

На правах рукописи



ГОЛОВИН АНТОН ВЛАДИМИРОВИЧ

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СЛИТКОВ ДЛЯ
ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБОЛОЧЕК ТВЭЛОВ ИЗ СПЛАВА Э110,
УДОВЛЕТВОРЯЮЩИХ КРИТЕРИЯМ БЕЗОПАСНОСТИ В УСЛОВИЯХ
ПРОЕКТНЫХ АВАРИЙ ТИПА LOCA**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в федеральном государственном автономном
образовательном учреждении высшего образования
Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ»
(НИЯУ МИФИ)

**Научный
руководитель:**

Новиков Владимир Владимирович

кандидат технических наук, профессор, заместитель генерального
директора по научной работе,
Высокотехнологический научно-исследовательский институт
неорганических материалов им. А.А. Бочвара, г. Москва

**Официальные
оппоненты:**

Заводчиков Сергей Юрьевич

доктор технических наук, специалист главный,
Чепецкий механический завод, г. Глазов

Кобылянский Геннадий Петрович

доктор технических наук, ведущий научный сотрудник,
Научно-исследовательский институт атомных реакторов,
г. Димитровград

Антонов Андрей Александрович

кандидат технических наук, старший научный сотрудник,
АО «ТЕХНОАТОМ», г. Москва

Защита диссертации состоится «15» сентября 2021 г. в _____ часов на заседании
диссертационного совета МИФИ.01.03 в НИЯУ МИФИ по адресу: 115409, г. Москва, Каширское
шоссе, 31,
телефон +7 (499) 324-87-66, факс +7 (499) 324-21-11.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ и на сайте <https://ds.mephi.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 20__ г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в двух экземплярах, заверенных
печатью организации, по адресу НИЯУ МИФИ.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат технических наук, доцент

Е.Г. Куликов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Прогнозы учёных показывают, что:

- мировое население увеличится с 7 до 10 млрд. человек в ближайшие 50 лет;
- мировое потребление электроэнергии будет расти и к 2030 году составит 33 трлн кВт·ч (увеличение на 31%).

- мировой объём накопленных парниковых газов (CO_2) увеличится с 32 млрд т/год до 34 млрд т/год, что приведёт к необходимости активного развития безуглеродной генерации электроэнергии (возобновляемые источники энергии и атомная энергетика).

Развитие возобновляемых источников энергии ведет к увеличению капитальных издержек за счёт необходимости сооружения дополнительных резервных мощностей традиционной генерации или систем хранения энергии для обеспечения высокого уровня гарантии поставок электроэнергии, что замедляет рост их развития. Также для промышленного внедрения генераторов электроэнергии такого типа требуются дорогостоящие научно-технические исследования.

На основе вышеуказанного мировая атомная энергетика останется конкурентоспособной в долгосрочном периоде. Международное энергетическое агентство ожидает рост мощности действующих атомных электростанций (АЭС) от 420 ГВт к началу 2020 года до 520 ГВт к 2030 году.

Российская государственная компания «Росатом» (ГК «Росатом») является одним из лидеров мировой атомной промышленности. Одной из стратегических целей развития ГК «Росатом» до 2030 года, утверждённой советом Корпорации 31.10.2014 г., является повышение доли российской продукции с 47 % до 65 % и занятие лидирующих позиций на международном рынке. Одним из направлений достижения поставленной цели является увеличение ресурсных характеристик циркониевых изделий, применяемых в активных зонах реакторов на тепловых нейтронах, при снижении себестоимости продукции и сроков её изготовления. К тому же, наиболее крупные аварии на АЭС – Три-Майл-Айленд, США (1979 г.), на Чернобыльской АЭС, СССР (1986 г.) и на Фукусим-1, Япония (2011 г.) показали, что основное требование, предъявляемое к ядерной энергетике, является обеспечение радиационной безопасности при эксплуатации ядерных энергетических установок (ЯЭУ). Международное агентство по атомной энергии (МАГАТЭ) и Nuclear Regulatory Commission (NRC) на основе многочисленных экспериментальных исследований поведения и свойств циркониевых сплавов в условиях проектных аварийных режимов определили нормы безопасности для АЭС, в том числе включающие требование по остаточной пластичности более 1 %.

Наиболее тяжелой по последствиям является максимальная проектная авария с разрывом трубопровода первого контура (Large Break Loss of Coolant Accident – большой разрыв при аварии с потерей теплоносителя), так как вследствие кратковременного нагрева оболочек твэлов до температуры $\sim 1200^\circ\text{C}$ с последующим быстрым охлаждением в результате залива раствора борной кислоты в активную зону реактора возможна разгерметизация большого количества твэлов и выход радиоактивных элементов за пределы ЯЭУ, что является экологической катастрофой. Также быстрое охлаждение оболочек твэлов приводит к снижению их пластичности, что затрудняет сохранение целостности тепловыделяющих сборок (ТВС) при их выгрузке из активной зоны реактора и транспортировке.

Российскими и зарубежными учёными проведены сравнительные исследования поведения оболочек твэлов из сплава Zr-1%Nb на различных основах в условиях высокотемпературного окисления в паре, моделирующих проектные аварии типа Loss of Coolant Accident (LOCA). Полученные результаты свидетельствуют о наличии влияния циркониевой основы на восприимчивость оболочек твэлов из сплава Zr-1%Nb к высокотемпературному окислению. Различие заключается в том, что оболочки твэлов на основе магнийтермической губки (Э110 о.ч.) после окисления при 1100°C имеют плотную и черную оксидную пленку вплоть до локальной глубины окисления (ЛГО) равной 18 % их остаточная пластичность более 1 %. Оболочки же на основе электролитического порошка циркония (Э110) после окисления при тех

же условиях имеют осыпающиеся оксидные пленки белого цвета, остаточная пластичность таких оболочек составила $\sim 0,2\%$. Полученные результаты свидетельствуют о том, что оболочки твэлов из сплава Э110 не соответствуют международным требованиям по остаточной пластичности (должна быть более 1%) в условиях проектных аварий типа LOCA. Основываясь на полученных результатах, международная комиссия стандартов для материалов ASTM International (American Society for Testing and Materials International) поставила вопрос об исключении из стандарта B10.02 электролитического порошка циркония (ЭПЦ) как основы для циркониевых сплавов, применяемых в атомной промышленности.

В связи с тем, что ЭПЦ является основным шихтовым материалом для изготовления оболочек твэлов из сплава Zr-1%Nb российского производства, его исключение из международных стандартов могло привести к срыву договоров на поставку российских оболочек в зарубежные страны. С целью предотвращения возможных последствий проведены исследования по выявлению причин наличия вышеуказанных различий в окислении оболочек твэлов на различных основах. Экспериментально установлено, что для получения оболочек твэлов сплава Э110, не восприимчивых к высокотемпературному окислению, содержание фтора в них должно быть менее 1 ppm ($0,0001\text{ мас. \%}$), что соответствует содержанию фтора в оболочках на основе магнийтермической губки. В связи с этим стала актуальной задача разработки промышленной технологии изготовления оболочек твэлов из сплава Э110 с содержанием фтора менее 1 ppm , удовлетворяющих критериям безопасности в условиях проектной аварии типа LOCA.

Актуальность диссертационной работы подтверждается её выполнением в рамках договоров между АО «ВНИИНМ» и Топливной компанией АО «ТВЭЛ» по направлениям, определённых федеральной целевой программой «Развитие атомного энергопромышленного комплекса России на 2007-2010 годы и на перспективу до 2015 года» и корпоративной Программой от 21.02.2017 № 349.000.005 «по изготовлению слитка сплава Э110 на основе электролитического порошка циркония с гарантированным содержанием фтора менее 1 ppm с применением электронно-лучевой плавки для оболочек твэлов в обеспечение требований NRC по стойкости в условиях проектных аварий».

Цель работы – модифицирования технологии производства слитков для изготовления оболочек твэлов из сплава Э110 с содержанием фтора менее 1 ppm , удовлетворяющих критериям безопасности в условиях проектных аварий типа LOCA.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Основываясь на данные литературных источников, определена причина преобладающего влияния содержания фтора на восприимчивость к высокотемпературному окислению оболочек твэлов из сплава Э110.
2. Разработана математическая модель термодинамических процессов, протекающих во время электронно-лучевого рафинирования слитков сплава Э110. Экспериментально определены термодинамические параметры зависимости коэффициента очистки сплава Э110 от фтора от параметров электронно-лучевого рафинирования.
3. Построен график зависимости коэффициента очистки сплава Э110 от фтора от параметров электронно-лучевого рафинирования, позволяющий определить оптимальный режим процесса рафинирования в зависимости от содержания фтора в брикетах после спекания.
4. Разработана методика формирования расходуемых электродов для вакуумно-дуговых переплавов, учитывающая химический состав слитков предшествующего переплава.
5. Определены и научно обоснованы режимы вакуумно-дуговых переплавов, позволяющие снизить содержание фтора до менее 1 ppm .

Научная новизна

1. Впервые определены теплофизические параметры математической модели термодинамических процессов, протекающих во время электронно-лучевого рафинирования слитков сплава Э110 от фтора.

