

Предлагаемое изобретение относится к области реакторного материаловедения и может применяться при разработке конструкционных и топливных материалов активных зон атомных реакторов. Наряду с этим предполагаемое изобретение может найти применение в ряде областей техники, использующих трубы давления, работающие в агрессивных средах (трубо- и газопроводы и т.д.).

Известен способ термической обработки [1], включающий быстрый нагрев со скоростью не менее  $100^{\circ}\text{C}/\text{с}$  изделий из этих сплавов до температур существования бета-фазы ( $880 - 900^{\circ}\text{C}$ , выдержку при этих температурах в течение 10 - 15 сек и последующую закалку). Эта термообработка обеспечивает, практически, полное разрушение исходной текстуры, создает изотропную структуру и обеспечивает значительное повышение прочностных характеристик. Так, прочность по сравнению с исходной штатной обработкой (наиболее распространенной обработкой канальных труб, используемых в реакторах РБМК) изделий повышается на 30% и составляет 750 МПа, предел текучести более чем на 50% (600 МПа). Изделия, подвергнутые обработке, не обнаруживают радиационный рост, ползучесть их в 2 - 4 раза ниже этой величины для труб штатного производства. К недостаткам этого способа необходимо отнести низкую коррозионную стойкость в воде рабочих параметров -  $300\text{мг}/\text{дм}^2$ , что в 7 - 10 раз превышает эту величину для труб штатного производства.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому является способ термической обработки циркониевых сплавов [2], включающий нагрев до температуры полного превращения  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу, выдержку в течение времени, достаточного для растворения всех частиц интерметаллических соединений, и охлаждение до комнатной температуры со скоростью, достаточной для предотвращения выделения интерметаллических соединений, затем нагрев до промежуточной температуры для выделения интерметаллидов в виде частиц размерами 100 - 400 Å. Термообработка по данному способу сплавов циркония, легированных Sn, Fe, Ni, Cr,  $\text{O}_2$  за исключением ниобия (ниобий не образует интерметаллических соединений с цирконием), обеспечивает выделение интерметаллических соединений по границам зерен и субзерен, в отличие от равномерного распределения частиц в матрице исходного металла.

Термообработка обеспечивает значительное увеличение прочностных характеристик и высокую стойкость к модульной коррозии коммерческих сплавов "цирколой-2" и "цирколой-4", используемых в реакторах кипящего типа в качестве технологических каналов и оболочек твэлов. Применение такой обработки к сплавам циркония с ниобием резко снижает коррозионную стойкость и сопротивление ползучести.

В основу изобретения поставлена задача создать такой способ термической обработки циркониевых сплавов, в котором новые режимы обработки позволили бы обеспечить повышение сопротивления ползучести и коррозионной стойкости цирконий-ниобиевых сплавов при сохранении высокой радиационной стабильности.

Поставленная задача достигается тем, что изделие из цирконий-ниобиевого сплава нагревают до ( $920 - 950^{\circ}\text{C}$ ) со скоростью не ниже  $100^{\circ}\text{C}/\text{с}$ , выдерживают при этих температурах не более 15 с, после чего производят охлаждение водой или другими агентами со скоростью более  $450^{\circ}\text{C}/\text{с}$  в интервале ( $920 - 500^{\circ}\text{C}$ ). После этого изделие подвергают отжигу в интервале температур ( $540 - 580^{\circ}\text{C}$ ) в течение различного времени - от 100 ч при температуре  $540^{\circ}\text{C}$  до 24 ч при температуре  $580^{\circ}\text{C}$ . Отличия от прототипа заключаются в следующем:

1. Температура от которой производится закалка составляет ( $920 - 950^{\circ}\text{C}$ ), а не ( $1000 - 1100^{\circ}\text{C}$ ), как в известном способе. Понижение температуры обусловлено тем, что фазовый переход происходит в сплавах циркалой-2, циркалой-4 при  $T = (965 - 990)^{\circ}\text{C}$ , а в цирконий-ниобиевых сплавах при  $T = (880 - 920)^{\circ}\text{C}$ . В условиях скоростного нагрева возникает так называемый перенагрев, т.е. фазовый переход  $\alpha \rightarrow \beta$  осуществляется при температурах, превышающих равновесную на ( $30 - 50^{\circ}\text{C}$ ) и поэтому температура нагрева цирконий-ниобиевых сплавов составляет ( $920 - 950^{\circ}\text{C}$ ). При нагреве до ( $880 - 900^{\circ}\text{C}$ ) переход  $\alpha \rightarrow \beta$  осуществляется не полностью, и закалка происходит из области существования обеих фаз. Известно, что закалка циркониевых сплавов из двухфазной области приводит к возникновению в закаленном металле бета-циркониевой фазы, наличие которой ухудшает коррозионную стойкость сплава. Кроме того, сравнительно низкие температуры - ( $880 - 900^{\circ}\text{C}$ ) не обеспечивали полное растворение бета-ниобиевой фазы, содержащейся в исходном сплаве в виде строчечных включений. Таким образом, понижение температуры нагрева до ( $920 - 950^{\circ}\text{C}$ ) обеспечивает в условиях скоростного нагрева переход в бета-область всего объема металла и полное растворение второй фазы. Нагрев до температур, превышающих  $950^{\circ}\text{C}$  нежелателен из-за роста зерна бета-фазы, что в свою очередь приводит к укрупнению структуры закаленного металла.

2. Выдержка при температурах ( $920 - 980^{\circ}\text{C}$ ) не должна превышать 15 с. Она должна быть достаточной для обеспечения перехода альфа  $\rightarrow$  бета во всем объеме металла и в то же время достаточно короткой, чтобы предотвратить рост зерна бета-фазы сплава. При выдержке в  $\beta$ -фазе в течение 10 с размер зерна составляет (3 - 5) мкм. При увеличении времени выдержки до 20 с, размер зерна значительно увеличивается и составляет (10 - 20) мкм, что уменьшает пластичность сплава.

3. Третьим отличием от прототипа является охлаждение со скоростью выше  $450^{\circ}\text{C}/\text{с}$  до температуры  $500^{\circ}\text{C}$ , чтобы произошло мартенситное превращение  $\beta \rightarrow \alpha'$  и структура состояла из тонких игл мартенсита с микродвойниками. При скоростях охлаждения цирконий-ниобиевых сплавов меньше  $450^{\circ}\text{C}/\text{с}$  в них встречаются массивные мартенситные иглы, состоящие из параллельных пластин без наличия в них двойников. При еще меньших скоростях охлаждения (на воздухе, с печью) в сплавах образуется грубый продукт пластинчатого типа. Двойниковый мартенсит имеет более высокие значения твердости и прочностных характеристик, чем мартенсит "скольжения" или мартенситный продукт, полученный в процессе изотермического превращения при медленном охлаждении.

Верхний предел скорости охлаждения точно не установлен, но ясно, что он определяется лишь техническими возможностями установки.

4. Отличием от прототипа является также отжиг закаленного сплава в альфа-фазе при температурах (540 - 580)°C в течение (100 - 24)ч.

В литературе имеется достаточно много исследований расплава пересыщенных твердых растворов циркониевых сплавов, образовавшихся при их закалке из бета-фазы. Изучены состав и морфология возникающих при распаде фаз, влияние параметров отжига на этот процесс и т.д. Однако исследования проводились на сплавах, которые весьма медленно нагревали до бета-фазы и затем выдерживали при температуре бета-фазы достаточно долго. Авторы настоящей заявки провели исследования кинетики и механизма распада твердых растворов цирконий-ниобиевых сплавов, подвергнутых скоростному нагреву до температуры бета-фазы, короткой выдержке при этих температурах и последующему быстрому охлаждению. (Для краткости обработка называется СВЧ-скоростная высокочастотная).

