

УДК 669.296:621.785.062

АКУСТИЧНА ЕМІСІЯ СПЛАВУ Zr-1% Nb З МОДИФІКОВАНИМ ПОВЕРХНЕВИМ ШАРОМ ПІД ЧАС РОЗТЯГУ

В. С. ТРУШ^{1,2}, Є. П. ПОЧАПСЬКИЙ¹, Б. П. КЛИМ¹, Т. М. КРАВЧИШИН¹,
М. А. ТИХОНОВСЬКИЙ², П. І. СТОЄВ³, І. З. БУТРИНСЬКИЙ²,
А. Є. СТЕЦЬКО², В. М. КОРЕНДІЙ², Я. Я. СІРАК¹

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

² Національний університет "Львівська політехніка";

³ Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства і технологій ННЦ "ХФТІ" НАН України, Харків

Досліджено вплив модифікованих шарів, сформованих під час хіміко-термічного оброблення і насичених воднем, на фізико-механічні властивості та акустичну емісію (АЕ) кільцевих зразків, вирізаних з цирконієвої трубки зі сплаву Zr-1% Nb. Встановлено, що активність низькоамплітудних сигналів АЕ окисованого сплаву втричі більша, ніж необробленого, а високоамплітудних – менша. Після насичення воднем отримано аналогічні результати. Характер амплітудного розподілу сигналів АЕ для окисованого зразка спадає, а для обробленого у вакуумі змінюється, зокрема, значно збільшується кількість сигналів у високоамплітудній області.

Ключові слова: цирконій, поверхневий шар, хіміко-термічне оброблення, акустична емісія.

The influence of modified layers formed during chemical-thermal treatment and subsequent hydrogen saturation on the physicochemical properties and acoustic emission (AE) of ring samples cut from a zirconium tube of the Zr-1% Nb alloy was investigated. It was established that the activity of low-amplitude AE signals of the oxidized alloy is on average three times greater than that of the untreated alloy, and while of the high-amplitude signals it was less. After saturation with hydrogen, similar results were obtained. The character of the amplitude distribution of AE signals for an oxidized sample is decreasing, while for a vacuum-treated sample it changes, in particular, the number of signals in the high-amplitude region increases significantly.

Keywords: zirconium, surface layer, chemical-thermal treatment, acoustic emission.

Вступ. В енергетиці важливо створити та вдосконалити конструкційні матеріали, зокрема, оптимізувати їх структуру та поліпшити експлуатаційні властивості. Тут чільне місце посідають цирконієві сплави [1], які під час експлуатації можуть піддаватися впливу агресивного середовища, зокрема воденьвмісного. Внаслідок спорідненості цирконію до водню відбувається значне поглинання останнього і, насамперед, поверхневим шаром [2, 3]. Водень, що накопичився у виробі, погіршує фізико-механічні властивості, а отже, зменшує ресурс їх роботи. Особливого захисту потребують тонкостінні вироби (≤ 3 mm), зокрема, трубки [4, 5].

Хіміко-термічне оброблення (ХТО) – один із ефективних методів керування структурою та характеристиками поверхневих шарів металів, який поліпшує також фізико-механічні характеристики. Змінюючи газодинамічні та температурно-часові параметри ХТО, можна формувати різні глибини та склад модифікованого

шару зі широким спектром функціональних властивостей [6–10]. Також слід зазначити, що такий шар міцно зчеплений з матрицею. Тому актуально розробити режими термооброблення цирконієвих сплавів у контрольованих газових середовищах, щоб зменшити насичення їх воднем, не погіршуючи механічні властивості, зокрема тривалу міцність.

Для вивчення природи процесів під час руйнування металів важливий метод АЕ [11–14], оскільки стан поверхневого шару впливає на сигнали АЕ під час деформації [15–18]. Однак експериментальні результати про вплив на них стану цього шару, модифікованого киснем з газових середовищ, а також насиченого воднем, практично відсутні.

Мета дослідження – вивчити вплив режимів ХТО з газових середовищ на АЕ кільцевих зразків зі сплаву Zr–1% Nb (98,97 mass% Zr і 1,03 Nb) за деформації розтягом.

Матеріали та методика. ХТО виконували у контрольованих газових середовищах за такими режимами: R0 (580°C; 0,033 Pa; 3 h) і R1 (580°C; 1,3 Pa; 0,5 h + 0,013 Pa; 2,5 h). Після цього деякі зразки насичували воднем і умовно позначили режими R0 + H₂ та R1 + H₂, відповідно. Насичували за такою схемою: зразки поміщали в камеру та вакуумували, після чого напускали водень та нагрівали до 450°C і витримували 2 h.

