

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041888**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.12.13

(21) Номер заявки
202193258

(22) Дата подачи заявки
2020.07.03

(51) Int. Cl. **C22C 16/00** (2006.01)
G21C 3/07 (2006.01)
G21C 21/00 (2006.01)
C22C 1/04 (2006.01)

(54) ТРУБЧАТЫЙ ЭЛЕМЕНТ ЯДЕРНОГО РЕАКТОРА С ВОДОЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ И СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТАКОГО ЭЛЕМЕНТА

(31) FR1907524

(32) 2019.07.05

(33) FR

(43) 2022.05.31

(86) PCT/EP2020/068839

(87) WO 2021/004943 2021.01.14

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ФРАМАТОМ (FR)

(72) Изобретатель:
Барбери Пьер, Легран Филипп (FR)

(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(56) WO-A1-2006027436
WO-A1-9705628
US-B1-6261516
JP-A-H10260280
WO-A1-0124193

(57) Трубчатый элемент ядерного реактора с водой под давлением, имеющий следующий состав, мас. %: $0,8\% \leq Nb \leq 2,8\%$; следы $\leq Sn \leq 0,65$; $0,015\% \leq Fe \leq 0,40\%$, предпочтительно $0,020\% \leq Fe \leq 0,35\%$; следы $\leq C \leq 100$ ч./млн; 600 ч./млн $\leq O \leq 2300$ ч./млн, предпочтительно 900 ч./млн $\leq O \leq 1800$ ч./млн; 5 ч./млн $\leq S \leq 100$ ч./млн, предпочтительно 8 ч./млн $\leq S \leq 35$ ч./млн; следы $\leq Cr + V + Mn + Cu \leq 0,35\%$; следы $\leq Hf \leq 100$ ч./млн; $F \leq 1$ ч./млн; остальное - цирконий и образующиеся при выплавке примеси, наружная поверхность которого имеет шероховатость Ra менее или равную $0,5$ мкм, полученную окончательной механической полировкой, отличается тем, что его наружная поверхность имеет шероховатость $Rsk \leq 1$ по абсолютной величине, и шероховатость $Rku \leq 10$. Раскрыт способ изготовления такого элемента.

B1

041888

041888

B1

Изобретение относится к области производства элементов из циркониевого сплава для ядерных реакторов с водой под давлением, в частности конструкционных труб и труб-оболочек стержней топливной сборки.

Для изготовления элементов для ядерных реакторов с водой под давлением потребителям были предложены различные, тройные или четверные сплавы циркония (т.е. содержащие соответственно два или три основных легирующих элемента помимо циркония), состав которых допускает применение определенного способа термомеханической обработки и/или специальной окончательной обработки для придания изделию повышенных свойств защиты от коррозии. Эти сплавы находят применение, в частности, в производстве конструкционных элементов (решетки, направляющие трубы и при необходимости трубы инструментальной оснастки) и труб-оболочек для топливных таблеток, называемых также оболочками для топливных сборок. Такие сплавы должны противостоять разным видам коррозии, которые могут возникнуть при нормальной работе реактора, а также обладать хорошей стойкостью к коррозии в аварийных условиях, в частности в случае утечки охлаждающей жидкости (аварии вследствие утечки первичного теплоносителя, APRP или "Loss of Coolant Accident", LOCA), т.е. при очень высокой температуре (более 900°C) и в атмосфере водяного пара.

Как известно, повышенная шероховатость поверхности трубы для топливной сборки снижает стойкость к коррозии в реакторе.

В документе WO-A-2006/027436 показано, что, например, окончательная механическая полировка наружной поверхности трубы-оболочки, придающая ей шероховатость Ra менее или равную 0,5 мкм, в сочетании с определенным составом циркониевого сплава, содержащего, кроме циркония и обусловленных выплавкой примесей, 0,8-2,8% Nb, 0,015-0,40% Fe, 600-2300 ч./млн O, 5-100 ч./млн S и, при необходимости, небольшое количество Sn, Cr или V, и при определенном способе изготовления трубы позволила улучшить коррозионную стойкость трубы при высокой температуре, в частности при температурах, возникающих при аварии вследствие утечки первичного теплоносителя (LOCA). Также была подтверждена необходимость максимально возможного ограничения содержания Hf и F в сплаве, при этом окончательная механическая полировка позволяет удалить с поверхности любые возможные следы F, которые могут быть результатом, например, травления во фторсодержащей ванне при полном обеспечении требуемой шероховатости Ra.

Состояние трубы из циркониевого сплава во время аварии вследствие LOCA оценивали, например, посредством испытания на окисление в атмосфере водяного пара образца этой трубы при температуре 1000°C. Такое испытание описано, например, в статье "AREVA NP M5® Cladding Benefits for Proposed U.S. NRC RIA and LOCA Requirements", вышедшей в сентябре 2016 г. во время LWR "Fuels with Enhanced Safety and Performance Meeting" (TopFuels 2016).

Кинетика коррозии, измеренная путем определения увеличения массы образца в результате окисления, первоначально носит параболический характер. Ухудшение кинетики коррозии (называемое специалистами обычно "резко возрастающая коррозия" или breakaway) проявляется через определенное время испытания в виде ускорения коррозии и/или в виде значительного поглощения водорода, называемого "водородным растрескиванием" (обычно поглощение водорода составляет свыше 200 ч./млн).

Водородное растрескивание элемента из циркониевого сплава ухудшает его механические свойства и может вызвать его деформацию и даже полное или частичное разрушение, например, вследствие растрескивания и последующего местного разрыва трубы-оболочки топливного стержня.

Трубы, соответствующие рекомендациям документа WO-A-2006/027436, обладают хорошей коррозионной стойкостью в аварийных условиях, при этом breakaway происходит примерно через 5000 с по сравнению с breakaway через 1800 с для наиболее часто используемых сплавов.

Однако если можно было бы обеспечить еще более значительную задержку breakaway, то это было бы существенным преимуществом для безопасности ядерного реактора в случае аварии.

