

УДК 669.296:621.785.062

ВПЛИВ ВОДНЮ НА ВЛАСТИВОСТІ ОКИСНЕНОГО ТА АЗОТОВАНОГО СПЛАВУ Zr–1% Nb

В. С. ТРУШ¹, П. І. СТОЄВ², В. М. ФЕДІРКО¹, В. М. ВОЄВОДИН²,
М. А. ТИХОНОВСЬКИЙ², В. А. ПАНОВ², О. Г. ЛУК'ЯНЕНКО¹

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

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

Виявлено вплив насичення воднем на фізико-механічні характеристики окиснених та азотованих зразків-кілець, вирізаних з твельних трубок зі сплаву Zr–1% Nb. Встановлено, що зміцнений приповерхневий шар, сформований у контрольованих (кисне- та азотомісному) газових середовищах, впливає на їх тривалу міцність у повітрі за витримки 100 h. Насичені воднем зразки, заздалегідь окиснені та азотовані, за витримки у повітрі при кімнатній температурі руйнуються за напружень 490...510 МПа. Цей діапазон у 10 разів вужчий, ніж для ненасичених воднем зразків-кілець, які руйнуються за напружень 400...600 МПа. Оцінено характер їх руйнування після різних обробок.

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

The effect of hydrogen saturation on the physicochemical characteristics of oxidized and nitrated specimens-rings cut from fuel tubes of the Zr–1% Nb alloy has been studied. It is shown that the hardened near-surface layer, which is formed in controlled (oxygen- and nitrogen-containing) gaseous media, affects the long-term strength of specimens-rings of Zr–1% Nb alloy during holding in air for 100 h. The rupture of specimens-rings after oxidizing and nitriding, when held for 100 h in air at room temperature, occurs in the range of stress 490...510 MPa, which is 10 times narrower than for non-hydrogenated specimens-ring, which are fractured in the stress range of 400...600 MPa. The fracture character of specimens-rings manufactured of Zr–1% Nb alloy after thermochemical treatments is shown.

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

Вступ. Серед конструкційних матеріалів для ядерної енергетики особливе місце займають сплави на основі цирконію, з яких виготовляють оболонки тепло-видільних елементів (твель) атомних електростанцій [1–3]. Тому до твель пред'являють високі вимоги. Найуразливішим їх місцем є стінки труби [4, 5]. Запорука ефективного використання цих сплавів – забезпечити необхідний структурно-фазовий стан як основи виробу, так і його приповерхневого шару, який дуже чутливий до вмісту елементів проникнення: кисню та азоту [6, 7]. Необхідно зауважити, що у літературі приділено увагу впливу об'ємного вмісту кисню чи азоту на характеристики цирконієвих сплавів [8, 9]. Однак внаслідок деяких технологічних операцій, зокрема хіміко-термічної обробки (ХТО), збагачується елементами проникнення лише приповерхневий шар.

Твельні трубки під час експлуатації зазнають дії воденьвмісного середовища, що призводить до структурно-фазових змін у приповерхневому шарі й металі і негативного впливу на роботоздатність виробу [10–12]. Тому актуально сформулювати

функціональний шар, який ускладнюватиме проникнення водню у виріб, не погіршуючи механічних властивостей.

Перспективна тут ХТО в контрольованих кисне- та азотовмісних газових середовищах, яка забезпечує утворення дифузійного приповерхневого шару, міцно зчепленого з основою. Оптимізуючи режими оброблення у цих середовищах, можна сформувати приповерхневий шар, який перешкоджатиме виникненню гідридів цирконію різних модифікацій (складу) та не погіршить механічні властивості, зокрема, короткотривалу міцність.

Мета дослідження – встановити ефективність впливу функціонального шару, сформованого термообробленням у контрольованих кисне- та азотовмісному газових середовищах з подальшим насиченням воднем, на тривалу міцність зразків-кілець зі сплаву Zr–1% Nb (98,97 mass% Zr, 1,03 mass% Nb) за випробувань у повітрі при кімнатній температурі.