2. Предложен и промышленно опробован новый метод расчёта режима выведения усадочной раковины, позволяющий устранить литейные дефекты в верхней части слитков, при последнем вакуумно-дуговом переплаве слитков сплава Э110.

3. Научно обоснована и экспериментально подтверждена зависимость коэффициента очистки сплава Э110 от фтора от параметров электронно-лучевого рафинирования.

Практическая значимость

1. Разработана и внедрена методика формирования расходующих электродов для вакуумно-дугового переплава, учитывающая химический состав слитков предшествующего переплава.

2. Внедрена в промышленное производство методика определения оптимального режима процесса электронно-лучевого рафинирования в зависимости от содержания фтора в брикетах после спекания.

3. Промышленно освоен режим выведения усадочной раковины, позволяющий устранить литейные дефекты в верхней части слитков, при последнем вакуумно-дуговом переплаве слитков сплава Э110.

4. Разработана и внедрена в промышленное производство АО ЧМЗ технологическая инструкция 140.25000.01425 «Производство слитков циркониевого сплава Э110 с содержанием фтора менее 1 ppm на основе электролитического порошка циркония».

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие при разработке научно-технических подходов к решению задач исследования. Автором разработана матрица эксперимента по определению теплофизических параметров процесса электронно-лучевого рафинирования электролитического порошка циркония от фтора.

Автор выражает благодарность наставникам и учителям Новикову В.В., Калину Б.А., Кабанову А.А. и Филатовой Н.К. за руководство и консультации, коллективу П-349 и П-345 АО «ВНИИНМ», цеха №60 и №7 АО ЧМЗ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Модифицированная технологическая схема производства слитков сплава Э110 с содержанием фтора менее 1 ppm и её параметры.

2. Установленные теплофизические параметры математической модели термодинамических процессов, протекающих во время электронно-лучевого рафинирования сплава Э110 от фтора.

3. Выявленная зависимость коэффициента очистки сплава Э110 от фтора от параметров электронно-лучевого рафинирования и предложенная её графическая интерпретация.

4. Разработанная методика формирования расходующих электродов для вакуумно-дуговых переплавов.

Степень достоверности подтверждается получением промышленных слитков сплава Э110 с содержанием фтора менее 1 ppm, выплавленных по разработанной технологической схеме. Полученные из слитков оболочки твэлов соответствуют международным требованиям по стойкости в условиях проектных аварий типа LOCA.

Апробация результатов работы. Результаты работы представлены на: ASTM Committee B10, 2014, Toronto Canada; ПРОСТ 2018, г. Москва; НТК-2018, г. Сочи; TopFuel 2018, Prague, Czech Republic отраслевых конкурсах «Инновационный лидер атомной промышленности-2019» г. Санкт-Петербург и «37-й Бочваровский конкурс», 2018, г. Москва.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 6 статей в изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в международных базах данных.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, заключения, списка литературы, включающего 105 наименований, 1 приложения. Работа изложена на 127 страницах, содержит 57 рисунков, 34 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы представленной работы, сформулированы ее цель и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость. Приведены положения, выносимые на защиту. Представлены ссылки на публикации по теме диссертационной работы.

В первой главе систематизированы данные о процессах, протекающих при проектных авариях типа LOCA, и влиянии основы сплава типа Э110 на поведение твэлов в условиях данных проектных аварий. Установлено различие в поведении образцов штатных оболочек твэлов из сплава типа Э110 на основе электролитического порошка и магнийтермической губки в условиях высокотемпературного окисления в паре, моделирующих проектные аварии типа LOCA. Показано, что оболочки на основе электролитического порошка циркония (Э110) после окисления при 1100 °С имеют осыпающиеся оксидные пленки белого цвета, остаточная пластичность таких оболочек составила ~ 0,2 %, что не соответствует международным критериям по безопасности в условиях проектных аварий типа LOCA. Основной причиной пониженной стойкости оболочек твэлов в условиях проектных аварий типа LOCA является их примесный состав. Основываясь на данные литературных источников, определена причина превалирующего влияния содержания фтора на восприимчивость к высокотемпературному окислению оболочек твэлов из сплава Э110. Показано, что при содержании фтора менее 1 ppm в оболочках твэлов из сплава Э110 на основе электролитического порошка их остаточная пластичность после окисления более 1 %, что удовлетворяет международным критериям по безопасности в условиях проектных аварий типа LOCA. Фтор попадает в цирконий при производстве электролитического порошка и наследуется оболочками, его удаление возможно только на стадии спекания брикетов и при выплавке слитков циркониевых сплавов.

В главе также приведена принципиальная схема изготовления слитков сплава Э110 на основе электролитического циркония по штатной технологии.

Во второй главе описаны методики исследования качественных показателей электролитического порошка циркония производства АО ЧМЗ: определение химического и фракционного состава. Приведены требования, предъявляемые к химическому составу электролитического порошка.

Разработанная схема выплавки слитков сплава Э110 на основе ЭПЦ с содержанием фтора менее 1 ppm имеет следующие принципиальные отличия от штатной технологии АО ЧМЗ:

- первый переплав проводится в электронно-лучевой печи вместо вакуумно-дуговой печи;
- слитки выплавляются трёхкратным или четырёхкратным переплавом вместо двукратного переплава;
- исследование химического состава слитков проводится после каждого переплава, схема формирования расходующих электродов для последующего переплава разрабатывается исходя из химического состава слитков предшествующего переплава;
- в конце конечного переплава применяется оптимизированный режим выведения усадочной раковины, позволяющий гарантированно устранить усадочные дефекты в верхней части слитка.

Для изготовления оболочек твэлов Ø9,10×7,73×4130 мм из сплава Э110 с пониженным содержанием фтора предложен вариант изготовления труб с минимальными изменениями штатной технологии изготовления оболочек твэлов Ø9,10×7,73 мм из сплава Э110. Изменения заключаются в полировке наружной поверхности оболочек для достижения шероховатости от 0,2 до 0,35 мкм. Полировка позволяет исключить влияние остаточного поверхностного фтора, образованного при финишном травлении труб в азотноплавиковом растворе по штатному режиму АО ЧМЗ.

Разработана схема пробоотбора для определения содержания фтора по высоте и объёму слитков не конечного переплава (рисунок 1).

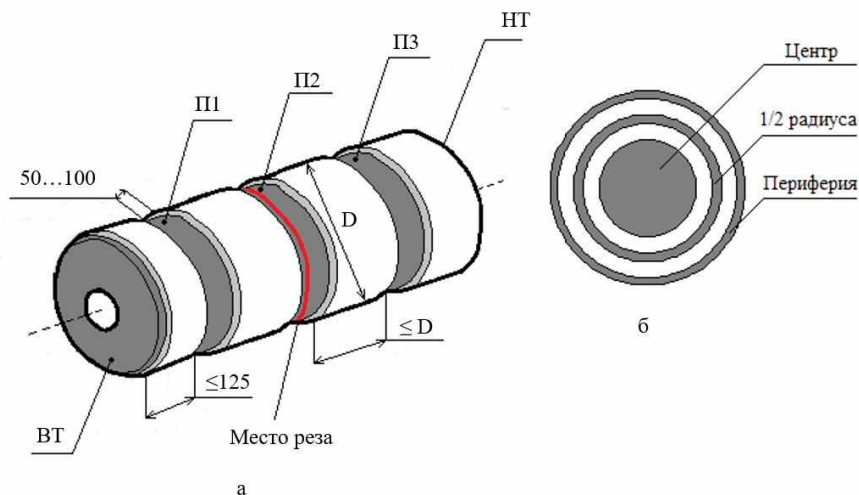


Рисунок 1 – Схема пробоотбора для определения содержания фтора по высоте (а) и диаметру (б) слитков не конечного переплава

В рассмотренной методике испытание оболочек твэлов на высокотемпературное окисление в паре проводится при температуре 1000 °С в установке U-127, схема установки представлена на рисунке 2.

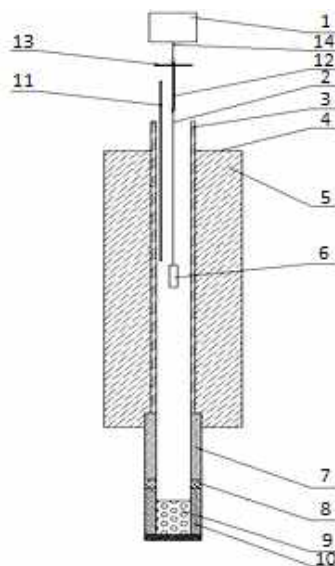
Требуемый уровень ЛГО в процентах вычислялся из уравнения (1).

$$\text{ЛГО} = N \cdot \frac{\Delta m}{\delta_0} \cdot 4,355 \cdot 10^{-2} \%, \quad (1)$$

где N – коэффициент, учитывающий двухстороннее окисление образца, $N = 2$;

Δm – привес массы образца, г;

δ_0 – начальная толщина образца, мм.



