УДК 621.039.53:539.261:539.374

ПЕРЕМЕННЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ В СТЕНКАХ ТРУБ ИЗ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ КАНАЛОВ ЯДЕРНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ ДЕФОРМИРОВАНИИ

Л.Л. Любимова, А.А. Макеев, А.С. Заворин, А.А. Ташлыков

Томский политехнический университет

E-mail: tashlykov@tpu.ru

Методом рентгеновской дилатометрии получена кривая, устанавливающая связь цикличности деформирования с плотностью структурных дефектов и внутризеренными напряжениями второго рода, определяющими хрупкую прочность зерен, и позволяющая по параметру элементарной ячейки диагностировать стадию наступления катастрофической коррозии сплава. По кривой перераспределения внутренних напряжений при деформировании установлена важнейшая характеристика прочности – циклическая вязкость.

Ключевые слова:

Технологический канал, циркониевый сплав, внутренние структурные напряжения, плотность дислокаций, рентгенодилатометрия, ядерные энергетические установки.

Key words:

Technology channel, zirconium alloys, internal structural stresses, dislocation density, X-ray measurements, nuclear power plants.

Основными конструкционными элементами активной зоны реактора РБМК-1000 являются циркониевые трубы технологических каналов (ТК) и блоки графитовой кладки. Безопасность реактора во многом зависит от их состояния при работе в условиях повышенных температур и реакторного излучения. В результате сложного воздействия эксплуатационных факторов канальные трубы и графитовые блоки претерпевают необратимое формоизменение. За счет радиационной распухаемости и ползучести увеличиваются окружные размеры канальных труб и уменьшаются отверстия в графитовом блоке [1]. Изменение геометрических параметров и пространственного состояния системы взаимодействующих компонент активной зоны изменит и работоспособность реактора за счет величины выгорания, ограничивающейся формоизменением.

Отмечается [1], что в процессе эксплуатации РБМК-1000 вследствие радиационного распухания неизбежны деформации, контакты и силовое взаимодействие между ТК и графитовым блоком. Возникающие деформации и термомеханические напряжения приведут не только к возникновению трещин в системе графитовой кладки. За счет не предусмотренных проектом дополнительных деформационно-механических напряжений изменится геометрия канальной трубы и внутренние напряжения, а вместе с этим и показатели структурной поврежденности и коррозионная стойкость сплава циркония в пароводяной среде.

Эти взаимодействия между деформациями и напряжениями послужили основой методики проведения механических циклических испытаний, целью которых ставится экспериментальное установление взаимосвязи величины внутренних структурных напряжений с изменением структурно-напряженного состояния стенки трубы как эксплуатационного фактора, влияющего на работоспособность элементов активной зоны.

Объект исследований

Исследовался образец канальной трубы из циркониево-ниобиевого сплава Э-125 с химическим составом согласно ТУ 95.166-83 (мас. %): Nb=2,4...2,7; Al=0,008; Be=0,003; Fe=0,05; Si=0,02; Ca=0,03; Cu=0,005; Mn=0,002; Ti=0,005; Pb=0,005; F=0,003; Ce=0,003; O=0,1; N=0,006; C=0,02; Hf=0,05; Cd=0,003; Ni=0,02; B=0,00005; Mo=0,005; Cr=0,02; K=0,04; Li=0,0008; остальное – цирконий.

Рентгенофазовым анализом в исследуемом образце установлена кристаллическая фаза гексагональной структуры на основе α-фазы циркония.

Методика исследований

Методика исследований заключалась в воспроизведении типичных для поверхностей нагрева процессов нагружения, создающих неоднородные внутренние напряжения, и сводилась к форсированному циклическому деформированию образца с возрастающим усилием сжатия в каждом очередном цикле.

Влияние цикличности механического нагружения на изменения структурно-напряженного состояния стенки циркониевой трубы устанавливалось по величине внутренних структурных напряжений II рода σ_{II} в зависимости от плотности структурных дефектов ρ (плотность дислокаций) и по изменению параметров элементарной ячейки.

