

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛИТКОВ СПЛАВА Zr1Nb ИЗ КАЛЬЦИЕТЕРМИЧЕСКОГО ЦИРКОНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ВЫПЛАВКИ

Б.В. Борц, А.Ф. Ванжа, И.М. Короткова, Н.Д. Рыбальченко
*Институт физики твердого тела материаловедения и технологий
ННЦ ХФТИ, г. Харьков, Украина*

Методами металлографии проведены исследования структуры и твердости слитков Zr1Nb после электронно-лучевого и вакуумно-дугового переплавов. Показано, что предложенная ННЦ ХФТИ технология двойного вакуумно-дугового переплава с добавкой йодидного циркония и ниобия после заводского электронно-лучевого приводит к улучшению структуры и снижению твердости до 20%.

Интерес к Zr и его сплавам обусловлен быстрым развитием атомной энергетики и строительством атомных станций с реакторами преимущественно на тепловых нейтронах. Активные зоны этих реакторов, в частности, оболочки твэлов, каналные трубы, кассеты и другие детали делаются из циркониевых сплавов. В связи с этим растет интерес к производству и особенно к эксплуатационным свойствам циркониевых сплавов.

Единственным производителем циркония в Украине на сегодняшний день является ГНПП «Цирконий» в г. Днепропетровске. Металлический цирконий получают путем восстановления тетрафторида циркония кальцием [1, 2, 3]. Черновые слитки после кальциетермического восстановления (КТЦ-100, Ø240 мм) подвергают на заводе двойно-

му электронно-лучевому переплаву (ЭЛП) в гарнисаже с магнитным перемешиванием в тигле и добавкой 1% Nb [4]. Получаемые слитки Ø85 мм (КТЦ-110) имеют повышенную твердость НВ до 1835 МПа (187 кг/мм²) и ярко выраженную разнотернистость как по диаметру, так и по высоте слитков.

Эксперименты, проведенные в Физико-технологическом институте металлов и сплавов (ФТИМС, г. Киев) [5] по выплавке слитков Zr1Nb электронно-лучевым способом с магнитным перемешиванием как в тигле, так и в изложнице из шихты (КТЦ-100 + йодидный Zr+1%Nb), не дали значительных результатов по снижению твердости и улучшению макроструктуры слитков (рис. 1).



а



б

Рис. 1. Макроструктура $\frac{1}{2}$ продольного сечения слитков электронно-лучевого переплава (ФТИМС, г. Киев) с магнитным перемешиванием: а – в тигле, б – в тигле и в изложнице. М 1:1

В табл. 1 приведены для сравнения результаты по содержанию газов, ниобия и твердости по методу

Бринелля (НВ) для заводских плавок КТЦ-110 и ФТИМС.

Результаты анализа макроструктуры по высоте слитков ЭЛП, выплавленных в Киеве, показали, что зеренная структура неоднородна. В слитке №2011 (с магнитным перемешиванием в тигле) зерна удлиненной формы почти по всей его высоте длиной 15...25 мм и шириной 5...7 мм. В нижней части на расстоянии до 3 см от дна слитка по всему поперечному сечению зерна равноосны размерами 5...6 мм. В слитке №2013 (с применением магнитного перемешивания как в тигле, так и в изложнице) зеренная структура улучшается. Размеры зерен уменьшаются, и равноосные зерна занимают почти всю площадь сечения слитка ($d_{cp} \approx 5,8$ мм). Однако в донной части слитка на высоте 2...3 см от низа наблюдается зона вытянутых зерен длиной 12...15 мм и шириной 3...5 мм.

