

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **043590**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.06.02

(21) Номер заявки
202092535

(22) Дата подачи заявки
2019.12.26

(51) Int. Cl. **B21B 37/00** (2006.01)
C22C 16/00 (2006.01)
C21D 8/10 (2006.01)

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТРУБНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА

(43) **2022.09.13**

(86) **PCT/RU2019/001025**

(87) **WO 2021/133196 2021.07.01**

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

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

**Соловьев Вадим Николаевич,
Ожмегов Кирилл Владимирович,
Чинейкин Сергей Владимирович,
Лоцицкий Сергей Васильевич,
Зиганшин Александр Гусманович
(RU)**

(74) Представитель:
Снегов К.Г. (RU)

(56) **US-A-5560790
US-A1-20160307651
SUCHKOV A.E. Ekonomiiia metalla v
mashinostroenii pri obrabotke davleniem. Nauka i
tekhnika, 1971, p.103**

(57) Изобретение относится к изготовлению трубных изделий из циркониевого сплава, которые могут быть использованы в качестве оболочечных труб в ядерных реакторах с водяным охлаждением. Способ изготовления трубных изделий из циркониевого сплава, содержащий мас. %: ниобий - 0,9-1,7; железо - 0,04-0,10; кислород - 0,03-0,10; кремний - менее 0,02, углерод - менее 0,02, цирконий - основа сплава, включает выплавку слитка многократным вакуумно-дуговым переплавом, механическую обработку слитка, нагрев, горячее деформирование слитка, последующую механическую обработку с получением трубных заготовок, термическую обработку трубных заготовок, нанесение на них защитного покрытия и нагрев до температуры горячего прессования, горячее прессование, удаление защитного покрытия, многостадийную холодную радиальную ковку, вакуумную термическую обработку, многократную холодную прокатку с суммарной степенью деформации за проход 50-80% и трубным коэффициентом $Q=1,0-2,7$, причем после каждой операции холодной прокатки проводят промежуточную вакуумную термическую обработку, а окончательную вакуумную термическую обработку полученных трубных изделий 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 высокую стойкость к коррозии трубных изделий со стабильными характеристиками механических свойств и стойкостью к формоизменению.

043590
B1

043590
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 2016/0307651A1 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 в способе изготовления трубных изделий из циркониевого сплава, содержащего мас. %: ниобий - 0,9-1,7; железо - 0,04-0,10; кислород - 0,03-0,10; кремний - менее 0,02, углерод - менее 0,02, цирконий - остальное, включающем выплавку слитка многократным вакуумно-дуговым переплавом, механическую обработку слитка, нагрев, горячее деформирование слитка, последующую механическую обработку с получением трубных заготовок, термическую обработку трубных заготовок, нанесение на них защитного покрытия и нагрев до температуры горячего прессования, горячее прессование, удаление защитного покрытия, многостадийную холодную радиальную ковку, вакуумную термическую обработку, многократную холодную прокатку с суммарной степенью деформации за проход 50-80% и трубным коэффициентом $Q=1,0-2,7$, причем после каждой операции холодной прокатки проводят промежуточную вакуумную термическую обработку, а окончательную вакуумную термическую обработку полученных трубных изделий осуществляют на финишном размере, с последующими финишными отделочными операциями.

Горячее деформирование проводят многостадийной ковкой или винтовой прокаткой в диапазоне температур от 980 до 700°C с суммарной степенью деформацией 67-83% и с промежуточными подогревами при температуре от 850 до 800°C.

Трубные заготовки получают путем сверления и последующей расточки осевого центрального отверстия в слитке, разрезанным на мерные длины, после горячего деформирования.

Термическую обработку трубных заготовок проводят при температуре от 730 до 780°C.

Горячее прессование трубной заготовки проводят при температуре нагрева от 750 до 650°C и вытяжкой $\mu=8,9-12,9$.

Многостадийную холодную радиальную ковку трубных заготовок проводят с деформацией за проход 33%.

Вакуумную термическую обработку трубных заготовок в промежутках между холодной прокаткой и окончательную вакуумную термическую обработку осуществляют при температуре 565-630°C.

Вакуумную термическую обработку 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 горячее деформирование слитка (ковка или винтовая прокатка) обеспечивает 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 1.