1 – весы электронные с нижним подвесом; 2 – платиновая подвеска образца; 3 – кварцевая трубка рабочего участка; 4 – верхний фланец печи; 5 – печь; 6 – образец; 7 – проставка обогреваемая; 8 – прокладка испарителя; 9 – вода; 10 – испаритель; 11 – термопара Pt-Pt/Rd ; 12 – подвеска промежуточная; 13 – диск защитный; 14 – верхнее звено подвески.

Рисунок 2 – Принципиальная схема установки U-127

После достижения заданной степени ЛГО производится охлаждение образцов в потоке пара со скоростью 30 °С/с. После охлаждения образцы изымаются из установки и проводится исследования:

- зависимости привеса образцов от времени на наличие начала ускоренного окисления оболочек твэлов, соответствующего переходу зависимости привеса от времени из степенной в линейную;

- внешнего вида образцов;
- толщины оксидного слоя металлографическим методом;
- содержания водорода в образцах;
- остаточной пластичности.

В третьей главе представлены результаты разработки и научного обоснования параметров технологической схемы получения слитков сплава Э110 с содержанием фтора менее 1 ppm.

Первоначально было определено среднее содержание фтора в электролитическом порошке циркония исходя из динамики среднегодового содержания фтора за период 2012-2016 гг. (рисунок 3).

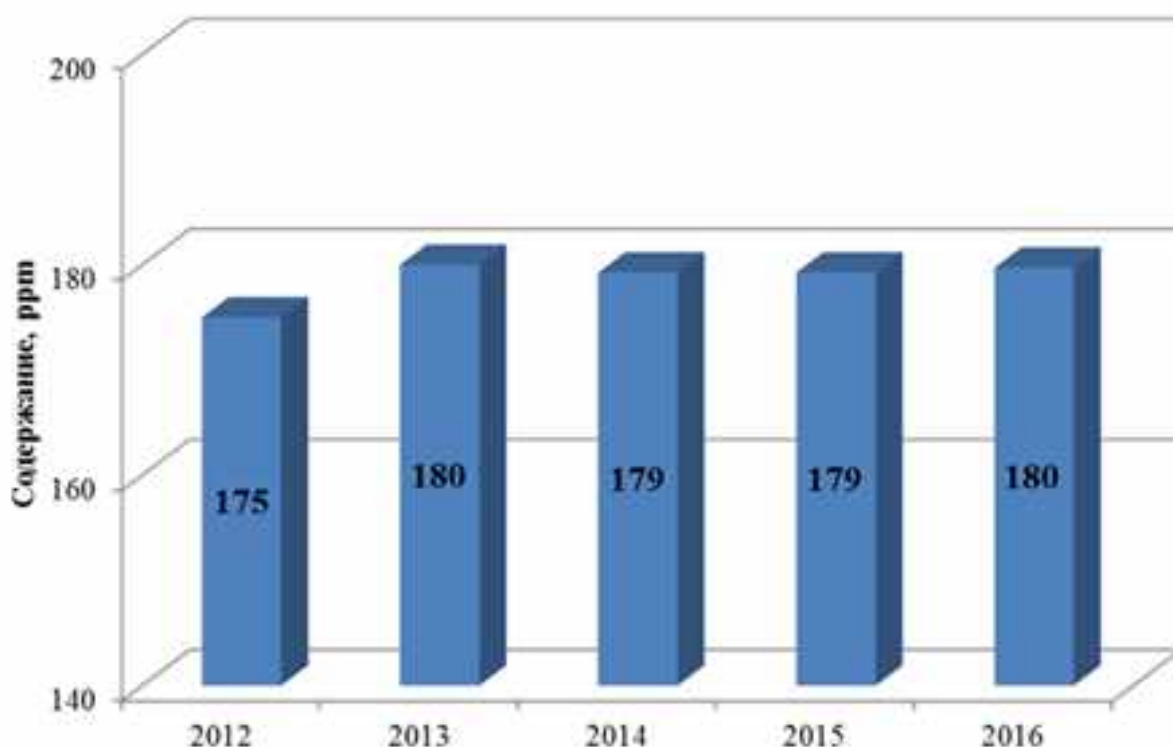


Рисунок 3 – Динамика среднегодового содержания фтора в электролитическом порошке циркония марки ПЦЭ-ЗР за период 2012-2016 гг.

Анализ гистограммы показал, что среднее содержание фтора в электролитическом порошке составляет 178,6 ppm.

Проведён расчёт шихты для выплавки слитка сплава Э110 расчётной массой 3,7 т. Определено, что средневзвешенное содержание фтора в исходной шихте составляет 96,7 ppm, следовательно, для достижения требуемого содержания (1 ppm) необходимо снизить содержание фтора в ~100 раз.

В данной главе представлены результаты исследования содержания фтора в брикете, спрессованном из 100% электролитического порошка циркония, после спекания. На рисунке 4 представлена диаграмма спекания брикетов.

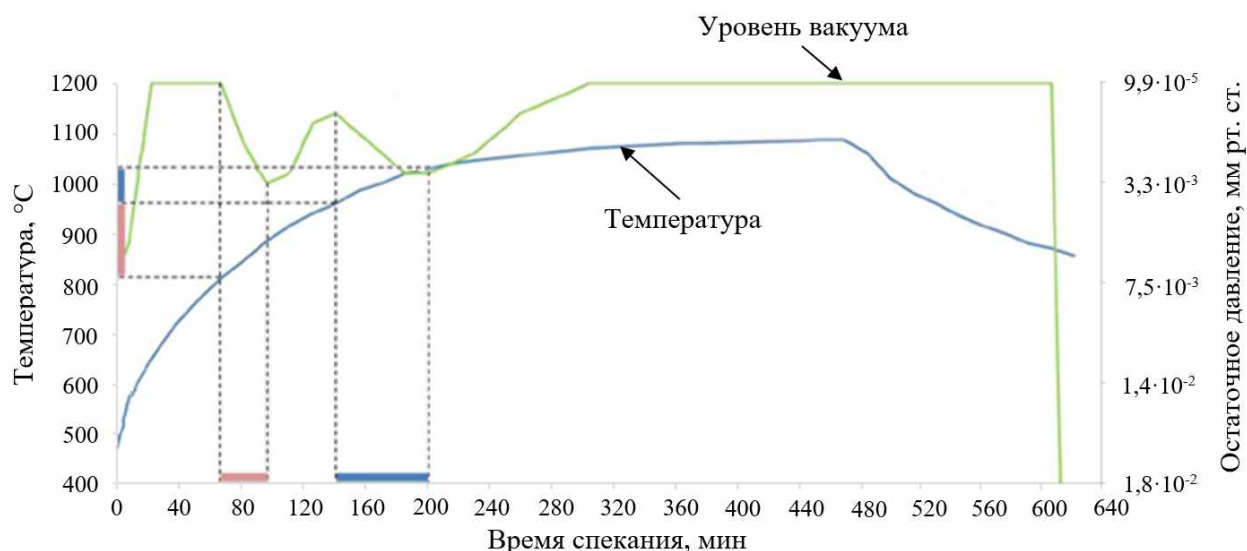
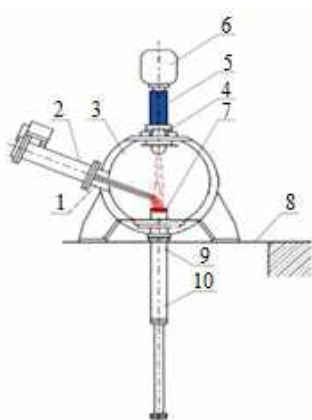


Рисунок 4 – Диаграмма спекания брикета из 100% электролитического порошка циркония

Анализ диаграммы спекания показал наличие двух пиков газовыделения, первое падение вакуума ($T \approx 800^\circ\text{C}$) связано с удалением легколетучих элементов из реторты, в которой проводится спекание. Второе падение вакуума ($T \approx 1000^\circ\text{C}$) вызвано удалением фтора и других легколетучих элементов из брикета. Основное выделение фтора и других примесей из циркония происходит при его полиморфном превращении из α -фазы в β -фазу (862°C), что обусловлено изменением их растворимости в цирконии. Восстановление вакуума после второго падения начинается примерно через $\sim 2-2,5$ часа. После чего процесс спекания идет без каких-либо изменений по вакууму, что свидетельствует об отсутствии газовыделения из брикетов. Соответственно, основное газовыделение происходит в течение первых 2,5 часов. Установлено, что для получения наибольшей степени рафинирования электролитического порошка от фтора в процессе спекания необходимо применять оптимальный режим.

Для первого перепада выбрано электронно-лучевое рафинирование в установке ЕМО-250 (рисунок 5), так как данный способ выплавки слитков имеет следующие достоинства по сравнению с вакуумно-дуговым перепадом:

- высокую эффективность рафинирования, обусловленную высоким вакуумом в камере электронно-лучевой установки и полностью открытой поверхностью расплава в изложнице,
- возможность варьирования мощностью (до максимальной 200 кВт) и скоростью плавки в широком диапазоне значений.



