

РАЗДЕЛ ЧЕТВЕРТЫЙ

ДИАГНОСТИКА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 669.296

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СПЛАВЕ Zr1Nb

В.М. Грицина, С.П. Клименко, Т.П. Черняева
*Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл» ННЦ ХФТИ,
г. Харьков, Украина*

Проведена систематизация и анализ сведений об исследовании процесса превращения $\alpha \rightleftharpoons \beta$ циркониевых сплавах, возможностях и информации, даваемой каждым из них. Особое внимание уделено методу измерения электросопротивления. Представлены результаты собственных исследований по изучению процесса превращения $\alpha \rightleftharpoons \beta$ в сплаве Zr1Nb (в материале труб из сплава Zr+1%Nb на основе кальциетермического циркония производства Украины). По максимуму и минимуму на кривой $\rho \rightarrow T$ определены температуры перехода. Совместная обработка имеющихся в литературе сведений о фазах, наблюдаемых в сплаве Zr+1%Nb, и данных измерения электросопротивления дает основание считать, что процесс превращения протекает в несколько стадий. Максимум на кривой $\rho \rightarrow T$ соответствует началу третьей стадии, минимум – её завершению; на этой стадии, согласно полученным данным, преобразуется более 95% всего объема материала.

ВВЕДЕНИЕ

Для изучения фазовых превращений используются все методы исследования структуры и ряд методов измерения свойств, обусловленных этими структурными превращениями. Так как каждый из методов имеет свои преимущества и недостатки, хорошие результаты дает исследование фазовых превращений несколькими методами. Температуру $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения определяют методами термического анализа, измерения электросопротивления, термоэлектродвижущей силы, дилатометрии, металлографического и рентгенографического исследований закаленных от разных температур образцов (метод пробных закалок), а также методом высокотемпературного металлографического исследования. Существует два различных способа исследования изменений микроструктуры, которые можно использовать на практике. Традиционно исследуется микроструктура образцов, превращение в которых было остановлено быстрой закалкой (обычно до комнатной температуры). Эти методы прямого наблюдения включают в себя световую, электронную и автоионную микроскопию, что позволяет проводить детальное изучение материала с максимальным разрешением. При этом повышенное разрешение последних двух методик связано с тем недостатком, что изучаемые области являются весьма локализованными и, возможно, не характерными, что затрудняет определять количественные характеристики фазовых превращений. Важной является и методика измерения термоэлектродвижущей силы, благодаря своей простоте получившая распространение в последнее время. Однако при таком подходе нельзя проследить за развитием превращения во времени и при изменениях температуры в исследуемых областях образца. Альтернативный способ – наблюдение

in situ при нагреве в колонне микроскопа – позволяет вести исследование превращений в выбранной области непрерывно, но обычно с худшим, чем в первом случае разрешением и с жестким ограничением по времени. При таком исследовании возникают дополнительные проблемы, связанные с тем, что фазовые превращения могут видоизменяться из-за близости поверхности фольги или из-за облучения пучком электронов. Первая из этих трудностей уменьшается при использовании высоковольтного микроскопа, но в некоторых случаях существенной помехой может быть введение высоковольтным пучком точечных дефектов.

Одним из возможных путей преодоления этих трудностей является проведение экспериментов при высокой температуре с применением аппаратуры, позволяющей осуществлять измерения свойств, обусловленных структурными превращениями (метод термического анализа, измерение электросопротивления, дилатометрический метод). Эти методы позволяют получить количественные характеристики превращения во всем объеме материала, проследить за изменениями микроструктуры как во времени, так и при быстрых изменениях температуры, но чувствительность их хуже. Так в циркониевых сплавах экспериментально полученные температуры превращений данными методиками соответствуют формированию нескольких процентов β -фазы или непревращенной α -фазы [1]. Метод измерения электросопротивления выгодно отличается простотой измерительной аппаратуры, позволяющей определять характеристики фазовых превращений при скоростях нагрева до тысяч градусов в секунду и достаточно высокой точностью измерений. На чистом нелегированном цирконии все методы дают одина-

ковый результат ($T_{\alpha/\beta} = 1136_{-1}^{+3}$ К). Несколько иначе обстоит дело на циркониевых сплавах, в которых превращение включает несколько процессов и происходит в некотором температурном интервале.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

Материалом для исследований были твэльные трубы из сплава циркония с 1% Nb, изготовленного на основе кальциетермического циркония (принятое обозначение Zr1Nb) и серийные твэльные трубы, со-

ответствующие ТУ 95.405-89, на основе смеси электролитического и йодидного циркония (принятое обозначение Э110). Для определения температуры $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения в трубах из Zr1Nb, производства ГТИ в состоянии поставки (финишный отжиг 580 °С, 3 ч, химический состав показан в табл. 1) использован метод измерения электросопротивления при нагреве и последующем охлаждении со скоростью (2 °С/мин) в вакууме $1,3 \times 10^{-6}$ Па. Для возможности сравнения аналогичные исследования выполнены на серийных трубах из Э-110.