Таблица 1
Твердость слитков сплава КТЦ-110 ГНПП «Цирконий» и ФТИМС; содержание ниобия и примесей (кислород, азот) в заводских слитках

Но-мер-слитка	Способ выплавки	НВ, МПа (кг/мм ²)		Содержание примесей в массовых долях, %		
				Nb	O	N
Завод ГНПП «Цирконий»						
№1 (ВХ1)	ЭЛП	1675 (171)	0,95	0,11	0,001	
№2 (ВХ2)	ЭЛП	1665 (170)	0,97	0,10	0,001	
№3 (ВХ3)	ЭЛП	1775 (181)	1,06	0,11	0,003	
№4 (ВХ4)	ЭЛП	1725 (176)	1,00	0,09	0,003	
№5 (ВХ5)	ЭЛП	1645 (168)	1,00	0,09	0,003	
№6 (ВХ6)	ЭЛП	1510 (154)	0,98	0,09	0,004	
№7 (ВХ7)	ЭЛП	1625 (166)	1,07	0,07	0,001	
15-X	ЭЛП	1715 (175)	0,98	0,09 – 0,10	0,004	
18-X	ЭЛП	1645 (168)	0,90	0,07 – 0,09	0,002- 0,004	
23-X	ЭЛП	1575 (161)	0,99	0,07	0,001- 0,003	
Ин-т ФТИМС		верх	низ	–	–	–
2011	ЭЛП	1600 (163)	1530 (156)	–	–	–
2012	ЭЛП	1695 (173)	1645 (168)	–	–	–
2013	ЭЛП	1400 (143)	1400 (143)	–	–	–
2014	ЭЛП	1795 (183)	1755 (179)	–	–	–
2016	ЭЛП	1745 (178)	1705 (174)	–	–	–
2017	ЭЛП	1695 (173)	1625 (166)	–	–	–

Примечания:

1. Анализ содержания примесей производился на заводе ГНПП «Цирконий» нейтронно-активационным методом.
2. Нормы для кислорода по ТУ 001.257-85 марки А н.б. 0,06...0,14%; марки Б н.б. 0,11...0,14%
3. Все остальные примеси ниже норм.

В ИФТТМТ ННЦ ХФТИ было выплавлено вакуумно-дуговым способом 6 слитков Zr1Nb Ø160 мм, сформированных из двух слитков Ø80 мм ЭЛП заводской выплавки с добавлением ниобия и йодидного циркония. Из них повторным вакуумно-дуговым переплавом (ВДП) изготовили 3 слитка (№1, 2, 3) Ø200 мм. Для выплавки слитков (№4, 5, 6) составляли электроды из трех слитков 140 мм, выплавленных на заводе ГНПП «Цирконий» из тройной шихты (отходы КТЦ + ниобий + йодидный цирконий). Шихту с добавлением йодидного циркония и ниобия использовали с целью рафинирования сплава Zr1Nb по примесям внедрения, что известно из литературных данных [6].

Из готовых слитков были вырезаны верхний и нижний темплеты (толщиной 10 мм) и темплет, следующий за верхним (толщиной до 20 мм) и содержащий усадочную раковину. На всех темплетах был проведен металлографический анализ на твердость НВ и макроструктуру по всему диаметру поперечных сечений; выборочно исследовалась зеренная структура по высоте слитка.

Данные средних значений твердости НВ по всему диаметру поперечных сечений слитков с шагом измерений $\approx 10...15$ мм приведены в табл. 2. Там же отражены средние размеры зерен (d_{cp}), характер макроструктуры и содержание ниобия, кислорода и азота в массовых процентах.

Твердость определялась по методу Бринелля на приборе 2109ТБ при нагрузке 750 кг, шариком Ø5 мм, согласно ГОСТу 9012-59 «Металлы – методы испытания, измерение твердости по Бринеллю». Размеры зерен определялись на макрошлифах, изготовленных на всей площади поперечного и продольного сечений слитка, после химического травления методом секущей согласно ГОСТу 5639-82 «Стали и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна». Характерная структура поперечного сечения слитков Ø200 мм после двойного ВДП показана на рис. 2.

