

НОВЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРУКТУРЕ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Zr-1%Nb ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТРУБ ОБОЛОЧЕК ТВЭЛ

В.С. Вахрушева, Г.Д. Сухомлин, Т.А. Дергач

ГП «Научно-исследовательский институт трубной промышленности им. Я.Е. Осады», г. Днепрпетровск, Украина; E-mail: postmaster@yniti.dp.ua

Впервые выполнены теоретические исследования тонкой структуры границ зерен в циркониевых сплавах с гексагональной плотноупакованной решеткой и методом электронной микроскопии и микродифракции установлено существование специальных низкоэнергетических границ в промышленном сплаве Zr-1%Nb. Показана роль специальных границ в формировании структуры мартенситного и бейнитного типов при фазовых превращениях в процессе производства труб-оболочек твэлов из циркониевых сплавов.

Исследования морфологии и генезиса продуктов превращения показали, что в сплаве Zr-1%Nb при замедленном охлаждении в кристаллизаторе Ø 210 мм в исходном слитке формируется характерная реечная структура. В массивных, медленно охлаждающихся слитках сплава Zr-1%Nb происходит реакция кооперативного распада β-твёрдого раствора ниобия в цирконии с образованием двух дочерних фаз: почти свободного от ниобия α-циркония (в виде пакетов плоско-параллельных пластин) и тонких прослоек β-ниобия. В случае более быстрого охлаждения и повышенных (до 2,5%) содержаниях ниобия в прослойках между пластинами α-циркония фиксируется метастабильная β-циркониевая фаза с концентрацией ниобия до 20%, которая при последующем нагреве до субкритических температур распадается на β-ниобий и свободный цирконий [1]. Однако в слитках, медленно охлаждающихся в области температур формирования квази-монотектоидной структуры, образование метастабильной, богатой ниобием фазы не происходит, поскольку при медленном понижении температуры с относительно высокой обогащением ниобием зазоров между циркониевыми пластинами продолжается до тех пор, пока концентрация ниобия не достигнет 50...80%, что достаточно для зарождения β-ниобиевой фазы в виде твёрдого раствора, содер-

жащего до 15% циркония. При дальнейшем медленном понижении температуры растворимость ниобия в цирконии продолжает уменьшаться, и атомы избыточного ниобия диффундируют из циркониевых пластин к готовым образовавшимся ранее подложкам – прослойкам β-ниобия.

Особенностью литой структуры сплава Zr-1%Nb также являются часто встречающиеся пакеты, в которых группы широких и узких пластин находятся в непосредственной близости друг к другу, причем, в их расположении отчетливо проявляется определенная периодичность [1]. Это нельзя объяснить локальными изменениями углов наклона к поверхности шлифа на соседних участках, так как для этого требуется соответствующее изменение габитуса пластин в пакете, а наблюдения показывают, что пластины в пределах одного пакета довольно строго следуют одной кристаллографической плоскости. Поэтому можно с уверенностью утверждать, что периодичность изменений ширины пластин α-циркония в пределах одного пакета является реальным пространственным построением, возникающим в процессе формирования пакета.

На рис. 1 приведены результаты определения изменения ширины α-Zr-пластин в пределах одного пакета вдоль секущей, проведенной перпендикулярно направлению следов пластин.

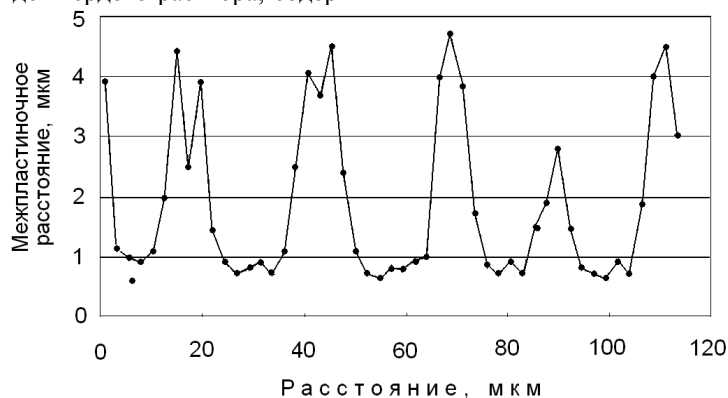


Рис. 1. Распределение ширины пластин α-Zr в поперечном сечении

Видно, что пластины шириной до 5 мкм регулярно, с периодом ≈ 20 мкм, чередуются с тонкими, ши-

риной ≈ 1 мкм. Такая неоднородность может вносить существенные изменения в кинетику фазовых

превращений при скоростных термических обработках в промышленных условиях. В частности, экспериментальное горячее прессование показало, что если нагрев осуществлялся до температур $\alpha+\beta$ -интервала, то после прессования и последующего охлаждения на воздухе в структуре заготовки наблюдается характерная полосчатость. Поэтому повышение температуры и увеличение степени деформации способствует более полной перекристаллизации.