Целью изобретения является создание надежного способа изготовления труб для топливной сборки для реактора с водой под давлением, обеспечивающего улучшенные свойства сопротивления коррозии и водородному растрескиванию по сравнению с известными сплавами, например сплавами типа M5, в частности, при воздействии очень высоких температур в аварийных условиях, таких как условия при аварии вследствие LOCA.

Поэтому предметом изобретения является трубчатый элемент ядерного реактора с водой под давлением, композиция которого состоит из, мас. %:

$0,8\% \leq \text{Nb} \leq 2,8\%$,

следы $\leq \text{Sn} \leq 0,65\%$,

$0,015\% \leq \text{Fe} \leq 0,40\%$, предпочтительно $0,020\% \leq \text{Fe} \leq 0,35\%$,

следы $\leq \text{C} \leq 100$ ч./млн,

600 ч./млн $\leq \text{O} \leq 2300$ ч./млн, предпочтительно 900 ч./млн $\leq \text{O} \leq 1800$ ч./млн,

5 ч./млн $\leq \text{S} \leq 100$ ч./млн, предпочтительно 8 ч./млн $\leq \text{S} \leq 35$ ч./млн,

следы $\leq \text{Cr} + \text{V} + \text{Mn} + \text{Cu} \leq 0,35\%$,

следы $\leq \text{Hf} \leq 100$ ч./млн

$F \leq 1$ ч./млн,
 остальное - цирконий и примеси, образовавшиеся при выплавке,
 и наружная поверхность которого имеет шероховатость Ra менее или равную 0,5 мкм, полученную окончательной механической полировкой,

отличающийся тем, что его наружная поверхность имеет шероховатость $Rsk \leq 1$ по абсолютной величине, и шероховатость $Rku \leq 10$.

Наружная поверхность элемента может иметь шероховатость Ra , которая меньше или равна 0,3 мкм и получена окончательной механической полировкой.

Наружная поверхность элемента может иметь шероховатость $Rsk \leq 0,75$ по абсолютной величине, и шероховатость $Rku \leq 9$.

Также предметом изобретения является способ изготовления трубы-оболочки для ядерного реактора, отличающийся тем, что

получают слиток из циркониевого сплава, имеющего следующий состав, мас. %:

$0,8\% \leq Nb \leq 2,8\%$,

следы $\leq Sn \leq 0,65\%$,

$0,015\% \leq Fe \leq 0,40\%$, предпочтительно $0,020\% \leq Fe \leq 0,35\%$,

следы $\leq C \leq 100$ ч./млн,

600 ч./млн $\leq O \leq 2300$ ч./млн, предпочтительно 900 ч./млн ≤ 1800 ч./млн,

5 ч./млн $S \leq 100$ ч./млн, предпочтительно 8 ч./млн $\leq S \leq 35$ ч./млн,

следы $\leq Cr + V + Mo + Cu \leq 0,35\%$,

следы $\leq Hf \leq 100$ ч./млн,

$F \leq 1$ ч./млн,

остальное - цирконий и образующиеся при выплавке примеси,

слиток подвергают ковке с последующей необязательной закалкой, затем прессованию и термомеханическим видам обработки, включающим холодную прокатку с промежуточным отжигом, при этом промежуточный отжиг проводят при температуре ниже температуры $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ превращения в сплаве, завершающий отжиг для снятия напряжений, полурекристаллизацию или рекристаллизацию с последующим получением трубы;

необязательно проводят химическое травление и/или электролитическую полировку и/или начальную механическую полировку наружной поверхности трубы;

проводят окончательную механическую полировку наружной поверхности для получения шероховатости Ra менее или равной 0,5 мкм, шероховатости $Rsk \leq 1$ по абсолютной величине, и шероховатости $Rku \leq 10$.

Промежуточный отжиг может проводиться при температуре ниже или равной 600°C.

Окончательная механическая полировка может производиться посредством отделочного круга.

Упомянутая окончательная механическая полировка может производиться шлифовкой с применением шлифовальной пасты.

Эта окончательная механическая полировка может проводиться способом, выбираемым из хонингования, стружки шлифовальной пасты и шлифования войлоком или полировочным сукном, пропитанным шлифовальной пастой.

Окончательная механическая полировка может выполняться путем обкатывания роликами.

Как было установлено изобретение относится к изготовлению трубчатого элемента для ядерного реактора с водой под давлением, в частности конструкционной трубы, т.е. направляющей трубы или трубы инструментальной оснастки из трубы, выполненной из сплава Zr-Nb с содержанием 0,8-2,8% Nb, также небольшого количества Fe и S, даже Sn, Cr, V, Mo и/или Cu, при этом содержание O может быть относительно высоким, и изготовленной способом, описанным в WO-A-2006/027436, с возможным исключением закалки послековки, что не является строго обязательным для сплавов цирконий-ниобий. После проведения соответствующих видов термообработки для придания сплаву необходимых механических свойств и предпочтительно после химического травления (осуществляемого, как правило, перед последней термообработкой) проводят полировку наружной поверхности трубы способом, позволяющим получить в конце механической полировки, так называемой окончательной механической полировки, специальную отделку поверхности, характеризующуюся не только параметром Ra , но также и параметрами Rsk и Rku . Эти требования служат для обеспечения того, чтобы наружная поверхность трубы имела такую морфологию, которая сделает ее максимально нечувствительной к коррозии и/или водородному растрескиванию в аварийных ситуациях, в частности в случае LOCA.

Другие операции полировки, которые не обязательно являются механическими, могут предшествовать окончательной механической полировке, обеспечивающей тип шероховатости согласно изобретению и являющейся, следовательно, основным этапом способа согласно изобретению. Далее термин "начальная полировка" будет относиться к этапу полирования, который является промежуточным этапом на пути к получению требуемой шероховатости, а "окончательная полировка" будет относиться к последнему этапу полирования, в результате которого достигается требуемая шероховатость.

Разумеется, в том случае, когда проводится только операция по механической полировке поверхности изделия в ходе обработки согласно изобретению, эта операция и является окончательной механической полировкой, о которой говорится. Этот этап окончательной механической полировки может сопровождаться другими производственными этапами, в частности контролем, обезжириванием и т.д., однако ни один из последующих этапов не должен вызывать загрязнение поверхности, в частности, галогенами, или ухудшение шероховатости.