Матеріал та методика. Сплав термічно обробляли на лабораторному обладнанні з мінімальним натіканням у реакційну камеру печі (табл. 1). Зразки насичували воднем (“сухе” гідрування) при 425°C і тиску водню $0,8 \cdot 10^5$ Pa (насичували воднем у “ХФТІ”). Концентрацію водню в гідрованих зразках визначали ваговим і металографічним методами [13, 14].

Вплив режимів ХТО на досліджуваний матеріал оцінювали за відносним приростом твердості поверхні $\Delta H = H^{\text{surf}} - H^{\text{core}}$, де H^{surf} , H^{core} – твердість поверхні титану і серцевини цирконію, та глибиною зміцненого шару l , μm . Мікротвердість поверхні та її розподіл у приповерхневому шарі визначали приладом ПМТ-3М за навантаження 0,49 N.

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

Режими оброблення	Умовне позначення
Вихідний стан (вакуумний відпал) 580°C, $1,33 \cdot 10^{-2}$ Pa, 3 h	<i>R0</i>
<i>R0</i> + насичення воднем	<i>R0</i> + H ₂
Оброблення у кисневмісному середовищі	
580°C, 1,33 Pa, 0,5 h + 580°C, $1,33 \cdot 10^{-2}$ Pa, 2,5 h	<i>R1</i>
<i>R1</i> + насичення воднем	<i>R1</i> + H ₂
Оброблення в азотовмісному середовищі	
580°C, $1,33 \cdot 10^3$ Pa, 1 h + 580°C, $1,33 \cdot 10^5$ Pa, 9 h	<i>R2</i>
<i>R4</i> + насичення воднем	<i>R2</i> + H ₂

Тривалу міцність за витримки 100 h за кімнатної температури у повітрі вивчали на зразках-кілках шириною 3 mm з V-подібним концентратором [15]. Для цього використовували багатопозиційну установку, розроблену у Фізико-механічному інституті ім. Г. В. Карпенка [16], яка забезпечує ідентичність умов випробувань для серії зразків.

Результати та їх обговорення. Розчинення елементів проникнення у цирконієвих сплавах пов'язано зі спотворенням кристалічної ґратки, через що суттєво підвищується твердість. Тому можна вважати, що внаслідок ХТО приповерхневий шар збагатився елементами проникнення.

Згідно з результатами досліджень (табл. 2), твердість HV^{surf} поверхні зразка після вакуумного відпалу за режимом *R0* становить $260 \pm 25 HV_{0,49}$, після оброб-

лення у кисневмісному середовищі за режимом $R1$ змінюється від 260 ± 25 до $275 \pm 20 HV_{0,49}$, а після оброблення в азотовмісному за режимом $R3$ становить $320 \pm 15 HV_{0,49}$. Товщина зміцненого шару l після відпалу у вакуумі становить $15...19 \mu\text{m}$; після окиснення – $22...27 \mu\text{m}$, а після азотування – $34...39 \mu\text{m}$ внаслідок більшої тривалості процесу (рис. 1). Твердість зовнішньої поверхні, насичених воднем зразків після оброблення у вакуумі, окиснення та азотування змінюється (див. табл. 2).

Таблиця 2. Характеристики зразків-кілець зі сплаву $Zr-1\% Nb$ після різних обробок

Характеристика	Режим оброблення		
	$R0 / R0 + H_2$	$R1 / R1 + H_2$	$R2 / R2 + H_2$
Твердість поверхні HV^{surf}	$260 \pm 25 / 180 \pm 20$	$275 \pm 20 / 175 \pm 20$	$320 \pm 15 / 185 \pm 20$
Твердість матриці HV^{core}	$170 \pm 15 / 175 \pm 10$	$170 \pm 15 / 165 \pm 10$	$170 \pm 15 / 180 \pm 10$
Приріст твердості $\Delta HV (HV^{surf} - HV^{core})$	95 / 5	105 / 10	150 / 5
Розмір зміцненого шару $l, \mu\text{m}$	15...19 / 20...23	22...27 / 29...33	32...37 / 23...37

Після насичення воднем розподіл твердості у приповерхневому шарі зразків-кілець змінюється порівняно з обробленням у вакуумі, кисне- чи азотовмісному середовищах (рис. 1).