- 1 – расходимая заготовка; 2 – камера загрузки; 3 – плавильная камера; 4 – развертка луча;
 5 – аксиальная электронно-лучевая пушка; 6 – высоковольтный ввод; 7 – кристаллизатор;
 8 – площадка обслуживания; 9 – механизм вытягивания слитков;
 10, 12 – камеры вытяжки слитков

Рисунок 5 – Принципиальная схема и внешний вид электронно-лучевой установки ЕМО-250

Реакцию электронно-лучевого рафинирования сплава Э110 от фтора в общем виде можно записать как



Данный процесс является гетерогенным, включающим 3 стадии. Скорость данной гетерогенной реакции определяется скоростью наиболее медленной стадии – переноса вещества к поверхности раздела фаз. Количественный расчёт этого процесса проводится исходя из уравнения непрерывности потока вещества

$$\Pi = -D \frac{\partial C}{\partial x} + C u_x, \quad (3)$$

где Π – поток вещества, моль/(м²·с);

D – коэффициент диффузии, м²·с;

C – концентрация фтора, моль/м³;

u_x – компонент скорости потока в направлении x , м/с.

В процессе электронно-лучевого рафинирования сплава Э110 на основе электролитического порошка от фтора, который удаляется с: оплаваемого торца расходуемой заготовки, падающей капли и поверхности жидкого металла в кристаллизаторе. Схематично процесс электронно-лучевого рафинирования сплава Э110 на основе электролитического порошка циркония от фтора представлен на рисунке 6.

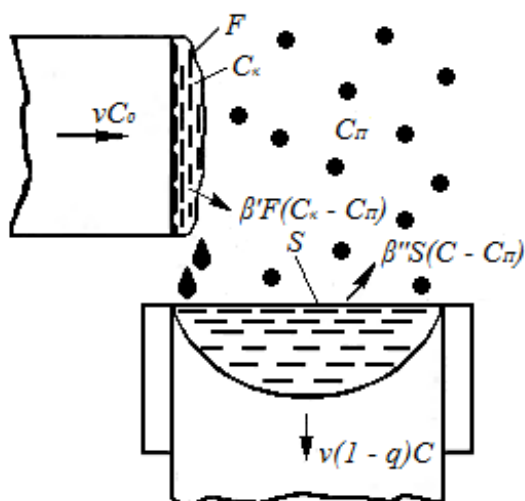


Рисунок 6 – Схема электронно-лучевого рафинирования расходуемой заготовки сплава Э110 на основе электролитического порошка циркония от фтора

Расчёт проводится по следующей системе уравнений

$$\begin{cases} (C_0 - (1 - q') \cdot C_K) v - \beta' F (C_K - C_П) = 0 \text{ (для расходуемой заготовки)} \\ ((1 - q') \cdot C_K - (1 - q') \cdot (1 - q'') \cdot C) v - \beta'' S (C - C_П) = 0 \text{ (для поверхности, жидкого металла в кристаллизаторе)} \end{cases} \quad (4)$$

где v – скорость электронно-лучевого рафинирования, м/с;

C_0 – исходная концентрация фтора, моль/м³;

C_K – концентрации фтора в капле, падающей в кристаллизатор, моль/м³;

$C_П$ – концентрация фтора в газовой фазе, моль/м³;

C_p – концентрация фтора в жидком металле в кристаллизаторе, моль/м³;

q' , q'' – потери металла на испарение на оплаваемом торце заготовки и в кристаллизаторе, массовые доли;

β' , β'' – константы массообмена для жидкого металла на оплаваемом торце заготовки и в кристаллизаторе, м/с;

F, S – поверхности жидкого металла на оплавляемом торце заготовки и в кристаллизаторе, м^2 .

После преобразований получим

$$\frac{C_0}{C} = Z + \frac{\gamma[1+\alpha(Z+\gamma)]}{1+\frac{L}{q}\gamma[1+\alpha(1+\gamma)]}, \quad (5)$$

где Z – выход в годное;

q – угар металла основы;

α, γ, L – безразмерные параметры.

Для расчёта по формуле (5) экспериментально определены параметры α, γ, L путём выплавки 9-ти слитков методом электронно-лучевой плавки по различным режимам.

Таблица 2 – Режимы электронно-лучевого переплава слитков сплава Э110 для определения параметром α, γ, L

Параметр	Значение								
Номер слитка	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Скорость электронно-лучевого рафинирования, кг/ч	V_1	$V_2 = V_1 + 50$	$V_2 = V_1 + 100$	V_1	V_2	V_3	V_1	V_2	V_3
Мощность электронного луча, кВт	P_1			$P_2 = P_1 + 15$			$P_3 = P_1 + 30$		

Определение параметра α .

Параметр α рассчитывается по формуле

$$\alpha = \frac{F}{S}, \quad (6)$$

где F – площадь оплавленной поверхности заготовки, определяемая эмпирически, м^2 ;

S – площадь поверхности жидкого металла.

В соответствии с формулой (6) для расчёта параметра α определена площадь торца огарков (рисунок 7). По результатам расчёта параметр $\alpha \approx 0,51$.



а)



б)

а) вид сверху; б) вид сбоку

Рисунок 7 – Внешний вид огарка, полученный после электронно-лучевого рафинирования расходуемой заготовки сплава Э110

Определение параметра γ

Параметр γ рассчитывается по формуле

$$\gamma = \frac{\beta''}{v}, \quad (7)$$

где β'' – константы массообмена для жидкого металла в кристаллизаторе, $\beta'' \sim 1,04 \cdot 10^{-4}$ м/с;
 v – скорость плавки, м/с.

Результаты расчётов параметра γ при различных скоростях электронно-лучевого рафинирования представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты расчётов параметра γ при различных скоростях электронно-лучевого рафинирования

Параметр	Значение		
Массовая скорость электронно-лучевого рафинирования, кг/ч	V_1	V_2	V_3
Значение параметра γ	0,65-1,31	1,31-1,96	1,96-2,62
Среднее значение значения параметра γ	0,98	1,63	2,29

Определение параметра L

Параметр L рассчитывается по формуле

$$L = \frac{C_K}{C_{\Pi}} \quad (8)$$

Концентрация фтора в газовой фазе (C_{Π}) рассчитывается по формуле

$$C_{\Pi} = \frac{C_0 - Z \cdot C}{q} \quad (9)$$

Результаты расчётов концентрации фтора в газовой фазе (C_{Π}) по формуле (9) и параметра L по формуле (8) представлены в таблице 4.

Подставляя полученные значения параметров α , γ , L в формулу (5) была получена зависимость коэффициента очистки металла от фтора от параметров электронно-лучевой плавки, представленная на рисунке 8.

Таблица 4 – Результаты расчётов концентрации фтора в газовой фазе (C_{Π}) и параметра L при различных режимах электронно-лучевого рафинирования

Параметр	Значение								
Номер слитка	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Мощность электронно-лучевого рафинирования, кВт	P_1	P_1	P_1	P_2	P_2	P_2	P_3	P_3	P_3
Массовая скорость электронно-лучевого рафинирования, кг/ч	V_1	V_2	V_3	V_1	V_2	V_3	V_1	V_2	V_3
Концентрации фтора в газовой фазе, ppm	472	708	1069	479	529	717	444	485	533
Параметр L , 10^{-3}	10,4	6,9	4,6	10,2	9,3	6,8	11,0	10,1	9,2

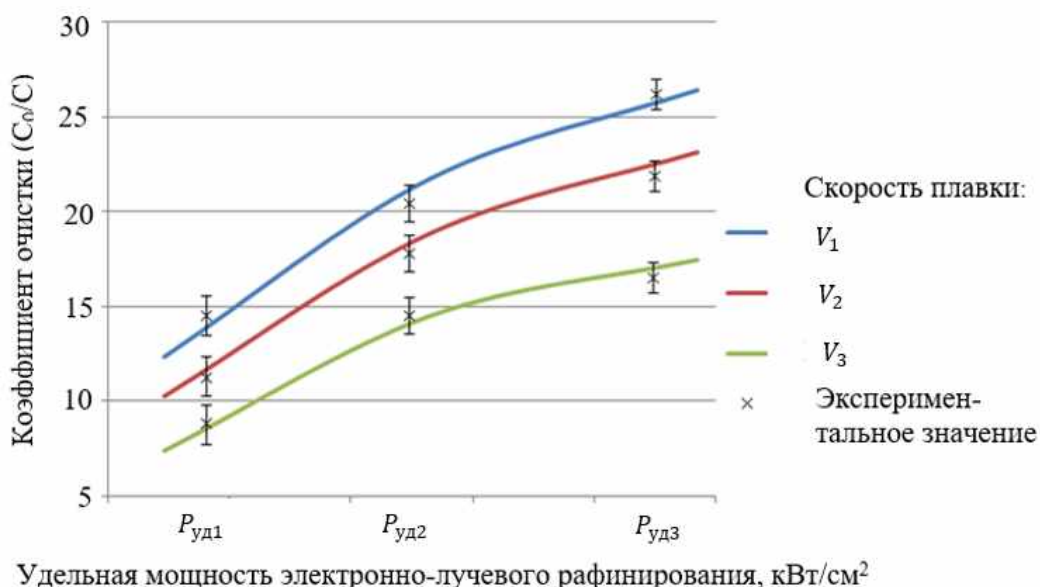
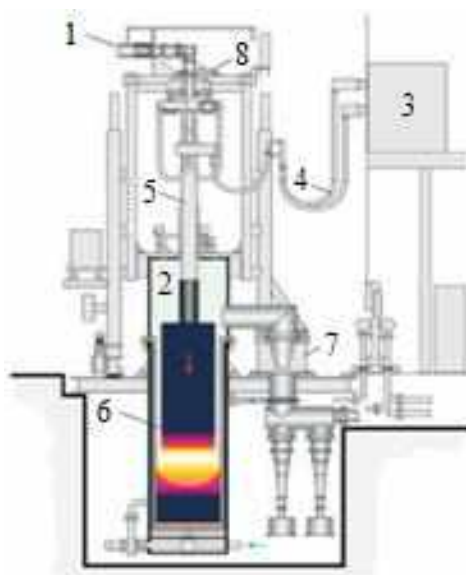


Рисунок 8 – Зависимость коэффициента очистки сплава Э110 от фтора от параметров электронно-лучевой плавки

Данная зависимость позволяет определить параметры электронно-лучевого рафинирования сплава Э110 на основе электролитического порошка от фтора в зависимости от его содержания в брикете после спекания.