Исследования показали, что в закаленном металле возникает мелкозернистая, квазиизотропная структура с величиной макрозерна (3 - 5)мкм. В структуре отмечается большое количество двойников превращения, которые не исчезают при отжигах в течение (24 - 100)ч при температурах (580 - 540)°C соответственно. В процессе отжига вторая фаза выделяется в виде пластинчатых выделений в матрице сплава и глобулярных на границах раздела. Пластинчатые выделения когерентно связаны с матрицей металла и эта связь сохраняется на протяжении всего периода отжига в указанных интервалах температуры и времени, о чем свидетельствует наличие полосчатого контраста вокруг выделений. Морфология этих выделений неизменна в процессе отжига при указанных выше условиях. Это в свою очередь, с учетом сохранения двойников, обеспечивает практически неизменную прочность и пластичность сплава при отжиге при температуре (540 - 580)°C в течение (100 - 24)ч соответственно. Увеличение времени отжига при температуре 540°C более 100ч и при температуре 580°C более 24ч приводит к исчезновению двойников, коагуляции выделений, что значительно уменьшает прочностные характеристики сплава. Время отжига СВЧ-обработанного циркониевого сплава Э-125 менее 100ч при температуре 540°C и менее 24ч при 580°C не обеспечивают достаточного обеднения  $\alpha$ -зерен циркония ниобием, что является одним из основных факторов низкой коррозионной стойкости сплава.

На фиг.1 показано расположение выделений в сплаве после термообработки по известному (фиг.1а) и предлагаемому способам (фиг.1б); на фиг.2 - зависимость механических свойств и коррозионной стойкости СВЧ-термообработанной трубы от параметров отжига.

На фиг.1а показано, что выделение второй фазы после обработки по известному способу (нагрев до 1000°C, выдержки 3с, охлаждение со скоростью более 800°C/с, отжиг при температуре 400°C в течение 4ч) практически еще не наблюдается. На фиг.1б показаны глобулярные и пластинчатые выделения в СВЧ-обработанных трубах. На фиг.2 представлена зависимость механических свойств и коррозионной стойкости СВЧ-термообработанного сплава Э-125 от параметров отжига при (540 - 580)°C. Заштрихованная область определяет массив параметров отжига, обеспечивающих высокую коррозионную стойкость, сопротивление ползучести и механические свойства цирконий-ниобиевых сплавов.

Таким образом, предлагаемая схема термообработки создает в изделиях из цирконий-ниобиевых сплавов квазиизотропную мелкозернистую структуру, обеспечивает повышенные значения сопротивления ползучести и коррозионной стойкости при сохранении высокой радиационной стабильности по сравнению с другими обработками.

Авторам неизвестно использование заявленных технологических параметров, приводящих к созданию в цирконий-ниобиевых сплавах структуры с повышенным в 2 - 3 раза сопротивлением ползучести, обладающей высокой коррозионной стойкостью при сохранении высокой радиационной стабильности.

Пример осуществления предлагаемого способа термообработки.

Трубы из сплава цирконий - 2,5мас.% ниобия размерами 88 × 80 × 8500мм подвергали закалке в воде от температуры (935 ± 15)°C при вертикальном перемещении их через индуктор высокочастотного генератора и закалочное охлаждающее устройство со скоростью 7мм/с. Скорость нагрева труб в интервале (800 - 900)°C составляла 100°C/с, частота генератора - 66кГц, его мощность - 60кВт. Время выдержки при температуре 935°C - 10с. Скорость охлаждения труб в интервале (920 - 500)°C составляла 1200°C/с на наружной поверхности и 450°C/с - на внутренней. Последующий отжиг при 580°C в течение 24ч в вакууме  $1 \times 10^{-5}$ мм рт.ст.

Результаты измерения прочностных характеристик и коррозионной стойкости СВЧ-термообработанных труб приведены в табл.1.

Методика механических испытаний в продольном и поперечном направлениях трубы в соответствии с требованиями ГОСТа 19040-81 различны.

В табл.2 приведены данные по измерению деформации радиационного роста в продольном направлении образцов канальной трубы из сплава Zr - 2,5% Nb после облучения при T = 350°C в течение 3736ч.

Из табл.2 видно, что трубы, термообработанные по предлагаемому способу, практически не изменяют под облучением своих размеров.

