

УДК 620.193:621.039.5

**М.Н. Саблин, А.В. Никулина, В.М. Балашов, А.А. Кабанов,
В.В. Новиков, В.А. Маркелов, Т.Н. Хохунова, О.Ю. Милешкина**

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ТРУБ ИЗ СПЛАВА Э635

В структуре изделий из циркониевого сплава Э635 ($Zr - 1,2 \% Sn - 1,0 \% Nb - 0,35 \% Fe$) наблюдаются выделения частиц интерметаллидов двух типов (L- и T-фазы), имеющие различный размер, состав и кристаллическую решетку. В статье представлены результаты структурных и автоклавных коррозионных исследований модельных и промышленных образцов полос и труб из сплава Э635, изготовленных по различным технологическим вариантам и имеющих в структуре частицы интерметаллидов различного типа. Показано влияние размера, состава и распределения частиц интерметаллидов на коррозионную стойкость сплава Э635.

Ключевые слова: циркониевый сплав Э635, коррозия, микроструктура, интерметаллиды, степень рекристаллизации, автоклавные испытания.

Увеличение длительности и ужесточение условий эксплуатации активных зон реакторов типа ВВЭР приводит к необходимости ужесточения требований к свойствам и изготовлению циркониевых комплектующих тепловыделяющих сборок (ТВС) [1].

В качестве материала элементов силового каркаса (направляющие каналы, центральные трубы, уголки силового каркаса) ТВС реакторов ВВЭР – 440 (РК – 3) и ВВЭР – 1000 (ТВСА и ТВС – 2) серийно используется циркониевый сплав Э635 ($Zr - 1 \% Nb - 1,2 \% Sn - 0,35 \% Fe$) [2,3,4].

Коррозионная стойкость изделий из сплава Э635 во многом определяется размером частиц интерметаллидов [5,6]. Наличие в структуре сплава крупных частиц интерметаллидов снижает его коррозионную стойкость. В соответствии с тройной фазовой диаграммой $Zr - Nb - Fe$, усовершенствованной в ОАО «ВНИИНМ» применительно к составу сплава Э635, при штатном содержании легирующих элементов в этом сплаве его структура представляет собой $\alpha - Zr$ -матрицу с выделениями частиц интерметаллидов типа фазы Лавеса ($Zr(Nb,Fe)_2$, ГПУ-решетка, средним размером 100 нм) [7]. В структуре промышленных изделий из сплава Э635 (трубы, листы, прутки), помимо фазы Лавеса, наблюдаются более крупные выделения частиц T-фазы ($(Zr,Nb)_2Fe$, ГЦК-решетка) размером до 1 мкм, что связано с деформационно-термическими параметрами технологии изготовления изделий [5–10]. Количество и концентрация T-фазы, наблюдаемой в изделиях из сплава Э635, значительно меньше, чем L-фазы, поэтому средний размер выделений в сплаве Э635 определяется, главным образом, размером частиц L-фазы. Поэтому анализ влияния среднего размера частиц интерметаллидов на коррозию сплава, в структуре которого сосуществуют интерметаллиды двух типов, не является достаточным для эффективной оценки роли структурно-фазового состояния сплава Э635 в его коррозионной стойкости.

Целью настоящей работы являлась оценка влияния типа частиц интерметаллидов, их размера и распределения на коррозионную стойкость изделий из сплава Э635.

В настоящей статье представлены результаты структурных и коррозионных исследований модельных плоских образцов из сплава Э635, изготовленных по различным схемам и режимам и имеющих различное структурно-фазовое состояние. На основании выполненных исследований разработан технологический процесс изготовления труб направляющих каналов из сплава Э635, позволивший увеличить их коррозионную стойкость на 10 %.

1. Модельные пластинчатые образцы из сплава Э635

1.1. Схемы изготовления модельных образцов

Формирование структурно-фазового состояния изделий из сплава Э635 зависит от температурно-деформационных параметров их изготовления [5, 11, 12].

Ранее было установлено, что частицы Т-фазы зарождаются и формируются при нахождении сплава в нижней части $(\alpha+\beta)$ -области в процессе охлаждения слитка, а также послековки или горячей обработки в двухфазной области [5, 11, 12]. Строчки мелких выделений частиц фазы Лавеса образуются в результате распада β – Zr-прослойки при отжиге сплава в α -области [11, 12].

Уменьшение размера интерметаллидных частиц в структуре сплава может быть достигнуто путем проведения операции β -закалки непосредственно перед холоднопрокатным переделом и снижения температуры промежуточных отжигов (до температуры $\sim (540\text{--}560)^\circ\text{C}$) [5, 11]. В работах [9, 10] было показано, что полное растворение частиц фазы Лавеса завершается после нагрева до температур $\sim 750^\circ\text{C}$, а частиц Т-фазы – до $\sim 800^\circ\text{C}$, что соответствует существованию двухфазной $(\alpha+\beta)$ -области фазовой диаграммы.

При этом не ясна роль степени холодной деформации на стадиях холоднопрокатного передела, а также возможности использования гомогенизирующего отжига при температуре, превышающей температуру ($\sim 800^\circ\text{C}$) растворения частиц интерметаллидов двух возможных типов в сплаве Э635.

