

УДК 621.039.539.67

DOI: 10.15587/2313-8416.2019.189283

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПЛАВА Zr-1Nb ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ТРУБ-ОБОЛОЧЕК ТВЭЛ

Г. Д. Сухомлин, Т. А. Дергач

*Исследованы структура и свойства литого и горячедеформированного сплава Zr-1Nb и изготовленных из него опытных партий труб-оболочек тепловыделяющих элементов (твэл) для реакторов ВВЭР 1000 атомных электростанций. Показано, что удовлетворительная технологическая пластичность горячедеформированных передельных труб обеспечивается при высокотемпературном прессовании слитков с высокой степенью деформации. Впервые в мартенситных структурах сплава Zr-1Nb с гексагональной плотноупакованной решеткой установлено наличие специальных границ зерен в теории решеток совпадающих узлов. Изготовленные по разработанной технологии трубы-оболочки твэл сплава Zr-1Nb по основным качественным характеристикам соответствуют зарубежным аналогам*

**Ключевые слова:** сплав циркония, слиток, трубы, твэл, микроструктура, специальные границы зерен, свойства

Copyright © 2019, G. Sukhomlin, T. Dergach.

This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).

### 1. Введение

На атомных электростанциях Украины и зарубежных стран широко используются атомные реакторы ВВЭР 1000 с трубами-оболочками тепловыделяющих элементов размерами  $\varnothing 9,13 \times \text{вн. } 7,72$  мм из сплава на основе циркония Zr-1Nb, содержащего  $\approx 99$  % масс. Zr [1–3]. В Украине до настоящего времени технология производства таких труб отсутствует и тепловыделяющие сборки с трубами из сплава Zr-1Nb закупают по импорту.

### 2. Литературный обзор

В мировой практике технология изготовления труб оболочек твэл из циркониевых сплавов включает многостадийную ковку крупногабаритных слитков при температурах  $\beta+\alpha$  области сплава с промежуточными нагревами, горячую прокатку кованых заготовок [3, 4], последующую многократную холодную деформацию с промежуточными отжигами в вакууме [5, 6] и комплекс сдаточных испытаний [7]. Недостатком такой технологии является высокая энергоёмкость.

Учеными Украины при участии авторов статьи в рамках выполнения «Комплексной программы создания ядерно-топливного цикла» разработана альтернативная технология производства труб-оболочек твэл из сплава Zr-1Nb [3, 8–10]. Она от-

личается от принятой в мировой практике – высокотемпературным прессованием в  $\beta$ -области малогабаритных трубных заготовок – слитков сплава циркония диаметром 180 мм и исключает длительную и энергоёмкую операциюковки [8, 9]. Высокая эффективность этой технологии достигается за счет оптимального сочетания размеров трубных заготовок, разработанных параметров их индукционного нагрева и температурно-деформационных параметров горячего прессования с большой степенью деформации с закалкой труб с деформационного нагрева. Это позволяет в одной кратковременной операции обеспечить: полную фазовую  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$  перекристаллизацию с диффузионно-деформационным устранением исходной ликвационной неоднородности сплава и измельчением до 1000 раз исходного  $\beta$ -зерна слитка и технологически благоприятную для дальнейшей холодной деформации мелкозернистую структуру в горячепрессованных передельных трубах.

Разработка новой наукоемкой технологии производства труб ответственного назначения вызвала необходимость проведения углубленного изучения деталей структуры и тонкой структуры сплава Zr-1Nb с использованием теоретической кристаллографии, электронномикроскопических и микрофракционных методов исследования.

### 3. Цель и задачи исследования

Цель работы: установление взаимосвязи между структурой и свойствами сплава Zr1Nb при производстве труб-оболочек твэл и обеспечение высокого качества труб, изготавливаемых по разработанной альтернативной технологии.

