

ных повреждений и радиационное материаловедение. – 1999. – №2(77). – С.86-93.

8. Неклюдов И.М., Ожигов Л.С., Савченко В.И., Стукалов А.И. и др. Особенности определе-

ния характеристик пластичности кольцевых образцов из циркониевых сплавов в поперечном направлении // Проблемы прочности. – 2001. – №2(350). – С.137-141.

УДК. 669.621.78.019.84

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ХАРАКТЕРИСТИК РАБОТОСПОСОБНОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО СПЛАВА Zr1Nb (КТЦ-110) КАК МАТЕРИАЛА ДЛЯ ТВЭЛОВ РЕАКТОРА ВВЭР-1000

В.С.Красноруцкий, И.А.Петельгузов, В.Р.Татаринов, В.К.Яковлев, Л.С.Ожигов, Н.Н.Белаш, А.Г.Родак, В.И. Савченко

г. Харьков, ННЦ “Харьковский физико-технический институт”

Исследованы кинетика коррозии и механические свойства кальциетермического циркониевого сплава Zr1Nb (КТЦ-110) украинского производства в виде оболочек твэлов реактора ВВЭР-1000, изготовлены из него и испытаны модели твэлов в воде при температуре и давлении, близких к аналогичным параметрам активной зоны реактора. Исследования после испытаний в течение 5000 ч показали, что оболочки и модели твэлов из сплава КТЦ-110 имеют достаточно высокие характеристики работоспособности, близкие к таковым для штатного сплава Э110, применяющегося в твэлах ВВЭР-1000.

Данная работа является продолжением исследований, выполненных ранее [1, 2], по изучению характеристик труб для тепловыделяющих элементов, изготовленных из кальциетермического циркониевого сплава Zr1Nb (далее КТЦ-110) украинского производства. Целью данной работы являлось изучение влияния повышенных количеств кислорода в сплаве КТЦ-110 экспериментального состава на его свойства до и после длительных коррозионных испытаний. Изучалась устойчивость моделей твэлов к термоциклированию.

1. Материалы и методики исследований. В качестве исследуемых материалов были использованы твэльные трубы из кальциетермического циркониевого сплава КТЦ-110 экспериментального состава четырех плавов №№ 797, 803, 904 и 906. Для сравнения изучали штатные трубы российского производства из сплава Э110, применяющегося для производства серийных твэлов ВВЭР-1000. Трубы Э110 были изготовлены по ТУ 95.405-81Е [3]. Исходные заготовки сплава КТЦ-110 были выплавлены на Приднепровском химическом заводе (ПХЗ, г. Днепродзержинск), а твэльные трубы изготовлены в Днепропетровском государственном трубном институте (ГТИ, г. Днепропетровск) и Южнотрубном заводе (ЮТЗ, г. Никополь). Основным отличием

сплавов КТЦ-110 в сравнении со штатным сплавом Э110 являлось повышенное содержание примеси кислорода в КТЦ-110 [3, 4]. Кроме того, эти материалы, хотя и незначительно, различались и по концентрации ряда других примесей (табл.1).

Образцы для исследования кинетики окисления представляли собой отрезки твэльных труб с диаметрами наружным/внутренним 9,15/7,72 мм, толщиной стенки 0,71 мм и длиной 30...40 мм. В качестве образцов для механических испытаний использовали кольца из этих труб шириной 2,7 мм.

Механические испытания образцов проводили на установке 1246Р-2/2300, конструкции НИКИМПа при комнатной температуре и температуре 350 °С в вакууме, по методике испытаний кольцевых образцов циркониевых сплавов, разработанной совместно НТК «ЯТЦ» и ИФТТМТ ННЦ «ХФТИ» [4], которая была аналогична методике испытаний штатных твэльных труб [5].

Конструкция моделей твэлов представлена на рис.1. По основным конструктивным элементам модели твэлов повторяют конструкцию твэла промышленного варианта [3], но отличается меньшей длиной и отсутствием топливных таблеток внутри оболочки.