На основании вышеизложенного, для проведения настоящей работы были разработаны шесть вариантов изготовления модельных пластинчатых образцов, которые различались между собой температурами отжигов после закалки, количеством стадий и степенями деформации холодной прокатки и температурами отжигов между ними (табл. 1). Заготовки для изготовления модельных образцов перед холоднопрокатным переделом были подвергнуты β -закалке с температур ($960\text{--}1070$) $^\circ\text{C}$.

Вариант 1 был использован как референсный и близкий к штатному технологическому процессу изготовления труб. Вариант 2 (по деформационной схеме аналогичен варианту 1, но температура промежуточных отжигов снижена на 60°C), применен для оценки влияния снижения температуры промежуточных отжигов на рост частиц интерметаллидов. В варианте 3 процесс распада пересыщенного твердого раствора $\alpha' - \text{Zr}$ ускорен за счет применения высокотемпературного отжига при 800°C после закалки, температуры промежуточных отжигов соответствовали варианту 2. Варианты 4 и 5, со степенью холодной деформации на каждом переделе 40 и 60 %, соответственно, были использованы для оценки влияния степени деформации на холоднопрокатном переделе на процесс формирования частиц интерметаллидов. В варианте 6 (степень холодной деформации на каждом переделе 60 %) количество стадий холодной деформации было снижено до трех в сравнении с вариантом 5. Окончательный отжиг образцов для всех вариантов изготовления был проведен при температуре 530°C (3 часа).

Таблица 1

Принципиальные схемы изготовления модельных образцов из сплава Э635

Вариант изготовления	Схема обработки	Степени деформации на переделе
1	β -закалка + отпуск ($620\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 ч) + 4 стадии х/д (отжиг $620\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 ч) + финишный отжиг $530\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 ч	(40–60) %
2	β -закалка + отпуск ($480\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 ч) + 4 стадии х/д (отжиг $560\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 ч) + финишный отжиг $530\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 ч	(40–60) %
3	β -закалка + отжиг $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 ч + 4 стадии х/д (отжиг $560\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 ч) + финишный отжиг $530\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 ч	(40–60) %
4	β -закалка + отпуск ($480\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 ч) + 4 стадии х/д (отжиг $560\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 ч) + финишный отжиг $530\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 ч	40 %
5	β -закалка + отпуск ($480\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 ч) + 4 стадии х/д (отжиг $560\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 ч) + финишный отжиг $530\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 ч	60 %
6	β -закалка + (отпуск $480\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 ч) + 3 стадии х/д (отжиг $560\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 ч) + финишный отжиг $530\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 ч	60 %

1.2 Структура модельных образцов

Структура образцов, полученная методом электронной микроскопии (ТЭМ), показана на рис. 1, а ее характеристики представлены в табл. 2. После финишной термообработки при $T = 530\text{ }^{\circ}\text{C}$ (выдержка 3 часа) все образцы, вне зависимости от варианта изготовления, находились в частично-рекристаллизованном структурном состоянии. Степень рекристаллизации составила $\sim 60\%$ (рис. 1).

Выполненные исследования позволили установить, что изменение температуры промежуточных отжигов и параметров (степень и количество стадий) холодной деформации привело к изменению характеристик структурно-фазового состояния модельных образцов, а именно, размера, однородности распределения и типа выделений частиц интерметаллидов.

Наибольший средний размер интерметаллидов (69 нм) наблюдается в образцах, изготовленных по варианту № 1, при котором промежуточные отжиги проводились при температуре $620\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кроме того, в структуре таких образцов были выявлены более крупные частицы размером $\sim 300\text{ нм}$, которые были идентифицированы как выделения Т-фазы ($(\text{Zr}, \text{Nb})_2\text{Fe}$).

Снижение температуры промежуточных отжигов с 620 до $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ (вариант 2), при сохранении деформационной схемы варианта 1, привело к образованию частиц интерметаллидов одного типа и уменьшению их размера. Для образцов этого варианта средний размер частиц интерметаллидов, идентифицированных как фаза Лавеса, составил 55 нм, максимальный размер частиц составил менее 200 нм. Наличия Т-фазы в образцах, изготовленных по варианту 2, не выявлено.

Повышение температуры отжига после закалки до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (вариант 3, табл. 2) оказало отрицательное влияние на равномерность распределения интерметаллидов. Структура неоднородна, наблюдались протяженные строчки частиц фазы Лавеса средним размером 88 нм. При этом выделения Т-фазы отсутствовали.

Увеличение степени деформации на холоднопрокатных переделах (с 40 до 60 %) одновременно со снижением температуры промежуточных отжигов с 620 до $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ оказало положительное влияние на снижение размера частиц интерметаллидов. Для вариантов 4 (степень деформации по переделам 40 %) и 5 (степень деформации по переделам 60 %) средний размер интерметаллидов составил 62 и

