

КАЛЬЦИЕТЕРМИЧЕСКИЙ ЦИРКОНИЙ ДЛЯ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ УКРАИНЫ

*В.М.Ажажа**, *В.С.Вахрушева^{3*}*, *М.Л.Коцарь^{2*}*, *В.С.Красноруцкий**, *С.В.Ладохин^{4*}*,
*В.И.Лапшин**, *К.А.Линдт^{2*}*, *А.П.Мухачев^{2*}*, *И.М.Неклюдов**, *И.А.Петельгузов**,
М.П.Уманец^{6}*, *А.П.Чернов*, *В.Н.Шишкин^{5*}*

*Минтопэнерго Украины, г.Киев; *Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», г.Харьков; ^{2*}ГНПП «Цирконий», г.Днепродзержинск; ^{3*}Государственный трубный институт, г.Днепропетровск; ^{4*}Физико-технологический институт металлов и сплавов НАНУ, г.Киев; ^{5*}Желтоводский научный центр, г.Желтые Воды; ^{6*}ЗАО СПУКРТВС, г.Киев*

Приведено опис кальцієтермічного процесу виробництва та шляхів покращення домішкового і структурного стану злитків сплаву Zr1Nb. Приведені результати розробки принципової технологічної схеми промислового виробництва труб-оболонок ТВЕЛ із сплаву Zr1Nb в Україні. Описані результати досліджень механічних та корозійних властивостей труб та макетів ТВЕЛ і радіаційних реакторних досліджень ТВЗ, виготовлених із кальцієтермічного цирконію.

Приведено описание кальциетермического процесса производства и путей улучшения примесного и структурного состояния слитков сплава Zr1Nb. Приведены результаты разработки принципиальной технологической схемы промышленного производства труб-оболочек ТВЭЛ из сплава Zr1Nb в Украине. Описаны результаты исследований механических и коррозионных свойств труб и макетов ТВЭЛ и радиационных реакторных испытаний ТВС, изготовленных из кальциетермического циркония.

The description of calcium thermal process of production and improvement ways of impurity and structural conditions of alloy ingots Zr1Nb are given. The results of investigation of principled technological scheme of industrial pipes production for fuel elements from alloy Zr1Nb in Ukraine are given. The researches results of mechanical and corrosion properties of pipes and models of fuel elements and radiation reactor testing of fuel elements, which made from calcium thermal zirconium are given.

В сообщении содержатся материалы, полученные с участием: ГНПП «Цирконий», ВНИИХТ, ВНИИНМ, ОАО ЧМЗ, УкрНИПИпт, ЖНТЦ, ГТИ, ННЦ ХФТИ, ФТИМС НАНУ. Работы выполняются в рамках программ создания ЯТЦ Минтопэнерго Украины, руководитель программы Чернов А.П., и программы интеграции циркония украинского производства в ядерное топливо для реакторов ВВЭР.

Цирконий и гафний в современной экономической жизни Украины приобретает одно из первостепенных значений. Во-первых, Украина по запасам циркониевых песков занимает одно из ведущих мест в мире и первое среди стран СНГ. Во-вторых, цирконий и гафний являются конструкционными материалами активной зоны ядерных реакторов. Нет сомнения в том, что в ближайшее время атомная энергетика станет преобладающей отраслью энергетического комплекса Украины.

Несмотря на экономические преимущества электролитического способа получения циркония из фторцирконата калия методом электролиза расплавленных солей, его качество, особенно по содержанию гафния (0,035 мас.%), не соответствовало требуемому уровню, определенному величиной менее 0,01 мас.%. Производство реакторного циркония в Украине основано на содово-экстракционной схеме

переработки циркониевого концентрата с получением тетрафторида циркония высокой степени чистоты. Технология обеспечивает содержание гафния в полученном цирконии на уровне < 0,005 мас.%. Гафний является сопутствующим продуктом циркониевого производства, и в статье ему уделено некоторое внимание.

Принципиальная технологическая схема производства реакторного циркония представлена на рис.1. Основными операциями являются: вскрытие циркониевого концентрата, выщелачивание циркония азотной кислотой, экстракционное разделение циркония и гафния, осаждение моногидрата тетрафторида (МГТФЦ) циркония, дегидратация МГТФЦ, сублимация ТФЦ, восстановление ТФЦ кальцием, электронно-лучевой переплав с получением слитка рафинированного металла [1].

На ГНПП «Цирконий» было создано и освоено уникальное оборудование для каждой из стадий технологических процессов:

1. Печь для вскрытия циркониевого концентрата в расплаве соды.
2. Центробежные экстракторы.
3. Оборудование из коррозионно-стойких сплавов для получения и очистки ТФЦ и ТФГ методом вакуумной сублимации.

4. Индукционные печи с медными водоохлаждаемыми тиглями для кальциетермического восстановления ТФЦ и ТФГ. Печи оснащены вакуумной системой, системой загрузки и выгрузки продуктов, системой индукционного нагрева. В процессе восстановления контролируется температура, разрежение, электрические параметры печи.

5. Электронно-лучевые установки типа ЕМО-250, ЭДП-07, УЭ-178М и УЭ-177РЛ для переплава, резки и оплавления поверхности слитков циркония и гафния. Электронно-лучевые вакуумные установки оснащены пушками аксиального типа. Установки

снабжены многоступенчатой системой вакуумирования, системой охлаждения плавильных узлов, системой управления подачей и вытягиванием слитка, системой управления электронным лучом.

Гидрометаллургический передел в технологии гафния является частью технологического процесса получения циркония, характеризуется идентичностью операций и отличается увеличением числа ступеней экстракционного разделения. В основе технологии металлургического передела лежит процесс кальциетермического восстановления.

