

# ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ТВЭЛЬНЫХ ТРУБ ИЗ КАЛЬЦИЕТЕРМИЧЕСКОГО СПЛАВА Zr1Nb (КТЦ-110)

*И.М.Неклюдов, В.М.Ажажа, В.Н.Воеводн., О.В.Бородин, И.А.Петельгузов,  
Р.Л.Василенко, Н.Д.Рыбальченко, Н.М.Роенко  
ННЦ «ХФТИ», г.Харьков, Украина, E-mail: r.vasilenko@kipt.kharkov.ua*

Викладені результати металографічного, електронно-мікроскопічного та рентгеноструктурного досліджень кальційтермічного сплаву Zr1Nb.

Изложены результаты металлографического, электронно-микроскопического и рентгеноструктурного исследований кальцийтермического сплава Zr1Nb.

In the given article are presented results of electron-microscopy, metalography and x-ray analyze researches of the samples from the alloy КТЦ-110.

## ВВЕДЕНИЕ

Методами металлографии и электронной микроскопии проведено исследование структуры труб-оболочек из кальцийтермического сплава Zr+1%Nb (Zr1Nb). Трубы были изготовлены в Государственном трубном институте (ГТИ) (г.Днепропетровск) из сплава экспериментальных плавок, выполненных в ГНТП "Цирконий" на Приднепровском химическом заводе (г.Днепродзержинск) [1,2].

Работа выполняется в связи с разработкой в Украине производства комплектов для теплоделяющих элементов (ТВЭЛов) и теплоделяющих сборок из циркониевого сырья, добываемого в Украине. Так как технология получения сплавов в Украине (кальцийтермический метод восстановления циркония из тетрафорида циркония) отличается от принятой для производства оболочек из сплава Э110 для ТВЭЛов действующих реакторов типа ВВЭР-1000 (электролитическое восстановление циркония из фторцирконата калия), то хотя сплавы по легированию сходны, (добавка 1%Nb), примесный состав в них может отличаться.

Задачей исследования является изучение структурных особенностей кальцийтермического (КТЦ) сплава Zr1Nb, распределение примесных включений и выделений вторых фаз в его структуре. Для сравнения исследовались штатные трубы из сплава Э110 серийных партий выпуска 1989 года в России.

## 1. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### 1.1. ИССЛЕДУЕМЫЙ МАТЕРИАЛ

Исследуемый материал поставлялся в виде оболочек ТВЭЛ, подвергнутых штатной термообработке. Исследуемый сплав Zr1Nb был изготовлен из циркония, полученного в результате четырех плавок: №797, 803, 904, 906, которые отличались содержанием кислорода. Сплав циркония Э-110 (российского производства) поставлялся в виде стандартных оболочек ТВЭЛов, подвергнутых штатной термообработке. Состав по кислороду исследуемого материала приведен в табл.1

Таблица 1

Химический состав исследуемых материалов

№ п.п	Состав сплава, партия, плавка	Состав по лег. доб. Nb (%мас)	Примеси (x 10 <sup>-3</sup> % мас)													
			O	N	C	Ca	Si	Al	Cu	Ti	Fe	Ni	Cr	Mo	H	F
1	Zr1Nb (плавка 797)	1,06	100-120	5,0	5,0	4,8	3,0	1,5	1,3	1,6	19	4,0	2,0	1,0	1,4	3
2	Zr1Nb (плавка 904)	0,96	120-130	6,0	11,0	1,8	20,0	1,0	0,7	1,5	40	7,0	1,5	2,0	1,5	3,0
3	Zr1Nb (плавка 906)	1,06	130-150	6,0	10,0	4,0	18,0	1,4	2,1	1,5	25	4,0	1,3	2,0	1,5	3,0
4	Zr1Nb (плавка 803)	0,97	140-160	3,5	2,0	4,8	6,0	1,3	0,6	8,0	26	6,0	3,0	1,0	1,5	3,0
5	Э110	0,96	70	6,0	-	-	-	-	3,0	4,0	21,0	11,0	3,0	-	-	0,90
6	Э110 (ТУ 95.405-89)	0,9-1,1	60-100 (*)	6,0	20,0 (*)	20,0 (*)	20,0 (*)	8,	5,0.	5,0	20,0 (*)	20,0 (*)	20,0 (*)	5,0	1,5	3,0

