

## КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ИЗГОТОВЛЕННЫХ В УКРАИНЕ ПЕРВЫХ ОПЫТНЫХ ПАРТИЙ ТРУБ-ОБОЛОЧЕК ТВЭЛ ИЗ СПЛАВА Zr1Nb

*В.С. Вахрушева, Г.Д. Сухомлин, Т.А. Дергач  
(Государственный трубный институт, г. Днепропетровск, Украина)*

*Приведены результаты испытаний и исследований качества поверхности, точности геометрических размеров, металлофизических, механических и коррозионных свойств изготовленных в Украине (на Опытном заводе ГТИ и ОАО "Никопольский Пивденнотрубный завод") первых опытных партий труб-оболочек ТВЭЛ из сплава Zr1Nb (КТЦ-110). Показано влияние технологических факторов трубного передела на свойства готовых труб. Установлено, что по ряду качественных показателей трубы соответствуют уровню зарубежных аналогов. Намечены пути дальнейшего совершенствования технологии производства твэльных труб из циркониевого сплава в Украине.*

### ВВЕДЕНИЕ

К трубам из циркониевых сплавов для ТВЭЛ предъявляются чрезвычайно жесткие требования, обусловленные их ответственным назначением и тяжелыми условиями работы в активной зоне ядерных реакторов [1]. Поэтому действующими стандартами (ТУ и ASTM) предусмотрен большой объем контроля готовых труб, по сложности не имеющий аналогов при производстве других видов труб [2, 3].

Целью работы явилась комплексная оценка качества изготовленных в Украине первых опытных партий труб-оболочек твэЛ из циркониевого сплава Zr1Nb (КТЦ-110), анализ полученных результатов и выработка предложений по дальнейшему совершенствованию технологии их производства. Трубы изготавливали из сплава производства ГНПП "Цирконий", Украина. Используемые для изготовления труб плавки имели повышенное по сравнению с требованиями соот-

ветствующих ТУ содержание кислорода (до 0,14%) и содержание азота на верхнем переделе (0,006–0,0065%). Особенности изготовления труб по различным технологическим вариантам представлены в таблице 1.

При холодной прокатке на станах ХПТ55 и ХПТ32 использовали различные типы инструмента (конусные и криволинейные оправки). Кроме того, в одном из технологических вариантов прокат труб на готовый размер осуществляли на стане КПВ-25.

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ, ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Испытания и исследования труб проводили в состоянии поставки, после отделочных операций – правки, травления и шлифовки наружной поверхности. Был осуществлен 100%-ный неразрушающий контроль качества, включающий ультразвуковой контроль (УЗК) точности геометрических размеров и сплошности металла труб на установке

комплексного контроля РПА фирмы "НУ-КЕМ", Германия.

Таблица 1

Завод-изготовитель труб	№ плавки	Режим горячего прессования	Маршрут холодной деформации
Опытный завод ГТИ	797	Нагрев слитка в индукторе перед прессованием до 950 °С, закалка труб в воду	1. 42×6,5 ХПТ55, ВТО 2. 26×3,3 ХПТ32, ВТО 3. 15×2,0 ХПТ32, ВТО 4. 9,15×вн.7,72 ХПТР8-15, ВТО
ОАО "НПТЗ"	904	Нагрев слитка в индукторе перед прессованием до 1150 °С, закалка труб в воду	1. 48×7,3 ХПТ90, ВТО 2. 30×4,6 ХПТ55, ВТО 3. 18×2,8 ХПТ32, ВТО 4. 11×1,5 КПВ-25, ВТО 5. 9,15×вн.7,72 ХПТР8-15, ВТО

В качестве эталонов использовали изготовленные в ГТИ стандартные образцы (СО) с искусственными дефектами типа риск продольной и поперечной ориентации глубиной 0,035-0,005 мм и протяженностью 2<sup>+1</sup> мм, нанесенных на наружной и внутренней поверхностях СО.

При ультразвуковом контроле установлено, что поле технологического рассеяния значений наружного диаметра не превышает 0,025 мм. Отклонения по внутреннему диаметру и толщине стенки соответствуют требованиям ТУ и ASTM. При этом положительное влияние на качество внутренней поверхности труб оказало применение при прокатке на станах ХПТ оправок с криволинейной образующей по сравнению с конусными оправками. Промежуточные прокатки на станах КРВ-25 и КРВ-18 способствовали получению более точных по толщине стенки труб, а прокатка на готовый размер на станах ХПТР обеспечила требуемую точность по всем показателям геометрических размеров. Химический анализ металла труб на содержание примесей кислорода, водорода, азота, углерода, меди производили по методическим разработкам ГТИ. Кислород и водород определяли методом вакуум-плавления на установке "Бальцерс", азот по методу Кьельдаля, углерод кулоно-метрическим методом, медь – экстракционно-фотометрическим.