Для получения плотной, мелкозернистой структуры слитков с неразвитой поверхностью, пригодной для дальнейшей термомеханической обработки необходимо применять вакуумно-дуговой переплав. Принципиальная схема вакуумно-дуговой печи VAR L 500 представлена на рисунке 9.



1 – механизм перемещения электрода; 2 – камера печи; 3 – источник питания; 4 – система тросов; 5 – электрододержатель; 6 – медный кристаллизатор; 7 – вакуумная система; 8 – механизм центровки

Рисунок 9 – Принципиальная схема вакуумно-дуговой печи VAR L 500

Анализ процесса вакуумно-дугового переплава показал наличие градиента степени рафинирования металла по высоте слитка. Данный градиент обусловлен тем, что:

- в процессе вакуумно-дугового переплава расстояние между ванной жидкого металла и вакуумной системой, которая удаляет фтор, уменьшается, что приводит к увеличению степени рафинирования от низа слитка к верху;

- в начальный момент плавки происходит интенсивная кристаллизация жидкого металла, вызванная взаимодействием с водоохлаждаемым поддоном кристаллизатора, что приводит к неполному протеканию процесса рафинирования сплава Э110 от фтора;

- во время вакуумно-дугового переплава происходит прогрев расходного электрода за счёт протекания по нему электрического тока, что приводит к удалению фтора с боковой поверхности электрода.

Следовательно, схема формирования расходных электродов для вакуумно-дугового переплава должна разрабатываться таким образом, чтобы существовал градиент содержания фтора по высоте электрода – минимальное содержание на нижнем торце, максимальное на верхнем.

Во время вакуумно-дугового переплава можно варьировать силу тока дуги и, соответственно, мощность дуги. Чтобы увеличить длительность пребывания металла в жидком состоянии необходимо уменьшать мощность, подаваемую для образования дуги. Массовая скорость плавки рассчитывается по формуле

$$V_M = K_M \cdot I_{уд}, \quad (10)$$

где K_M – коэффициент пропорциональности, $\frac{\text{кг} \cdot \text{м}^2}{\text{мин} \cdot \text{кА}}$;

$I_{уд}$ – удельная сила тока дуги, $\frac{\text{кА}}{\text{м}^2}$.

$K_M = 0,341 \frac{\text{кг} \cdot \text{м}^2}{\text{мин} \cdot \text{кА}}$ определен графически, исходя из зависимости массовой скорости плавки от удельной силы тока дуги (рисунок 10).

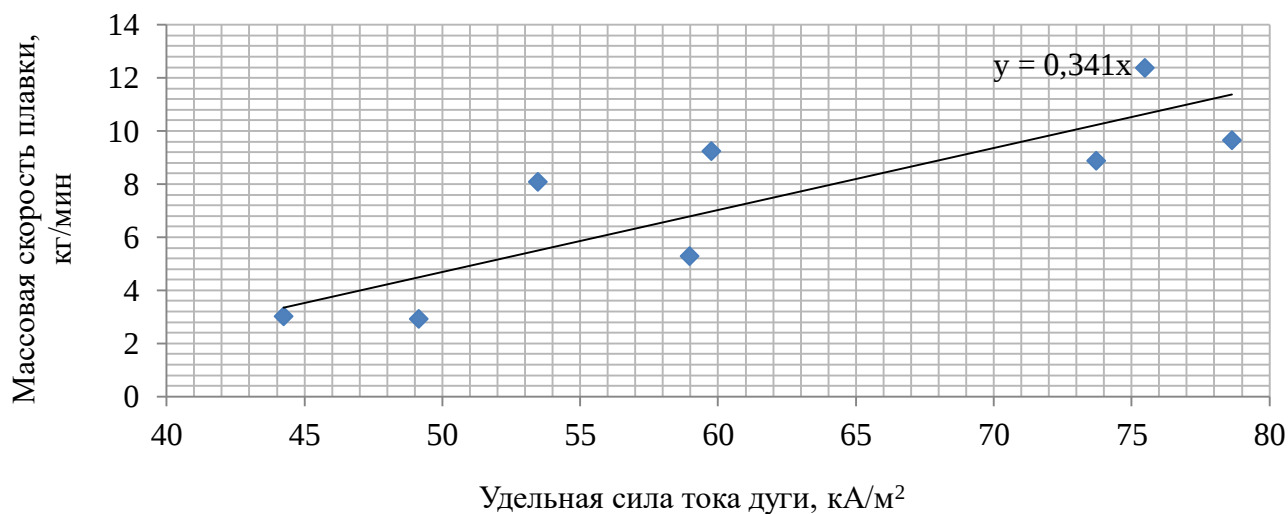


Рисунок 10 – Зависимости массовой скорости плавки от удельной силы тока дуги

Расчеты по формуле (10) показывают, что применение пониженных токовых нагрузок по сравнению со штатными понижает скорость плавки расходных электродов в кристаллизаторы диаметром 0,36 м (второй ВДП) в ~ 1,5 раза, в кристаллизаторы диаметром 0,45 м (третий и четвертый ВДП) – в ~1,4 раза. Снижение скорости плавки позволяет увеличить время нахождения жидкого металла в условиях вакуума и степень рафинирования сплава Э110 от фтора.

Снижение силы тока дуги также приводит к уменьшению объема жидкого металла, рассчитываемого по формуле

$$V = \frac{\pi \cdot D^2 \cdot H}{8}, \quad (11)$$

где D – диаметр изложницы, м.

Анализ результатов расчётов показывает, что применение пониженных токовых нагрузок уменьшает объём жидкого металла в процессе плавки расходуемых электродов в кристаллизаторы диаметром 0,36 м в ~ 1,6 раза, в кристаллизаторы диаметром 0,45 м – в ~1,4 раза.

Следовательно, применение пониженных токовых нагрузок позволяет более эффективно рафинировать сплав Э110 на основе электролитического порошка циркония от фтора при вакуумно-дуговой плавке за счёт снижения объёма рафинируемого металла и увеличения времени его пребывания в условиях динамического вакуума. На основании вышеизложенного, определены оптимальные диапазоны сил тока при вакуумно-дуговых переплавах.

Также в главе представлена разработанная методика расчёта оптимального режима выведения усадочной раковины (ВУР), позволяющего полностью устранить усадочную раковину в верхней части слитка. В основу методики положено разделение общего теплового потока из зоны кристаллизации на осевую и радиальную составляющие. На основании методики определён режим ВУР для выплавки слитков сплава Э110 диаметром 450 мм. Контроль параметров режима ВУР проводится по диаграмме плавки. Контроль сплошности слитка проводится ультразвуковым методом.

В четвёртой главе представлены результаты промышленного опробования в АО ЧМЗ разработанной схемы изготовления оболочек твэлов из сплава Э110 с содержанием фтора менее 1 ppm и исследования их качества на соответствие критериям безопасности в условиях проектной аварии типа LOCA.

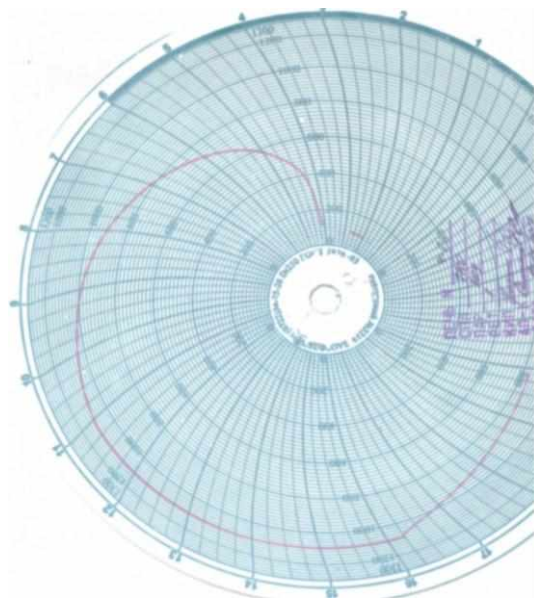
По результатам расчёта шихты средневзвешенное содержание фтора в исходных шихтовых материалах составило 97.4 ppm.