**Примечание:** Данные в таблице, обозначенные «\*», показывают предельно допустимые количества по ТУ 95.405-89 на изготовление твэльных труб; остальные результаты получены методами ядерно-физического анализа [3]

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.1. МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ

#### ИССЛЕДОВАНИЕ Zr1%NB И Э110

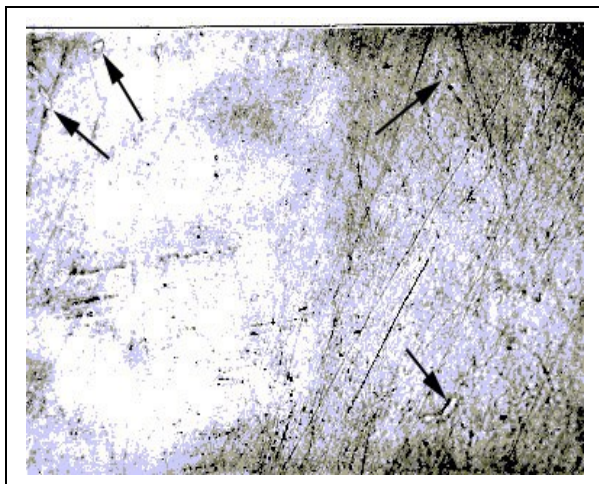
Металлографические исследования материала оболочек были проведены с целью сравнения строения структуры сплавов Zr1%Nb до и после дли-

тельных коррозионных испытаний, а так же со структурой сплава Э110.

Изучение структуры показало в исходных составах сплавов наличие мелких включений (выделений) разных размеров от 0,05 до 2...5 мкм, состав которых пока точно не идентифицирован.

Их можно разделить на три вида. Первый вид обнаруживается после тонкой полировки на алмазной пасте в виде частичек с огранкой размером до 2...5 мкм.

На рис.1 представлен вид в металлографическом микроскопе шлифов сплавов Zr1%Nb (плавка 906) и Э110, которые отполированы на тонкой алмазной пасте, но не подвергались химическому травлению.



а



б

Рис.1. Металлографический снимок нетравленного шлифа ТВЭЛЬных трубок из сплава Zr1Nb (а) и Э110 (б). Увеличение 500. Съёмка в светлом поле

На снимках мы видим гладкую, ровную поверхность без выявления особых структурных особенностей. У некоторых сплавов типа Zr1%Nb иногда встречаются гидридные выделения или просматриваются полупрозрачные кристаллические образования с правильной огранкой. Но такие выделения наблюдаются редко. Других мелких включений явно примесного и загрязняющего характера на нетравленных шлифах не наблюдалось. Редко встречались отдельные образования размером до 15 мкм. Характерно, что сходные включения обнаруживались и в структуре сплава Э110. Их размеры не выходили за рамки требований технических условий на сплавы.

После травления в смеси азотной и плавиковой

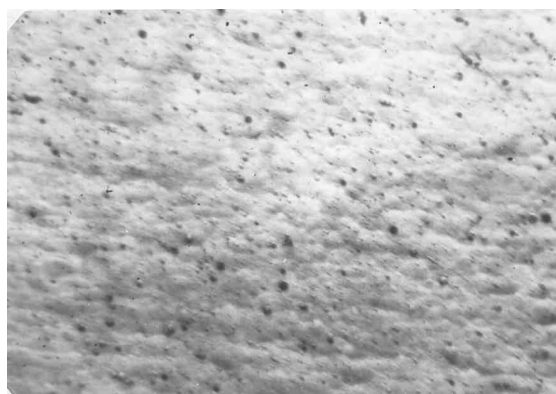
кислот на поверхности шлифа обнаруживаются образования ямок травления в виде питтингов, число которых увеличивается с длительностью травления. Размеры растравленных питтингов не превышают 3 мкм.

