

УДК 669.296:621.785.062

ВПЛИВ МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ ДОМІШКАМИ ПРОНИКНЕННЯ НА ТРИВАЛУ МІЦНІСТЬ СПЛАВУ Zr–1% Nb

В. С. ТРУШ¹, О. Г. ЛУК'ЯНЕНКО¹, П. І. СТОЄВ²

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² "Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства та технологій Національного наукового центру Харківський фізико-технічний інститут" НАН України

Встановлено вплив модифікування поверхневого шару металу в газових середовищах на тривалу міцність за кімнатної температури (20°C) сплаву Zr–1% Nb. Виявлено, що оброблення у кисневмісному (580°C; 1,33 Па; 0,5 h за тиску $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па; $\tau = 2,5$ h) та азотовмісному середовищах (580°C; $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па; 1 h за тиску азоту $1 \cdot 10^5$ Па; $\tau = 9$ h) супроводжується формуванням дифузійно зміцненого приповерхневого шару і призводить до підвищення тривалої міцності за кімнатної температури зразків-кілець на базі 100 h порівняно зі штатним обробленням у вакуумі (580°C; $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па; 3 h).

Ключові слова: цирконієвий сплав, приповерхневий шар, хіміко-термічна обробка, кисне- та азотовмісне газове середовище, тривала міцність, фрактографія.

Вступ. В ядерній енергетиці та промисловості особливо важливо створити конструкційні матеріали з оптимально високими експлуатаційними характеристиками. До конструкційних матеріалів активної зони ядерних реакторів належать цирконієві сплави [1–3], які з різними легувальними домішками мають поліпшені механічні і міцнісні властивості, високу корозійну тривкість під час експлуатації у воді високих параметрів та інтенсивного нейтронного опромінення. Їх застосовують і в нових типах реакторів за підвищених температур експлуатації тепловидільних елементів, щоб збільшити вигоряння ядерного палива і тривалість експлуатації цирконієвих оболонок. Водночас існують чинники, які перешкоджають їх використанню. Зокрема, на службові властивості цирконію значно впливають домішки проникнення – кисень та азот [4–6], які легко реагують з ним і беруть участь у всіх процесах, що відбуваються в матеріалі за термічної, радіаційної та механічної дій. Проте дані про вплив цих елементів, розчинених у приповерхневому шарі металу, залишаються обмеженими і суперечливими. Застосовуючи хіміко-термічну обробку (ХТО), можна ефективно керувати структурою та характеристиками приповерхневих шарів металів, а отже, поліпшити фізико-механічні властивості матеріалу.

Мета дослідження – встановити вплив приповерхневого шару, збагаченого домішками проникнення (киснем, азотом), на властивості (структуру приповерхневого шару металу, твердість, тривалу міцність у повітрі за $T = 20^\circ\text{C}$) трубок зі сплаву Zr–1% Nb для тепловидільних елементів.

Матеріал та методика. Випробовували цирконієвий сплав Zr–1% Nb з таким вмістом легувальних елементів: 98,87 mass% Zr і 1,03 mass% Nb. Тривалу міцність на базі 100 h у повітрі за кімнатної температури досліджували на зразках-кілках шириною 3 mm (рис. 1a) з V-подібним концентратором глибиною 0,5 mm, вирізаним симетрично з двох боків зразка (рис. 1b). Для цього використовували дванадцятипозиційну установку, розроблену у Фізико-механічному інституті ім. Г. В. Карпенка НАН України [7], яка забезпечує ідентичні умови випробовувань великої кількості зразків та скорочує їх тривалість.

Контактна особа: В. С. ТРУШ, e-mail: trushvasyl@gmail.com

Рис. 1. Принципова схема виготовлення зразків-кілець для випробувань під тривалим статичним навантаженням:
a – схема їх вирізання з ТВЕЛЬНОЇ трубки;
b – нанесення концентратора.

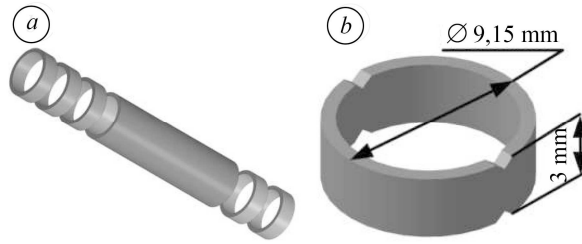


Fig. 1. Scheme for making ring-samples for a long-term strength testing:
a – scheme of the ring-samples cutting from the nuclear fuel claddings (NFC) tube,
b – inducing the concentrators.