Вместо последних использованы стержни из нержавеющей стали Х18Н10Т. Модели

Химический состав исследуемых материалов

№ п.п.	Состав сплава, партия, плавка	Состав по лег. доб. Nb (% мас)	Примеси ($\times 10^{-3}$ % мас)													
			O	N	C	Ca	Si	Al	Cu	Ti	Fe	Ni	Cr	Mo	H	F
1	КТЦ-110 (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	3,0
2	КТЦ-110 (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	КТЦ-110 (плавка 906)	1,06	130-140	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	КТЦ-110 (плавка 803)	0,97	140	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 (ТУ 95.405-81Е)	0,9-1,1	60-100	6,0	20,0	20,0	20,0	8,0	5,0	5,0	20,0	20,0	20,0	5,0	1,5	3,0

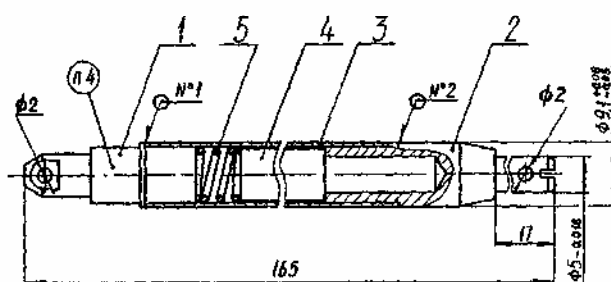


Рис. 1. Конструкция модели твэла: 1 – верхняя заглушка; 2 – нижняя заглушка; 3 – оболочка; 4 – стержень из нержавеющей стали; 5 – поджимная пружина. Обозначения мест сварки: №1 – электродуговая сварка; №2 – электронно-лучевая сварка.

твэлов готовили следующим образом. Перед сваркой моделей их оболочки и заглушки комплектовали с учетом сборки по плотной посадке. После обезжиривания поверхности образцов производили сборку и сварку оболочки с нижней заглушкой (поз.2) на электронно-лучевой установке ЭЛА-15. Затем вставляли внутрь оболочки нержавеющей стержень и поджимную пружину из сплава Э110.

Снаряженную заготовку модели твэла загружали в камеру установки СА-281 для приварки второй заглушки электродуговой сваркой в атмосфере очищенного аргона или гелия. На изготовленных моделях твэлов проверяли состояние поверхности, качество сварных соединений, после чего их обезжиривали, протравливали в растворе состава: 5%HF+45%HNO₃+50%H₂O и автоклавиrowали в парах воды при 400 °С, давлении 20,0 МПа в течение 72 ч.

2. Коррозионные испытания образцов трубок из сплавов КТЦ-110 и Э110. Испытания образцов в виде труб из сплавов исследуемых составов (см. табл. 1) проводили в дважды дистиллированной воде при температуре 350 °С, давлении 16,8 МПа в течение 5000 ч. Результаты измерений привесов в процессе испытаний представлены на рис.2. Привесы образцов сплава КТЦ-110 определяли на образцах каждой из плавков. Такие же измерения проведены на трубах из сплава Э110.

Отклонения значений привесов образцов от среднего значения для каждого из составов сплавов КТЦ-110 и Э110 не превышали $\pm 1,5$ мг/дм².

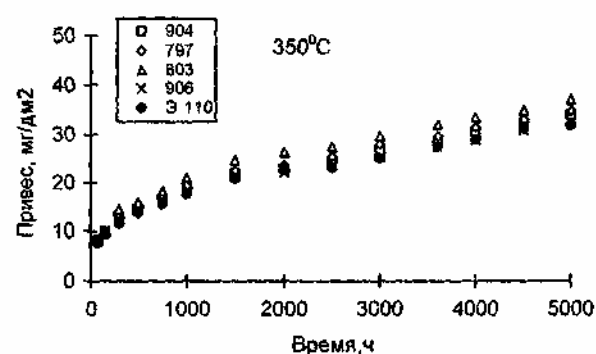


Рис.2. Кинетика коррозии трубок из сплавов КТЦ-110 с разным содержанием кислорода и из штатного сплава Э110 в воде при температуре 350°С, давлении 16,8 МПа. Обозначения: • – сплав Э110; КТЦ-110: □ – пл.904; × – пл.906; Δ – пл. 803; ◊ – пл. 797.

