

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ МАТЕРИАЛАМИ ИЗ КАЛЬЦИЕ-ТЕРМИЧЕСКОГО СПЛАВА Zr1%Nb (КТЦ-110) КИСЛОРОДА, АЗОТА И ФТОРА ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ МОДЕЛЕЙ ТВЭЛОВ

*В.В. Левенец, И.А. Петельгузов, Н.Н. Белаиш, А.А. Щур  
ННЦ ХФТИ, г. Харьков, Украина, levenets@kipt.kharkov.ua*

З допомогою ядерно-фізичних методів аналізу ЯФМА досліджено поглинання домішок елементів (кисню, азоту) з технологічних середовищ під час операцій зварювання виробів з цирконієвих сплавів, легированих 1% Nb (КТЦ-110, Е-110), і фтору після технологічного травлення у розчинах, що містять фтор. Описані методики і техніка проведення ЯФМА, визначені концентрації домішок кисню, азоту та фтору і їх розподіл у поверхових шарах зварних швів до та після хімічних обробок

С помощью методов ядерно-физического анализа (ЯФА) исследовано поглощение примесных элементов (кислород, азот) из технологических сред во время операций сварки изделий из циркониевых сплавов, легированных 1%Nb (КТЦ-110, Э110), и фтора после технологического травления во фторсодержащих растворах. Описаны методики и техника проведения ЯФА, определены концентрации примесей кислорода, азота, фтора и их распределение в поверхностных слоях сварных швов до и после химических обработок.

The nuclear-physical methods of analysis (NPMA) are used to research an absorption of impurities (oxygen, nitrogen) from the technological environments during operations of welding of hardware products from zirconium alloys doped 1%Nb, and fluorine after a technological etching in solutions containing of fluorine. The techniques and engineering of carrying out of NPMA are described, the impurity concentrations of oxygen, nitrogen, fluorine and their allocation in surface layers of welded seams are defined before and after chemical treatments.

### ВВЕДЕНИЕ

В технологическом процессе изготовления твэлов ВВЭР-1000 присутствует ряд факторов, воздействие которых на материал оболочки и на твэлы в целом может иметь негативные последствия. Такими факторами являются примеси внедрения (кислород, азот), попадающие в металл во время операций высокотемпературных обработок, в частности, при сварке деталей твэлов. Внедренные в сварной шов газовые составляющие атмосферы сварки азот и кислород могут ухудшать коррозионную стойкость шва и снижать пластичность материала.

На стадии химической полировки поверхности изготовленных твэлов или образцов для исследований путем травления во фторсодержащих растворах поверхность может загрязняться фтором из травильных составов. Фтор, как известно, является активным элементом, снижающим коррозионную стойкость оболочек и концевых деталей тепловыделяющих элементов.

В данной работе исследовалось поглощение материалом трубок из сплава Zr1%Nb, полученного на основе кальциетермического циркония [1] (в дальнейшем в тексте обозначен КТЦ-110) кислорода, азота и фтора во время операций по изготовлению моделей твэлов. Технология получения твэльных трубок разработана в Днепропетровском государственном трубном институте и описана в работе [2].

Определение концентраций примесей O, N и F в сплавах производилось методами ядерно-физического анализа [3].

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Из набора ядерно-физических методов анализа, опирающихся на использование пучков ионов, производимых электростатическими ускорителями, нами были использованы два метода: МГИЯР и метод ХРИ. Метод ХРИ основан на регистрации рентгеновского излучения, возникающего при облучении исследуемого объекта пучком протонов. В результате взаимодействия ускоренных протонов с электронами внутренних оболочек атомов в электронных оболочках возникают свободные уровни, заполняемые электронами внешних оболочек. При подобном переходе электрона испускается рентгеновский квант с энергией, равной разности энергий электрона в начальном и конечном состояниях. Каждому атому химического элемента соответствует своя энергия рентгеновских квантов, что обеспечивает возможность его идентификации. Рентгеновское излучение облучаемого протонами объекта регистрируется Si(Li)-детектором, и после спектральной обработки в многоканальном анализаторе импульсов формируется спектр, в котором присутствуют линии рентгеновского излучения всех элементов, присутствующих в образце в концентрациях, допускающих возможность их обнаружения.