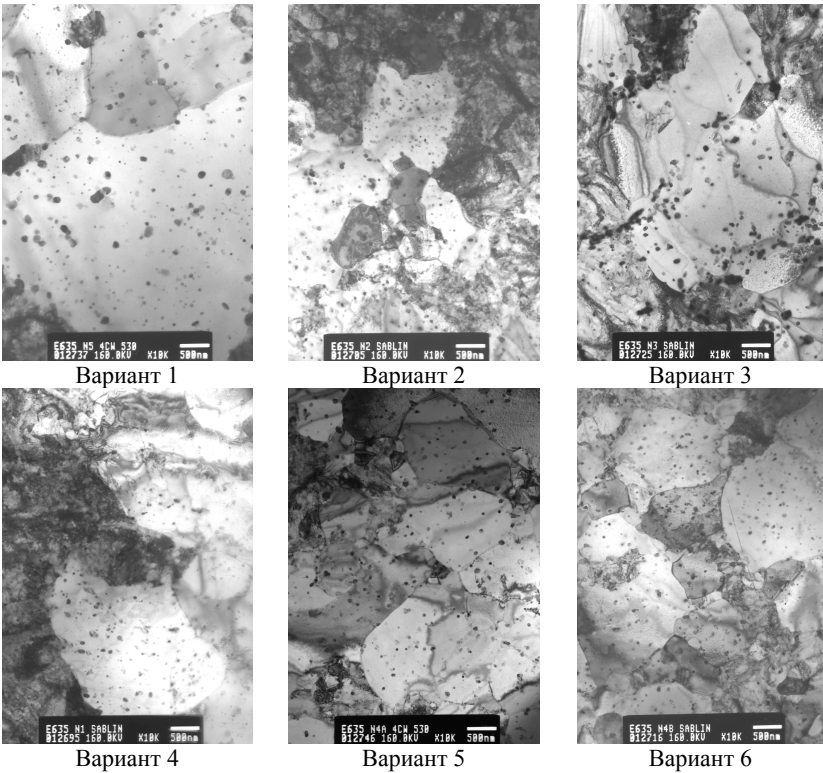


Рис. 1. Структура модельных пластинчатых образцов из сплава Э635 (ТЭМ)

Таблица 2

Характеристики микроструктуры модельных пластинчатых образцов из сплава Э635

Вариант изготовления	Фазовый состав	Средний размер выделений, нм	Степень рекристаллизации, %	Плотность выделений $\rho \cdot 10^{-19}, \text{м}^{-3}$	Объемная доля выделений $V, \%$
1	$\alpha + L + T$	69	~ 60	5,9	1,01
2	$\alpha + L$	55	~ 60	14,5	1,03
3	$\alpha + L$	88	~ 60	4,05	1,35
4	$\alpha + L$	62	~ 60	8,8	0,98
5	$\alpha + L$	51	~ 60	10,2	0,68
6	$\alpha + L$	49	~ 60	5,9	1,01

51 нм соответственно. Наличие Т-фазы в образцах, изготовленных по вариантам 4 и 5, не выявлено. При этом снижение количества стадий холодной деформации до трех (вариант 6) привело к незначительному уменьшению размера частиц фазы Лавеса в сравнении с вариантом 5 (4 стадии холодной деформации), средний размер которых составил 49 нм.

Выполненные исследования показали, что размер и тип частиц интерметаллидов в структуре изделий из сплава Э635 определяется не только температурой промежуточных отжигов, но и деформационной схемой изготовления. Снижение

температуры промежуточных отжигов и повышение степени деформации на стадиях холоднопрокатного передела приводит к образованию более мелкодисперсных частиц интерметаллидов в структуре изделий из сплава Э635. При использовании операции закалки непосредственно перед холоднопрокатным переделом, образование частиц Т-фазы наблюдается после холодной деформации с отжигом в верхней части α -области ($T = (620 - 640) ^\circ\text{C}$), а не только в нижней части $(\alpha + \beta)$ -области, как было показано ранее [5, 11, 12]. Отжиг закаленных образцов в $(\alpha + \beta)$ -области при температурах, превышающих температуру растворения частиц L и Т-фаз ($T \approx 800 ^\circ\text{C}$), с последующими холодными деформациями и промежуточными отжигами при температурах ниже $620 ^\circ\text{C}$ не приводит к появлению частиц Т-фазы, однако способствует формированию неравномерного распределения частиц фазы Лавеса.

Кроме того, при повышении степени деформации на холоднопрокатном переделе происходит более раннее формирование равновесных частиц интерметаллидов, что приводит к возможности уменьшения стадий холоднопрокатного передела при обеспечении высокой коррозионной стойкости материала.

1.3. Коррозия модельных образцов

Результаты автоклавных испытаний в деаэрированной воде ($T = 360 ^\circ\text{C}$, $P = 18,6 \text{ МПа}$) и в деаэрированном паре ($T = 400 ^\circ\text{C}$, $P = 10,3 \text{ МПа}$) модельных пластинчатых образцов представлены в табл. 3 и на рис. 2. Длительность автоклавных испытаний в воде и паре достигла 300 суток.

Таблица 3

**Коррозионная стойкость модельных плоских образцов из сплава Э635
(300 суток испытаний)**

Вариант изготовления	Толщина оксидной пленки, мкм	
	Деаэрированная вода ($T = 360 ^\circ\text{C}$)	Деаэрированный пар ($T = 400 ^\circ\text{C}$)
1	6,7	36,0
2	4,6	27,6
3	5,5	30,0
4	4,6	29,0
5	4,5	27,8
6	4,5	26,4

За 300 суток автоклавных испытаний в воде и паре более толстой оксидной пленкой обладают образцы варианта изготовления 1, в структуре которых помимо частиц фазы Лавеса обнаружены выделения Т-фазы (толщина оксидной пленки составила 6,7 и 36,0 мкм при испытании в воде и паре соответственно) (табл. 3, рис. 2).