Третий вид выделений, который выявляется травлением, по-видимому, относится к структурной составляющей сплавов – стабильной  $\beta_{Nb}$ -фазе, к её наиболее крупным выделениям.

В целом структура сплавов Zr1Nb была очень сходна со структурой сплава Э110 как по размерам зерна, так и по характеру выделений, за исключением того, что количество выделений (включений) в поле шлифа у сплава Э110 меньше.



(а)



(б)

Рис.2. Металлографические снимки структуры сплава Zr1Nb пл.906 (а) и структуры штатного сплава Э110 (б). Съёмка в светлом поле,  $\times 400$

С целью определения размеров зерна изучение структуры проводилось также в поляризованном свете (рис.3). Из

приведенных фотоснимков следует, что структура сплавов является стабилизированной, с равномерными

углами разориентации. Размеры зерен у сплавов, определённые методом секущей, составили следующие величины: для

сплава Zr1Nb – 5...7 мкм, для сплава Э110 – 7...8 мкм.

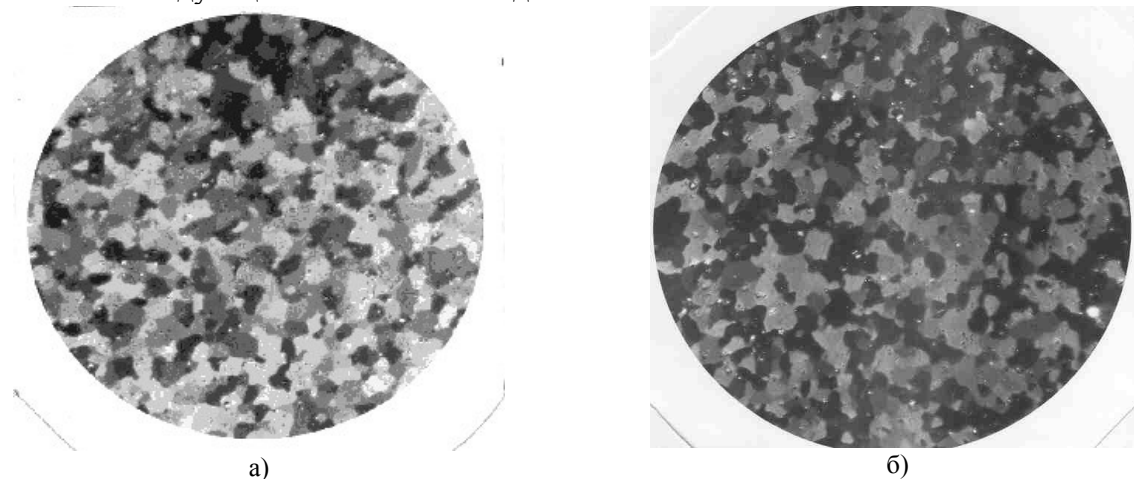


Рис.3. Металлографические снимки структуры а) – сплава Zr1Nb пл.906 и б) – структуры штатного сплава Э110. Увеличение 500. Съёмка в поляризованном свете

## 2.2. ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Для исследования методом просвечивающей электронной микроскопии необходимо было получить фольги материала толщиной не более 1000А, для чего была применена следующая методика:

1) оболочки распускались на кольца, которые разрезались по образующей и выпрямлялись, в результате чего получались пластины материала размерами 5×10×0.5 мм;

2) вырезанные пластины подвергались химическому утонению до толщины 0.1 мм в растворе состава: 10%HF, 45%HNO<sub>3</sub>, 45%H<sub>2</sub>O;

3) окончательное препарирование образцов производилось методом струйной электрополировки.

Электронно-микроскопическое исследование образцов производилось на электронном микроскопе JEM-100CX.

Микроструктура сплава Э-110 показана на рис.4,а. Плотность дислокаций незначительна. Выделения вторых фаз были идентифицированы методом электронографического анализа как β-ниобий. Выделений другого типа не обнаружено.

