

УДК 669.296:621.785.062

ВПЛИВ ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ШАРУ НА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВУ Zr–1% Nb ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 380°C

В. С. ТРУШ¹, В. М. ФЕДІРКО¹, В. М. ВОЄВОДИН²,
О. Г. ЛУК'ЯНЕНКО¹, П. І. СТОЄВ², В. А. ПАНОВ²

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

² Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства та технологій
ННЦ "ХФТ" НАН України, Харків

Вивчено вплив термічної обробки ТВЕЛЬних трубок у різних газових середовищах на короткочасну та тривалу міцність за температури експлуатації (380°C). Хіміко-термічна обробка (ХТО) в азотовмісному середовищі підвищує короткочасну міцність зразків-кілець на ~ 30 МПа за випробувань на повітрі при 380°C, а у кисневмісних середовищах дещо знижує (~ на 15 МПа). Найвищу тривалу міцність на базі 100 h показали зразки-кілець після ХТО в азоті. ХТО у кисневмісних середовищах забезпечує довготривалу міцність на рівні стандартної термічної обробки ТВЕЛЬних трубок з цирконієвого сплаву Zr–1% Nb. Показано характер руйнування зразків-кілець з цирконієвого сплаву Zr–1% Nb залежно від середовища та режиму термічної обробки.

Ключові слова: цирконієвий сплав, хіміко-термічна обробка, кисень-азотовмісне середовище, приповерхневий шар, механічні властивості.

The influence of heat treatment of fuel cladding tubes in various gas media on short-term and long-term strength at operating temperature (380°C) is studied. Thermochemical treatment in nitrogen-containing media increases the short-term strength of the ring-like specimens by ~ 30 MPa in tests in air at 380°C, while in oxygen-containing media slightly reduces it (~ 15 MPa). The highest long-term strength on the basis of 100 h is shown by ring-like specimens after thermochemical treatment in nitrogen. Thermochemical treatment in oxygen-containing environments provides long-term strength at the level of standard heat treatment of fuel tubes made of Zr–1% Nb zirconium alloy. The nature of fracture ring-like specimens made of Zr–1% Nb zirconium alloy, depending on the environment and the regime of heat treatment, is shown.

Keywords: zirconium alloy, thermochemical treatment, oxygen-nitrogen-containing media, near-surface layer, mechanical properties.

Вступ. Цирконій за сучасного розвитку ядерної енергетики набуває одного з першорядних значень. Зокрема, Україна за запасами цирконієвих руд займає одне з провідних місць у світі і перше серед країн СНД. У ХХІ сторіччі атомна енергетика стане переважаючою галуззю енергетичного комплексу України і відповідно буде потреба у виробі вітчизняного виробництва з цирконієвих сплавів для АЕС [1, 2]. Забезпечення високих фізико-механічних властивостей оболонки паливних елементів є однією з ключових складових безпечної та довготривалої експлуатації атомних реакторів [3, 4]. Науково-технологічні дослідження в цьому аспекті розвиваються кількома напрямками. Серед них слід виділити хіміко-термічну обробку (ХТО), яка дає змогу цілеспрямовано модифікувати поверхневий шар та керувати структурою і характеристиками приповерхневого шару та виробу в цілому, і яка позитивно зарекомендувала себе для титанових сплавів [5–7].

Крім того, вже є результати досліджень, які підтверджують її ефективність і для цирконієвих сплавів [8, 9]. Тому розширення уявлень про вплив приповерхневого шару, збагаченого елементами проникнення, на властивості трубок зі сплаву Zr-1% Nb для тепловидільних елементів є доцільне і на часі.

Мета роботи – встановити вплив функціонального шару, сформованого термообробкою у контрольованих кисне- та азотовмісному газових середовищах, на короткочасну та тривалу міцність зразків-кілець зі сплаву Zr-1% Nb за випробувань на повітрі при температурі 380°C.