Для достижения цели были поставлены такие задачи:

1. Исследовать структуру литого и горяче-прессованного сплава Zr-1Nb;

2. Теоретически и экспериментально доказать наличие в структуре сплава с ГПУ кристаллической решеткой специальных низкоэнергетических границ;

3. Использовать результаты исследований при разработке альтернативной технологии изготовления труб-оболочек твэл из сплава Zr-1Nb в Украине.

### 4. Материалы и методы исследования

Материалами исследования служили трубные заготовки (слитки диаметром 180 мм) из сплава Zr-1Nb, содержащего 0,9–1,1 % (масс.) Nb, изготовленные методом электронно-лучевого переплава на ГНПП «Цирконий», г. Днепродзержинск (в настоящее время г. Каменское), а также изготовленные из них горячепрессованные и холоднокатанные трубы. По содержанию химических элементов заготовки и трубы соответствовали требованиям нормативных документов, кроме содержания кислорода, которое в некоторых слитках превышало допустимый верхний предел (0,010 %) [7].

Структуру сплава исследовали методами металлографии, просвечивающей электронной микроскопии, микродифракции, кристаллографии; при исследовании границ зерен использованы также теоретические методы.

Оценку технологической пластичности и механических свойств литого и деформированного сплава проводили путем испытаний образцов на растяжение. Ориентацию гидридов в структуре готовых труб-оболочек твэл оценивали металлографическим методом после искусственного наводороживания образцов, коррозионные испытания проводили путем автоклавирования в воде и паре высоких параметров [10].

### 5. Результаты исследований и их обсуждение

#### 5.1. Исследование структуры и $\beta \rightarrow \alpha$ превращения в литом сплаве Zr-1Nb.

Макроструктура исходного литого сплава Zr-1Nb характеризуется разнотельностью с наличием наряду с мелкими, – очень крупных, зерен  $\beta$ -фазы, диаметром до 30 мм. Такая структура обуславливает пониженную пластичность и неоднородность механических свойств сплава:  $\sigma_B = 580 \dots 668 \text{ Н/мм}^2$ ,  $\sigma_{0,2} = 520 \dots 539 \text{ Н/мм}^2$ ,  $\delta_5 = 10 \dots 15 \%$ ,  $\psi = 17 \dots 30 \%$ .

Необходимость обеспечения удовлетворительной пластичности в изготовленных из литого сплава горячедеформированных передельных трубах потребовала разработки такой технологии горячей деформации слитка, которая бы сопровождалась полигонизацией, рекристаллизацией и измельчением  $\beta$ -зерна.

Металлографические исследования показали, при замедленном охлаждении слитка из сплава Zr-1Nb в  $\beta$ -зернах образуется характерная квази-монотектоидная речная структура, в которой между рейками  $\alpha$ -циркония отчетливо видны прослойки второй фазы (рис. 1). Это означает, что происходит реакция кооперативного распада  $\beta$ -твёрдого раствора ниобия в цирконии с образованием двух дочерних фаз: свободного от ниобия  $\alpha$ -циркония (в виде пакетов плоско-параллельных пластин) и тонких разветвлённых прослоек  $\beta$ -ниобия между  $\alpha$ -рейками. Группы широких и узких пластин в пакетах находятся в непосредственной близости друг к другу, причем, в их расположении проявляется определенная периодичность (рис. 1), пластины в пределах пакета строго следуют одной кристаллографической плоскости.

