Pm, corresponds to an  $\alpha$  structure containing an alignment of small precipitates (Figure 1).

Table 1 summarizes the chemical composition and impurities content (% weight) in used alloy. For determining the chemical composition was used „ARL ADVANT'X Series” fluorescence spectrometer and „UNIQuant” software with a standardless method for spectrum processing. The accuracy of analysis is evaluated

unei microstructuri  $\alpha$  conținând șiruri aliniate de precipitate mici (fig. 1).

Tabelul 1 prezintă compoziția chimică și conținutul de impurități (în % masice) din aliajul utilizat. Pentru determinarea compoziției chimice s-a utilizat spectrometrul de fluorescență "ARL ADVANT'X Series", iar prelucrarea spectrului s-a efectuat printr-o metodă fără standarde, prin intermediul softului "UniQuant".

**Tabelul 1**

Compoziția chimică a aliajului Zr-2,5%Nb utilizat  
Elemental composition of used Zr2.5%Nb alloy

Zr	Nb	Na	Mg	Si	Fe	Mo
94.51	2.44	2.33	0.32	0.114	0.088	0.063

Acuratețea analizei a fost evaluată la 0,08 pentru Nb, 0,07 pentru Na, 0,015 pentru Mg și mai bună de 0,01 pentru restul elementelor. Experimentele de laborator au utilizat probe cilindrice cu lungime de 10 mm și diametru de 4 mm.

## 2.2 Oxidarea izotermă

Patru probe, P1, P2, P4, P7, au fost încălzite până la temperatura de 700°C într-o termobalanță de tip „SETARAM SETSYS EVOLUTION 24”, și au fost oxidate izoterm în abur dinamic pentru diferite intervale de timp. Temperatura probelor s-a măsurat cu un termocuplu Pt-PtRh10%. Un generator de umiditate controlată, Wetsys, a asigurat controlul și reglarea umidității.

Măsurarea câștigurilor în greutate pentru fiecare probă s-a făcut automat în timpul oxidării. În tabelul 2 sunt prezentați parametrii și rezultatele procesului de oxidare pentru 4 probe.

Parametrii și rezultatele proceselor de oxidare  
The parameters and results of oxidation process

Indicativ Specimen No.	Masa inițială Initial weight (g)	Temperatura Temperature (°C)	Timp oxidare Oxidation time (h)	Masa finală Final weight m <sub>f</sub> (g)	Variația de masă Weight difference (mg)	Câștig în greutate Weight gain (mg/dm <sup>2</sup> )	Grosime măsurată oxid Measured oxide thickness (μm)	Conținut oxigen Oxygen content (%wt.)
P1	0.74449	700	3	0.74785	3.36	203.33	9	0.451
P2	0.77052	700	6	0.77512	4.60	276.03	10	0.597
P4	0.74200	700	1	0.74376	1.76	106.99	7	0.237
P7	0.72622	700	28	0.73485	8.63	531.57	25	1.188

## 2.3 Tranziențe termice

În vederea simulării condițiilor LOCA, probele au fost supuse unor tranziție termice succesive în mediu argon, în domeniul de temperatură 25°C – 1000°C, tranziție compuse dintr-o încălzire urmată de o răcire cu aceeași viteză. Vitezele de creștere și scădere a temperaturilor au fost: 3, 10, 30, 50, 75°C/min. Tratamentele termice, caracteristicile fiecărei tranziție termice suferite de probe sunt prezentate în tabelul 3.

O altă probă, P0, a suferit numai o tranziție termică, încălzire/răcire, cu viteza de 10°C/min, fără oxidare prealabilă.

Termobalanță                      SETARAM                      SETSYS

at 0.08 for Nb, 0.07 for Na, 0.015 for Mg and better than 0.01 for the rest of elements.

The laboratory experiments used cylindrical samples with 10 mm length and a diameter of 4mm.

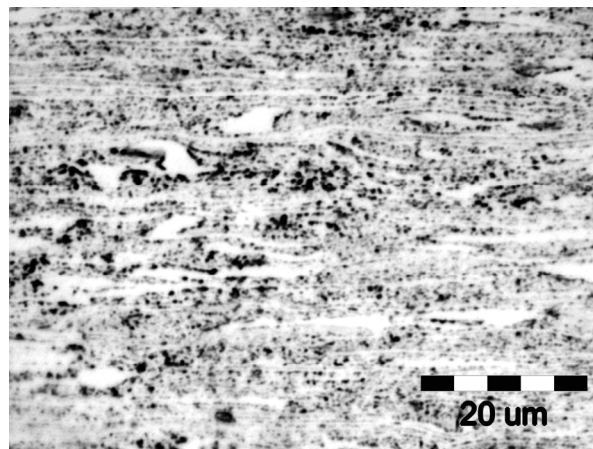


Fig. 1 - Microstructura inițială a probelor de Zr-2,5%Nb / Initial microstructure of Zr-2.5%Nb samples.

## 2.2 Isothermal oxidation

Four specimens, P1, P2, P4, P7, were heated up to 700°C in SETARAM SETSYS EVOLUTION 24 thermobalance, and were isothermally oxidized in a flowing steam for different time intervals. The temperature was measured by a Pt-PtRh10% thermocouple. A Wetsys controlled humidity generator ensured the humidity level control and regulation.

The measurements of weight gains of the samples performed in situ. Table 2 presents the

**Tabelul 2**

parameters and results of oxidation process for 4 samples.