Выделения расположены равномерно по телу зерна, скоплений у границ не наблюдается. Средний размер выделений равен 49.7 нм, их объемная доля составляет 0.58%, а плотность равна  $9.5 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$ . Распределение выделений по размеру приведено на рис.5,а.

Микроструктура сплава Zr1Nb плавки №797 показана на рис.4,б. Выделения вторых фаз были идентифицированы методом электронографического анализа как β-ниобий. Выделений другого типа не обнаружено. Выделения расположены в теле зерна вытянутыми скоплениями-"строчками".

Длина подобных строчек варьируется в пределах 0.9...3.8 мкм, а ширина – в пределах 0.1... 0.3 мкм. Средний размер выделений равен 35 нм, их объем-

ная доля составляет 0.204%, а плотность равна  $12,74 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$ . Распределение выделений по размеру приведено на рис.5,б.

Микроструктура сплава Zr1Nb плавки №803 показана на рис.4,в. Выделения вторых фаз были идентифицированы методом электронографического анализа как β-ниобий. Выделений другого типа не обнаружено. Выделения расположены в теле зерна вытянутыми скоплениями-"строчками". Длина подобных строчек варьируется от 2 до 2,47 мкм, а ширина – от 0.18 до 0.9 мкм. Средний размер выделений равен 47 нм, их объемная доля составляет 0.184%, а плотность равна  $3.56 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$ . Распределение выделений по размеру приведено на рис.5,в.

Микроструктура сплава Zr1Nb плавки №904 показана на рис.4,г. Выделения вторых фаз были идентифицированы методом электронографического анализа как β-ниобий. Выделений другого типа не обнаружено. Выделения расположены в теле зерна вытянутыми скоплениями-"строчками". Длина подобных строчек варьируется от 1.06 до 1.34 мкм, а ширина – от 0.09 до 0.28 мкм. Средний размер выделений равен 49.7 нм, их объемная доля составляет 0.63%, а плотность равна  $10.3 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$ . Распределение выделений по размеру приведено на рис.5,г.

Микроструктура сплава Zr1Nb плавки №906 показана на рис.4,д. Выделения вторых фаз были идентифицированы методом электронографического анализа как β-ниобий. Выделений другого типа не обнаружено. Выделения расположены в теле зерна вытянутыми скоплениями-"строчками". Длина подобных строчек варьируется от 1.25 до 1.92 км, а ширина – от 0.25 до 0.3 км. Средний размер выделений равен 57 м, их объемная доля составляет 0.38%, а плотность равна  $9.54 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$ . Распределение выделений по размеру приведено на рис.5,д.

Для сплава Э110 диапазон размеров выделений составляет 0,03...0,13 мкм, а среднее значение объемной доли выделений совпадает с таковым для

Zr1Nb плавки 904. Близкие к указанным параметры очень сходную картину в количественном и в