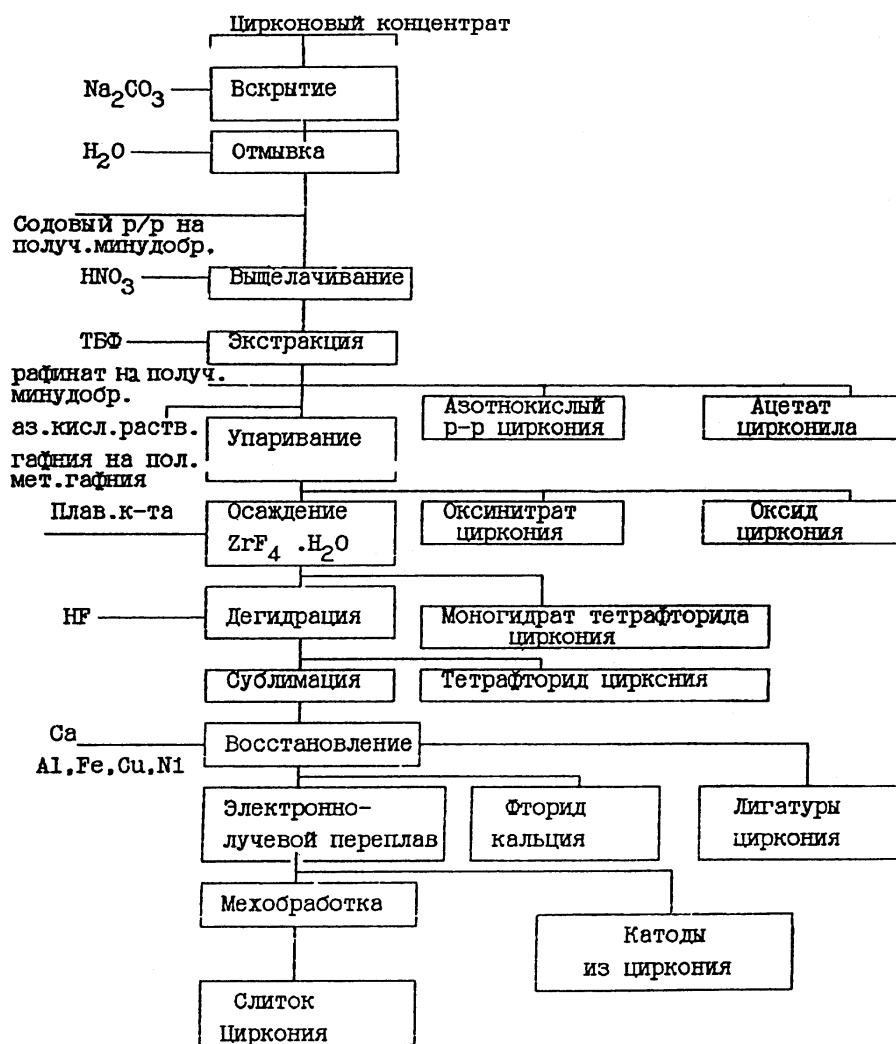


Рис.1. Принципиальная технологическая схема производства реакторного циркония [1]

После восстановления технические металлы содержат значительное количество примесей и нуждаются в дополнительном рафинировании. Наибольшие трудности при рафинировании представляет очистка от примесей внедрения – кислорода, азота и углерода. При промышленном производстве циркония и гафния и их сплавов для получения компактных слитков и рафинирования применяются вакуумно-дуговой (ВДП) и электронно-лучевой

(ЭЛП) переплавы. Содержание примесей в цирконии и гафнии после ВДП и ЭЛП по данным [2] представлены в табл.1. Они показывают, что применение электронно-лучевой плавки для рафинирования этих металлов является более эффективным, чем использование других методов, например, дугового переплава.

Изучение процессов рафинирования циркония и гафния от металлических и газообразующих приме-

сей, в частности, от кислорода при их рафинировании физическими методами: вакуумной плавкой и перекристаллизацией в сверхвысоком вакууме с применением электронно-лучевого нагрева позволя-

ет установить механизмы удаления этих примесей и значительно повысить эффективность рафинирования в промышленных условиях этих металлов.

Таблица 1

Содержание газовых примесей в титане, цирконии и гафнии после ВДП и ЭЛП [2]

Металл	Способ плавки	Содержание примеси, мас. %		
		Кислород	Водород	Азот
Титан	ВДП	0,068	0,0015	0,0177
	ЭЛП	0,066	0,0006	0,0066
Цирконий	ВДП	0,025	0,0010	0,0100
	ЭЛП	0,016	0,0004	0,0060
Гафний	ВДП	0,044	0,0175	0,0080
	ЭЛП	0,014	0,0013	0,0020

Значения упругости пара ($p_{\text{пар}}$) при температуре плавления ($T_{\text{пл}}$) и скорости испарения для металлов IVA группы приведены в табл.2 и на рис.2. Реальные температуры поверхности расплава металла при электронно-лучевой плавке зависят от многих факторов (вид металла, мощность, диаметр кристалли-

затора, угол падения электронного пучка и др.) и могут значительно превышать температуру плавления. В табл.3 приведены максимальные значения температуры поверхности расплава при электронно-лучевой плавке, там же приведено равновесное давление пара для этой температуры [3].