Установлено увеличение (на 0,02-0,04%) содержания кислорода в металле труб по сравнению с трубной заготовкой. Содержание

азота, углерода, водорода, меди соответствовало их содержанию в исходном слитке.

Стандартные коррозионные испытания в водяном паре при температуре 400 °С и давлении 20 МПа в соответствии с требованиями ТУ 95.405-89ЛУ, показали высокую коррозионную стойкость первых опытных партий труб из сплава КТЦ-110. Независимо от технологии изготовления труб, удельный привес образцов за 72 часа испытаний не превышал 16 мг/дм<sup>2</sup>, что значительно (в 1,4 раза) ниже предельно допустимого значения, оговоренного ТУ и ASTM ( $\leq 22$  мг/дм<sup>2</sup>).

Высокая коррозионная стойкость труб установлена также при длительных (до 1000 часов) коррозионных испытаниях при температурах 350, 400, 450 и 500 °С. При высокотемпературном автоклавировании склонность к нодулярной коррозии не обнаружена.

Кроме того, трубы показали высокую стойкость против межкристаллитной и общей коррозии при испытании в высокоагрессивных средах – в кипящих серной, азотной и соляной кислотах.

Электрохимическими исследованиями путем снятия анодных потенциодинамических кривых (АПК) в 0,1 н растворе NH<sub>4</sub>F установлена зависимость коррозионной стойкости труб от состояния их поверхности. Травленные в азотно-плавиковом растворе образцы имели более низкую коррозионную стойкость по сравнению с механически шлифованными и не подвергавшимися механической и химической обработкам. На рис.1

видно, что анодная потенциодинамическая кривая травленого образца сдвинута в область более отрицательных потенциалов, плотность тока анодного растворения травленого образца выше (кр.1), а кривая образцов непосредственно после вакуум-термической обработки (ВТО) сдвинута в область положительных потенциалов (кр.3) по сравнению со шлифованными.

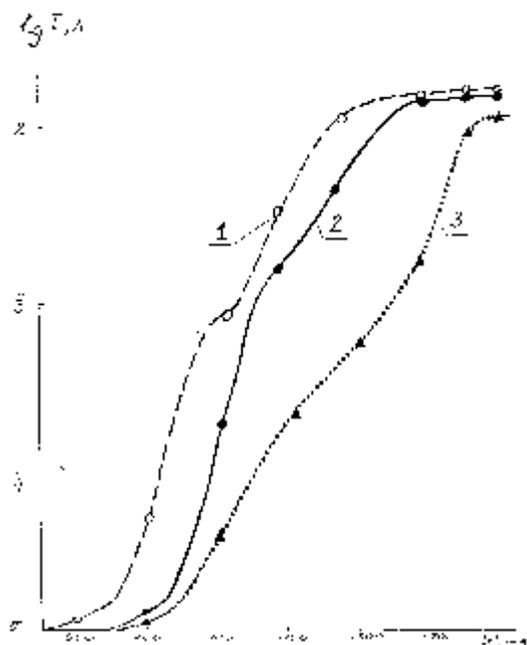


Рис. 1. Анодные потенциодинамические кривые (4 В/час) в 0,1 н NH<sub>4</sub>F образцов готовых труб из сплава КТЦ-110 с травленой в азотно-плавиковом растворе поверхностью (кр.1), со шлифованной поверхностью (кр.2) и необработанной после ВТО поверхностью (кр.3).

Это объясняется, по-видимому, отрицательным влиянием остатков F-ионов, которые могут присутствовать на поверхности травленых в азотно-плавиковом растворе образцов с одной стороны, и образованием на поверхности труб при ВТО тонкой защитной окисной пленки, препятствующей активации поверхности. Испытания механических свойств на растяжение в продольном и поперечном направлениях при комнатной и повышенной (380 °С) температурах проводили в соответствии с ГОСТ 10006-80, ГОСТ 19040-81, методической инструкцией ГТИ №13-39-93, а также отраслевыми инструкциями ВНИИНМ. При испытании в поперечном направлении использовали