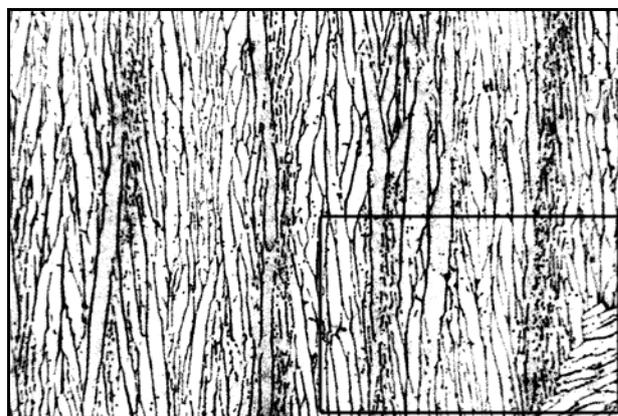


Рис. 1. Пакетная структура в литом сплаве Zr1Nb,  $\times 500$

#### 5.2. Исследования специальных границ в сплаве Zr-1Nb.

Сведения о существовании большеугловых границ зерен, которые можно было бы отнести к специальным на основе концепции решеток совпадающих узлов (PCY), в цирконии, титане и других металлах и сплавах, имеющих гексагональную плотно упакованную (ГПУ) кристаллическую решетку, характеризующуюся высокой энергией дефекта упаковки, практически отсутствуют. Однако нами ранее было показано, что в мартенситных структурах, то есть в таких, которые образуются сдвиговым путём с соблюдением ориентационных соотношений между материнской и дочерней фазами, могут формироваться специальные границы (СГ). Поэтому было сделано предположение, что и в циркониевых сплавах, в частности, в сплаве Zr-1Nb, в котором присутствуют речные структуры, аналогичные мартенситным или бейнитным, также могут реализоваться специальные или близкие к ним границы.

Известно, что в цирконии и его сплавах при фазовом превращении  $\beta \rightarrow \alpha'$  соблюдается ориентационное соотношение (ОС) Бюргерса [1]:

$$\{011\}_\beta \parallel (0001)_\alpha; [1\bar{1}1]_\beta \parallel [112]0_\alpha.$$

Такая закономерность приводит к тому, что продукты превращения одного монокристалла  $\beta$ -фазы могут иметь несколько вариантов ориентаций, отличающихся друг от друга поворотами вокруг некоторых осей. В первом приближении можно полагать, что на плоскости  $(011)_\beta$  можно расположить плоскость  $(0001)_\alpha$  в двух позициях (рис. 2). Первая, когда направление  $[112]_0$  параллельно  $[111]_\beta$ , вторая позиция может быть получена путём совмещения направления  $[21|1|0]_\alpha$  с другим ( $[111]_\beta$ ), лежащим в этой же плоскости  $(011)_\beta$ .

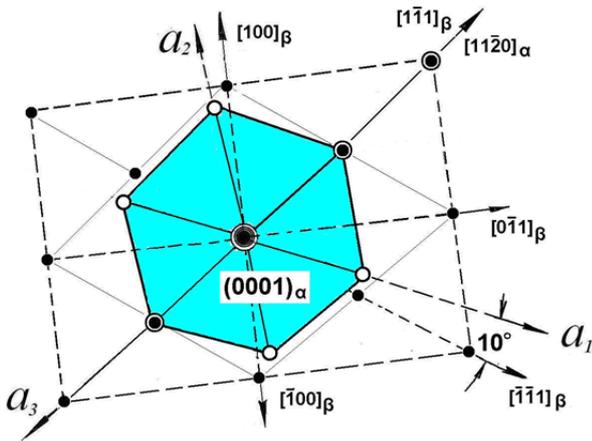


Рис. 2. Схема сопряжения решёток  $\beta$  и  $\alpha$ -фаз при мартенситном превращении в цирконии и его сплавах при соблюдении ОС Бюргерса