Таблица 2

Величины упругостей паров и температур плавления металлов IVA группы

Металл	$T_{\text{пл}}$, К	$p_{\text{пар}}$, Па
Титан	1940	$3,7 \cdot 10^{-1}$
Цирконий	2125	$1,4 \cdot 10^{-3}$
Гафний	2495	$1,0 \cdot 10^{-1}$

Таблица 3

Максимальное значение температуры поверхности расплава при ЭЛП металлов и равновесное давление паров при этой температуре [3]

Металл	Температура расплава, К	Давление пара, мм рт.ст.
Титан	2200	$8,5 \cdot 10^{-2}$
Цирконий	2900	$8,5 \cdot 10^{-2}$
Гафний	3100	$8,0 \cdot 10^{-2}$

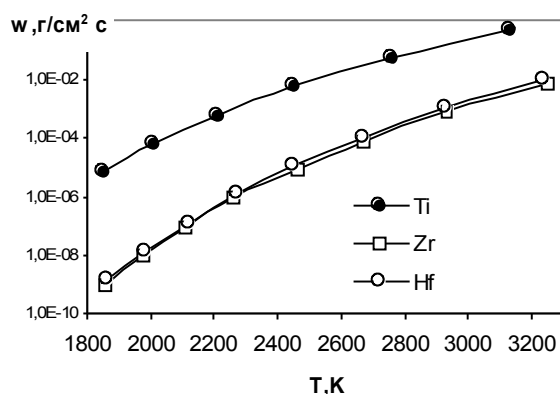


Рис.2. Изменение скорости испарения титана, циркония и гафния в зависимости от температуры

Ниже приведены результаты экспериментальных исследований рафинирования циркония и гафния методами электронно-лучевой плавки и зонной плавки при использовании сверхвысоковакуумного оборудования [4].

Исходными материалами при рафинировании циркония и гафния методом ЭЛП использовались металлы, полученные методом кальциетермического восстановления их тетрафторидов: кальциетермический цирконий (КТЦ) и кальциетермический гафний (КТГ), а также йодидный цирконий [5-7]. Исследования показали, что ЭЛП является весьма эффективным рафинирующим процессом для циркония, а для кальциетермического циркония он является необходимой составляющей технологического процесса. Содержание металлических примесей в кальциетермическом цирконии после электронно-лучевой плавки и изменение содержания примесей в йодидном цирконии в процессе ЭЛП приведено в табл.4. Содержание примесей внедрения в КТЦ изменяется с 0,18 мас.% до 0,10...0,12 мас.% после первого ЭЛП и 0,05...0,1 мас.% после второго ЭЛП. Микротвердость исходного йодидного циркония составляла 1200 МПа, а после ЭЛП снизилась до 800 МПа. В случае кальциетермического циркония твердость по Бринелю снижается с 2250 МПа до 1750 и 1370 МПа у металла после первого и второго электронно-лучевого передела соответственно. Двойной передел йодидного циркония в установке

с безмасляной системой откачки позволил получить слиток циркония с твердостью 639 МПа.

Для установления механизмов и предельной степени очистки исследовался процесс зонной очистки (ЗП) циркония. Экспериментальные результаты по зонной плавке металлов показали существование двух механизмов очистки – зонной перекристаллизации и испарения. Поэтому применение ЗП позволило получить цирконий более высокой степени чистоты. С увеличением числа проходов наблюдается общее повышение чистоты металла, испарение примесей и увеличение разделения примесей по слитку, зонное распределение. Проведение шести проходов зоны в вакууме $6 \cdot 10^{-6}$ Па со скоростью перемещения зоны 1,2 см/ч позволило получить высокочистый цирконий со значением отношений электросопротивлений $R(300K)/R(4.2K) = 250$ и значением микротвердости 590 МПа. Содержание кислорода, азота и углерода равно $2,0 \cdot 10^{-3}$, $1,7 \cdot 10^{-3}$ и $9,0 \cdot 10^{-3}$ мас.% соответственно, содержание металлических примесей не превышало 10^{-5} мас.%. Применение сочетания повторного йодидного рафинирования образца циркония после ЗП и его заключительная ЗП позволили получить высокочистый цирконий с $R(300K)/R(4.2K) = 465$. Это дало возможность исследовать влияние кислорода и азота в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-3} \dots 1,5 \cdot 10^0$ на структурные и механические свойства циркония.

Таблица 4
Содержание примесей в цирконии после ЭЛП

Примесь	Содержание примесей в цирконии, $\cdot 10^3$, мас.%		
	Йодидный		КТЦ после ЭЛП
	исходный	после ЭЛП	
Cu	4	0,1	0,4
Fe	9	0,8	0,5
Al	4	0,8	0,5
Ni	40	0,6	3,5
Mg	0,4	0,3	-
Mn	1,5	0,1	-
Cr	1,3	0,2	0,9
Si	18	4,5	-
Ti	2	0,4	-

Проведенные эксперименты по рафинированию кальциетермического гафния методом ЭЛП показали, что при увеличении удельной мощности плавки не только ускоряется процесс рафинирования гафния от металлических примесей, но происходит и рафинирование от кислорода за счет его удаления в виде монооксида металла HfO.

Проведены расчеты времени выдержки ванны расплава гафния при ЭЛП, необходимого для снижения концентрации примеси до величины $1 \cdot 10^{-4}$ мас.%. Время выдержки оценивалось из уравнения $\tau = a + b \ln C_0$, где C_0 – концентрация примеси, a и b – коэффициенты, зависящие от температуры распла-

ва, вида и концентрации примеси. Расчеты также показали, что в процессе ЭЛП затруднительна очистка гафния от кремния, а очистка от более летучих примесей уменьшается в ряду $Zn > Be > Mn > Cr > Cu > Al > Fe > V > Co > Ni > Si$. Полученные параметры были использованы для оптимизации электронно-лучевой плавки гафния [8].