## 2.3 Thermal transients

For simulating LOCA conditions, the samples supported in an argon environment subsequent thermal transients in 25°C – 1000°C temperature range composed from a heating followed by cooling with same rate. The rates have been: 3, 10, 30, 50, 75°C/min. The thermal treatments and the characteristics of each thermal transient supported by samples are presented in Table 3.

One sample, P0, supported only a thermal

EVOLUTION 24 a asigurat viteze constante la încălzire și răcire, precum și mediul de lucru argon. Temperatura a fost măsurată cu un termocuplu confecționat din Pt-PtRh10%.

transient with the rate 10<sup>0</sup>C/min without any previously oxidation.

SETARAM SETSYS EVOLUTION 24 thermobalance assured the constant rates for

**Tabelul 3**

Caracteristici ale ciclurilor termice  
Characteristics of thermal transients

Indicativ Specimen No.		P0	P1	P2	P7
Tranziența 1 Transient 1	Domeniul de temperatură Temperature range [°C... °C]	25-1000	25-1000	25-1000	25-1000
	Viteza de răcire Cooling rate [°C/min]	10	10	50	30
	Viteza de încălzire Heating Rate [°C/min]	10	10	50	30
Tranziența 2 Transient 2	Domeniul de temperatură [°C... °C] Temperature range [°C... °C]	-	25-1000	25-1000	25-1000
	Viteza de răcire Cooling rate [°C/min]	-	30	3	3
	Viteza de încălzire Heating Rate [°C/min]	-	30	3	3
Tranziența 3 Transient 3	Domeniul de temperatură [°C... °C] Temperature range [°C... °C]	-	25-1000	25-1000	25-1000
	Viteza de răcire Cooling rate [°C/min]	-	50	10	10
	Viteza de încălzire Heating Rate [°C/min]	-	50	10	10
Tranziența 4 Transient 4	Domeniul de temperatură [°C... °C] Temperature range [°C... °C]	-	25-1000	25-1000	25-1000
	Viteza de răcire Cooling rate [°C/min]	-	3	30	50
	Viteza de încălzire Heating Rate [°C/min]	-	3	30	50
Tranziența 5 Transient 5	Domeniul de temperatură [°C... °C] Temperature range [°C... °C]	-	25-1000	25-1000	25-1000
	Viteza de răcire Cooling rate [°C/min]	-	75	75	75
	Viteza de încălzire Heating Rate [°C/min]	-	75	75	75

#### 2.4. Metode de caracterizare

Pe probele obținute după tranzițiile termice, diferitele faze au fost observate prin intermediul microscopelor optic sau electronic de baleiaj. Microstructuri diferite de fază  $\alpha$ ,  $\beta$  și oxid au fost analizate cu spectrometrul de raze X cu dispersie după energie (EDS); spectrul de fluorescență a fost procesat folosind un fascicul nefocalizat (3 micrometri) în puncte marcate pe imagini.

Analiza chimică și profilul liniar al elementelor au fost efectuate cu AXS Brucker în SEM utilizând o tensiune de accelerare de 30 V.

Probele, decapate cu un amestec (apă distilată 45 cm<sup>3</sup> + HF 10 cm<sup>3</sup> + HNO<sub>3</sub> 45 cm<sup>3</sup>) au fost utilizate pentru punerea în evidență a cristaliților atât în microscopul optic cât și în cel electronic de baleiaj. Probe nedecapate au fost utilizate pentru analiza de raze X.

Valorile măsurate au fost corectate utilizând un program de calculator care ia în considerare efectul numărului atomic (Z), absorbția (A), și fluorescența (F) – metoda ZAF.

heating and cooling and the argon environment. The temperature was measured by a Pt-PtRh10% thermocouple.

#### 2.4. Characterization methods

On samples obtained after thermal transients, various phases were observed by optical and scanning electron microscopy. The different microstructures from  $\alpha$ ,  $\beta$  phases and oxide are analyzed with energy dispersive X-ray spectrometer (EDS); the fluorescence spectrum was processed using a unfocussed microprobe (3 micrometers) in the points marked on the pictures. The chemical analysis and line profile of elements have performed by AXS Brucker in SEM using a 30V accelerating voltage.

Samples etched by the mixture (distilled water 45 cm<sup>3</sup> + HF 10 cm<sup>3</sup> + HNO<sub>3</sub> 45 cm<sup>3</sup>) were used for grain evidence in both optical and scanning electron microscopes.

Un-etched samples were used for microprobe analysis. Measured values were corrected by a computer program tacking account the effect of

### 3. Rezultate și interpretări

#### 3.1 Microstructura tubului de presiune în stare de livrare

Tubul de presiune din reactoarele CANDU în operare sunt din Zr-2,5%Nb prelucrat la rece și sunt fabricate prin extrudare la cald, laminare la rece, detensionare la 400°C [3]. Figurile 2 și 3 prezintă imagini optice de grăunte din secțiunile longitudinală și respectiv transversală a tubului de presiune în stare de livrare, proba Pm. Imaginile prezintă o structură bifazică cu textură definită. Grăunții de fază  $\alpha$  au forma de plachete (conținând 0,6 - 1 % Nb), sunt așezați sub formă de stivă și separați printr-o fază  $\beta$  de neechilibru cu un conținut în niobiu de ~20%. Imaginile din figurile 2 și 3 afișează o structură  $\alpha/\beta$  tipică cu grăunți uniformi și alungiți în direcții longitudinală, respectiv transversală.

