УДК 532.73:[669.296:621.785.51]

## КІНЕТИКА ГАЗОВОГО НАВУГЛЕЦЮВАННЯ СПЛАВУ Zr-1%Nb

## В. С. ТРУШ<sup>1,2</sup>, І. М. ПОГРЕЛЮК<sup>1</sup>, О. Г. ЛУК'ЯНЕНКО<sup>1</sup>, Т. М. КРАВЧИШИН<sup>1</sup>, В. М. ФЕДІРКО<sup>1</sup>, В. М. КОРЕНДІЙ<sup>2</sup>, І. В. КОВАЛЬЧУК<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів; <sup>2</sup> Національний університет "Львівська політехніка"

Досліджено кінетику навуглецювання тонколистових зразків (~1 mm) зі сплаву Zr-1%Nb у вуглецевмісному газовому середовищі ( $P_{Ar+C_3H_8} = 0,106$  Pa) за температур 650...850°C і тривалості 1; 5 і 10 h. Встановлено, що при 650 і 750°C навуглецювання відбувається за законом, наближеним до лінійного ( $n \approx 1$ ), а при 850°C – за законом, наближеним до параболічного ( $n \approx 2$ ). Виявлено, що енергія активації навуглецювання сплаву інтервалі 650...850°C за парціального тиску пропану  $p_{C_3H_8} = 0,018$  Pa становить 2,21 kJ/mol. Визначено розподіл твердості та мікроструктуру приповерхневого шару сплаву після навуглецювання. Наведено вміст фаз  $\alpha$ -Zr i ZrC на його поверхні після оброблення у вуглецевмісному газовому середовищі.

**Ключові слова:** сплав Zr–1%Nb, навуглецювання, приповерхневий шар, мікроструктура, кінетика зміни маси, мікротвердість, параметри кристалічної гратки.

The kinetic characteristics of thin-sheet (~ 1 mm) Zr-1%Nb alloy samples after treatment in a carbon-containing gas medium ( $P_{Ar+C_3H_8} = 0.106$  Pa) in a wide temperature range of 650...850°C and time 1; 5 and 10 h are investigated. It is determined that the carburizing of the alloy at temperatures of 650 and 750°C occurs according to a law close to linear ( $n \approx 1$ ), and at 850°C according to a law close to parabolic ( $n \approx 2$ ). It was established that the activation energy of carburization of the alloy in the temperature range of 650...850°C at the partial pressure of propane  $p_{C_3H_8} = 0.018$  Pa is 2.21 kJ/mol. The distribution of microhardness and structure of the near-surface layers of the alloy is shown. The microstructure of the near-surface layers of the alloy after carburizing is determined. The content of  $\alpha$ -Zr and ZrC phases on the alloy surface after treatment in a carbon-containing gas medium is presented.

**Keywords:** Zr–1%Nb alloy, carburization, surface layer, microstructure, mass change kinetics, microhardness, crystal lattice parameters.

Вступ. Цирконій та сплави на його основі мають задовільні ядерно-фізичні властивості, тому незамінні у виробництві елементів ядерних реакторів [1–4]. З них виготовляють оболонки тепловидільних елементів (ТВЕЛ) [5–9] з малим перерізом захоплення теплових нейтронів під дією радіації, високою температурою плавлення, корозійною тривкістю під час експлуатації та стабільністю розмірів. Поліпшити функціональні властивості цих сплавів можна, зокрема, методами інженерії поверхні, перевагами якої є утворення зміцнених модифікованих шарів різної морфології. Часто на цирконієвих сплавах формують покриття на основі вуглецю [10–15]. Проте відомі методи мають низку недоліків, які обмежують їх застосування: різкий градієнт властивостей і можливе відшарування покриття від матриці, неможливість обробляти деталі складної форми, потреба у фінішній механічній обробці тощо.