Из рис.2 следует, что кинетические кривые процесса коррозии являются сходными по характеру для образцов всех исследуемых

сплавов, хотя средние значения привесов для сплавов КТЦ-110 располагаются несколько выше (на ~10 %), чем средние значения привесов образцов сплава Э110.

Анализ кривых, приведенных на рис. 2, показал, что процесс коррозии образцов сплава КТЦ-110 в зависимости от времени описывается законом, близким к кубическому и имеющему вид: $(\Delta M/S)^{3,03} = 6,75 t$, где $\Delta M/S$ – увеличение массы образца на единице площади, t – время испытаний. Характерно, что одновременно испытывавшиеся образцы сплава Э110 имели близкие значения параметров в кинетическом уравнении окисления и описывались уравнением сходного вида $(\Delta M/S)^{2,94} = 7,08 t$. При этом состояние и цвет оксидных плёнок на поверхности всех испытывавшихся образцов сплавов КТЦ-110 и Э110 были практически одинаковыми.

3. Испытания моделей твэлов. После изготовления и экспрессных коррозионных испытаний (водяной пар, 400 °С, 20,0 МПа, 72 ч) моделей твэлов одну их часть (14 образцов) испытывали при 350 °С и давлении 16,8 МПа в бидистиллированной воде, вторую часть (7 образцов) подвергали термоциклированию по описанному ниже режиму и последующему испытанию на коррозионную стойкость при 350 °С и давлении 16,8 МПа.

Продолжительность коррозионных испытаний первых 14 образцов при 350 °С составила 5000 часов. За время испытаний моделей твэлов не наблюдалось образования коррозионных дефектов на оболочках и сварных соединениях, полученных электронно-лучевой и электродуговой сварками. Образовавшиеся после экспрессных испытаний в области сварных соединений (в зоне термического влияния) пояска слабого изменения цвета оксидных плёнок не претерпели за время испытаний заметного изменения. Вид поверхности оболочек моделей твэлов из сплавов КТЦ-110 был аналогичен виду таких же образцов из сплава Э110 (рис.3).

Для изучения устойчивости сварных соединений и материалов моделей твэлов с комплектовыми из сплава КТЦ-110 разного состава по кислороду к температурным воздействиям в технологических процессах и в рабочих условиях были проведены термоциклические испытания в диапазоне тем-

ператур от комнатной до 360 °С ($P=0,1...19,0$ МПа) и с высокими скоростями температурных изменений (до 550 °С/мин). Было выполнено 100 термоциклов.

Результаты исследований поверхности оболочек моделей и сварных соединений после термоциклирования показали, что все образцы твэлов с оболочкой и заглушками, изготовленными из различных сплавов циркония, выдержали испытания без растрескивания и коррозионного разрушения. Последующие испытания в стационарном режиме при 350 °С и давлении 16,8 МПа в течение 3000 ч не выявили каких-либо повреждений моделей твэлов.

4. Кратковременные механические свойства сплавов КТЦ-110. Результаты определения механических характеристик в поперечном направлении образцов трубок КТЦ-110 и Э110 представлены в табл. 2.

Анализ этих данных свидетельствует о следующем. В исходном состоянии образцов, испытанных при комнатной температуре на растяжение величины пределов прочности и текучести на кольцевых образцах из сплавов КТЦ-110 составляли соответственно 54...62 кгс/мм² и 45...47 кгс/мм², что превышает аналогичные значения, полученные на образцах сплава Э110, на 40...60 % ($\sigma_b = 38$ кгс/мм²) и на 50...56 % ($\sigma_{0,2} = 30$ кгс/мм²) соответственно.

Величина относительного удлинения образцов из трубок сплавов КТЦ-110 пл. 803 и 906, где содержание кислорода составляло 0,13...0,14 мас.% (см. табл. 1), была ниже в исходном состоянии на 20 % по сравнению со сплавом Э110 и составляла 26 ± 3 %. А у сплава КТЦ-110 плавки 797 (0,11...0,12 мас. % кислорода) значения относительного удлинения (δ) образцов находились в интервале значений, полученных на трубках сплава Э110.

