

УДК 669.296:621.785.062

ВПЛИВ ДЕФОРМАЦІЇ НА НАСИЧЕННЯ ВОДНЕМ СПЛАВУ Zr–1%Nb ПІСЛЯ ОКСИДУВАННЯ ТА АЗОТУВАННЯ

В. С. ТРУШ¹, П. І. СТОЄВ², О. Г. ЛУК'ЯНЕНКО¹, І. М. ПОГРЕЛЮК¹,
В. М. ФЕДІРКО¹, М. М. ПИЛИПЕНКО², Т. М. КРАВЧИШИН¹

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

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

Подано характеристики зразків сплаву Zr–1%Nb, вирізаних з ТВЕЛЬних трубок, насичених у водні. Зразки заздалегідь обробляли: окиснювали при $T = 580^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ h, $P = 1,33$ Pa, азотували при $T = 580^\circ\text{C}$, $\tau = 9$ h, $P_{\text{N}_2} = 10^5$ Pa та частину розтягували ($0,8 \sigma_T$). У стані постачання і після оксидування чи азотування не виявлено відмінностей у характері зміни кривих виділення водню під час нагрівання порівняно зі зразками, навантаженими ($0,8 \sigma_T$) безпосередньо перед насиченням. Встановлено незначне зростання границь плинності та міцності зі збереженням пластичності матеріалу.

Ключові слова: цирконій, насичення воднем, оксидування, азотування, приповерхневий шар, мікроструктура, границя міцності, пластичність.

The characteristics of samples of Zr–1% Nb zirconium alloy cut out from nuclear fuel claddings saturated in hydrogen with preliminary various treatments have been studied. Before hydrogenation, the samples were subjected to chemical-thermal treatment (oxidation – $T = 580^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ h, $P = 1.33$ Pa, nitriding – $T = 580^\circ\text{C}$, $\tau = 9$ h, $P_{\text{N}_2} = 10^5$ Pa) and some of the samples subjected to tensile load ($0.8 \sigma_T$). It has been shown that for the samples in the state of delivery and after oxidation or nitriding, there are no differences in the character of changes in the curves of hydrogen evolution under heating to compare to samples with a load ($0.8 \sigma_T$) immediately before saturation. A slight increase in the yield strength and ultimate strength is revealed while maintaining the plasticity of the material.

Keywords: zirconium, hydrogenation, oxidation, nitriding, surface layer, microstructure, tensile strength, plasticity.

Вступ. Важливо в ядерних енергетиці та промисловості створити і модернізувати конструкційні матеріали з оптимальною мікроструктурою і поліпшеними експлуатаційними властивостями [1–3]. До таких матеріалів активної зони ядерних реакторів належать і цирконієві сплави [4, 5], які з різними легувальними додатками мають високі механічні і міцнісні характеристики, а також корозійно тривкі під час експлуатації у воді високих параметрів за інтенсивного нейтронного опромінення [3, 6–8]. Їх і сьогодні використовують у нових типах реакторів за підвищених температур функціонування тепловидільних елементів (ТВЕЛів), щоб збільшити ступінь вигорання ядерного палива і тривалість експлуатації цирконієвих оболонок [3]. Водночас є чинники, які суттєво знижують їх можливості. Зокрема, на службові властивості цирконію значно впливають елементи проникнення – кисень, азот та водень, які легко з ним реагують і беруть участь в усіх процесах у матеріалі за термічного, механічного та радіаційного впливів [3, 9]. Проте результати про дію кисню і азоту, розчинених у приповерхневому шарі металу, залишаються обмеженими і суперечливими [3, 10–13]. Хіміко-термічна

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

обробка (ХТО) – один з ефективних способів керувати структурою та характеристиками таких шарів та поліпшити різні фізико-механічні властивості матеріалу [14–16]. Тому доцільно розширити уявлення про вплив приповерхневого шару, збагаченого елементами проникнення, на властивості трубок зі сплаву Zr–1%Nb для ТВЕЛів, зокрема, після оксидування та азотування. Відчутно змінює їх службові властивості водень [17–19], оскільки у певних концентраціях може спричинити утворенню гідридів цирконію, які, у свою чергу, негативно впливатимуть на механічні характеристики металу ТВЕЛів [20–22]. Він також змінює характеристики конструкційних матеріалів, зокрема трибологічні [23]. Тому запропоновано низку методів для їх поліпшення [24–26]. Отже, пошук шляхів підвищення опірності до насичення воднем цирконієвих сплавів – важливе завдання реакторного матеріалознавства. Під час експлуатації діють навантаження, зокрема розтягвальні, тому важливо визначити властивості ТВЕЛівних трубок за таких умов [27].