После двух последовательных лабораторных электронно-лучевых плавок, проведенных в ННЦ ХФТИ, из йодидного металла был получен гафний чистотой $\geq 99,9$ мас.%, его химический состав следующий (в мас.%): азот – $1,0 \cdot 10^{-3}$; алюминий – $1,0 \cdot 10^{-3}$; вольфрам $< 1,0 \cdot 10^{-3}$; железо – $5,0 \cdot 10^{-3}$; кислород – $1,0 \cdot 10^{-2}$; кремний – $3,5 \cdot 10^{-3}$; марганец $< 1,0 \cdot 10^{-4}$; медь – $2,0 \cdot 10^{-4}$; никель $< 1,0 \cdot 10^{-3}$; ниобий $< 2,0 \cdot 10^{-3}$; углерод – $5,0 \cdot 10^{-3}$; фтор $< 1,0 \cdot 10^{-3}$; хром – $2,0 \cdot 10^{-4}$.

Для эффективного удаления кислорода из циркония и гафния необходимо вводить третий компонент, который образовывал бы с кислородом соединение, имеющее более высокую упругость пара оксида, чем у оксида основного металла. Кальциетермический процесс получения циркония и гафния позволяет вводить третий компонент на стадии получения чернового металла без усложнения технологического процесса.

В качестве раскислителя циркония и гафния был выбран алюминий, и проведена оценка направления прохождения реакции между кислородом и алюминием в гафнии и цирконии [7-11]. Из термодинамических расчетов следует, что реакция должна проходить в сторону их раскисления. При этом происходит испарение соединения вводимой примеси с кислородом, имеющего большую упругость пара, чем у металла-основы. Расчеты показали, что для образования летучего оксида Al_2O при дальнейшей плавке в исходный слиток металла (циркония или гафния) с содержанием кислорода 0,2...0,5 мас.% необходимо вводить 0,7...1,0 мас.% алюминия.

Проведенные экспериментальные исследования по повышению чистоты кальциетермического гафния и циркония от кислорода показали, что введение алюминия в качестве раскисляющего компонента на стадии восстановления металлов приводит к снижению содержания кислорода в цирконии и гафнии на стадии электронно-лучевой плавки. Добавка алюминия в исходный цирконий и гафний в количестве трех стехиометрий состава Al_2O понижает содержание кислорода в металле после ЭЛП до 0,03...0,004 мас.%, содержание алюминия при этом не превышает $(2...3) \cdot 10^{-3}$ мас.%. Содержание других металлических примесей удовлетворяет техническим требованиям на эти металлы.

Результаты лабораторных исследований позволили определить необходимые параметры для проведения опытно-промышленных электронно-лучевых плавок гафния. В заводских условиях на ГНПП «Цирконий» из сплавов кальциетермического гаф-

ния с алюминием после ЭЛП был получен гафний чистотой более 99,94 мас.% с содержанием примесей: азот – $3,0 \cdot 10^{-3}$; алюминий – $3,0 \cdot 10^{-3}$; вольфрам $1,0 \cdot 10^{-3}$; железо – $3,0 \cdot 10^{-3}$; кислород – $4,0 \cdot 10^{-2}$; кремний – $3 \cdot 10^{-3}$; марганец $3,0 \cdot 10^{-4}$; медь – $2,0 \cdot 10^{-3}$; никель – $3,0 \cdot 10^{-3}$; ниобий – $2,0 \cdot 10^{-3}$; углерод – $3,0 \cdot 10^{-3}$; хром – $1,0 \cdot 10^{-3}$ мас.% [12]. Данный металл по содержанию примесей не уступает йодидному гафнию и может успешно применяться в качестве конструкционного материала горячей зоны ядерных реакторов.

Исследованиями образцов, представленных на постоянно действующую выставку-коллекцию веществ особой чистоты (Институт химии высокочистых веществ РАН) установлено, что решающий вклад в величину суммарного содержания примесей вносят газообразующие элементы: среднее их содержание в образцах металлов находится на уровне 10^{-4} ат.%, значителен также и вклад распространенных элементов и элементов-аналогов $\sim 10^{-5}$ ат.%. [13]. Следовательно, дальнейшее повышение чистоты этих металлов может быть достигнуто за счет удаления основных газообразующих примесей и примесей элементов-аналогов.

Физические методы рафинирования циркония и гафния, как показывают результаты данной работы, являются высокоэффективными для снижения содержания металлических и газовых примесей. Использование алюминия в качестве раскисляющего компонента на стадиях восстановительных плавки циркония и гафния приводит к существенному снижению содержания кислорода в металлах (до $0,03 \dots 0,004$ мас.%) на стадии электронно-лучевой плавки.

Разработанная и реализованная технология производства кальциетермического циркония (КТЦ) позволяет производить сплав Zr1Nb, удовлетворяющий требованиям технических условий. В последние годы в силу объективных причин имело место некоторое снижение качества КТЦ. Статистическая обработка данных по химическому составу слитков КТЦ после восстановительной плавки (ВП) и электронно-лучевого переплава (ЭЛП) по 22 примесям показала, что основными примесями, определяющими качество слитков и стабильность химического состава, являются: азот, гафний, железо, кислород и кремний (табл.5).