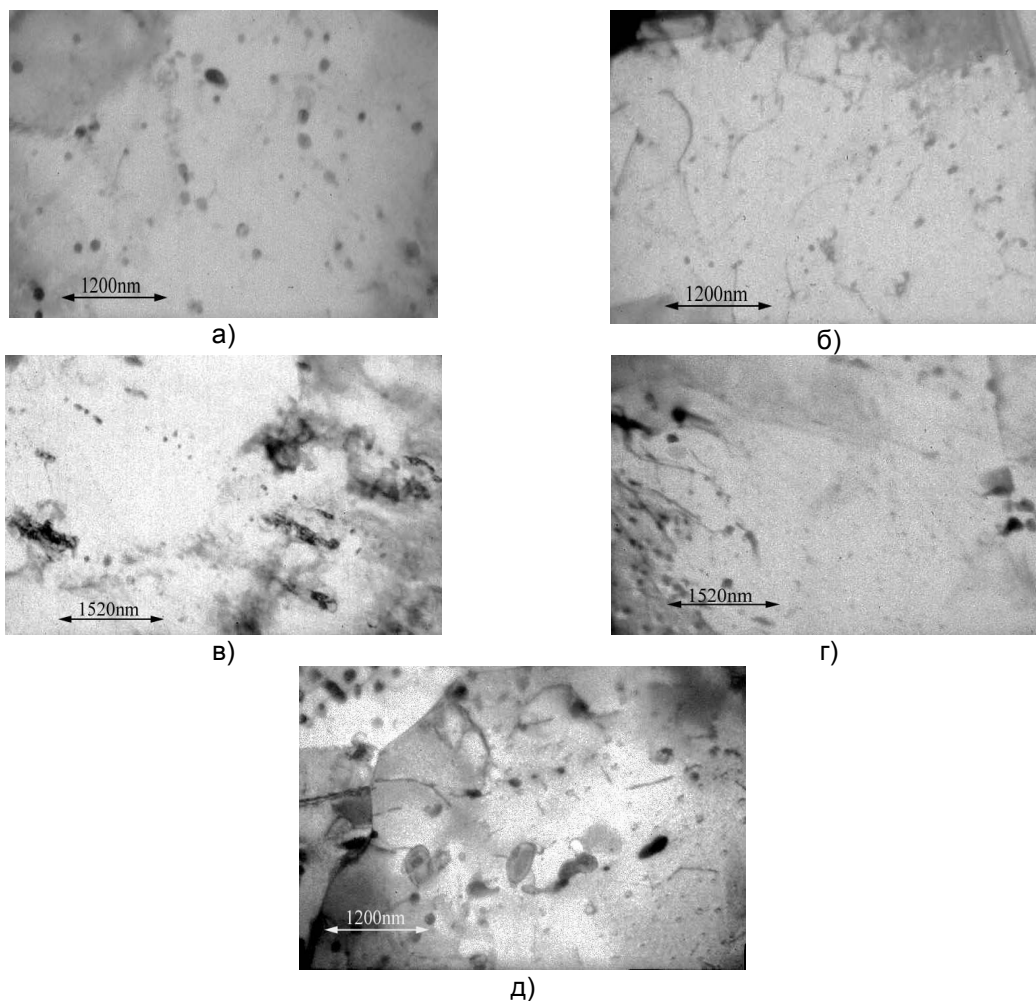


Рис.4. Микроструктура цирконий-ниобиевых сплавов:  
а) Э-110; б) Zr1%Nb плавка №797; в) Zr1%Nb плавка №803;  
г) Zr1%Nb плавка №904; д) Zr1%Nb плавка №906

выделений отмечены также у образцов других плавков – 797, 803 и 906. То есть, мы наблюдаем

Другого типа выделений и включений в образцах обоих типов сплавов пока не обнаружено, хотя проанализировано большое количество образцов. Можно полагать, что примесный кислород находится, в основном, именно в твёрдом растворе кальциетермического сплава Zr1Nb. Обнаруживаются в оптическом микроскопе инородные (судя по их цвету) примесные включения небольших размеров (до 2...5 мкм) в структуре сплавов Zr1Nb они редки. Характерно, что наличие указанных выше выделений и включений в структуре сплавов не вызывало локальной коррозии.

Поиск и изучение примесных включений в электронном микроскопе необходимо продолжить, в частности, с использованием локального спектрального анализа.

Рентгенографический фазовый анализ выполнен ранее на установке УРС-50 ИМ.

Получены следующие результаты:

– ни в одном виде образцов Zr1Nb и Э110  $\beta$ -Zr- и  $\omega$ -Zr-фазы не выявлены;

качественном отношении выделений  $\beta$ -фазы у сплавов кальциетермического типа Zr1Nb и Э110.

– в образцах из набора пластин при анализе сплава в поперечном сечении трубок из Э110 и Zr1Nb  $\beta$ -Nb фаза обнаружена в виде следов с содержанием 80...83% Nb.

Таким образом, данные электронно-микроскопических исследований соответствуют результатам рентгеновского анализа фазового состава сплава Zr1Nb.

