

РАЗДЕЛ ПЯТЫЙ

ДИАГНОСТИКА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 621.78.620.186.1

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕРМОЭДС И ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СПЛАВЕ Zr1Nb

С.П. Клименко, В.М. Грицина, И.А. Петельгузов, Т.П. Черняева
Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина;
E-mail: klimenko@kipt.kharkov.ua; факс (057)-335-27-54; тел. (057)-335-62-68

Определяются области применимости различных методов для исследования структурно-фазовых превращений в сплаве Zr+1Nb, широко используемом в реакторостроении, производство и изготовление изделий из которого осваивается в Украине. Проведено исследование структурно-фазовых преобразований материала твэльных труб из сплава Zr+1Nb, изготовленного на основе кальциетермического циркония (Zr1Nb), путем измерения термоэдс и электросопротивления. Установлено, что при изменении электросопротивления наглядно проявляются начало объемного (массивного) $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода, при температуре $\sim 750^\circ\text{C}$ и его окончание при температуре $\sim 950^\circ\text{C}$, в то время как измерение термоэдс на образцах, прошедших последовательные ступенчатые отжиги длительностью 3 ч при температурах в интервале $300 \dots 700^\circ\text{C}$, позволяет определить температуру монотектоидного превращения. Для Zr1Nb исследуемых партий температура монотектоидного превращения составляет $(620 \pm 7)^\circ\text{C}$. Результаты проведенных исследований согласуются с данными рентгеноструктурного исследования. Для возможности сравнения аналогичные исследования были проведены на твэльных трубах из сплава Zr+1Nb, изготовленного на основе электролитического циркония (Э110), на котором температура монотектоидного превращения равна $\sim 610^\circ\text{C}$.

ВВЕДЕНИЕ

Целью работы было выяснение чувствительности различных физических методов и возможности применения их для исследования фазовых превращений в сплаве Zr+1Nb, а также сравнение значений температуры фазовых превращений этого сплава, определенных разными методами. Знание температурных границ и кинетики фазовых превращений необходимо для правильного выбора режима термической обработки. Так как примеси могут оказывать влияние на характеристики фазовых превращений, то необходимость в таких исследованиях возникает всегда, когда в результате тех или иных изменений в технологии производства может измениться содержание и состояние примесей в сплаве. Естественно, что при таких исследованиях необходимо приме-

нять в первую очередь те методы, которые позволяют получать достаточно надежные результаты и в тоже время являются доступными.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Все исследования по определению температур фазовых превращений выполнены на образцах, отожженных в высоком вакууме ($1,3 \times 10^{-4}$ Па). В качестве исходного материала выбраны твэльные трубы из сплава Zr+1Nb, изготовленного на основе кальциетермического циркония, и серийные твэльные трубы на основе смеси электролитического и йодидного циркония (принятое обозначение Э110). Химический состав материала труб приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав материала труб

Материал	Nb, мас. %	Содержание примесей ($\times 10^{-3}$ массовая доля, %)													
		O	N	C	Ca	Si	Al	Cu	Ti	Fe	Ni	Cr	Mo	H	F
Zr1Nb (пл. 797)	1,06	130	6	7	4,8	8	1,5	1,3	1,6	19	4	1	1	1,3	3
Zr1Nb (пл. 904)	1,06	120	6	9	-	2	-	0,7	-	40	7	1,5	2	-	-
Zr1Nb (пл. 906)	1,06	140	6	5	-	18	1,4	2,1	-	25	4	1,3	2	-	-
Э110 [2]	1,0	54	3,0	17,0	10,0	12,0	4,0	1,3	3,0	12,0	5,4	5,0	-	-	3,0

На первом этапе работ по определению температуры фазовых превращений наибольшее внимание уделяли методу измерения электросопротивления образцов при нагреве и последующем охлаждении [1]. Этот метод позволяет непосредственно измерить электросопротивление материала образца при данной температуре, а не в состоянии, возникшем при охлаждении от этой температуры. Информация, относительно фазовых превращений в сплаве Zr+1Nb и в других циркониевых сплавах, полученная методом измерения электросопротивления при нагреве и охлаждении, необходима для выработки суждений о структурно-фазовом состоянии твэлов в условиях аварий, в частности при авариях с потерей теплоносителя (ЛОСА). Для определения температуры $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения в трубах из Zr1Nb производства ГТИ в состоянии поставки (финишный отжиг 580 °С в течение 3 ч) использован метод измерения электросопротивления при нагреве и последующем охлаждении со скоростью (2 °С/мин) в вакууме $1,3 \times 10^{-4}$ Па. Для возможности сравнения аналогичные исследования выполнены на серийных трубах из Э110. В исходном структурном состоянии трубы имеют мелкозернистую равноосную структуру: размер зерен 5...12 мкм в трубах из Zr1Nb и 5...7 мкм в материале труб из Э110 (рис. 1).

