

## РАЗРАБОТКА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ И НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПЕРЕХОДНИКОВ К КОНСТРУКЦИЯМ АЭС

Академик НАН Украины **И. М. НЕКЛЮДОВ**, **Б. В. БОРЦ**, канд. техн. наук, **А. Т. ЛОПАТА**, инж., **Н. Д. РЫБАЛЬЧЕНКО**, канд. техн. наук, **В. И. СЫТИН**, канд. физ.-мат. наук, **В. А. АЛЕКСАНДРОВ**, инж. (Нац. науч. центр «Харьковский физико-технический институт НАН Украины»)

Описаны разработанные композиционные материалы, получаемые с применением сварки в твердой фазе. На вакуумном прокатном стане изготовлены композиты Zr1Nb–08X18H10T с разными прослойками. Проведены исследования их физико-механических свойств после прокатки, термообработки, коррозионных испытаний и облучения электронами. Наиболее перспективной композицией для последующих исследований выбран композит Zr1Nb–08X18H10T с прослойкой из никеля.

*Ключевые слова:* вакуумная прокатка, слоистые композиты, цирконий, нержавеющая сталь, переходники, микроструктура, прочность, термообработка, коррозия, барьерные прослойки, переходниковые элементы

Во многих отраслях промышленности, в том числе атомной энергетике, в узлах конструкций используют соединения разнородных металлов и сплавов, которые отличаются составом и физико-механическими свойствами. Соединения выполняют механическим, резьбовым способом или сваркой плавлением.

Тепловыделяющие элементы (ТВЭЛ) ряда реакторов имеют неразъемные соединения циркония с нержавеющей сталью 08X18H10T. Получение высокопрочных и надежных соединений этих металлов сваркой плавлением невозможно, поскольку они металлургически несовместимы. На границах составляющих композитов при этом возникают хрупкие интерметаллидные фазы, которые под влиянием значительных тепловых потоков могут вырасти до критических размеров, что приводит к образованию в зоне соединения микро- и макротрещин, а затем — к полной потере целостности конструкций.

С целью повышения ресурса и безопасной эксплуатации агрегатов и отдельных узлов конструкций реакторов АЭС нами разработаны и изготовлены с использованием сварки в твердой фазе переходники из сплава циркония Zr1Nb с нержавеющей сталью 08X18H10T [1–3]. Надежность и долговечность композиционных изделий может быть обеспечена введением в состав слоистых композитов барьерных и демпфирующих прослоек на границах основных составляющих.

В настоящей работе изучены физико-механические свойства композиционных материалов Zr1Nb со сталью 08X18H10T через одинарные

прослойки никеля или ниобия, а также двойные прослойки ниобия или ванадия со стороны циркония и меди или никеля со стороны нержавеющей стали (НЖС) в зависимости от времени и температуры отжига, коррозионной среды, а также при облучении электронами.

Сварку в твердой фазе НЖС типа 08X18H10T со сплавом Zr1Nb выполняли на вакуумном прокатном стане Дуо-70 конструкции ННЦ «Харьковский физико-технический институт» после проведения модернизации ряда узлов [4].

Металлографические исследования проводили на оптическом микроскопе GX-51 фирмы «Olympus» с анализатором изображения IA-32. Микротвердость составляющих композитов измеряли на цифровом микротвердомере LM-700AT фирмы «LECO».

Механические свойства композитов определяли на цилиндрических образцах, вырезанных из композитов по всей толщине перпендикулярно границам соединения слоев. Диаметр рабочей части образцов составлял 4 мм, ее длина — 20 мм. Испытания проводили на разрывной машине при температуре 20 °С со скоростью перемещения подвижного захвата 2 мм/мин. Методика испытаний отвечала ГОСТ 1497–84. При испытаниях облученных образцов на отрыв слоев использовали плоские образцы размером 35×8×1 мм.