По своему составу сплав фирмы Framatome, известный под торговой маркой "M5" или "M5_{Framatome}" входит в объем изобретения.

Изобретение будет более понятным при дальнейшем ознакомлении с описанием, приведенным со ссылкой на приложенные чертежи, на которых изображено:

фиг. 1 - увеличение массы контрольных образцов сплава Zr-Nb (тип M5_{Framatome}) соответствующего требованиям к составу и к Ra документа WO-A-2006/027436 в зависимости от квадратного корня времени выдержки при температуре 1000°C в атмосфере водяного пара;

фиг. 2 - изменение содержания водорода в тех же контрольных образцах в зависимости от квадратного корня времени выдержки при температуре 1000°C в атмосфере водяного пара;

фиг. 3 - увеличение массы и содержания водорода в тех же контрольных образцах и в образцах согласно изобретению в зависимости от квадратного корня времени выдержки при температуре 1000°C в атмосфере водяного пара.

Поведение трубы во время теста LOCA, как описано выше, зависит от шероховатости наружной поверхности, которая чаще всего описывается исключительно на основе параметра Ra, определенного стандартом NF EN ISO 4287. Это соответствует заданной длине оценки ("базовая длина") к среднему арифметическому отклонению профиля шероховатости поверхности, включающей выступы и впадины различной высоты относительно средней линии профиля шероховатости. Ra представляет собой оценку среднего значения абсолютных значений высот. Ra рассчитывается по следующей формуле:

$$Ra = \frac{1}{l_r} \int_0^{l_r} |Z(x)| dx$$

где l_r - базовая длина профиля шероховатости;

$Z(x)$ - ордината (или высота) профиля шероховатости для абсциссы x на средней линии профиля шероховатости.

Необходимо отметить, что начало высоты - это средняя величина профиля шероховатости и что, следовательно, интеграл $Z(x)$, взятый от нуля до l_r , равен нулю.

Однако на самом деле опыт изобретателей показал, что параметр Ra недостаточен для тонкой настройки поведения сплава в условиях, которые могут привести к значительному окислению и/или водородному растрескиванию трубы, а, в частности, для объяснения очень хорошего поведения, наблюдаемого при обработке наружной поверхности трубы в соответствии с изобретением.

Авторы изобретения установили, что для решения поставленной задачи особое значение также имеют два параметра, предусмотренные в стандарте NF ISO 4287. Имеются в виду параметр Rsk , называемый "асимметрией" (skewness) и параметр Rku , называемый "эксцесс" (kurtosis).

Параметр Rsk определяет асимметрию оцениваемого профиля шероховатости. Он выражает асимметрию распределения высот по отношению к средней линии профиля шероховатости, определяемой по базовой длине l_r . Это информирует о морфологии состояния поверхности. Нулевое значение показателя Rsk соответствует нормальному (гауссову) распределению высот вокруг средней линии. Положительное значение Rsk соответствует профилю "впадины" с распределением высот, смещенным в сторону более высоких значений; т.е. плоская поверхность с преобладанием выступами. Отрицательное значение Rsk соответствует "полному" профилю, с распределением высот от более низких к более высоким значениям, т.е. в случае плоской поверхности с преобладанием впадин. Rsk рассчитывается по формуле

$$Rsk = \frac{1}{Rq^3} \left[\frac{1}{l_r} \int_0^{l_r} Z^3(x) dx \right]$$

где Rq означает среднее квадратичное отклонение профиля, оцененное по базовой длине l_r согласно

$$Rq = \sqrt{\frac{1}{l_r} \int_0^{l_r} Z^2(x) dx}$$

где Rq соответствует среднему квадратичному высот на базовой длине l_r .

Параметр Rku характеризует эксцесс оцениваемого профиля шероховатости, т.е. ширину распределения высот по отношению к средней линии профиля шероховатости, определяемой по базовой длине l_r . Он информирует о морфологии состояния поверхности. Величина параметра Rsk , равная 3, соответствует нормальному (гауссову) распределению высоты. Величина параметра Rku свыше 3, соответствует "сжатому" профилю по отношению к нормальному распределению, т.е. преимущественно имеющему высоты с малым значением по абсолютной величине, по отношению к средней линии профиля шероховатости. Величина Rku , составляющая менее 3, соответствует "растянутому" профилю по отношению к нормальному распределению, т.е. при большем соотношении высот, удаленных от средней линии, например при наличии высот, равномерно распределенных по всей поверхности. Rku рассчитывается по формуле

$$Rku = \frac{1}{Rq^4} \left[\frac{1}{lr} \int_0^{lr} Z^4(x) dx \right]$$

Параметры Rsk и Rku используются в трибологии для оценки контактных, износостойких и смазывающих свойств измеряемой поверхности, но не используются для оценки коррозионной стойкости поверхности.

Авторы изобретения установили, что, при прочих равных условиях, в том случае, когда параметры Rsk (асимметрия) и Rsk (эксцесс) наружной поверхности трубы соответствуют определенным критериям, то кинетика окисления в аварийных условиях, в частности при аварии вследствие утечки первичного теплоносителя (LOCA), сохраняется параболической на протяжении проведения испытания. В противном случае окисление в ходе испытания ускорялось.

Макроскопические напряжения поверхности, вызванные только окислением, не позволяют объяснить различие в состоянии образцов трубы, т.е. замедление или отсутствие разрыва в процессе испытания. Выдвинутая авторами изобретения гипотеза, объясняющая данное различие в состоянии, заключается в том, что эти ограничения могут также локально воздействовать на окисление на уровне неровностей поверхности. Поверхность с множественными выраженными выступами может представлять повышенный риск растрескивания оксида перпендикулярно границе раздела оксид-металл, а также ускорять локальное окисление на уровне выступов.

Целевая поверхность является полированной поверхностью ($Ra \leq 0,5$ мкм, предпочтительно $\leq 0,3$ мкм), имеющей по существу симметричное распределение шероховатости, т.е. асимметрия Rsk близка к нулю по абсолютной величине, $|Rsk| \leq 1$, предпочтительно $|Rsk| \leq 0,75$, при этом выступы и впадины не слишком выражены, что передается Rku, который меньше или равен 10, предпочтительно меньше или равен 9.