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

Перспективним для формування дифузійних модифікованих шарів на цирконієвих сплавах є оброблення в контрольованому вуглецевмісному газовому середовищі, яке забезпечить утворення зміцненого приповерхневого шару з плавним градієнтом властивостей, а отже, його зчеплення з матрицею. У літературі про це практично відсутня інформація. У Фізико-механічному інституті розроблені відповідні методи для формування модифікованих елементами проникнення (O, N) поверхневих шарів на титанових та цирконієвих сплавах [16–20]. Оскільки вуглець також є елементом проникнення, тому доцільно вивчити його вплив на фізико-механічні властивості зразків зі сплаву Zr–1%Nb.

Нижче досліджували фізико-механічні характеристики поверхні та приповерхневого шару сплаву Zr–1%Nb за насичення з вуглецевмісного газового середовища ( $P_{\text{Ar+C3H8}} = 0,106$  Pa) при 650; 750 і 850°C упродовж 1; 5 і 10 h.

Матеріал та методика. Використовували зразки, вирізані з тонкого листа (~1 mm) сплаву (98,97 mass% Zr i 1,03 Nb). Навуглецьовували на лабораторному обладнанні [20] у газовій суміші аргону з пропаном, об'ємний уміст, якого становив 16,7 vol.%. Зразки нагрівали у вакуумі P = 0,026 Ра, з досягненням температур дослідження у реакційну камеру напускали газову суміш (Ar +  $16.7\% C_3H_8$ ). тиск якої підтримували на рівні 0,106 Ра, парціальний тиск пропану  $p_{C3H8} = 0,018$  Ра. Навуглецьовували 1; 5 i 10 h. Приріст маси визначали, зважуючи зразки на вагах OHAUS Voyager V 10640, мікротвердість поверхні та її розподіл по перетину зразків – приладом ПМТ-3М за навантаження 0,49 N. Мікроструктуру приповерхневого шару досліджували, використовуючи мікроскоп "Epiquant". Параметри гратки та фазовий склад поверхні зразків встановлювали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 у монохроматичному СиК<sub>α</sub>-випромінюванні з фокусуванням трубки за схемою Брегта-Брентано. Напруга на аноді рентгенівської трубки 30 kV за струму 20 mA. Сканували з кроком 0,05°. Використовуючи пакети програмного забезпечення FullProf Suite, виконували Фур'є-оброблення дифрактограм, встановлювали місця дифракційних максимумів відбиття та періоди ґраток, ідентифікованих за даними картотеки фаз JCPDS-ASTM. Вміст фаз у поверхневому шарі визначали за рентгенівськими дифрактограмами повнопрофільним методом Рітвельда, застосовуючи програму FullProf.

**Результати та їх обговорення.** Внаслідок навуглецювання сплаву питомий приріст маси збільшується пропорційно часу й температурі (рис. 1).

За формулами

 $(\Delta M / S)^n = k \times t$ , звідки  $\Delta M / S = (k \times t)^{1/n}$ ,

розрахували степеневий показник закону навуглецювання (*n*) сплаву за відповідної температури. З кінетичних залежностей навуглецювання сплаву (рис. 1) встановили, що при 650; 750 і 850°С показники 1/n і *n* становили, відповідно, 0,7654 і 1,31; 0,9028 і 1,11; 0,4771 і 2,10. Отже, вважали, що навуглецювання сплаву при 650 і 750°С відбувається за законом, наближеним до лінійного ( $n \approx 1$ ), а при 850°С – за законом, наближеним до параболічного ( $n \approx 2$ ).

За температури насичення 850°С реалізується параболічний закон приросту маси  $(\Delta M/S)^2 = k_p \times t$  (рис. 2 та табл. 1), який свідчить про утворення компактної, зв'язаної з металом, плівки сполуки (ZrC<sub>x</sub>), яка лімітує процес. При 650 і 750°С закон зміни маси наближений до лінійного ( $\Delta M/S = k_l \times t$ ), що вказує на перенесення електронів крізь тонку плівку під дією електричного поля [21].

За зміною константи параболічної швидкості навуглецювання залежно від температури визначили енергію його активації (рис. 3), яка за парціального тиску пропану  $p_{C3H8} = 0,018$  Ра становить 2,21 kJ/mol.