Коррозионные испытания проводили способом автоклавирования при температуре и давлении, имитирующих рабочие параметры, в жидкой среде, отвечающей по составу реальным условиям в реакторе [5]. При автоклавных испытаниях применяли очищенную путем двукратной дистилляции воду, близкую по составу к рабочей жидкости теплоносителя первого контура оболочки ТВЭЛ реакторов АЭС. Температура состав-

ляла 350 °С, а давление воды — 16,5 МПа. Микрошлифы для исследования процесса коррозии во времени полировали и изучали после испытаний в течение 50, 100, 500 и 1000 ч без предварительного вытравливания структуры композитов с целью отслеживания изменений поверхности их составляющих после коррозии. Облучение композитов осуществляли на ускорителе КУТ-1 конструкции ННЦ «Харьковский физико-технический институт» электронами энергией 10 МэВ дозой  $(3,3...330) \cdot 10^{20}$  эл/м<sup>2</sup>.

Анализ данных работы [6] о природе соединения материалов в твердой фазе, а также факторов, влияющих на прочность сцепления слоев в композиционных материалах, дает основания утверждать, что механические свойства неразъемных соединений определяются не только начальными свойствами составляющих композита, но и существенно зависят от технологических параметров — остаточного давления газов в камере при нагреве и прокатке, температуры, относительного обжатия пакета, скорости деформации. Кроме того, на прочность схватывания влияет степень структурной и механической неоднородности и особенности напряженно-деформированного состояния материала у границ соединения составляющих композита.

При изучении диаграмм состояния двойных сплавов [7, 8] не удалось подобрать ни одной барьерной промежуточной прослойки, кроме двойной Nb–Cu, которая создавала с цирконием и НЖС ряд непрерывных твердых растворов. Все другие металлы, используемые в качестве прослоек между цирконием и НЖС, при разной температуре нагрева образуют интерметаллидные соединения. Этот фактор ограничивает выбор максимальной температуры горячей вакуумной прокатки значениями температуры, при которой происходит образование хрупких интерметаллидных фаз на границах соединения составляющих композита. Исходя из приведенного выше анализа следует, что наиболее перспективными прослойками выбраны двойные прослойки Nb–Cu и V–Ni и одинарные прослойки ниобия или никеля.

Ширина пакета составляла 65...70 мм, а его длина — 150...200 мм, толщина циркония и стали 08X18H10T — 15...20 мм (для каждого пакета), толщина промежуточных прослоек в исходном состоянии — 1,5...2,0 мм.

На основании экспериментальных данных наиболее оптимальными условиями получения композитов Zr1Nb–08X18H10T выбраны следующие параметры процесса прокатки: остаточное давление в камере печи  $(1...5) \cdot 10^{-3}$  Па; относительное обжатие  $(30 \pm 2)$  %; температура печи  $(900 \pm 50)$  °С.

С помощью металлографического анализа изучена микроструктура композиционных материалов непосредственно после горячей вакуумной

прокатки и термообработки различной продолжительности при температуре 350...500 °С. Исследованы изменения на границах составляющих композита в зависимости от воздействия повышенной температуры с учетом штатной температуры активной зоны реактора и возможного кратковременного ее изменения, обусловленного технологическими аварийными ситуациями при работе реактора.

Анализ структуры композитов проводили на темплатах, вырезанных по толщине перпендикулярно границам соединения слоев. Параллельно с металлографическими исследованиями методом микрорентгеноспектрального анализа изучали массоперенос из одного металла в другой на границах составляющих композитов с прослойками.