Отмеченное улучшение состояния является воспроизводимым и достигается путем тщательной механической доводки поверхности, позволяющей получать требуемую шероховатость наружной поверхности трубы.

Поскольку средства для обеспечения такой доводки являются разнообразными, то здесь не представляется возможным дать их исчерпывающее описание.

Возможный способ достижения такой доводки состоит в последовательной полировке трубы с помощью кругов с карбидом кремния (SiC) с увеличиваемся размером зерна (например, до 240 меш или более согласно стандарту ISO 8486-2), причем эти операции представляют собой начальную механическую полировку и окончательную полировку с применением отделочного круга, например отделочного прокатного круга, радиальной щетки, полировального диска с очень мелким зерном, например отделочного круга марки Scotch Brite™. Такой способ отделки позволяет получать трубы с замедленным отрывом, т.е. происходящим через более чем 10000 с, для сплава, состав и способ подготовки которого до окончательной полировки, по существу, соответствуют изложенному в WO-A-2006/027436.

Начальная полировка также может включать в себя не механическую полировку (например, химическую или электролитическую), применяемую отдельно или в комбинации с механической полировкой. За этим начальным этапом полировки следует окончательная операция механической полировки.

Если окажется, что один этап механической полировки позволяет получить требуемую шероховатость рассматриваемого изделия, то можно выполнить только один этап механической полировки, который будет называться этапом "окончательной механической полировки", поскольку он не представляет собой последнюю операцию полировки, проводимую на поверхности изделия.

Этапы механической полировки и используемые при этом средства, в частности средства для окончательной механической полировки, могут быть определены поставщиком оборудования на основе спецификации, обычно содержит требуемую окончательную шероховатость и способ ее контроля. Также уточняются полировочные материалы, подлежащие исключению, поскольку они могут оказаться потенциально вредными или трудными для удаления, в частности материалы, предусмотренные в применяемых документах, таких, как RCC-C (Правила проектирования и изготовления топливных сборок для атомных электростанций с реактором с водой под давлением (Design and Construction Rules for Fuel Assemblies of PWR Nuclear Power Plants)), изданных Французской ассоциацией по разработке Правил проектирования, изготовления и контроля за применением материалов для реакторов атомных электростанций).

Точные параметры процессов начальной и возможно окончательной механических полировок, позволяющие добиться требуемого типа шероховатости, могут быть определены специалистом экспериментально посредством серии обычных испытаний. Для этого необходимо сопоставить применяемые средства полировки и параметры их применения с составом трубы и видами проведенной термомеханической обработки, и, при необходимости, с химическим травлением и/или электролитической полировкой, которая или которые могли предшествовать этапу или этапам механической полировки. В частности, при прочих равных условиях на эти характеристики влияют твердость и состояние наружной поверхности трубы перед этапом или этапами механической полировки и могут сказаться на результатах окончательной механической полировки.

Таким образом, этот способ обработки поверхности трубы для получения трубы-оболочки для топ-

лива согласно изобретению применяется к трубе из циркониевого сплава, который может содержать примеси, образующиеся в результате производства, состав и способ изготовления приводятся ниже и обусловлены причинами, изложенными в документе WO-A-2006/027436.

Содержание Nb в сплаве составляет 0,8-2,8%.

Содержание Sn составляет от следов (другими словами, от нуля или чуть больше нуля, как результат выплавки сплава без преднамеренной добавки указанного элемента) до 0,65%. Обычный предел обнаружения этого элемента составляет около 30 ч./млн, однако следует иметь в виду, что содержание Sn может снижаться до значений, соответствующих просто следам, как это было описано выше (таким образом, включая значение, которое будет строго равно нулю).

Содержание Fe составляет по меньшей мере 0,015%, предпочтительно по меньшей мере 0,02%, но не более 0,40%, предпочтительно не более 0,35%.

Необязательно могут присутствовать Cr, V, Cu или Mo для дополнения или замены части железа при условии, что их суммарное содержание не превысит 0,35%.

Содержание C в сплаве не должно превышать 100 ч./млн.

Содержание O в сплаве составляет от 600 до 2300 ч./млн, предпочтительно от 900 до 1800 ч./млн.

Содержание S в сплаве должно поддерживаться на уровне 5-100 ч./млн, предпочтительно 8-35 ч./млн.

Присутствие Hf в сплаве следует исключить. Его содержание должно быть очень низким, таким, чтобы в окончательном сплаве Hf содержался в количестве не более 100 ч./млн, предпочтительно не более 75 ч./млн. Особое внимание следует уделить отделению гафния во время приготовления губки циркония, из которой производится сплав.

Присутствие F в сплаве должно быть ограничено величиной не более 1 ч./млн.

Другим очень важным требованием является обеспечение отсутствия фторидов на поверхности сплава.

Как отмечено в документе WO-A-2006/027436, для получения конструкционной или облицовочной трубы с улучшенной устойчивостью к коррозии и водородному растрескиванию в случае LOCA совершенно необходимо использовать подготовку поверхности, которая приводит к радикальному удалению фторидов. С этой точки зрения механическая полировка, следующая за химическим травлением, является наиболее подходящим методом подготовки поверхности трубы перед использованием.

Кроме того, существует риск того, что очень точные требования к характеристикам шероховатости наружной поверхности конечного трубчатого изделия, не ограниченные только максимальным значением Ra, не будут получены посредством химической полировки. Таким образом, необходимо провести хотя бы окончательный этап подготовки поверхности трубы в виде полировки механическим способом, т.е. описанным выше способом, примеры которого будут приведены ниже.

Изготовление труб из слитка после разливки сплава проводится способом, предусматривающим ковку с последующей необязательной закалкой, прессование и холодную прокатку с промежуточным отжигом, при этом отжиг проводят при температуре ниже температуры $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ превращения в сплаве, т.е., как правило, по меньшей мере при 600°C. Такие виды термообработки характеризуются относительно низкой температурой, позволяющей получать хорошую коррозионную стойкость в условиях нормальной эксплуатации, и включают в себя окончательный отжиг для снятия напряжений, полурекристаллизацию или рекристаллизацию в зависимости от микроструктуры, необходимой для конечного изделия. Эта микроструктура может быть разной для разных категорий труб и их разного назначения согласно изобретению. Так, например, рекристаллизация показана в том случае, когда требуется получить для трубы хорошую устойчивость к напряжению.