Толщина оксидных пленок на образцах, изготовленных по остальным технологическим вариантам, была заметно ниже, чем у образцов варианта 1, и зависела от размера частиц фазы Лавеса. Увеличение размера частиц фазы Лавеса приводило к увеличению толщины образующихся оксидных пленок, что наиболее явно проявилось при испытаниях в паре (при $400 ^\circ\text{C}$). Толщина оксидной пленки составила 26,4 и 30,0 мкм при увеличении среднего размера частиц фазы Лавеса с 49 до 88 нм соответственно (табл. 3). Наиболее высокие значения толщины

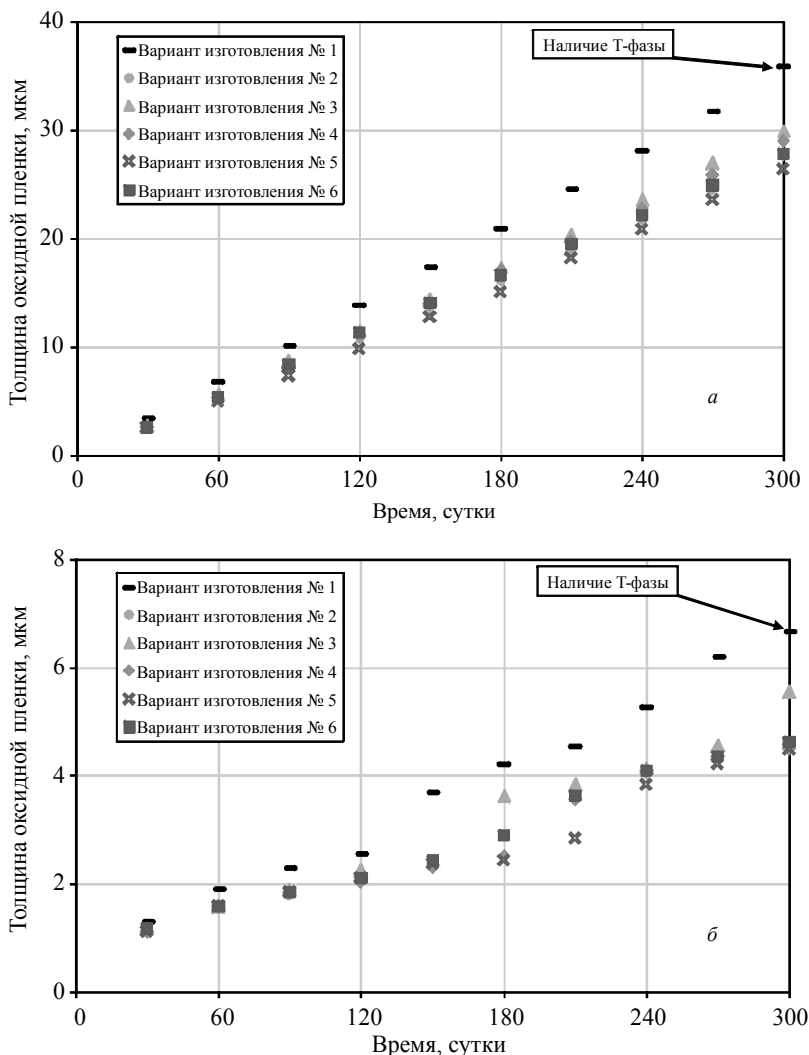


Рис. 3. Кинетика коррозии модельных плоских образцов из сплава Э635: а – деаэрированный пар, $T = 400^\circ\text{C}$, 300 сут; б – деаэрированная вода, $T = 360^\circ\text{C}$, 300 сут

оксидных пленок среди образцов, в структуре которых отсутствовала Т-фаза, соответствовали образцам, изготовленным по варианту 3, где в структуре была выявлена неравномерность распределения частиц фазы Лавеса (табл. 2, 3). Наиболее коррозионностойкими оказались образцы варианта 6, где размер частиц интерметаллидов в структуре был наименьшим (табл. 2 – 3).

Выполненные автоклавные испытания позволили выявить зависимость коррозионной стойкости сплава Э635 от типа, размера и распределения частиц интерметаллидов в его структуре. Присутствие в структуре изделий из сплава Э635 частиц Т-фазы, обедненной ниобием, ухудшает его коррозионную стойкость, а уменьшение размера фазы Лавеса при условии ее однородного распределения по-

вышает коррозионную стойкость сплава. Формирование конгломератов фазы Лавеса ухудшает коррозионную стойкость сплава.

Таким образом, повышение коррозионной стойкости сплава Э635 может быть обеспечено не только за счет уменьшения среднего размера частиц интерметаллидов, но и за счет исключения присутствия Т-фазы в структуре изделий из этого сплава. Кроме того, наблюдается тенденция снижения коррозионной стойкости сплава Э635 при увеличении числа холодных деформаций с меньшими степенями обжатий.