Вміст водню у зразках після ХТО визначали методом вакуумної екстракції. Сигнали АЕ реєстрували за допомогою акустичного комплексу М400 та розділяли залежно від амплітуди. Рівні амплітудної дискримінації каналів становили 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70 та 100 μ V. Пружні хвилі АЕ перетворювали в електричні сигнали приладом ЦТС-19 з резонансною частотою 180 kHz.

Для дослідження тривалої міцності у повітрі при кімнатній й підвищеній температурі 380°C впродовж 100 h використовували кільцеві зразки шириною 3 mm з V-подібним концентратором завглибшки 0,5 mm і застосовували багатопозиційну установку, розроблену у Фізико-механічному інституті ім. Г. В. Карпенка НАН України [19], яка забезпечує ідентичні умови випробувань для серії зразків. Мікротвердість поверхні та її розподіл по перерізу зразків визначали приладом ПМТ-3М за навантаження на індентор 0,49 N.

Результати та їх обговорення. Внаслідок поглинання сплавом кисню спотворюється кристалічна ґратка, через що значно підвищується мікротвердість поверхневого шару (див. таблицю; рис. 1, крива 3). Модифікуючи його елементами втілення, можна підвищити руйнівні напруження в зразках упродовж 100 h у повітрі.

Деякі характеристика кільцевих зразків сплаву Zr–1% Nb після ХТО

Режим оброблення	Мікротвердість поверхні HV^{surf}	Мікротвердість матриці HV^{core}	Глибина модифікованого шару $l, \mu m$	Руйнівні напруження (МПа) впродовж 100 h у повітрі залежно від температури	
				20°C	380°C
R0	260 $\pm$ 25	170 $\pm$ 15	15...19	445	192
R0 + H ₂	180 $\pm$ 20	175 $\pm$ 10	20...23	487	195
R1	310 $\pm$ 25	170 $\pm$ 15	19...24	494	205
R1 + H ₂	210 $\pm$ 20	165 $\pm$ 10	24...32	497	194

Розподіл мікротвердості в поверхневому шарі зразків після насичення воднем і відповідного оброблення у вакуумі та кисневмісному газовому середовищі відрізняється (рис. 1). Під час насичення з кисневмісного середовища (R1) вона

зростає порівняно з вакуумним відпалом (R0), а після насичення воднем зменшується.

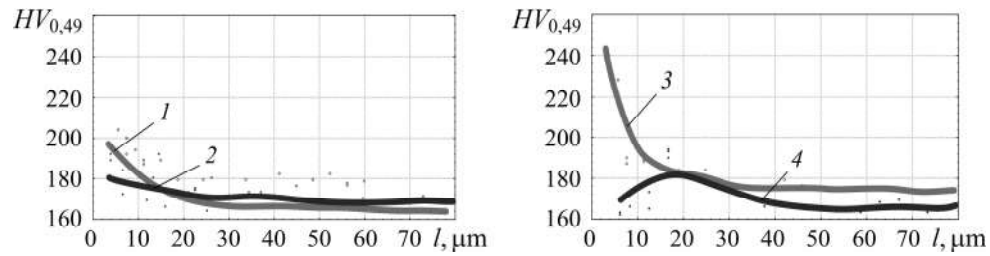


Рис. 1. Розподіл мікротвердості в поверхневому шарі кільцевих зразків зі сплаву Zr-1% Nb після різних режимів оброблення: 1 – R0; 2 – R0 + H₂; 3 – R1; 4 – R1 + H₂.

Fig. 1. Microhardness distribution in the surface layer of ring samples of Zr-1% Nb alloy after different treatment modes: 1 – R0; 2 – R0 + H₂; 3 – R1; 4 – R1 + H₂.

Вміст водню після ХТО за режимами R0 + H₂ і R1 + H₂ становив 940 і 270 ppm, відповідно. Отже, поверхневий шар, модифікований елементами втілення з газового середовища, сприяє зменшенню його кількості у сплаві. Внаслідок насичення воднем зразків, заздалегідь оброблених за режимом R0, утворюються мікротріщини (рис. 2a), яких не виявили після модифікування поверхневого шару киснем (рис. 2b).