В целом для промышленной практики можно рекомендовать применение 3, 4 или 5 проходов холодной прокатки, разделенных промежуточными отжигами, каждый из которых протекает при температуре 500-580°C, например в течение от 1 ч при 500°C до 12 или 24 ч при 580°C.

Другим необходимым условием для решения задачи является создание на наружной поверхности трубы очень слабой шероховатости Ra, составляющей менее или равной 0,5 мкм, предпочтительно менее 0,3 мкм.

Получение такой малой шероховатости Ra уже рекомендовано в WO-A-2006/027436/027436. Однако согласно настоящему изобретению, необходимы два других условия для еще большей оптимизации свойств соответствующего сплава во время LOCA:

Rsk менее или равен 1 по абсолютной величине (следовательно, он составляет от -1 до +1); предпочтительно менее или равен 0,75 по абсолютной величине (следовательно составляет от -0,75 до +0,75);

Rku менее или равен 10, предпочтительно менее 9.

Изобретением предусмотрено значительное удлинение периода, в течение которого не происходит резкое возрастание коррозии (breakaway) труб из сплава Zr-Nb, в т.ч. из сплава M5_{Framatome}.

С этой целью испытывали образцы труб-оболочек (диаметром 9,5 мм при толщине стенки 0,57 мм) разных составов и конфигурации неровностей на их наружной поверхности, полученных, в частности, окончательной полировкой разных типов, подробно описанных ниже.

Цирконий, использованный при изготовлении труб, был получен традиционными способами в виде

губки или электролитических кристаллов, обедненных по Hf (менее 100 ч./млн в сплаве). После плавки, достаточной для удаления любого остаточного фтора ($F < 1$ ч./млн в готовой трубе) использовали традиционный способ обработки слитка для получения труб-оболочек, направляющих труб или труб для инструментальной оснастки в ядерном реакторе с водой под давлением: ковку, необязательно закалку, пресование, пиллигримовую прокатку в 3-5 проходов с промежуточными отжигами при температуре ниже температуры $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ превращения. За исключением закалки, не проводившейся систематически, данный способ идентичен способу, описанному в WO-A-2006/927436, в частности, в отношении того, что касается необязательных стадий травления и внутренней полировки.

В табл. 1 приведены составы восьми образцов труб из сплава M5_{Framatome}, варианты их изготовления и увеличение их массы и содержания водорода в них, в дополнение к фиг. 1, 2 и/или 3. Все трубы находятся в рекристаллизованном состоянии и были подвергнуты травлению перед первой термообработкой.

На фиг. 1 и 2 показано, состояние образцов трубок из сплава M5_{Framatome}, соответствующих требованиям WO-A-2006/027436, имеющих следующий состав, в среде водяного пара при 1000°C (испытание на окисление, как описано в TopFuel 2016, цит. выше): Zr, 1,02% Nb, от 200 до 1000 ч./млн Fe, от 1000 до 1500 ч./млн O, от 5 до 35 ч./млн S и менее 1 ч./млн F, шероховатость Ra ниже 0,5, но не соответствующих изобретению в отношении шероховатости Rsk, со значениями в некоторых случаях в диапазонах [-1,65; -1] или [+1; +1,48], и/или шероховатости Rku со значениями в ряде случаев в диапазоне [10; 15,55].

На фиг. 1 приведены показатели увеличения массы (вследствие окисления) в зависимости от квадратного корня времени выдержки в соответствующей среде, и на фиг. 2 показано изменение содержания водорода в зависимости от квадратного корня времени выдержки в соответствующей среде (NB: вследствие того, что в расчет принимается для оси абсцисс квадратный корень времени выдержки, кривые являются существенно более горизонтальными, чем они были бы, если ось абсцисс отображала бы время выдержки).

Контрольные образцы обладают согласно стандартным критериям хорошей стойкостью к коррозии и водородному растрескиванию в аварийных условиях при breakaway, происходящем примерно через 5000 с, что является результатом резкого ускорения процессов окисления (фиг. 1) и водородного растрескивания (фиг. 2), что следует из расположения экспериментальных точек, которые последовательно находятся выше продолжений (пунктирная линия) линий регрессии, отражающих увеличение массы (фиг. 1) и содержания H (фиг. 2) до того, как произойдет breakaway. Обычно, как показано на фиг. 1 и 2, время, в течение которого оболочка топлива подвержена LOCA составляет 1800 с, однако оболочка должна выдерживать и более длительные воздействия.

Для того чтобы не усложнять описание, в табл. 1 представлены только четыре контрольных образца из числа испытанных, это образцы 1, 4, 5 и 7.

Для всех образцов из табл. 1 указаны номинальные составы основных элементов сплава. Все они содержат 1,0% Nb и от 0,02 до 0,07% Fe. Все испытанные трубы содержали менее 100 ч./млн C и Hf и менее 1 ч./млн фтора. Не упомянутые элементы присутствовали самое большее в следовых количествах.

Все трубы образцов 1-8 подвергли прокатке в четыре прохода при промежуточных отжигах в течение 2 ч при 580°C.

В табл. 1 представлены также результаты измерений шероховатости Ra, Rku и Rsk, проведенных с помощью профилометра Mitutoyo SV2000 на трубах-оболочках. Эти показатели шероховатости достигнуты разными средствами отделки. Измерения проводили в соответствии с действующим стандартом. Так, например, для полировочных бороздок, идущих по касательной к трубе-оболочке, измерения проводили по образующей трубы на участке длиной 4 мм с отсечкой 0,8 мм. По каждой трубе выполнены три измерения, среднее значение и среднеквадратичное (стандартное) отклонение этих замеров указаны в табл. 1.