Анализ диффузионных изменений на границах соединения слоев после термообработки показал наличие следующих факторов:

отсутствие видимых переходных зон на границах соединения в композите Zr1–Nb–Cu–08X18H10T после всех режимов термообработки;

присутствие в композитах Zr1Nb–V–Ni–08X18H10T после отжига при 500 °С в течение 10 ч на границе V–Ni в отдельных местах тонкого (2...3 мкм) переходного слоя с повышенной микротвердостью. Микрорентгеноспектральным анализом определен приблизительный химический состав этого слоя — 13 мас. % V и 87 мас. % Ni. Увеличение времени выдержки до 50 ч привело к формированию сплошного слоя интерметаллида V–Ni толщиной до 5 мкм. Появление хрупкой интерметаллидной фазы снижает прочность соединения слоев и способствует разрушению композита по границе соединения;

на границе Zr–Nb в композите Zr1Nb–Nb–08X18H10T после отжига при 500 °С в течение 10, 30 и 50 ч обнаружена тонкая переходная зона шириной 2...3 мкм, которая при длительном отжиге существенно не увеличивается;

в композите Zr1Nb–Ni–08X18H10T после отжига при 500 °С в течение 10 ч на границах их составляющих образование интерметаллидных фаз не выявлено. После отжига в течение 50 ч и выдержки появляются переходные зоны со стороны никеля до 4 мкм и со стороны циркония до 15 мкм, которые относятся к твердорастворному типу.

Одной из важных проблем, возникающих при разработке новых материалов, является их коррозионная стойкость в рабочей среде. В промышленных условиях при производстве элементов конструкций из циркониевых сплавов для оценки их качества используют способ автоклавирования при температуре и давлении, имитирующих условия работы материалов в реакторах [5].

Использование традиционных методов определения степени устойчивости против коррозии

металлов и сплавов по привесам образцов на единицу площади за определенное время испытаний для слоистых композиций довольно проблематично. Материалы, входящие в состав композиций (три или четыре), отличаются различной стойкостью против окисления в агрессивной среде. Определить вклад каждого из них в общий привес образцов практически невозможно. Поэтому критерием оценки коррозионных свойств композиций при автоклавировании являлись следующие факторы:

состояние поверхности микрошлифов (однородность, плотность и цвет пленок);

наличие или отсутствие дефектов в виде трещин, разъеданий, скопления продуктов коррозии на границах соединения составляющих композитов;

механические свойства (прочность на отрыв слоев) образцов после различного времени выдержки в автоклаве при рабочих режимах.

Как видно из рис. 1, *a, б*, на поверхности композита Zr1Nb–Ni–08X18H10T до и после коррозионной обработки на границе между цирконием и никелем существует переходная зона шириной до 3 мкм. После коррозионных испытаний в течение 1000 ч ее ширина возрастает до 5...7 мкм. С увеличением времени коррозионных испытаний на поверхности никеля появляется незначительная питтинговая коррозия, а в никеле и цирконии формируется зеренная структура. На поверхности НЖС никаких существенных изменений не происходит, за исключением легкого окисления областей, расположенных вокруг выделений остаточного феррита и карбидов, придающего этим областям голубоватый оттенок.