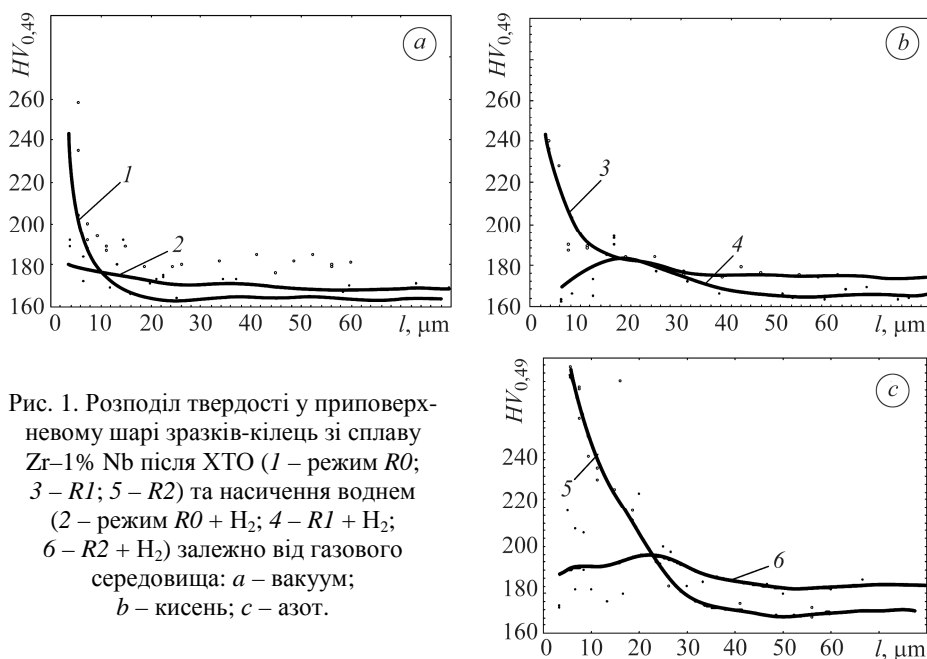


Рис. 1. Розподіл твердості у приповерхневому шарі зразків-кілець зі сплаву $Zr-1\% Nb$ після ХТО ($1 - R0$; $3 - R1$; $5 - R2$) та насичення воднем ($2 - R0 + H_2$; $4 - R1 + H_2$; $6 - R2 + H_2$) залежно від газового середовища: $a -$ вакуум; $b -$ кисень; $c -$ азот.

Fig. 1. Microhardness distribution in the near-surface layer of specimens-rings of $Zr-1\% Nb$ alloy after thermochemical treatment (TChT) ($1 - R0$ regime; $3 - R1$; $5 - R2$) and after saturation with hydrogen ($2 - R0 + H_2$; $4 - R1 + H_2$; $6 - R2 + H_2$) depending on the gas environment: $a -$ vacuum; $b -$ oxygen; $c -$ nitrogen.

Термодинамічний аналіз основних хімічних реакцій у системі $Zr-H_2-O_2-N_2$ (рис. 2) свідчить, що водень не відновлює окиснений та азотований цирконій. Слід зазначити, що кисень та азот – елементи-стабілізатори α -фази, а водень – β -фази цирконію [1]. За температури насичення $425^\circ C$ розчинність водню в α -цирконії наближається до ~ 3 at.%, проте за кімнатної становить $\sim 0,04$ at.% [12]. Під час охолодження зразків-кілець до кімнатної температури майже весь водень виділяється у вигляді гідридів, які утворюють тріщини різного розміру. Оскільки зерна цирконію містять розчинений кисень або азот, то найчастіше гідриди виділятимуться межами зерен та субзерен металу, де напруження, викликані розчиненням цих елементів зменшуються, в результаті мікротвердість приповерхневого шару зразків знижується (рис. 1, криві 2, 4, 6).