Таблица 1

Состав, вариант изготовления, увеличение массы, содержание водорода и шероховатость труб 1-8

Труба	1	2	3	4	5	6	7	8
Состав	Zr 1,0Nb 0,02Fe	Zr 1,0Nb 0,02Fe	Zr 1,0Nb 0,05Fe	Zr 1,0Nb 0,05Fe	Zr 1,0Nb 0,07Fe	Zr 1,0Nb 0,07Fe	Zr 1,0Nb 0,04Fe	Zr 1,0Nb 0,04Fe
O (вс.%)	0,13	0,13	0,14	0,14	0,15	0,15	0,11	0,11
S (ч.млн)	8	8	13	13	32	32	22	22
Закалка	Нет ^а	Нет ^а	Да ^б	Да ^б	Нет ^а	Нет ^а	Нет ^а	Нет ^а
Начальная полировка	Круг SiC	Круг SiC до 240	Лента SiC до 240	Лента SiC	Песко струйная обработка SiC	Песко струйная обработка SiC до 240	Круг SiC	Круг SiC до 120
Окончательная полировка	Круг SiC 240	Отделочный круг	Отделочный круг	Лента SiC 240	Песко струйная обработка SiC 240	Коллоидальный кремнезём (сукно)	Круг SiC 120	Отделочный круг
Увеличение массы, мг/см ²	15,62	11,12	9,64	11,42	15,76	9,25	22,14	12,52
Содержание Н, ч./млн	635	16	13	282	918	15	954	65
Время выдержки, с	10 000	15 000	10 000	8 600	15 000	10 000	18 000	18 000
Ra, мкм	0,13	0,12	0,14	0,32	0,34	0,14	0,23	0,23
Стандартное отклонение Ra, мкм	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01
Rsk	-1,65	0,72	0,29	-1,21	0,75	-0,35	1,28	-0,53
Стандартное отклонение Rsk	0,06	0,88	0,48	0,79	0,64	0,97	0,89	0,78
Rku	6,32	8,71	8,96	6,08	11,55	6,91	10,32	4,69
Стандартное отклонение Rku	0,31	3,22	2,66	0,33	5,43	2,64	3,34	2,84
Согласно изобретению	Нет	Да	Да	Нет	Нет	Да	Нет	Да

Примечание: а - отсутствует, б - проведена.

Труба 1 является контрольной трубой (ее абсолютное значение Rsk слишком большое), шероховатость которой измерялась после полировки кругами с карбидом кремния при возрастании размера зерна (начальная механическая полировка) до величины 240 (окончательная механическая полировка). Она имеет шероховатость Ra, которая, по существу, равна шероховатости трубы 2 (которая полностью соответствовала изобретению) из той же партии, прошедшей те же этапы полировки с помощью кругов с карбидом кремния с размером зерна, возраставшим до величины 240 (начальная механическая полировка), затем окончательная механическая полировка с применением отделочного круга.

Труба 3 (согласно изобретению), происходившая из другой партии, нежели трубы 1 и 2, и содержавшая несколько большее количество Fe, подверглась тем же этапам полировки, что и труба 2, если не считать, что начальная механическая полировка проводилась с применением лент с возрастающим размером зерен SiC (до размера 240) вместо полировки кругами с карбидом кремния с возрастающим размером зерна. Труба 4 из той же партии прошла те же этапы полировки с применением лент с SiC с возрастающим размером зерна (начальная полировка) до 240, что и лента 3. Она не подверглась окончательной полировке отделочным кругом в отличие от трубы 3 и не соответствует изобретению, так как ее параметр Rsk избыточно повышен.

Труба 5, происходившая из другой партии и содержавшая повышенное количество железа, не проходила этапы окончательной механической полировки посредством круга или ленты, а подверглась пескоструйной обработке с уменьшающимся размером зерна SiC. Она подверглась окончательной пескоструйной обработке при размере зерен SiC 240. Трубу 6 из той же партии в конце дополнительно полировали шлифовкой с применением полировочного сукна, пропитанного абразивной пастой (в данном примере коллоидальным диоксидом кремния). Труба 5 имела слишком большой показатель Rku, труба 6 соответствовала изобретению.

Чтобы подтвердить влияние этапа начальной полировки, начальную полировку труб 7 и 8 из партии со средним содержанием железа осуществляли роликами из карбида кремния с увеличивающейся зернистостью и прекращали при размере зерна 120. Как и ожидалось, время окончательной полировки трубы 8 с помощью отделочного круга потребовалось увеличить для того, чтобы получить шероховатость трубы согласно изобретению, что было возможным. Следовательно, получение шероховатости согласно изобретению полностью не зависит ни от начальной полировки, ни от свойств инструмента, применяемого

при окончательной механической полировке. Специалист опытным путем определит условия окончательной механической полировки (характеристики полировочного инструмента и параметры его применения с учетом времени полировки), которые позволят получить шероховатость согласно изобретению.

Труба 1 имеет слишком большой показатель Rsk, хотя Rku соответствует изобретению, показатель Ra также соответствует изобретению и, по существу, равен этому показателю трубы 2. Труба 7 имеет слишком большие показатели Rsk и Rku, хотя показатель Ra соответствует изобретению и равен тому же показателю трубы 8. Это четко указывает на то, что между тремя представительными величинами шероховатости трубы в значительной степени нет корреляции и что окончательная механическая полировка имеет совершенно особое значение для получения точной конфигурации шероховатости согласно изобретению.

Состояние труб 2, 3, 6 и 8, приведенных в табл. 1, при испытании LOCA показано на фиг. 3. Для упрощения сравнения результаты по образцам на фиг. 1 и 2 приведены также на фиг. 3 (заштрихованы).

Для двух образцов, изготовленных из той же трубы, что и образец 2, испытание было продолжено до 30000 с и 35000 с без какого-либо breakthrough. Соответствующие точки показаны на фиг. 3.

На фиг. 3 показаны также результаты для труб 11-19, приведенных ниже в табл. 2, состав и шероховатость которых описаны. Эти трубы отличаются от труб из табл. 1 большим содержанием легирующих элементов, однако состав соответствует составу, требуемому изобретением. Все испытанные трубы содержали менее 100 ч./млн С и Hf и менее 1 ч./млн фтора. Не упомянутые элементы присутствовали в следовых количествах.