Мета дослідження – встановити вплив деформації ТВЕЛівних трубок зі сплаву Zr–1%Nb (98,97 Zr; 1,03 mass% Nb) на властивості азотованого та оксидованого металу та після насичення воднем.

Матеріал та методика. Випробували зразки, які вирізали з ТВЕЛівних трубок зі цирконієвого сплаву українського виробництва (ТУ 001.257-85) у стані постачання (режим P0) і після ХТО в кисневому і азотному газових середовищах: оксидували при $T = 580^\circ\text{C}$, $\tau = 3 \text{ h}$, $P = 1,33 \text{ Pa}$; азотували при $T = 580^\circ\text{C}$, $\tau = 9 \text{ h}$, $P_{\text{N}_2} = 10^5 \text{ Pa}$. Для порівняння використовували зразки у стані постачання.

Насичували зразки воднем в автоматизованій установці, виготовленій на базі гелієвого течешукача. Зразок поміщали в камеру, яку відкачували до тиску 0,013 Pa, після чого туди напускали водень до тиску $\sim 0,05 \text{ MPa}$ та безперервно нагрівали зразок зі швидкістю $8^\circ\text{C}/\text{min}$ до 450°C , витримували 2 h і охолоджували. Під час нагрівання безперервно вимірювали тиск у камері. Кількість поглинутого газу визначали за різницею тиску в камері до і після насичення, а також ваговим методом. Приріст маси встановлювали, зважуючи зразки на вазі RADWAG XA 82/220/Y з похибкою $\pm 0,00001 \text{ g}$. Десорбцію водню зі зразків залежно від температури вивчали за допомогою мас-спектрометра MX-7203.

Механічні характеристики зразків визначали в стані постачання, після оксидування, азотування та деформування розтягом за напруження $0,8 \cdot \sigma_T$ і порівнювали з насиченими воднем. Розтягували кільцеві зразки у поперечному напрямку на універсальній дослідній машині 1958-Y10-1 зі швидкістю переміщення траверси $0,17 \text{ mm}/\text{min}$ (швидкість деформації $2 \times 10^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) за кімнатної температури.

Результати та їх обговорення. Перед випробами зразки сплаву у вихідному стані та після насичення воднем контролю розтягували (рис. 1).

Виявили (рис. 2), що під час нагрівання у заздалегідь деформованих і недеформованих зразках водень починає інтенсивно виділятися при $\sim 700 \dots 800^\circ\text{C}$, що відповідає температурі розкладання гідриду цирконію [28], який утворився під час насичення воднем. У стані постачання слідів водню не зафіксували.

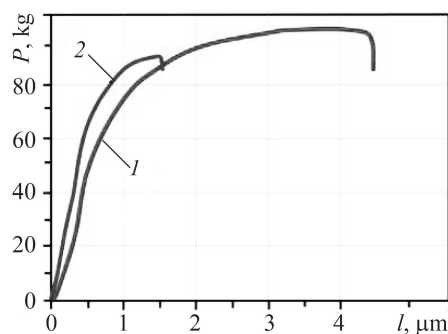


Рис. 1. Криві деформування зразків сплаву Zr–1%Nb у стані постачання (1) та після насичення воднем (2).

Fig. 1. Deformation curves of the Zr–1%Nb alloy samples in the delivery state (1) and after saturation with hydrogen (2).

Максимально він виділяється при $\sim 800^\circ\text{C}$. Слід зауважити, що деформація не впливає на характер кривих його виділення під час нагрівання зразків з ТВЕЛЬних оболонок (рис. 2), проте дещо пришвидшує цей процес для окисдованих та азотованих (рис. 2*b, c*), а для зразків у стані постачання вдвічі зменшує інтенсивність виділення, що, можливо, пов'язано із закріпленням водню, що вільно дифундує, у генерованих деформацією дефектах [29].