Матеріал та методика. Матеріалом для досліджень обрали цирконієвий сплав Zr-1% Nb українського виробництва: Zr – 98,97 mass%, Nb – 1,03 mass%.

Термічно обробляли досліджуваний сплав на лабораторному термічному обладнанні без натікання у реакційну камеру печі. Режими ХТО у кисне- та азотовмісному газових середовищах наведено в табл. 1.

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

№ обробки	Режими ХТО	Умовне позначення
1	Вихідний стан (вакуумний відпал) $T = 580^{\circ}\text{C}$; $P = 1,33 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$; $\tau = 3 \text{ h}$	R0
У кисневмісному середовищі		
2	$T = 580^{\circ}\text{C}$; $P = 1,33 \text{ Pa}$; $\tau = 0,5 \text{ h}$ + $T = 580^{\circ}\text{C}$; $P = 1,33 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$; $\tau = 2,5 \text{ h}$	R1
3	$T = 580^{\circ}\text{C}$; $P = 1,33 \text{ Pa}$; $\tau = 3 \text{ h}$	R2
В азотовмісному середовищі		
4	$T = 650^{\circ}\text{C}$; $P = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$; $\tau = 1 \text{ h}$ + $T = 580^{\circ}\text{C}$; $P = 1,33 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $\tau = 10 \text{ h}$	R3
5	$T = 580^{\circ}\text{C}$; $P = 1,33 \cdot 10^3 \text{ Pa}$; $\tau = 1 \text{ h}$ + $T = 580^{\circ}\text{C}$; $P = 1,33 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $\tau = 9 \text{ h}$	R4

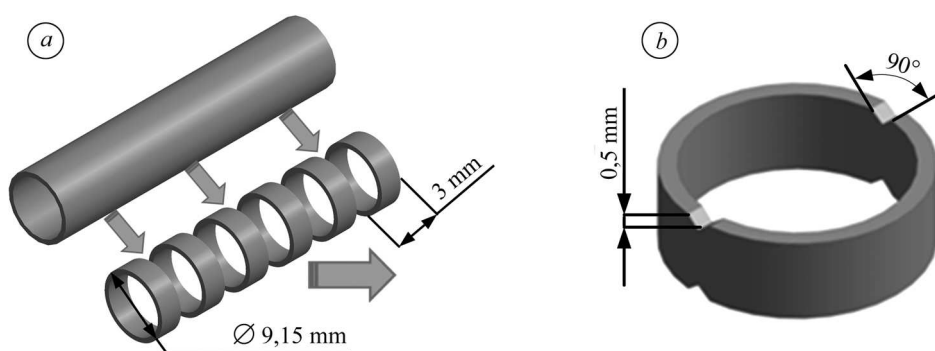


Рис. 1. Принципова схема виготовлення зразків-кілець для випробувань під тривалим статичним навантаженням: *a* – схема вирізання зразка-кілець з ТВЕЛ'ної трубки; *b* – нанесення концентратора.

Fig. 1. Scheme for preparing ring-like specimens for long-term strength testing: *a* – scheme of the ring-like specimen cutting from the nuclear fuel claddings tube; *b* – concentrator induction.

Оцінювали вплив режимів ХТО на досліджуваний матеріал за відносним приростом твердості поверхні: $\delta H = ((H^{\text{surf.}} - H^{\text{core}}) / H^{\text{core}}) \times 100\%$, де $H^{\text{surf.}}$ – твердість поверхні титану; H^{core} – твердість серцевини цирконію, та глибиною зміцненого шару l , μm . Мікротвердість поверхні та розподіл мікротвердості за перетином зразків визначали на приладі ПМТ-3М за навантаження 0,49 N.

Тривалу міцність на базі 100 h у повітрі за температури 380°C досліджували на зразках-кільцях шириною 3 mm (рис. 1a) з V-подібним концентратором завглибшки 0,5 mm, вирізаним симетрично з двох боків зразка (рис. 1b).