При регистрации рентгеновского излучения атомов элементов с порядковыми номерами менее 17 возникают сложности, связанные с поглощением низко-энергетического рентгеновского излучения К-серии в материале пробы, поверхностном слое детектора и уменьшением различия в величинах энергий линий соседних элементов. Дополнительные

неудобства могут возникать в связи с интерференцией линий К-серии этих элементов с линиями L- и М-серий элементов с атомным номером  $Z > 40$ . По этим причинам в цирконии и его сплавах анализ легких примесей методом ХРИ затруднен.

Для определения элементов с атомным номером  $Z < 17$  в подобных матрицах целесообразно воспользоваться методом, использующим для идентификации элементного состава вещества мгновенное гамма-излучение из ядерных реакций, протекающих при взаимодействии ускоренных заряженных частиц с ядрами атомов (МГИЯР). При энергиях протонов от 0.5 до 4.0 МэВ на ядрах элементов, занимающих место в периодической таблице от Li до Cl, эффективно протекают реакции типа  $(p, \gamma)$ ,  $(p, p'\gamma)$ ,  $(p, \alpha\gamma)$  и некоторые другие, сопровождающиеся испусканием  $\gamma$ -квантов с энергией в диапазоне 100 кэВ...10.0 МэВ. Возникающие в ядерных реакциях  $\gamma$ -кванты регистрируются детектором и преобразуются в результате спектрометрической обработки, как и в случае рентгеновского излучения, в спектры  $\gamma$ -излучения, в которых присутствуют энергетические линии всех элементов, содержащихся в анализируемой пробе, на ядрах которых происходят реакции, ведущие к испусканию гамма-квантов.

Оба метода используют пучки ионов, в большинстве случаев протонов, и они могут, в принципе, использоваться совместно, расширяя и дополняя аналитические возможности друг друга. Очень важным является возможность одновременного определения элементного состава обоими методами, а также то обстоятельство, что они позволяют осуществлять пространственный анализ в поверхностных слоях толщиной в единицы или десятки микрометров.

В данной работе для определения элементов с  $Z > 19$  в циркониевом сплаве КТЦ-110 был использован метод ХРИ. Анализ образцов на кислород, азот и фтор осуществлялся с помощью метода МГИЯР.

Для изучения поглощения газов из сварочной атмосферы при аргоно-дуговой и гелиево-дуговой сварке было разработано разъемное приспособление (см. рис.1), позволяющее изготавливать сварные образцы для проведения анализа. Приспособление позволяло сваривать встык два патрубка  $\varnothing 9,15 \times 7,72$  мм при плотной посадке на сердечниках (дорнах), что по температурному режиму тепловложения при сварке обеспечивало сходство с условиями приварки наконечников твэлов к оболочке.

Сваренные патрубки разрезали по образующей на фрезерном станке, разгибали на пластины и из них изготавливали образцы-диски  $\varnothing 10$  и  $20$  мм для облучения пучком протонов на ускорителе. Для изучения кинетики окисления вырезанные образцы механически шлифовали или химически полировали во фторсодержащих составах, традиционно применяемых в обработках поверхности циркониевых изделий. При такой обработке на поверхности изделий сохраняются трудно удаляемые остаточные количе-

ства фтора, которые и определялись в данной работе. Сварку производили на усовершенствованной установке электро-дуговой сварки СА-281 с применением новой системы газонапуска и подготовки сварочной атмосферы. Перед сваркой камеру откачивали до остаточного давления  $5 \cdot 10^{-2}$  Па заполняли аргоном или гелием заданной чистоты, затем снова откачивали и наполняли газом до 0,14 МПа. Сварку в атмосфере аргона производили при токе 22 А, а в атмосфере гелия – при 16 А.

