

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **043131**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.04.26

(51) Int. Cl. **B21B 37/00** (2006.01)
C22C 16/00 (2006.01)

(21) Номер заявки
202092841

(22) Дата подачи заявки
2019.12.26

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТРУБНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА

(43) 2022.09.30

(86) PCT/RU2019/001023

(87) WO 2021/133194 2021.07.01

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
"ТВЭЛ" (RU)**

**Филатова Надежда Константиновна,
Соловьев Вадим Николаевич,
Ожegov Кирилл Владимирович,
Чинейкин Сергей Владимирович,
Лозицкий Сергей Васильевич,
Зиганшин Александр Гусманович
(RU)**

(72) Изобретатель:
**Новиков Владимир Владимирович,
Кабанов Александр Анатольевич,
Никулина Антонина Васильевна,
Маркелов Владимир Андреевич,
Саблин Михаил Николаевич,**

(74) Представитель:
Снегов К.Г. (RU)

(56) US-A-5560790
US-A1-20160307651

(57) Изобретение относится к изготовлению трубных изделий из циркониевого сплава, которые могут быть использованы в качестве оболочечных в ядерных реакторах с водяным охлаждением. Способ изготовления трубных изделий из циркониевого сплава, содержащего, мас. %: ниобий - 0,9-1,7; железо - 0,10-0,20; кислород - 0,10-0,20; кремний - менее 0,02; углерод - менее 0,02; цирконий - основа сплава, включает выплавку слитка многократным вакуумно-дуговым переплавом, механическую обработку слитка, нагрев, горячую многостадийную ковку с получением поковки, термическую обработку поковки, последующую механическую обработку поковки с получением трубных заготовок и проведением вакуумной термической обработки, нанесение на них защитного покрытия и нагрев до температуры горячего прессования, горячее прессование, удаление защитного покрытия, вакуумную термическую обработку, многократную холодную прокатку с суммарной степенью деформации за проход 58-74% и трубным коэффициентом $Q=1,18-2,01$, с промежуточными вакуумными термическими обработками с получением трубных изделий, а окончательную вакуумную термическую обработку осуществляют на финишном размере с последующими финишными отделочными операциями. Технический результат - улучшение технологичности материала на всех этапах горячей и холодной обработки давлением, применяемых при изготовлении трубных изделий, а также высокая стойкость к коррозии трубных изделий со стабильными характеристиками механических свойств и стойкостью к формоизменению.

043131 B1

043131 B1

Область техники

Изобретение относится к области ядерной техники, в частности к способу изготовления трубных изделий из циркониевого сплава, используемого в качестве оболочечных и канальных труб в ядерных реакторах с водяным охлаждением, в частности для реакторов типа ВВЭР.

Предшествующий уровень техники

Циркониевые сплавы применяются в качестве материалов для конструктивных элементов в энергетических ядерных реакторах из-за своих уникальных свойств: малого сечения поглощения тепловых нейтронов, коррозионной стойкости в высокотемпературной воде и в среде водяного пара, сопротивлению окислению и наводороживанию, небольшому радиационному росту и других физико-механических свойств. Свойства трубных изделий зависят от химического состава и от каждой технологической операции, начиная с выплавки слитка и заканчивая финишными отделочными операциями.

Известен "Способ изготовления трубных изделий из циркониевых сплавов (варианты)" (RU 2123065 C1, опубл. 12.03.1997 г., кл. C22F 1/18), который включает для бинарного циркониевого сплава получение исходной заготовки, получение трубной заготовки, холодную прокатку трубной заготовки с промежуточными и окончательным отжигом.

Недостатки способа заключаются в том, что перед горячим выдавливанием на заготовку не наносится защитное покрытие, что приводит к окислению металла во время процесса изготовления и снижению технологичности производства трубных изделий, не предусмотрены финишные отделочные операции, позволяющие удалять с поверхности трубных изделий остаточные технологические загрязнения и понижающие шероховатость поверхности, что снижает коррозионную стойкость изделий.

Известен "Способ получения изделий из циркониевых сплавов" (RU 2110600 C1, опубл. 10.05.1998 г., кл. C22F 1/18), который включает изготовление из слитка горячим формованием исходной заготовки, затем получение горячим формованием промежуточной заготовки, закаливание и отпуск разрезанных мерных заготовок, горячее формование и отпуск перед холодной прокаткой, проведение холодной прокатки.