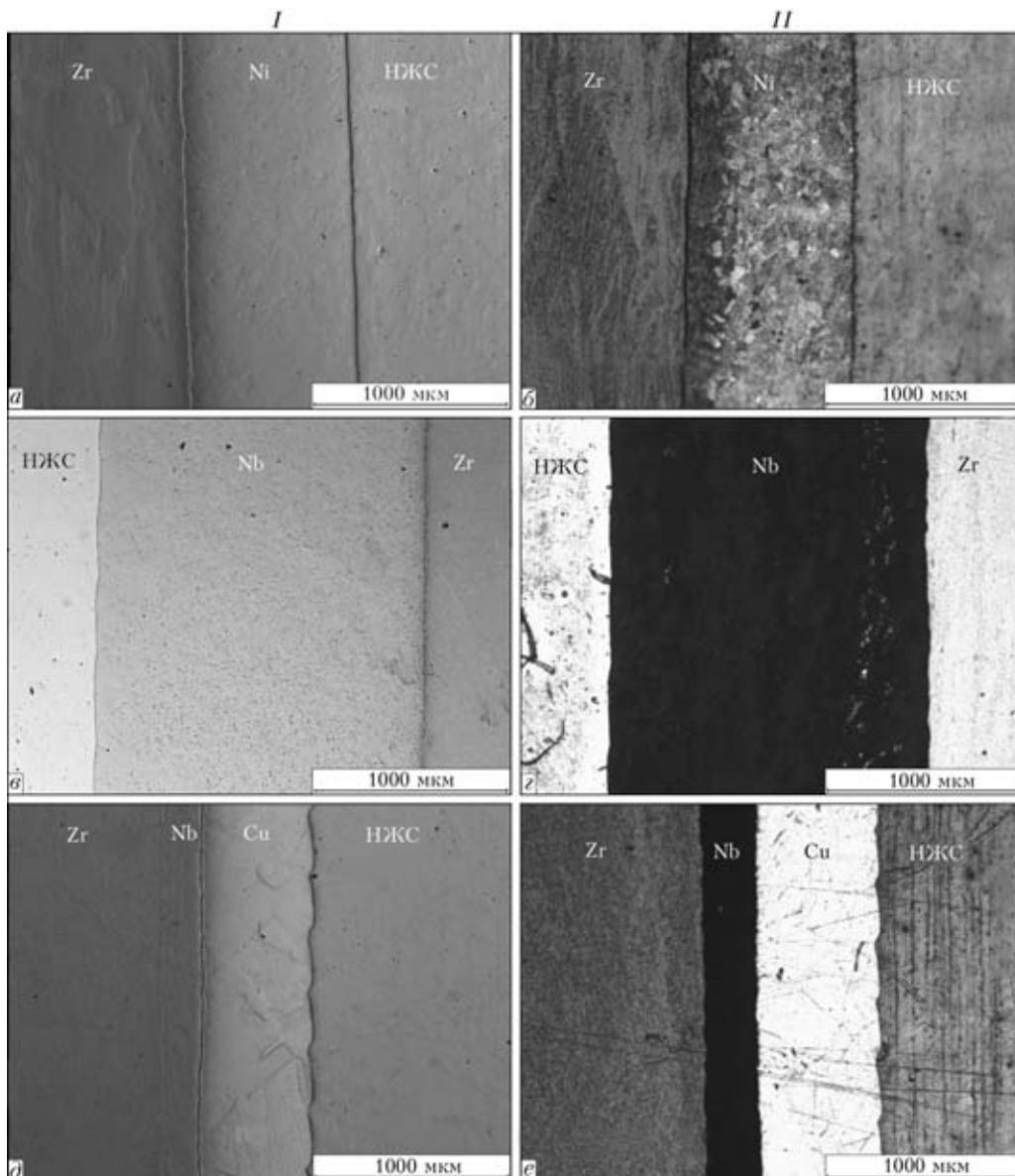


Рис. 1. Микрошлифы композитов Zr1Nb–Ni–08X18H10T (*a, б*), Zr1Nb–Nb–08X18H10T (*в, г*), Zr1Nb–Nb–Cu–08X18H10T (*д, е*) в исходном состоянии (после прокатки) (*I*) и после коррозионной обработки в течение 100 ч (*II*)