При температуре испытаний 350 °С разница в значениях пределов прочности и пластичности образцов из сплавов КТЦ-110 и Э110 стала значительно меньше, чем при 20 °С, и составила ~12...30 %. Усреднённые величины относительного удлинения образцов сплавов КТЦ-110 при 350 °С имели высокие значения (от 37 до 45 %, т. е. более высокие, чем для образцов штатного сплава Э110 (~38 %).



Рис. 3. Вид моделей твэлов после испытаний в автоклаве при 350 °С, давлении 16,8 МПа, изготовленных из сплавов КТЦ-110 (пл. 803) (а); Э110 (б). Длительность испытаний 5000 ч.

Таблица 2

Механические характеристики трубок из сплавов КТЦ-110 Э110 в исходном состоянии и после коррозионных испытаний

Сплав, термообработка	В исх. состоянии и после отжига						После корр. испыт. 400 °С, 3000 ч.					
	Испыт. 20 °С			Испыт. 350 °С			Испыт. 20 °С			Испыт. 350 °С		
	σ_B кг/мм ²	$\sigma_{0,2}$ кг/мм ²	δ (%)	σ_B кг/мм ²	$\sigma_{0,2}$ кг/мм ²	δ (%)	σ_B кг/мм ²	$\sigma_{0,2}$ кг/мм ²	δ (%)	σ_B кг/мм ²	$\sigma_{0,2}$ кг/мм ²	δ (%)
Э110 (в сост. пост.)	38±3	30±2	32±3	20±2	16±2	38±6	42±3	37±2	26±4	22±2	19±2	38±4
КТЦ-110 пл. 803 (в сост. пост.)	54±1	45±1	26±3	23±1	18±1	37±3	65±3	53±2	20±4	30±2	26±2	37±4
КТЦ-110 пл. 797 (в сост. пост.)	55±1	46±1	33±3	24±2	20±1	45±6	-	-	-	-	-	-
КТЦ-110 пл. 906 (в сост. пост.)	62±2	47±1	26±2	26±1	19±1	42±2	-	-	-	-	-	-

Примечание: значения характеристик округлены до целой цифры.

Тенденция повышения характеристик относительного удлинения у сплава КТЦ-110 по сравнению со сплавом Э110 при повышенных температурах отмечалась в работе [7].

После автоклавных испытаний при 400 °С в результате образования оксидных плёнок произошло дополнительное повышение прочностных характеристик исследуемых образцов в среднем на 15...23 % и снижение пластичности примерно на 20...24 % (испытания при 20 °С) по сравнению с исходными данными. Прочностные характеристики при температуре механических испытаний 350 °С после коррозионных испытаний повысились на 10...30 % (σ_B) и 18...44 % ($\sigma_{0,2}$) (см. табл. 2), но значения относительных удлинений у сплава КТЦ-110 (пл. 803) и Э110 оказались практически одинаковыми с исходными значениями и между собой. Это говорит о том, что хотя при комнатной температуре сплавы типа КТЦ-110 имеют худшие характеристики пластичности по сравнению со сплавом Э110, но при рабочей температуре твэлов их пластические свойства практически одинаковы.

5. Краткое обсуждение результатов. Сравнительные исследования процесса коррозии твэльных трубок показали, что параметры в кинетических уравнениях, описывающих зависимость процесса коррозии образцов из сплава КТЦ-110 от времени четырех исследуемых плавок, имеют близкие значения между собой и с параметрами кинетических кривых, полученных на образцах из штатного сплава Э110. Эти данные свидетельствуют о высокой коррозионной стойкости твэльных трубок КТЦ-110, поскольку сплав Э110 в настоящее время считается одним из наиболее коррозионно-стойких материалов для оболочек твэлов для реакторов, охлаждаемых водой под давлением [8].

Результаты автоклавных испытаний моделей твэлов в воде при температуре 350 °С и давлении 16,8 МПа в течение 5000 ч подтвердили высокую коррозионную стойкость не только материала оболочек из сплава КТЦ-110 в исходном состоянии, но и их сварных соединений, полученных электродуговой сваркой в атмосфере очищенных ар-

гона, гелия или электронно-лучевой сваркой в вакууме.