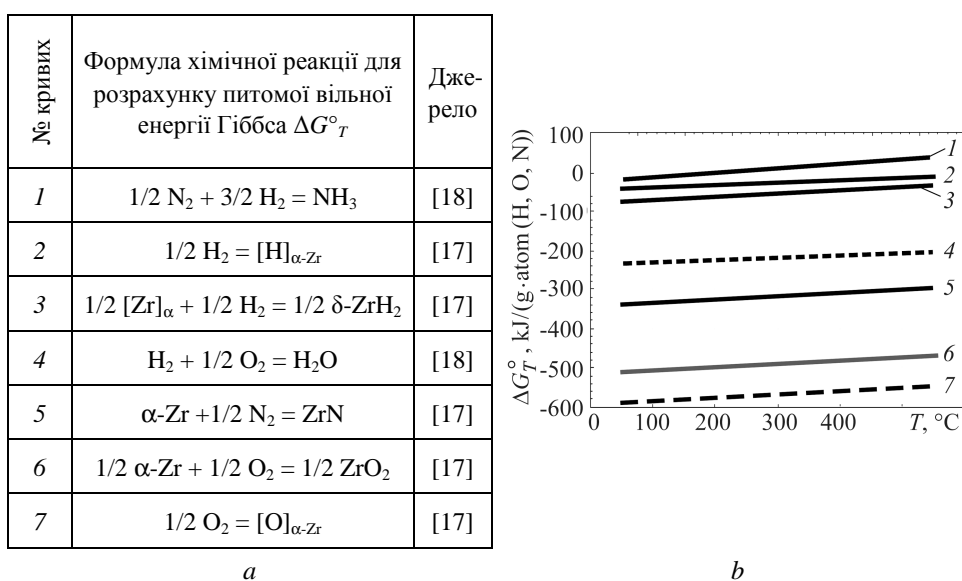


Рис. 2. Розрахунок температурної залежності питомої вільної енергії Гіббса (ΔG°_T) реакцій утворення простих сполук у системі $Zr-H_2-O_2-N_2$:
a – формули для розрахунків; *b* – температурна залежність енергії ΔG°_T .

Fig. 2. Calculation of the temperature dependence of the specific free Gibbs energy (ΔG°_T) of the reactions of simple compounds formation in the $Zr-H_2-O_2-N_2$ system:
a – formulas for calculations; *b* – temperature dependence of energy ΔG°_T .

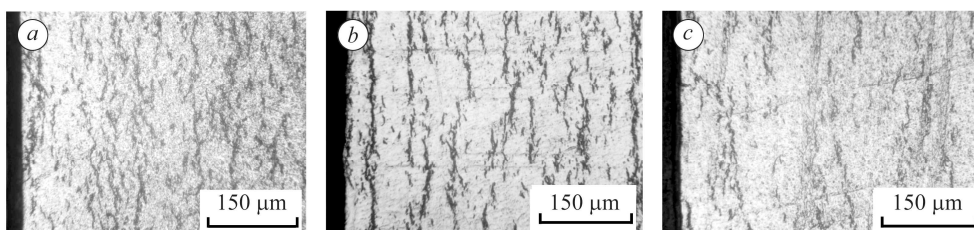


Рис. 3. Структура приповерхневого шару після насичення воднем та різних режимів ХТО: *a* – $R0 + H_2$; *b* – $R1 + H_2$; *c* – $R2 + H_2$.

Fig. 3. Structure of the near-surface layer after saturation with hydrogen and various regimes of TChT: *a* – $R0 + H_2$; *b* – $R1 + H_2$; *c* – $R2 + H_2$.

Структура приповерхневого шару сплаву після насичення воднем у вакуумі та контрольованих кисне- або азотовмісному середовищах відрізняється (рис. 2).

Орієнтовний вміст водню в зразках після оброблення за режимом $R0 + H_2$ становить 712 ррт, за режимом $R1 + H_2$ – 617 ррт, а за режимом $R2 + H_2$ – 471 ррт. Згідно з результатами досліджень, азотування, порівняно з вакуумним відпалом та окисненням, ефективніше захищає приповерхневий шар від проникнення водню (рис. 3).