2. Промышленные образцы труб из сплава Э635

На основании выполненных исследований в промышленных условиях был опробован оптимизированный технологический процесс изготовления труб направляющих каналов из сплава Э635, в котором были изменены параметры прессования, холодной обработки и промежуточных отжигов. В оптимизированном процессе изготовления труб были снижены температуры отпуска (на 140 °С) и температуры промежуточных отжигов (на 60 °С) при одновременном увеличении степени деформации на холоднопрокатном переделе.

2.1. Структура труб

ТЭМ-структура труб, изготовленных по оптимизированному процессу, приведена на рис. 5, а ее характеристики, в сравнении с трубами, изготовленными по штатному процессу, в табл. 4.

Таблица 4

Структурные характеристики труб направляющих каналов из сплава Э635

Вариант изготовления	Степень рекристаллизации, %	Средний размер выделений, нм	Фазовый состав	Диапазон размеров выделений, нм	Концентрация выделений, $10^{19}, \text{м}^{-3}$
Оптимизированный	70	80	$\alpha + L$	14–246	4,7
Штатный	70	100	$\alpha + L+T$	15–297 (Т-фаза до 369 нм)	4,5

ТЭМ-исследования показали, что структурное состояние всех исследованных образцов частично-рекристаллизованное (степень рекристаллизации ~ 70 %). Частицы интерметаллидов, вне зависимости от варианта изготовления, имеют преимущественно глобулярную форму и распределены равномерно по телу и границам зерен. Средний размер интерметаллидов в структуре труб, изготовленных по оптимизированному варианту, составил 80 нм, для труб, изготовленных по штатному варианту, 100 нм. При этом, ТЭМ-исследования выявили в структуре труб, изготовленных по штатному варианту, наличие отдельных выделений Т-фазы размером примерно 370 нм. В структуре труб, изготовленных по оптимизированному варианту, частицы Т-фазы отсутствовали.

Таким образом, оптимизация технологического процесса изготовления труб в промышленных условиях привела к формированию более мелкодисперсной структуры, с меньшим средним размером интерметаллидных частиц и отсутствием выделений частиц Т-фазы.

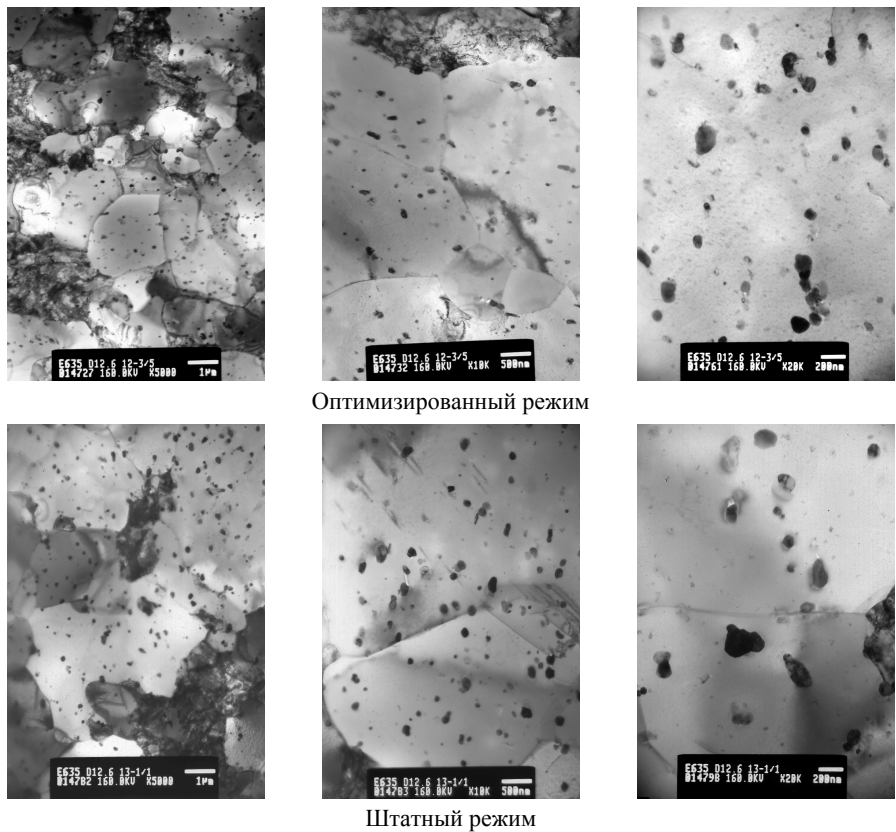


Рис. 5. ТЭМ-структура труб направляющих каналов из сплава Э635

2.2. Механические свойства труб

Механические свойства труб НК, изготовленных по новому и штатному вариантам, из сплава Э635 состава представлены в табл. 5.