Были изготовлены сварные образцы в аргоне двух составов по примесным газам:

в чистом сварочном аргоне со следующим составом примесей, согласно паспорту:  $O_2 - 50$  ppm,  $N_2 - 7$  ppm и влаги – 9 ppm;

в таком же аргоне, но после очистки в специальном патроне, в котором содержалось не более: 1 ppm  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$  и  $H_2$  – каждого элемента или соединения.

Травление производили в травителях двух составов: (5 % HF, 45 %  $HNO_3$ , вода - остальное) и травителя (10 % HF, 30 %  $HNO_3$ , 30 %  $H_2SO_4$  и 30 % воды).

После травления производили последовательную промывку в дистиллированной воде и в специальных растворах для удаления фторидных солей. Исследования выполнялись на образцах трубок двух видов экспериментального сплава КТЦ-110 [2] и образцов условно эталонного штатного сплава Э110, применяемого для оболочек твэлов реактора ВВЭР-1000 с целью сравнения.

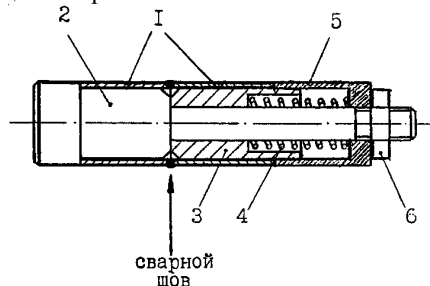


Рис.1 Схема приспособления для изготовления образцов сварных соединений трубок из КТЦ-110: 1 - свариваемые патрубки; 2 - концевая оправка; 3 - тулочная оправка; 4 - поджимная пружина; 5 - поджимной колпачок; 6 - гайка

В табл.1, 2 приведены результаты анализа сплавов КТЦ-110 на трубках, обозначенных: ГТИ, плавка 803, поставленных из Днепропетровского трубного института (ГТИ) и образцы ЮТЗ, плавки 904, 906, которые изготовлены на Никопольском Южно-трубном заводе (ЮТЗ). Трубки из сплава Э110 были изготовлены на Чепецком механическом заводе в Удмуртии (Россия).

Анализ приведенных в таблицах результатов свидетельствует о следующем. Добавление в поверхностные слои примеси кислорода происходит в основном во время сварки. При этом, если используется сварочный аргон непосредственно без дополнительной очистки, то концентрация кислорода в поверхностных слоях металла увеличивается на 0,01...

0,02 %, а если применять патрон специальной очистки, то поглощение кислорода уменьшается и составляет величины не более 0,01 %.

Таблица 1

**Результаты определения содержания кислорода и азота в образцах из сплава КТЦ-110 после операций сварки и травления (\*)**

Маркировка	Материал (обозначение.)	Обработка поверхности	Содержание примесей, % масс.			
			O <sub>2</sub> (исход. состояние)	O <sub>2</sub> (после операций) (**)	N <sub>2</sub> (исход. состояние)	N <sub>2</sub> (после операций)
1.4С	НПТЗ Плавка 904	Сварка без атр., не-травл., (шов)	0,12	0,139/0,019	0,005	0,0068
2.10.1	То же	То же (околошов. зона)	0,12	0,140/0,02	0,005	0,006
3.3С	-""-	Сварка с патроном не травл., (шов)	0,12	0,130/0,01	0,005	0,0058
4.10	-""-	То же (околошов. зона)	0,12	0,13/0,01	0,005	0,0051
5.2С	ГТИ (03) Плавка 803	Сварка без патр. не травл., (шов)	0,14	0,163/0,023	0,006	0,0083
6.9.1	То же	То же (околошов. зона)	0,14	0,161/0,021	0,006	0,0074
7.1С	-""-	Сварка с патроном травлен., (шов)	0,14	0,150/0,01	0,006	0,007
8.9	-""-	То же (околошов. зона)	0,14	0,146/0,006	0,006	0,0065
9.11Э	Э110	Сварка без патрона (шов)	0,09	0,12/0,03	0,006	0,008
10.12Э	То же	Сварка с патроном (шов)	0,09	0,10/0,01	0,006	0,007
12.13Э	-""-	Сварка с патроном (шов), травление	0,09	0,098/0,008	0,006	0,0065

Примечания:

\*) Данные являются средними значениями анализа из двух проб.