Для цього використовували багатопозиційну установку, розроблену у Фізико-механічному інституті ім. Г. В. Карпенка НАН України [10], яка забезпечує ідентичні умови випробовувань зразків.

Результати та їх обговорення. Розчинення елементів проникнення у цирконієвих сплавах пов'язано із спотворенням кристалічної ґратки, і внаслідок цього суттєво підвищується твердість.

Згідно з результатами досліджень (табл. 2), твердість зовнішньої поверхні зразка, вирізаного з ТВЕЛЬНОЇ трубки зі сплаву Zr-1% Nb, після вакуумного відпалу R0 становить $H^{\text{surf.}} = 260 \pm 25 \text{ HV}_{0,49}$, після обробки у кисневмісному середовищі за режимами R1–R2 змінюється від $H^{\text{surf.}} = 275 \pm 20$ до $310 \pm 25 \text{ HV}_{0,49}$ одиниць твердості, а після обробки в азотовмісному середовищі (режими R3–R4) $H^{\text{surf.}} = 315 \pm 15 \text{ HV}_{0,49}$. Товщина зміцненого шару після відпалу у вакуумі $l = 15 \dots 19 \mu\text{m}$; після окиснення – $l = 22 \dots 27 \mu\text{m}$ і після азотування також зростає та становить $34 \dots 39 \mu\text{m}$ внаслідок більшої тривалості процесу.

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

Характеристика	Режим обробки				
	R0	R1	R2	R3	R4
Твердість поверхні, $H^{\text{surf.}}$	260 ± 25	275 ± 20	310 ± 25	315 ± 15	320 ± 15
Твердість матриці, H^{core}	170 ± 15				
Приріст твердості ΔH , ($H^{\text{surf.}} - H^{\text{core}}$)	95	105	140	145	150
Розмір зміцненого шару l , μm	15...19	22...27	19...24	34...39	32...37

Згідно з отриманими результатами (табл. 3), короточасна міцність дослідних зразків-кільць за температури $T = 380^\circ\text{C}$ відрізняється на $\sim 75 \text{ MPa}$ (різниця між найбільшим та найменшим значеннями). Оксидування за режимом R1 дещо знизило короточасну міцність, водночас оксидування за режимом R2 майже не вплинуло на неї. Режими азотування R3 та R4 підвищили границю міцності на $\sim 30 \text{ MPa}$.

Тривала витримка на повітрі за температури 380°C зразків-кільць після різних режимів ХТО дещо інакше проявила їх властивості (рис. 2). Так, зразки-кільця оброблені у кисневмісному газовому середовищі за режимами R1 та R2 за своїми властивостями наближаються до властивостей ТВЕЛЬНИХ труб після стандартної термічної обробки R0. Слід зауважити, що зразки-кільця, оброблені в азотовмісному середовищі за режимом R3, мають ліпші властивості, ніж оброблені в кисневмісному за режимом R1 та R2. Водночас зразки-кільця, азотовані за режимом R4, хоча і мають високі показники міцності, але руйнуються у вузькому проміжку часу від 10 до 100 h.

Таблиця 3. Показники короткочасної міцності зразків-кілець зі сплаву за температури випробувань 380°C на повітрі

Режим обробки	σ	$\pm\delta\sigma$	$\sigma_{0,2}$	$\delta\sigma_{0,2}$
	МПа			
R0	247,2	$\pm 12,8$	200,1	$\pm 9,8$
R1	230,5	$\pm 6,9$	186,4	$\pm 5,9$
R2	246,2	$\pm 4,9$	199,1	$\pm 3,9$
R3	277,6	$\pm 13,7$	224,6	$\pm 10,8$
R4	275,7	$\pm 22,6$	222,7	$\pm 18,6$