Поскольку при более высоких концентрациях ниобия в α -фазе температура её $(\alpha+\beta)\rightarrow\beta$ -перехода снижается, то при фиксированной температуре такие участки претерпевают перекристаллизацию раньше, чем те, которые имеют широкие межпластиночные расстояния. Участки новообразовавшейся β -фазы растут быстрее вдоль тонких пластин, где для переноса атомов ниобия требуются меньшие расстояния, поэтому превращение завершается раньше. Не претерпевшие перекристаллизацию участки сохраняют пластинчатое строение, но сами пластины плавно изгибаются сообразно течению металла при прессовании, а межпластиночные расстояния между ними уменьшаются.

Эксперименты по горячему прессованию сплава Zr-1%Nb показали, что при индукционном нагреве в течение 15...20 мин температура полного перехода в β -состояние составляет 1100 °С, хотя при длительных выдержках полное фазовое превращение (при таком же содержании кислорода в сплаве) происходит при температуре 950 °С [2].

Диаграмма на рис. 2 показывает объемную долю перекристаллизованного металла при прессовании слитков, полученных электронно-лучевым переплавом (ЭЛП) и гарнисажной плавкой с электромагнитным перемешиванием (ГЭМП) в зависимости от температуры нагрева под прессование.

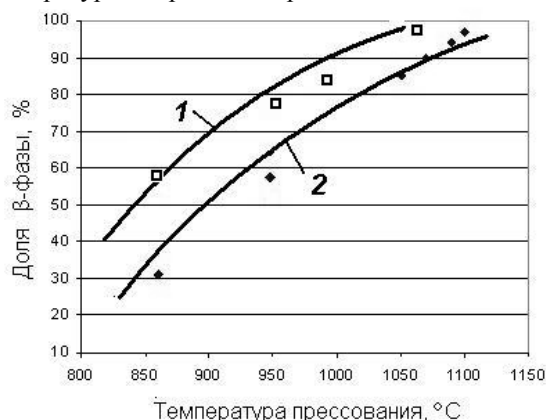


Рис. 2. Доля перекристаллизованной α' -фазы в трубах, после прессования при разных температурах ($T_{пр}$) из литых заготовок, полученных: 1 – ЭЛП; 2 – ГЭМП

Сведения о существовании границ зёрен, которые можно было бы отнести к специальным низкоэнергетическим на основе концепции решёток совпадающих узлов (PCY), в цирконии, титане и других металлах и сплавах, имеющих кристаллическую решётку, относящуюся к гексагональной сингонии, практически отсутствуют. Однако ранее нами было

показано, что в мартенситных структурах, т.е. в структурах, образующихся в твёрдом состоянии с соблюдением ориентационных соотношений между материнской и дочерней фазами в кубических кристаллах, могут возникать специальные границы [3, 4]. Они образуются между дочерними кристаллами с некоторыми отклонениями, вызванными отсутствием строгого соответствия реальных углов и осей поворота теоретическим.

Было сделано предположение, что и в циркониевых сплавах, в частности, в широко используемом в мировой практике сплаве Zr-1%Nb, в котором присутствуют речные структуры, аналогичные мартенситным или бейнитным, также могут реализоваться специальные или близкие к ним большеугловые границы.

Известно, что в цирконии и его сплавах при фазовом превращении $\beta\rightarrow\alpha'$ соблюдается ориентационное соотношение Бюргера:

$$\{011\}_\beta \parallel (0001)_\alpha; [1\bar{1}1]_\beta \parallel [11\bar{2}0]_\alpha.$$

Такая закономерность приводит к тому, что продукты превращения одного монокристалла β -фазы могут иметь несколько вариантов ориентаций, отличающихся друг от друга поворотами вокруг некоторых осей. В первом приближении можно полагать, что на плоскости $(011)_\beta$ можно расположить плоскость $(0001)_\alpha$ в двух позициях. Первая, когда направление $[11\bar{2}0]_\alpha$ параллельно $[1\bar{1}1]_\beta$, вторая позиция может быть получена путём совмещения направления $[2\bar{1}\bar{1}0]_\alpha$ с другим направлением $[1\bar{1}\bar{1}]_\beta$, лежащим в этой же плоскости $(011)_\beta$. В нашем случае направление $[2\bar{1}\bar{1}0]_\alpha$ идентично направлению оси a_1 . Таким образом, два кристалла α -фазы будут иметь одну общую плоскость $(0001)_\alpha$, но в этой плоскости они будут повернуты вокруг оси c на угол около 6°. Следовательно, рассмотренные первые два варианта ориентаций α -циркония будут разделены в сущности субзёрненной границей с углом разориентировки 6°. С другой стороны, в объёмно-центрированной кубической решётке имеется шесть различных ориентированных плоскостей (011) , на которых могут быть расположены по два варианта гексагональной α -фазы. Таким образом, всего могут образоваться 12 вариантов кристаллов α -фазы в одном β -кристалле (рис. 3).