Исследования проводились на рентгеновском аппарате ДРОН-3,0 с использованием медного монохроматизированного излучения с длиной волны $\lambda Cu_{\kappa \beta} = 1,39217 \cdot 10^{-10}$ м.

Для анализа выбраны три рентгеновские дифракционные линии с индексами (002), (101) и (103), из которых рефлексы (002) и (101) служили основой для определения параметров кристаллической решетки *а* и *с* циркония, а линии (101), (103) – для определения внутренних напряжений второго рода σ_{II} (внутризеренных), а также размеров кристаллитов *D* (областей когерентного рассеяния) и плотности структурных дефектов ρ .

Относительная погрешность при измерении параметров кристаллической решетки составляла: $\Delta a/a$ не более ± 0.03 % и $\Delta c/c$ не более ± 0.3 %.

Объем элементарной ячейки *V* определяется из [2]:

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2c.$$

Плотность структурных дефектов ρ оценивалась согласно [3]:

$$\rho = \frac{3}{D^2}$$

Внутренние структурные напряжения II рода σ_{II} и размеры кристаллитов *D* устанавливались по физическому уширению рентгеновских дифракционных линий [2, 4]:

$$\sigma_{\rm II} = \frac{n_2}{4 {\rm tg} \theta_2} E, \ D = \frac{0.94\lambda}{m_1 \cos \theta_1},$$

где E — модуль нормальной упругости, θ_2 , n_2 — угол дифракции и уширение второй дифракционной линии (103), вызванное микронапряжениями в сплаве; θ_1 , m_1 — угол дифракции и уширение первой дифракционной линии (101), вызванное дисперсностью сплава; λ — длина волны используемого излучения.

Относительная погрешность устанавливалась по методике [4] и составляла порядка $\Delta \sigma_{II}$ =7...15 %.

Экспериментальные результаты

На рис. 1, 2 представлены изменения отношения c/a и объема элементарной ячейки V_{sy} сплава циркония в процессе циклического холодного деформирования в зависимости от величины внешней нагрузки *P*.



Для особо чистого циркония $a=3,23118\cdot10^{-10}$ м, $c=5,14634\cdot10^{-10}$ м, отношение c/a составляет 1,59271 [5, 6]. Объем элементарной гексагональной ячейки для чистого циркония $V_{sq}=46,53\cdot10^{-30}$ м³ [5, 6]. Приводимые справочные данные по величине c/a для сплавов циркония могут заметно отличаться друг

от друга, т. к. на параметры решетки существенное влияние оказывают легирующие добавки, примеси внедрения и замещения, температура, текстуры, предварительные деформации и т. д. [6]. Все это свидетельствует о необходимости установления закономерностей поведения образцов для однотипных изделий конкретного состава и формы.



Рис. 2. Зависимость объема V_№ от внешней нагрузки Р: а) экспериментальная кривая; б) вид классической кривой ползучести в осях «деформация (ε) – время (τ)»



Рис. 3. Влияние циклического нагружения на распределение внутренних микронапряжений σ₁ в зависимости от плотности структурных дефектов ρ образца трубы из сплава Э-125: а) экспериментальная; б) гипотетическая кривая по теории И.А. Одинга

На рис. 3 представлено изменение внутренних структурных микронапряжений под действием внешних циклических нагрузок в зависимости от плотности структурных дефектов, а на рис. 4 перераспределение внутренних микронапряжений в стенке трубы ТК в зависимости от величины внешней нагрузки.

Обсуждение экспериментальных результатов

Экспериментальная зависимость внутренних микронапряжений II рода σ_{II} от плотности дислокаций (рис. 3, *a*) по своему виду и смыслу соответствует левой ветви кривой И.А. Одинга [7] (рис. 3, б), которая предложена им с позиций гипотезы и известна в неоцифрованных осях «сопротивление деформированию – плотность дислокаций». Согласно [7], наибольшую сопротивляемость пластическому деформированию должен оказывать металл с очень малой плотностью дислокаций. Металл при этом обладает наибольшей прочностью и при деформировании может разрушиться прежде, чем дислокации обеспечат достаточные сдвиги. По мере увеличения плотности дислокаций ρ сопротивление пластическому деформированию уменьшается до некоторого критического значения плотности $\rho_{\rm kp},$ после чего вновь растет за счет взаимодействия силовых полей, окружающих дислокации. В результате, повышения предела упругости можно достичь двумя путями: наклепом металла, т. е. прямым повышением плотности дислокаций, или доведением плотности дислокаций до очень малого значения.