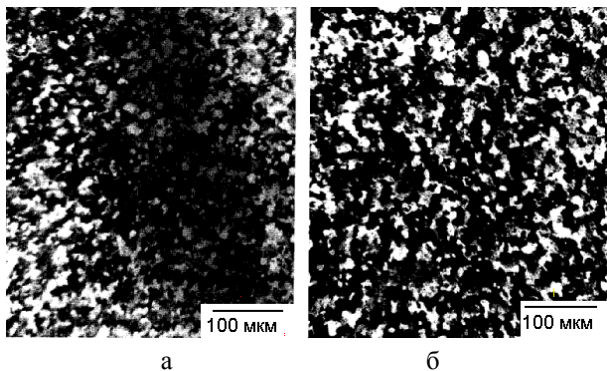


Рис. 1. Структура труб из Zr1Nb (а) и Э110 (б) в исходном состоянии. Поперечное сечение, поляризованный свет

Образцы для измерения электросопротивления представляли собой продольные полоски шириной 1,0...1,5 мм и длиной ~100 мм (база измерений 50 мм), вырезанные электроискровым методом в продольном направлении из оболочечных труб, используемых в исследованиях. Измерение электросопротивления проводилось с использованием потенциометра Р-363-2 компенсационным методом, и электросопротивление определялось как среднее арифметическое двух показаний, полученных при пропускании тока в противоположных направлениях. При каждой из температур измерения проводили не менее чем на трех образцах. Погрешность измерения электросопротивления на одном образце не превышала $\pm 0,05$ %. Разброс значений удельного электросопротивления на образцах не превышал $\pm 0,5$ %. Для измерения электросопротивления в ин-

тервале температур от комнатной до ~1000 °С к образцам посредством точечной сварки приваривались токовые и потенциметрические выводы.

Температуру измеряли калиброванной хромель-алюмелевой термопарой. Каждый образец использовался только в одном цикле нагрев – охлаждение. Установка для измерения электросопротивления приведена на рис. 2.

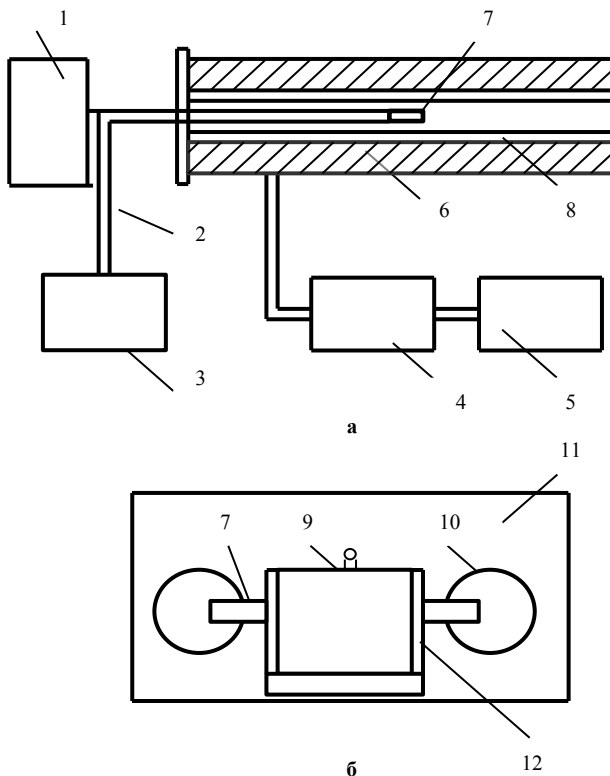


Рис. 2. Установка для измерения электросопротивления: а – схема установки для высокотемпературных электрических измерений; б – схема устройства, используемого для измерения удельного электросопротивления при комнатной температуре: 1 – стабилизированное электропитание; 2 – термопара; 3 – сбор данных; 4 – диффузионный насос; 5 – форвакуумный насос; 6 – печь нагрева; 7 – образец; 8 – кварцевая трубка; 9 – пружина; 10 – стойка крепления образца; 11 – основание из органического стекла; 12 – контрольные ножи

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены значения удельного электросопротивления ряда циркониевых сплавов, используемых в качестве материала в ядерных реакторах, труб из Zr1Nb, исследуемых в данной работе, и чистого циркония [3].

Самое низкое удельное электросопротивление имеет чистый цирконий. Удельное сопротивление Zr1Nb выше, чем Э110, что может быть обусловлено более высоким содержанием кислорода в Zr1Nb,

присутствие которого в твердом растворе α -циркония вызывает искажение кристаллической решетки. Значение удельного электросопротивления сплава Zr+2,5Nb(Э125), закаленного от 940 °С, выше, чем в сплаве Zr+2,5Nb, отожженном при 580

°С, что обусловлено значительным искажением кристаллической решетки присущего ему метастабильного α' -состояния (α' – пересыщенный твердый раствор ниобия в α -цирконии).