Таблица 1

Химический состав материала труб

Состав сплава	Содер. Nb, мас. %	Содержание примесей ($\times 10^{-3}$ мас. %)													
		O	N	C	Ca	Si	Al	Cu	Ti	Fe	Ni	Cr	Mo	H	F
Zr1Nb (плавка 797)	1,06	130	6	7	4,8	8	1,5	1,3	1,6	19	4	1	1	1,3	3
Э110[2]	1,0	54	3,0	17	10	12	4,0	1,3	3,0	12	5,4	5,0	-	-	3,0

В исходном структурном состоянии трубы имеют мелкодисперсную равноосную структуру: размер зерен 5...12 мкм в трубах из Zr1Nb и 5...7 мкм в материале труб из Э110 (рис. 1).

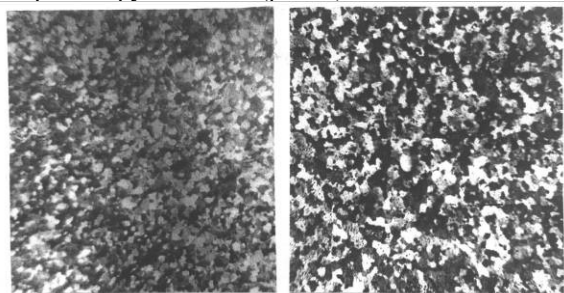


Рис. 1. Структура труб из Zr1Nb (а) и Э110 (б) в исходном состоянии. Поперечное сечение, поляризованный свет

Образцы для измерения электросопротивления представляли собой продольные полоски 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. Измерения электросопротивления проводились с использованием потенциометра Р-363-2 компенсационным методом, и электросопротивление определялось как среднее арифметическое из двух показаний, полученных при пропускании тока в противоположных направлениях. Измерения при каждой температуре проводили не менее чем на трех образцах. Погрешность измерения электросопротивления на образце не превышала $\pm 0,05\%$. Разброс значений удельного электросопротивления на серии образцов составил $\pm 0,5\%$. Для измерения электросопротивления при температурах в интервале от комнатной до ≈ 1000 °С к образцам приваривались токовые и потенциометрические выводы посредством точечной сварки.

Температуру измеряли калиброванной хромель-алюмелевой термопарой. Образцы нагревали и затем охлаждали с контролируемыми скоростями (2 °С/мин) в вакууме $1,3 \times 10^{-4}$ Па. Каждый образец использовался только в одном цикле нагрев – охлаждение. Схема установки для измерения электросопротивления приведена на рис. 2.

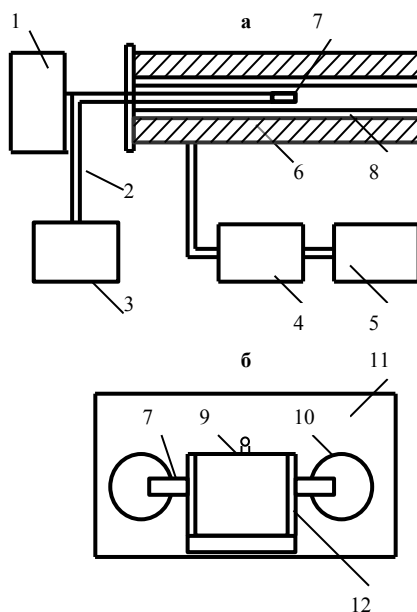


Рис. 2. Схема установки для измерения электросопротивления:
а – схема установки для высокотемпературных электрических измерений; б – схема устройства, используемого для измерения удельного электросопротивления при комнатной температуре:
1 – стабилизированное электропитание;
2 – термопара; 3 – сбор данных;
4 – диффузионный насос; 5 – форвакуумный насос;

6 – печь нагрева; 7 – образцы; 8 – кварцевая трубка;
 9 – пружина; 10 – стойка крепления образца;
 11 – основание из органического стекла;
 12 – контрольные ножи

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электросопротивление является физической характеристикой, чувствительной к химическому составу, структурно-фазовому состоянию и состоянию легирующих и примесных элементов в металлах и сплавах, что позволяет использовать этот метод для дополнительного косвенного неразрушающего контроля этих характеристик. Метод измерения удельного электросопротивления в России входит в группу методов, которыми осуществляется контроль качества оболочечных труб [3].