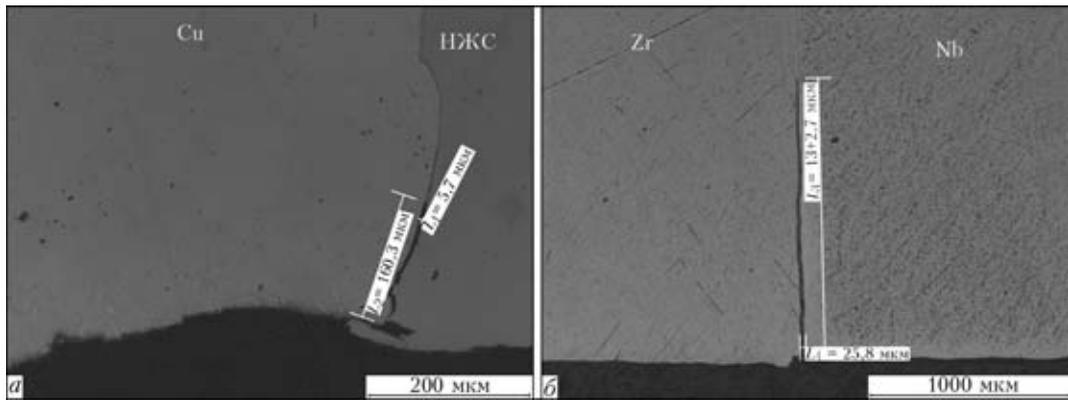


Рис. 2. Микроструктуры с расслоением после коррозионных испытаний в течение 1000 ч композитов Zr1Nb-Nb-Cu-08X18H10T на границе Cu-НЖС ( $L_1$  — ширина расслоения,  $L_2$  — его длина) (а) и Zr1Nb-Nb-08X18H10T на границе Zr-Nb ( $L_3$  — длина расслоения,  $L_4$  — его ширина) (б)

В исходном состоянии композита Zr1Nb-Nb-08X18H10T до и после коррозионной обработки (рис. 1, в, з) никаких промежуточных переходных зон на границе между составляющими композитов не обнаружено. После 50 ч коррозионных испытаний на поверхности прослойки ниобия появляется плотная серая пленка оксида, а в отдельных местах — светлые участки, по-видимому, еще не покрытые слоем оксида. После 100 ч испытаний на серой пленке оксида появляются более темные участки и она приобретает пятнистый характер. Основные составляющие композитов не претерпевают существенных изменений, кроме появления тонких слоев оксидов, как и в других композициях. После 500 ч испытаний прослойка ниобия значительно утоняется за счет поверхностной коррозии, она становится рыхлой, происходит отслаивание ее верхних участков от свободной поверхности, контактирующей с жидкой коррозионной средой. Между цирконием и ниобием образуется ступенька высотой до 30...40 мкм из-за разницы в скорости коррозии этих металлов. После 1000 ч испытаний характер наблюдаемых изменений сохраняется, высота ступеньки между цирконием и ниобием увеличивается до 70 мкм. Поверхность ниобия остается пятнистой со светло- и темно-серыми участками, что может быть следствием образования двух или трех видов оксидов — NbO, NbO<sub>2</sub> и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

В композите Zr1Nb-Nb-Cu-08X18H10T (рис. 1, д, е) в исходном состоянии (после прокатки) и после коррозионных испытаний появления промежуточных зон на границах составляющих не обнаружено. В прослойке меди после 500 и 1000 ч коррозионных испытаний проявляется структура. После 1000 ч поверхность меди остается светлой без значительных следов окисления, а внутри крупных зерен меди выявлены ямки травления дислокационной структуры. Изменения поверхности прослойки ниобия после коррозионных испытаний аналогичны происходящим в композите Zr1Nb-Nb-08X18H10T.

Для более детального изучения изменений состояния границ композитов после коррозионных испытаний повторно изготавливали шлифы, с поверхности которых удаляли поврежденный коррозией слой. При этом в композиции Zr1Nb-Nb-08X18H10T после 500 ч коррозионных испытаний на границе Zr-Nb обнаружен слой толщиной 5...7 мкм, после 1000 ч его толщина увеличилась до 11...12 мкм. В отдельных местах со свободной поверхности образца на границе Zr-Nb образуются несплошности в виде тонкой трещины.