Таблица 5

Механические свойства труб из сплава Э635

Вариант изготовления	Продольное направление				Поперечное направление			
	$T_{исп} = 20^{+15}_{-10} \text{ }^{\circ}\text{C}$		$T_{исп} = (350 \pm 5) \text{ }^{\circ}\text{C}$		$T_{исп} = 20^{+15}_{-10} \text{ }^{\circ}\text{C}$		$T_{исп} = (350 \pm 5) \text{ }^{\circ}\text{C}$	
	$\sigma_{0,2}$, кгс/мм ²	δ , %	$\sigma_{0,2}$, кгс/мм ²	δ , %	$\sigma_{0,2}$, кгс/мм ²	δ , %	$\sigma_{0,2}$, кгс/мм ²	δ , %
Оптимизированный	44	35	22	42	48	26	26	28
Штатный	42	34	22	41	45	25	25	27
Требования, не менее	33	24	15	21	36	15	22	12

Представленные результаты показывают, что в состоянии поставки трубы НК, изготовленные по оптимизированному технологическому варианту, полностью соответствуют выставленным требованиям. Сравнительный анализ характеристик ме-

ханических свойств труб, изготовленных по штатному и оптимизированному технологическим вариантам, не выявил существенных различий. При этом для труб, изготовленных по оптимизированному варианту, наблюдаются более высокие значения предела текучести при комнатной и повышенной температурах (табл. 5).

2.3. Коррозионная стойкость труб

Результаты автоклавных испытаний труб из сплава Э635, изготовленных по штатному и оптимизированному процессам, при температуре 400 °С ($P = 10,3$ МПа, пар) представлены на рис. 6.

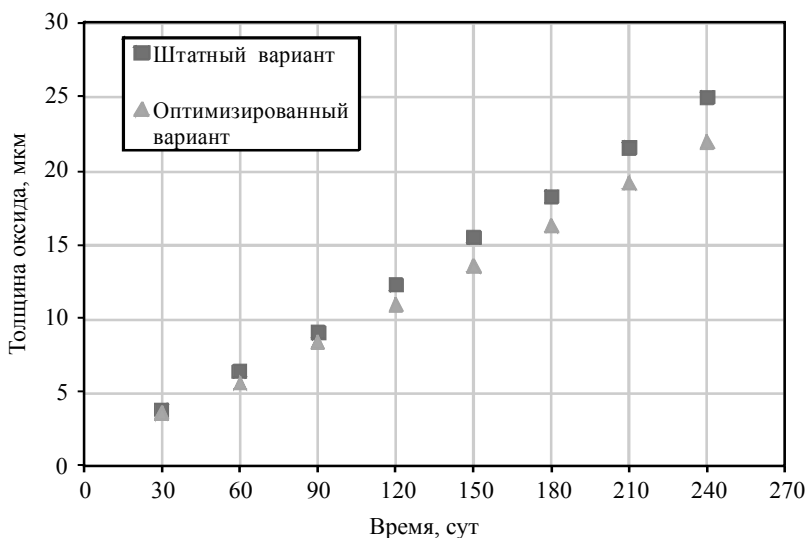


Рис. 6. Коррозионная стойкость труб из сплава Э635, изготовленных по штатному и оптимизированному процессам ($T = 400$ °С, $P = 10,3$ МПа, пар)

Результаты автоклавных коррозионных испытаний показали, что оптимизация процесса изготовления труб НК из сплава Э635, направленная на диспергирование их структуры и исключение частиц Т-фазы в них, привела к улучшению коррозионных свойств. За достигнутое время испытаний (210 суток) толщина оксидных пленок, образовавшихся на трубах, изготовленных по оптимизированному варианту, снизилась примерно на 10 % в сравнении с результатами испытаний штатных труб.

Заключение

1. Выполненные исследования показали принципиальную возможность дальнейшего повышения коррозионной стойкости сплава Э635 за счет оптимизации типа, размера и распределения образующихся частиц интерметаллидов в структуре готовых изделий. Повышение коррозионной стойкости сплава Э635 может быть обеспечено не только за счет уменьшения среднего размера частиц фазы Лавеса, но и за счет исключения присутствия Т-фазы в структуре изделий из этого сплава.

2. Тип, размер и распределение частиц интерметаллидов в структуре изделий из сплава Э635 определяется не только температурами промежуточных отжигов,

но и деформационной схемой изготовления. Снижение температур промежуточных отжигов и повышение степени деформации на стадиях холоднопрокатного передела приводит к образованию более мелкодисперсных и равномерно распределенных частиц интерметаллидов фазы Лавеса в структуре изделий из сплава Э635. Для исключения образования частиц Т-фазы температура промежуточного отжига после холодной деформации должна быть ниже 620 °С.

