

Винахід стосується сплавів на основі цирконію та способів їхнього - одержання і може бути використаний в атомній енергетиці.

Відомий широко використовуваний в активній зоні-атомних реакторів сплав на основі цирконію - E110 (Э110), який містить 1,0 мас. % ніобію [ТУ 95.166-98, Сплавы циркония в слитках]. Масовий вміст кисню, присутнього у сплаві E110 у вигляді небажаної домішки, не перевищує 0,05 мас. % і пов'язаний з його присутністю у вихідних шихтових компонентах.

Незважаючи на високі експлуатаційні характеристики, даний сплав має окремі недоліки, зокрема, високу термічну та радіаційну повзучість [Солонин М.И., Бибилашвили Ю.К., Никулина А.В. и др. Состояние и перспективы развития работ в России по твэлам и материалам для водоохлаждаемых реакторов // Сборник докладов пятой межотраслевой конференции по реакторному материаловедению. Т. 1. - Димитровград.: ГНЦ РФ НИИАР, 1998. - С. 3-32].

Відомий цирконієвий сплав M5 [Mardon J.P., Garner G., Beslu P. et al. Update on the Development of Advanced Zirconium Alloys for PWR Fuel Rod Claddings // International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance. Portland, Oregon. March 2-6, 1997.. - La Grange Park, Illinois: Published by the American Nuclear Society, Inc., 1997.], який складається, мас. %:

ніобій	0,810-1,200;
кисень	0,090-0,149;
цирконій	решта.

У цій публікації показаний позитивний вплив домішки сірки в сплаві M5 на повзучість матеріалу оболонкових труб.

Відомий оптимізований склад сплаву M5 [Mardon J.P., Charquet D., Senevat J. Influence of Composition and Process on Out-of-Pile and In-Pile Properties of M5 Alloy // Twelfth International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry. ASTM. June 15-18, 1998. - Toronto, 1998], у складі якого, крім легувальних елементів, мас. %:

ніобій	0,810-1,200;
кисень	0,090-0,180,
присутні домішки, ppm (млн ⁻¹):	
залізо	150-600;
кремій	25-120;
сірка	0-35.

У структурі цього сплаву присутні інтерметалідні сполуки розміром 100-200нм з $Zr(Nb,Fe,Cr)_2$ з гексагональними кристалічними ґратами ($a=0,54$ нм, $c=0,86$ нм), що містять 41 ± 4 мас. % Nb та 18 ± 3 мас. % Fe і Cr. Причому інтерметалідні сполуки $Zr(Nb,Fe,Cr)_2$ присутні в сплаві при вмісті заліза 100ppm і хрому 15ppm.

Недоліком цих модифікацій сплаву M5 є нестабільний хімічний склад, що пов'язане із практичною неможливістю одержати рівномірний розподіл по зливку вмісту домішок, наприклад, сірки, в кількості до 35ppm. Крім того, присутність у структурі сплаву великих (100-200нм) інтерметалідних сполук типу $Zr(Nb,Fe,Cr)_2$ приводить до зниження технологічності сплаву.

Відомий сплав на основі цирконію та 0,8-1,3 мас. % ніобію [RU, 2155997, 10.09.2000] з вмістом, ваг. ч.:

залізо	50-250;
кисень	1000-1600;
вуглець	<200;
кремій	<120,
та немінучих домішок.	

Однак, цей сплав використовується тільки для виготовлення трубчастої оболонки або трубчастої напрямної стрижнів ядерного палива і не може бути використаний для виготовлення прутків, листів та інших виробів. Крім того, виготовлення труб з такого сплаву вимагає використання значної кількості етапів холодної прокатки, яких повинно бути чотири та більше.

Відомий сплав на основі цирконію для виготовлення елементів активної зони ядерного реактора, стійких до плинності та корозії під дією води та пари [RU, 2199600, 27.02.2003]. Цей сплав містить 0,7-1,3 мас. % ніобію, 0,09-0,16 мас. % кисню та сірку 8-100ppm.

Відомий спосіб виготовлення цього сплаву, який відрізняється тим, що при готуванні шихти до вихідного матеріалу додають діоксид цирконію або діоксид цирконію, що містить сірку. Потім одержану суміш розплавляють з одержанням сплаву з описаним вище складом. Даний винахід прийнятий авторами за прототип.

Недоліком цього сплаву є зниження здатності сплаву до пластичної деформації через високий (більше 0,09 мас. %) вміст в сплаві кисню. Це змушує створювати складні технології обробки сплаву тиском на спеціальному устаткуванні. Недоліком цього сплаву, як і сплаву M5, є нестабільний хімічний склад, що пов'язане з практичною неможливістю одержати рівномірний вміст по об'єму злитку незначної кількості сірки. Це викликає серйозні сумніви в позитивному впливі сірки на властивості сплаву [Hiruo E. Fraatom: small materials difference might explain why M5 superior to E110 // Nuclear Fuel. - April 16, 2001. - P. 13].