Таблица 2

Электросопротивление циркония и сплавов Zr-Nb при комнатной температуре

Материал	ρ , мкОм×см
Zr (чистый)	42,5 [3]
Zr+1Nb (Э110), отожженный при 580 °С, 3 ч	49
Zr+1Nb (Zr1Nb), отожженный при 580 °С, 3 ч	57,5
Zr+2.5Nb (Э125), отожженный при 580 °С, 3 ч	50,2
Zr+2.5Nb (Э125), СВЧ-обработанный (с закалкой от 940 °С)	53,4
Zr+2.5Nb (Э125), отожженный при 580 °С, 3 ч + холодная деформация на 7 %	50,2
Zr+2.5Nb (Э125), отожженный при 580 °С, 3 ч + холодная деформация на 75 %	52,2

Типичные кривые электросопротивления при цикле нагрев-охлаждение для образцов из Э110 и Zr1Nb в области $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения приведены на рис. 3.

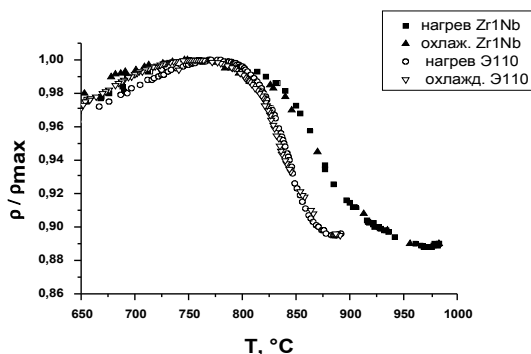


Рис. 3. Зависимость нормализованного электросопротивления (ρ/ρ_{max}) от температуры нагрева и охлаждения для труб из Zr1Nb и Э110 в области $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения

С повышением температуры (до 750...770 °С) вслед за максимумом на кривой $\rho \rightarrow T$ как для Zr1Nb, так и для Э110 наблюдается уменьшение электросопротивления на ~12 %, что обусловлено потерей стабильности α -состояния и объемным «массивным» превращением $\alpha \rightarrow \beta$. Выше температуры 750...770 °С массивный переход $\alpha \rightarrow \beta$ вызывает снижение электросопротивления – точка максимума. Конец фазового превращения (температура $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ -перехода) фиксируется для сплавов по точке минимума. Температура $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ -перехода, определенная методом измерения электросопротивления, составила 880 °С для Э110 (см. рис. 3), что согласуется с данными работ [4, 5] и 940...970 °С для серии образцов Zr1Nb. Температура $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ -перехода 950...970 °С зафиксирована в сплаве М5 (сплав Zr+1Nb с массовой долей кислорода 0,13 %) [6]. Задержка $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ -перехода в Zr1Nb по сравнению с Э110 более чем на 60...80 °С может быть связана с более высоким содержанием кислорода в Zr1Nb.

Метод измерения электросопротивления для определения температурных границ $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения широко используется для чистого циркония, сплавов Zr-1Nb-0,8Sn-0,2(0,7)Fe и сплавов типа Zircaloy [7, 8]. Большинство исследователей при изучении $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения при быстром нагреве и охлаждении используют метод измерения электросопротивления как основную экспериментальную технику [9]. Однако исследование $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения в сплаве Zr+1Nb имеет свои особенности. В работах [10, 11] приведено изменение электросопротивления сплава Zr+1Nb (Э110) с температурой, где массивный переход $\alpha \rightarrow \beta$ фиксируется в области температур 767...787 °С. Данные о начале появления высокотемпературной β_{Zr} -фазы в сплаве Zr+1Nb (Э110) весьма противоречивы, но обычно значения температуры монотектоидного превращения лежат в пределах 585...650 °С [4, 12]. В работе [4] приведены данные о температурной зависимости объемной доли β -фазы в Э110 при разных температурах (для всего интервала двойной ($\alpha + \beta$) области, определенной по объемной доле мартенситной α' -фазы, измеренной после охлаждения до комнатной температуры (рис. 4).