Механические испытания материала твэльных трубок из сплава КТЦ-110 свидетельствуют, что при содержании кислорода на уровне 0,10...0,12 мас % (плавка 797) этот сплав при комнатной температуре имеет характеристики пластичности, близкие к характеристикам трубок из сплава Э110, в то время как трубки плавки 803 и 906 имели при комнатной температуре меньшую пластичность (26 ± 3 %), чем у трубок Э110 (32 ± 3 %), что можно связать с более высоким в них содержанием кислорода.

При температуре испытаний 350°C (рабочая температура твэлов реактора ВВЭР-1000) сплавы КТЦ-110 с разными концентрациями кислорода имеют высокую исходную прочность ($\sigma_b = 23...26 \text{ кг/мм}^2$) и высокую пластичность ($\delta = 37...45$ %).

После длительных коррозионных испытаний сплавы КТЦ-110 сохраняют повышенную прочность и пластичность, особенно при температуре испытаний 350°C , несмотря на наличие в них значительных концентраций кислорода и присутствие оксидных плёнок.

Таким образом, при рабочих температурах твэлов сплав типа КТЦ-110 с повышенным содержанием кислорода имеет более высокую прочность и практически одинаковую пластичность со сплавом Э110. С точки зрения оценки работоспособности сплава КТЦ-110 такое сочетание свойств является благоприятным.

Заключение. 1. Показано, что кривые зависимости привесов образцов от продолжительности испытаний для образцов трубок из сплава КТЦ-110 и сплава Э110 в дистиллированной воде при 350°C и давлении 16,8 МПа описываются кинетическими уравнениями с близкими значениями параметров, хотя привесы у сплава КТЦ-110 несколько выше, чем у Э110.

2. Длительные автоклавные испытания моделей твэлов, изготовленных из деталей (оболочек и заглушек) из сплава КТЦ-110 в дистиллированной воде при 350°C и давлении 16,8 МПа показали, на базе испытаний 5000 ч, что как основные элементы конструкций моделей (оболочки и заглушки) из сплава КТЦ-110 исследуемых составов, так

и их сварные соединения имеют коррозионную стойкость, сравнимую со стойкостью оболочек, заглушек и сварных соединений моделей твэлов из сплава Э110.

3. Испытания на термоциклическую стойкость моделей твэлов и их сварных соединений в интервале температур $20^\circ \dots 360^\circ\text{C}$ не выявили трещин и разрушений в результате резких температурных воздействий на образцы.

4. Проведены механические испытания при 20°C и 350°C кольцевых образцов сплава КТЦ-110 с повышенным содержанием кислорода в исходном состоянии и после длительных коррозионных испытаний. Отмечена высокая пластичность трубок из сплава КТЦ-110 с повышенным содержанием кислорода при 350°C в исходном состоянии и после коррозионных испытаний.

5. Проведенные испытания и исследования выявили достаточно высокие характеристики коррозионной стойкости и механических свойств сплава КТЦ-110, близкие к характеристикам штатного сплава Э110, применяющегося в производстве твэлов реактора ВВЭР-1000, что даёт основание для продолжения исследований сплава КТЦ-110 с повышенным содержанием кислорода с целью изучения возможности применения сплава такого состава как материала твэлов реактора ВВЭР-1000.

Библиографический список

1. Вахрушева В.С. Состояние разработки технологии и организации производства труб-оболочек твэлов из сплава циркония КТЦ-110 в Украине // ВАНТ. Сер.: ФРП и РМ. – Вып. 1 (73), 2 (74). – 1999. – С. 100.
2. Петельгузов И.А., Родак А.Г., Роевко Н.М., Вахрушева В.С., Дергач Т.А. Сравнительное изучение кинетики коррозии твэльных труб из сплава КТЦ-110 и Э110 в воде и паре: Труды конференции по проблеме циркония и гафния в атомной энергетике, 14-19 июня 1999 г. Алушта. – Харьков: Изд-во ННЦ «ХФТИ», 1999.
3. Решетников Ф.Г., Бибилашвили Ю.К., Головин И.С. и др. Разработка, производство и эксплуатация тепловыделяющих элементов энергетических реакторов / Под ред. Ф.Г. Решетникова. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 325 с.
4. Ожигов Л.С., Савченко В.И., Петельгузов И.А. Лабораторная методика механических испытаний циркониевых сплавов. МР. 4512 ПМ, НТК «ЯТЦ» ННЦ ХФТИ, Харьков, 1999.
5. Отраслевая методика России ОИ 001. 325-91. «Методика испытаний для определений характери-

стик механических свойств кольцевых образцов от штатных труб из сплава Э110 по ТУ 95.405-91» от 17.09.91.