Конкретные примеры и результаты исследований свойств труб из сплава Zr - 2,5% Nb после термообработки по предложенному и известному способам приведены в табл.3. Предложенная обработка приводит к формированию квазиизотропной мелкозернистой, упрочненной структуры. В этом состоянии скорость ползучести сплава (0,5 - 1,0) · 10<sup>-5</sup>%/ч и привес ~35мг/дм<sup>2</sup>, что в 3 и 8 раз соответственно меньше, чем после обработки по известному способу. Деформация радиационного роста сплава при этом не изменяется и близка к нулю.

В табл.3 приведены данные измерений диаметральной деформации ползучести труб из сплава Zr - 2,5% Nb после облучения при T<sub>обл.</sub> = 350°C в течение 3736ч.

Из табл.3 видно, что заявляемые режимы СВЧ-термообработки в 5 - 7 раз повышают сопротивление радиационной ползучести труб сплава Zr - 2,5% Nb.

Примеры реализации способа с заданными значениями параметров термообработки показывают,

что при снижении температуры нагрева сплава закалка происходит из двухфазной области, что приводит к возникновению бета-циркониевой фазы, наличие которой ухудшает коррозионную стойкость сплава. Повышение температуры нагрева сплава для последующей его закалки приводит к значительному росту зерна, уменьшению пластичности сплава. Снижение температуры отжига значительно увеличивает время распада пересыщенного твердого раствора и при технологически приемлемых временах отжига приводит к низкой коррозионной стойкости сплава. Увеличение температуры отжига выше 580°C приводит к увеличению растворимости ниобия в цирконии, что снижает коррозионную стойкость сплава. При уменьшении времени отжига распад пересыщенного твердого раствора ниобия в цирконии происходит не полностью, что также значительно снижает коррозионную стойкость сплава. Значительное увеличение времени отжига приводит к исчезновению двойников, коагуляции включений и уменьшению прочностных характеристик сплава.

Из табл.4 (1 - 3) следует, что в результате СВЧ-термообработки труб только по приведенным параметрам, указанным в формуле изобретения, в них формируется упрочненная, практически изотропная, коррозионностойкая структура, обеспечивающая минимальный радиационный рост и ползучесть по сравнению с известным способом.

Технико-экономическая эффективность заключается в возможности существенно увеличить срок службы труб из цирконий-ниобиевых сплавов в кипящих энергетических реакторах.

Т а б л и ц а 1

| Температура испытаний, °С | Механические свойства (Температура отжига 580°C, время 24 ч) |                      |                        |                        |              |                |  | Коррозионная стойкость, мг/дм <sup>2</sup> |
|---------------------------|--|----------------------|------------------------|------------------------|--------------|----------------|--|--|
|                           | $\sigma_{вЛ}$<br>МПа   | $\sigma_{вП}$<br>МПа | $\sigma_{0,2Л}$<br>МПа | $\sigma_{0,2П}$<br>МПа | $\delta_L$ % | $\delta_{П}$ % | $\epsilon$ , %/ч<br>$\sigma = 100$<br>$t = 4000$ ч | $t_{исп}=1000$ ч<br>$R_{исп}=10$ МПа       |
| 20                        | 660  | 650                  | 530                    | 520                    | 19           | 22             | —  | —  |
| 300                       | 540  | 550                  | 420                    | 410                    | 15           | 18             | $(0,7-1,4) \times 10^{-5}$                         | 37   |

Т а б л и ц а 2

| Способ термообработки  | $\Delta \times 10^{-26} \text{ м}^{-2}$ | Ер.р., % |
|--|---|----------|
| Предлагаемый<br>$T_{отжига} = 580^\circ\text{C}$<br>$t = 24$ ч | 0,68                                    | -0,02    |
|  | 1,36                                    | -0,01    |

Т а б л и ц а 3

| Способ термообработки |                               | $\Delta \times 10^{-26}, \text{ н/м}^{-2}$ | $\sigma_0$ , МПа | $\epsilon$ , % |
|-----------------------|-------------------------------|--|------------------|----------------|
| Предлагаемый          | СВЧ + 540°C,                  | 0,68                                       | 190              | 1,2            |
|                       | 100 ч                         | 1,20                                       | 190              | 1,8            |
|                       | СВЧ + 580°C,                  | 0,68                                       | 130              | 0,5            |
|                       | 24 ч                          | 1,20                                       | 130              | 1,5            |
| Известный             | Отжиг + при                   | 1,20                                       | 130              | 7,9            |
|                       | $T = 600^\circ\text{C}$ , 2 ч | 1,20                                       | 130              | 10,8           |