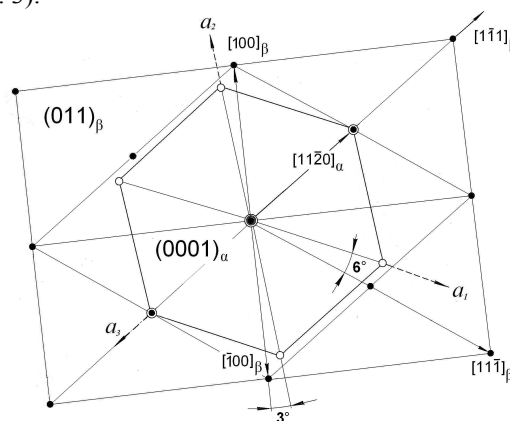
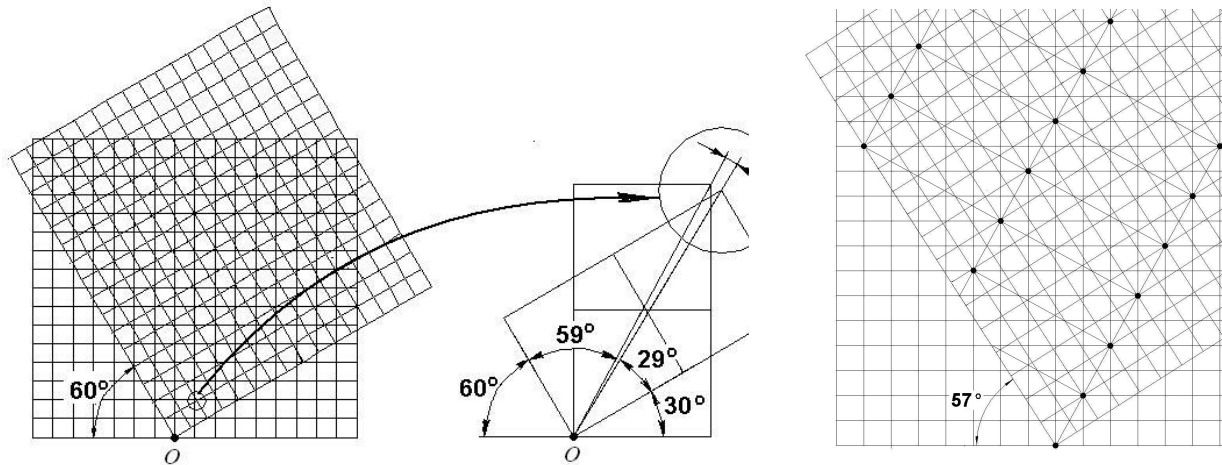


Рис. 3. Схема сопряжения решёток β - и α -фаз при мартенситном превращении в цирконии и его сплавах

Для выяснения того, как могут взаимно располагаться различные варианты кристаллов между собой, рассмотрены возможные углы между плоскостями $\{011\}$ в кубической решётке. Кристаллографический анализ показал, что существуют только три угла между плоскостями $\{011\}$: 60° , 90° и 120° . Отличающиеся границы создают варианты расположения кристаллов по плоскостям $\{011\}$, ориентация которых соответствует поворотам на 60° и 90° . В случае поворота на 60° плоскости $\{011\}$ пересекаются по направлениям $\langle 1\bar{1}1 \rangle$, а в случае поворота на 90° – по направлениям $\langle 001 \rangle$. Именно эти направления являются осями поворота, если

рассматривать возникновение РСУ при расположении кристаллов α -фазы по плоскостям $\{011\}$.

Если наложить две узловые сетки, отвечающие сечению по плоскости $(11\bar{2}0)$ и повернутые на угол 60° , то возникает картина, из которой видно, что принципиально строгое совпадение узлов (атомов) отсутствует. С другой стороны, если рассмотреть ближайшие узлы, то обнаруживается, что они находятся в положении, близком к совпадению (рис. 4,а,б). Дополнительный поворот на 2 градуса приводит к полному совпадению этих узлов и образованию сверхрешётки (см. рис. 4,в), которая в терминах РСУ имеет обратную плотность совпадающих узлов $\Sigma=13$.