Таблица 5

Содержание пяти основных примесей в КТЦ после восстановительной плавки и электронно-лучевого переплава

Примесь	Массовая доля, %			
	ВП	ЭЛП	ТУ 95.2185-90 не более	ТУ 05.20115-94 марка А, не более
Азот	$0,0031 \pm 0,0004$	$0,004 \pm 0,001$	0,006	0,006
Гафний	$0,0014 \pm$	$<0,02$	0,01	0,03

	0,0003			
Железо	$0,20 \pm 0,03$	$0,077 \pm 0,014$	0,03	0,05
Кислород	$0,17 \pm 0,02$	$0,13 \pm 0,02$	0,14	0,1
Кремний	$0,023 \pm 0,004$	$0,022 \pm 0,005$	0,01	0,03

Анализ данных по химическому составу показал, что:

- содержание азота в КТЦ на этапах ВП и ЭЛП не превышает допустимого уровня и является достаточно стабильным;

- содержание гафния в КТЦ составляет в среднем $0,0014$ мас.%;

- содержание железа в КТЦ после ВП в среднем в 4 раза выше допустимого и определяется, главным образом, его содержанием в сублимированном тетрафториде циркония (ТФЦ). После ЭЛП его концентрация снижается в $1,5 \dots 2,5$ раза;

- содержание кремния в ТФЦ стабильно на уровне $0,004$ мас.%, но имеет место примерно пятикратное его повышение в КТЦ после ВП, которое после ЭЛП сохраняется;

- содержание кислорода в КТЦ после ВП зависит от избытка кальция в шихте, и при 10% избытка кальция содержание кислорода снижается до $0,13 \dots 0,22$ мас.%, а после ЭЛП составляет $0,14 \dots 0,16$ мас.%

В случае запланированной интеграции КТЦ в ядерное топливо для реакторов ВВЭР-1000 Украины содержание кислорода должно быть стабилизировано в интервале $0,06 \dots 0,1$ мас.%, т.е. составлять $0,08 \pm 0,02$ мас.%. Проведенные лабораторные исследования [14] показали, что при контролируемом содержании кислорода и кальция в тетрафториде циркония и необходимом избытке кальция можно обеспечивать стабильную концентрацию кислорода в КТЦ после ВП на требуемом уровне.

По результатам исследований рафинирования кальциетермического циркония предлагается следующая схема повышения качества по химическому составу и структурному состоянию слитков сплава Zr1Nb.

Сублимация тетрафторида циркония:

- магнитная сепарация;
- снижение концентрации H_2O и HF в процессе вакуумной дегазации;
- улучшение вакуумных условий;
- усовершенствование конструкции сублиматора.

Восстановительная плавка:

- повышение чистоты кальция;
- грануляция кальция;
- дегазация шихты;
- оптимизация параметров восстановительной плавки.

Рафинировочная электронно-лучевая плавка:

- подбор черновых слитков по химическому составу для формирования электродов;
- установление взаимосвязи между параметрами плавки, составом остаточных газов в плавильном объеме и химическим составом слитков.

Получение трубных заготовок:

- вакуумно-дуговая плавка (сплав Zr 1% Nb + йодидный Zr);
- гарнисажная электронно-лучевая плавка с электромагнитным перемешиванием расплава и разливом металла в стационарную изложницу;
- центробежное литье полых заготовок.

Во ФТИМС НАНУ методом центробежного литья в печах с применением электронно-лучевого нагрева получены опытные заготовки диаметром 140 и 300 мм с мелкозернистой структурой [15]. Проведенные ранее исследования ННЦ ХФТИ и ГТИ показали перспективность применения трубных заготовок, полученных этим методом для изготовления твэльных труб [16].

К комплектуемым изделиям, работающим в активной зоне ядерных реакторов, и особенно к твэльным трубам из циркониевых сплавов предъявляются чрезвычайно жёсткие требования [17].

Государственным трубным институтом (ГТИ) на основании опыта, полученного при разработке технологий и изготовлении опытных партий труб-оболочек твэл из сплава Zr1Nb на Опытном заводе ГТИ и на ОАО «Никопольский Пивденнотрубный завод», а также на основании анализа результатов комплексной оценки их качества и с учётом зарубежного опыта разработана принципиальная технологическая схема промышленного производства проката из циркониевого сплава в Украине [18-20].

В качестве исходной заготовки предполагается использование механически обработанных слитков наружным диаметром от 180 до 250 мм в виде штанг длиной до 2 м, полученных электронно-лучевым, вакуумно-дуговым переплавами, гарнисажной выплавкой с электромагнитным перемешиванием или центробежным литьём в вакууме.

Предложенная схема отличается нетрадиционным способом горячей деформации слитка, исключая операциюковки. Её эффективность обеспечивается оптимальным сочетанием размеров слитка и температурно-деформационных параметров прессования с ускоренным охлаждением, позволяющим совместить в одной кратковременной операции полную фазовую $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha'$ перекристаллизацию и завершение диффузионных процессов, и способствующую образованию однородной мартенситной структуры с умеренной плотностью дислокаций и относительно мелким β -зерном (40...50 мкм). Полученная мартенситная структура обеспечивает довольно высокую пластичность горячепрессованных закалённых труб ($\delta_s \geq 30\%$), что даёт возможность подвергать их холодной деформации со степенью более 30% без дополнительной термической обработки.

Проведено комплексное исследование качества опытных партий труб, включающее приёмосда-точные испытания, металлофизические, рентгенографические, механические, коррозионные и другие испытания и исследования в ГТИ, ННЦ ХФТИ, ИПП НАНУ и др [21-24]. Показано, что трубы из сплава Zr1Nb имеют более высокий уровень прочностных свойств при температуре 20°C, примерно в 1,5 раза выше по сравнению с прочностью сплава Э110, а пластичность – ниже, что связано с повышенным содержанием кислорода в сплаве Zr1Nb. При температуре 350°C прочностные характеристики (σ_b и $\sigma_{0,2}$) выше на 2...3 кг/мм², а пластичность находится на одном уровне со сплавом Э110 (рис.3).

Длительные коррозионные испытания показали, что сплав Zr1Nb проявляет высокую коррозионную стойкость при температуре 350°C в течение 1000 ч (рис.4), а также при температуре 400 и 500°C в течение 4000 и 1000 ч соответственно.

Проведены испытания опытных партий труб на соответствие требованиям ТУ России на заводе-изготовителе ТВС – ОАО "Машиностроительный завод", г. Электросталь [25].