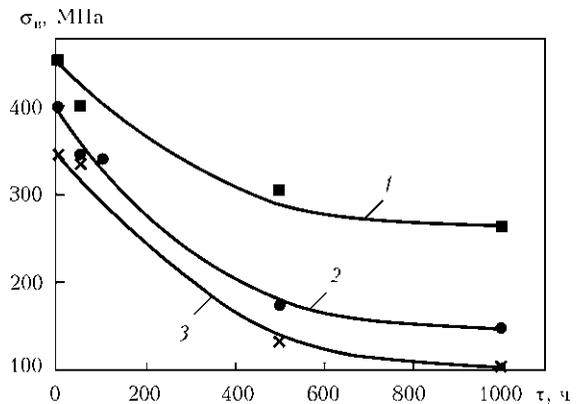


Рис. 3. Зависимость временного сопротивления  $\sigma_B$  композитов Zr1Nb-Ni-08X18H10T (1), Zr1Nb-Nb-Cu-08X18H10T (2) и Zr1Nb-Nb-08X18H10T (3) от времени  $\tau$  коррозионных испытаний

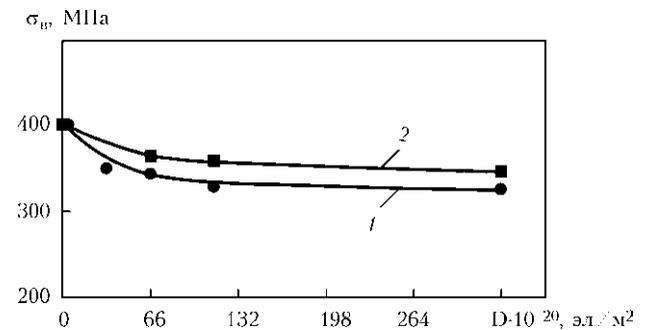


Рис. 4. Зависимость временного сопротивления  $\sigma_B$  композитов Zr1Nb-Ni-08X18H10T (1) и Zr1Nb-08X18H10T (2) от дозы облучения D

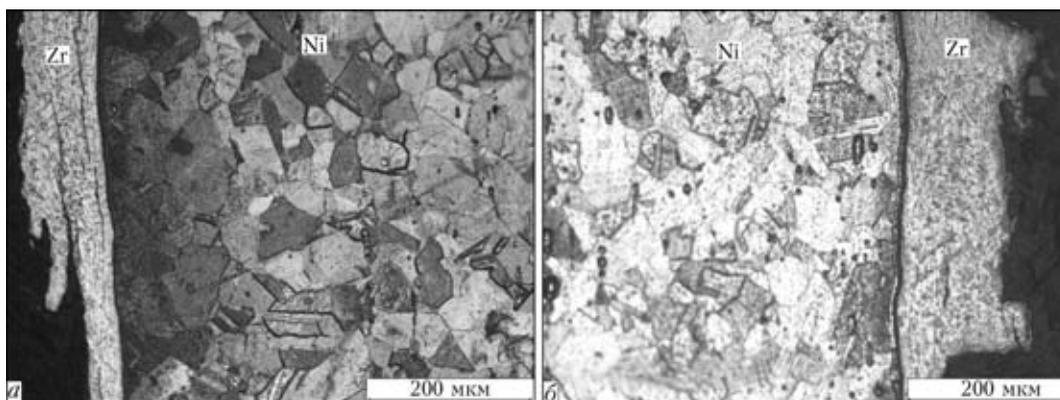


Рис. 5. Микроструктура композита Zr1Nb–Ni–08X18H10T без облучения (а) и после облучения (б) электронами энергией 10 МэВ при  $D = 110 \cdot 10^{20}$  эл/м<sup>2</sup>

В композите Zr1Nb–Nb–Cu–08X18H10T на границе меди со сталью после 500 и 1000 ч коррозионных испытаний с обеих сторон свободной поверхности шлифов сформировались очень тонкие расслоения протяженностью от нескольких микрометров до 350 мкм. В композите Zr1Nb–Nb–08X18H10T после 1000 ч испытаний на границе Zr–Nb образовались расслоения протяженностью свыше 1000 мкм и шириной до 25 мкм. Обнаруженные расслоения на границах Cu–НЖС и Zr–Nb (рис. 2) являются, по-видимому, результатом электрохимической коррозии, происходящей вследствие образования гальванических пар из материалов, имеющих разные электродные потенциалы (Zr–Nb и Cu–НЖС) [9].