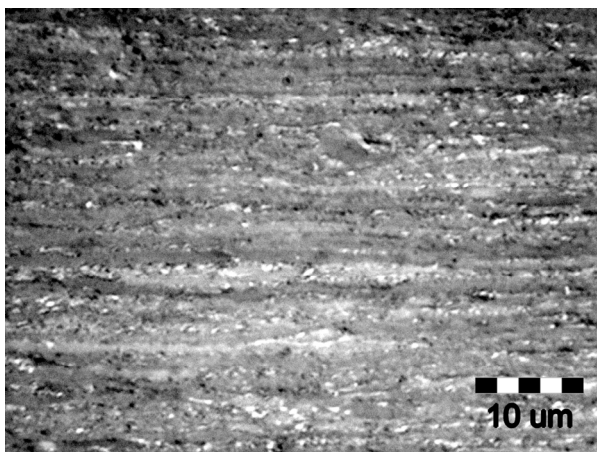


Fig. 2 – Imagine de grăunte din secțiune longitudinală din proba în stare de livrare, Pm/ Image of grains, longitudinal section from as received sample, Pm.

Dimensiunile grăunților sunt de aproximativ 0,5  $\mu\text{m}$  în direcție radială, între 8 și 20  $\mu\text{m}$  în direcție longitudinală și între 1 și 3  $\mu\text{m}$  în direcție transversală.

#### 3.2 Microstructura tubului de presiune neoxidat dar cu tranziție termică

Proba P0, eșantionată din aliajul neoxidat, dar care a trecut printr-o tranziție termică, și-a modificat microstructura.

În figurile 4 și 5 sunt prezentate imagini de grăunte de pe proba P0, din secțiuni longitudinală, respectiv transversală. Se observă că, la trecerea peste temperatura de tranziție ( $\alpha+\beta$ ) /  $\beta$ , s-au format grăunți  $\beta$  foarte mari. În timpul răcirii, în interiorul grăunților  $\beta$  au început să crească grăunți  $\alpha$  alungiți formând structuri Widmanstätten (mozaic). Alți grăunți  $\alpha$  se așază de-a lungul limitelor grăunților  $\beta$ , făcându-le vizibile și la temperaturi mici.

La încălzire se produc modificări microstructurale care afectează proprietățile mecanice [4]. Sub 610°C, Zr-2,5%Nb este în fază  $\alpha$ , peste

atomic number (Z), absorption (A), and Fluorescence (F) - ZAF method.

### 3. Results and discussions

#### 3.1. Microstructure of pressure tube as received

The pressure tube in current CANDU reactors are cold-worked Zr-2.5%wtNb, and are fabricated by hot extrusion, cold drawing and stress relieving at 400°C [3]. Figures 2 and 3 displays images of grains in longitudinal and, respectively transversal sections in as received pressure tube, Pm sample. The Figures show the dual phase structure of as received pressure tube, with defined texture. The  $\alpha$ -phase grains have platelets form (containing 0.6 - 1% Nb in solution) stacked together and separated by non-equilibrium  $\beta$  phase ~ 20%Nb. The Figures 2 and 3 exhibits a  $\alpha/\beta$  structure typically with uniform and elongated grains in longitudinal, respectively transversal directions.

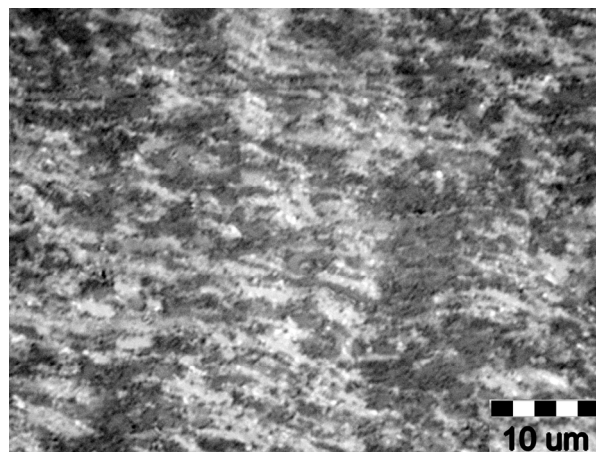


Fig. 3 – Imagine de grăunte din secțiune transversală din proba în stare de livrare, Pm/ Image of grains, transversal section from as received sample, Pm.

The grain sizes are 0.5  $\mu\text{m}$  in radial direction, between 8 and 20  $\mu\text{m}$  in longitudinal direction, and between 1 and 3  $\mu\text{m}$  in transversal direction.

#### 3.2. The microstructure of pressure tube un-oxidized and affected by thermal transient

The sample P0, cut from un-oxidized alloy but passed by a thermal transient, changes its microstructure.

Figures 4 and 5 present images of grains from P0 sample from longitudinal, respective transversal sections. It can observe, the forming of very large  $\beta$  grains above temperature of transition ( $\alpha+\beta$ ) /  $\beta$ . During cooling, inside of  $\beta$  grains the elongated  $\alpha$  grains forming Widmanstätten structures have been grown. Other  $\alpha$  grains lay on  $\beta$  grain limits, being visible at lower temperatures.

