

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА НЕРАЗЪЕМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ — ПУТЬ К ПРОДЛЕНИЮ РЕСУРСА ТЕПЛО ВЫДЕЛЯЮЩИХ СБОРОК*

Академик НАН Украины **И. М. НЕКЛЮДОВ, Б. В. БОРЦ, А. Ф. ВАНЖА, А. Т. ЛОПАТА, Н. Д. РЫБАЛЬЧЕНКО, В. И. СЫТИН, С. В. ШЕВЧЕНКО**, кандидаты техн. наук
(ННЦ «Харьковский физико-технический институт» НАН Украины)

Исследованы возможности получения стабильных неразъемных соединений сплавов на основе циркония и нержавеющей стали, применяющихся в твелах ряда ядерных реакторов, а также датчиках и шупах приборов контроля и управления реакторов. Методом сварки в твердой фазе получены и исследованы соединения циркония и нержавеющей стали с прослойками из ниобия и меди, позволяющими изделиям работать в коррозионной среде в условиях термоциклирования и при знакопеременных нагрузках. Изучена связь между структурными изменениями композита и его разупрочнением в процессе воздействия на него переменных тепловых полей.

Ключевые слова: цирконий, нержавеющая сталь, сварка, твердая фаза, композиционный материал, демпфирующие и барьерные прослойки, структура, термоциклирование, прочность

Твелы ряда ядерных реакторов, а также датчики и шупы приборов контроля и управления реакторов содержат неразъемные соединения циркония со сталями. Поэтому проблема получения надежных и долговечных соединений элементов конструкций, изготавливаемых из различных по свойствам материалов, пригодных для эксплуатации в жестких (переменных тепловых и радиационных полей) условиях, является весьма актуальной.

Существующее техническое решение изготовления неразъемных соединений сплавов на основе циркония и нержавеющей стали не в полной мере удовлетворяет ужесточающимся требованиям по безопасности ядерных реакторов.

Неразъемные адгезионные соединения разнородных металлов и сплавов на их основе, в частности, между цирконием и сталью, в настоящее время можно получать различными способами, например, сваркой взрывом, совместным прессованием, диффузионной сваркой, пайкой и др. [1, 2]. Такие способы формирования адгезионных швов между разнородными металлами и сплавами на их основе, в частности между цирконием и сталью, могут обеспечивать адгезионному шву в исходном состоянии довольно высокие прочностные свойства. Воздействие же на конструкционные материалы такого типа (имеющих в своем составе адгезионные швы, сформированные непосредственно между

цирконием и нержавеющей сталью) высоких тепловых потоков при повышенных температурах неизбежно приводит к возникновению вблизи адгезионного шва хрупких интерметаллидных фаз, которые могут приводить к возникновению хрупкости и потере целостности конструкции.

Одним из существенных факторов, определяющим надежность и долговечность изделий из композиционных материалов, работающих в жестких условиях (высокие тепловые потоки при повышенных температурах), является введение в состав композита барьерных и промежуточных прослоек. Рациональный выбор промежуточных (демпирующих и барьерных) прослоек может на протяжении длительного времени эксплуатации при повышенных температурах обеспечивать высокую конструкционную прочность композита, высокие значения ударной вязкости, вакуумную и коррозионную стойкость и другие эксплуатационные свойства.

Работа направлена на обоснование выбора барьерных и демпирующих прослоек и исследование возможности получения стабильных неразъемных соединений сплавов на основе циркония и нержавеющей стали.

Материалы и методы исследований. Для получения композитов использовали циркониевые сплавы и сталь 12X18H10T в аустенизированном состоянии. Нагрев и деформацию пакетов проводили на вакуумном прокатном стане ДУО-170 конструкции ННЦ ХФТИ [3].

Выплавку экспериментальных слитков материалов, используемых в качестве барьерных и демпирующих прослоек, проводили на электронно-лучевой установке в вакууме не хуже $1 \cdot 10^{-3}$ Па. Кристаллизацию материалов, за исключением

* Статья подготовлена по результатам выполнения целевой комплексной программы НАН Украины «Проблемы ресурса и безопасности эксплуатации конструкций, сооружений и машин» (2004–2006 гг.).