\*\*) В данной колонке приведены: в числителе – значения концентрации, в знаменателе – разница концентраций по сравнению с исходным значением.

ТАБЛИЦА 2

**Результаты определения содержания фтора в поверхностных слоях трубок из сплава КТЦ-110 после операций полирующего травления и сварки**

Материалы	Содержание примесей, масс. %				
	Исходный состав	Травление в тр. №1, 60 с	Травление в тр. №1, 90 с	Травление в тр. №2, 20 с	Травление сварн. шва, тр. №1 60 с
Э 110	0,003	0,004	0,005	0,005	0,005
НПТЗ Плавка 906	0,003	0,0036	0,004	0,004	0,005
НПТЗ Плавка 906 Пакет.004	0,003	0,005	0,005	0,005	0,0055
НПТЗ Плавка 904 Пакет.001	0,003	0,004	0,004	0,005	0,005
ГТИ (03) Плавка 803	0,003	0,005	0,005	0,006	0,0046
ГТИ	0,003	0,004	0,004	0,005	0,005

Травление образцов на глубину до 20 мкм способствует дополнительному уменьшению поверхностного загрязнения кислородом. Из экспериментов следует, что повышением чистоты сварочного газа, например, путём использования двух последовательно соединённых патронов, можно добиться полного исключения поглощения кислорода во время электродуговой сварки.

Из полученных результатов также следует, что поглощение азота во время сварки происходит в меньшей степени, чем кислорода. При сварке без патрона очистки имелись отдельные случаи поглощения азота до 0,002 %, по-видимому, из-за недостаточной чистоты газа. В большинстве измерений поглощение азота не превышало 0,001 %. Если применяется патрон очистки и травление, то поглощение азота составляет менее 0,001 мас.%, что близко к уровню разброса по концентрации его в исходном состоянии в сплаве. Применение последовательно подсоединённых патронов привело к двукратному снижению уровня поверхностного загрязнения по кислороду и азоту поверхности сварных соединений, а после операций травления поверхности концентрация азота и кислорода в поверхностных слоях достигла исходных величин. Как показали последующие автоклавные испытания, при 400°C образцы в области сварного шва и околосшовного пространства имеют высокоплотные защитные оксидные плёнки на всей поверхности.

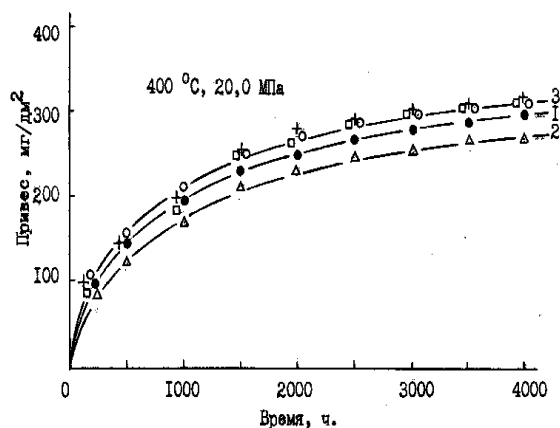


Рис.2. Кинетика коррозии сваренных патрубков сплавов КТЦ-110 и Э110 при длительном автоклавировании в водяном паре (400°C, давление 20,0 МПа). Обозначения видов материалов: ● - Э110; + КТЦ-110, ЮТЗ, пл.906, сварка с патроном очистки, Δ - КТЦ-110, пл. 904, сварка с патроном; □ - КТЦ-110, ЮТЗ, плавка 906, сварка без патрона; ○ - КТЦ-110, ГТИ, пл. 803, сварка без патрона очистки. Значения привесов у образцов сплава КТЦ-110 разных способов изготовления трубок были сходными между собой и с привесами образцов сварных трубок из сплава Э110 (рис.2).