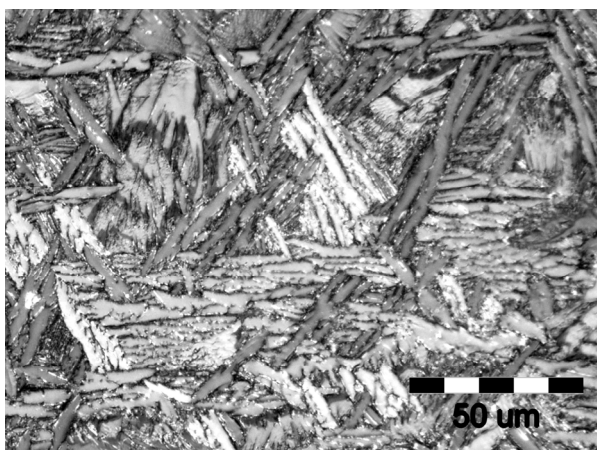


Fig. 4 – Imagine de grăunte din secțiune longitudinală din proba Po / Image of grains, longitudinal section from sample Po.

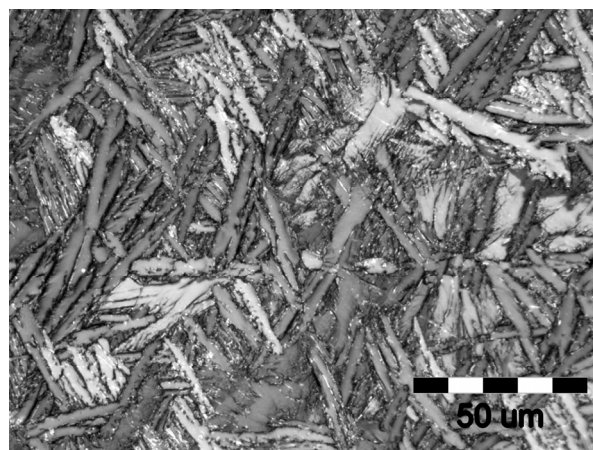


Fig. 5 – Imagine de grăunte din secțiune transversală din proba Po / Image of grains, transversal section from sample Po.

925°C este în faza  $\beta$ , în timp ce între aceste temperaturi are o structură bifazică ( $\alpha+\beta$ ).

Pe lângă aceste modificări de fază, restaurarea prelucrării la rece începe la 600°C [4], creșterea grăunților și recristalizarea încep la aproximativ 700°C [5]. Conținutul de oxigen din aliaj modifică temperatura de tranziție ( $\alpha+\beta$ ) /  $\beta$  [6] și alte modificări microstructurale sunt posibile dacă la suprafața aliajului se formează un film de oxid [7]. Aceste modificări microstructurale complică modelarea comportării termomecanice în tranziție termice.

### 3.2 Microstructura tubului de presiune oxidat și afectat de tranziție termice multiple

În figura 6 este prezentată microstructura la suprafața probei neoxidate P0, iar în figura 7 cea a probei oxidate P1, după tranzițiile termice specificate.

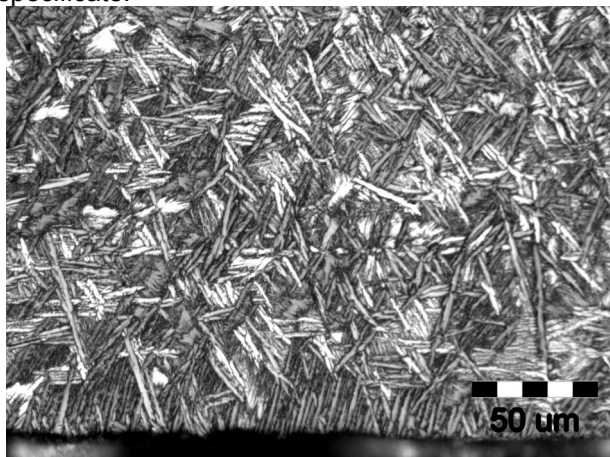


Fig. 6 - Imagine microstructurală din proba neoxidată P0 / Image of microstructure from un-oxidized sample P0.

În figura 6 se observă că în absența oxidării, la suprafața materialului microstructura de grăunte este aceeași ca cea din restul aliajului, în timp ce dacă pe suprafață există un strat de oxid (ca în figura 7 în cazul probei P1) microstructura este modificată.

On heating, microstructure changes occur that affect the mechanical properties [4]. Below 610°C, the Zr-2.5%Nb is in  $\alpha$ -phase, above 925°C it is in the  $\beta$ -phase, while between 610°C and 925°C it has a two-phase structure.

Along with phase changes, recovery of cold work begins at about 600°C [4], grain growth and recrystallization begins at about 700°C [5]. The oxygen content in alloy changes the ( $\alpha+\beta$ ) /  $\beta$  transition temperature [6] and other changes in microstructure are possible if oxide is grown on the alloy surface [7]. These microstructure changes complicate the modeling of mechanical behavior in thermal transients.