Рис. 1. Кінетичні криві та рівняння апроксимації зміни маси зразків зі сплаву Zr-1%Nb після навуглецювання 10 h залежно від температури: 1 – 650; 2 – 750; 3 – 850°С.

Fig. 1. Kinetic curves and approximation equations of mass change of Zr-1%Nb alloy samples after carburization for 10 h depending on temperature: 1 - 650; 2 - 750; 3 - 850°C.

Згідно з дифрактограмами, знятими з поверхні зразків, інтенсивність рефлексів фази  $\alpha$ -Zr з підвищенням температури навуглецювання зменшується, а фази ZrC, навпаки, зростає (рис. 4). При 650°С починає навуглецьовуватись цирконій. Аналіз дифрактограм, знятих з поверхні навуглечених зразків, вказує, що з підвищенням температури та з тривалістю насичення інтенсивність рефлексів фази α-Zr зменшується, а фази ZrC посилюється (див. табл. 2), внаслідок чого зростає товщина шару карбіду ZrC, а отже, і його екранувальний ефект для підшару фази α-Zr.

Рис. 2. Зміна квадрата питомої маси зразків сплаву Zr-1%Nb після навуглецювання 10 h залежно від температури (позн. див. рис. 1).

Fig. 2. Squared change in the specific weight of the Zr-1%Nb alloy samples after carburizing for 10 h depending on temperature (designation see Fig. 1).



Таблиця 1. Зміна константи (kp) параболічної швидкості навуглецювання сплаву Zr-1%Nb залежно від температури

<i>T</i> , °C	<i>Т</i> , К	1000/ <i>RT</i> , mol/J	$k_p$
650	923	9,0079	0,00009
750	1023	8,1274	0,0007
850	1123	7,4037	0,0031



У результаті навуглецювання змінюються параметри кристалічної ґратки фаз α-Zr i ZrC сплаву (табл. 2). З підвищенням температури процесу вміст фази ZrC збільшується з ~11% при 650°С до ~30% при 850°С, а розмір зерен сплаву – від 5...10 µm при 650°С до 15...20 µm при 850°С (рис. 5).



Рис. 4. Дифрактограми, зняті з поверхні сплаву Zr-1%Nb після навуглецювання 10 h, при 650 (*a*) та 850°С (*b*): 1 – α-Zr; 2 – ZrC.

Fig. 4. Diffractogram patterns recorded from the surface of Zr-1%Nb alloy after carburizing for 10 h at 650 (*a*) and 850°C (*b*):  $1 - \alpha$ -Zr; 2 - ZrC.

Zr-1%ND після навуглецювання 10 h						
Температура навуглецювання, °С	Фаза	Параметри кристалічної гратки, nm		Просторова група	Вміст фази,	
	а	а	С	а	-r J ····	%
	α-Zr	0,32322	0,51492	_	P63/mmc	88,97

\_

0,51476

\_

0,46561

0,46717

α-Zr

ZrC

α-Zr

ZrC

650

850

0,32301

Таблиця 2. Параметри	кристалічної гр	ратки та в	вміст фаз н	іа поверхні	сплаву
Zr–	1%Nb після на	вуглецюв	ання 10 h		

З підвищенням температури і з тривалістю навуглецювання збільшуються
шорсткість поверхні, твердість та товщина зміцненого шару (табл. 3), що коре
лює з результатами кінетичних залежностей зміни маси (див. рис. 1).

У результаті навуглецювання у приповерхневому шарі сплаву дюрометрично зафіксували плавний градієнт твердості (рис. б) без характерного стрибка на межі між фазами.

11,03

70,01

29,99

Fm3m

P6<sub>3</sub>/mmc

Fm3m



Рис. 5. Структура приповерхневих шарів сплаву Zr–1% Nb після навуглецювання 10 h при 650 (*a*); 750 (*b*) та 850°С (*c*).

Fig. 5. Structure of the near-surface layers of Zr–1%Nb alloy after carburizing for 10 h at 650 (*a*); 750 (*b*) and 850°C (*c*).