Недоліком відомого способу одержання сплаву є забезпечення з його допомогою нерівномірного розподілу кисню в об'ємі зливка. Це обумовлено тим, що при виплавці сплаву як носій кисню використовують двоокис цирконію з температурою плавлення приблизно на 1000°C вище, ніж температура плавлення цирконію. Крім того, швидкість розчинення двоокису цирконію в розплаві значно менше швидкості кристалізації сплаву. Ці фактори приводять до нерівномірного розподілу кисню в зливках і накопиченню на границях зерен включень двоокису цирконію, що не розчинився. Така структура сплаву приводить до втрати його технологічності та порушення суцільності при подальшій гарячій і холодній деформації, тому що збагачені киснем зони зливка є концентраторами напруг.

Винахід, що заявляється, вирішує задачу одержання сплаву на основі цирконію для виготовлення елементів активної зони ядерного реактора з поліпшеними технологічними та експлуатаційними властивостями.

Поставлена задача вирішується тим, що сплав на основі цирконію, який містить ніобій та кисень, включає компоненти в такому співвідношенні, мас. %:

ніобій	0,90-1,10;
кисень	0,05-0,19;
цирконій	решта.

Він має структуру, що складається з альфа-цирконію із зонами неоднорідності кисню, які не перевищують 30нм, субоксиду цирконію нестехіометричного складу та бета-ніобію.

Поставлена задача вирішується також тим, що в спосіб одержання сплаву на основі цирконію, який включає одержання шихти із цирконійвмісних, ніобійвмісних та кисневмісних матеріалів, підготовку шихти до плавлення, виплавлення сплаву та одержання зливка, як кисневмісний та ніобійвмісний матеріал в шихту вводять пентаоксид ніобію, при цьому виплавляють сплав, що містить компоненти в такому співвідношенні, мас. %:

ніобій	0,90-1,10;
кисень	0,05-0,19;
цирконій	решта.

Варіанти здійснення винаходу

В окремому варіанті виконання способу при одержанні шихти використовують електролітичний порошок цирконію.

В іншому окремому варіанті виконання способу при одержанні шихти використовують губчатий цирконій.

В іншому окремому варіанті виконання способу при одержанні шихти як цирконійвмісний матеріал використовують йодидний цирконій.

В іншому окремому варіанті виконання способу при одержанні шихти як цирконійвмісний матеріал використовують оборотний металевий цирконій.

В іншому окремому варіанті виконання способу при одержанні шихти як ніобійвмісний матеріал додають порошок або стружку ніобію до необхідного вмісту ніобію в сплав.

Використовуваний відповідно до способу, що патентується, пентаоксид ніобію (Nb_2O_5) з температурою плавлення 1780°C нижче температури плавлення цирконію (1862°C) у процесі розплавлювання цирконію перебуває в рідкій фазі, що забезпечує рівномірний розподіл ніобію та кисню в зливку. Кількість пентаоксиду ніобію, що вводиться у заявлений сплав, залежить від складу вихідних матеріалів, тому що вміст кисню в електролітичному порошку цирконію, йодидному цирконію та губчатому цирконію, які утворюють основу шихти сплаву, має значні відмінності [Займовский А.С., Никулина А.В., Решетников Н.Г. Циркониевые сплавы в ядерной энергетике. – М.: Энергоатомиздат, 1994. – С. 29]. Використання йодидного цирконію для формування вихідних матеріалів забезпечує більш рівномірний розподіл кисню в зливку.

Після виплавки та передбачених технологічним процесом механічних і термічних обробок вихідного зливка складу, що заявляється, у зернах альфа-цирконію виникають зони неоднорідного розподілу кисню, які відповідають безперервному ряду станів, від упорядкованого твердого розчину кисню в альфа-цирконії до передвиділянь субоксидів. Розміри таких зон неоднорідності та передвиділянь не перевищують 30нм. Вони когерентно зв'язані із цирконієвою матрицею і є ефективними бар'єрами для мікросушних деформаційних процесів, що сприяє додатковому зміцненню матеріалу виробів. Наявність у структурі сплаву суміші дрібних когерентних кисневмісних сполук і більш крупних (50нм) частинок β -Nb фази підвищує ефективність формування високих технологічних та експлуатаційних властивостей виробів зі сплаву заявленого складу.

Оптимальний вміст кисню в заявленому складі сплаву перебуває в межах від 0,05 до 0,09 мас. %. Збільшення вмісту кисню в сплаві вище 0,09 мас. % сприяє утворенню крихких оксидів, які викликають зниження пластичних властивостей матеріалу. При вмісті кисню в сплаві нижче 0,05 мас. % зміцнювальна дія кисню знижується, тому що вона обмежується зміцненням цирконієвої матриці тільки за рахунок утворення твердого розчину.