В работе изучены и другие особенности структуры сплавов Zr1Nb, однако состав примесных включений (именно включений, а не выделений) ещё пока не выяснен. Но как бы то ни было их количество незначительно, размеры невелики (как уже говорилось, не более 5 мкм). Такие их размеры не противоречат требованиям Технических условий на тонкостенные трубы для ТВЭЛов российского производства, а так же и требованиям проекта Технических условий на тонкостенные ТВЭЛные трубы Украины.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ

При выполнении данной исследовательской работы ставилась задача изучить структурные факто-

ры влияния примесей кислорода в сплавах на характеристики сплавов кальциетермического производства. Для работы Днепропетровским Государственным трубным институтом (ГТИ) были предоставлены НИЦ «ХФТИ» экспериментальные партии образцов трубок сплава Zr1Nb (КТЦ-110), содержащие разные количества примесей кислорода. Сравнение химического состава сплавов типа Zr1Nb и штатного электролитического сплава Э110

(Zr+1%Nb мас.) показало, что количество примесей, кроме кислорода, было практически у них одинаково. В выбранных трубках сплава Zr1Nb количество кислорода изменялось от 0,10 до 0,16% согласно данным, представленным ГТИ. Применённый в нашей работе ядерно-физический анализ сплавов на кислород и другие примеси в исходном составе подтвердил данные ГТИ.