3. На основании выполненных исследований разработан технологический процесс изготовления труб направляющих каналов из сплава Э635, позволивший повысить их коррозионную стойкость на 10 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семченков Ю.М. Современные и перспективные топливные циклы реакторов ВВЭР // Тез. докл. конф. НТК-2008 «Ядерное топливо нового поколения для АЭС. Результаты разработки, опыт эксплуатации и направления развития». М., 2008. С. 16
2. Маракулин А.В., Нигоренко Н.В., Симонов А.Н. Опыт внедрения и опытной эксплуатации рабочих кассет третьего поколения на блоке 4 Кольской АЭС с реактором ВВЭР-440 (В-213) // Тез. докл. конф. НТК-2012 «Ядерное топливо нового поколения для АЭС». М., 2012. С. 22.
3. Васильченко И.Н., Кобелев С.Н., Вьялицын В.В., Медведев В.С. Разработка, внедрение на ВВЭР-1000 и дальнейшая модернизация ТВС-2. Преимущество требований и решений по конструкции ТВС ВВЭР-1500 // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы. 2006. Вып. 2 (67). С. 53–62.
4. Самойлов О.Б., Кууль В.С., Преображенский Д.Г. Результаты создания и развития ТВС альтернативной конструкции для реактора ВВЭР-1000 // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы. 2005. Вып. 1 (64). С. 126–131.
5. Маркелов В.А., Шишов В.Н., Желтковская Т.Н., Хошунова Т.Н. Влияние деформационно-термических параметров холодной прокатки на структуру, механические свойства и сопротивление коррозии сплава Э635 // Сб. докл. Четвертой межотраслевой конференции по реакторному материаловедению. Димитровград, 1996. Т. 2. С. 27–38.
6. Nikulin S.A., Goncharov V.I., Markelov V.A., Shishov V.N. Effects of microstructure on ductility and fracture resistance of Zr – 1.2 Sn – 1 Nb – 0.4 Fe alloy // ASTM STP 1295. 1996. P. 695–709.
7. Никулина А.В. Цирконий-ниобиевые сплавы для элементов активных зон реакторов с водой под давлением // Вопросы атомной науки и техники. Серия материаловедение и новые материалы. 1993. Вып. 1(48). С. 190–199.
8. Nikulina A.V., Markelov V.A., Peregud M.M. et al. Zirconium Alloy E635 as a Material for Fuel Rod Cladding and Other Components of VVER and RBMK Cores // Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium, ASTM STP 1295. 1996. P. 785–803.
9. Шишов В.Н. Закономерности и механизмы формирования микроструктуры сплавов Zr-Nb-(Fe-Sn-O) и ее эволюции при нейтронном облучении: дис. ... докт. техн. наук. М., 2012.
10. Шишов В.Н. Фазовые превращения в сплавах системы Zr – Nb – Fe – Sn // Тез. докл. научно-практической конференции материаловедческих обществ России «Цирконий: металлургия, свойства, применение», 24–28 ноября 2008 г., Ершово.
11. Маркелов В.А., Рафиков В.З., Никулин С.А. и др. Изменение микроструктуры сплава циркония с оловом, ниобием и железом при деформационно-термической обработке // Физика металлов и материаловедение. 1994. Т. 77. Вып. 4. С. 70–79.
12. Маркелов В.А., Шишов В.Н., Саблин М.Н., Актуганова Е.Н., Кропачев С.Ю. Повышение пластичности и вязкости сплава Э635 для силовых элементов ТВС ВВЭР-1000 // Цветные металлы. 2010. № 1. С. 73–78.

Sablin M.N., Nikulina A.V., Balashov V.M., Kabanov A.A., Novikov V.V., Khokhunova T.N., As-trakhtantsev M.S., Mileshekina O.Yu. INFLUENCE OF STRUCTURAL PHASE STATE ON CORROSION RESISTANCE OF TUBES MADE FROM THE E635 ALLOY

An increase in the duration and tightening operating conditions for cores of VVER-type reactors leads to the need in tightening the requirements for properties and production of zirconium components for fuel assemblies (FA).

As a material of force framework elements (guide thimbles, central tubes, bearing frame angles) in serial production, the E635 zirconium alloy (Zr–1% Nb–1.2% Sn–0.35% Fe) is used. The E635 alloy was also tested in fuel claddings of VVER-1000 reactors. The deterrent factor for expanding its use is enhanced corrosion in comparison with the E110 zirconium alloy (Zr–1 % Nb), which is the basic material for VVER fuel claddings.

Corrosion resistance of products made from the E635 alloy, among other factors, is determined by the size of second-phase particles (SPPs). The presence of large SPPs in the alloy structure reduces its corrosion resistance. Conducting of the quenching operation immediately before cold-rolling stages is the main way to reduce the SPP size but this is not applicable in industrial conditions due to low workability of the alloy in the quenched state.

In correspondence with the Zr–Nb–Fe ternary phase diagram, the alloy E635 structure in regular composition is an α -Zr-matrix with precipitates of intermetallic particles of the Laves phase type $(\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2)$ with an average size of 100 nm. In the structure of industrial products from the E635 alloy (claddings, sheets, and rods), in addition to the Laves phase, there are observed larger precipitates of T-phase particles $((\text{Zr}, \text{Nb})_2\text{Fe})$ with a size of up to 1 μm , which is connected with the thermal-deformation conditions of their production.

The aim of this work was to estimate the influence of size, distribution, and type of second-phase particles on the corrosion resistance of the E635 alloy.

The report presents the results of structural and corrosion researches of model specimens from the E635 alloy produced by different modes and with different structural-phase state. It has been shown that the presence of the T-phase within the structure of the alloy lowers the corrosion resistance of products from the E635 alloy to a larger extent than an increase in the size of the Laves phase.

A manufacturing process for guide thimble tubes from the E635 alloy was developed based on the conducted researches, which allowed one to increase their corrosion resistance by 10%.

Keywords: E635 zirconium alloy, corrosion, microstructure, intermetallic particles, degree of recrystallization, autoclave testing.