В табл. 2 показаны значения удельного электросопротивления ряда циркониевых сплавов, обычно используемых в качестве материала оболочек твэлов в ядерных реакторах, труб из Zr1Nb, исследуемых в этой работе, и чистого циркония.

Таблица 2
Значения удельного электросопротивления при комнатной температуре (20±1) °С

Материал	Удельное электросопротивление, мкОм см
Zr (чистый)	42,5 [3]
Zr+1%Nb (Э110), отжиг: 580 °С, 3 ч	48±0,5
Zr+1%Nb (Zr1Nb), отжиг: 580 °С, 3 ч	59±0,5
Zr+2,5%Nb (Э125), отжиг 580 °С, 30 ч	49±0,5
Zr+2,5%Nb (Э125), СВЧ-обработка от 1050 °С	60,5±0,5

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 искажает кристаллическую решетку. Значение удельного электросопротивления закаленного от 1050 °С сплава Zr-2,5%Nb значительно выше, чем в отожженном при 580 °С сплаве Zr-2,5%Nb, что обусловлено значительным искажением кристаллической решетки закаленного α'-состояния (α'-пересыщенный твердый раствор ниобия в α-цирконии).

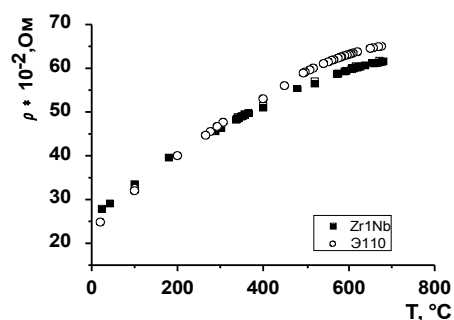


Рис. 3. Температурная зависимость электросопротивления труб из Zr1Nb и Э110 при нагреве

На рис. 3 показана зависимость электросопротивления труб из Zr1Nb и Э110 от температуры (для температур от 20...700 °С). С повышением температуры от 20 до 700 °С электросопротивления Zr1Nb и Э110 быстро увеличиваются. Их температурные коэффициенты равны $\alpha_z=17,7 \times 10^{-4}$ и $\alpha_{\text{Э}}=23,6 \times 10^{-4}$ на трубах из Zr1Nb и Э110 соответственно. Результат, полученный на Э110, хорошо согласуется с опубликованными данными для Э-110 [4]. Более низкое значение температурного коэффициента на Zr1Nb может быть вызвано повышенным содержанием кислорода в Zr1Nb [3].

При дальнейшем повышении температуры (до 750...770 °С) вслед за максимумом на кривой $\rho \rightarrow T$ как для Zr1Nb, так и для Э110 наблюдается скачкообразное уменьшение электросопротивления (рис. 4) на ≈12%, что обусловлено потерей стабильности α-состояния и объемным «массивным» превращением α→β. После охлаждения до комнатной температуры значения электросопротивления образцов из Zr1Nb и Э110 слегка выше исходных (на ~5...6%), что может быть обусловлено некоторым пересыщением α-циркония ниобием после цикла нагрев-охлаждение. При этом уровень повышения электросопротивления не зависит от температуры нагрева (700 или 1000 °С), что свидетельствует о слабом влиянии газов, поглощенных при проведении данных экспериментов.

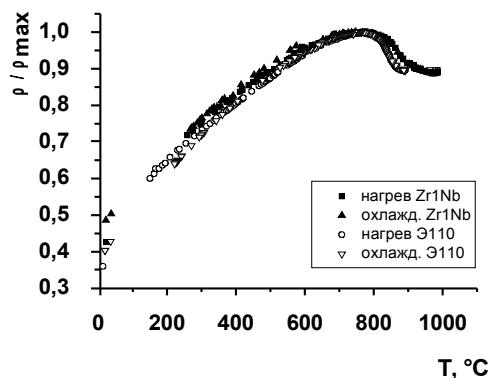


Рис. 4. Температурная зависимость нормализованного электросопротивления (ρ/ρ_{max}) труб Zr1Nb и Э110 при нагреве от 20 до 1000 °С и последующем охлаждении до комнатной температуры

Типичные кривые нагрев – охлаждение для образцов из Э110 и Zr1Nb в области $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения изображены на рис. 5. Выше температуры 750...770 °С появление высокотемпературной β_{Zr} -фазы вызывает снижение электросопротивления – точка максимума. Конец фазового превращения (температура $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ -перехода) фиксируется для сплавов в точке минимума. Температура $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ -перехода, определенная методом измерения электросопротивления, составила 880 °С для Э110 (рис. 5), что согласуется с данными работ [5,6] и 940...970 °С для серии образцов Zr1Nb.