По расчёту шихты на гидравлическом прессе П-814 спрессовано 200 брикетов диаметром 200 мм, дополнительно был спрессован ещё 1 брикет из 100% электролитического порошка циркония для определения содержания фтора после спекания. Проведено спекание брикетов по режиму, определённом в главе 3. Диаграммы спекания представлены на рисунке 11.

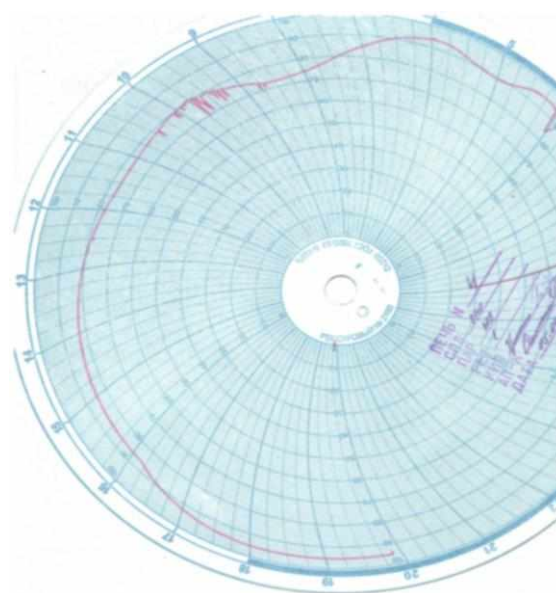
От брикета из 100% ЭПЦ отбирались пробы в виде стружки и анализировались на содержание фтора ионохроматографическим методом. Результаты исследований представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты исследований содержания фтора в пробах от спечённых брикетов

Исследуемый параметр	Место отбора проб			
	Периферия	R*/4	R*/2	R*
Содержание фтора в пробе, ppm	31	23	18	23
Среднее содержание фтора в брикете после спекания, ppm	23,75			
Средневзвешенное содержание фтора в исходной шихте, ppm	97,4			
Степень рафинирования электролитического порошка от фтора в процессе спекания	~4,10			
* – радиус брикета				



а)



б)

а) Диаграмма изменения температуры при спекании брикетов; б) Диаграмма изменения вакуума при спекании брикетов

Рисунок 11 – Диаграммы спекания брикетов

Из спечённых брикетов сформированы 9 расходимых заготовок на электронно-лучевой установке АСТК-30/6-10. Исходя из результатов содержания фтора в брикете после спекания (таблица 5) и зависимости коэффициента очистки сплава Э110 от фтора от параметров электронно-лучевого рафинирования, представленной на рисунке 8, определён оптимальный режим рафинирования.

Пример диаграммы электронно-лучевого рафинирования представлен на рисунке 12.

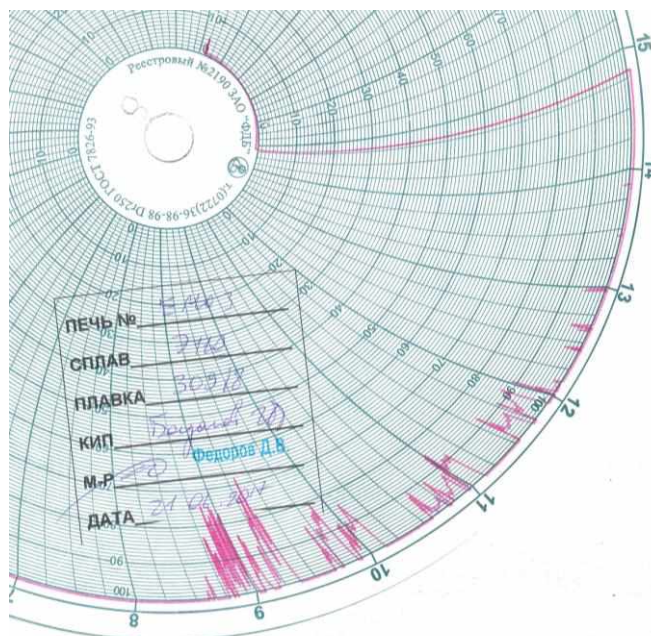


Рисунок 12 – Диаграмма электронно-лучевого рафинирования сплава Э110 от фтора

Для анализа содержания фтора в слитках построены графики распределения фтора по высоте слитков первого электронно-лучевого переплава (рисунок 13).

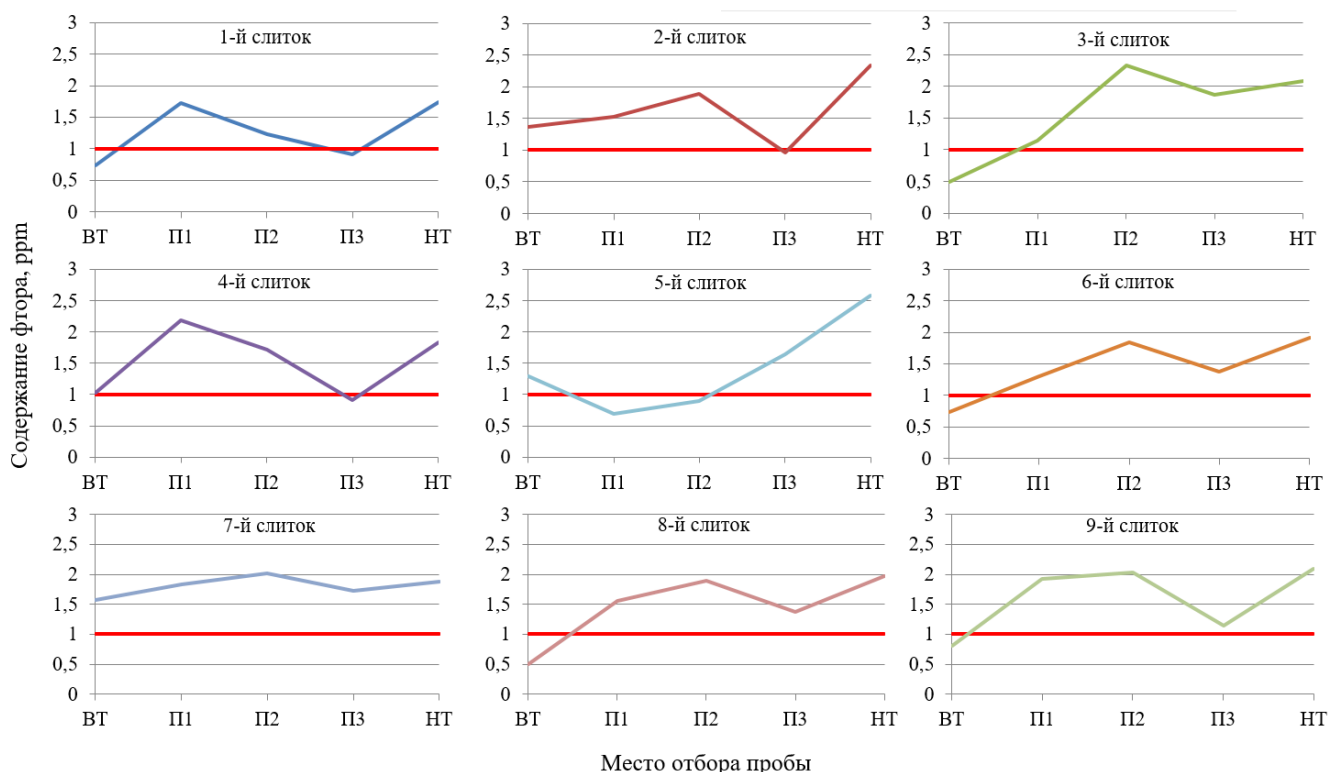


Рисунок 13 – Распределение фтора по высоте слитков сплава Э110 после первого электронно-лучевого переплава

Анализ рисунка 13 показал, что применение оптимальных параметров электронно-лучевого рафинирования позволило достичь заданной степени рафинирования, максимальное содержание составило 2,58 ppm, минимальное – менее 0,5 ppm, среднее содержание фтора в слитках после первого электронно-лучевого переплава – 1,44 ppm.

В соответствии с разработанной методикой проведено формирование трёх расходующих электродов для вакуумно-дуговых переплавов исходя из содержания фтора в слитках первого электронно-лучевого рафинирования. Второй вакуумно-дуговой переплав расходующих электродов проводился в вакуумно-дуговой печи VAR L500 в изложницу диаметром 360 мм по режимам, определённым в главе 3.

Для анализа содержания фтора в слитках построены графики распределения фтора по высоте слитков второго вакуумно-дугового переплава (рисунок 14).