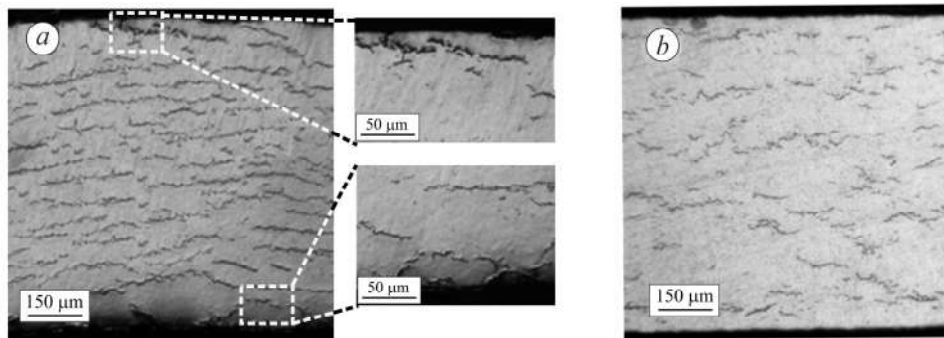


Рис. 2. Структура поверхневого шару кільцевого зразка в результаті насичення воднем після оброблення за режимами R0 + H₂ (a) і R1 + H₂ (b).

Fig 2. Structure of the surface layer of the ring sample as a result of hydrogen saturation after different treatment modes R0 + H₂ (a) and R1 + H₂ (b).

Крива напруження–тривалість деформації після оброблення за режимами R0 та R1 є типовою, притаманною для пластичного зразка (рис. 3, криві 3 і 6). Відносне видовження окисованого зразка (режим R1) $\delta = 34\%$, а після оброблення у вакуумі (режим R0) становить 29%.

Внаслідок модифікування поверхневого шару киснем активність сигналів АЕ (рис. 3, крива 4) на порядок більша, ніж після оброблення у вакуумі (крива 1). На кривій 1 присутні два піки, викликані, імовірно, колективним рухом дислокацій [20]. Подальший їх спад зумовлений стаціонарним рухом дислокацій, за якого виникають значно менш інтенсивні пружні хвилі, відповідальні за появу акустичних сигналів. Після насичення воднем зразків, заздалегідь оброблених у вакуумі (режим R0) або у кисневмісному середовищі (режим R1), активність сигналів АЕ також дещо різниться (рис. 3, криві 2 і 5). Зокрема, для насиченого воднем зразка, заздалегідь обробленого у вакуумі, вона менша, ніж після вакуумного оброблення. Водночас активність сигналів АЕ насиченого воднем зразка, модифіко-

ваного киснем, зростає незначно порівняно з окисдованим. Це, ймовірно, зумовлено взаємодією водню з дислокаціями у металі і його скупченням на межах зерен. Відомо, що внаслідок модифікування киснем зменшується розмір зерна цирконію, а отже, збільшується протяжність меж зерен, де може акумулюватися водень. Крім того, через слабшу енергію зв'язку "водень-дислокація" порівняно з енергією "дислокація-елемент втілення" водень ніби витісняє елемент втілення (в нашому випадку кисень) від дислокацій. Тому припускали, що таке розблокування сприяє їх рухливості та збільшенню кількості пружної енергії [21, 22]. Також таке суттєве зростання активності сигналів АЕ можна пояснити, зокрема, двійниками, адже на початкових стадіях деформації розтягом (до 10%) у цирконію з'являються двійники, інтенсивність появи яких безпосередньо залежить від напруженого стану кристалічної ґратки.

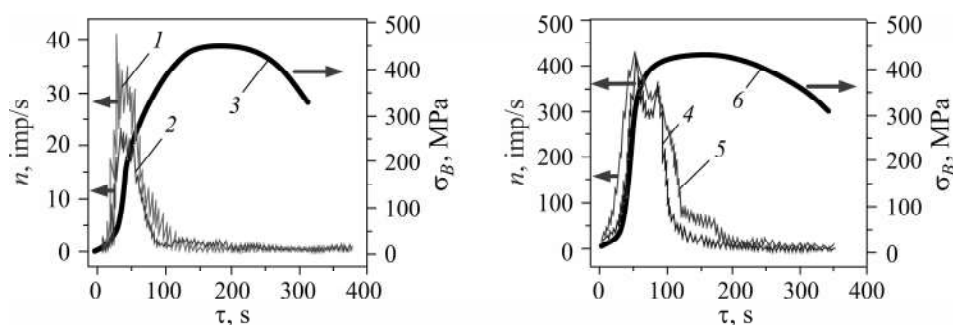


Рис. 3. Залежність напруження (криві 3 і 6) та активності АЕ (криві 1, 2, 4, 5) від часу навантаження після різних режимів оброблення:
1, 3 – R0; 2 – R0 + H₂; 4, 6 – R1; 5 – R1 + H₂.