Рис.1. Микроструктура композита цирконий–ниобий–медь–сталь в исходном состоянии, X70

материалов на медной основе, вели в медном водоохлаждаемом кристаллизаторе. Медные материалы кристаллизовали в водоохлаждаемом кристаллизаторе с графитовой вставкой при ступенчатой вытяжке слитков. Металлографические исследования структуры материалов проводили

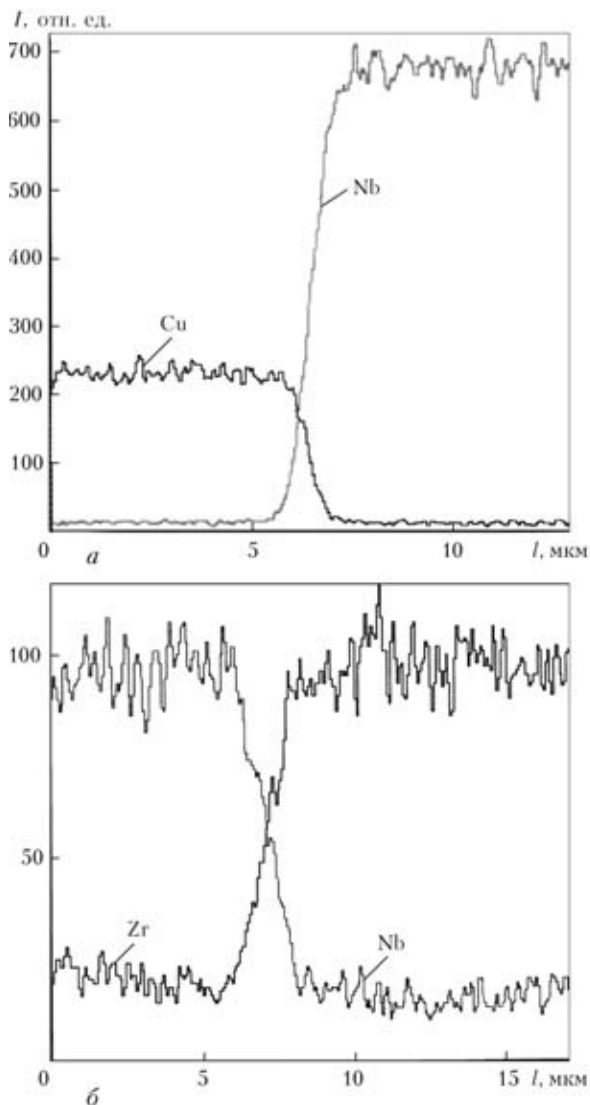


Рис. 2. Спектры микроанализа вблизи границ сопряжения: а — ниобий–медь; б — ниобий–цирконий

на продольных и поперечных шлифах с использованием микроскопа «МИМ-8М».

Механические свойства композитов определяли на цилиндрических образцах, вырезанных из композитов по толщине перпендикулярно границе сопряжения слоев. Термоциклические испытания проводили на кольцевых образцах в температурном интервале 200...800 °С при скорости нарастания температуры 50 град/мин, испытания продолжали до потери сплошности соединений.

Результаты исследований и их обслуживание. Структура композита цирконий–ниобий–медь–сталь. Из рис. 1 видно, что границы сопряжения слоев разнородных материалов чистые. Переходные зоны после травления не выявлены. Микрорентгеноспектральный анализ показывает наличие твердорастворимых зон на границах сопряжения ниобий–медь (рис. 2, а) и ниобий–цирконий (рис. 2, б).

Кинетика термической усталости слоистых конструкционных материалов. При воздействии на композитный материал переменного теплового поля в результате возникающего градиента температур в материале проявляются механические напряжения, обусловленные различиями коэффициентов термического расширения металлов, составляющих композит. Релаксация механических напряжений, возникающих под действием переменных термических полей, сопровождается генерацией и перемещением дислокаций, накоплением сверхравновесных концентраций вакансий. Накопленное избыточное количество дефектов кристаллической решетки в свою очередь стимулирует процессы, контролируемые диффузией: образование фаз, рекристаллизацию, полигонизацию и др. Под действием циклических напряжений повышается термодинамический потенциал системы, изменяются по сравнению со статическими условиями энергия активации релаксационных процессов, возникают новые направления диффузионных потоков, перераспределяются примеси и легирующие добавки, имеющиеся в материалах, составляющих композит, зарождаются структурные дефекты, развиваются поры и формируются трещины.