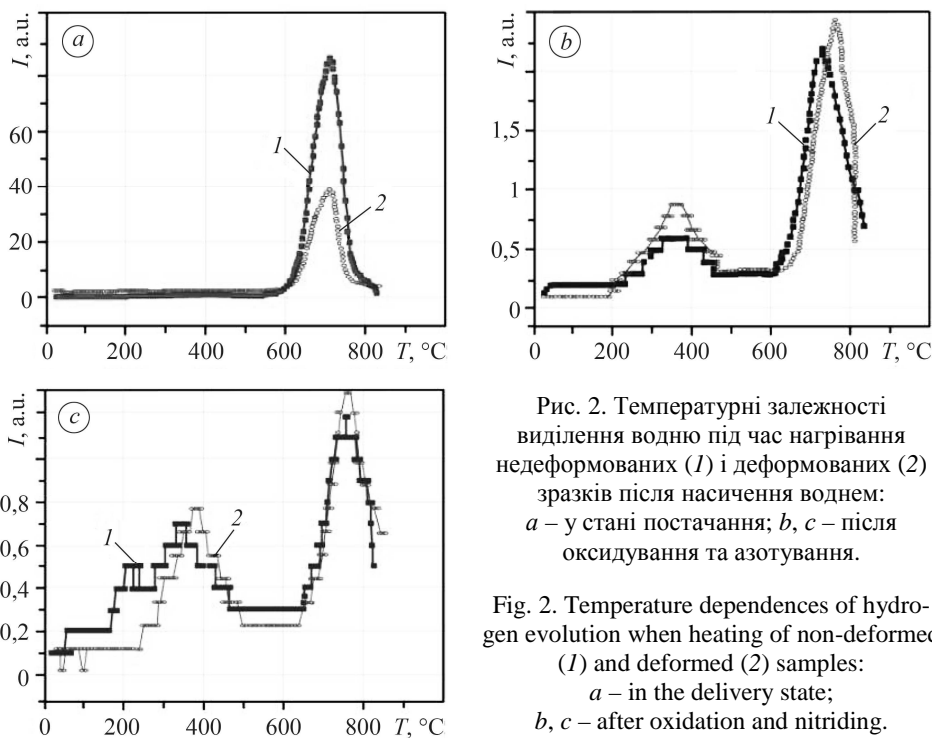


Рис. 2. Температурні залежності виділення водню під час нагрівання недеформованих (1) і деформованих (2) зразків після насичення воднем: *a* – у стані постачання; *b, c* – після окисдування та азотування.

Fig. 2. Temperature dependences of hydrogen evolution when heating of non-deformed (1) and deformed (2) samples: *a* – in the delivery state; *b, c* – after oxidation and nitriding.

За такого режиму насичення вміст водню у зразках у стані постачання становить ~ 940 ppm (див. таблицю), дещо знижується у зразках після азотування і найбільше – після окисдування. Попереднє деформування підвищує вміст водню у зразках у вихідному стані та після окисдування і азотування, що спричиняє зменшення границь міцності та плинності. Слід зауважити, що окисдування та азотування збільшують пластичність зразків, яка зберігається після деформування та насичення воднем.

У зразках у вихідному стані (рис. 3) гідриди цирконію рівномірно розподілені по об'єму, а в окисдованих та азотованих – виділяються ланцюжками. Деформація за напружень $0,8\sigma_T$ не змінює їх мікроструктуру, а ХТО (окисдування та азотування) міняє і вигляд, і характер виділення гідридів.

Отже, під час насичення зразків у стані постачання воднем до ~ 940 та 1300 ppm знижуються їх границі міцності та плинності та значно зменшується видовження, а деформування дещо посилює цей ефект. Це можна пояснити закріпленням частини розчиненого в металі водню в пастках (дефектах кристалічної будови) [29], які інтенсифікуються під час деформування. ХТО, деформація та насичення воднем суттєво не змінюють границь міцності та плинності, що можна пояснити зв'язуванням частини водню в поверхневому шарі оксидами та нітридами [30], причому пластичність металу зберігається [31].