По заявленному техническому решению технология изготовления трубных изделий из циркония включает следующие операции. Выплавка слитка сплава составом: ниобий - 0,97-1,03 мас.%, железо - 0,080-0,010 мас.%, кислород - 0,040-0,045 мас.%, кремний - 0,003-0,004 мас.%, углерод - 0,0044-0,0046 мас.%, цирконий - остальное. Исходные легирующие компоненты смешивают с электролитическим порошком циркония, затем формируют расходные электроды, которые переплавляют двукратным вакуумно-дуговым переплавом. Слиток механически обрабатывают. Нагрев слитка до температуры от 980°C до 930°C осуществляется в электропечи сопротивления. Многостадийную ковку или винтовую прокатку 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 горячем деформировании слитка суммарная деформация $\Sigma \varepsilon$ находится в диапазоне от 67 до 83%. Слиток разрезают на мерные длины в размер $\varnothing 249 \times 43$ мм или $\varnothing 199 \times 36,5$ мм и механически обрабатывают, а трубные заготовки получают путем сверления и последующей расточки осевого центрального отверстия в них. Проведение термической обработки трубных заготовок при температуре от 730 до 780°C. Шероховатость поверхности трубных заготовок составляет не более $R_a=2,5$ мкм. Далее на трубные заготовки наносят медное по-

крытие для защиты от газонасыщения в последующих процессах нагрева и горячего прессования. Нагрев трубных заготовок под горячее прессование осуществляют комбинированным способом, сначала в индукционной печи, а затем в электропечи сопротивления для выравнивания температуры по высоте и сечению трубной заготовки. Температура нагрева трубной заготовки перед прессованием находится в диапазоне от 650 до 750°C. Прессование осуществляют с вытяжкой μ в диапазоне от 11,4 до 12,9. Далее снимают медное покрытие и проводят подготовительные операции к многократной холодной прокатке. Для снижения потерь металла в стружку при механической обработке трубной заготовки проводят многостадийную радиальную ковку на радиально-ковочной машине типа SKK с деформацией ($\epsilon=33\%$ за проход). Далее трубные заготовки направляют на вакуумную термическую обработку ($T=565^\circ\text{C}$). Трубные заготовки прокатывают на станах холодной прокатки типа ХПТ, КРВ за три прохода с суммарной деформацией $\Sigma\epsilon$ за проход от 60 до 80% при этом трубный коэффициент Q находится в диапазоне 1,0-2,7. Промежуточные и финишную термические обработки осуществляют в диапазоне температур от 590 до 630°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 590 до 630°C проводят финишные отделочные операции: пакетное или струйное травление, абразивную обработку внутренней поверхности, шлифование и полировку наружной поверхности.

Трубные изделия из циркониевого сплава, изготовленные по заявленному техническому решению, характеризуются следующими свойствами (таблица, пример № 1).

Пример 2.

По заявленному техническому решению технология изготовления трубных изделий из циркония включает следующие операции. Выплавка слитка сплава составом: ниобий - 0,99-1,08 мас.%, железо - 0,051-0,057 мас.%, кислород - 0,075-0,080 мас.%, кремний - 0,003-0,004 мас.%, углерод - 0,0032-0,0036 мас.%, цирконий остальное. Исходные легирующие компоненты смешивают с циркониевой магнийтермической губкой, затем формируют расходные электроды, которые переплавляют двукратным 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 800 до 850°C. При горячей деформационной обработке слитка суммарная деформация $\Sigma\epsilon$ составляет 67%. Слиток разрезают на мерные длины в размер $\varnothing 249\times 49$ мм и механически обрабатывают, а трубные заготовки получают путем сверления и последующей расточки осевого центрального отверстия в них. Проведение термической обработки трубных заготовок при температуре от 730 до 780°C.

Шероховатость поверхности заготовок составляет не более $R_a=2,5$ мкм. Далее на трубные заготовки наносят медное покрытие для защиты от газонасыщения в последующих процессах нагрева и горячего прессования. Нагрев трубных заготовок под горячее прессование осуществляют в индукционной печи либо комбинированным способом, сначала в индукционной печи, а затем в электропечи сопротивления для выравнивания температуры по высоте и сечению заготовки. Температура нагрева трубных заготовок перед прессованием находится в диапазоне от 650 до 670°C. Прессование осуществляют с вытяжкой μ , равной 8,9. Далее снимают медное покрытие. Для снижения потерь металла в стружку при механической обработке трубной заготовки проводят многостадийную радиальную ковку на радиально-ковочной машине типа SKK с деформацией ($\epsilon=33\%$ за проход). Далее трубные заготовки направляют на вакуумную термическую обработку ($T=565^\circ\text{C}$). Трубные заготовки прокатывают на станах холодной прокатки труб типа ХПТ, КРВ за четыре прохода с суммарной деформацией $\Sigma\epsilon$ за проход от 50 до 78% при этом трубный коэффициент Q находится в диапазоне 1,0-2,3. Промежуточные термические обработки осуществляют в диапазоне температур от 570 до 600°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 590 до 595°C проводят финишные отделочные операции: 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, пример № 2).