Рис. 4. Распределение внутренних микронапряжений в стенке трубы образца сплава Э-125, иллюстрирующее развитие процесса усталости при циклическом деформировании

Аналогичные сведения приводил А.А. Бочвар [8], из которых следует, что реальная прочность металлов падает с увеличением числа дислокаций только в начале. Достигнув минимального значения при некоторой плотности дислокаций, реальная прочность вновь начинает возрастать.

В настоящей работе измерения внутренних напряжений в металле в зависимости от плотности дислокаций при холодном циклическом деформировании привели к подтверждению вида этих зависимостей о предполагаемом физическом процессе упрочнения — разупрочнения. Положение точки на кривой И.А. Одинга соответствует реальной прочности металла. На экспериментальной кривой реальная прочность определяется величиной внутренних структурных напряжений, а сопротивлению деформирования у И.А. Одинга соответствует сопротивление ползучести на экспериментальной кривой — оно велико при малой плотности дислокаций и уменьшается при увеличении плотности структурных дефектов.

Кроме внешних факторов воздействия, создающих сложнонапряженное состояние эксплуатируемой поверхности, в процессе длительной эксплуатации наблюдаются следующие общие закономерности — довыделение упрочняющих фаз, непрерывное изменение их химического состава с приближением к равновесному, изменение фазового состава по мере приближения к равновесному, накопление внутренних дефектов структуры и повреждений поверхности вследствие взаимодействия с окружающей средой, изменение химического состава структуры границ зерен. Прочность материала определяется прочностью зерен и прочностью межзеренных границ и их соотношением.

Наличие внутри- и межзёренных границ порождает неоднородность в структуре материалов и внутренние структурные напряжения.

Между внутренними напряжениями и свойствами внутри- и межзеренных границ существует зависимость — изменение состояния границ проявляется в перераспределении внутренних напряжений.

Если внешняя нагрузка приведет к увеличению внутреннего напряжения до предельного значения порядка $\sigma_{\rm B}$, то разрыв зерна под действием внешнего давления зафиксируется скачкообразным снижением внутреннего напряжения, которое может быть отмечено по изменению параметра кристаллической решетки (рис. 2, *a*).

Как следует из рис. 2, а, процесс разрушения сплава под действием циклических нагрузок проявляет себя не только в перераспределении внутренних напряжений, но и в циклическом изменении параметров и объема элементарной ячейки. Из рис. 1, 2 видно, что значительная начальная деформация кристаллической решетки достигается уже в первом цикле нагружения образца. В результате последующих циклов наблюдаются медленно затухающие изменения отношения с/а и объема элементарной ячейки с колебаниями, соответствующими циклам нагружения, около практически горизонтального участка. На кривой, рис. 2, а, просматривается три участка. Последний – третий - соответствуют участку установившейся ползучести классической кривой ползучести. Нельзя допустить, что c/a и $V_{\rm gq}$ изменяются независимо от других свойств сплава, так как атомно-кристаллическая решетка как жесткое упругое тело, взаимодействуя со всеми элементами структуры, является чувствительным датчиком всех структурных превращений. Таким образом кривая (рис. 2, а), аналогичная кривой ползучести, показывает, что в деформируемом сплаве по аналогии с процессом на рис. 2, б, возникают усталостные повреждения в виде пор ползучести, снижается трещиностойкость, накапливается «усталость», что в целом снизит коррозионную стойкость и ресурс.