В нашем случае направление  $[21|1|0]_\alpha$  идентично направлению оси  $a_1$ . Таким образом, два кристалла  $\alpha$ -фазы будут иметь одну общую плоскость  $(0001)_\alpha$ , в которой они будут повернуты вокруг оси  $c$  на угол около  $10^\circ$ . С другой стороны, в ОЦК решётке имеется шесть различно ориентированных плоскостей  $(011)$ , на которых могут быть расположены по два варианта кристаллов  $\alpha$ -фазы. Таким образом, всего могут образоваться 12 вариантов кристаллов  $\alpha$ -фазы в одном  $\beta$ -кристалле. Для определения возможного их взаимного расположения между собой, рассмотрено, какие углы могут быть между плоскостями  $\{011\}$  в кубической решётке. Кристаллографический анализ показал, что существуют три, и только три угла между плоскостями  $\{011\}$ , а именно,  $60^\circ$ ,  $90^\circ$  и  $120^\circ$ . Таким образом, отличающиеся границы создают варианты расположения кристаллов по плоскостям  $\{011\}$ , ориентация которых соответствует поворотам на углы  $60^\circ$  и  $90^\circ$ . В случае поворота на угол  $60^\circ$ , плоскости  $\{011\}$  пересекаются по направлениям  $\langle 111 \rangle$ , а при повороте на  $90^\circ$  – по направлениям  $\langle 001 \rangle$ . Именно эти направления являются осями поворота, если рассматривать возникновение решёток совпадающих узлов при расположении кристаллов  $\alpha$ -фазы по плоскостям  $\{011\}$ . Если наложить две узловые сетки, отвечающие сечению по плоскости  $(112|0)$ , повернутые на  $60^\circ$ , то возникает полученная путём компьютерного моделирования картина, представленная на рис. 3, а. На ней видно, что строгое совпадение узлов (атомов) отсутствует (рис. 3).

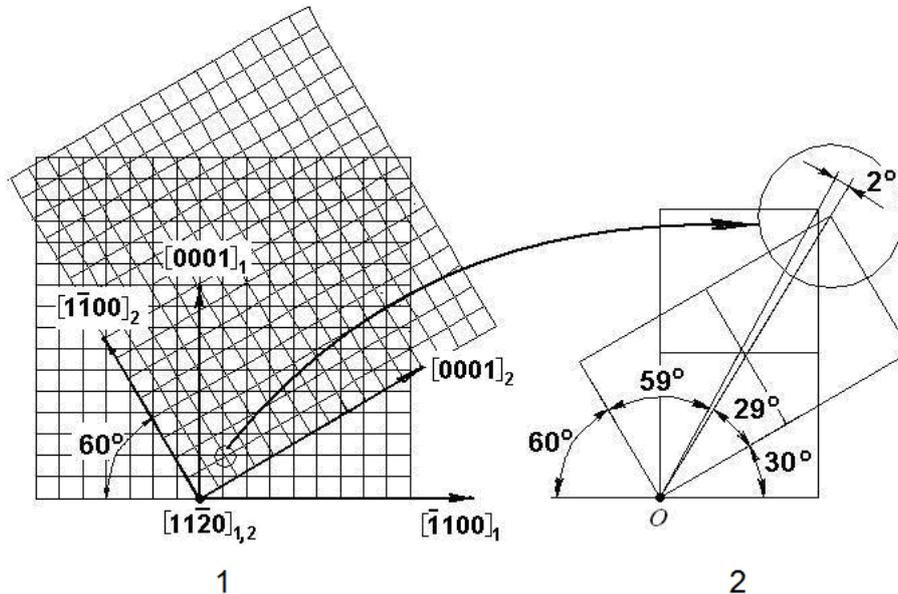


Рис. 3. Решётки двух кристаллов  $\alpha$ -фазы циркония, повернутых на  $60^\circ$  вокруг оси  $[112]_0 \parallel [111]_\beta$ : 1 – общий вид; 2 – увеличенная деталь сопряжения решёток

Однако, при рассмотрении ближайших узлов обнаруживается, что они находятся в положении, близком к совпадению и видно, что при дополнительном повороте на угол  $2^\circ$  они окажутся совпадающими (рис. 3, б). В терминах РСУ такая решётка имеет обратную плотность совпадающих узлов  $\Sigma 13$ . Это отчетливо видно на рис. 4, где ячейки РСУ выделены пунк-

тиром. Из него можно определить, что количество ячеек одной из решёток, которое она содержит на один совпадающий узел, равно 13. Поворот этого же сечения ГПУ решётки на угол  $90^\circ$  приводит к почти полному совпадению узлов через каждые 5 периодов вдоль направления  $[0001]$  и через каждые 8 периодов вдоль направления  $[112|0]$  (рис. 5), что отвечает  $\Sigma=41$ .