Установлено, что по основным качественным показателям полученные в Украине трубы отвечают требованиям ТУ и соответствуют зарубежным аналогам.

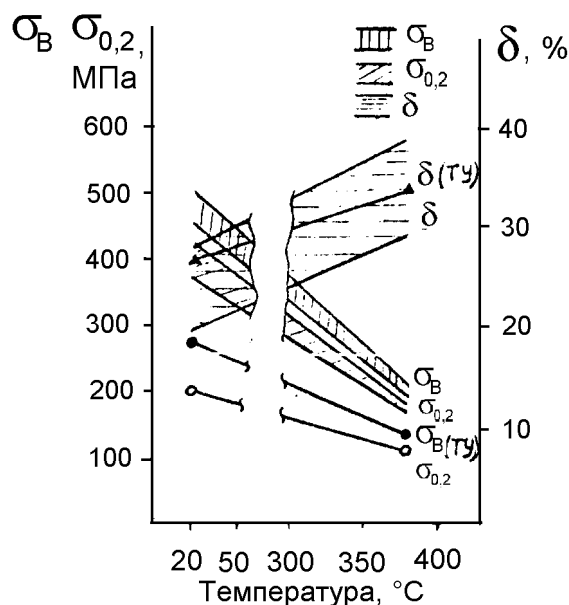


Рис.3. Механические свойства труб-оболочек из сплава КТЦ-110 при различных температурах испытания [20]

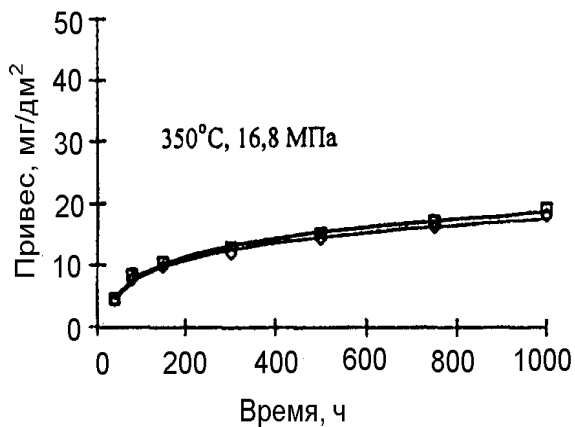


Рис. 4. Кинетика коррозии трубок из сплавов КТЦ-110 и Э-110 в высокотемпературной воде (350°C, 16,8 МПа): □ – трубки из сплава КТЦ-110; ◇ – трубки из сплава Э110 [26]

Создаётся нормативная документация для производства труб-оболочек: технические условия, методика контроля, технологические инструкции. Разработаны технические условия на опытные партии труб и прутков из сплава Zr1Nb (ТУ У 1.27-8-52-01 и ТУ У 1.27-8-53-01), а также проекты методик контроля качества труб и прутков в соответствии с требованиями указанными в ТУ.

Были изготовлены модели твэлов (без топливных таблеток) и испытаны во вне реакторных условиях при температуре и давлении, близких к аналогичным параметрам активной зоны реактора. Для сравнения одновременно испытывались модели твэлов, изготовленные из сплава Э110 штатного состава, применяемого в действующих реакторах ВВЭР-1000 [26,27].

Изучена кинетика коррозии оболочек моделей твэлов в воде в течение 10 000...12000 ч при следующих условиях: температура 350°C, давление 16,5 МПа, состав теплоносителя – вода, а также при более высокой температуре, чем рабочая температура теплоносителя в активной зоне – 400°C в среде водяного пара.

Методами металлографии исследована структура оболочек моделей твэлов и их сварных соединений, определена ориентация в них гидридов, измерены толщины оксидных пленок на поверхности моделей. Показано, что структура сплава Zr1Nb и Э110 за время испытаний практически не изменяется, за исключением того, что в материале оболочек появляются редкие хаотично расположенные выделения гидридов. В структуре сплава в области сварных соединений наблюдается большее количество выделений гидридов, чем в структуре исследуемых образцов. Исследована структура оксидных плёнок, образующихся на сварных соединениях.

Изучение механических свойств труб из сплава Zr1Nb, с содержанием 0,11...0,16% кислорода после длительных коррозионных испытаний показало, что

при рабочей температуре твэлов реактора ВВЭР-1000 (350°C) сплавы имеют такую же пластичность, как и у штатного сплава Э110, но более высокую прочность.

На базе автоклавных испытаний моделей твэлов в течение 12000 ч показано, что как основные элементы конструкций моделей (оболочки и заглушки) из сплава исследуемых составов, так и их сварные соединения, имеют коррозионную стойкость, сравнимую со стойкостью подобных элементов из штатного сплава Э110.

Проведенные испытания и исследования выявили достаточно высокие характеристики работоспособности сплава Zr1Nb, близкие к характеристикам штатного сплава Э110. Последнее даёт основание для продолжения исследований кальциетермического сплава Zr1Nb (КТЦ-110) для обоснования возможности его применения в качестве конструкционного материала тепловыделяющих элементов.

Из сплава КТЦ-110 были изготовлены опытные твэлы и проведены реакторные испытания в МР ИАЭ им.Курчатова в режиме ВВЭР-440 и ВВЭР-1000. При выгораниях 36,4 (режим ВВЭР-440) и 58,4 МВт·сут/кг урана (режим ВВЭР-1000) твэлы с оболочками из сплава КТЦ-110 сохранили герметичность, показали высокую коррозионную стойкость и стабильность механических свойств [1].

Полученные положительные результаты явились основанием для изготовления промышленных ТВС с оболочками твэлов из сплава КТЦ-110, которые в 1985-1987 гг. были установлены в реакторы ВВЭР-440 (3 шт.) НВАЭС и РБМК-1000 (10 шт.) ЛАЭС на 3 года и 6 месяцев соответственно [1].