Характеристики модифікованого приповерхневого шару після ХТО оцінювали за приростом твердості поверхні $\Delta H = (H^s - H^c)$, де H^s , H^c – твердість поверхні і серцевини металу, та глибиною зміцненого шару $1 \mu\text{m}$. Мікротвердість зразків визначали приладом ПМТ-3М за навантажень 0,098; 0,49 та 0,98 N, а її розподіл по їх перетину – на зовнішньому боці зразка. Приповерхневий модифікований шар формували дифузійним насиченням у кисне- та азотовмісному газовому середовищі за різних режимів (табл. 1).

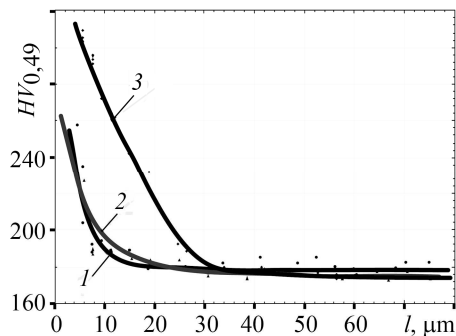
Таблиця 1. Режими хіміко-термічної обробки зразків-кілець, вирізаних з трубки зі сплаву Zr-1% Nb

№ обробки	Режими обробки
1	Вихідний стан (вакуумний відпал) 580°C; $1,33 \cdot 10^{-2}$ Pa; 3 h. Режим R1
Обробка у кисневмісному середовищі	
2	580°C; 1,33 Pa; 0,5 h за тиску $1,33 \cdot 10^{-2}$ Pa; 2,5 h. Режим R2
Обробка в азотовмісному середовищі	
3	580°C; $1,33 \cdot 10^{-3}$ Pa; 1 h за тиску азоту $1,013 \cdot 10^5$ Pa; 9 h. Режим R3

Результати та їх обговорення. Розчинення домішок проникнення у цирконієвих сплавах супроводжується спотворенням кристалічної ґратки, а отже, суттєвим підвищенням твердості. Тому після різних режимів обробки визначали мікротвердість і поверхні, і приповерхневого шару. Згідно з результатами досліджень (рис. 2 та табл. 2), твердість зовнішньої поверхні зразка, вирізаного з ТВЕЛЬНОЇ трубки, після вакуумного відпалу становить $(260 \pm 25) HV_{0,49}$, після обробки у кисневмісному середовищі за режимом R2 дорівнює $(275 \pm 20) HV_{0,49}$, а після обробки в азотовмісному за режимом R3 становить $(320 \pm 15) HV_{0,49}$.

Рис. 2. Розподіл мікротвердості по перерізу зразка, вирізаного з ТВЕЛЬНОЇ трубки зі сплаву Zr-1% Nb, після обробки за режимами: 1 – R0; 2 – R2; 3 – R3.

Fig. 2. Microhardness distribution over the cross-section of specimen cut out of the Zr-1% Nb alloy nuclear fuel claddings after treatment modes:
1 – R0; 2 – R2; 3 – R3



Товщина приповерхневого зміцненого шару після відпалу у вакуумі 15...19 μm , після окиснення 22...27 μm , а після азотування 32...37 μm внаслідок більшої тривалості процесу. Ці зміни викликані розчиненням у приповерхневому шарі металу домішків проникнення (рис. 2).

Таблиця 2. Характеристики приповерхневого шару сплаву Zr-1% Nb після різних режимів обробок

Характеристики	Навантаження, N	Режим обробки		
		R1	R2	R3
Твердість поверхні H^s	0,098	(275±20) $HV_{0,098}$	(365±40) $HV_{0,098}$	(350±45) $HV_{0,098}$
	0,49	(260±25) $HV_{0,49}$	(275±20) $HV_{0,49}$	(320±15) $HV_{0,49}$
	0,98	(240±10) $HV_{0,98}$	(250±10) $HV_{0,98}$	(245±15) $HV_{0,98}$
Твердість матриці H^c	0,098	(175±15) $HV_{0,098}$		
	0,49	(170±15) $HV_{0,49}$		
	0,98	(170±10) $HV_{0,98}$		
Приріст твердості $\Delta H (H^s - H^c)$	0,098	100 $HV_{0,098}$	190 $HV_{0,098}$	175 $HV_{0,098}$
	0,49	95 $HV_{0,49}$	105 $HV_{0,49}$	150 $HV_{0,49}$
	0,98	70 $HV_{0,98}$	80 $HV_{0,98}$	75 $HV_{0,98}$
Товщина зміцненого шару l , μm	0,49	15...19	22...27	32...37

За тривалої витримки після різних режимів ХТО під статичним навантаженням за кімнатної температури у повітрі проявилися властивості зразків (рис. 3a). Зокрема, їх напруження руйнування після обробки за режимами R2 та R3 упродовж 100 h на 7...12% (рис. 3b) вищі, ніж після стандартної термічної обробки ТВЕЛЬних трубок за режимом R1.