## Таблиця 3. Твердість (H<sup>surf</sup>), шорсткість (R<sub>a</sub>) поверхні та товщина зміцненого шару (l) зразків зі сплаву Zr–1%Nb після навуглецювання

Температура процесу <i>T</i> , °С	Характеристики	Тривалість насичення, <i>h</i>			
		1	5	10	
650	$H^{\rm surf}$ , ${ m HV}_{0,49}$	233	249	353	
	$R_a$ , $\mu$ m	0,300	0,432	0,337	
	<i>l</i> , μm	_	_	20	
750	$H^{\rm surf}$ , ${ m HV}_{0,49}$	250	196	224	
	$R_a$ , $\mu$ m	0,420	0,180	0,370	
	<i>l</i> , μm	_	_	30	
850	$H^{ m surf}$ , $ m HV_{0,49}$	259	275	518	
	$R_a$ , $\mu$ m	0,439	0,406	0,428	
	<i>l</i> , μm	-	-	130	

За розмірами зміцненого шару в діапазоні 650...850°С обчислили ефективний коефіцієнт дифузії вуглецю  $D_{\text{eff}}$  (m<sup>2</sup>/s) у сплаві Zr–1%Nb ( $D_{\text{eff}} = D_0 \times \exp(-E/RT)$ , де  $D_0 = 5,866 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ /s, E = 177624,5 J/mol), який добре узгоджується з відомими результатами [22].



## висновки

Наведено результати досліджень кінетики навуглецювання зразків сплаву Zr–1%Nb, вирізаних з тонколистового матеріалу (~1 mm), після дифузійного насичення у вуглецевмісному газовому середовищі ( $P_{Ar+C_3H_8} = 0,106$  Pa) при 650; 750 і 850°C упродовж 1; 5 і 10 h. Установлено, що навуглецювання при 650 і 750°C

відбувається за законом, наближеним до лінійного ( $n \approx 1$ ), а при 850°С – за законом, наближеним до параболічного ( $n \approx 2$ ). Енергія активації процесу в досліджуваному температурному інтервалі за парціального тиску пропану  $p_{C_3H_8} = 0,018$  Ра становить 2,21 kJ/mol. Виявлено відмінності мікроструктури приповерхневого шару сплаву після навуглецювання залежно від температури та тривалості процесу. Визначено ефективний коефіцієнт дифузії вуглецю в сплаві у діапазоні температур 650...850°С. Встановлено, що з ростом температури й з тривалістю витримки у вуглецевмісному газовому середовищі твердість та шорсткість поверхні, а також розмір зміцненого дифузійного шару збільшуються.