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

Свойства труб из сплава системы Zr-Nb, изготовленных по изобретению

№ п/п	Хим. состав сплава, масс. %	Количество переплавов / вес слитка конечного перепада, тонн	Размеры труб, мм	Механические свойства												Коррозия 400 °С τ=72 час	Шероховатость Ra, мкм
				Тисылатив-20°С						Тисылатив-380°С							
				σ_{\perp} , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ_{\perp} , %	σ_{\parallel} , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ_{\parallel} , %	σ_{\perp} , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ_{\perp} , %	σ_{\parallel} , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ_{\parallel} , %		
1	ниобий – 0,99-1,08; железо – 0,051-0,057; кислород – 0,075-0,080; кремний – 0,003-0,004; углерод – 0,0032-0,0036; Zr - остальное	2 вакуумно-дуговых перепада / 3,5	Ø13,58×11,70 Ø13,00×11,00 Ø9,10×7,73 Ø10,30×8,80 Ø9,10×7,93 Ø8,90×7,73 Ø9,50×8,33	440-450	360-390	32-38	-	-	-	190-210	160-190	38-48	190-220	108-130	58-63	10-14	Нар.п. <0,4 Вн. п. <0,8
2	ниобий – 0,99-1,08; железо – 0,051-0,057; кислород – 0,075-0,080; кремний – 0,003-0,004; углерод – 0,0032-0,0036; Zr - остальное	2 вакуумно-дуговых перепада / 3,5	Ø13,58×11,70 Ø13,00×11,00 Ø9,10×7,73 Ø10,30×8,80 Ø9,10×7,93 Ø8,90×7,73 Ø9,50×8,33	440-450	360-390	32-38	-	-	-	190-210	160-190	38-48	190-220	108-130	58-63	10-14	Нар.п. <0,4 Вн. п. <0,8

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ изготовления трубных изделий из циркониевого сплава, содержащего мас. %: ниобий - 0,9-1,7; железо - 0,04-0,10; кислород - 0,03-0,10; кремний - менее 0,02, углерод - менее 0,02, цирконий - остальное, включающий выплавку слитка многократным вакуумно-дуговым переплавом, механическую обработку слитка, нагрев, горячее деформирование слитка, последующую механическую обработку с получением трубных заготовок, термическую обработку трубных заготовок, нанесение на них защитного покрытия и нагрев до температуры горячего прессования, горячее прессование, удаление защитного покрытия, многостадийную холодную радиальную ковку, вакуумную термическую обработку, многократную холодную прокатку с суммарной степенью деформации за проход 50-80% и трубным коэффициентом $Q=1,0-2,7$, причем после каждой операции холодной прокатки проводят промежуточную вакуумную термическую обработку, а окончательную вакуумную термическую обработку полученных трубных изделий осуществляют на финишном размере, с последующими финишными отделочными операциями.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что горячее деформирование проводят многостадийной ковкой или винтовой прокаткой в диапазоне температур от 980 до 700°С с суммарной степенью деформацией 67-83% и с промежуточными подогревами при температуре от 850 до 800°С.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что трубные заготовки получают путем сверления и последующей расточки осевого центрального отверстия в слитке, разрезанным на мерные длины, после горячего деформирования.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что термическую обработку трубных заготовок проводят при температуре от 730 до 780°С.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что горячее прессование трубной заготовки проводят при температуре нагрева от 750 до 650°С и вытяжкой $\mu=8,9-12,9$.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что многостадийную холодную радиальную ковку трубных заготовок проводят с деформацией за проход 33%.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что промежуточную вакуумную термическую обработку трубных заготовок в промежутках между холодной прокаткой и окончательную вакуумную термическую обработку осуществляют при температуре 565-630°С.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что вакуумную термическую обработку проводят при остаточном давлении в печи $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст.

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



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2