Характеристики зразків сплаву Zr-1%Nb після різних обробок

Зразки	Вміст водню, ppm	σ_b	$\sigma_{0,2}$	Деформація, %
		MPa		
Стан постачання (вихідний)	0	464,8	384,0	32,0
Стан постачання + насичення воднем	940	383,1	369,3	2,0
Стан постачання + деформування + насичення воднем	1300	370,3	360,0	2,0
Оксидування	0	475,4	354,4	36,4
Оксидування + насичення воднем	270	476,6	356,8	36,6
Оксидування + деформування + насичення воднем	–	467,7	347,3	35,7
Азотування	0	466,1	343,7	34,0
Азотування + насичення воднем	345	479,4	354,6	33,3
Азотування + деформування + насичення воднем	428	467,6	351,9	34,5

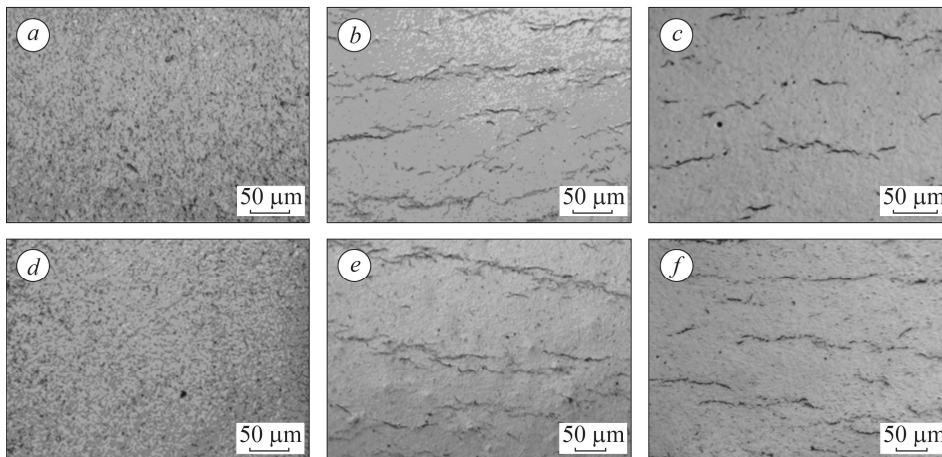


Рис. 3. Мікроструктура недеформованих (a–c) і деформованих (d–f) зразків після насичення воднем: a, d – у стані постачання; b, e – оксидовані; c, f – азотовані.

Fig. 3. Microstructure of non-deformed (a–c) and deformed (d–f) samples after hydrogenation: a, d – in the delivery state; b, e – oxidized; c, f – nitrided.

ВИСНОВКИ

Оксидування та азотування ефективно знижують насиченість сплаву Zr-1%Nb воднем порівняно з вихідним станом. Границі міцності та плинності зразків у вихідному стані зменшуються і суттєво знижується їх пластичність. Оксидовані та азотовані зразки після насичення воднем зберігають міцнісні властивості та пластичність, як і у вихідному стані, а деформація знижує їх незначно.

1. *Машиностроение*. Энциклопедия. – М.: Машиностроение, 2005. – Т. IV-25. – 960 с.
2. *Ядерная энергетика: Уч. пос.* / Н. А. Азаренков, Л. А. Булавин, И. И. Залобовский, В. Г. Кириченко, И. М. Неклюдов, Б. А. Шиляев. – Харьков: ХНУ им. В. Н. Каразина, 2012. – 536 с.