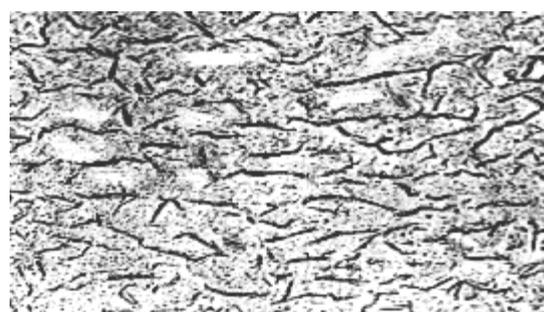
кольцевые образцы шириной 2,7 мм и вкладыши диаметром 6 мм. Коэффициент анизотропии определяли как отношение предела текучести в поперечном направлении к пределу текучести в продольном направлении при температуре 380 °С. Усредненные результаты испытаний механических свойств опытных партий труб размером 9,15×вн. 7,72 мм из сплава Zr1Nb представлены в таблице 2.

Из приведенных данных следует, что опытные партии труб имеют повышенный уровень прочностных свойств в продольном и поперечном направлениях при комнатной и повышенной температурах и пониженную пластичность при испытании в поперечном направлении, что обусловлено главным образом повышенным, по сравнению с требованиями ТУ, содержанием кислорода, а также азота в трубной заготовке и трубах [4, 5] и наличием в металле труб дисперсной упрочняющей β-Nb фазы. Можно предположить, что снижение содержания кислорода в трубной заготовке и трубах до менее 0,10% будет способствовать повышению пластичности труб из сплава Zr1Nb. Вместе с тем, следует отметить более жесткие требования российских ТУ 95.405-89ЛУ к пластическим свойствам и менее жесткие к прочностным свойствам труб из сплава Э110 по сравнению с требованиями стандартов ASTM B-811 и B-353 к трубам аналогичного назначения из сплавов циркалой-2 и циркалой-4 [6], обусловленные не только различием легирующих добавок в указанных сплавах, но и более высоким предельно допустимым содержанием кислорода (до 0,16%) в трубах, изготавливаемых в странах дальнего зарубежья [2, 3]. Имеются также другие отличительные особенности в требованиях к механическим испытаниям твэльных труб, предъявляемых различными стандартами. В частности, американские стандарты содержат требования по пределу прочности и относительному удлинению при испытании в продольном направлении при комнатной температуре, и в них предусмотрено испытание труб внутренним гидравлическим давлением

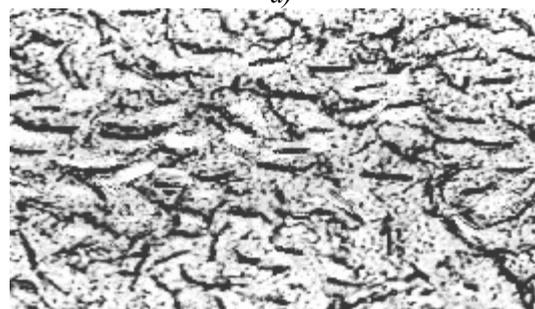
Испытания в поперечном направлении						Испытания в продольном направлении		K <sub>a</sub>
при 20 °С			при 380 °С			при 380 °С		
	$\sigma_B$	$\sigma_{0,2}$	$\delta_5$	$\sigma_B$	$\sigma_{0,2}$	$\delta_5$	$\sigma_{0,2}$	
	МПа		%	МПа		%	МПа	
	520 -650	460- 600	15 -27	200 -250	190 -230	22 – 36	130-150	1,45-1,7
Треб. ТУ	272	204	28,0	145	127	33,0	78,4	1,4

с регламентируемым удлинением по окружности, вместо испытания на растяжение в поперечном направлении, требуемого российскими ТУ. Испытания труб при рабочей температуре (343 или 385 °С) согласно ASTM проводят по требованию и нормам, устанавливаемым потребителем продукции. В связи с изложенным, вопрос механических испытаний труб из циркониевых сплавов для ТВЭЛ требует дальнейшего обсуждения и выработки единого подхода к методикам механических испытаний и требованиям, устанавливаемым нормативными документами. Коэффициент ориентации гидридов ( $F_n$ ) определяли в образцах готовых труб после искусственного наводороживания в течение 2 часов в среде особоочистого водорода при температуре 400 °С.