- *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 Mater. – 2022. – 559. – Article number: 153431. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153431
- 2. Кириченко В. Г., Кирдин А. И. Ядерно-физическое металловедение сплавов циркония // Вісник Харківськ. ун-ту. 2008. № 823. С. 25–45.
- Review of development of zirconium alloys as a fuel cladding material and its oxidation behavior at high-temperature steam / M. I. A. Sagiroun, X. R. Cao, W. M. K. Helal, and J. N. Njoroge // Int. J. of Eng. Res. in Africa. 2020. 46. P. 7–14. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JERA.46.7
- Motta A. T., Couet A., and Comstock R. J. Corrosion of zirconium alloys used for nuclear fuel cladding // Annual Rev. of Mater. Res. – 2015. – 45. – P. 311–343. https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070214-020951
- Yagnik S. and Garde A. Zirconium alloys for LWR fuel cladding and core internals // Struct. Alloys for Nuclear Energy Appl. – 2019. – P. 247–291. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-397046-6.00007-1
- 6. Дуглас Д. Металловедение циркония. М.: Атомиздат, 1975. 360 с.
- Lemaignan C. and Motta A. T. Zirconium Alloys in Nuclear Applications. Book chapter 7 in Vol. 10 (Nuclear Materials) / Mat. Sci. and Techn. – USA, New York; Wiley-VCH, 1994. – P. 1–51. https://doi.org/10.1002/9783527603978.mst0111
- Ядерная энергетика. Гл. 2. Уч. пос. / Н. А. Азаренков, Л. А. Булавин, И. И. Залюбовский, В. Г. Кириченко, И. М. Неклюдов, Б. А. Шиляев. – Харьков: ХНУ им. В. Н. Каразина, 2012. – 536 с.
- 9. Bart G. and Bertsch J. Zirconium alloys for fuel element structures // CHIMIA Int. J. for Chemistry. 2005. 59, № 12. P. 938–943. https://doi.org/10.2533/000942905777675480
- Microstructure and mechanical properties of ZrC coating on zirconium fabricated by interstitial carburization / Z. Zhao, F. Liu, Q. Wang, J. Li, L. Zhong, Yu. Xu, P. Hui, J. Zhu, F. Yan, and M. Zhao // J. of Alloys and Compounds. – 2020. – 834. – P. 1–8. – Article number: 155110. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155110
- 11. *Properties* of zirconium carbide for nuclear fuel applications / Y. Katoh, G. Vasudevamurthy, T. Nozawa, and L. L. Snead // J. of Nuclear Mater. 2013. 441, № 1–3. P. 718–742. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.05.03
- Carburizing of zirconium using a low energy Mather type plasma focus / G. Murtaza, S. S. Hussain, N. U. Rehman, S. Naseer, M. Shafiq, and M. Zakaullah // Surf. and Coat. Techn. 2011. 205, № 8–9. P. 3012–3019. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.11.015
- Carburization kinetics of zircalloy-4 and its implication for small modular reactor / E. Kardoulaki, N. Abdul-Jabbar, D. Byler, M. M. Hassan, S. Mann, T. Coons, and J. White // Performance Mater. – 2022. – 15. – Article number: 8008. https://doi.org/10.3390/ma15228008
- Peng D. Q., Bai X. D., and Chen B. S. Corrosion behavior of carbon-implanted M5 alloy in 1M H2SO4 // Appl. Surf. Sci. – 2005. – 245, № 1–4. – P. 215–222. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.10.012.
- Carbon diffusion in bulk hcp zirconium: a multi-scale approach / Y. Xu, J. Roques, C. Domain, E. Simoni // J. of Nuclear Mater. 2016. 473. P. 61–67. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.02.010.

- 16. 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. https://doi.org/10.1007/s11003-020-00342-z
- 17. Fedirko V. N., Luk'yanenko A. G., and Trush V. S. Solid-solution hardening of the surface layer of titanium alloys. Part 2. Effect on metallophysical properties // Metal Sci. and Heat Treat. 2015. 56, № 11. P. 661–664. https://doi.org/10.1007/s11041-015-9818-1.
- Topography, hardness, elastic modulus and wear resistance of nitride on titanium / I. M. Pohrelyuk, J. Padgurskas, S. M. Lavrys, A. G. Luk'yanenko, V. S. Trush, and R. Kreivaitis // Proc. of the 9<sup>th</sup> Int. Scientific Conf. Balttrib 2017 (November 16–17, 2017, Kaunas, Lithuania), Kaunas (2017). P. 41–46. https://doi.org/10.15544/balttrib.2017.09.
- 19. *Effect* of thermochemical treatment in regulated gas media on the thermal resistance of Zr-1%Nb alloy / V. M. Fedirko, O. H. Luk'yanenko, V. S. Trush, P. I. Stoev, M. A. Tykhonovs'kyi // Materials Science. 2016. **56**, № 2. P. 209–215. https://doi.org/10.1007/s11003-016-9945-x.
- 20. 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, P. I. Stoev, and V. A. Panov // Materials Science. 2021. 57, № 2. P. 234–239. https://doi.org/10.1007/s11003-021-00537-y.
- 21. Константы взаимодействия металлов с газами: Справ. / Я. Д. Коган, Б. А. Колачев, Ю. В. Левинский, О. П. Назимов, А. В. Фишгойт. М.: Металлургия, 1987. 368 с.
- 22. Agarwala R. P. and Paul A. R. Diffusion of carbon in zirconium and some of its alloys // J. of Nuclear Mater. – 1975. – **58**. – P. 25–30. https://doi.org/10.1016/0022-3115(75)90162-2

Одержано 28.04.2023