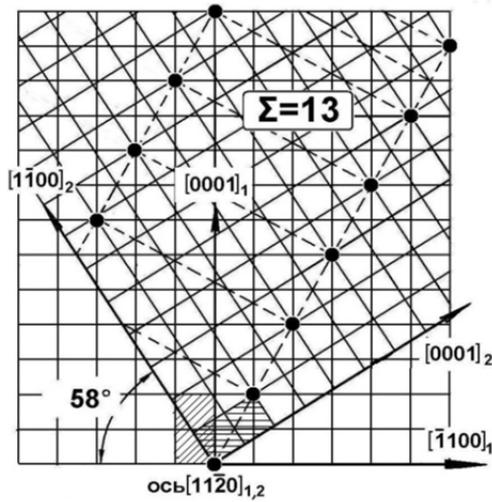


Рис. 4. Схема образования РСУ с  $\Sigma=13$  при повороте плоскости  $(112|0)$  ГПУ решетки циркония вокруг оси  $[11|00]$  на угол  $58^\circ$ . Ячейки РСУ отмечены пунктиром, совпадающие узлы – черными кружками

На рис. 6 показан результат геометрического моделирования образования решетки совпадающих узлов в случае, когда два кристалла  $\alpha$ -фазы имеют общую плоскость  $(0001)_\alpha$ , в которой они повернуты вокруг оси  $c$  на угол  $9,43^\circ$ . При этом образуется РСУ с ячейкой, выделенной прямоугольником. Вычисления показывают, что она содержит 74 элементарных ячейки и 2 совпадающих узла: один в центре ячейки и четыре четвертых доли в углах прямоугольника, что соответствует обратной плотности совпадающих узлов  $\Sigma 37$ . Вокруг каждого точно совпадающего узла располагаются 6 пар почти совпадающих узлов (обозначены крестообразными метками на рис. 6). Если допустить релаксационные смещения таких атомов на  $\approx 7\%$  от межатомного расстояния в направлении  $[1\bar{1}00]_\alpha$ , то количество совпадающих узлов возрастёт от одного до четырнадцати и свойства такой границы будут близки к свойствам теоретической специальной границы  $\Sigma=7$ .