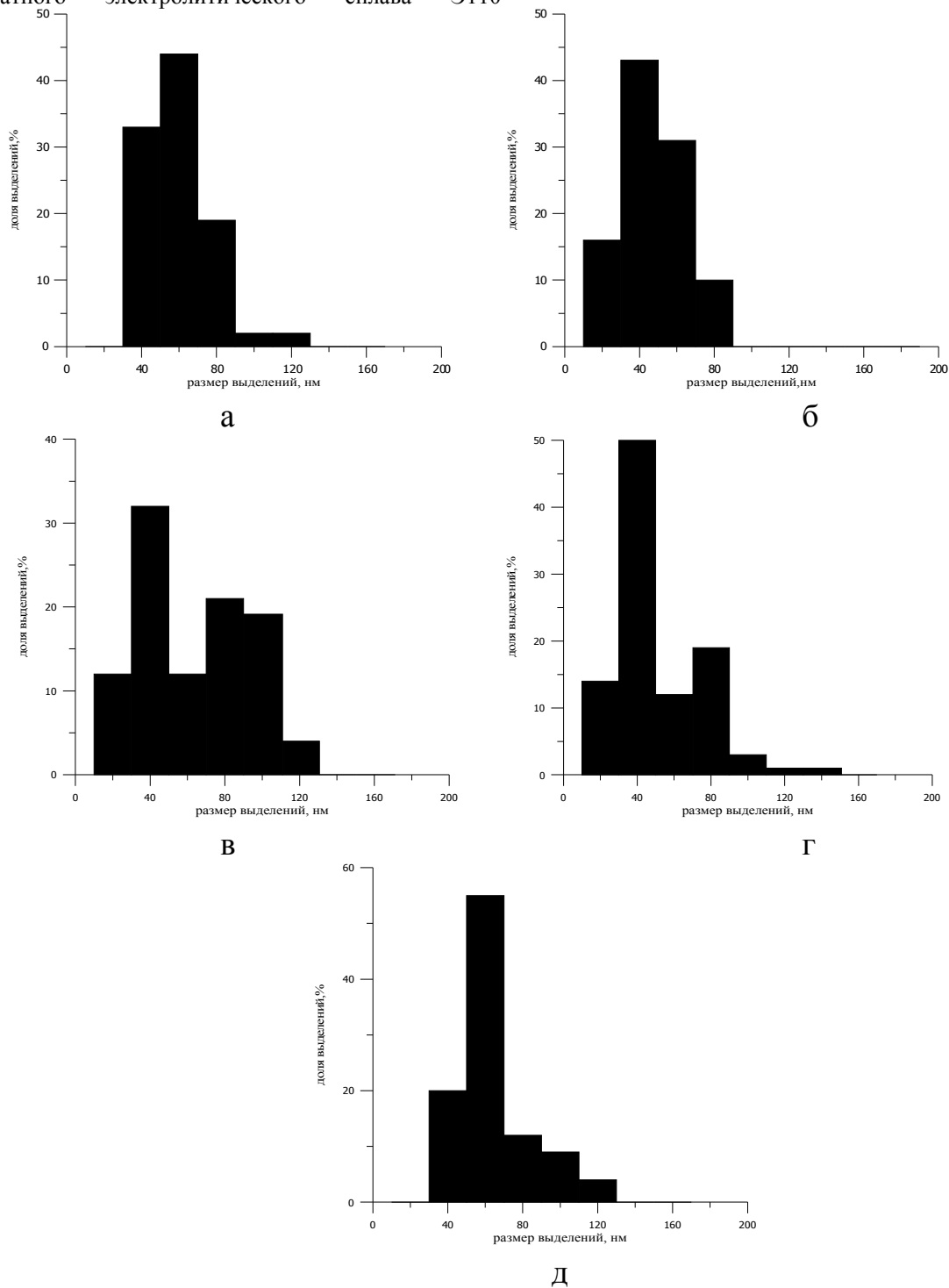


Рис5. Распределение выделений в цирконий-ниобиевом сплаве различных плавки: а) Э-110; б) Zr1%Nb плавка №797; в) Zr1%Nb плавка № 803; г) Zr1%Nb плавка №904; д) Zr1%Nb плавка №906

Таким разом, исследования в целом были проведены на сплаве Zr1Nb разных плавок, в которых количество кислорода было выше, чем в штатных трубках из сплава Э110. Так как содержание кислорода в сплаве Э110 по техническим условиям (ТУ 95. 405 489) составляет не более 0,10%мас (или среднее значение – 0,08±0,02%), то максимальное содержание кислорода в трубках Zr1Nb разных плавок превышает содержание кислорода в трубках сплава Э110 в среднем в 1,3...1,7 раз. Тем не менее, сплавы Zr1Nb проявили, как описано в работах [4,5], достаточно высокие характеристики работоспособности при коррозионных испытаниях и при испытаниях моделей ТВЭЛов.

Подробные металлографические исследования, выполненные нами и описанные выше, показали и сходство, и различие структур сплавов Zr1Nb и Э110. Сходство заключается в величинах размеров зерен, которые находятся в диапазоне 5...9 мкм, и в наличии мелких включений (или выделений). Размеры включений в обоих типах сплавов составляли, в основном, менее 0,1...1,5 мкм, хотя встречались и включения размером 2...3 мкм, а также отдельные дефекты более крупных размеров, но в пределах технических требований на материалы оболочек ТВЭЛов.

Наблюдаемые при гравитации частицы могут быть как неметаллическими включениями, так и структурной составляющей сплава Zr1%Nb, например, обогащенный ниобием циркониевой фазой, называемой β-ниобиевой.

Действительно, в работе методами электронно-микроскопических исследований выявлены выделения в сплавах Zr1Nb частиц размером до 150 нм (0,15 мкм), которые определены по параметрам решетки как β-ниобий, что в приложении к нашему случаю, в соответствии с диаграммой состояния, означает, что это частицы β<sub>Nb</sub>-фазы. Рентгеновский фазовый анализ подтвердил наличие в сплавах только одной отдельной фазы – это β<sub>Nb</sub>-фаза циркония с содержанием 80...83% Nb.

При изучении особенностей распределения выделений по размерам в трубках разных плавок (797, 803, 904, 906) существенных различий не обнаружено, хотя трубки плавки 797 качественно представляются более чистыми по включениям, чем остальные.

Интересные данные получены электронно-микроскопическими исследованиями. Показано, что поле матрицы сплава представляется довольно чистым по инородным включениям. Четко прослеживаются только выделения β<sub>Nb</sub>-фазы, причём их размеры, объёмное содержание для всех исследованных плавок сплавов типа Zr1Nb и для Э110 находятся в одном диапазоне величин. Это говорит о том, что различие в технологии получения сплавов и в содержании кислорода в сплавах не повлияло на характер микроструктурных выделений этой фазы. Поскольку каких-либо оксидных или смешанных фаз в структуре сплавов не обнаружено, то можно с уверенностью утверждать, кислород в сплавах Zr1Nb в основном находится в твёрдом растворе, что для системы Zr-O с высокой растворимостью кислорода в цирконии вполне естественно.