Исследования кинетики образования и развития структурных дефектов показывают, что структурные изменения в процессе воздействия на слоистый конструкционный материал переменных термических полей проявляются в наиболее мягкой составляющей композита, структура основных, более жестких составляющих, при этом практически не изменяется. Структурные изменения в мягкой составляющей композита являются результатом процессов деформаций, реализуемых скольжением, двойникованием и межзерненным скольжением; процессов накопления точечных дефектов, размножения и аннигиляции дислокаций, формирования и распада дислокационных скоплений, образования и

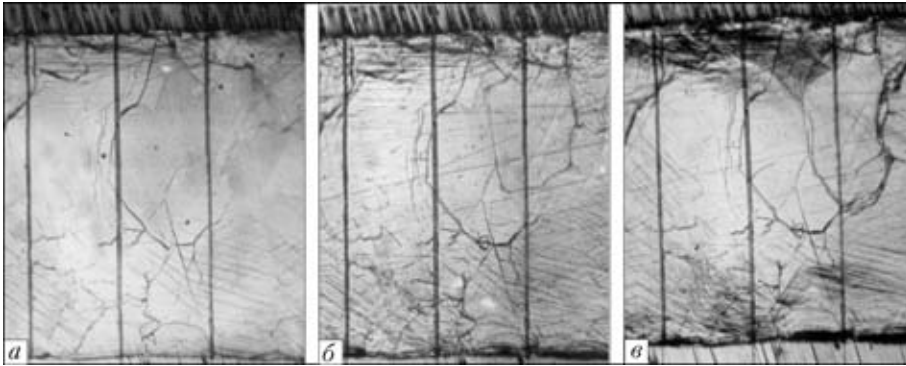


Рис. 3. Микроструктура композита ниобий–медь–сталь в температурном интервале термоциклирования 300...800 °С после одного (а), 15 (б) и 20 (в) термоциклов, $\times 70$

залечивания пор, микротрещин и трещин. Процесс термоциклической усталости мягкого слоя в слоистом композите характеризуется высокой интенсивностью накопления структурных дефектов. После первого термоцикла (рис. 3, а) в мягком медном слое проявляются внутризеренные полосы скольжения, одна часть которых стопорится на границах зерен, а другая — на значительном расстоянии от границ. Так, после нескольких термоциклов композита ниобий–медь–сталь в температурном интервале 300...800 °С в медном слое проявляется значительный деформационный рельеф. По мере увеличения теплосмен количество полос скольжения, их протяженность и интенсивность возрастает, а после 15...20 теплосмен (рис. 3, б, в) процесс образования новых полос скольжения практически прекращается: проявляется слияние соседних полос в широкие полосы скольжения, которые располагаются параллельно либо под малыми углами к границам сопряжения составляющих композит.

Формирование широких полос скольжения свидетельствует об интенсификации диффузионных процессов, облегчающих переползание дислокаций. Полосы скольжения располагаются по толщине мягкого слоя неоднородно. Так, деформа-

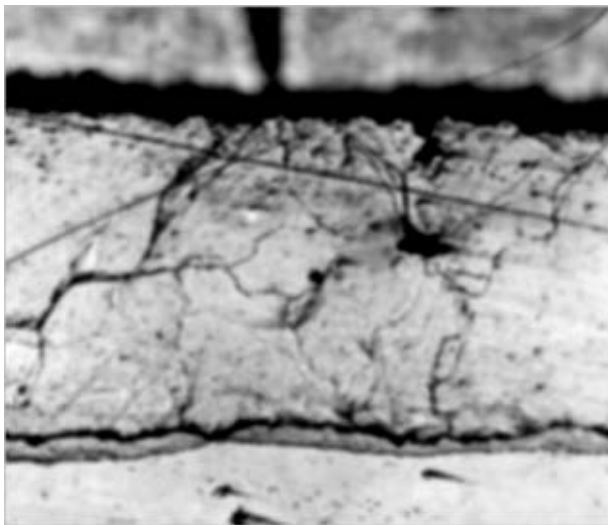


Рис. 4. Зернограничное проскальзывание и миграции границ зерен в композите ниобий–медь–сталь в температурном интервале термоциклирования 300...800 °С после 25 термоциклов, $\times 70$

ционные полосы, локализованные в процессе первых термоциклов, у границ сопряжения меди с ниобием и стали (в случае композита ниобий–медь–сталь), по мере роста количества термоциклов распространяются на всю толщину медного слоя. При этом неравномерность распределения сохраняется: их плотность максимальна у границы сопряжения меди с ниобием, несколько ниже у границы сопряжения меди со сталью и минимальна в средней части слоя.