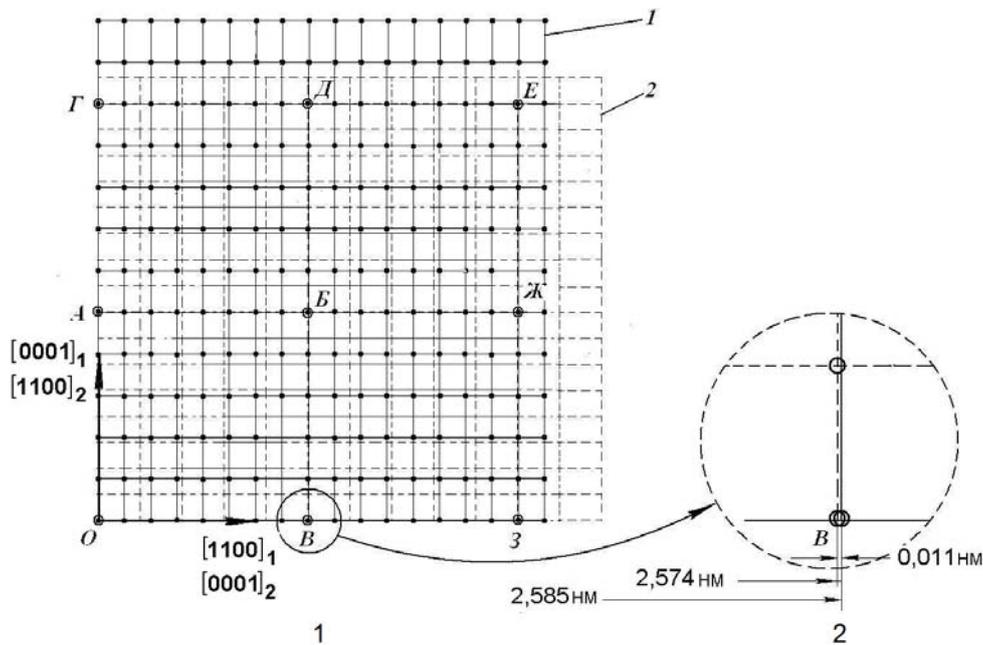


Рис. 5. Образование РСУ  $\Sigma=41$  при повороте ГПУ решетки циркония вокруг оси  $[1\bar{1}00]$  на  $90^\circ$ :  
 1 – совпадающие узлы в точках **O-A-B-B-G-D-E-Ж-З**;  
 2 – увеличенное изображение окрестностей узла **B**

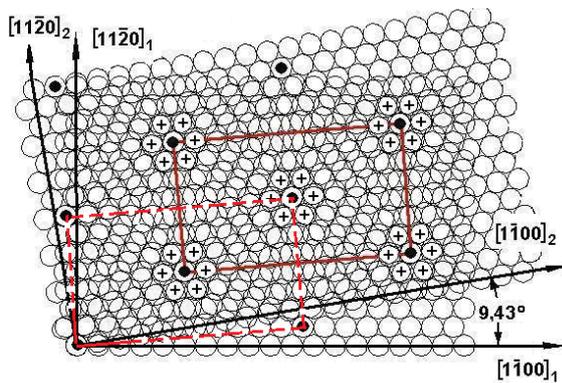
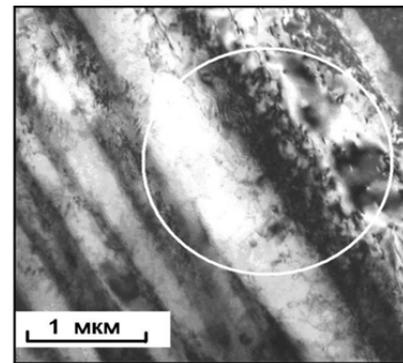


Рис. 6. Машинное геометрическое моделирование образования РСУ с  $\Sigma=37$  ( $\Sigma=7$ ) в ГПУ решётке при повороте плоскости  $(0001)_\alpha$  на угол  $9,43^\circ$  вокруг  $[0001]_\alpha$

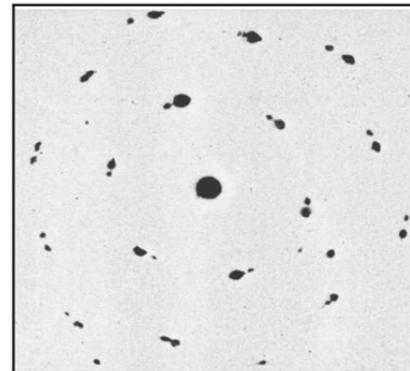
Электронно-микроскопические исследования образцов литой трубной заготовки, показали, что в пакетной структуре соседние рейки мартенсита имеют ориентации кристаллических решёток, которые подтверждают наличие между ними взаимной ориентации, отвечающей РСУ (рис. 7). На рис. 7, а показаны две соседние пластины  $\alpha$ -циркония, решётки которых находятся во взаимной ориентации, отвечающей РСУ  $\Sigma=37$ , для образования которой необходим поворот решёток на угол  $9,43^\circ$  вокруг  $[0001]_\alpha$ . На микродифракционной картине (рис. 7, б) рефлексы от одноимённых плоскостей зоны  $[0001]_\alpha$  размыты в азимутальном направлении на  $1,0 \dots 1,5^\circ$ , но между лучами, идущими через их центры, угол составляет  $\approx 9,1^\circ$  (рис. 7, б, в), что отвечает теоретическому углу  $9,43^\circ$  для границы  $\Sigma=37$ .