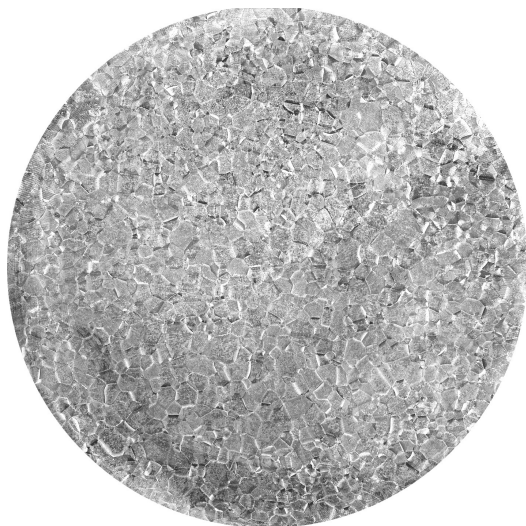


Рис. 2. Макроструктура поперечного сечения слитка $\varnothing 200$ мм после двойного вакуумно-дугового переплава ИФТТМТ ННЦ ХФТИ. М 1:2,5

Таблица 2
Твердость, средний размер зерен, характер структуры, содержание ниобия и примесей (кислород, азот) в слитках сплава Zr1Nb после ВДП

Номер слитка	Диаметр слитка, мм	Способ выплавки	Сечение на слитке	Средний размер зерна $d_{ср}$, мм	Характер структуры	НВ, МПа (кг/мм ²)	Массовая доля, %		
							О	N	Nb
1	160	ВДП	Б/н	–	–	1500 (153)	0,12	0,0041	0,91
2	160	ВДП	Б/н	–	–	1540 (157)	0,12	0,0043	–
4	160	ВДП	Б/н	7 6,2	По всему диаметру В центральной части $\varnothing 60$ мм	1510 (154)	0,12	0,0055	–
5	160	ВДП	Б/н	–	–	1450 (148)	0,097	0,0052	0,94
6	160	ВДП	Б/н	–	–	1382 (141)	0,0955	0,0057	0,89
7	160	ВДП	Б/н	–	–	1520 (155)	–	–	–
1	200	Двойной ВДП	Верх 1/3	3	Зерна равноосные и однородны по всему диаметру	1590 (162)	0,093	0,0061	0,94
			Низ 1/2	4,8 4,5	По всему диаметру В центральной части $\varnothing 100$ мм	1420 (145)	0,091 0,04	0,0061 0,003	0,94 1,00
2	200	Двойной ВДП	Верх 2/3	3,5 2,5 (3...6) × (8...12)	В центральной части Середина радиуса более мелкое зерно Далее по радиусу вытянутые зерна	1570 (160)	0,11 0,07	– 0,003	– 1,00
			Середина	7,8	Зерна равноосные и однородны по всему диаметру	1578 (161)	–	–	–
			Низ 2/2	6,6	Зерна равноосные и однородны по всему диаметру	1637 (167)	0,11 0,07	0,0062 0,003	0,86 1,00
3	200	Двойной ВДП	Верх 3/3	4,6	По всему диаметру В центральной части более мелкое зерно	1656 (169)	0,08	– 0,004	– 0,99
			Низ 3/2	6,7	Зерна равноосные и однородны по всему диаметру	1560 (159)	– 0,05	– 0,003	– 0,99

4	200	ВДП	Верх 4/3	5,3 4,5 (3...6) × (8... 10)	По всему диаметру В центральной части \varnothing 90 мм К краю идут вытянутые зерна По самому краю мелкое зерно	1578 (161)	–	–	–
			Низ 4/2	5	Зерна равноосные и одно- родны по всему диаметру	1570 (160)	–	–	–
5	200	ВДП	Верх 5/3	4,7 (3...8) × (7...18)	В центральной части \varnothing 65 мм мелкое зерно Затем к краю идут вытяну- тые зерна	1617 (165)	–	–	–
			Низ 5/2	5,5	Зерна равноосные и одно- родны по всему диаметру	1656 (169)	–	–	–
6	200	ВДП	Верх 6/3	4,7 (3...8) × (18...30)	В центральной части \varnothing 120 мм Затем к краю идут вытяну- тые зерна	1430 (146)	–	–	–
			Низ 6/2	5,6	Зерна равноосные и одно- родны по всему диаметру	1530 (156)	–	–	–