### 3.2. The microstructure of pressure tube oxidized and affected by thermal transients

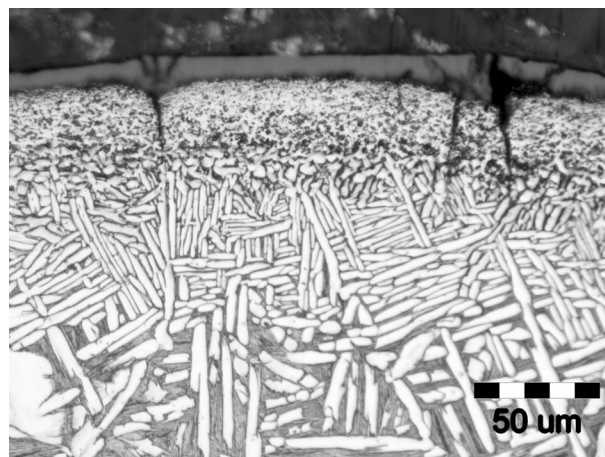


Fig. 7 - Microstructura din proba oxidată, multiple tranziție termice (P1) / Microstructure from oxidized sample followed by multiple thermal transients (P1).

Figure 6 shows the microstructure at surface of un-oxidized sample P0, and figure 7 at surface of an oxidized sample P1 after specifically thermal transients.

Figure 6 shows same microstructure at

Pe toate probele oxidate s-a observat prezența unui strat de oxid dens, stratificat, poros sau fisurat.

S-a observat că sub stratul de oxid apare un strat cu o microstructură diferită. Pentru a studia acest strat s-a apelat la microscopia electronică de baleiaj.

Imaginea topografică de electroni secundari (SE) din figura 8 prezintă o secțiune transversală a probei oxidate P2. Ea a scos în evidență că acest strat conține grăunți echiacși (cu dimensiuni de graunte egale în cele trei direcții ale tubului longitudinală, radială, circumferențială) al căror diametru crește cu distanța față de interfața metal-oxid. Pe această probă s-a arătat că stratul de oxid este compus din două substraturi.

Imaginea de electroni retroîmprăștiați (BSE), fig. 9), a scos în evidență două straturi care au fost diferențiate prin contrast de număr atomic: gri închis pentru oxid (fără a diferenția substraturi), gri deschis pentru restul aliajului, iar limitele de grăunte, bogate în Nb, sunt luminate cu alb. Așadar, stratul cu grăunți mici și echiacși (cu grosime de ~40 μm) este un strat de grăunți α-Zr, stabilizat de stratul de oxid sau de oxigenul difuzat în aliaj în timpul perioadei de încălzire.

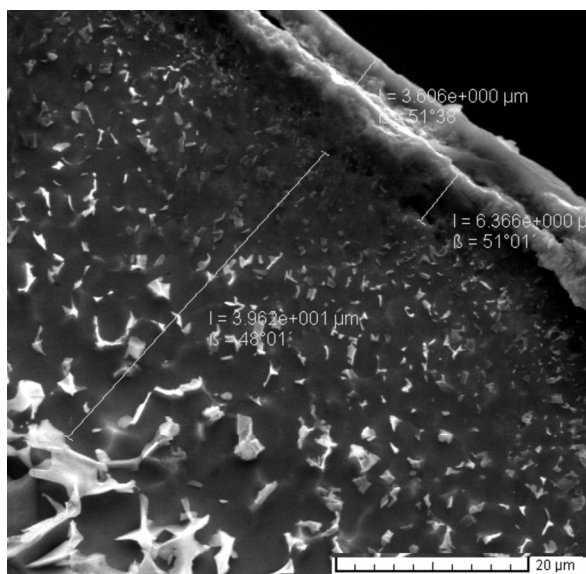


Fig. 8 - Imagine de electroni secundari a probei P2 arătând microstructurile aliajului și oxidului / Secondary electron image of P2 showing alloy and oxide microstructures.

Figura 10 prezintă o imagine BSE a microstructurii din proba P4. Aceasta scoate în evidență limitele de grăunte și, de asemenea, stratul de oxid. Această structură a fost examinată prin spectrometrie de raze X cu dispersie după energie (EDS); spectrul de fluorescență a fost procesat în punctele marcate pe imagine, în tabelul 3 fiind prezentate rezultatele obținute pentru compoziția chimică din fiecare punct analizat. Spectrul a fost procesat cu softul Quantax Esprit 400 cu o metodă automată, fără standarde (PB/ZAF standardless).

surface as alloy inside, while if an oxide are on the surface (as in Figure 7 on sample P1) then the microstructure presents changes.

An oxide layer is found in all oxidised specimens. The oxide can be dense, layered or porous and cracked.

All Zr-2.5%Nb oxidized samples have a layer with a different microstructure under the main oxide layer. This layer was examined by scanning electron microscopy.

The secondary electron (SE) image from Figure 8 presents a transversal section of oxidized sample P2. It revealed that the layer under oxide contains equiaxed grains (equal sizes in all 3 directions of pressure tube, axial, radial, circumferential) with grains sizes increasing with the distance from metal-oxide interface. The SE image of P2 shows a double-layered oxide.

In the BSE image (Figure 9) there is a distinguish between two layers differentiated by atomic contrast, dark-grey for oxide (no import how many layers), light grey for alloy, and the grain boundaries enriched in niobium are highlighted in white. Therefore, the layer with small equiaxed grains (~40 μm in P2 sample) is a layer composed from alpha zirconium grains stabilized by oxide layer or by the oxygen diffused in the alloy during heating period.