Під час аналізу дифрактограм не виявили формування нових сполук на поверхні сплаву після насичення воднем проти з термооброблення у газових середовищах (вакуумі, кисні, азоті). Відмінності проявились у рівнях рефлексів (рис. 4).

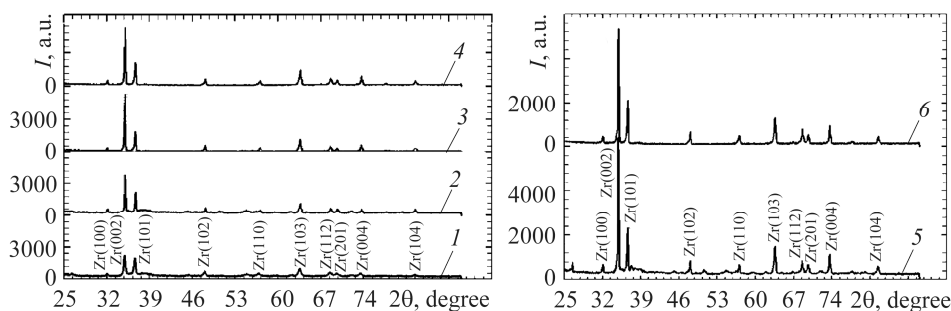


Рис. 4. Дифрактограми, зняті з поверхні сплаву Zr–1% Nb після різних режимів оброблення: 1 – $R0$; 2 – $R0 + H_2$; 3 – $R1 + H_2$; 4 – $R1 + H_2$; 5 – $R2 + H_2$; 6 – $R2 + H_2$.

Fig. 4. Diffraction patterns of the surface of Zr–1% Nb alloy samples after different regimes of treatment: 1 – $R0$; 2 – $R0 + H_2$; 3 – $R1 + H_2$; 4 – $R1 + H_2$; 5 – $R2 + H_2$; 6 – $R2 + H_2$.

Виявили, що міцність насичених воднем зразків-кілець за витримки 100 h при кімнатній температурі після усіх режимів ХТО вища, ніж ненасичених (рис. 5). Зокрема, насичені руйнуються в діапазоні напружень 490...510 МПа, який у 10 разів вужчий, ніж для ненасичених.

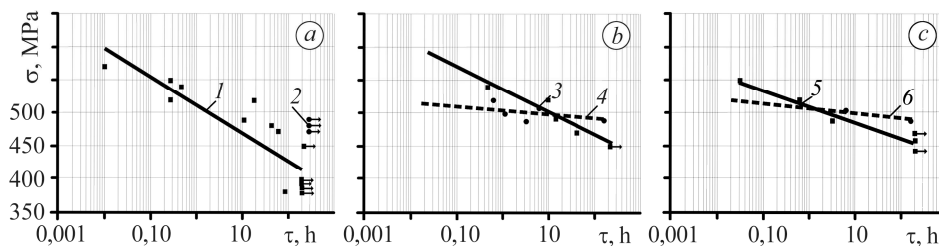


Рис. 5. Тривала міцність зразків-кілець зі сплаву Zr–1% Nb за витримки при кімнатній температурі у повітрі після ХТО (1 – режим $R0$; 3 – $R1$; 5 – $R2$) та з подальшим насиченням воднем (криві 2–6) залежно від середовища оброблення: а – вакуум; б – кисень; с – азот.

Fig. 5. Long-term strength of specimens-rings of Zr–1% Nb alloy at room temperature in air after TChT (1 – $R0$ regime; 3 – $R1$; 5 – $R2$) and followed saturation with hydrogen (curves 2–6) depending on the treatment environment: а – vacuum; б – oxygen; с – nitrogen.

Виявили (рис. 6), що зразки після витримки 100 h при кімнатній температурі у повітрі руйнуються за в'язким механізмом з характерним рельєфом чашок зі струмковими гребенями мікропластичної деформації (рис. 6a), а окисненим за режимом $R1$ властиві деформаційні ямки та облямування їх гребнями мікропластичної деформації (рис. 6b). Встановили (рис. 6d, e), що насичення воднем окисненого та азотованого сплаву спричиняє чіткий ямковий рельєф руйнування, чого не фіксували після окиснення та азотування [15].