Примечания:

1. В числителе указаны процентное содержание О и N, полученное на анализаторе TC436 фирмы Leco®. Анализатор одновременно измеряет содержание N₂ и O₂ в металле.
2. В знаменателе приведены данные ГНПП «Цирконий», полученные нейтронно-активационным анализом.
3. Содержание Nb определялось на рентгеновском анализаторе фирмы Philips, с точностью ±0,04%.

На структуру и свойства (твердость) сплава Zr1Nb существенное влияние оказывают условия выплавки и особенно охлаждения в процессе формирования слитка. Так в первых опытах двойного ВДП слитка \varnothing 200 мм при недостаточной скорости охлаждения и магнитного перемешивания в тигле образовывалась более грубая зеренная структура с явно выраженной асимметрией размеров кристаллитов (10...15×6...10 мм) у наружного диаметра.

Кроме того, большое значение имеет центровка исходных электродов, так как в противном случае в структуре слитка также наблюдается некоторый разброс в размерах зерен (см. табл. 2).

С учетом вышеприведенных недостатков отработана технология выплавки слитков \varnothing 200 мм с устойчивой равноосной мелкозернистой структурой зерен размерами 3...5 мм.

В дополнение к макроанализу слитков \varnothing 200 мм после двойного ВДП был проведен микроструктурный анализ на загрязненность металла Zr1Nb неметаллическими включениями типа оксидов, нитридов и силикатов, а также изучена тонкая внутризеренная структура и микротвердость.

Микрошлифы вырезались из центра, на $\frac{1}{2}$ радиуса и у края по диаметру поперечного сечения слитков. Анализ подвергались образцы как верхнего, так и нижнего сечений.

Оценка загрязненности производилась на нетравленных микрошлифах путем сравнения с эталонными шкалами ДСТУ 3295-95-Стандарт Украины на «Трубы стальные. Металлографический метод определения загрязненности металла неметаллическими включениями» и по ГОСТу 1778-70.

Проведенные исследования показали, что металл достаточно чистый по неметаллическим включени-

ям, и максимально загрязненные места соответствуют не более второго балла эталонных шкал по различным видам включений.

Тонкая внутризеренная микроструктура типична для кристаллов α -циркония, образовавшихся путем превращения высокотемпературной β -фазы. Структура равноосных зерен α' -фазы напоминает плетеные корзины, т.е. видманштеттову структуру, похожую на мартенсит в стали (рис. 3).

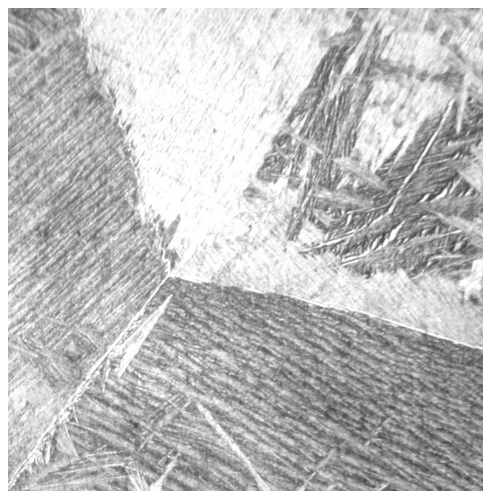


Рис. 3. Характерная микроструктура литого сплава Zr1Nb ИФТТМТ ННЦ ХФТИ, $\times 50$

Иглы внутри зерен в зависимости от условий охлаждения слитков могут быть более длинные и широкие или очень мелкие и тонкие. Кроме α' -фазы в твэльных трубках из сплава Zr1Nb методами электронной микроскопии выявлена структурная составляющая β_{Nb} -фаза размерами от 20 до 150 нм [7]. Микротвердость, измеренная на приборе ПМТ-3 при

нагрузке 20 г, находится в пределах 1570...2350 МПа (160...240 кг/мм²).