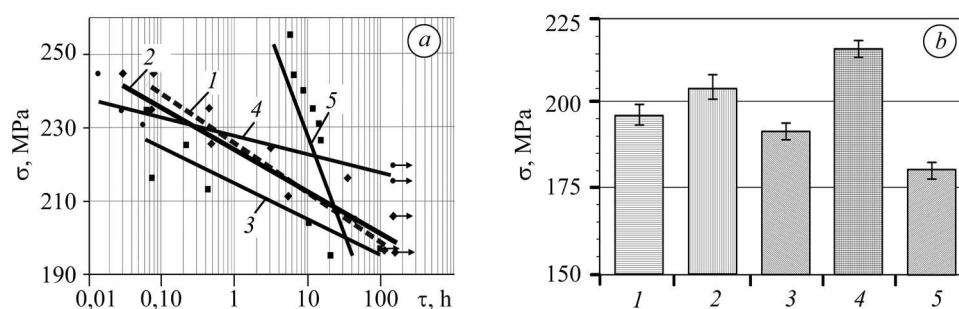


Рис. 2. Тривала міцність зразків-кілець з цирконієвого сплаву Zr-1% Nb за витримки у повітрі при температурі $T = 380^\circ\text{C}$ після обробки за режимом: 1 – R0; 2 – R1; 3 – R2; 4 – R3; 5 – R4. а – криві тривалої міцності; б – руйнівні напруження на базі 100 h.

Fig. 2. Long-term strength of ring-like specimens from Zr-1% Nb zirconium alloy in air at temperature $T = 380^\circ\text{C}$ after various treatments: 1 – R0; 2 – R1; 3 – R2; 4 – R3; 5 – R4. a – long-term strength curves; b – failure stresses on the basis of 100 h.

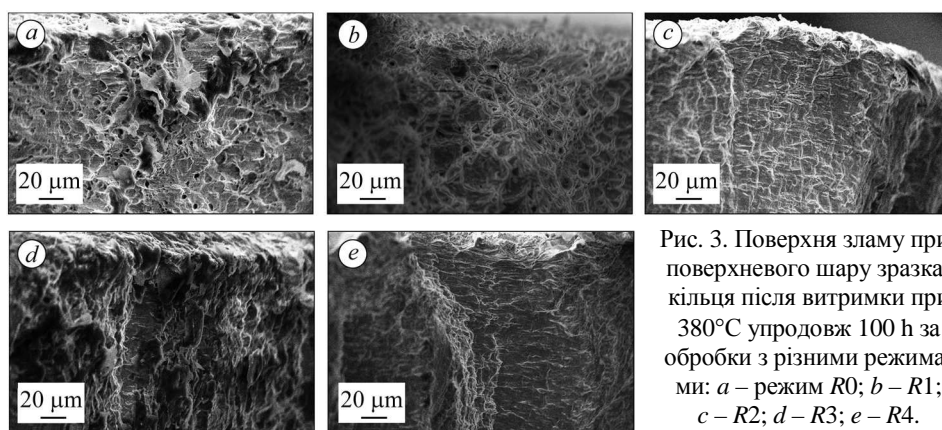


Рис. 3. Поверхня зламу при поверхневого шару зразка-кілець після витримки при 380°C упродовж 100 h за обробки з різними режимами: а – режим R0; б – R1; с – R2; д – R3; е – R4.

Fig. 3. Fracture surface of the near-layer of the ring-like specimens after holding at $T = 380^\circ\text{C}$ for 100 h after various treatment modes: a – mode R0; b – R1; c – R2; d – R3; e – R4.