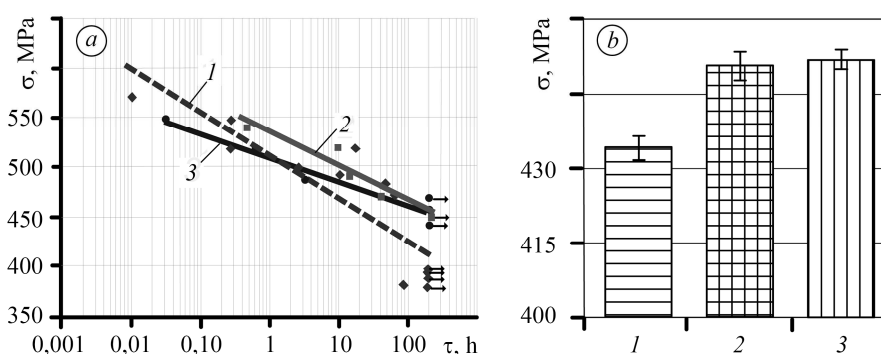


Рис. 3. Тривала міцність зразків-кілець з цирконієвого сплаву Zr-1% Nb за витримки при кімнатній температурі у повітрі після обробки за режимами: 1 – R1; 2 – R2; 3 – R3; a – крива тривалої міцності; b – руйнівні напруження на базі 100 h.

Fig. 3. Long-term strength of ring-samples from zirconium alloy Zr-1% Nb in air at temperature $T = 20^\circ\text{C}$ after various treatments: 1 – R1; 2 – R2; 3 – R3; a – long-term strength curve; b – failure stress on the basis of 100 h.

Аналізуючи поверхні руйнування після навантаження 100 h у повітрі при 20°C , суттєвих відмінностей у механізмах руйнування зразків залежно від режиму обробки не виявили (рис. 4). За кімнатної температури зразки руйнуються за

в'язким механізмом з характерним рельєфом чашок зі струмковими гребенями мікропластичної деформації (рис. 4a), а окисненням за режимом R2 властиві деформаційні ямки та облямування гребенями мікропластичної деформації (рис. 4b).

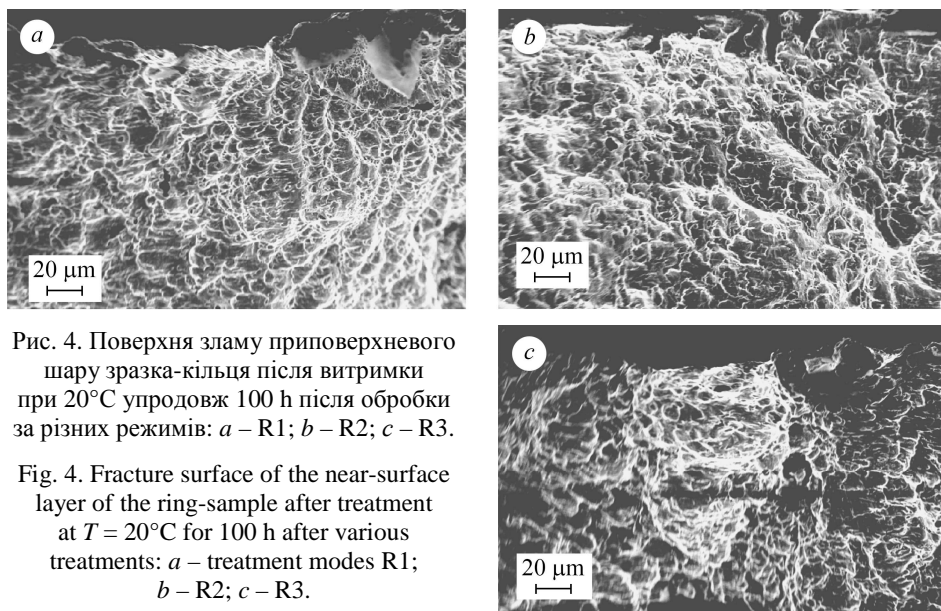


Рис. 4. Поверхня зламу приповерхневого шару зразка-кільця після витримки при 20°C упродовж 100 h після обробки за різних режимів: *a* – R1; *b* – R2; *c* – R3.