Механические испытания образцов композитов в исходном состоянии (после прокатки) и после коррозионной обработки проводили при температуре 20 °С. Как видно из рис. 3, все композиции в исходном состоянии характеризуются достаточно высокими прочностными свойствами. Наибольшие значения временного сопротивления (445...465 МПа) имеют место в композите Zr1Nb–Ni–08X18H10T. Разрушение образцов происходит по промежуточным прослойкам.

После коррозионной обработки наблюдается существенное снижение прочности композитов. Так, после 1000 ч испытаний в композите Zr1Nb–Nb–08X18H10T временное сопротивление снижается с 340...350 (в исходном состоянии) до 100...110 МПа (после коррозионной обработки), а в композите Zr1Nb–Nb–Cu–08X18H10T — соответственно с 390...410 до 145...155 МПа. Данные металлографического анализа разрушенных образцов свидетельствуют о том, что в процессе автоклавирования в результате электрохимической коррозии и напряжений на границах составляющих композитов за счет разных коэффициентов линейного термического расширения образуются несплошности в виде трещин на границах прослоек с цирконием и сталью. Расслоение происходит по периметру образцов в местах контакта с коррозионной средой, что и приводит к

значительному снижению прочности соединений и преждевременному разрушению композитов.

Снижение прочности композита Zr1Nb–Ni–08X18H10T после коррозионных испытаний в течение 500 и 1000 ч, по-видимому, связано с увеличением ширины переходной зоны (возможно Zr<sub>2</sub>Ni) на границе циркония с никелем. Дефектов в виде пористости и расслоений на границах контакта составляющих композита не обнаружено.

На основании проведенного анализа исследуемых композитов наиболее перспективным для дальнейших исследований радиационной стойкости выбран композит Zr1Nb–Ni–08X18H10T, а для сравнения — композит Zr1Nb со сталью 08X18H10T без прослойки.

Облучение композитов проводили на ускорителе КУТ-1 электронами энергией 10 МэВ дозой облучения составляла  $(3,3...330) \cdot 10^{20}$  эл/м<sup>2</sup>. Влияние облучения на механические свойства исследуемых композитов оценивали после кратковременных испытаний при температуре 20 °С по максимальному напряжению на отрыв плоских образцов (рис. 4).

Результаты испытаний показали, что прочность на отрыв слоев для обоих композитов снижается незначительно и после дозы облучения  $66 \cdot 10^{20}$  эл/м<sup>2</sup> практически не изменяется вплоть до максимальной дозы  $330 \cdot 10^{20}$  эл/м<sup>2</sup>. Максимальное снижение прочности для обоих композитов составляет 15 %.

Характер разрушения композитов различный в зависимости от наличия или отсутствия прослойки никеля. Так, в композите Zr1Nb–08X18H10T разрушение происходит всегда на границе циркония со сталью, а при наличии прослойки никеля — по циркониевой составляющей композита вблизи границы с никелем (рис. 5).

## Выводы

1. Исследованы физико-механические свойства композитов Zr1Nb–Nb–08X18H10T, Zr1Nb–

Ni-08X18H10T, Zr1Nb-Nb-Cu-08X18H10T и Zr1Nb-V-Ni-08X18H10T в исходном состоянии (после прокатки), а также после температурных и коррозионных испытаний. Наибольшие значения прочности после прокатки (445...465 МПа) имеет композит Zr1Nb-Ni-08X18H10T.