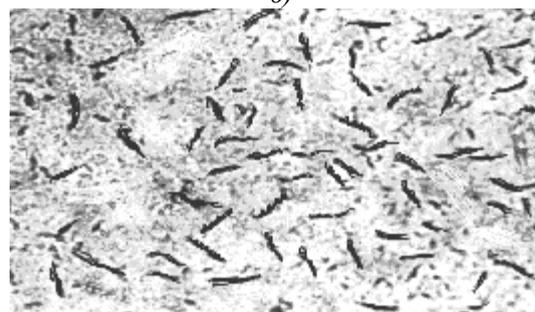
Установлено, что  $F_n$  колеблется в трубах различных партий от 0,2 до 0,45 (рис. 2) и зависит от маршрута холодной деформации. Увеличение отношения относительного обжатия по стенке к относительному обжатию по диаметру при прокатке труб на готовый размер способствовало уменьшению коэффициента ориентации гидридов. Минимальную величину  $F_n$  наблюдали у труб, прокатанных на готовый размер на стане ХПТР8-15 по маршруту: 11×1,5→9,15×вн.7,72 мм (рис. 2а), максимальную – на стане КПВ-25: 16×2,25→9,15×вн.7,72 мм (рис. 2в). Отмечено положительное влияние на формирование текстуры применения при прокатке на станах ХПТ оправок с криволинейной образующей по сравнению с конусными.



а)



б)



в)

Рис. 2. Микроструктура гидридов циркония в металле труб размером 9,15×вн.7,72 мм из сплава КТЦ-110, изготовленных по различным технологическим вариантам, ×200.

Исследована микроструктура металла готовых труб с использованием оптической и электронной микроскопии тонких фольг на просвет. Установлено, что микроструктура готовых труб представлена равноосными ре-

кристаллизованными зернами  $\alpha$ -фазы с дисперсными выделениями  $\beta$ -Nb фазы (см.рис.3).

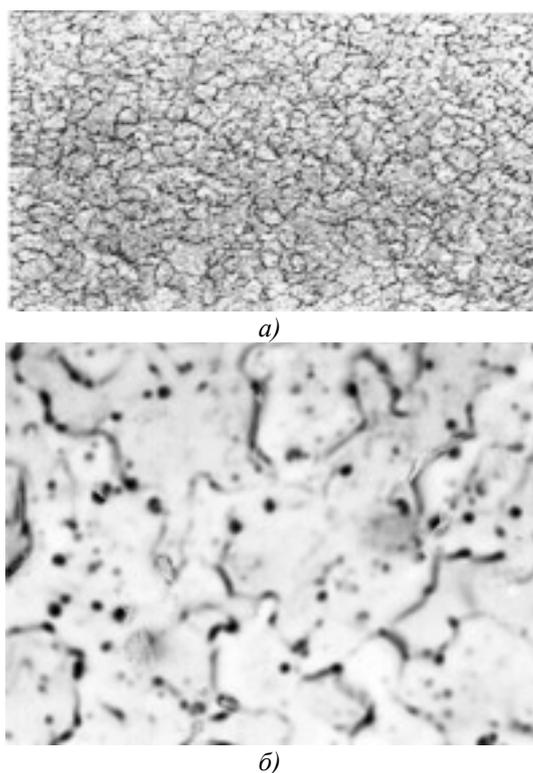


Рис. 3. Микроструктура (а),  $\times 200$  и выделения второй фазы (б),  $\times 1000$  в трубах размером 9,15  $\times$  вн.7,72 мм из сплава КТЦ-110

Величина зерна, оцененная в соответствии с ГОСТ 5630-82 и методом секущих составляет 4...12 мкм (рис. 3а) и по этому показателю трубы соответствуют зарубежным аналогам. Мелкодисперсная фаза равномерно распределена в микроструктуре (рис. 3б).

Результаты электронномикроскопических исследований представлены на рис. 4. На рис. 4а,б зафиксирована зеренная структура с размером зерен от 3 до 10 мкм. Видны частицы второй фазы, которые подразделяются на 2 группы: мелкие (10... 40 нм), которые находятся в теле, и более крупные (50...150 нм), расположенные преимущественно на границах зерен. Последние эффективно сдерживают миграцию границ, что проявляется в наличии характерных изгибов на них с вершинами в местах расположения частиц второй фазы (рис. 4б). Визуальная оценка плотности дислокаций дает величину  $\rho=10^6 \dots 10^7 \text{ см}^{-2}$ . Это подтверждается дифракционными картинками с площади  $\sim 2 \text{ мкм}^2$ , на которой четко видны Кикучи-линии (рис. 4

в), которые, как известно, свидетельствуют о высоком совершенстве кристаллической решетки материала [7].