а б в
 Рис. 4. Расположение узлов решётки α -фазы в сечении по плоскости $(11\bar{2}0)$ при повороте на угол 60° вокруг оси $[1120]_\alpha \parallel [111]_\beta$:
 а – общий вид; б – увеличенная деталь сопряжения решёток;
 в – схема образования ячейки решётки совпадающих узлов при повороте плоскости гексагональной решетки циркония вокруг оси $[1\bar{1}00]$ на угол 57°

Поворот этого же сечения гексагональной решётки на угол 90° приводит к почти полному совпадению узлов через каждые 5 периодов вдоль направления $[0001]$ и через каждые 8 периодов вдоль направления $[1120]$.

Можно полагать, что во время превращения формируется специальная «чистая» граница без дислокационной трёхградусной субзеренной границы, а несоответствие устраняется в результате введения дислокаций в межфазную границу, которая в дальнейшем не наследуется вновь созданной структурой.

Таким образом, теоретический анализ показал, что при образовании реечного мартенсита в цирконии могут реализоваться границы со специальной ориентацией, отвечающей РСУ с точностью до 3° .

Электронно-микроскопическими исследованиями с применением дифракции электронов от выбранного микроучастка площадью 3 мкм впервые было показано, что в пакетной структуре соседних реек мартенсита наблюдаются такие ориентации кристаллических решёток, которые подтверждают наличие между ними взаимной ориентации, отвечающей РСУ. Наличие специальных низкоэнергетиче-

ских границ зерен в сплаве Zr-1%Nb с ГПУ-решеткой оказывает влияние на фазовые превращения при высокотемпературных процессах деформации слитков из указанного сплава при производстве труб. Количественная оценка доли таких границ может быть использована при выборе перспективных температурных параметров горячей деформации слитков при производстве труб-оболочек твэлов из циркониевых сплавов.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы морфология и генезис продуктов превращения в литом и горячедеформированном сплаве циркония Zr-1%Nb, предназначенном для изготовления труб-оболочек твэлов.

2. Впервые рассмотрены теоретические варианты образования специальных границ между пластинами монотектоидной структуры в техническом сплаве Zr1%Nb с гексагональной плотноупакованной решеткой и получено экспериментальное подтверждение теоретических исследований тонкой структуры циркониевого сплава методами электронной микроскопии и дифракции.

3. Присутствие специальных границ в структуре циркониевых сплавов может оказывать влияние на формирование структуры мартенситного и бейнитного типов при фазовых превращениях в процессе горячей деформации слитков и при термической обработке (например, β -закалке) горячедеформированных труб.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.С. Вахрушева, Г.Д. Сухомлин, О.А. Колонкова. Особенности процессов структурообразования в сплавах циркония с ниобием в литом и горячедеформированном состояниях // *МиТОМ*. 2002, №2-3 (17-18), с. 11–18.
2. В.С. Вахрушева, Г.Д. Сухомлин, Т.А. Дергач. Особенности технологии изготовления труб-оболочек ТВЭЛ из сплава Zr1Nb в Украине // *Труды XIV Международной конф. по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению*. 12-17 июня 2000, Алушта. С. 122–124.
3. G.D. Sukhomlin, A.V. Andreeva. Particular properties of $\Sigma=3^n$ boundaries in FCC polycrystals. I. Crystallographical parameters and boundaries faceting during annealing // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1983, v. 78, p. 333.
4. Г.Д. Сухомлин, В.И. Большаков. Специальные границы зерен в металлах и сплавах промышленной чистоты // *Сб. научных трудов „Строительство, материаловедение, машиностроение“*. Днепропетровск, ПГАСиА. 2000. В. 10: «Стародубовские чтения», с. 140–147.

НОВІ УЯВЛЕННЯ ПРО СТРУКТУРУ ЦИРКОНІЄВОГО СПЛАВУ Zr-1%Nb ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ТРУБ-ОБОЛОНОК ТВЕЛ

В.С. Вахрушева, Г.Д. Сухомлин, Т.О. Дергач

Вперше виконані теоретичні дослідження тонкої структури границь зерен у цирконієвих сплавах з гексагональною щільно впакованою решіткою й методом електронної мікроскопії й мікродифракції встановлена наявність спеціальних низькоенергетичних границь зерен у промисловому сплаві Zr-1%Nb. Показана роль спеціальних границь у формуванні структури мартенситного й бейнітного типів при фазових перетвореннях у процесі виробництва труб-оболочок твелів із цирконієвих сплавів.

THE NEW VIEWS OF THE STRUCTURE OF ZR1NB ALLOY USED IN MAKING FUEL ELEMENT SHELL TUBES

V.S. Vakhrusheva, G.D. Sukhomlyn, T.O. Dergach

For the first time, theoretical investigation in the fine structure of grain boundaries in zirconium alloys with hexagonal close-packed lattice has been carried out and existence of special low-energy boundaries in commercial Zr-1%Nb alloy has been established by electron microscopy and microdiffraction method. The special boundaries role in the formation of martensitic and bainitic structures during phase transformations in the process of making fuel element shell tubes of zirconium alloys has been revealed.