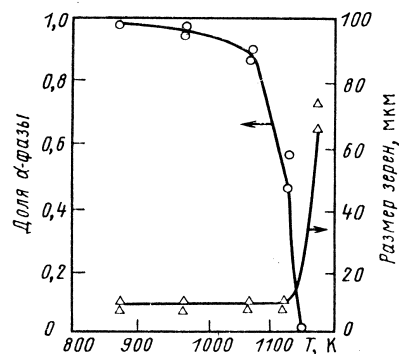


Рис. 4. Температурная зависимость доли α -фазы (O) и размера зерен (Δ) [4]

Из графика, приведенного на рис. 4, видно, что в интервале 750...880 °С происходят наибольшие

структурные изменения и преобразуется от ~5 до 100 % всего объема материала. Согласно фазовой диаграмме состояния системы цирконий–ниобий [13] данным большинства металлографического и электронно-микроскопического исследований сплава Zr+1Nb температура $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ -перехода составляет ~ 610 °С, что соответствует монотектоидному превращению $\alpha_{Zr}+\beta_{Nb} \leftrightarrow \alpha_{Zr}+\beta_{Zr}$ в сплаве Zr+1Nb, затем происходит перераспределение ниобия, образование зон повышенной концентрации ниобия и превращение $\alpha \rightarrow \beta$ в этих зонах (обычно это происходит в тройных точках и на границах зерен), температура же 750 °С соответствует интенсивному (массивному) превращению $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$, потере устойчивости решетки α -фазы по всему объему и реализации интенсивных структурных изменений (≥ 95 % $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения [4, 14]). Максимум на кривой $\rho \rightarrow T$ (расположен вблизи 750 °С согласно данным этой работы как для Э110, так и для Zr1Nb) соответствует началу этой стадии, минимум — ее завершению.

Методы, фиксирующие объемные изменения структуры материала при нагреве, например dilatометрия и измерение электросопротивления сплава Zr+1Nb, не позволяют надежно определить температуру начала $\alpha \rightarrow \beta$ - (монотектоидного) превращения, так как появление малого количества β_{Zr} -фазы и незначительные изменения по концентрации ниобия в первичной α -фазе могут разве что привести к незначительному, слабо заметному перегибу на кривой $\rho \rightarrow T$ [14]. Дальнейшие исследования были посвящены в основном определению температуры монотектоидного превращения. Значение температуры монотектоидного превращения определялось методами измерения термоэдс, электросопротивления сплава при комнатной температуре и рентгеноструктурного исследования.

Термоэдс металлов и сплавов имеет высокую чувствительность к электронному строению, что дает возможность широкого применения этого метода для исследования структурно-фазового состояния материалов. Было проведено измерение термоэдс сплавов Zr-Nb в различном структурно-фазовом состоянии (подвергнутых механической, термической и термомеханической обработке по разным режимам) с разным содержанием легирующего ниобия и примесей. Так как электронное состояние сплавов зависит от состава

сплава по легирующим элементам и примесям, а также от степени упругого искажения кристаллической решетки, то величина термоэдс значительно изменяется при изменении состава, фазового состояния и степени деформации. Термо-эд.с. была измерена в паре с технической медью при постоянном градиенте температуры (измерения проведены на тех же самых образцах, на которых было измерено электросопротивление). В этом методе проводится измерение напряжения V между образцом и двумя металлическими опорными медными блоками при температурах T и $T+\Delta T$ (рис. 5).

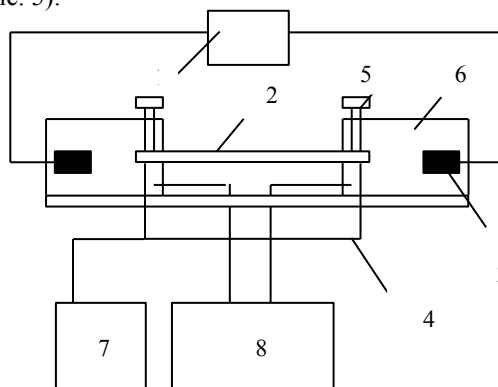


Рис. 5. Схема установки для измерения термоэдс:
1 – стабилизированное электропитание;
2 – образец; 3 – нагреватель; 4 – дифференциальная термопара; 5 – прижимной винт; 6 – медный блок;
7 – цифровой вольтметр В7/46; 8 – потенциометр Р-363-2

Термоэдс S относительно металла блоков 6 дается следующим выражением $S=V/\Delta T$. Измерения проводились при комнатной температуре $T=(20\pm 1)$ °С и $\Delta T=20$ °С. Два опорных блока поддерживались при температурах T , $T+\Delta T$ соответственно. Разность температур между блоками измерялась дифференциальной термопарой и поддерживалась с точностью $\pm 0,1$ °С. Погрешность измерений на каждом из образцов не более 1 % от измеряемой величины. Оба конца образца 2 были зажаты в опорных блоках так, чтобы обеспечить хороший термический и электрический контакт. Контакт обеспечивался путем винтового зажима 5. В табл. 3 приведены значения термоэдс, измеренной при комнатной температуре, для материала труб из Zr1Nb разных плавок, исследованных в этой работе.