Недостатки способа заключаются в том, что перед горячим выдавливанием не наносится защитное покрытие на слиток, что приводит к окислению металла во время процесса выдавливания, что снижает технологичность производства трубных изделий; не предусмотрены финишные отделочные операции, позволяющие удалять с поверхности трубных изделий остаточные технологические загрязнения и понижающие шероховатость поверхности, что снижает коррозионную стойкость изделий.

Наиболее близким к заявляемому способу является "Циркониевый сплав, имеющий повышенную коррозионную стойкость, для оболочек твэлов и способ их производства" (US 2016/0307651 A1, опубл. 20.10.2016, кл. G21C 3/07, B22D 21/00, B22D 7/00, C22C 16/00, C22F 1/18). В способе приведен состав коррозионностойкого циркониевого сплава и способ получения оболочек твэлов из него, включающий выплавку слитка, покрытие слитка защитным стальным кожухом, термообработку слитка с кожухом перед горячей прокаткой, горячую прокатку, снятие защитного стального покрытия, термообработку горячекатаных трубных заготовок, три прохода холодной прокатки, промежуточные термообработки после каждого проката и финишную термообработку.

Основным недостатком способа является малая проработка материала на холодной прокатке с суммарной деформацией за проход до 60%, что приводит к неполному устранению неравномерной горячекатаной структуры. Также недостатками способа являются: применение стального кожуха, содержащего углерод, который при температуре горячей прокатки взаимодействует с циркониевым сплавом с возможным образованием карбидов. Кроме того, одним из основных факторов, определяющих технологичность и характеристики стойкости к формоизменению (стойкость к термической, радиационно-термической ползучести, а также радиационному росту) циркониевых сплавов является степень рекристаллизации материала. Низкие температуры промежуточных отжигов (1-й проход от 570 до 590°C, 2-й проход от 560 до 580°C, 3-й проход от 560 до 580°C) при выбранной деформационной схеме изготовления (30-40% деформации на первой и третьей, 50-60% на второй стадии холодной деформации) недостаточны для релаксации остаточных напряжений и завершения протекания процессов рекристаллизации, что отрицательно сказывается не только на технологичности материала, но и характеристиках его стойкости к формоизменению, в том числе под действием облучения. Использование трех уровней длительного финишного отжига (1-й уровень от 460 до 470°C, 2-й уровень от 510 до 520°C, 3-й уровень от 580 до 590°C) позволяет получить повышенный уровень прочности материала, при этом характеристики стойкости к формоизменению ухудшаются в первую очередь из-за незавершенности процесса рекристаллизации. В технологической схеме не предусмотрены финишные отделочные операции, позволяющие удалять с поверхности трубных изделий остаточные технологические загрязнения и понижающие шероховатость поверхности, что снижает коррозионную стойкость изделий.

Раскрытие изобретения

Задачей настоящего изобретения является разработка способа получения трубных изделий различного диаметра из циркониевого сплава, которые могут быть использованы в качестве оболочечных труб в ядерных реакторах с водяным охлаждением.

Технический результат - улучшение технологичности материала на всех этапах горячей и холодной

обработки давлением, применяемых при изготовлении трубных изделий, а также высокая стойкость к коррозии трубных изделий со стабильными характеристиками механических свойств и стойкость к формоизменению.

Технический результат достигается тем, что способ изготовления трубных изделий из циркониевого сплава, содержащего, мас. %: ниобий - 0,9-1,7; железо - 0,10-0,20; кислород - 0,10-0,20; кремний - менее 0,02; углерод - менее 0,02; цирконий - остальное, включает выплавку слитка многократным вакуумно-дуговым переплавом, механическую обработку слитка, нагрев, горячую многостадийную ковку с получением поковки, термическую обработку поковки, последующую механическую обработку поковки с получением трубных заготовок и проведением вакуумной термической обработки, нанесение на них защитного покрытия и нагрев до температуры горячего прессования, горячее прессование, удаление защитного покрытия, вакуумную термическую обработку, многократную холодную прокатку с суммарной степенью деформации за проход 58-74% и трубным коэффициентом $Q=1,18-2,01$, с промежуточными вакуумными термическими обработками с получением трубных изделий, а окончательную вакуумную термическую обработку осуществляют на финишном размере с последующими финишными отделочными операциями.

Горячую многостадийную ковку слитка проводят при температуре от 980 до 700°C с суммарной степенью деформации до 93% и с промежуточными подогревами при температуре от 850 до 800°C.