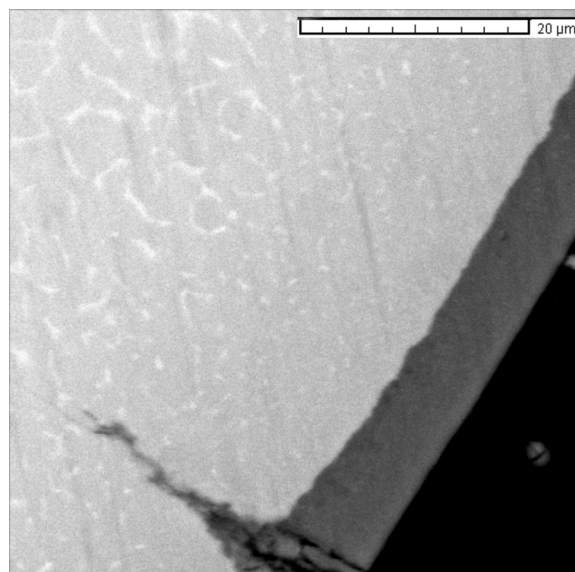


Fig. 9 - Imagine de electroni retroîmprăștiați a probei P4 arătând microstructurile aliajului și oxidului / back-scattered electron image of P4 sample showing alloy and oxide microstructures.

Figure 10 presents a BSE image of microstructure in sample P4. This image shows the grain boundaries and also an oxide layer which consists in multiple layers. This microstructure was examined by energy dispersive X-ray spectrometer (EDS); the fluorescence spectrum was processed in the points marked on the picture, in table 3 being presented the results of elemental composition in



Tabelul 4

Compoziția chimică în punctele din figura 10  
The elemental composition in the points from Figure 9.

Puncte analizate Point analyzed	Zr conținut Zr Content [%wt]	O conținut O Content [%wt]	Nb conținut Nb Content [%wt]
P1+	94	0	6
P2+	96.7	0	3.3
P3+	72.4	27.6	0
P4+	96.5	0	3.5
P5+	93.3	0	6.7
P6+	96.9	0	3.1
P7+	96.8	0	3.2

Când conținutul de oxigen din zirconiu depășește 26 procente masice [8], punctul P3+ din imaginea 10, se formează dioxidul de zirconiu. Din analiza EDS s-a constatat că oxidul prezintă un conținut de niobiu mai scăzut (în determinările noastre valoarea 0)

Stratul aflat imediat sub oxid rămâne în faza  $\alpha$ -Zr stabilizată (punctele P2+, P4+, P6+, P7+), care, în testele noastre, are valoarea 0 pentru conținutul de oxigen și de ~ 3,5 % masice pentru concentrația de niobiu. Rezultatele EDS arată un conținut în niobiu mai mare, de peste 6 % masice (punctele P1+ și P5+), în interiorul materialului care a fost în fază  $\beta$  la temperaturi ridicate.

Este evident că foarte puțin oxigen difuzează în regiunea centrală a peretelui tubului. Dacă conținutul de oxigen din stratul  $\beta$  - Zr rămâne suficient de mic, atunci este menținută o ductilitate suficientă pentru a asigura rezistența la rupere. În consecință, stratul  $\beta$  - Zr este cel mai important strat în raport cu defectările tubului de presiune în timpul accidentelor de tip LOCA.

Imaginile de electroni secundari, din figurile 11 și 12 arată o suprafață fragilă a oxidului de zirconiu, puternic fisurată. Numeroasele fisuri din stratul de oxid sunt atribuite tensiunilor termice dezvoltate în decursul tranzițiilor.

Prin fisurarea oxidului tensiunile termice se relaxează, fără să ofere o rezistență efectivă la rupere în timpul tranzițiilor termice.

Secțiunile transversale a probelor oxidate din figurile 13 și 14, obținute prin microscopie optică pe proba P1 reflectă imaginea modificărilor microstructurale dar și caracterul fisurării. Fisurile, inițiate în oxid traversează stratul  $\alpha$ -Zirconiu, oprindu-se în stratul imediat următor. Astfel că se poate considera că și stratul imediat sub oxid este destul de fragil și nu opune rezistență la propagarea fisurii prin șocul termic.

Figura 13 prezintă o fisură care s-a propagat prin acest strat, intră în materialul de bază, caracterul fisurării fiind transgranular.

#### 4. Concluzii

Analizele microstructurale ale probelor de aliaj Zr-2,5%Nb supuse unor tranziții termice similare celor din accidentele postulate de tip LOCA

each point analyzed. The spectrum was processed by Quantax Esprit 400 software with an automatic standardless method (PB/ZAF standardless).

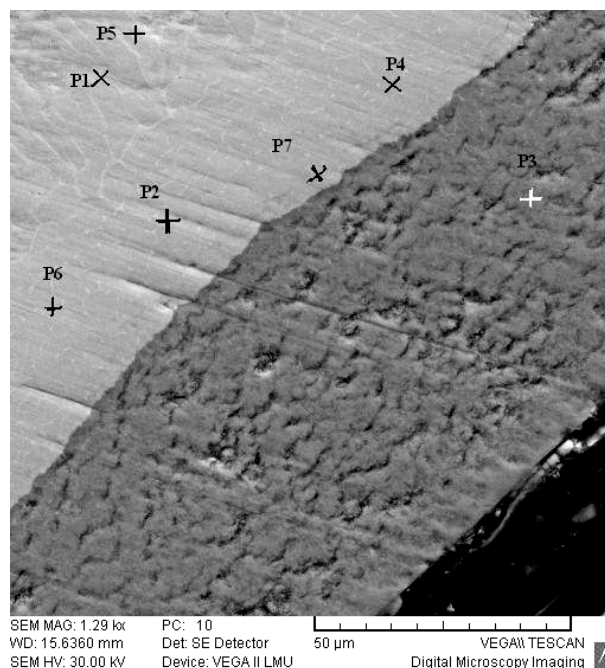


Fig. 10 - Imagine de electroni retroîmprăștiati cu contrast de număr atomic; punctele în care s-a făcut examinarea EDS / Backscattered electron image with atomic contrast; points where was determined the elemental composition by EDS.