Температура $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ -перехода (950...970 °С) зафиксирована в сплаве М5 (сплав Zr-1%Nb с содержанием кислорода 0,13 вес.%) при близких скоростях нагрева [7]. Задержка $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ -перехода в Zr1Nb по сравнению с Э-110 более чем 60...80 °С, видимо, связана с повышенным содержанием кислорода в Zr1Nb.

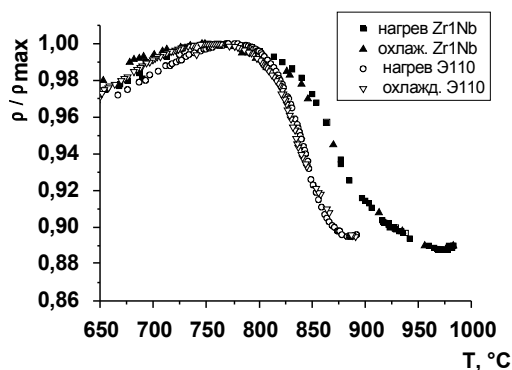


Рис. 5. Зависимость нормализованного электросопротивления (ρ/ρ_{\max}) от температуры нагрева и охлаждения для труб из Zr1Nb и Э-110 в области $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения

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 [8,9]. Большинство исследователей при изучении $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения при быстром нагреве и охлаждении используют метод измерения электросопротивления как основную экспериментальную технику [10]. Однако исследование $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения в сплаве Zr-1Nb имеет свои особенности. В работах [11, 12] показано изменение электросопротивления сплава Zr-1%Nb (Э110) с температурой, где начало $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода фиксируется в области температур 767...787 °С. В то же время встречаются данные о начале появления высокотемпературной β_{Zr} -фазы в сплаве Zr-1%Nb (Э110) при температуре 590...650 °С [5, 13]. В работе [5] приводятся данные о температурной зависимости объемной доли β -фазы при высокой температуре, определенной по объемной доле

мартенситной α' -фазы, измеренной при комнатной температуре для Э110 (рис. 6).

Из приведенного рисунка видно, что в интервале 1020...1150 К происходят наибольшие структурные изменения и преобразуется от ≈ 5 до 100% всего объема материала. Согласно фазовой диаграмме состояния системы цирконий-ниобий [4], данным большинства исследователей, полученным для сплава Zr-1%Nb в электронном и оптическом микроскопах, температура $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ -перехода составляет ~ 610 °С, что соответствует монотектоидному превращению $\alpha_{Zr} + \beta_{Nb} \rightleftharpoons \beta_{Zr}$ в сплаве Zr-1%Nb, 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 общему аллотропическому превращению $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$, потере устойчивости решетки α -фазы по всему объему и реализации наибольших структурных изменений ($\geq 95\%$ $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения [5, 1]).

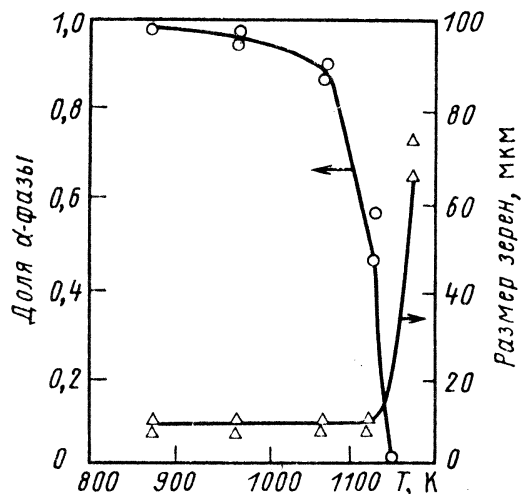


Рис. 6. Температурная зависимость доли α -фазы (O) и размера зерен (Δ)

Максимум на кривой $\rho \rightarrow T$ (расположен около 750 °С в нашем случае как для Э110, так и для Zr1Nb) соответствует началу этой стадии, минимум – ее завершению.