Операция травления во фторсодержащих травителях может приводить к увеличению содержания фтора в поверхностных слоях. Как следует из табл.2, действительно, после травления наблюдается повышение содержания фтора по сравнению с номинальным значением и составляет при оптимальном времени травления (до 60 с) 0,001... 0,002 %, что вместе с исходным составом по фтору в пересчете на площадь 1 см<sup>2</sup> и глубину слоя сплава 1...2 мкм (это соизмеримо с толщиной оксидных пленок) — не более 0,06...0,10 мкг/см<sup>2</sup>.

Успешное удаление фтора с поверхности образцов обеспечивается выбранными режимами травления, последующей отмывки, механического и химического удаления фторидов. Для демонстрации возможностей ядерно-физических методов анализа и подтверждения результатов и точности наших измерений был проведен локальный анализ некоторых объектов. Способ заключался в фокусировке протонного пучка до диаметра порядка 1 мм и сканировании им поперёк сварного шва при одновременном определении концентраций кислорода, азота и фтора. В частности, такой анализ был выполнен для образца сплава Э110, имеющего известные паспортные значения указанных примесей. Далее регистрация показаний концентраций примесей проходила в сравнении с исходным составом вдали от сварного шва. Эти значения были нормированы на содержания примесей кислорода, азота и фтора в эталонном образце.

При этом диаметр пучка протонов при сканировании составлял 1,5 мм. Сканирование осуществлялось при энергии пучка 1518 кэВ перпендикулярно сварному шву. Ширина сварного шва около 3 мм. Таким образом, мы имеем в общем усреднённую картину распределения примесей в районе сварного шва (рис.3).

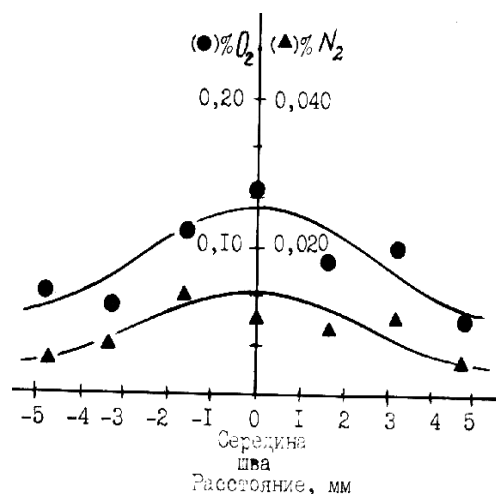


Рис.3. Изменение концентрации кислорода (●) и азота (▲)

та ( $\Delta$ ) в шве и околошовном пространстве. Гелиево-дуговая сварка двух патрубков из сплава Э110

На представленном рисунке виден некоторый максимум концентрации кислорода и азота в центральной части сварного шва. По обе стороны шва концентрации примесей постепенно убывают, достигая исходного значения для данного образца трубки. Симметричное расположение кривых относительно середины шва и выход на номинальный состав сплава по кислороду свидетельствует о достоверности и воспроизводимости результатов анализа примесей кислорода и азота ядерно-физическими методами.

### КРАТКОЕ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходный штатный сплав Э110 в соответствии с ТУ 95.405-81Е ЛУ содержит  $(0,08 \pm 0,02)$  % кислорода и  $(0,006 \pm 0,002)$  % азота. В наших экспериментах исходный состав Э110 имел содержание кислорода  $0,07 \dots 0,09$  и азота  $0,006$ . После операций сварки с использованием чистого сварочного аргона, но без очистительного патрона концентрация кислорода в области сварного шва, по данным анализа, увеличилась на  $0,02$  %, азота на  $0,002$  %, а с применением патрона очистки поглощение кислорода уменьшилось и составило  $\sim 0,01$  %, а азота - до  $0,001$  %.