Таблица 2

Состав, вариант изготовления, увеличение массы, содержание водорода и шероховатость труб 11-19

Труба	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Состав	Zr 1,0Nb 0,3Sn 0,1Fe	Zr 2,0Nb 0,2Sn 0,2Fe	Zr 0,8Nb 0,2Sn 0,12Fe	Zr 1,0Nb 0,5Sn 0,1Fe 0,2Cu	Zr 1,8Nb 0,6Sn 0,2Fe 0,1V 0,1Cr	Zr 2,8Nb 0,4Sn 0,01Fe 0,3Mo	Zr 1,5Nb 0,05Fe	Zr 1,0Nb 0,3Sn 0,1Fe	Zr 1,0Nb 0,3Sn 0,1Fe
О, ч./млн	2248	1348	1048	694	1242	843	1129	1829	1099
S, ч./млн	6	26	15	29	19	95	55	24	95
Состояние	рекристаллизованное	полурекристаллизованное	рекристаллизованное	рекристаллизованное	рекристаллизованное	рекристаллизованное	после снятия напряжений	после снятия напряжений	Полурекристаллизованное
Травление	да	да	нет	да	да	да	нет	да	да
Начальная полировка	круг SiC 240	химическая	круг SiC 240	лента SiC 240	лента SiC 240	химическая	круг SiC 240	отсутствует	химическая
Конечная полировка	отделочный круг	отделочный круг	хонингование с применением абразивной пасты	обкатывание роликами	отделочный круг	шлифовальная паста	химическая	отделочный круг	круг SiC 240
Увеличение массы, мг/см ²	10,67	11,35	11,28	9,67	10,06	12,27	13,72	12,03	16,35
Содержание H, ч./млн	16	16	61	18	45	15	383	82	474
Время выдержки, с	10 000	15 000	18 000	10 000	10 000	15 000	10 000	18 000	15 000
Ra, мкм	0,16	0,12	0,12	0,14	0,15	0,12	0,08	0,11	0,38
Rsk	0,24	0,61	0,03	-0,25	0,24	-0,49	-0,02	-0,67	0,89
Rcu	9,02	4,08	3,79	6,78	8,21	4,82	10,88	6,62	12,17
Согласно изобретению	да	да	да	да	да	да	нет	да	нет

Трубы 11, 13 и 17 подвергли традиционному набору начальной механической полировки с применением круга SiC с зерном 240, трубы 14 и 15 подвергли набору начальной механической полировки с применением ленты SiC с зерном до 240, трубы 12, 16 и 19 подвергли начальной химической полировке, труба 18 начальной полировке не подвергалась. Этап окончательной полировки отличался, как показано в табл. 2, применением химической и механической полировок с использованием разных средств: отделочного круга, шлифовки с применением шлифовальной пасты (коллоидальный диоксид кремния, искусственные алмазы, оксиды Ti или Zr), обкатывания роликами. Окончательная механическая полировка трубы 19 соответствовала полировке кругом SiC с размером зерна 240, ее показатель Rku слишком большой для того, чтобы соответствовать изобретению. Окончательная химическая полировка трубы 17, не сопровождавшаяся окончательной механической полировкой, не позволила получить Rku согласно изобретению. Способом шлифовки с применением шлифовальной пасты во время испытания было хонингование с применением шлифовальной пасты, содержащей искусственные алмазы, для трубы 13 и войлока, пропитанного смесью из оксидов металлов (Ti и Zr) для трубы 16. Могут применяться и другие способы шлифовки с использованием шлифовальной пасты, например механическая обработка с применением абразивной пасты, или без ее применения, как это было при обработке трубы 14 (обкатывание роликами). Трубу непосредственно полировали отделочным кругом после последней термообработки. Как и ожидалось, длительность окончательной механической полировки посредством отделочного круга пришлось существенно увеличить для достижения предусмотренных изобретением параметров Ra, Rsk, Rku, что делает способ не совсем подходящим для промышленного применения. Примеры в таблице показывают, что получение шероховатости согласно изобретению не зависит ни от начальной полировки, ни от ее вида (механическая или не механическая), и что окончательная механическая полировка может проводиться с применением разнообразных средств.

На фиг. 3 показано, что трубы, изготовленные в соответствии с изобретением с точки зрения состава и шероховатости поверхности, не разрушаются до времени выдержки в водяном паре при температуре 1000°C, что во всех случаях значительно превышает 5000 с, известные из предшествующего уровня техники для подобных сплавов, см. серые точки и черные точки, расположенные над линией регрессии на фиг. 3, которые соответствуют соответственно контрольным образцам фиг. 1 и 2 и образцы 17 и 19 табл. 2. В частности, увеличение массы (соответствующее ускорению коррозии) и градиенты водородного растрескивания (увеличение содержания водорода свыше 200 ч./млн) существенно замедляются после 10000 с. Между различными способами выполнения этапа окончательной полировки не видно разницы в четких результатах.

Хотя было известно, что стойкость к высокотемпературному окислению зависит от состояния поверхности, в частности от отсутствия загрязнения фтором (загрязнение, возникающее, например, в результате травления во фторсодержащей ванне) и контролируемого значения шероховатости Ra, не было известно, что другие параметры шероховатости, связанные с формой пиков и расположенные ниже пороговых значений, т.е. Rsk и Rku, могут привести к дополнительным задержкам кинетического ускорения окисления и водородного растрескивания трубы при LOCA, при их разумном выборе.