В процессе термоциклического воздействия на композит, в состав которого входит демпфирующий слой из меди, в ней проявляются признаки зернограничного проскальзывания и миграции границ зерен (рис. 4). Первоначально после нескольких теплосмен миграция границ зерен в медной прослойке наблюдается практически по всей толщине прослойки. Исключение составляет зона шириной 3...5 мкм у границы сопряжения меди со сталью (для композита ниобий–медь–сталь). С увеличением количества теплосмен ширина зоны, где блокируется миграция границ зерен, растет: в слое меди толщиной 0,8 мм слоистого композита с основными составляющими металлами из ниобия и нержавеющей стали 12Х18Н10Т ширина зоны, примыкающей к нержавеющей стали, в которой заблокированы границы зерен, составляет около 30 мкм, после 50 термоциклов — около 45 мкм. Следует отметить, что в этой зоне слоя меди формируется более мелкозернистая структура; ее ширина, как показывают

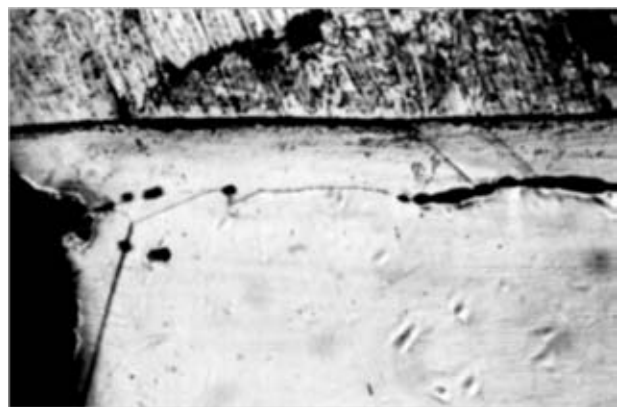


Рис. 5. Микроструктура композита ниобий–медь–сталь в температурном интервале термоциклирования 300...800 °С после 35 термоциклов, $\times 300$

**Таблица 1. Влияние термических воздействий на свойства слоистого композиционного материала на основе циркониевых сплавов и нержавеющей стали**

Композит	Ширина интерметаллидной зоны (мкм) после отжига, °С (время, ч)			Количество термоциклов до потери сплошности при термоциклировании 200...800 °С
	исходная	700 °С, 100 ч	1000 °С, 10 ч	
Цирконий–сталь	1...3	10...15	.	5...10
Цирконий–ниобий–медь–сталь	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	80...90
Цирконий–хром–сталь	»	»	»	35...45
Цирконий–ванадий–никель–сталь	1...3	5...10	.	10...15

Таблица 2. Прочность образцов циркониевых композитов при испытании на отрыв слоев

Композит	Термообработка, °С					
	20		300		700	
	Предел прочности, МПа	Место разрушения	Предел прочности, МПа	Место разрушения	Предел прочности, МПа	Место разрушения
Цирконий–сталь	450	Граница	350	Граница	250	Граница
Цирконий–ниобий–медь–сталь	400	Медь	270	Медь	120	Медь
Цирконий–хром–сталь	430	Хром	370	Хром	280	Хром
Цирконий–ванадий–никель–сталь	460	Граница	320	Граница	230	Граница

оценки, соответствует диффузионному проникновению в медь никеля из нержавеющей стали.

После 25...30 термоциклов в медном слое композита ниобий–медь–сталь появляются разрешимые в оптическом микроскопе микропоры, зарождение и рост которых наблюдается вблизи границы сопряжения меди со сталью в промежутке толщин 25...50 мкм, преимущественно на границах зерен, расположенных параллельно границе сопряжения составляющих.

Первые поры появляются вблизи свободной поверхности композита. С увеличением теплосмен поры появляются на все большем удалении от поверхности, оставаясь расположенными в основном в приграничном участке слоя меди — у границ сопряжения меди с ниобием. Дальнейшее повышение теплосмен ведет к увеличению количества и размера пор, их слиянию и формированию микротрещин (рис. 5) по всему периметру образца. В случае композиционного материала цирконий–сталь с барьерными прослойками из ниобия и демпфирующей прослойкой из меди микротрещина формируется на расстоянии 20...50 мкм от границы сопряжения меди и стали.