ВЫВОДЫ

Результаты работы состоят в следующем:

1. Проведен анализ сведений о методах исследования процессов фазовых превращений в циркониевых сплавах, возможностях и информации, даваемых каждым из них. Определены возможности исследования процесса превращения методом измерения электросопротивления на сплаве Zr-1%Nb. Совместная обработка имеющихся в литературе сведений о фазах, наблюдаемых в сплаве Zr-1%Nb, и данных измерения электросопротивления дает основание считать, что процесс превращения протекает в несколько стадий и максимум на кривой $\rho \rightarrow T$ соответствует началу объемного превращения $\alpha_{Zr} \rightarrow \beta_{Zr}$

(преобразуется $\geq 95\%$ всего объема материала), характеризующегося наибольшей интенсивностью и потерей стабильности α -состояния, минимум – его завершению.

2. Информация относительно фазовых превращений в сплаве Zr-1%Nb 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 (LOCA).

ЛИТЕРАТУРА

- 1.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.
- 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. Вихревой контроль удельного электросопротивления циркониевых сплавов //Дефектоскопия. 1994, №3, с. 57–64.
- 4.А.С. Займовский, А.В. Никулина. Циркониевые сплавы в ядерной энергетике. М.: «Энергоатомидат», 1994, 32 с.
- 5.А.И. Алымов, Е.Н. Пирогов, Л.Л. Артюхина, О.В. Комаров. Напряжение установившегося течения при

растяжении сплава Н-1 //Атомная энергия. 1987, т. 63, в. 1.

- 6.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.
- 7.T. Forgeron, J.C. Brachet, F. Barcelo, A. Castaing, J. Hivroz, J.P. Mardon and Bernaundat. 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.
- 8.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.
- 9.D. Aries and G.R. Castillo. Phase Transformation Temperature in Zircaloy-2 //J. Nucl. Mater. 1987, v. 144, p. 196–199.
- 10.M. Corchia, F. Righini. Kinetic aspects of the phase transformations in Zircaloy-2 //J. Nucl. Mater. 1981, v. 97, p. 137–148.
- 11.В.Э. Пелецкий, А.П. Гришук, З.А. Мусаева. Кинетические свойства реакторного сплава Э-110 в области высоких температур //Теплофизика высоких температур. 1994, т. 32, № 6, с. 820–824.
- 12.V. E. Peletsky. High-temperature thermal conductivity of zirconium-based alloys //High Temperature-High Pressures. 1999, v. 31, p. 627–632.
- 13.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.

ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДУ ВИМІРУ ЕЛЕКТРООПОРУ ДЛЯ ВИВЧЕННЯ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ У СПЛАВІ Zr1Nb

В.М. Грицина, С.П. Кліменко, Т.П. Черняєва

Проведені систематизація й аналіз даних про дослідження процесу перетворення $\alpha \leftrightarrow \beta$ у цирконієвих сплавах, можливостях і інформації, які дає кожен з них. Особлива увага приділена методу виміру електроопору. Представлено результати власних досліджень по вивченню процесу перетворення $\alpha \leftrightarrow \beta$ у сплаві Zr1Nb (у матеріалі труб зі сплаву Zr+1%Nb на основі кальційтермічного цирконію виробництва України). По максимуму й мінімуму на кривій $\rho \rightarrow T$ визначені температури переходу. Спільна обробка наявних у літературі відомостей про фази, які спостерігаються у сплаві Zr+1%Nb, і дані виміру електроопору дають підставу вважати, що процес перетворення протікає в кілька стадій. Максимум на кривій $\rho \rightarrow T$ відповідає початку третьої стадії, мінімум – її завершенню; на цій стадії згідно з отриманими даними, перетвориться більше 95% усього об'єму матеріалу.

THE METHOD OF MEASURED ELECTRICAL RESISTIVITY IN STUDYING PHASE TRANSFORMATIONS IN ZR1NB ALLOY

V.M. Grytsyna, S.P. Klimenko, T.P. Chernyayeva

The paper systematically arranges and analyzes the data on the methods of research into $\alpha \leftrightarrow \beta$ transformation process in zirconium alloys, as well as capabilities and information provided by each method. A special emphasis is put on the method of measured electrical resistivity. The authors also present the results of their own research into $\alpha \leftrightarrow \beta$ transformation process in Zr1Nb alloy (in the material of Zr+1%Nb tubing produced in Ukraine from calciothermal zirconium). The $\rho \rightarrow T$ curve was used to define the maximum and minimum values for transformation temperatures. Combined processing of the phase data on Zr+1%Nb

found in literature and obtained from measured resistivity suggests that transformation process happens in several stages. The maximum value on the $\rho \rightarrow T$ curve corresponds to the beginning of Stage 3, whereas the minimum – to its completion; as suggested by the pooled data, accounts for over 95% of the total volume of the material.