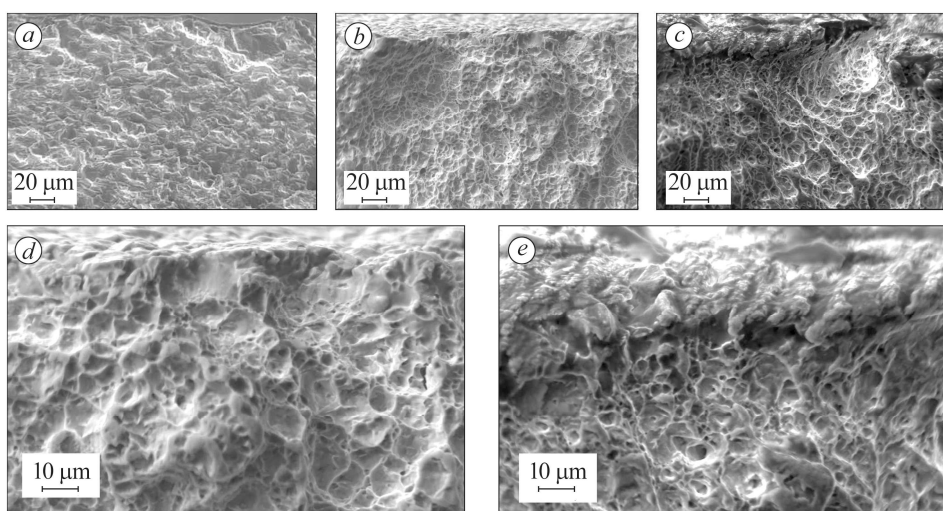


Рис. 6. Поверхня зламу приповерхневого шару зразка-кільця після витримки за кімнатної температури 100 h після оброблення за різних режимів:
a – $R0 + H_2$; *b, d* – $R1 + H_2$; *c, e* – $R2 + H_2$.

Fig. 6. Fracture surface of the near-layer of the specimens-rings after treatment at room temperature for 100 h after various treatment regimes:
a – $R0 + H_2$; *b, d* – $R1 + H_2$; *c, e* – $R2 + H_2$.

ВИСНОВКИ

Досліджено вплив насичення воднем на низку фізико-механічних характеристик зразків-кільця, вирізаних з твельних трубок сплаву Zr-1% Nb, які заздалегідь оброблено у кисне- ($T = 580^\circ\text{C}$, $P = 1,33 \text{ Pa}$, $\tau = 0,5 \text{ h} + T = 580^\circ\text{C}$, $P = 1,33 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$, $\tau = 2,5 \text{ h}$) та азотовмісному ($T = 650^\circ\text{C}$, $P = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$, $\tau = 1 \text{ h} + T = 580^\circ\text{C}$, $P_{N_2} = 1,33 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $\tau = 10 \text{ h}$) газових середовищах. Виявлено, що насичені воднем зразки, за попереднього окиснення та азотування, за витримки 100 h при кімнатній температурі у повітрі руйнуються в діапазоні напружень 490... 510 МПа, який у 10 разів вужчий, ніж для ненасичених, які руйнуються при 400... 600 МПа, і встановлено характер їх руйнування.