SABLIN Michail Nikolaevich (Joint Stock Company A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow, Russian Federation)
E-mail: sablin@bochvar.ru

NIKULINA Antonina Vasil'evna (Joint Stock Company A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow, Russian Federation)
E-mail: nikulina@bochvar.ru

BALASHOV Vasilii Michailovich (Joint Stock Company A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow, Russian Federation)
E-mail: shishov@bochvar.ru

KABANOV Aleksandr Anatol'evich (Joint Stock Company A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow, Russian Federation)
E-mail: kabanov@bochvar.ru

NOVIKOV Vladimir Vladimirovich (Joint Stock Company A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow, Russian Federation)
E-mail: novikov@bochvar.ru

MARKELOV Vladimir Andreevich (Joint Stock Company A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow, Russian Federation)
E-mail: markelov@bochvar.ru

HOHUNOVA Tatiana Nikolaevna (Joint Stock Company A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow, Russian Federation)
E-mail: o_mil@bochvar.ru

MILESHKINA Olga Yur'evna (Joint Stock Company A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow, Russian Federation)
E-mail: o_mil@bochvar.ru

REFERENCES

1. Semchenkov Yu.M. Sovremennyye i perspektivnyye toplivnyye tsikly reaktorov VVER (2008) *Tezisy dokladov NTK-2008. Yadernoe toplivo novogo pokoleniya dlya AES. Rezul'taty razrabotki, opyt ekspluatatsii i napravleniya razvitiya*, pp.16. (in Russian)
2. Marakulin A.V., Nigorenko N.V., Simonov A.N. Opyt vnedreniya i opytnoy ekspluatatsii rabochikh kasset tret'ego pokoleniya na bloke 4 Kol'skoy AES s reaktorom VVER-440 (V-213) (2012) *Tezisy dokladov NTK-2012. Yadernoe toplivo novogo pokoleniya dlya AES*, pp. 22. (in Russian)
3. Vasil'chenko I.N., Kobelev S.N., V'yalitsyn V.V., Medvedev V.S. Razrabotka, vnedrenie na VVER-1000 i dal'neyshaya modernizatsiya TVS-2. Preemstvennost' trebovaniy i resheniy po konstruktsii TVS VVER-1500 (2006) *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Ser. Materialovedenie i novye materialy*, no. 2 (67), pp. 53–62. (in Russian)
4. Samoylov O.B., Kuul' V.S., Preobrazhenskiy D.G. Rezul'taty sozdaniya i razvitiya TVS al'ternativnoy konstruktsii dlya reaktora VVER-1000 (2005) *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Ser. Materialovedenie i novye materialy*, no. 1 (64), pp. 126–131. (in Russian)
5. Markelov V.A., Shishov V.N., Zheltkovskaya T.N., Khokhunova T.N., Vliyanie deformatsionno-termicheskikh parametrov kholodnoy prokatki na strukturu, mekhanicheskie svoystva i soprotivlenie korrozii splava E635. *Sbornik dokladov chetvertoy mezhotraslevoy konferentsii po reaktornomu materialovedeniyu*. Dimitrovgrad, 1996, v.2, pp. 27–38. (in Russian)
6. Nikulin S.A., Goncharov V.I., Markelov V.A., Shishov V.N. Effects of microstructure on ductility and fracture resistance of Zr – 1.2 Sn – 1 Nb – 0.4 Fe alloy (1996) *ASTM STP 1295*, pp. 695 – 709.
7. Nikulina A.V. Tsirkoniy-niobievyye splavy dlya elementov aktivnykh zon reaktorov s vodoy pod davleniem (1993) *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya materialovedenie i novye materialy*, no. 1(48), pp. 190–199. (in Russian)
8. Nikulina A.V., Markelov V.A., Peregud M.M., Bibilashvili Y.K., Kotrekhev V.A., A.F. Lositski, Kuzmenko N.V., Shevnin Y.P., Shamardin V.K., Kobylansky G.P., Novoselov A.E. Zirconium Alloy E635 as a Material for Fuel Rod Cladding and Other Components of VVER and RBMK Cores. (1996) *Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium, ASTM STP 1295*, pp. 785–803.
9. Shishov V.N. *Zakonomernosti i mekhanizmy formirovaniya mikrostruktury splavov Zr-Nb-(Fe-Sn-O) i ee evolyutsii pri neytronnom obluchenii*. Doct. Diss., Moscow, 2012. (in Russian)
10. Shishov V.N. Fazovyye prevrashcheniya v splavakh sistemy Zr – Nb – Fe – Sn (2008) *Tezisy dokladov nauchno-prakticheskoy konferentsii materialovedcheskikh obshchestv Rossii «Tsirkoniy: metallurgiya, svoystva, primeneniye»*, 24–28 noyabrya 2008, Ershovo. (in Russian)
11. Markelov V.A., Rafikov V.Z., Nikulin S.A., Goncharov V.I., Shishov V.N., Gusev A.Yu., Chesnokova E.K. Izmeneniye mikrostruktury splava tsirkoniya s olovom, niobiem i zhelezom pri deformatsionno-termicheskoy obrabotke (1994) *Fizika metallov i metallovedenie*, v. 77, no. 4, pp. 70–79. (in Russian)
12. Markelov V.A., Shishov V.N., Sablin M.N., Aktuganova E.N., Kropachev S.Yu. Povysheniye plastichnosti i vyazkosti splava E635 dlya silovykh elementov TVS VVER-1000 (2010) *Tsvetnye metally*, no. 1, pp. 73–78. (in Russian)