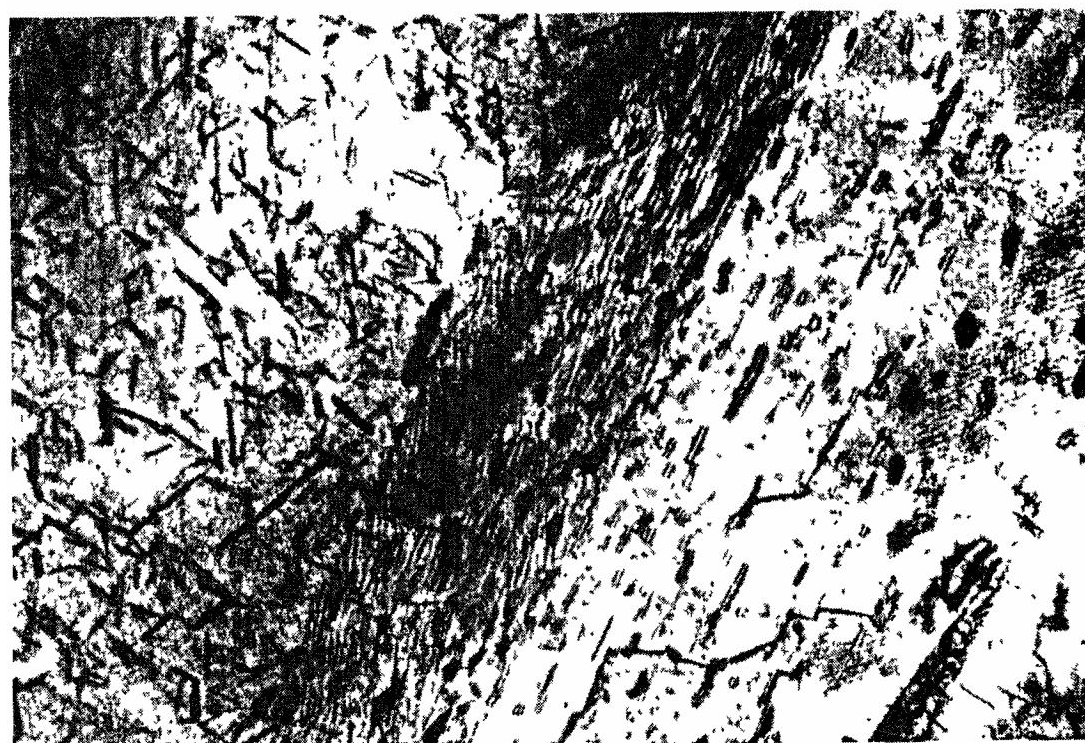
Таблица 4

Свойства труб из сплава цирконий – 2,5 мас. % ниобия размером 88х79,5х8500 мм после термообработки по предложенному и известному способам