3. *High temperature zirconium alloys for fusion energy* / D. J. M. King, A. J. Knowles, D. Bowden, M. R. Wenman, S. Capp, M. Gorley, J. Shimwell, L. Packer, M. R. Gilbert, and A. Harte // *J. of Nuclear Materials*. – 2022. – **559**. – 153431.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153431>
4. *Cahn R. W., Haasen P., and Kramer E. J. Zirconium alloys in nuclear applications* // *Mat. Sci. and Techn.* – 2006. – P. 2–51. DOI: 10.1002/9783527603978.mst0111
5. *Займовский А. С., Никулина А. В., Решетников Н. Г. Циркониевые сплавы в атомной энергетике*. – М.: Энергоатомиздат, 1981. – 232 с.
6. *Experimental Study of Embrittlement of Zr–1%Nb VVER Cladding under LOCA-Relevant Conditions* / L. Yegorova, K. Lioutov, N. Jouravkova, A. Konobeev, V. Smirnov, V. Chesano // Office of Nuclear Regulatory Research U.S. – Washington: Nuclear Regulatory Commission, 2005. – 476 p.
7. *Виробництво партії трубних заготовок та виготовлення дослідно-промислової партії твельних трубок зі сплаву Zr–1Nb із вітчизняної сировини* / В. М. Ажажа, Б. В. Борц, І. М. Бутенко, П. М. В'югов, В. М. Воеводін, С. Д. Лавриненко, І. М. Неклюдов, М. М. Пилипенко, В. С. Вахрушева, Т. М. Буряк, Г. Д. Сухомлин, В. О. Благова, К. А. Ліндт, В. І. Попов, С. В. Ладохін, В. Б. Чернявський // *Наука та інновації*. – 2006. – **2**, № 6. – С. 18–30.
8. *Hallstadius L., Johnson S., and Lahoda E. Cladding for performance fuel* // *Progress in Nuclear Energy*. – 2012. – **57**. – P. 71–76.
9. *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, В. Н. Шишов, М. М. Перегуд, В. Ф. Коньков, А. В. Целищев, А. К. Шиков, А. А. Кабанов, О. В. Бочаров, В. М. Аржакова, С. Г. Ахтонов, А. Ф. Лосицкий, Г. С. Черемных, М. Г. Штуца, В. А. Агапитов, С. Ю. Заводчиков, В. Л. Молчанов, Ю. В. Пименов, А. Б. Долгов // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы*. – 2006. – **67**, № 2. – С. 63–72.
10. *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
11. *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, and P. I. Stoev // *Problems of Atomic Sci. and Techn.* – 2018. – **114**, № 2. – P. 70–75.
12. *Fedirko V. M., Luk'yanenko O. H., and Trush V. S. Influence of the diffusion saturation with oxygen on the durability and long-term static strength of titanium alloys* // *Materials Science*. – 2014. – **50**, № 3. – P. 415–420. DOI: 10.1007/s11003-014-9735-2).
13. *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.
14. *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* // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2014. – **56**, № 7. – P. 368–373. DOI: 10.1007/s11041-014-9764-3
15. *Influence of oxynitriding on antifriction properties of Ti–6Al–4V titanium alloy* / I. M. Pohrelyuk, J. Padgurskas, O. V. Tkachuk, A. G. Luk'yanenko, V. S. Trush, and S. M. Lavrys // *J. of Friction and Wear*. – 2020. – **41**, № 4. – P. 333–337. DOI: 10.3103/s1068366620040108.
16. *Influence of the functional layer on the operating characteristics of Zr–1%Nb alloy at a temperature of 380°C* / V. S. Trush, V. M. Fedirko, V. M. Voyevodin, A. G. Lukyanenko, P. I. Stoev, and V. A. Panov // *Materials Science*. – 2022. – **57**, № 2. – P. 234–239. DOI: 10.1007/s11003-021-00537-y.
17. *Шмаков А., Калинин Б., Смирнов Е. Водород в сплавах циркония. Гидридное охрупчивание и разрушение циркониевых материалов*. – Deutschland, Saarbrücken: Lambert Academic Publ., 2014. – 193 s. ISBN: 978-3-659-53266-5
18. *Hydrogen in zirconium alloys: A review* / A. T. Motta, L. Capolungo, L-Q. Chen, M. N. Cinbiz, M. R. Daymond, D. A. Koss, E. Lacroix, G. Pastore, P-C. A. Simon, M. R. Tonks, B. D. Wirth, and M. A. Zikry // *J. of Nuclear Materials*. – 2019. – **518**. – P. 440–460. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2019.02.042.