Таблица 3

Значения термоэдс сплавов Zr – Nb в паре с медью при комнатной температуре

Материал	S, мкВ/град
Zr+1%Nb (Zr1Nb), холоднодеформированный, (пл. 904)	3,52
Zr+1%Nb (Zr1Nb)холоднодеформированный+отжиг: 580 °С, 3 ч (пл.904)	3,98
Zr+1%Nb (Zr1Nb), отожженный при 580 °С, 3 ч (пл. 906)	2,9
Zr+1%Nb (Zr1Nb), отожженный при 580 °С, 3 ч (пл. 797)	3,37
Zr+1%Nb (Э110), отожженный при 580 °С, 3 ч	6,3

Zr+2.5%Nb (Э125), отожженный при 580 °С, 3 ч	6,5
Zr+2.5%Nb (Э125), СВЧобработанный (с закалкой от 940 °С)	5,7
Zr+2.5%Nb(Э125) отожженный при 580 °С, 3 ч + холодная деформация на 7 %	6,18
Zr+2.5%Nb(Э125), отожженный при 580 °С, 3 ч + холодная деформация на 75 %	5,5

Разброс значений термоэдс материала труб из Zr1Nb одной плавки в пределах ± 1 %. Значение термоэдс Zr1Nb значительно ниже, чем Э110, что может быть связано с более высоким содержанием кислорода в Zr1Nb. Значение термоэдс сплава Zr+2,5Nb, закаленного от 940 °С, ниже, чем в Zr+2,5Nb, отожженного при 580 °С, что может быть связано с пересыщением α -твердого раствора по ниобию в закаленном материале. После холодной прокатки отожженного сплава Zr+2,5Nb значение термо-эд.с. уменьшается.

Изменение термоэдс с последовательными отжигами длительностью 3 ч при всё более высоких температурах (ступенчатом отжиге) показано на рис. 6. Измерение термоэдс проведено после каждого из отжигов при комнатной температуре.

Результаты проведенных исследований – измерения термоэдс и электросопротивления при комнатной температуре на образцах, прошедших механическую и термическую обработку по разным режимам, а также результаты металлографического и рентгеноструктурного анализа приведены на рис. 6-10 и в табл. 2-4.

На рис. 6 показана зависимость удельного электросопротивления и термоэдс от температуры последовательных, ступенчатых отжигов длительностью 3 ч холоднодеформированной твэльной трубы в состоянии поставки.

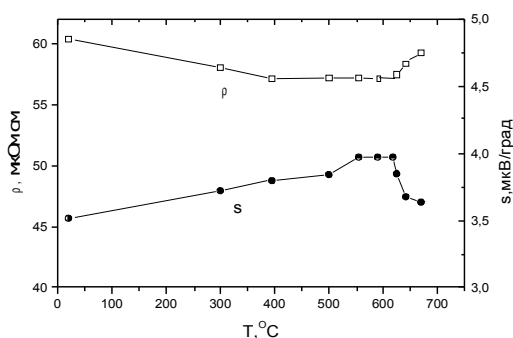


Рис. 6. Влияние температуры отжига в течение 3 ч на удельное электросопротивление (\square) и термоэдс в паре с медью (\bullet) Zr1Nb (пл.904)

Изменение удельного электросопротивления и термоэдс с температурой отжига имеет несколько характерных стадий.

1. Отжиг при температурах ниже 500 °С приводит к значительному уменьшению электросопротивления и повышению термоэдс, что может быть связано с процессом возврата в деформированном материале труб.

2. Увеличение температуры отжига от 500 до 560 °С вызывает резкое увеличение термоэдс, при этом электросопротивление остается на уровне электросопротивления материала, отожженного при 500

°С. Согласно результатам металлографического исследования и измерения твердости при температуре 560 °С за три часа происходит процесс рекристаллизации. Исходя из этих данных термоэдс имеет высокую чувствительность к рекристаллизации Zr1Nb.

3. С отжигом при температурах в интервале 560...620 °С электросопротивление и термоэдс остаются на прежнем уровне.

На рис. 7 показана структура в продольном сечении труб из Zr1Nb в двух состояниях: деформированном (см. рис. 7,а) и деформированном и затем отожженном при температурах 580 и 620 °С в течение 3 ч (см. рис. 7,б, в).

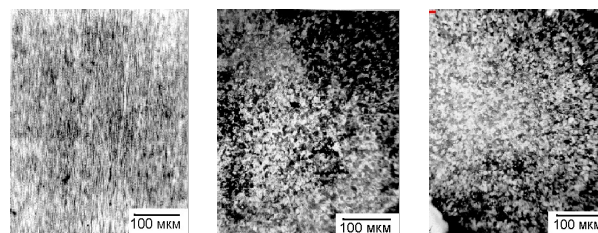


Рис. 7. Структура труб из Zr1Nb:

а – деформированных; б – деформированных и затем отожженных при температуре 580 °С в течение 3 ч; в – деформированных и затем отожженных при температуре 620 °С в течение 3 ч

Зёрна холоднодеформированных труб вытянуты вдоль направления прокатки, их размер ~ 10 мкм вдоль оси и около 2 мкм в поперечном направлении. После отжига при температурах в интервале 580...620 °С трубы из Zr1Nb имеют мелкозернистую равноосную структуру с размером зёрен 5...13 мкм. Нет признаков собирательной рекристаллизации. Повышение температуры финишного отжига от 560 до 620 °С не вызывает изменения твердости материала отожженных труб Zr1Nb исследованной в данной работе партии (см. рис. 8).