6. Вахрушева В.С., Сухомлин Г.Д., Дергач Т.А. Комплексная оценка качества изготовленных в Украине первых опытных партий труб – оболочек твэл из сплава Zr1Nb //ВАНТ.–Сер.: ФРП и РМ. – Вып. 2 (77). – 1999. – С. 27-32.

7. Ковалёв В.В., Киселевский В.Н., Борисенко В.А., Бухановский В.В. Оценка работоспособности сплава КТЦ-110 для активных зон ядерных реакторов

АЭС: Труды конференции «Оценка и обоснование продления ресурса работоспособности элементов конструкций ядерных реакторов» 6-9.06. 2000 г., г. Киев.

8. Солонин М.И., Бибилашвили Ю.К., Никулина А.В., Цыканов В.А., Шамардин В.К., Новосёлов А.Е. Цирконий-ниобиевые сплавы для оболочек твэл и С энергетических реакторов и установок типа ВВЭР и РБМК. Шестая российская конференция по реакторному материаловедению, 11-15 сент. 2000 г. (Россия, Ульяновская область).

УДК 669.296:621.78.019.84

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ КОРРОЗИИ И СТРУКТУРЫ ТВЭЛЬНЫХ ТРУБ ИЗ СПЛАВОВ КТЦ-110 И Э110

И.А.Петельгузов, А.Г.Родак, Н.М.Роевко

г. Харьков, ННЦ «Харьковский физико-технический институт»

В.С.Вахрушева, Т.А.Дергач

г. Днепропетровск, Государственный трубный институт

В статье описываются результаты коррозионных автоклавных испытаний в воде и паре трубок из экспериментального сплава КТЦ-110 (Zr+1 % Nb) и, для сравнения, трубки штатного сплава Э110, применяемого для оболочек твэлов реактора ВВЭР-1000 при рабочей температуре поверхности твэлов в реакторе (350 °С) и при повышенных температурах (400 и 500 °С). Исследования кинетики коррозии показали высокую коррозионную стойкость экспериментального сплава КТЦ-110, не уступающую стойкости сплава Э110. Приведены данные по ориентации гидридов в трубах из сплава КТЦ-110 и по фазовому составу сплава. Ключевые слова: циркониевые сплавы, ниобий, коррозия, вода, наводороживание, примеси, коррозионная стойкость, твэлы, реакторы.

В промышленных условиях при производстве изделий из циркониевых сплавов для оценки их качества применяется метод автоклавирования при температурах, более высоких, чем рабочие. Так, в США, согласно ASTM, автоклавирование образцов штатных циркониевых сплавов типа циркалой-2 и циркалой-4 производится при 400 °С, давлении 10,3 МПа в среде водяного пара, в течение 72...336 часов [1]. В производстве твэлов на заводах России применяются аналогичные условия автоклавирования, за исключением режима по давлению, а именно, автоклавирование производится при давлении 20,0 МПа [2]. В последнее время в США для выявления склонности циркониевых сплавов к нодульной коррозии стал практиковаться дополнительный контрольный режим испытаний: пары воды, 500 °С, давление 10,0 МПа, время - до 336 ч.

Нами, с целью наиболее полного определения антикоррозионных свойств сплава КТЦ-110, проведены исследования кинетики коррозии при трех режимах автоклавирования: по ASTM (США), по ТУ России и по режиму автоклавирования при 500 °С. Способом оценки коррозионных свойств сплавов при автоклавировании являлись характеристика внешнего вида (прочность и сплошность, темно-синий цвет плёнок) и скорость коррозии, характеризуемая величиной увеличения массы образцов на единице поверхности (толщина оксидных плёнок) за время испытаний.

1. Проведение автоклавирования. Испытания проводились в автоклавах по методике, описанной в [3]. Образцы сплавов КТЦ-110 экспериментального состава и штатного сплава Э110 представляли собой трубы с диаметрами 9,15×7,72 мм, изготов-