Конкретні приклади одержання зливків зі сплаву заявленого складу наведені нижче.

Приклад 1.

Електролітичний порошок цирконію як вихідний матеріал змішували з порошком ніобію та пентаоксиду ніобію з розрахунку необхідного вмісту ніобію та кисню в сплав. Із суміші порошок пресували брикети із внутрішнім отвором, у який поміщали штангу оборотного металу з цирконій-ніобієвого сплаву. Сформований у такий спосіб електрод обв'язували прутками йодидного цирконію та плавляли двократним переплавленням. Виплавляли зливку зі сплаву, що, крім неминучих домішок, містить, мас. %:

ніобій	0,900;
кисень	0,053;
цирконій	решта.

Приклад 2.

Здрібнену цирконієву губку змішували з оборотним металом і стружкою ніобію, порошком пентаоксиду ніобію з розрахунку необхідного вмісту ніобію та кисню в сплав. Пресували брикети, які збирали в електрод із застосуванням прутків йодидного цирконію. Електрод плавляли двократним переплавленням. Виплавляли зливку зі сплаву, що, крім неминучих домішок, містить, мас. %:

ніобій	1,100;
кисень	0,088;
цирконій	решта.

Властивості одержаних сплавів відповідно до винаходу, що заявляється, наведені в табл. 1-3 та на ілюстраціях Фіг.1-4.

Розходження в складі сплавів, одержаних за винаходом, що заявляється, аналогами та прототипом, показані у табл. 1.

Таблица 1

Склад сплавів, одержаних за винаходом, що заявляється, аналогами та прототипом

Сплав	Легувальні елементи, мас. %		
	ніобій	кисень	Інші ^{*)}
E110	0,90-1,10		
M5	0,81-1,20	0,090-0,149	
Оптимізований M5	0,81-1,20	0,090-0,180	
Прототип	0,70-1,30	0,090-0,160	8-10 млн ⁻¹
Склад сплаву, що заявляється	0,90-1,10	0,050-0,090	

Примітка: - *) Сірка

Механічні властивості труб, виготовлених зі сплаву складу, що заявляється, із застосуванням обробки традиційними способами (без застосування спеціального устаткування), у порівнянні з механічними властивостями труб, одержаних по цій же технології, зі сплаву з вмістом кисню нижче 0,05 мас. %, наведені у табл. 2.

Таблиця 2

Механічні властивості труб, виготовлених зі сплаву, що заявляється, оптимального та неоптимального складу

Значення	Вміст кисню в сплаві 0,035 мас. %			Вміст кисню в сплаві 0,088 мас. %		
	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ , %	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ , %
Мінімальне	375	350	30,0	432	400	28,0
Максимальне	385	360	32,0	444	420	29,0
Середнє	380	355	31,0	438	410	28,5

Видно, що значення границі міцності та плинності труб, виготовлених зі сплаву складу, що заявляється, є значно вищими (більше 10%), при значеннях відносного подовження, які забезпечують технологічність сплаву. Крім того, при визначенні мікротвердості даних труб одержані результати, які показують більш високі її значення для сплаву складу, що заявляється - 1550МПа у порівнянні зі значенням 1380МПа для сплаву, де вміст кисню нижче 0,05 мас. %.

У табл. 3 наведені результати випробувань труб на повзучість під внутрішнім тиском 110МПа при 400°C протягом 1000год., виготовлених зі сплаву складу, що заявляється, у порівнянні із складом сплаву з вмістом кисню нижче 0,05 мас. %. При збільшенні вмісту кисню в сплаві від 0,035 до 0,053 мас. % деформація повзучості за 1000год. знижується на 10%, а при збільшенні вмісту кисню до 0,088 % мас. - знижується на 22%.

Таблиця 3

Результати випробувань труб на повзучість під внутрішнім тиском 110МПа при 400°C

Вміст кисню у сплаві, мас. %	Значення	Деформація повзучості (%) в залежності від часу, год.			
		250	500	750	1000
0,035	Мінімальне	0,53	0,91	1,46	1,81
	Максимальне	0,68	1,00	1,74	2,08
	Середнє	0,60	0,97	1,60	1,95
0,053 ^{*)}	Мінімальне	0,47	0,72	1,33	1,64
	Максимальне	0,67	0,97	1,61	1,88
	Середнє	0,56	0,82	1,43	1,70
0,088 ^{*)}	Мінімальне	0,47	0,69	1,19	1,45
	Максимальне	0,61	0,96	1,34	1,62
	Середнє	0,53	0,80	1,25	1,52

Примітка: - ^{*)} Сплав, що заявляється

Опис графічних матеріалів

Суть винаходу пояснюється чотирма ілюстраціями.