Термическую обработку поковки проводят при температуре от 1050 до 1100°C с последующим охлаждением в воде.

Трубные заготовки получают путем сверления и последующей расточки осевого центрального отверстия в поковке, разрезанной на мерные длины.

Вакуумную термическую обработку трубных заготовок перед горячим прессованием проводят при температуре от 570 до 600°C.

Горячее прессование трубной заготовки проводят при температуре от 600 до 620°C и вытяжкой $\mu=8,9$.

Вакуумную термическую обработку трубных заготовок после горячего прессования проводят при температуре от 565 до 595°C.

Промежуточные вакуумные термические обработки трубных изделий между многократными холодными прокатками и окончательную вакуумную термическую обработку трубных изделий осуществляют при температуре от 565 до 595°C.

Вакуумную термическую обработку трубных заготовок и изделий проводят при остаточном давлении в печи $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст.

На финишном размере трубных изделий проводят химическую и механическую обработку их поверхностей.

Выбранное соотношение легирующих компонентов в циркониевом сплаве обеспечивает технологические свойства, коррозионностойкость, стабильные характеристики механических свойств и стойкость к формоизменению трубных изделий.

Преимуществом получения трубных изделий по заявляемому способу является то, что горячая ковка и прессование обеспечивают равномерную проработку литой структуры по длине и сечению слитка, применение медного защитного покрытия обеспечивает защиту от газонасыщения и исключает диффузионное взаимодействие покрытие-заготовка. Холодная прокатка с промежуточными термообработками обеспечивает однородную рекристаллизованную структуру трубных изделий с высокими механическими свойствами, а также требуемую анизотропию свойств в поперечном и продольном направлении. Финишные отделочные операции обеспечивают шероховатость R_a менее 0,8 мкм на наружной и внутренней поверхностях, что повышает стабильность коррозионных свойств. Шероховатость внутренней поверхности позволяет улучшить технологические процессы загрузки топливных таблеток в трубные изделия.

Осуществление изобретения

Способ осуществляют следующим образом.

Пример.

По заявленному техническому решению технология изготовления трубных изделий из циркония включает следующие операции. Выплавка слитка сплава составом, мас. %: ниобий - 1,00-1,03; железо - 0,116-0,119; кислород - 0,120-0,125; кремний - 0,002-0,003; углерод - 0,003-0,005; цирконий - остальное. Исходные легирующие компоненты смешивают с циркониевой магниевой термической губкой, затем формируют расходные электроды, которые переплавляют трехкратным вакуумно-дуговым переплавом. Слиток механически обрабатывают. Нагрев слитка до температуры от 930 до 980°C осуществляется в электропечи сопротивления. Многостадийную ковку слитка после нагрева осуществляют в диапазоне температур от 980 до 700°C с промежуточными подогревами в электропечи сопротивления в интервале температур от 850 до 800°C. При горячей деформационной обработке слитка суммарная деформация $\Sigma \epsilon$ составляла до 93%. Поковку нагревают до температуры от 1050 до 1100°C с последующим охлаждением в воде. Поковку разрезают на мерные длины и механически обрабатывают в размер $\varnothing 109 \times 28,5$ мм и путем сверления и последующей расточки осевого центрального отверстия получают трубные заготовки.

Вакуумную термическую обработку проводят при температуре от 570 до 600°C. Шероховатость поверхности заготовок составляет не более $R_a=2,5$ мкм. Далее на трубные заготовки наносят медное покрытие для защиты от газонасыщения при последующих процессах нагрева и горячего прессования. Нагрев трубных заготовок под горячее прессование осуществляют в индукционной печи. Температура нагрева трубных заготовок перед прессованием находится в диапазоне от 600 до 620°C. Прессование осуществляют с вытяжкой $\mu=8,9$. Далее снимают медное покрытие и проводят вакуумную термическую обработку при температуре от 565 до 595°C. Трубные заготовки прокатывают на станах холодной прокатки труб типа ХПТ, 2ХПТС, КРВ за 4 прохода с суммарной деформацией $\Sigma\epsilon$ за проход от 58 до 74% при этом трубный коэффициент Q находился в диапазоне 1,18-2,01. Промежуточные термические обработки осуществляют в диапазоне температур от 565 до 595°C в вакууме при остаточном давлении в печи не выше $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст.