Термостабильность переходниковых элементов биметалла цирконий–сталь. Результаты исследований по термическому влиянию на свойства слоистых композиционных материалов на базе циркония и нержавеющей стали приведены в табл. 1, 2.

Исследования показывают, что применение системы прослоек позволяет создать слоистые композиты на основе циркония и стали, пригодные для длительной эксплуатации в условиях

повышенных нестационарных температурных и силовых полей. Лучший комплекс свойств проявляют композиты с прослойкой меди или системной прослойкой медь–ниобий.

В ходе исследований обнаружена связь между структурными изменениями композита и его разупрочнением в процессе воздействия на него переменных тепловых полей. Снижение прочности композиционного материала по мере увеличения термоциклов обусловлено накоплением дефектов в мягком демпфирующем слое. В нем формируются микропоры и микротрещины по границам зерен и микротрещины у границ сопряжения составляющих.

Термоциклическую выносливость слоистых композиционных материалов можно увеличивать, повысив структурно-фазовую стабильность материалов барьерных и демпфирующих прослоек, в частности, за счет введения в них микродобавок химически активных элементов [4].

Таким образом, разработана и исследована технологическая схема соединений (цирконий–нержавеющая сталь) в твердой фазе на основе образования межатомных связей между разнородными материалами для применения в реакторе ВВЭР-1000. Новый технологический процесс предназначен в качестве замены механических креплений, используемых в концевиках твелоов. Исследованы соединения цирконий–сталь с прослойками ниобий–медь, позволяющими изделиям работать в условиях термоциклирования и при знакопеременных нагрузках, при высоких температурах.

1. Айсфельдер Х., Франк К., Войцингер Х. Соединения цирконий–сталь для испарительно-перегревательных твелоов // Атом. техника за рубежом. — 1969. — № 2. — С. 37–41.
2. Фролов Н.Г., Шилков Ю.Б. Сварка совместным прессованием нержавеющей стали с циркониевыми сплавами // Свароч. пр-во. — 1974. — № 5.
3. Исследование процессов сварки многослойных структур из кристаллитов различного химического состава, перспективных для применения в атомной энергетике / Б.В. Борца, И.М. Неклюдов, А.Т. Лопата и др. // Вопр. атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. — 2005. — № 5. — С. 156–158.
4. Роль микролегируемых демпфирующих и барьерных прослоек в повышении термоциклической выносливости композитного материала на основе титана и нержавеющей стали / А.Т. Лопата, И.М. Неклюдов, С.В. Шевченко и др. // Науч. ведомости. — 2001. — № 1(14). — С. 168–171.

Possibilities have been investigated for producing stable permanent joints of alloys on zirconium and stainless steel base, used in fuel elements of some nuclear reactors, and also in sensors and probes of units for monitoring and control of reactors. Using the method of a solid-phase welding, the joints of zirconium and stainless steel with interlayers of niobium and copper, allowing the elements to operate in corrosion medium under the conditions of thermocycling and at alternating loads were produced and examined. Relation between structural changes of composite and its weakening in the process of effect of alternating thermal fields on it was studied.

Поступила в редакцию 29.12.2006

IV ВСЕУКРАИНСКАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

23–25 мая 2007 г.

г. Ворзель Киевская область

Организаторы: Совет научной молодежи Института электросварки им. Е. О. Патона при поддержке Национальной академии наук Украины

Тематика конференции

- Прогрессивные технологии и соединения материалов
- Прочность, надежность и долговечность сварных конструкций
- Технологии наплавки, нанесения покрытий и обработки поверхности
- Процессы специальной электрометаллургии
- Новые конструкционные и функциональные материалы
- Техническая диагностика и неразрушающий контроль
- Автоматизация процессов сварки и родственных технологий
- Исследование физико-химических процессов и явлений в материаловедении
- Математическое моделирование и информационные технологии в сварке и родственных процессах

Контакты:

**тел.: (+38044) 271-25-60 Войнарович Сергей Григорьевич,
E-mail: vorzel2007@ukr.net**