В целом проведенное исследование структуры показало, что дальнейшее её изучение необходимо продолжить, и это поможет пролить свет на различия в характеристиках кальциетермического сплава Zr1Nb и электролитического сплава Э110.

#### 4. ВЫВОДЫ

1. Проведены металлографическое и электронно-микроскопическое изучения структуры ТВЭЛных труб из кальциетермического сплава Zr1Nb четырёх экспериментальных плавок с разным содержанием кислорода (в пределах 0,11...0,16% мас.) и, для сравнения, структуры сплава Э110 (0,05...0,07% мас.О); показано, что сплав Zr1Nb экспериментальных плавок представляется относительно чистым по крупным неметаллическим включениям, структура его сходна со структурой труб из сплава Э110.

2. Трубки из сплавов Zr1Nb имеют мелкозернистую структуру, в основном, с размером зерна 5...7 мкм и с некоторым процентом зерен до 8...10 мкм, выделений с размерами от 0,1 до 1,5 мкм и меньшим количеством выделений размером до 2...3 мкм. В трубках сплава Э110 также наблюдаются подобные выделения, но в них количество выделений меньше. Выделения в обоих типах сплавов распределены по структуре неравномерно.

3. Рентгенографически фазовый состав сплава Zr1Nb аналогичен сплаву Э110 и характеризуется наличием только α-фазы циркония со следами β-Nb фазы. Метастабильных фаз β-Zr и ω-Zr не обнаружено.

4. С помощью электронно-микроскопического анализа установлено наличие выделений β<sub>Nb</sub>-фазы в структуре Zr1Nb и Э110, что соответствует диаграмме состояния системы Zr-Nb; определены среднестатистические размеры и объёмные количества выделений, которые находятся в диапазоне соответственно 0,02...0,15 мкм и 0,55...0,65% объёмн. Плотность выделений в среднем составляет 9,035·10<sup>19</sup> м<sup>-3</sup> для материала труб из сплава Zr1Nb и 9,5·10<sup>19</sup> м<sup>-3</sup> для труб из сплава Э110.

5. Выделений или включений оксидных фаз не наблюдалось.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.Ф.Коровин, В.Г.Чуприенко, К.А.Линдт, А.П.Мухачев, В.Д.Федоров, М.Л.Коцарь. *Производство циркония и гафния на ПО ПХЗ для удовлетворения потребностей атомной энергетики Украины. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: "Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение"*, 1994, вып.2(62)-3(63), с.114-124.
2. В.С.Вахрушева, Г.Д.Сухомлин, Т.А.Дергач. Комплексная оценка качества изготовленных в Украине первых опытных партий труб-оболочек ТВЭЛОВ из сплава Zr1Nb // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: "Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение"*, 1999, №2 (77), с.27-32.
3. В.В.Левенец, А.А.Щур, А.П.Омельник, В.А.Запороженко, И.А.Петельгузов. Одновременный анализ O, N, F и металлических примесей в цирконии ядерно-физическими методами. // *Материалы IV-ой международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению*, 12-17 июня 2000 г, г.Алушта, Украина.
4. В.С.Красноруцкий, И.А.Петельгузов, В.Р.Таринов, В.К.Яковлев, Л.С.Ожигов, Н.Н.Белаш, А.Г.Родак, В.И.Савченко. Исследование некоторых характеристик работоспособности экспериментального сплава Zr1Nb (КПЦ-110) как материала для

твэлов реактора ВВЭР-1000 // *Научные ведомости*, №1(14), серия “Физика”, с.140-145. Изд-во Белгородского государственного университета, г.Белгород, Россия, 2001 г.

5. И.А.Петельгузов. Исследование кинетики коррозии твэльных труб из кальциетермического циркониевого сплава Zr+1%Nb (Zr1Nb) в воде при температуре 350°C и в паре при температуре 400 и 500°C // *Материалы XV Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. Алушта 10-15 июня 2002г.*