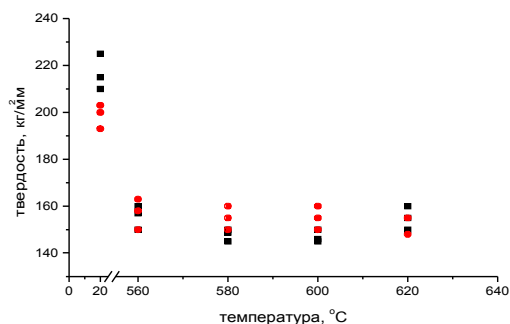


Рис. 8. Зависимость твердости по Виккерсу, измеренная на продольном (\blacksquare) и поперечном (\bullet) сечении труб из Zr1Nb, от температуры отжига

Результаты проведенных исследований свидетельствуют, что трубы Zr1Nb опытной партии, отожженные при температурах в интервале 560...620 °С, имеют полностью рекристаллизованную, равноосную мелкозернистую структуру.

4. С отжигом при температуре 620 °С термоэдс, так же как и удельное электросопротивление в Zr1Nb резко изменяется, что связано с монотектоидным превращением (с тем перераспределением ниобия в сплаве, которое произошло с указанной термообработкой). Появление дополнительного количества ниобия в твердом растворе при такой термообработке увеличивает удельное электросопротивление и уменьшает значение термоэдс. Хорошая корреляция в их изменениях свидетельствует о том, что они обусловлены единой причиной (как мы полагаем пересыщением α -твердого раствора по ниобию).

На рис. 9, 10 показано влияние температуры отжига (в интервале 580...700 °С, длительность каждого из отжигов 3 ч) на термоэдс и удельное электросопротивление материала труб из Э110 и Zr1Nb.

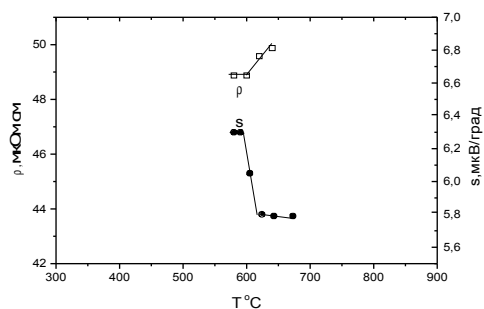


Рис. 9. Зависимость удельного электросопротивления (\square) и термоэдс в паре с медью (\bullet) от температуры отжига (длительность отжига 3 ч) на образцах, вырезанных из твэльных труб из Э110

Измерения проведены после каждой из стадий ступенчатого отжига при комнатной температуре. На Э110 с отжигом при температуре ~600...610 °С происходит резкое уменьшение термо-эдс. (ступенька на кривой $S \rightarrow T_{отж.}$), и резкое увеличение удельного электросопротивления. Согласно имею-

щимся сведениям [4, 5, 10] в сплаве Э110 вблизи этой температуры происходит монотектоидное превращение. По результатам измерения термоэдс температура монотектоидного превращения в Zr1Nb разных плавок равна (620 ± 7) °С и её значение равно 620 °С по данным измерения удельного электросопротивления. Видно, что относительно температуры монотектоидного превращения (T_s) существует хорошая корреляция результатов двух использованных методов: измерение при комнатной температуре термоэдс и электросопротивления образцов, прошедших отжиг и достаточно быстро охлажденных до комнатной температуры.

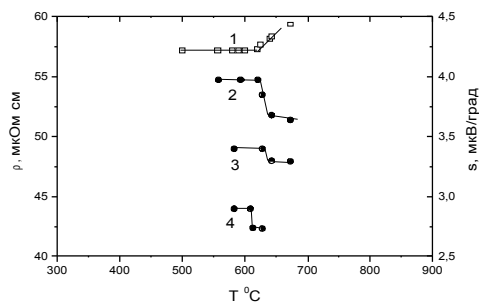


Рис. 10. Влияние температуры отжига длительностью 3 ч на удельное электросопротивление (1) и термоэдс в паре с медью (2 – пл.904; 3 – пл.797; 4 – пл.906) для образцов, вырезанных из твэльных труб различных плавок сплава Zr1Nb

Данные от измерения термоэдс дают основания предположить, что основной вклад в разброс по температуре монотектоидного превращения (620 ± 7) °С, вносят некоторые колебания состава по примесям и легирующему элементу в материале разных плавок.