Таким образом, теоретические предпосылки и результаты экспериментальных исследований показывают, что после высокотемпературного индукционного нагрева слитка, горячего прессования со значительными деформациями (вытяжка  $\mu \approx 25$ ) и последующей закалки заготовки из сплава Zr-1Nb в структуре между мартенситными кристаллами формируется значительное количество особых, специальных в концепции РСУ низкоэнергетических границ. Их атомное строение и высокая проникаемость для движущихся дислокаций позволяют при последующих технологических операциях получить удовлетворительную технологическую пластичность передельных труб и однородную структуру и требуемые свойства готовых труб оболочек тепловыделяющих элементов.

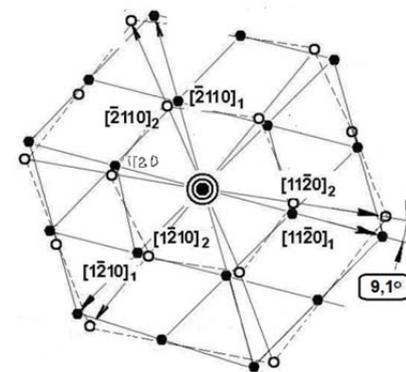
Кроме того, применение скоростных термических и деформационных технологических операций позволяет отказаться от традиционного покрытия слитков защитной оболочкой из меди (от свойственного циркониевым сплавам газонасыщения), а также способствует получению сравнительно мелкого зерна в заготовках под холодную деформацию и таким образом стабилизировать управляемость всего технологического цикла производства труб-оболочек твэл.



а



б



в

Рис. 7. Тонкая фольга из закалённого сплава Zr1Nb: а – электронномикроскопическое изображение специальных границ между пластинами в  $\alpha$ -мартенсите; б – микродифракционная картина (МДК) от участка, выделенного селективной диафрагмой  $d = 1,5$  мкм на рис. (а); в – схема индексации МДК

Результаты исследования и установленные вышеуказанные факторы были использованы и учтены при разработке технологии производства труб-оболочек твэл из сплава Zr-1Nb в Украине.

По разработанной технологии были изготовлены опытные партии труб-оболочек твэл  $\varnothing 9,13 \times$  вн. 7,72 мм из сплава Zr-1Nb. Результаты комплексных исследований показали высокое качество полученных труб (табл. 1) и соответствие их по основным качественным характеристикам требованиям опытных технических условий Украины и зарубежным аналогам [7, 10].

Таблица 1

Результаты испытаний опытной партии труб-оболочек твэл

Показатели качества	фактические			требования ТУ		
	$\sigma_B$ , Н/мм <sup>2</sup>	$\sigma_{0,2}$ , Н/мм <sup>2</sup>	$\delta_5$ , %	$\sigma_B$ , Н/мм <sup>2</sup>	$\sigma_{0,2}$ , Н/мм <sup>2</sup>	$\delta_5$ , %
Механические свойства труб:				не менее		
при комнатной t° в продольном / поперечном направлении	555–600/ 590–635	440–485/ 535–610	33,5–40,5/ 28,0–33,0	277,0	210,0	28,0
при t=380 °С в продольном / поперечном направлении	220–230/ 223–235	120–135/ 200–220	52,5–60,0/ 46,8–50,0	–/ 148,0	80,0/ 130,0	–/ 33,0
Коэф. анизотропии при t=380 °С	1,58–1,7			не менее 1,4		
Коэф. ориентации гидридов	0,20–0,40			не более 0,4		
Удельный привес массы образца	14,0–16,0 мг/дм <sup>2</sup>			≤2 мг/дм <sup>2</sup>		

## 6. Выводы

1. Показана эволюция структуры и свойств сплава Zr-1Nb в процессе температурно-деформационных обработок при изготовлении в Украине опытной партии труб-оболочек по альтернативной технологии.