Это средние значения по данным двух измерений. Если сравнить данные по измерению поглощения сплавами КТЦ-110 и Э110 примесей  $O_2$  и  $N_2$ , то, несмотря на отличающиеся исходные их концентрации, можно видеть сходство значений по величине поглощения кислорода при сварке в чистом сварочном аргоне (без патрона очистки) ( $\sim 0,02$  %  $O_2$  и  $0,001 \dots 0,002$  %  $N_2$ ) (см. табл.1).

С применением патрона дополнительной очистки мы получили дальнейшее снижение уровня поглощения кислорода до  $0,01$  % и ниже и азота - не более  $0,001$  %. Это малые поглощения; их значения находятся в пределах допустимых разбросов по концентрациям примесей, не вызывающих ухудшение коррозионных и механических свойств сварных соединений.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. С использованием методик ядерно-физического анализа проведены исследования поглощения кислорода, азота и фтора применительно к материалам оболочек твэлов.

2. Разработаны специальные приспособления для изготовления анализируемых образцов, выполнены сварочные операции на разных режимах.

3. Показано, что на данном этапе освоения лабораторной технологии аргоно-дуговой и гелиево-дуговой сварки изделий из кальциетермического спла-

ва Zr1%Nb (КТЦ-110) использование электро-дуговой установки с применением дополнительного очистительного устройства сварочного газа обеспечивает получение достаточно высокой чистоты сварного шва по содержанию кислорода. Количество поглощаемого кислорода в области сварного шва с использованием специальной очистки сварочного газа составляет максимум  $0,01$  %. Усреднённое дополнительное поглощение азота поверхностным слоем в области сварного шва составляет величины порядка  $0,001$  %. Количество примесей в поверхностных слоях значительно уменьшается в результате травления во фторсодержащих растворах на глубину  $10 \dots 20$  мкм. Поглощение примесных элементов образцами сплава КТЦ-110 и Э110 во время операций сварки происходит по сходным закономерностям. Улучшением чистоты сварочного газа и контролем его состава можно, в принципе, обеспечить полную чистоту сварных швов от примесных элементов.

4. Поглощение фтора поверхностными слоями твэльных трубок в области сварного шва во время операций сварки и травления по лабораторной технологии, не превышает  $0,001 \dots 0,002$  мас.% ( $0,06 \dots 0,10$  мкг/см<sup>2</sup>), что ниже предельно допустимого загрязнения поверхностей твэлов по фтору согласно ТУ 95.405-81Е ЛУ России ( $0,1 \dots 0,3$  мкг/см<sup>2</sup>).

5. Коррозионные испытания в составе моделей твэлов образцов сварных соединений сплава КТЦ-110 с повышенными количествами кислорода, выполненные в атмосфере аргона или гелия электро-дуговой сваркой по оптимально выбранной технологии обработки поверхности, показали при испытаниях высокую коррозионную стойкость.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.Ф.Коровин, В.Г.Чупринко, К.А.Линдт, А.П.Мухачев, В.Д.Федоров, М.Л.Коцарь. 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, вып.2(62), 3(63), с.114-124.
2. В.С.Вахрушева. Состояние разработки технологии и организации производства труб-оболочек твэлов из сплава циркония КТЦ-110 в Украине. // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1999, вып.1(73), 2(74), с.95-100.
3. В.В.Левенец, А.А.Щур, А.П.Омельник, В.А.Запороженко, И.А.Петельгузов. Одновременное определение кислорода, азота и фтора и металлических примесей в цирконии ядерно-физическими методами. // *Материалы 14 Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению*. 12-17 июня 2000 г, г. Алушта, Украина.