1. *Lemaignan C. and Motta A. T. Zirconium Alloys in Nuclear Applications. Chapter 7 // Mat. Sci. and Techn. – WILEY-VCH Verlag GmbH and Co KGaA, 2006. – P. 2–51. DOI: 10.1002/9783527603978.mst0111*
2. *Ядерная энергетика: Уч. пос. / Н. А. Азаренков, Л. А. Булавин, И. И. Залобовский, В. Г. Кириченко, И. М. Неклюдов, Б. А. Шияев. – Харьков: ХНУ им. В. Н. Каразина, 2012. – 536 с.*
3. *Займовский А. С., Никулина А. В., Решетников Н. Г. Циркониевые сплавы в атомной энергетике. – М.: Энергоатомиздат, 1981. – 232 с.*
4. *Состояние разработки и освоения циркониевых сплавов для твэлов и ТВС активных зон ядерных водоохлаждаемых реакторов в обеспечении перспективных топливных циклов и конкурентоспособности на мировом рынке / В. А. Маркелов, В. В. Новиков, А. В. Никулина, и др. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы. – 2006. – № 2 (67). – С. 63–72.*
5. *Машиностроение. Энциклопедия: в 40-ка т. Т. IV-25. Кн. 1: Машиностроение ядерной техники / Е. О. Адамов, Ю. Г. Драгунов, В. В. Орлов и др. / Под общ. ред. Е. О. Адамова. – М.: Машиностроение, 2005. – 960 с.*
6. *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. – 1(12). – С. 96–102.*

7. *Дуглас Д.* Металловедение циркония / Пер. с англ. под ред. А. С. Займовского. – М.: Атомиздат, 1975. – 360 с.
8. *Influence of interstitial oxygen on hydrogen solubility in metals* / S. Yamanaka, Y. Fujita, M. Uno, and M. J. Katsura // *Alloys & Comp.* – 1999. – **293–295**. – P. 42–51.
9. *Birchley J. and Fernandez-Birchley L.* Simulation of air oxidation during a reactor accident sequence: Part 1 – Phenomenology and model development // *Annals of Nuclear Energy.* – 2012. – **40**. – P. 163–170.
10. *Влияние* наводороживания на анизотропию механических свойств твэльных труб из сплава Zr–1% Nb / П. И. Стоев, В. Н. Воеводин, И. И. Папилов, М. А. Тихоновский, Д. В. Виноградов, Н. П. Вьюгов // *Вопросы атомной науки и техники.* – 2016. – № 2 (102). – С. 38–45.
11. *Trush V.* Effect oxidation and nitriding on the properties of zirconium alloys // *Eastern-European J. of Enterprise Technol.* – 2017. – **2/11** (86). – P. 34–42.
12. *Черняева Т. П., Остапов А. В.* Водород в цирконии. Часть 1 // *Вопросы атомной науки и техники.* – 2013. – **87**, № 5. – С. 16–32.
13. *Daum R. S., Chu Y.S., and Motta A. T.* Identification and quantification of hydride phases in Zircaloy-4 cladding using synchrotron X-ray diffraction // *J. of Nuclear Mat.* – 2009. – **392**, № 3. – P. 453–464.
14. *Влияние* температурного режима и напряженного состояния на переориентацию гидридов в оболочках твэлов из Zr–1% Nb / Т. П. Черняева, В. М. Грицина, В. С. Красноруцкий, А. П. Редкина, И. А. Петельгузов, Е. А. Слабоспицкая // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники.* – 2018. – № 1 (113). – С. 189–202.
15. *Influence of thermochemical treatment on the oxidation of fuel cladding tubes made of Zr–1% Nb alloy* / V. M. Voyevodin, V. M. Fedirko, V. S. Trush, O. H. Luk'yanenko, P. I. Stoev, V. A. Panov, M. A. Tykhonovsky // *Materials Science.* – 2021. – **56**, № 4. – P. 509–515.
(*Вплив* хіміко-термічної обробки на окиснення труб паливних оболонок зі сплаву Zr–1% Nb / В. М. Воеводин, В. М., В. М. Федірко, В. С. Труш, О. Г. Лук'яненко, П. І. Стоєв, В. А. Панов, М. А. Тихоновський // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2020. – **56**, № 4. – С. 69–75.)
16. *Influence of thermochemical treatment on properties of tubes from Zr–1Nb alloy* / V. S. Trush, V. N. Fedirko, A. G. Luk'yanenko, M. A. Tikhonovsky, P. I. Stoev // *Вопр. атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение.* – 2018. – 2 (114). – С. 70–75.
17. *Фромм Е., Гебхардт Е.* Газы и углерод в металлах / Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1980. – 712 с.
18. *Уикс К. Е., Блок Ф. Е.* Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов / Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1965. – 240 с.

Одержано 27.01.2021