Появление в материале труб из Zr1Nb остаточной β_{Zr} -фазы (25%Nb) с отжигом при 620 °С в течение 3 ч (см. табл. 4) свидетельствует о монотектоидном превращении при температуре вблизи 620 °С (исследуемый сплав при температуре ниже 620 °С находится в двухфазной области ($\alpha + \beta_{Nb}$), а при температуре выше 620 °С в двухфазной области ($\alpha + \beta_{Zr}$), что согласуется с результатами представленных выше исследований.

Таблица 4

Фазовый состав сплава Zr1Nb в исходном и отожженном состояниях (согласно результатам рентгено-структурного исследования). Охлаждение с печью

Режим термообработки	Фазовый состав		
	α -фаза	β_{Zr} нет	β_{Nb} (82%Nb) (следы везде)
Исх. сост.	α -фаза	β_{Zr} нет	β_{Nb} (83%Nb)
590 °С, 3 ч	α -фаза	β_{Zr} нет	β_{Nb} (83%Nb)
600 °С, 3 ч	α -фаза	β_{Zr} нет	β_{Nb} (82%Nb)
620 °С, 3 ч	α -фаза	β_{Zr} (25%Nb)	β_{Nb} (85%Nb)
640 °С, 3 ч	α -фаза	β_{Zr} (23%Nb)	β_{Nb} (83%Nb)
660 °С, 3 ч	α -фаза	β_{Zr} (23%Nb)	β_{Nb} (85%Nb)
620 °С, 10 ч	α -фаза	β_{Zr} (23%Nb)	β_{Nb} (80%Nb)
640 °С, 13 ч	α -фаза	β_{Zr} (20%Nb)	β_{Nb} (82%Nb)
660 °С, 10 ч	α -фаза	β_{Zr} (23%Nb)	β_{Nb} (79%Nb)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучена возможность исследования процессов превращения в Zr1Nb методом измерения электросопротивления. Совместная обработка имеющихся в литературе сведений о фазах, наблюдаемых в сплаве Zr1Nb, и данных измерения электросопротивления дает основание считать, что процесс превращения протекает в несколько стадий, и максимум на кривой $\rho \rightarrow T$ при нагреве соответствует началу объемного (массивного) превращения $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$ (преобразуется $\geq 95\%$ всего объема материала), характеризующегося наибольшей интенсивностью и потерей стабильности α -состояния, минимум – его завершению.

2. Измерены значения термоэдс и электросопротивления для твельных труб из сплавов Zr+1Nb (Zr1Nb различных плавок и Э110) и Zr+2,5Nb. Установлено, что метод измерения термоэдс при комнатной температуре после разных вариантов механической, термической и деформационной обработки очень чувствителен к структурно-фазовым изменениям, происходящим при этих обработках.

3. Комплексное исследование методами измерения термоэдс, удельного электросопротивления и рентгеноструктурного исследования позволяет достаточно надежно определить температуру монотектоидного превращения. Температура монотектоидного превращения в исследуемом сплаве Zr1Nb равна $(620^\circ\text{C} \pm 7)^\circ\text{C}$.

4. Для определения T_c метод термоэдс наиболее информативный и достоверный – он прост, удобен и имеет очень высокую чувствительность.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.М. Грицина, С.П. Клименко, Т.П. Черняева. Использование измерения электросопротивления для изучения фазовых превращений в сплаве Zr1Nb // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»* (89). 2006, №4, с. 204–208.
2. Ф.Г. Решетников, Ю.К. Бибилашвили, И.С. Головин. Проблемы создания твэлов ВВЭР-1000 для работы в маневренных АЭС и повышенного выгорания // *Атомная энергия*. 1988, т. 64, в. 4, с. 258–266.
3. В.К. Попов, В.К. Бакулин, А.В. Демин. Вихретоковый контроль удельного электросопротивле-

ния циркониевых сплавов // *Дефектоскопия*. 1994, №3, с. 57–64.