19. *Formation and characterization of hydride blisters in Zircaloy 4 cladding tubes / A. H. de Menibus, Q. Auzoux, O. Dieye, P. Berger, S. Bosonnet, E. Foy, V. Macdonald, J. Besson, and J. Crépin // J. of Nuclear Materials. – 2014. – 449. – P. 132–147. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2014.03.006*
20. *Influence of hydrogen and oxygen content on the mechanical behavior of zirconium between 275 and 325°C and titanium at 20°C / J-P. Couzinie, B. Barkia, V. Doquet, I. Guillot // Int. Hydrogen Conf., Sept. 2012, Jackson Lake, US. – ASME Publ., 2012. – P. 411–419. hal-00870962*
21. *Manfred P. Puls. The Effect of Hydrogen and Hydrides on the Integrity of Zirconium Alloy Components: Delayed Hydride Cracking. – London: Springer, 2012. – 476 p. DOI: 10.1007/978-1-4471-4195-2*
22. *Effect of the hydrogen contents on the circumferential mechanical properties of zirconium alloy claddings / J. H. Kim, M. H. Lee, B. K. Choi, and Y. H. Jeong // J. of Alloys and Comp. – 2007. – 431, Iss. 1–2. – P. 155–161. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.05.074*
23. *Effect of hydrogen on the wear resistance of steels upon contact with plasma electrolytic oxidation layers synthesized on aluminum alloys / V. Hutsaylyuk, M. Student, V. Dovhnyuk, V. Posuvailo, O. Student, P. Maruschak, I. Koval'chuck // Metals. – 2019. – 9, Iss. 3. – 280. DOI: 10.3390/met9030280*
24. *Evaluation of the mechanical properties of combined metal-oxide-ceramic layers on aluminum alloys / M. M. Student, V. V. Shmyrko, M. D. Klapkiv, I. M. Lyasota, L. N. Dobrovol'ska // Materials Science. – 2014. – 50, № 2. – P. 290–295. DOI: 10.1007/s11003-014-9720-9*
25. *The properties of oxide-ceramic layers with Cu and Ni inclusions synthesizing by PEO method on top of the gas-spraying coatings on aluminium alloys / V. Hutsaylyuk, M. Student, V. Posuvailo, O. Student, Y. Sirak, V. Hvozdet's'kyi, P. Maruschak, and H. Veselivska // Vacuum. – 2020. – 179. – 109514. DOI: 10.1016/j.vacuum.2020.109514*
26. *Student M. M., Pokhmurs'ka H. V., and Zadorozhna K. R. Structure and wear resistance of VC–FeCr and VC–FeCrCo coatings obtained by supersonic flame spraying // Materials Science. – 2018. – 54, № 1. – P. 22–29. DOI: 10.1007/s11003-018-0152-9*
27. *Modified ring stretch tensile testing of Zr–1Nb cladding / A. B. Cohen, S. Majumdar, W. E. Ruther, M. C. Billone, H. M. Chung, and L. A. Neimark // Proc. of the 25th water reactor safety information meeting (October 20–22, Bethesda, Maryland, 1997). – United States: N. p., 1998. – 2. – P. 133–149. DOI: 10.2172/305919.*
28. *Волков А. И., Жарский И. М. Большой химический справочник. – Минск: Совр. шк., 2005. – 608 с. ISBN 985-6751-04-7.*
29. *Писарев А. А. Взаимодействие водорода с дефектами в металлах // Атомная энергия. – 1987. – 62, вып. 2. – С. 110–118.*
30. *Hydrogen Permeation Behavior of Zirconium Nitride Film on Zirconium Hydride / W. Wang, G. Yan, J. Zhang, Zh. Ma, L. Wang, Zh. Guo, Sh. Zhang, and Y. Wu // Materials. – 2022. – 15. – 550 p. DOI: 10.3390/ma15020550*
31. *Влияние водорода на сопротивление оболочек из сплава Zr–1%Nb малоциклового усталости / С. П. Клименко, Т. П. Черняева, В. М. Грицина, И. А. Петельгузов, Е. А. Слабоспицкая, А. П. Редкина // Вопросы атомной науки и техники. – 2018. – 114, № 2. – С. 80–84.*

Одержано 08.10.2021