Параметры Rsk и Rku соответствуют анализу измерений шероховатости, проведенных в двухмерной профилометрии, т.е. анализу геометрических отклонений состояния поверхности по отношению к средней линии. При измерении в трехмерной профилометрии могут применяться параметры, эквивалентные параметрам Ssk и Squ, или же анализ может проводиться по одной или нескольким образующим вместо всей поверхности.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Трубчатый элемент ядерного реактора с водой под давлением, имеющий следующий состав, мас. %:

$$0,8\% \leq Nb \leq 2,8\%,$$

$$\text{следы} \leq Sn \leq 0,65\%,$$

$$0,015\% \leq Fe \leq 0,40\%, \text{ предпочтительно } 0,020\% \leq Fe \leq 0,35\%,$$

$$\text{следы} \leq C \leq 100 \text{ ч./млн},$$

$$600 \text{ ч./млн} \leq O \leq 2300 \text{ ч./млн}, \text{ предпочтительно } 900 \text{ ч./млн} \leq O \leq 1800 \text{ ч./млн},$$

$$5 \text{ ч./млн} \leq S \leq 100 \text{ ч./млн}, \text{ предпочтительно } 8 \text{ ч./млн} \leq S \leq 35 \text{ ч./млн},$$

$$\text{следы} \leq Cr + V + Mn + Cu \leq 0,35\%,$$

$$\text{следы} \leq Hf \leq 100 \text{ ч./млн}$$

$$F \leq 1 \text{ ч./млн},$$

остальное - цирконий и образующиеся при выплавке примеси,

наружная поверхность которого имеет шероховатость Ra менее или равную 0,5 мкм, полученную окончательной механической полировкой,

отличающийся тем, что его наружная поверхность имеет шероховатость $Rsk \leq 1$ по абсолютной величине и шероховатость $Rku \leq 10$.

2. Трубчатый элемент ядерного реактора с водой под давлением по п.1, отличающийся тем, что его наружная поверхность имеет шероховатость менее или равную 0,3 мкм, полученную указанной окончательной механической полировкой.

3. Трубчатый элемент ядерного реактора с водой под давлением по п.1 или 2, отличающийся тем, что его наружная поверхность имеет шероховатость $Rsk \leq 0,75$ по абсолютной величине и шероховатость $Rku \leq 9$.

4. Способ изготовления трубы-оболочки топлива для ядерного реактора, отличающийся тем, что изготавливают слиток из циркониевого сплава состава, мас. %:

$$0,8\% \leq Nb \leq 2,8\%,$$

$$\text{следы} \leq Sn \leq 0,65\%,$$

$$0,015\% \leq Fe \leq 0,40\%, \text{ предпочтительно } 0,020\% \leq Fe \leq 0,35\%,$$

$$\text{следы} \leq C \leq 100 \text{ ч./млн},$$

$$600 \text{ ч./млн} \leq O \leq 2300 \text{ ч./млн}, \text{ предпочтительно } 900 \text{ ч./млн} \leq O \leq 1800 \text{ ч./млн},$$

$$5 \text{ ч./млн} \leq S \leq 100 \text{ ч./млн}, \text{ предпочтительно } 8 \text{ ч./млн} \leq S \leq 35 \text{ ч./млн},$$

$$\text{следы} \leq Cr + V + Mo + Cu \leq 0,35\%,$$

$$\text{следы} \leq Hf \leq 100 \text{ ч./млн},$$

$$F \leq 1 \text{ ч./млн},$$

остальное - цирконий и образовавшиеся при выплавке примеси,

подвергают слиток ковке с последующей необязательной закалкой, затем прессованию и термомеханическим видам обработки, включающим холодную прокатку с промежуточным отжигом, при этом промежуточный отжиг проводят при температуре, ниже температуры $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ превращения в сплаве, при завершении отжигом для снятия напряжений, полурекристаллизацией или рекристаллизацией с по-

лучением трубы;

проводят необязательно химическое травление и/или электролитическую полировку и/или начальную механическую полировку наружной поверхности трубы;

проводят окончательную механическую полировку наружной поверхности для придания шероховатости R_a , составляющей менее или равной 0,5 мкм, шероховатости $R_{sk} \leq 1$ по абсолютной величине и шероховатости $R_{ku} \leq 10$.

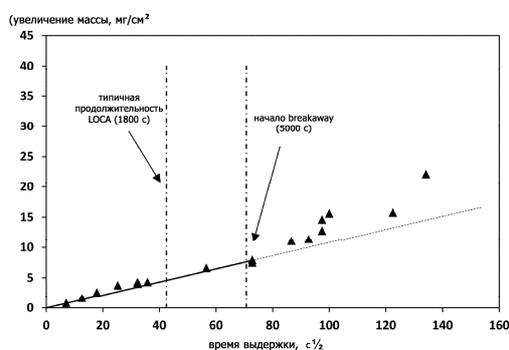
5. Способ по п.4, отличающийся тем, что промежуточный отжиг проводят при температуре ниже или равной 600°C.

6. Способ по п.4 или 5, отличающийся тем, что указанную окончательную механическую полировку проводят с применением отделочного круга.

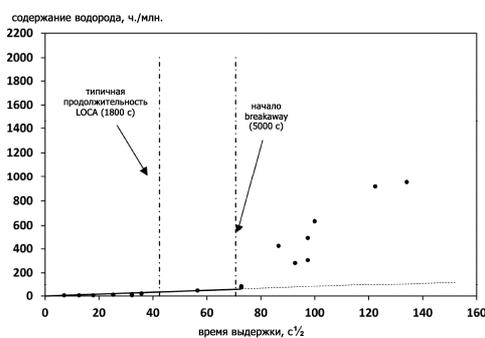
7. Способ по п.4 или 5, отличающийся тем, что указанную окончательную механическую полировку проводят шлифовкой с применением шлифовальной пасты.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что указанную окончательную механическую полировку проводят способом, выбранным из хонингования, экструзии шлифовальной пасты и шлифования войлоком или полировочным сукном, пропитанным шлифовальной пастой.

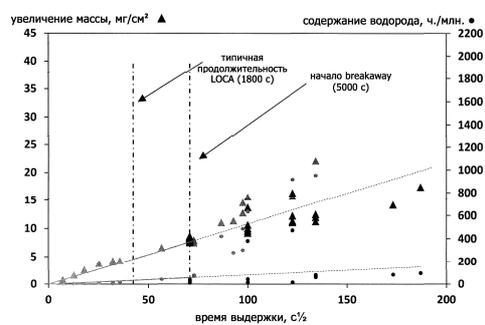
9. Способ по п.4 или 5, отличающийся тем, что указанную окончательную механическую полировку проводят путем обкатывания роликами.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