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали:

1. Соответствие данных по твердости слитков с результатами химического анализа по содержанию кислорода и азота. При повышении концентрации кислорода и азота увеличивается и твердость металла слитков Zr1Nb.

2. ВДП переплавы с добавкой йодидного циркония и ниобия приводят к повышению однородности структуры, измельчению размеров зерен и снижению твердости металла слитков на 20% по сравнению с твердостью исходного металла ЭЛП ГНПП «Цирконий».

3. Повторный вакуумно-дуговой переплав способствует дальнейшему повышению однородности равноосных зерен в пределах сечения и по высоте слитков.

Таким образом, показано, что предложенная ННЦ ХФТИ технология двойного вакуумно-дугового переплава после электронно-лучевого переплава слитков, изготовленных в условиях ГНПП «Цирконий», приводит к снижению твердости сплава Zr1Nb и обеспечивает равномерную более мелкозернистую структуру, что должно способствовать повышению технологических и служебных характеристик материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Металлургия циркония* /Под редакцией Б. Ластмена и Ф. Керза. М: «Издательство», 1959, с. 419.

2. Ю.Ф. Коровин, В.Г. Чуприенко, К.А. Линдт и др. Производство циркония и гафния на ПО ПХЗ для удовлетворения потребностей атомной энергетики Украины // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1994, в. 2(62), 3(63), с. 114–124.

3. К.А. Линдт, А.П. Мухачев и др. Совершенствование процесса кальциетермического восстановления тетрафторида циркония // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»* (77). 1999, № 2, с. 3–8.

4. В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов и др. Особенности электронно-лучевой плавки циркония // *Материалы XIV Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению*. 12-17 июня 2000, г. Алушта, Украина.

5. С.В. Ладохин, В.Г. Шмигидин и др. Получение литых трубных заготовок из сплавов циркония в электронно-лучевых установках // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»* (77). 1999, № 2, с. 21–27.

6. М.Л. Коцарь, В.И. Никонов и др. Йодидное рафинирование кальциетермического циркония // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»* (82). 2002, № 6, с. 100–105.

7. И.М. Неклюдов, В.М. Ажажа, В.Н. Воеводин и др. Исследование микроструктуры твэльных труб из кальциетермического сплава Zr1Nb (КТИЦ-110) // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»* (82). 2002, № 6, с. 106–111.

СТРУКТУРА ТА ВЛИСТИВІСТІ ЗЛИТКІВ СПЛАВУ Zr1Nb З КАЛЬЦІТЕРМІЧНОГО ЦИРКОНІЮ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД УМОВ ВИПЛАВКИ

Б.В. Бори, О.Ф. Ванжа, І.М. Короткова, Н.Д. Рибальченко

Методами металографії проведені дослідження структури і твердості злитків Zr1Nb після електронно-променевого і вакуумно-дугового переплавів. Показано, що запропонована ННЦ ХФТИ технологія подвійного вакуумно-дугового переплаву з добавкою йодидного цирконію і ніобію після заводського електронно-променевого приводить до поліпшення структури і зниженню твердості до 20%.

THE STRUCTURE AND PROPERTIES DEPENDENCE OF THE Zr1Nb INGOT CALCIUM-THERMAL ZIRCONIUM ON MELTING CONDITIONS

B.V. Borts, A.F. Vanzha, I.M. Korotkova, N.D. Rybalchenko

Metallographic examination of structure and hardness are performed on Zr1Nb ingot after electron-beam and vacuum-arc re-melting. It is shown that proposed in NSC KIPT practice of double vacuum-arc re-melting with addition of iodide zirconium and niobium after industrial electron-beam re-melting cause's the structure improvement and decrease of hardness to 20%.