| №<br>п/п | Способ<br>термооб-<br>работки | Режимы термообработки           |                      |   |  |                                  |                      | Свойства сплава Zr – 2,5% Nb                                     |  |                           |                 |                 |
|----------|-------------------------------|---------------------------------|----------------------|---|--|----------------------------------|----------------------|--|--|---------------------------|-----------------|-----------------|
|          |                               | Скорость<br>нагрева,<br>v, °C/с | Темпера-<br>тура, °C | Время<br>выдерж-<br>ки в β-фа-<br>зе, с | Скорость<br>охлажде-<br>ния, v<br>°C/с | Темпера-<br>тура от-<br>жига, °C | Время от-<br>жига, ч | Скорость<br>ползуче-<br>сти σ=<br>100 МПа<br>T = 325°C<br>ε, %/ч | Коррози-<br>онная<br>стой-<br>кость<br>t <sub>исп</sub> =<br>~3000 ч<br>R <sub>исп</sub> =<br>~10 МПа<br>(мг/дм <sup>2</sup> ) | Пластич-<br>ность δ,<br>% | Деформация, ε   |                 |
|          |                               |                                 |                      |   |  |                                  |                      |  |  |                           | продоль-<br>ная | попереч-<br>ная |
| 1        | Предлага-<br>емый             | 130                             | 920                  | 15                                      | 450                                    | 540                              | 100                  | (0,1–0,8)х<br>х 10 <sup>-5</sup>                                 | 35   | 18                        | -0,01           | 0,04            |
| 2        |                               | 130                             | 950                  | 10                                      | 1000                                   | 580                              | 24                   | (0,4–1,0) х<br>х 10 <sup>-5</sup>                                | 34   | 22                        | -0,02           | 0,03            |
| 3        | Извест-<br>ный                | 130                             | 1000                 | 3                                       | 1000                                   | 400                              | 4                    | (1,0–1,8)х<br>х 10 <sup>-5</sup>                                 | 240  | 8                         | 0,03            | -0,02           |
| 4        |                               | 10                              | 1000                 | 3                                       | 1000                                   | 400                              | 4                    | –  | 250  | 7                         | 0,52            | -0,29           |
| 5        |                               | 130                             | 1100                 | 3                                       | 1000                                   | 600                              | 2                    | (1,2–1,9) х<br>х 10 <sup>-5</sup>                                | 270  | 11                        | -0,01           | 0,05            |



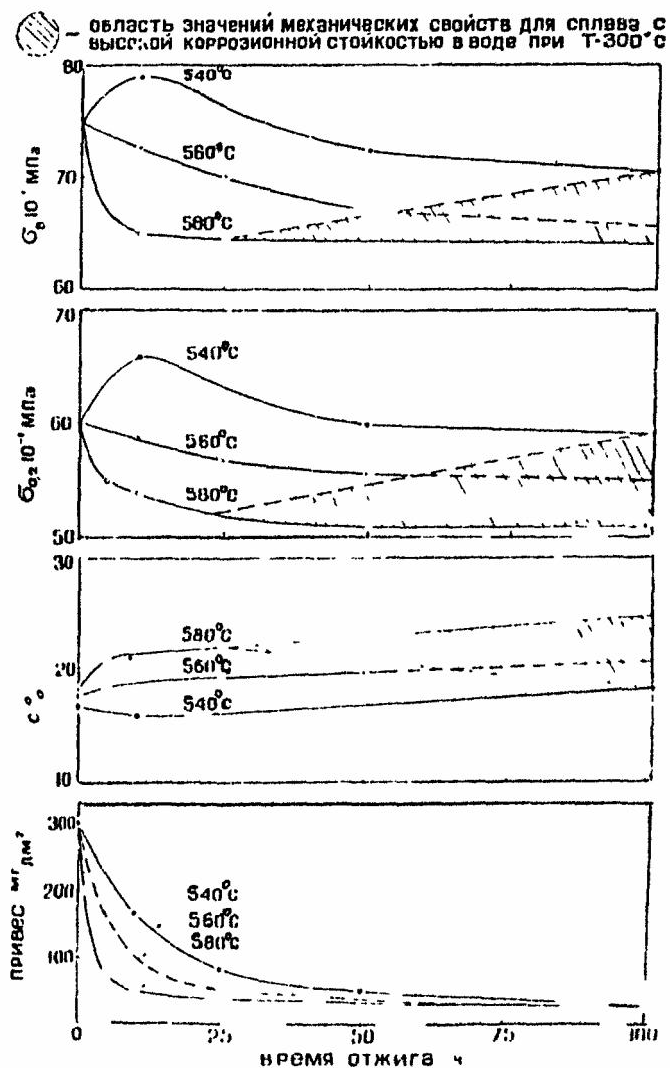
а)  $\gamma$  0000 x 3



б) x 60000 x 3

Фиг. 1

# ЗАВИСИМОСТЬ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СВЧ-ТЕРМО- ОБРАБОТАННОГО СПЛАВА Э-125 ОТ ПАРАМЕТРОВ ОТЖИГА ПРИ 540 - 580 °С



Фиг. 2