When the oxygen content in zirconium exceeds 26 percent by weight (wt%) [8], the point P3+ from picture 10, zirconium dioxide forms. From EDS analysis is seen a lower niobium content (null) in oxide.

The closest layer under oxide remains in stabilized alpha phase (points P2+, P4+, P6+, P7+), which, in our tests, has value 0 for oxygen content and ~ 3.5%wt for niobium content. The EDS results shows a Nb content higher inside of material, above 6%wt. (points P1+, P5+), which was in  $\beta$ -phase at high temperature.

It is clear that less oxygen diffuses into the central region of tube wall thickness. If the oxygen content of beta layer remains below certain limits, sufficient ductility is retained to offer resistance to fracture. Consequently, the  $\beta$  layer is the most important layer with respect pressure tube failures during LOCA.

The secondary electron images, Figures 11 and 12, have revealed that the surfaces of oxide films are friable and heavily cracked. They shows a lot of cracks in oxide, which can be attributed to thermal stresses due to thermal expansion.

The oxide relaxes by cracking, is a brittle ceramic and it is considered to no offer effective resistance at fracture during thermal transients.

Figure 13 and 14 shows a cross-section image of oxides and microstructures, obtained by





Fig. 11 - Fisuri în stratul de oxid generate de tensiunile termice(P2) / The cracks in the oxide layer due to thermal stresses(P2).

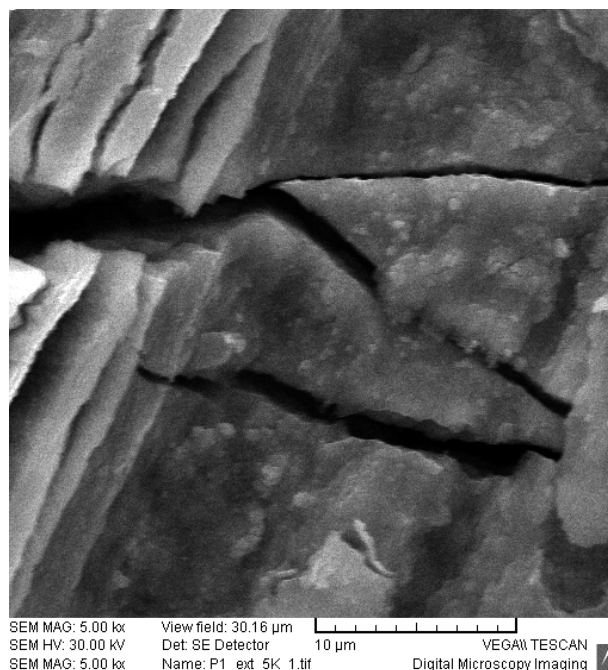


Fig. 12 - Fisuri în stratul de oxid generate de tensiunile termice(P1) / The cracks in the oxide layer due to thermal stresses(P1).

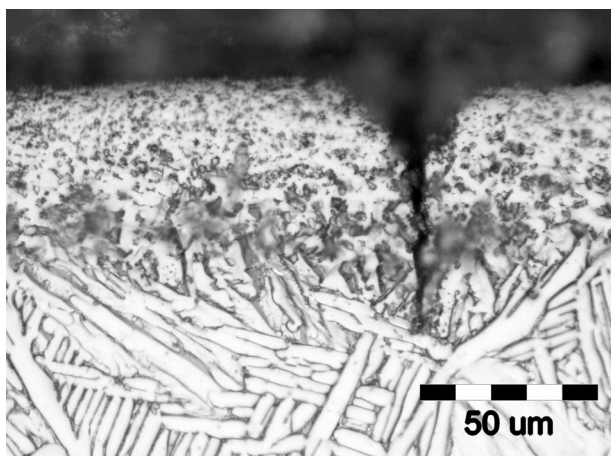


Fig. 13 – Fisură inițiată în oxid, propagată în stratul  $\alpha$ -stabilizat și oprită în structura Widmanstatten / A crack initiated in oxide, propagated in  $\alpha$ -Zr stabilised layer and arrested in Widmanstatten structure (P7).

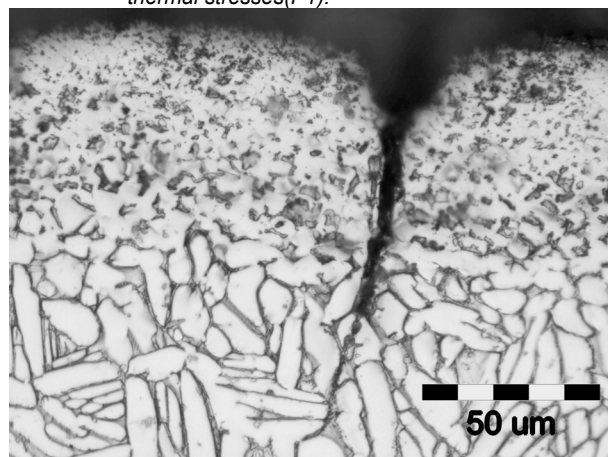


Fig. 14 – Fisură propagată transgranular în structura Widmanstatten / The crack transgranular propagated in Widmanstatten structure (P2).