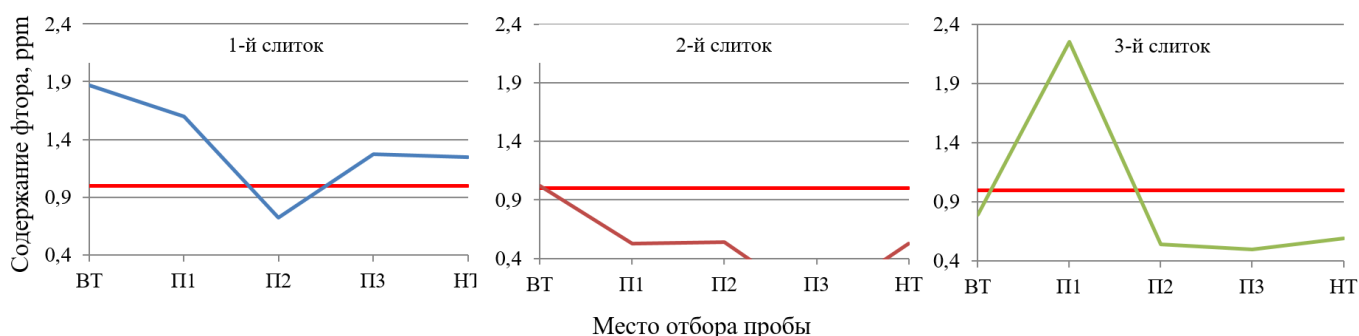


Рисунок 14 – Распределение фтора по высоте слитков сплава Э110 после второго вакуумно-дугового переплава

Анализ рисунка 14 показал, что применение второго вакуумно-дугового переплава сплава Э110 на основе электролитического порошка позволяет снизить содержание фтора, однако данный способ рафинирования менее эффективный, чем электронно-лучевое рафинирование (степень рафинирования после электронно-лучевого переплава 15,2-19,8, после вакуумно-дугового –

1,1-2,5). Анализ также показал, что применение второго вакуумно-дугового не позволяет гарантировано получать слитки сплава Э110 на основе электролитического порошка циркония с содержанием фтора менее 1 ppm.

В соответствии с разработанной методикой проведено формирование расходуемого электрода для третьего вакуумно-дугового переплава исходя из содержания фтора в слитках второго вакуумно-дугового переплава. Третий вакуумно-дуговой переплав расходуемого электрода проводился в вакуумно-дуговой печи VAR L500 в изложницу диаметром 450 мм по режимам, определённым в главе 3. В конце вакуумно-дугового переплава применялся разработанный режим выведения усадочной раковины. Ультразвуковой контроль головной части слитка усадочных дефектов не обнаружил.

Для исследования эффективности третьего вакуумно-дугового переплава сплава Э110 на основе электролитического порошка от фтора построен график распределения фтора по высоте слитка (рисунок 15).

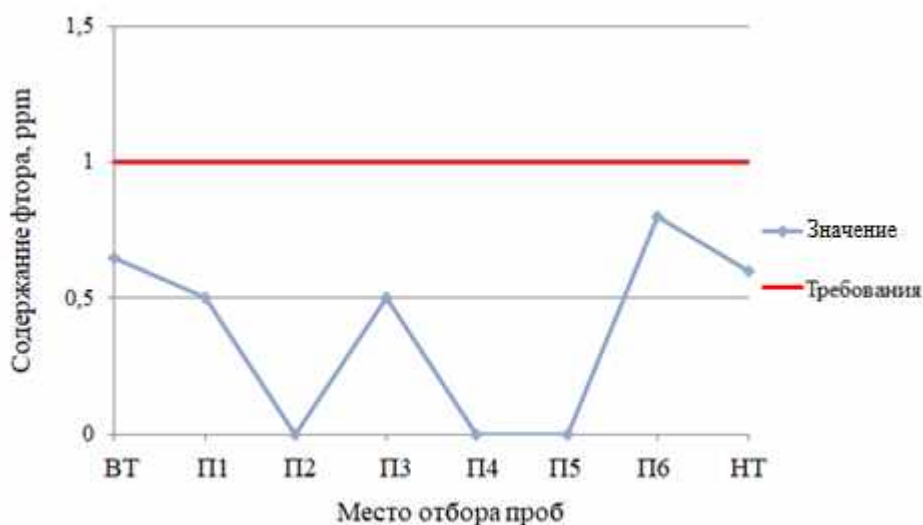


Рисунок 15 – Распределение содержания фтора по высоте слитка сплава Э110 на основе электролитического порошка циркония третьего вакуумно-дугового переплава

Анализ рисунка 15 показал, что максимальное содержание фтора в слитке обнаружено в пробе П6 (0,8 ppm), среднее содержание фтора составило 0,64 ppm, степень рафинирования после третьего вакуумно-дугового переплава – 1,45. Содержание остальных элементов в слитке сплава Э110 третьего вакуумно-дугового переплава соответствует требованиям ТУ 95 166-98 по всем элементам.

На основе полученных результатов сделан вывод, что применение трехкратного переплава по схеме – ЭЛП-ВДП-ВДП позволяет снизить содержание фтора до уровня менее 1 ppm в объёме слитка сплава Э110 на основе электролитического порошка циркония, соответствующего требованиям ТУ 95 166-98 по всем элементам.

На основе полученных результатов сделан вывод, что применение трехкратного переплава по схеме – ЭЛП-ВДП-ВДП позволяет снизить содержание фтора до уровня менее 1 ppm в объёме слитка сплава Э110 на основе электролитического порошка циркония, соответствующего требованиям ТУ 95 166-98 по всем элементам.

С целью определения возможности дальнейшего снижения содержания фтора методом вакуумно-дугового рафинирования проведён четвёртый вакуумно-дуговой переплав. В качестве расходуемого электрода использовалась верхняя половина слитка после её обточки до диаметра ~ 398 мм.

Четвёртый вакуумно-дуговой переплав расходуемого электрода проводился в вакуумно-дуговой печи VAR L500 в изложницу диаметром 450 мм по режимам, определённым в главе 3. В конце вакуумно-дугового переплава применялся разработанный режим выведения усадочной раковины. Ультразвуковой контроль головной части слитка усадочных дефектов не обнаружил.

Для исследования эффективности рафинирования от фтора при четвертом вакуумно-дуговом переплаве сплава Э110 на основе электролитического порошка построен график распределения фтора по высоте слитка (рисунок 16).

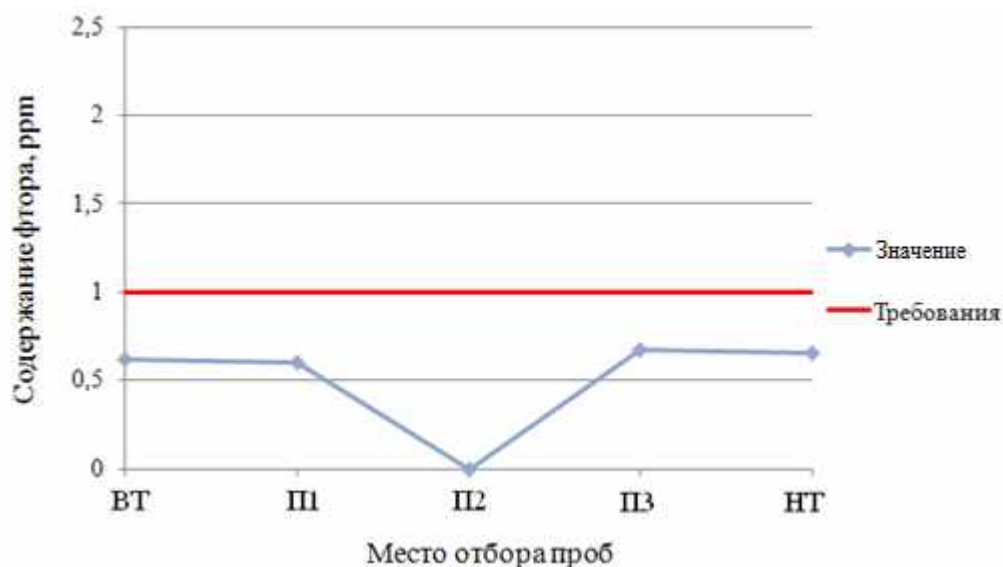


Рисунок 16 – Распределение содержания фтора по высоте слитка сплава Э110 на основе электролитического порошка циркония четвертого вакуумно-дугового переплава

Анализ рисунка 16 показал, что максимальное содержание фтора в слитке обнаружено в пробе П3 (0,670 ppm), среднее содержание фтора составило 0,68 ppm, степень рафинирования после четвертого вакуумно-дугового переплава – 0,94, что свидетельствует об отсутствии рафинирования и объёмном перераспределении фтора. Содержание остальных элементов в слитке сплава Э110 четвертого вакуумно-дугового переплава соответствует требованиям ТУ 95 166-98 по всем элементам.

По результатам проведенной работы можно сделать вывод о том, что применение дополнительных вакуумно-дуговых переплавов не позволяет снижать содержание фтора, а приводит только к его объёмному перераспределению.

Из двух слитков 3-го и 4-го переплава изготовлены оболочки твэлов Ø9,10×7,73 мм по штатной технологии. Внешний вид оболочки твэла Ø9,10×7,73×4130 мм из сплава Э110 с содержанием фтора менее 1 ppm представлен на рисунке 17.