После окончательной вакуумной термической обработки трубных изделий при температуре от 565 до 595°C проводят пакетное или струйное травление, абразивную обработку внутренней поверхности, шлифование и полировку наружной поверхности.

Промышленная применимость

Трубные изделия из циркониевого сплава, изготовленные по заявленному техническому решению, характеризуются следующими свойствами (таблица).

Свойства труб из сплава системы Zr-Nb, изготовленных по заявленному техническому решению

Свойства труб из сплава системы Zr-Ni, изготовленного по заявленному технологическому решению																	
№ п/п	Хим. состав сплава, масс. %	Количество переплавов / вес слитка конечного переплава, тонн	Размеры труб, мм	Механические свойства												Коррозия 400 °С τ = 72 час	Шероховатость Ra, мкм
				$\sigma_{0,2}^L$, МПа	$\sigma_{0,2}^H$, МПа	δ^L , %	σ_a^H , МПа	$\sigma_{0,2}^H$, МПа	δ^H , %	$\sigma_{0,2}^L$, МПа	$\sigma_{0,2}^H$, МПа	δ^L , %	σ_a^L , МПа	$\sigma_{0,2}^H$, МПа	δ^H , %		
				Т испытаний=20°С						Т испытаний=380°С							
1	ниобий – 1,00-1,03; железо – 0,116-0,119; кислород – 0,120-0,125; кремний – 0,002-0,003; углерод – 0,003-0,005; цирконий – остальное	3 вакуумно-дуговых переплава/ 1,2	Ø9,10×7,73	500-520	440-460	26-31	-	-	-	206-216	176-186	37-42	-	118-127	-	14-15	Нар.п. <0,4 Вн. п. <0,8
			Ø9,10×7,93	500-520	430-440	28-31	520-540	353-392	45-48	196-206	167-186	38-42	216-225	118-127	62-68	15-17	Нар.п. <0,4 Вн. п. <0,8
			Ø9,50×8,33	500-520	440-460	30-33	-	-	-	196-206	176-186	40-44	225	118-127	61-67	15-17	Нар.п. <0,4 Вн. п. <0,8

Таким образом, представленный способ изготовления труб позволяет получать высоко коррозионностойкие трубные изделия со стабильными характеристиками механических свойств и стойкостью к формоизменению.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ изготовления трубных изделий из циркониевого сплава, содержащего, мас. %: ниобий - 0,9-1,7; железо - 0,10-0,20; кислород - 0,10-0,20; кремний - менее 0,02; углерод - менее 0,02; цирконий - остальное, включающий выплавку слитка многократным вакуумно-дуговым переплавом, механическую обработку слитка, нагрев, горячую многостадийную ковку с получением поковки, термическую обработку поковки, последующую механическую обработку поковки с получением трубных заготовок и проведением вакуумной термической обработки, нанесение на них защитного покрытия и нагрев до температуры горячего прессования, горячее прессование, удаление защитного покрытия, вакуумную термическую обработку, многократную холодную прокатку с суммарной степенью деформации за проход 58-74% и трубным коэффициентом $Q=1,18-2,01$, с промежуточными вакуумными термическими обработками с получением трубных изделий, а окончательную вакуумную термическую обработку осуществляют на финишном размере с последующими финишными отделочными операциями.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что горячую многостадийную ковку слитка проводят при температуре от 980 до 700°C с суммарной степенью деформации до 93% и с промежуточными подогревами при температуре от 850 до 800°C.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что термическую обработку поковки проводят при температуре от 1050 до 1100°C с последующим охлаждением в воде.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что трубные заготовки получают путем сверления и последующей расточки осевого центрального отверстия в поковке, разрезанной на мерные длины.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что вакуумную термическую обработку трубных заготовок перед горячим прессованием проводят при температуре от 570 до 600°C.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что горячее прессование трубной заготовки проводят при температуре от 600 до 620°C и вытяжкой $\mu=8,9$.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что вакуумную термическую обработку трубных заготовок после горячего прессования проводят при температуре от 565 до 595°C.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что промежуточные вакуумные термические обработки трубных изделий между многократными холодными прокатками и окончательную вакуумную термическую

обработку трубных изделий осуществляют при температуре от 565 до 595°C.

9. Способ по любому из пп.5, 7, 8, отличающийся тем, что вакуумную термическую обработку трубных заготовок и изделий проводят при остаточном давлении в печи $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что на финишном размере трубных изделий проводят химическую и механическую обработку их поверхностей.