В результате 3-летнего топливного цикла в ВВЭР-440 при среднем выгорании 35,3 МВт·сут/кг урана и послереакторных испытаний, выполненных ИАЭ им. И.В.Курчатова, было показано, что облученные оболочки у сплава КТЦ-110 имеют удовлетворительные механические и коррозионные свойства, характеризующиеся высокой прочностью и относительно большим запасом пластичности (13...15% при температуре 350°C), толщина оксидной пленки не превышала 5 мкм, гидридные включения незначительны и имеют преимущественно кольцевую ориентацию. Сравнительный анализ полученных результатов с данными по штатным ТВС не выявил принципиальных различий в характеристиках твэлов с оболочками из сплавов КТЦ-110 и Э-110. Полученные результаты позволяют продолжить опытные испытания ТВС с оболочками из КТЦ в рамках программы интеграции. Пониженное содержание гафния в КТЦ (0,005 мас.%), по мнению ИАЭ им.Курчатова и НИКИЭТ, позволит повысить выгорание на 3%.

ВЫВОДЫ

1. Изложены основные этапы кальциетермической технологии производства сплава Zr1Nb. Приведены статистические данные по химическому составу

ву основных примесей, определяющих качество слитков. Определены основные пути улучшения химического состава и структуры слитков и трубных заготовок из сплава Zr1Nb.

2. Разработана и опробована в опытно-промышленных и промышленных условиях принципиальная технология производства труб-оболочек твэлов из сплава Zr1Nb. Предложенная технология отличается нетрадиционным способом горячей деформации слитка, исключая операциюковки. Проведенные комплексные исследования качества опытных партий труб, включающие приёмо-сдаточные испытания, показали, что по основным качественным показателям полученные в Украине трубы отвечают требованиям ТУ и соответствуют зарубежным аналогам.

3. Сплав Zr1Nb и трубы, изготовленные из этого сплава, имеют более высокий уровень прочностных свойств и более низкую пластичность при 20°C, а при 350°C по этим свойствам они мало отличаются от механических свойств сплава Э110. Длительные коррозионные испытания показали, что трубы, изготовленные из сплава Zr1Nb, обладают высокой коррозионной стойкостью.

4. Проведенные внереакторные испытания моделей твэлов реактора ВВЭР-1000, включающих оболочки, заглушки и сварные соединения, в условиях сходных с рабочими параметрами активной зоны реактора в течение 12000 ч показали, что элементы конструкций моделей из сплава Zr1Nb имеют высокие показатели коррозионной стойкости и механических свойств, близких к свойствам изделий из штатного сплава Э110.

5. Проведенные ранее испытания в реакторе МР твэлов с оболочками, изготовленных на основе сплава КТЦ-110, показали высокую радиационную, коррозионную стойкость и стабильность механических свойств за время испытаний до выгораний 38,4 МВт·сут/кг урана (в режиме ВВЭР-440) и 58,4 МВт·сут/кг урана (режим ВВЭР-1000). Сравнительный анализ результатов испытаний промышленных ТВС с оболочками твэлов, изготовленных из сплава КТЦ-110, в реакторе ВВЭР-440 в течение 3-летнего топливного цикла с данными по штатным ТВС не выявил принципиальных различий в свойствах твэлов с оболочками из сплавов КТЦ-110 и Э110.

6. Из полученных результатов следует, что первоочередными задачами развития промышленного производства циркониевых сплавов и изделий из них с учетом реализации программы интеграции циркония Украины в ядерное топливо реакторов ВВЭР-1000 являются

– совершенствование качества сплава Zr1Nb, трубной заготовки из него;

– совершенствование технологии производства труб-оболочек твэл, как комплектующих твэл и ТВС;

– изготовление в Украине опытных труб-оболочек твэл из ТРЕХ-трубы производства России;

– обеспечение производства современными средствами контроля качества и аттестации продукции и изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.Ф.Коровин, В.Г.Чупринко, К.А.Линдт и др. Производство циркония и гафния на ПО ПХЗ для удовлетворения потребностей энергетики Украины // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1994, №2(62)–3(64), с.114–125.
2. З.Шиллер, У.Гайзиг, З.Панцер. *Электронно-лучевая технология*. М.: «Энергия», 1980, 528 с.
3. В.А.Елютин, Л.И.Вороненко, Е.В.Тимофеев Исследование закономерностей вакуумного электронно-лучевого рафинирования тугоплавких металлов от металлических примесей // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Общая и ядерная физика»*. 1983, вып.1(2), с.15–22.
4. В.М.Ажажа, П.Н.Вьюгов, В.С.Гуменюк, С.Д.Лавриненко. Улучшение вакуумных условий установки электронно-лучевой плавки // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Физика и техника высокого вакуума»*. 1982, вып.3(21), с.9–12.
5. В.М.Ажажа, П.Н.Вьюгов, В.А.Еленский и др. Получение высокочистых металлов: титана, циркония, ванадия, ниобия и тантала // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 1998, вып.1(2), с.72–76.
6. В.М.Ажажа, П.Н.Вьюгов, С.Д.Лавриненко и др. Электронно-лучевая плавка циркония // *Вопросы атомной науки и техники*. 2000, №5, с.3–11.
7. В.М.Ажажа, П.Н.Вьюгов С.Д.Лавриненко и др. *Цирконий и его сплавы: технологии производства, области применения. Обзор*. Харьков: ННЦ ХФТИ. 1998, 89 с.
8. В.М.Ажажа, П.Н.Вьюгов, С.Д. Лавриненко и др. Исследование процесса рафинирования кальциетермического гафния электронно-лучевой плавкой // *Вопросы атомной науки и техники. Труды конференции «Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике»*, 14-19 июня 1999 г., г.Алушта, Крым. Харьков: ННЦ ХФТИ. 1999, с.36–37.
9. В.М.Ажажа, П.Н.Вьюгов, С.Д.Лавриненко, Н.Н.Пилипенко. Очистка кальциетермического циркония и гафния от кислорода // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. 1997, вып.1(65)–2(66), с.144–150.