Возникновение пористости и микротрещин в структуре сплава циркония имеет большое значение, т. к. цирконий практически единственный металл (еще титан), растворяющий в больших количествах кислород, который образует с цирконием как химическое соединение ZrO₂, так и фазы внедрения кислорода в кристаллическую решетку. Неметаллические примеси (О, Н, С, N) существенно изменяют свойства циркония. Растворение кислорода в цирконии является важным процессом, связанным с образованием окисных пленок, снижающих коррозионные процессы, которые в условиях эксплуатации АЭС определяют ресурс изделия. Коррозионное поведение циркония и его сплавов в пароводяной среде характеризуется наличием двух периодов. В первом периоде до перелома на поверхности циркония образуется окисная пленка, скорость окисления циркония стабилизируется. После достижения определенной критической толщины окисный слой вдруг резко разрушается — это второй период окисления, в котором окисный слой перестает защищать металл, происходит его быстрое разрушение [6, 9, 10].

В этой связи одной из проблем является потеря защитных свойств окисных пленок ZrO₂. Эта важнейшая проблема является дискутируемой и до настоящего времени. Для объяснения второго периода в кинетике окисления циркония привлекаются теории механического растрескивания окисной пленки, теория суммирования валентностей, теория соотношения молярных объемов и др., а также теория фазовых превращений [6, 9, 10]. Полагается, что в структуре окисных пленок присутствуют высокотемпературные модификации диоксида циркония, а разрушение пленки связано с объемными изменениями при их переходе в стабильную моноклинную форму. Однако, как отмечается в [9], окисная пленка состоит из моноклинной фазы, и теорией полиморфных превращений нельзя объяснить потерю защитных свойств. Там же установлено, что начальная стадия окисления циркония заключается в адсорбции кислорода поверхностью с последующим растворением его в металле. При определенной концентрации кислорода кристаллизуется ZrO₂, зародыши которого появляются сначала по границам зерен, а затем и внутри зерна.

Внутризеренные усталостные повреждения в виде пористости и микротрещин вызовут дополнительную ползучесть (рис. 2, а) и раскрытие трещин в межзеренных границах к поверхности технологического канала. Процессы деструкции циркониевого сплава, проявляющиеся наличием трех участков на кривой рис. 2, а, определяющих разные этапы накопления повреждаемости, не могут не повлиять на структуру сформированных ZrO₂. Тем самым они определят и разные законы как скорости роста пленки так и ее разрушения. Таким образом, доминирующим процессом в разрушении окисной пленки, является внутриструктурное состояние самого металла. Иначе говоря, возникающие в металле повреждения становятся фактором, определяющим скорость коррозии.

Отмечается [9, 10], что прогнозировать момент разрушения трудно и нельзя экстраполировать ре-

зультат кратковременных испытаний на длительный период работы. Эта задача, следуя рис. 2, *a*, может сводиться в том числе и к плановому контролю факта выхода кривой на участок ускоренной ползучести.

Примеси, пористость и характер структуры внутри- и межзеренных границ окажут существенное влияние и на другие свойства, например, такие, как гидрирование. Известно, что циркониевые сплавы активно поглощают водород, а деформация образцов сплава циркония, как показано в [11], приводит только к увеличению поглощения водорода. В целом, согласно рис. 1–3, можно прогнозировать, что наиболее предпочтительным местом для выделения гидридов являются места наибольшей пористости – это границы внутри зерна и межзеренные границы.

Изменения внутриструктурных напряжений, связанных с циклическим деформированием, повлияют и на теплофизические свойства материалов через эффекты структурной пористости и структурного трещинообразования. Отмечается [12], что теплопроводность уменьшается пропорционально величине пористости, что может быть выражено в виде: $K=K_0(1-P)$, где K – теплопроводность; K_0 – теплопроводность при нулевой пористости; P – объем пор в твердом образце. Изменение термического сопротивления в системах теплообмена создаст нерасчетные температурные режимы работы твэла и дополнительные термомеханические деформации.