2. Впервые в мартенситных структурах ( $\beta$ -фазе) литого и горячедеформированного циркониевого сплава с гексагональной плотноупакованной решеткой найдены специальные низкоэнергетические границы. Показана их роль в формировании структуры и повышении технологической пластичности горячепрессованных передельных труб.

3. Установлена возможность изготовления из сплава Zr-1Nb по разработанной технологии труб-оболочек тепловыделяющих элементов рабочей зоны реакторов атомных электростанций, которые по основным качественным характеристикам не уступают зарубежным аналогам.

4. Представленные результаты свидетельствуют о перспективности продолжения работ по разработке технологии промышленного производства труб-оболочек твэл из сплава циркония с целью создания в Украине замкнутого ядерно-топливного цикла и обеспечения энергетической независимости.

## Литература

1. Займовский, А. С., Никулина, А. В., Решетников, Н. Г. (1994). Циркониевые сплавы в ядерной энергетике. Москва: Энергоатомиздат, 256.
2. Foster, J. P. et al. (1993). Pat. 5230758 USA. Method of processing Zirlo material for light water reactor application. MKI5 с 22 с 16/00. No. 854044; declared: 18.03.92; published: 27.07.93, NKI 148/672.
3. Ажажа, В. М., Вахрушева, В. С., Дергач, Т. А. и др. (1999). Технология изготовления изделий из циркониевых сплавов для атомной энергетике и некоторые свойства сплавов циркония. Харьков: ИФТТМ ННЦ ХФТИ, 115.
4. Некрасова, Г. А. (1988). Промышленное производство циркония и изделий из циркониевых сплавов для ядерной энергетике за рубежом. Цирконий в атомной промышленности. Москва, 16, 60–69.
5. Актуганова, Е. Н., Заводчиков, С. Ю., Котрехов, В. А. и др. (1999). Совершенствование производства изделий повышенного качества из циркониевых сплавов. Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике. Алушта, 7–8.
6. Tenckhoff, E. (2006). Review of deformation mechanisms, texture, and mechanical anisotropy in zirconium and zirconium base alloys. Zirconium in Nuclear Industry. West Conshohocken, 25–50.
7. ASTM B 350-91. Standard Specification for Zirconium and Zirconium Alloy Ingots for Nuclear Application; ASTM Committee B-10 on Reactive and Refractory metals and Alloys (1991). Current edition approved, 60, 3–5.
8. Вахрушева, В. С., Сухомлин, Г. Д., Дергач, Т. А. и др. (2002). Разработка принципиальной технологической схемы промышленного производства труб-оболочек твэл из сплава Zr1Nb в Украине. ВАНТ. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение, 6, 84–87.
9. Вахрушева, В. С. (2014). Проблемы создания циркониевого производства в Украине. ВАНТ. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение, 2 (90), 62–67.
10. Вахрушева, В. С., Сухомлин, Г. Д., Дергач, Т. А. (1999). Комплексная оценка качества изготовленных в Украине первых опытных партий труб-оболочек ТВЭЛ из сплава Zr1Nb. ВАНТ. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение, 2 (7), 27–32.

Received date 05.11.2019

Accepted date 22.11.2019

Published date 30.12.2019

**Сухомлин Георгий Дмитриевич**, доктор технических наук, профессор, кафедра материаловедения и обработки материалов, Государственное высшее учебное заведение «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», ул. Чернышевского, 24а, г. Днепр, Украина, 49600  
E-mail: g\_suhomlin@ukr.net

**Дергач Татьяна Александровна**, доктор технических наук, кафедра материаловедения и обработки материалов, Государственное высшее учебное заведение «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», ул. Чернышевского, 24а, г. Днепр, Украина, 49600  
E-mail: ta\_dergach@i.ua