10. М.Л.Коцарь, В.И.Никонов, В.В. Шаталов и др. Особенности электронно-лучевого рафинирования сплавов на основе циркония и гафния. // *XVII научное совещание «Высокочистые материалы с особыми физическими свойствами» Суздаль 9-12 октября 2001 г. Тезисы докладов.* М. 2001, с.50–51.
11. М.Л.Коцарь, В.М.Ажажа, М.И.Борисов и др. Получение чистых циркония и гафния // *Высокочистые вещества*, 1992, вып.2, с.85-92.
12. А.П.Мухачев. *Металевий гафній ядерної чистоти.* Автореферат дис. к.ф.-м.н.. Харків, 2001.
13. Л.И.Осипова, К.К.Мальшев. Современный уровень чистоты металлов (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты). // *В кн. Чистые металлы (Сборник докладов 7 Международного симпозиума)*, Харьков, 2001, с.17–21.
14. К.А.Линдт, А.П.Мухачев, В.В.Шаталова, М.Л.Коцарь. Совершенствование процесса кальциетермического восстановления тетрафторида циркония // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение.* 1999, №2(77), с.3–8.
15. С.В.Ладохин., В.Г.Шмигидин, В.Б.Чернявский, Н.И.Матюшенко. Получение литых трубных заготовок из сплавов циркония в электронно-лучевых установках // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение.* 1999, №2(77), с.21–27.
16. В.Ф.Зеленский, И.М.Неклюдов, Б.П.Черный, В.С.Вахрушева, Е.Я.Лозинская. Вакуумные технологии производства трубных заготовок для труб-оболочек // *Вопросы атомной науки и техники. Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике.* Харьков, 1999, с.49–50.
17. А.С.Займовский, А.В.Никулина, И.Г.Решетников. *Циркониевые сплавы в атомной энергетике.* М.: «Энергоиздат», 1981, с.232.
18. В.С.Вахрушева, Т.А.Дергач, Г.Д.Сухомлин и др. Разработка принципиальной технологической схемы промышленного производства труб-оболочек ТВЭЛ из сплава Zr1Nb в Украине // *Труды 15 Международной конференции по физике радиационных повреждений и радиационному материаловедению.* Крым, Алушта, 2002, с.117.
19. В.С.Вахрушева. Состояние разработки технологии и организации производства труб-оболочек их сплавов циркония КТЦ-110 в Украине // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*, 1999, вып.1(73)–2(74), с.100.
20. В.В.Сергеев, В.С.Вахрушева, А.П.Чернов и др. *Способ изготовления циркониевых труб.* Декларационный патент 38160А Украина МПК 7B21C23/08. Опубликовано 15.05.2001.
21. В.С.Вахрушева, Г.Д.Сухомлин, Т.А.Дергач. Комплексная оценка качества изготовленных в Украине первых опытных партий труб-оболочек ТВЭЛ из сплава Zr1Nb // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*, 1999, вып.2(77), с.27–32.
22. Т.Н.Буряк., В.С.Вахрушева, Н.В.Ярошенко и др. Влияние химического состава и способа изготовления трубной заготовки на температурно-деформационные параметры процесса горячей деформации труб из сплава Zr1Nb // *Труды 15 Международной конференции по физике радиационных повреждений и радиационному материаловедению.* Крым, Алушта, 2002, с.119–121.
23. И.М.Неклюдов., В.С.Красноруцкий, В.М.Ажажа, В.Н.Воеводин, Л.С.Ожигов, В.М.Савченко, И.А.Петельгузов, В.С.Вахрушева, Т.А.Дергач. Исследование механических свойств твэльных труб из кальциетермического сплава Zr1Nb // *Труды 15 Международной конференции по физике радиационных повреждений и радиационному материаловедению.* Крым, Алушта, 2002, с.141–142.
24. И.А.Петельгузов Исследование кинетики коррозии твэльных труб из кальциетермического циркониевого сплава Zr+1%Nb (Zr1Nb) в воде при температуре 350°C и паре при 400°C // *Труды 15 Международной конференции по физике радиационных повреждений и радиационному материаловедению.* Крым, Алушта, 2002, с.164–165.
25. В.С.Вахрушева, Ю.М.Правдин, Т.А.Дергач., Г.Д.Сухомлин. Разработка технологических схем и изготовление опытных партий труб-оболочек твэл из сплава Zr1Nb в Украине / *В кн.: Атомная энергетика на пороге XXI века.* Электросталь, 2000, с.165–166.
26. В.С.Красноруцкий, И.А.Петельгузов, В.Р.Татаринов и др. Исследование некоторых характеристик работоспособности экспериментального сплава Zr1Nb (КТЦ-110) как материала для твэлов реактора ВВЭР-1000 // *Научные ведомости. Серия: Физика.* 2001, №1(14). Из-во Белгородского Университета, г.Белгород, Россия, с.140–145.
27. В.С.Красноруцкий, И.А.Петельгузов, В.К.Яковлев и др. Исследование моделей твэлов реактора ВВЭР-1000, изготовленных из сплава Zr1Nb после длительных коррозионных испытаний // *Тезисы докладов 14 Конференции по физике радиационных явлений*, Алушта, 2000, с.124.