На Фіг.1 показаний типовий вид руйнування труб, виготовлених з цирконій-ніобієвого сплаву, у якому вміст кисню вище 0,09 мас. % (1,1 мас. %) одержаний введенням у шихту двоокису цирконію. Труби були виготовлені за технологією, аналогічною технології виготовлення труб, властивості яких наведені в табл. 2.

Одержані результати доводять, що для виготовлення виробів із цирконій-ніобієвого сплаву, легованого киснем більше 0,09 мас. %, для виключення порушення суцільності металу необхідно застосовувати спеціальні технології, що й було реалізовано у вищезрозглянутому аналозі [RU, 2155997].

На Фіг.2-4 наведені результати електронно-мікроскопічних досліджень мікроструктури розподілу кисню в сплаві, що заявляється.

На Фіг.2 представлена мікроструктура сплаву, що заявляється (зображення у світлому полі). Поряд із частинками β -Nb фази видні дрібнодисперсні виділення кисневмісної фази $ZrO_{0,35}$. Тип спостережуваних фаз визначений за допомогою мікродифракції.

На Фіг.3 представлена мікродифракційна картина зображення з Фіг.2. Видні рефлекси від α -Zr (яскраві) та більш слабкі рефлекси від фази $ZrO_{0,35}$ (вказані стрілкою).

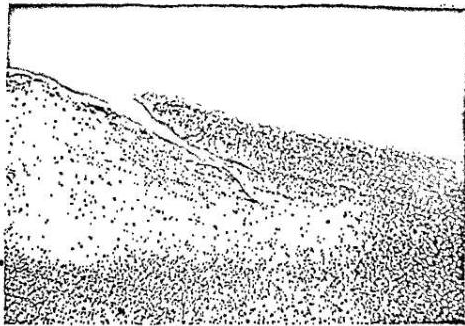
На Фіг.4 представлено електронно-мікроскопічне зображення фази $ZrO_{0,35}$ (зображення в темному полі) у дифракційному рефлексі, вказаному стрілкою на Фіг.3.

Виділення частинок нестехіометричного субоксиду $ZrO_{0,35}$ є наслідком мікронеоднорідного розподілу кисню в зернах α -Zr і часткового впорядкування твердого розчину кисню в α -Zr. Про це свідчить характер мікродифракції (Фіг.3).

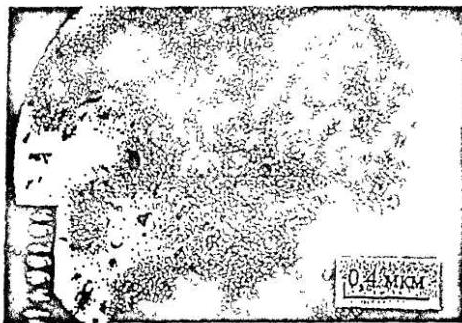
Впорядкування твердого розчину та поява нестехіометричних передвиділянь субоксиду $ZrO_{0,35}$ є причиною додаткового зміцнення сплаву на початкових стадіях деформації повзучості, що поліпшує властивості сплаву, що заявляється.

Таким чином, результати випробувань технологічних та експлуатаційних властивостей цирконій-ніобієвого кисневмісного сплаву заявленого складу переконливо доводять, що одержані поліпшені властивості, і при цьому сплав придатний для обробки традиційними способами без застосування спеціального устаткування.

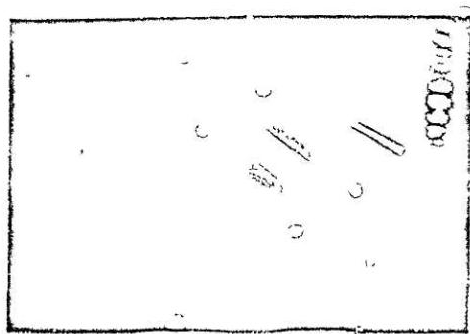
Сплав, що заявляється, та спосіб його одержання пройшли успішні промислові випробування на ВАТ "Чепецький механічний завод".



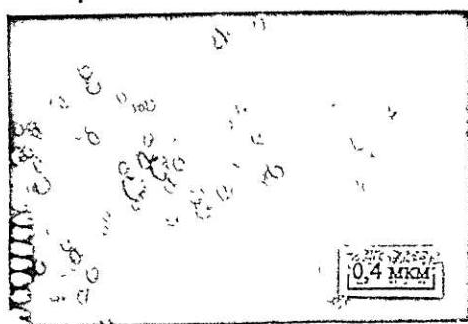
ФІГ. 1



ФІГ. 2



ФІГ. 3



ФІГ. 4