2. Проведены исследования изменений состояния поверхности и прочности разработанных композитов в коррозионной среде, которая имитирует рабочие режимы в реакторах типа ВВЭР-1000. Установлено, что коррозионная обработка приводит к существенному снижению прочности твердофазного соединения исследуемых композитов. После 1000 ч коррозионных испытаний наибольшие значения прочности (255...280 МПа) выявлены у композита Zr1Nb-Ni-08X18H10T.

3. Исследование влияния облучения электронами до дозы  $330 \cdot 10^{20}$  эл/м<sup>2</sup> на прочностные свойства композита Zr1Nb-08X18H10T без и с прослойкой никеля показали, что максимальное снижение прочности на отрыв слоев для обоих композитов составляет до 15 %.

4. Исходя из результатов проведенных испытаний наиболее перспективным для использования в качестве переходниковых элементов соединений разнородных металлов в конструкциях реакторов является композиционный материал Zr-Ni с прослойкой из никеля, который отличается хорошей стойкостью против коррозии и

сохраняет достаточно высокую прочность после воздействия агрессивной среды и облучения.

1. Пат. 80204 Україна МПК, В 23 К 20/00. Спосіб зварювання у твердій фазі металевих пластин / І. М. Неклюдов, Б. В. Борц, І. Е. Васеха, О. Т. Лопата. — Оpub. 25.06.2007.
2. Исследование процесса сварки многослойных структур из кристаллов различного химического состава с помощью горячей прокатки в вакууме / Б. В. Борц, И. М. Неклюдов, А. Т. Лопата и др. // Вопр. атом. науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. — 2005. — № 5 (88). — С. 156–158.
3. Получение слоистых композиционных материалов цирконий-сталь методом сварки в твердой фазе / И. М. Неклюдов, Б. В. Борц, А. Т. Лопата и др. // Физ. и химия обработки материалов. — 2007. — № 1. — С. 5–9.
4. Вакуумный прокатный стан / В. М. Амоненко, А. С. Трость, В. В. Мухин, В. А. Тарасов // Сталь. — 1960. — № 10. — С. 920–922.
5. Петельгузов И. А. Работоспособность тепловыделяющих элементов энергетических атомных реакторов типа ВВЭР, РWR и ВWR: Обзор. — Харьков: ННЦ ХФТИ, 1999. — 86 с.
6. Крупин А. В. Прокатка металлов в вакууме. — М.: Металлургия, 1974. — 248 с.
7. Хансен М., Андерко К. Структура и свойства двойных сплавов. Ч. 1, 2. — Киев: Metallurgizdat, 1962. — 136 с.
8. Хейс Э. Т., Робертсон А. Х., Пааше О. Г. Диаграмма состояния системы цирконий-никель // Цирконий: Сб. перевод. ст. / Под ред. В. А. Алексеева. Ч. 2. — М.: Изд-во иностран. лит., 1955. — С. 119–124.
9. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. — М.: Высш. шк., 1975. — 184 с.

The paper describes the developed composite materials produced with application of solid-phase welding. Zr1Nb-08Kh18N10T composites with different interlayers were manufactured in the vacuum rolling mill. Their physico-mechanical properties were studied after rolling, heat treatment, corrosion testing and electron bombardment. Zr1Nb-08Kh18N10T composite with nickel interlayer was selected as the most promising composition for further investigations

Поступила в редакцию 09.03.2010

## VII ОТКРЫТЫЙ КОНКУРС ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО МАСТЕРСТВА СВАРЩИКОВ

состоится 9–13 августа 2010 г. в Одессе (Украина)  
на учебно-аттестационной базе ОИАЦ «Прометей»

На конкурсе будут определяться лучшие сварщики в номинациях:

- ✓ ручная дуговая сварка покрытым электродом (111)
- ✓ дуговая сварка вольфрамовым электродом в инертных газах (141)
- ✓ дуговая сварка металлическим плавящимся электродом в активных газах (135)

Победители и призеры конкурса награждаются.  
Организатор конкурса: Общество сварщиков Украины.