Таким образом, эксплуатационные факторы воздействия вызывают в структуре сплава непрерывно протекающие процессы (рис. 1-4), столь существенные, что их нельзя недооценивать. Прогнозировать изменение свойств при этом аналитически вряд ли возможно. Эксперимент показывает (рис. 4), что служебные свойства сплава лимитируются областью, находящейся между постоянно сближающимися линиями упрочнения и разупрочнения, т. е. процессы, связанные с перераспределением внутренних напряжений, изменяют свойства в сторону упрочнения и повышения сопротивления деформированию. При достаточном сближении линий произойдет снижение хрупкой прочности зерен. Так, в данном случае (рис. 4) признаком структурной усталости при деформировании служит релаксация внутренних напряжений при величине внешней нагрузки 295 МПа. При этом область между кривыми упрочнения и разупрочнения характеризует сопротивление материала хрупкому разрушению; оно превышает σ_{R} (σ_{R} соответствует кривой упрочнения) и $\sigma_{0,2}$ ($\sigma_{0,2}$ соответствует кривой разупрочнения), определяется точкой пересечения этих кривых и составляет по экстраполяционным оценкам для исследованного образца трубы ТК порядка 570 МПа.

Выводы

Форсированное циклическое деформирование с применением рентгенодиагностики при незначительном числе циклов за относительно короткое время позволяет:

- получить зависимость изменения объема элементарной ячейки от внешней нагрузки, аналогичную классической кривой ползучести, позволяющую диагностировать самые ранние стадии развития микроповреждаемости на уровне размеров кристаллических решеток;
- прогнозировать наступление стадии ускоренной ползучести и момента катастрофического

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Безопасность АЭС с канальными реакторами. Реконструкция активной зоны / Л.А. Белянин, В.И. Лебедев, Ю.В. Гарусов и др. – М.: Энергоатомиздат, 1997. – 256 с.
- Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. – М.: МИСИС, 2002. – 360 с.
- Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / под ред. проф. Я.С. Уманского. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. – 863 с.
- Рентгенография в физическом металловедении / под ред. Ю.А. Багаряцкого. – М.: Гос. науч.-техн. изд-во лит. по черной и цветной металлургии, 1961. – 368 с.
- Финкель В.А. Высокотемпературная рентгенография металлов. – М.: Металлургия, 1968. – 204 с.
- Дуглас Д. Металловедение циркония. Пер с англ. / под ред. чл.-корр. АН СССР А.С. Займовского. – М.: Атомиздат, 1975. – 369 с.

увеличения скорости коррозии по изменению параметра элементарной ячейки;

- по области, лимитируемой линиями упрочнения и разупрочнения, диагностировать структурный признак развития усталости по релаксации внутренних напряжений и уменьшению сопротивления хрупкому отрыву;
- по области кривой, ограниченной линиями упрочнения и разупрочнения, устанавливать циклическую вязкость материала как способность многократно воспринимать деформацию без разрушения.
- Одинг И.А., Иванова В.С., Бурдукский В.В., Геминов В.Н. Теория ползучести и длительной прочности металлов / под ред. чл.-корр. АН СССР И.А. Одинга. – М.: Гос. науч.-техн. изд-во лит. по черной и цветной металлургии, 1959. – 488 с.
- 8. Гуляев А.П. Металловедение. М.: Металлургия, 1986. 544 с.
- Бескоровайный Н.М., Беломытцев Ю.С., Абрамович М.Д. и др. Конструкционные материалы ядерных реакторов. В 2-х ч. Ч. 2: Структура, свойства, назначение / под общей ред. Н.М. Бескоровайного. – М.: Атомиздат, 1977. – 256 с.
- Парфенов Б.Г., Герасимов В.В., Венедиктова Г.И. Коррозия циркония и его сплавов. – М.: Атомиздат, 1967. – 258 с.
- Никитенков Н.Н., Тюрин Ю.И., Чернов И.П. и др. Исследования накопления водорода в циркониевом сплаве методом термостимулированного газовыделения // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 4. – С. 52–55.
- Огнеупоры для космоса / Пер. с англ. Я.А. Орловского. М.: Металлургия, 1967. – 268 с.

Поступила 05.07.2010 г.