Аналіз поверхонь руйнування зразків-кілець після витримки за температури 380°C у повітрі упродовж 100 h (рис. 3) не виявив якихось суттєвих відмінностей у механізмах руйнування – зразки руйнуються за в'язким механізмом з характерним ямковим рельєфом.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що обробка зразків-кілець зі сплаву Zr-1% Nb у кисне- та азотовмісному середовищах призводить до формування зміцненого дифузійного шару завтовшки 15...39 μm із градієнтом твердості до $\Delta H = 150 \text{ HV}_{0,49}$. Виявлено позитивний вплив зміцненого приповерхневого шару на короткочасну міцність за $T = 380^\circ\text{C}$ порівняно зі штатною термообробкою у вакуумі. Показано, що обробка сплаву Zr-1% Nb у кисневмісному ($T = 580^\circ\text{C}$; $P = 1,33 \text{ Pa}$; $\tau = 0,5 \text{ h}$ + $T = 580^\circ\text{C}$; $P = 1,33 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$; $\tau = 2,5 \text{ h}$) та азотовмісному ($T = 650^\circ\text{C}$; $P = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$, $\tau = 1 \text{ h}$ + $T = 580^\circ\text{C}$; $P = 1,33 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $\tau = 10 \text{ h}$) середовищах спричиняє незначне підвищення міцності (до 205 та 218 МПа, відповідно) за випробувань на базі 100 h у повітрі при 380°C , тоді як після штатної термообробки $R_{m100/380} = 196 \text{ MPa}$.

1. Циркон України в аспекті потреб ядерної енергетики / В. М. Ажажа, А. А. Вальтер, Г. К. Єрьоменко, А. І. Писанський // Записки Українського мінералогічного товариства. – 2007. – 4. – С. 3–12.
2. Воеводін В. М. Сучасний стан цирконієвих матеріалів у ядерній енергетиці // Вісник НАН України. – 2012. – № 7. – С. 18–20.
3. Пилипенко Н. Н. Конструкционные материалы для элементов оборудования ядерно-энергетических установок // Вісник Харківськ. ун-ту. Сер. фізична “Ядра, частинки, поля”. – 2009. – № 859. – С. 44–50.
4. Займовский А. С., Никулина А. В., Решетников Н. Г. Циркониевые сплавы в атомной энергетике. – М.: Энергоатомиздат, 1981. – 232 с.
5. Formation of oxynitride layers on titanium alloys by gas diffusion treatment / I. Pohrelyuk, O. Yaskiv, O. Tkachuk, and D. B. Lee // Metals and Mat. Int. – 2009. – 15, № 6. – P. 949–953.
6. Pretreatment influence on titanium surface properties after gas nitriding / I. M. Pohrelyuk, S. M. Lavryts, O. M. Sakharuk, I. V. Stasyshyn, and O. V. Penkovyi // J. of Mat. Eng. and Performance. – 2017. – 26, № 10. – P. 5072–5078.
7. Fedirko V. N., Luk'yanenko A. G., and Trush V. S. Solid-solution hardening of the surface layer of titanium alloys. Part 1. Effect on mechanical properties // Met. Sci. Heat. Treat. – 2014. – 56. – P. 368–373. <https://doi.org/10.1007/s11041-014-9764-3>.
8. Influence of thermochemical treatment on properties of tubes from Zr-1% Nb alloy / V. S. Trush, V. N. Fedirko, A. G. Luk'yanenko, M. A. Tikhonovsky, and P. I. Stoev // Вопросы атомной науки и техники. Сер. “Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение”. – 2018. – 114, № 2. – С. 70–75.
9. Труш В. С., Лук'яненко О. Г., Стоєв П. І. Вплив модифікування поверхневого шару домішками проникнення на тривалу міцність сплаву Zr-1% Nb // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2019. – 55, № 4. – С. 114–118.
(Trush V. S., Lukianenko O. H., and Stoev P. I. Influence of modification of the surface layer by penetrating impurities on the long-term strength of Zr-1% Nb alloy // Materials Science. – 2020. – 55, № 4. – P. 585–589. [doi:10.1007/s11003-020-00342-z](https://doi.org/10.1007/s11003-020-00342-z)).
10. Максимович Г. Г. Микромеханические исследования свойств металлов и сплавов. – К.: Наук. думка, 1974. – 244 с.

Одержано 29.12.2020