Рисунок 17 – Внешний вид оболочки твэла Ø9,10×7,73×4130 мм из сплава Э110 с содержанием фтора менее 1 ppm

Проведённые исследования качества оболочек твэлов Ø9,10×7,73×4130 мм, полученных из слитков трёхкратного и четырёхкратного переплавов, показали, что они идентичны и соответствует требованиям ТУ 001.392-2006.

Исследование динамики изменения содержания фтора после каждой технологической операции, включая готовые изделия (таблица 6) показало, что в процессе производства оболочек содержание фтора, с учетом погрешности метода его определения, в сплаве практически не

изменяется и находится на уровне менее 1 ppm. При этом тенденция увеличения содержания фтора в оболочках твэлов, в сравнении со слитком, обусловлена применением в процессе изготовления труб травления в растворе, содержащем плавиковую кислоту (HF).

Таблица 6 – Среднее содержание фтора в полуфабрикатах и оболочках

Схема	Среднее содержание фтора, ppm					
	Поковки	Заготовки	Горяче-прессованная гильза	1 прокат	2 прокат	Оболочки
ЭЛП-ВДП-ВДП	0,75	0,7	0,79	0,83	0,86	0,89
ЭЛП-ВДП-ВДП-ВДП	0,72	0,65	0,62	0,72	0,77	0,85

Таким образом, от слитков тройного и четверного переплава, трубных полуфабрикатов из них и готовых оболочек на содержание фтора суммарно было проанализировано 465 проб и все результаты анализа показали концентрацию фтора в металле менее 1 ppm.

Испытания на окисление при температуре 1000 °С в среде водяного пара образцов оболочек твэлов из слитков сплава Э110 с 3-мя и 4-мя переплавами слитка, выполненные в отделе разработки циркониевых материалов АО «ВНИИНМ», показали отсутствие проявления «breakaway» эффекта при достижении максимальной локальной глубины окисления в 24 % за 5000 сек, что аналогично поведению образцов труб из сплава Э110 на губчатой циркониевой основе и удовлетворяет критериям безопасности в условиях проектной аварии LOCA. Из полученных результатов также можно сделать вывод, что содержание фтора должно быть менее 1 ppm с учётом погрешности методики определения содержания фтора.

На основании полученных результатов разработана технологическая инструкция выплавки слитков сплава Э110 с содержанием фтора менее 1 ppm на основе электролитического порошка циркония.

ВЫВОДЫ

Исследования, изложенные в диссертационной работе, позволили решить важную научно-технологическую задачу создания промышленной технологии получения оболочек твэлов из сплава Э110 с содержанием фтора менее 1 ppm, удовлетворяющих критериям безопасности в условиях проектной аварии типа LOCA.

Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

1. На основании уравнения непрерывности потока вещества установлены теплофизические параметры математической модели термодинамических процессов, протекающих во время электронно-лучевого рафинирования сплава Э110 от фтора.

Выявлена зависимость коэффициента очистки сплава Э110 от фтора от параметров электронно-лучевого рафинирования и предложена её графическая интерпретация, позволяющая определить оптимальный режим рафинирования в зависимости от концентрации фтора в брикете после спекания.

Исходя из содержания фтора в брикетах после спекания (23,75 ppm) и зависимости коэффициента очистки сплава Э110 от фтора от параметров электронно-лучевого рафинирования, определены параметры процесса рафинирования.

2. На основании результатов анализа процесса вакуумно-дугового переплава, разработана методика формирования расходующих электродов для вакуумно-дуговых переплавов, учитывающая химический состав слитков предшествующего переплава. Схема формирования расходующих электродов для вакуумно-дугового переплава должна разрабатываться таким образом, чтобы существовал градиент содержания фтора по высоте электрода – минимальное содержание на нижнем торце, максимальное на верхнем.

3. Определены оптимальные диапазоны сил тока при вакуумно-дуговых переплавах. Проведён теплофизический расчёт кристаллизации слитков в процессе конечного вакуумно-дугового переплава, по результатам которого предложен новый метод определения оптимального режима выведения усадочной раковины. Разработан режим выведения усадочной раковины для выплавки слитков сплава Э110 диаметром 0,45 м.

4. По разработанной технологической схеме выплавлены два слитка трехкратного переплава по схеме ЭЛР-ВДП-ВДП и четырёхкратного переплава по схеме ЭЛР-ВДП-ВДП-ВДП. Применение трехкратного переплава по схеме – ЭЛР-ВДП-ВДП позволяет снизить содержание фтора до уровня менее 1 ppm в объёме слитка сплава Э110, соответствующего требованиям ТУ 95 166-98 по всем элементам. Применение дополнительных вакуумно-дуговых переплавов не позволяет снижать содержание фтора.

5. Из двух слитков 3-го и 4-го переплава сплава Э110 с содержанием фтора менее 1 ppm изготовлены оболочки твэлов Ø9,10×7,73 мм по штатной технологии. Испытания на окисление при температуре 1000 °С в среде водяного пара образцов оболочек твэлов из слитков сплава Э110 с 3-мя и 4-мя переплавами показали отсутствие ускоренного окисления при достижении максимальной локальной глубины окисления в 24 % за 5000 сек, что аналогично поведению образцов труб из сплава Э110 на губчатой циркониевой основе и удовлетворяет критериям безопасности в условиях проектной аварии LOCA.

6. На основании полученных результатов разработана технологическая инструкция 140.25000.01425 «Производство слитков циркониевого сплава Э110 с содержанием фтора менее 1 ppm на основе электролитического порошка циркония».

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Investigation of the kinetics of niobium dissolution in zirconium [Text] / A.V. Golovin, V.V. Novikov, A.A. Kabanov, N.K. Filatova // Proceedings of the 13th international conference –2020.– с. 471-477.

2. Научное обоснование параметров выплавки слитков сплава Э110 на основе электролитического циркония в обеспечение стойкости оболочек твэлов к «breakaway» окислению в высокотемпературном паре [Текст] / А.В. Головин, В.В. Новиков, А.А. Кабанов, Н.К. Филатова, А.Г. Зиганшин, А.А. Мартынов, Б.Ф. Бекмансуров // «ВАНТ» серия: «Материаловедение и новые материалы» –2020. – № 2 – с. 117-134.

3. Совершенствование технологии выплавки слитков диаметром 500 мм сплава Э110 на основе электролитического порошка циркония [Текст] / А.В. Головин, Н.К. Филатова, В.В. Новиков, А.А. Кабанов, А.Г. Зиганшин, Д.А. Худяков, Р.Ф. Бекмансуров // «ВАНТ» серия: «Материаловедение и новые материалы» –2019. – № 2 – с. 12-29.

4. Исследование кинетики растворения ниобия в цирконии [Текст] / А.В. Головин, Н.К. Филатова, В.В. Новиков, А.А. Кабанов // «ВАНТ» серия: «Материаловедение и новые материалы» –2019. – № 4 – с. 16-35.

5. Оптимизация режима выведения усадочной раковины при выплавке промышленных слитков гафния [Текст] / А.В. Головин, Н.К. Филатова, В.В. Новиков, А.А. Кабанов // Титан, 2016. – № 4 (54). – С.21-26.

6. Совершенствование промышленной технологии выплавки слитков циркониевых сплавов на основе циркониевой губки и электролитического порошка циркония в обеспечение исключения причин образования структурно-фазовых неоднородностей [Текст] / А.В. Головин, В.В. Новиков, А.А. Кабанов, Н.К. Филатова, А.Ю. Гусев, Н.С. Сабуров, А.Г. Зиганшин, А.А. Мартынов, Б.Ф. Бекмансуров // «ВАНТ» серия: «Материаловедение и новые материалы» –2020. – № 3 – с. 14-28.

Список дополнительных по теме работы:

7. Особенности плавки титана, циркония и гафния [Текст] / А.В. Головин, Н.К. Филатова, В.В. Новиков, А.А. Кабанов // труды конференции X Международной научно-практической конференции «Прогрессивные литейные технологии», г. Москва, 9-13 ноября 2020 г., с. 387-396.

8. Обоснование параметров режима выведения усадочной раковины при выплавке слитков циркониевых сплавов [Текст] / А.В. Головин, Н.К. Филатова // Сборник докладов МАЯТ2017, Москва, 28-29 ноября 2017 г.

9. Исследование кинетики растворения ниобия в цирконии [Текст] / А.В. Головин, Н.К. Филатова // Сборник докладов МАЯТ-2019, Москва, 21 ноября 2019 г.

10. Ноу-хау КТ 349/23кт от 22.05.2017 «Способ рафинирования сплава Э110 от фтора методом электронно-лучевого переплава» [Текст] / А.В. Головин, Н.К. Филатова, В.В. Новиков, А.А. Кабанов– 9 с.

11. Ноу-хау КТ № 349/102кт от 18.06.2019 «Универсальный способ получения слитков циркониевых сплавов» [Текст] / А.В. Головин, Н.К. Филатова, В.В. Новиков, А.А. Кабанов – 14 с.

12. Ноу-хау КТ № 349/23кт от 02.04.2019 «Способ смешивания порошковых компонентов в процесс изготовления слитков циркониевых сплавов» [Текст] / А.В. Головин, Н.К. Филатова, В.В. Новиков, А.А. Кабанов – 15 с.