4. А.И. Алымов, Е.Н. Пирогов, Л.Л. Артюхина, О.В. Комаров. Напряжение установившегося течения при растяжении сплава H-1 // *Атомная энергия*. 1987, т. 63, в.1, с. 50–51.
5. Г.П. Кобылянский, А.Е. Новоселов. *Радиационная стойкость циркония и сплавов на его основе: Справочные материалы по реакторному материаловедению*. Димитровград: ГНЦ РФ НИИАР, 1996, 176 с.
6. T. Forgeron, J.C. Brachet, F. Barcelo, A. Castaing, J. Hivroz, J.P. Mardon, and C. Bernaudat. Experiment and Modeling of Advanced Fuel Rod Cladding Behavior Under LOKA Conditions: Alpha-Beta Phase Transformation Kinetics and EDGAR // *Methodology. Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium*. 2000, p. 256–278.
7. M. Canay, C.A. Danon, D. Arias. Phase transition temperature in the Zr-rich corner of Zr-Nb-Sn-Fe alloys // *J. Nucl. Mater.* 2000, v. 280, p. 365–371.
8. D. Aries and G.R. Castillo. Phase Transformation Temperature in Zircaloy-2 // *J. Nucl. Mater.* 1987, v. 144, p. 196–199.
9. M. Corchia, F. Righini. Kinetic aspects of the phase transformations in Zircaloy-2 // *J. Nucl. Mater.* 1981, v. 97, p. 137–148.
10. В.Э. Пелецкий, А.П. Грищук, З.А. Мусаева. Кинетические свойства реакторного сплава Э-110 в области высоких температур // *Теплофизика высоких температур*. 1994, т. 32, №6, с. 820–824.
11. V.E. Peletsky. High-temperature thermal conductivity of zirconium-based alloys // *High Temperature-High Pressures*. 1999, v. 31, p. 627–632.
12. А.Р. Завьялов, А.С. Займовский. Влияние химического состава и микроструктуры на сопротивление ползучести циркониевых сплавов // *Реакторное материаловедение*. Алушта, 1978, т. 6, с. 154–173.
13. А.С. Займовский, А.В. Никулина, Н.Г. Решетников. *Циркониевые сплавы в ядерной энергетике*. М.: «Энергоатомиздат», 1994, 252 с.
14. C. Toffolon, J.C. Brachet, C. Servant, L. Legras, D. Charquet P. Barbires, and J.P. Mardon. Experimental Study and Preliminary Thermodynamic Calculations of the Pseudo-Ternary Zr-Nb-Fe-(O,Sn) System // *Zirconium in the Nuclear Industry: Thirteenth International Symposium*. 2002, p. 361–383.

ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДІВ ВИМІРУ ТЕРМО-Е.Р.С. І ЕЛЕКТРООПОРУ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ У СПЛАВІ Zr1Nb

С.П. Кліменко, В.М. Грицина, І.А. Петельгузов, Т.П. Черняєва

Визначаються області застосовності різних методів для дослідження структурно-фазових перетворень у сплаві Zr+1Nb, який широко використовується в реакторобудуванні, виробництво й виготовлення виробів з якого освоюється в Україні. Проведено дослідження структурно-фазових перетворень матеріалу твельних труб зі сплаву Zr+1Nb, виготовленого на основі кальцієтермічного цирконію (Zr1Nb), шляхом виміру термо-е.р.с. і електроопору. Установлено, що при зміні електроопору наочно проявляються початок об'ємного (массивного) $\alpha \rightarrow \beta$ -переходу при температурі $\sim 750^\circ\text{C}$ і закінчення переходу при температурі $\sim 950^\circ\text{C}$, у той час як вимір термо-е.р.с. на зразках, що пройшли послідовні східчасті відпали тривалістю 3 ч при температурах в інтервалі від 300 до 700 $^\circ\text{C}$, дозволяє визначити температуру монотектоїдного перетворення. Для Zr1Nb досліджуваних партій температура монотектоїдного перетворення $(620 \pm 7)^\circ\text{C}$. Результати проведених досліджень погодяться з даними рентгеноструктурного дослідження. Для можливості порівняння аналогічні дослідження були проведені на твельних трубах зі сплаву Zr+1Nb, який виготовлено на основі електролітичного цирконію (E110) і температура монотектоїдного перетворення якого дорівнює $\sim 610^\circ\text{C}$.

APPLICATION OF THERMO-ELECTROMOTIVE FORCE AND ELECTRIC RESISTANCE MEASURING METHODS TO RESEARCHING PHASE TRANSFORMATIONS IN Zr1Nb ALLOY

S.P. Klimenko, V.M. Grytsyina, I.A. Petelguzov, T.P. Chernyayeva

ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ. 2007.

Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (91), с. 142–148.

The paper determines the applicability areas of different methods for the study of structural phase transformations in a Zr+1Nb alloy, which is extensively used in reactor construction; production and fabrication of products from Zr+1Nb is currently developed in Ukraine. Electromotive force and electric resistance were measured to study structural phase transformations of Zr+1Nb fuel rod tubes based on calciothermal zirconium (Zr1Nb). It was established that changes in electric resistance clearly show the beginning of a massive $\alpha \rightarrow \beta$ transition at ~ 750 °C and the end of $\alpha \rightarrow \beta$ transition at ~ 950 °C, whereas measurement of thermo-e.m.f. in the samples subjected to successive 3-hour step annealing in the temperature range from 300 to 700 °C allows the temperature of monotectoid transformation to be found. For sample Zr1Nb batches the temperature of monotectoid transformation is (620 ± 7) °C. The measurement results are consistent with the similar studies carried out on Zr+1Nb fuel rod tubes based on electrolytic zirconium (E110), for which the temperature of monotectoid transformation is equal to ~ 610 °C.