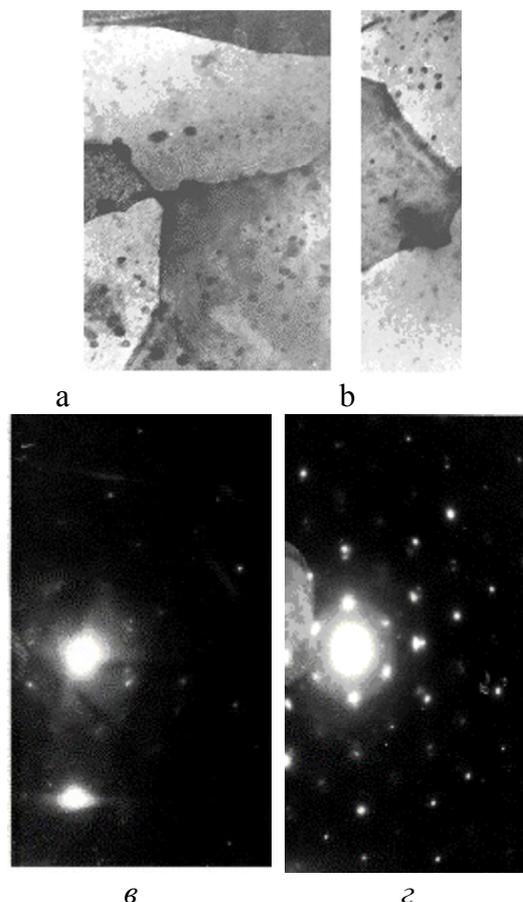


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения тонкой фольги с труб размером 9,15  $\times$  вн.7,72 мм из сплава КТЦ-110, а, б  $\times 30\,000$ , и соответствующие микродифракционные картины от изображенных участков (в, г).

Кроме того, проанализирован большой набор дифракционных картин, определены углы разориентировки кристаллических решеток на отдельных границах зерен. Установлено, что большинство зерен (до 20%) ориентированы базисной плоскостью (0001) параллельно поверхности трубы (рис. 4 г), что свидетельствует о наличии компоненты планарной текстуры и подтверждает результаты оценки текстуры по коэффициенту ориентации гидридов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Комплексные исследования качества первых опытных партий труб-оболочек ТВЭЛ из сплава Zr1Nb показали, что разработанная технология изготовления труб в целом обес-

печивает получение качественных показателей труб, удовлетворяющих требованиям технических условий России на трубы из сплава Э110.

2. По ряду показателей: качеству поверхностей геометрическим размерам, микроструктуре, коэффициенту ориентации гидридов, коррозионной стойкости, прочностным свойствам, коэффициенту анизотропии и др. – полученные трубы отвечают требованиям ТУ 95.405-89ЛУ.

Отклонения от требуемых норм обусловлены низким качеством исходной заготовки слитка из сплава КТЦ-110 и техническим состоянием некоторых технологических агрегатов.

3. Намечены следующие направления деятельности и пути улучшения качества труб-оболочек ТВЭЛ:

- получение качественной трубной заготовки с содержанием кислорода до 0,10% и с мелкозернистой однородной структурой;
- уточнение схемы горячей деформации слитков;
- совершенствование технологии термической обработки с целью уменьшения размеров второй фазы в готовых трубах;
- внедрение статистически обоснованного контроля и оценки технологического процесса;
- проведение эксплуатационных испытаний первых опытных партий труб, включая испытания на малоцикловую усталость, со-

противление ползучести и на радиационную стойкость под облучением:

- выработка единого подхода к методикам и нормам механических испытаний;
  - разработка необходимой нормативной документации на трубы-оболочки ТВЭЛ украинского производства.
4. Проведенные исследования позволили выявить ряд резервных возможностей для дальнейшего совершенствования техно логии производства и повышения качества циркониевых труб, изготавливаемых в Украине.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Займовский А.С., Никулина А.В., Решетников И.Г.* Циркониевые сплавы в атомной энергетике. М. Энергоиздат, 1981. с. 232.
2. Annual book of ASTM standard. Philadelphia, 1983; 1985. Pt 10.
3. *Waidineger H.C.* Quality control in zirconium alloy technology for water reactor fuel application // Guidebook on quality control of water reactor fuel. Vena: 1aEa, 1983.h.111-147.
4. *Narazawa N., Fukuda A.* New facilities for zircaloy nuclear fuel cladding tubes and product quality // Fapig. 1983. V. 104. №7. p.55-60.
5. *Металлургия циркония.* Пер. с англ. под ред. Г.А. Меерсона. М., Изд."Иностранная литература", 1959.
6. *Ells C.E., Coleman C.E., Chow C.K.* Properties of CANDU calandria tube // Canad. Metallurg. Quarterly. 1985. vol.24. №3. p.215-223.
7. *Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М.* Электронная микроскопия тонких кристаллов, М, "Мир", 1968, с.574.