au pus în evidență următoarele aspecte:

a. stratul de oxid crește semnificativ în decursul unei tranziție termice dacă proba se află în mediu de vapori, concomitent cu modificări microstructurale ale aliajului de bază (morfologie de grăunți, transformări de fază etc.);

b. modificările microstructurale se caracterizează prin următoarea succesiune de straturi, indiferent de secvențele și ratele de încălzire/răcire: un strat de oxid de zirconiu, un strat de  $\alpha$ -Zirconiu cu grăunți echiacși, o structură Widmanstatten (formată din plachete  $\alpha/\beta$ );

c. datorită tensiunilor termice dezvoltate în decursul tranzițiilor termice apar numeroase fisuri în stratul de oxid, care ulterior se

optical microscopy in P1 sample, obtained by metallographic methods. The cracks, initiated in oxide, passed by  $\alpha$ -Zirconium layer and arrested in the next layer. In conclusion, the layer immediately under oxide is also brittle and is generally considered to no offer resistance at fracture by thermal shock.

In Figure 13 is presented a crack which has propagated by this layer, and afterwards has penetrated the rest of material, this being a local transgranular fracture.

#### 4. Conclusions

The microstructure analyses carried out on the Zr-2.5%Nb samples, that were subjected to

propagă în substratul aliajului și în structura de tip Widmanstätten, caracterul propagării fiind transgranular.

Se poate concluziona, astfel, că analizele termomecanice ale comportării tuburilor de presiune CANDU în condiții simulate de accident LOCA, trebuie să țină cont, în mod specific, de degradarea proprietăților de material și ale microstructurii devenită fragilă în condiții de oxidare puternică, precum și de înrăutățirea transferului termic al căldurii către moderator.

#### REFERENCES

1. G. A. Bickel, and M. Griffiths, Manufacturing variability, microstructure and deformation of Zr-2.5%Nb pressure tubes, Journal of ASTM International (JAI), 2007, **10**(4) 35.
2. R.N. Singh, K. Kishore, A.K. Singh, and T.K. Sinha, Microstructural Instability and superplasticity in a Zr-2.5%wtNb pressure tube alloy, Metallurgical and Material Transactions A, Physical Metallurgy and Materials Science, 2001, **11**(32), 2827.
3. K. Kapoor, K. Muralidharan, and N. Saratchanran, Microstructure evolution and tensile properties of Zr-2.5%Nb pressure tube processed from billets with different microstructures, Journal of Material Engineering and Performance, 1999, **1**(8), 61.
4. R.G. Fleck, R.A. Holt, V. Perovic and J. Tadros, Effects of Temperature and Neutron Fluency on irradiation Growth of Zr-2.5%Nb, Journal of Nuclear Materials, 1988, (159), 75.
5. M. Uetsura, T. Furuta, and A Kawasaki, Zircaloy-4 cladding embrittlement due to inner surface oxidation under simulated loss of coolant condition, Journal of Nuclear Science and Technology, 1981, (18), 707.
6. R.E. Pawel, Oxygen diffusion in beta Zircaloy during steam oxidation, Journal of Nuclear Materials, 1974, (50), 247.

thermal transients similar to those from postulated accident as LOCA, put in evidence the following:

a. the oxide layer significantly grow up during the thermal transients when the samples are in flowing steam, and in the mean time some microstructure changes of base alloy occur (grain morphology, phase transforms, etc.);

b. the microstructure changes are characterized by a successive layered structure, regardless on the heat-up/cool down sequences: an oxide layer, a layer of  $\alpha$ -Zirconium with equiaxed grains, a Widmanstätten structure ( $\alpha/\beta$  platelets);

c. due to thermal stresses developed during thermal transients many cracks can appear inside of oxide layer, and latter on these cracks propagate in the substrate in a transgranular mode being arrested in the Widmanstätten structure;

Therefore, one can conclude that the thermo-mechanical analyses of CANDU pressure tube behavior have to consider, in a specific way, the degradation of the material properties and the brittle microstructure due to strong oxidation, but also the drastically decreasing of the heat transfer from coolant to the moderator.

\*\*\*\*\*

7. J.H. Kim, B.K. Choi, J.H. Baek, and Y.H. Jeong, Effects of oxide and hydrogen on the behaviour of Zr-4 cladding during LOCA, Nuclear Engineering & Design, 2006, (236), 2386.
8. F. Nagase, T. Otowo, and H. Vetsuka, Oxidation Kinetics on low-Sn Zircaloy-4 at the temperature range from 773 to 1573, Journal of Nuclear Science and Technology, 2003, (40), 213.

## MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE / SCIENTIFIC EVENTS

### **Future Cement, Conference and exhibition 8-9 February 2011, London**

#### Main Themes

- Alternatives to OPC
- Low-carbon, low energy cements
- 'Eco' cements
- Non-calcined cementitious binders
- Geopolymers
- Bio-analogues
- Alternative raw materials
- Mineralisers and fluxes
- Non-calcareous mineral systems
- Alternative cements
- Fly-ash and slag-based cements

**Contact: <http://www.propubs.com/futurecem/>**

\*\*\*\*\*