Fig. 4. Fracture surface of the near-surface layer of the ring-sample after treatment at $T = 20^\circ\text{C}$ for 100 h after various treatments: *a* – treatment modes R1; *b* – R2; *c* – R3.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що обробка зразків-кільць зі сплаву Zr–1% Nb, вирізаних з ТВЕЛЬНОЇ трубки, у кисневмісному середовищі за режимом R2 та азотовмісному за режимом R3 призводить до формування дифузійного шару завтовшки 22... 37 μm із градієнтом твердості $\Delta H = 80 \text{ HV}_{0,49}$. Під час модифікування приповерхневого шару зразків у цих середовищах їх довготривала міцність за випробувань у повітрі 100 h при 20°C вища, ніж за штатної термообробки у вакуумі (580°C; $1,33 \cdot 10^{-2}$ Pa; 3 h).

РЕЗЮМЕ. Выявлено влияние модифицирования поверхностного слоя металла в газовых средах на длительную прочность при комнатной температуре (20°C) сплава Zr–1% Nb. Установлено, что обработка в кислородсодержащей (580°C; 1,33 Pa; 0,5 h при давлении $1,33 \cdot 10^{-2}$ Pa; $\tau = 2,5$ h) и азотосодержащей средах (580°C; $1,33 \cdot 10^{-3}$ Pa; 1 h при давлении азота $1 \cdot 10^5$ Pa; $\tau = 9$ h) сопровождается формированием диффузионно упрочненного приповерхностного слоя и приводит к повышению длительной прочности при комнатной температуре на базе 100 h по сравнению со штатной обработкой в вакууме (580°C; $1,33 \cdot 10^{-2}$ Pa; 3 h).

Ключевые слова: циркониевый сплав, приповерхностный шар, химико-термическая обработка, кислород- и азотосодержащая газовые среды, длительная прочность, фрактография.

SUMMARY. The effect modification of the metal surface layer in gas environments on the long-term strength of Zr–1% Nb alloy at room temperature (20°C) is revealed. It is established that treatment in the oxygen-containing (580°C; 1.33 Pa; 0.5 h at pressure $1.33 \cdot 10^{-2}$ Pa; $\tau = 2.5$ h) and in nitrogen-containing (580°C; $1.33 \cdot 10^{-3}$ Pa; 1 h at pressure азота $1 \cdot 10^5$ Pa; $\tau = 9$ h) gaseous media is accompanied by the formation of diffusion hardened near-surface layers and leads to the increase in long-term strength at room temperature of the ring-samples on the base of 100 h, to compare with standard heat treatment in vacuum (580°C; $1.33 \cdot 10^{-2}$ Pa; 3 h).

Keywords: zirconium alloy, near-surface layers, thermo-chemical treatment, oxygen- and nitrogen-containing gaseous media, long-term strength, phractography.

1. *Займовский А. С., Никулина А. В., Решетников Н. Г.* Циркониевые сплавы в атомной энергетике. – М.: Энергоатомиздат, 1981. – 232 с.
2. *Hallstadius L., Johnson S., and Lahoda E.* Cladding for performance fuel // *Progress in Nuclear Energy.* – 2012. – **57**. – P. 71–76.
3. *Ядерная энергетика.* Гл. 2: Ядерная энергетика. Уч. пос. / Н. А. Азаренков, Л. А. Булавин, И. И. Залюбовский, В. Г. Кириченко, И. М. Неклюдов, Б. А. Шилиев. – Харьков: ХНУ им. В. Н. Каразина, 2012. – 536 с.
4. *Черняева Т. П., Стукалов А. И., Грицина В. М.* Влияние кислорода на механические свойства циркония // *Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники.* – 2002. – **12**, № 1. – С. 96–102.
5. *Дуглас Д.* Металловедение циркония / Под ред. А. С. Займовского. – М.: Атомиздат, 1975. – 360 с.
6. *Lemaignan C. and Motta A. T.* Zirconium alloys in nuclear applications // *Mater. Sci. and Technol.* – 2006. – P. 2–51.
7. *Максимович Г. Г.* Микромеханические исследования свойств металлов и сплавов. – К.: Наук. думка, 1974. – 244 с.

Одержано 11.06.2019