Fig. 3. Dependence of stress (curves 3, 6) and AE activity (curves 1, 2, 4, 5) on load time after different treatment modes: 1, 3 – R0; 2 – R0 + H₂; 4, 6 – R1; 5 – R1 + H₂.

Режим оброблення впливає на амплітудний розподіл сигналів АЕ (рис. 4). Як після окисдування (режим R1), так і насичення воднем (R1 + H₂) активність сигналів АЕ зі зростанням амплітудного каналу спадає, а під час оброблення за режимами R0 та R0 + H₂ зростає (рис. 4, канал 8). Вважають, що за амплітудою сигналів АЕ можна визначити природу їх джерела. Превалювання низькоамплітудних (рис. 4, канал 1) і невелика кількість високоамплітудних (рис. 4, канал 8) в спектрах після оброблення за режимами R0 та R0 + H₂ дає можливість припустити, що під час розтягу їх генерують дислокаційні джерела. Спадальний характер амплітудного розподілу сигналів АЕ свідчить про в'язке руйнування матеріалу.

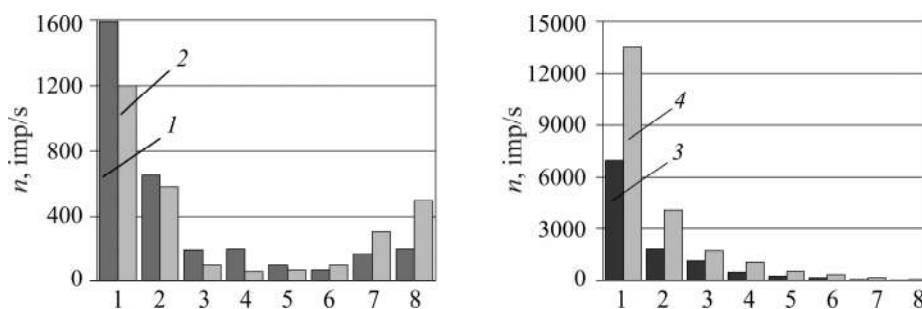


Рис. 4. Амплітудний розподіл сигналів АЕ залежно від режимів оброблення:
1 – R0; 2 – R0 + H₂; 3 – R1; 4 – R1 + H₂; 1–8 – канали.

Fig. 4. Amplitude distribution of AE signals depending on treatment modes:
1 – R0; 2 – R0 + H₂; 3 – R1; 4 – R1 + H₂; 1–8 – channel.

Активність низькоамплітудних сигналів АЕ зразків, оброблених за режимами R1 (рис. 5b) та R1 + H₂, значно більша, ніж оброблених за режимами R0 (рис. 5a) та R0 + H₂, що пояснюють значною рухливістю дислокацій. Після оброблення за режимами R0 та R0 + H₂ значно інтенсивніші високоамплітудні сигнали АЕ.

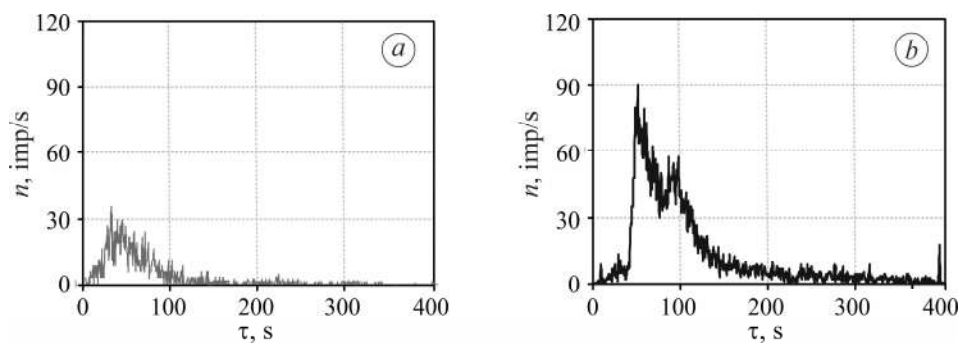


Рис. 5. Активність низькоамплітудних сигналів АЕ залежно від режимів оброблення:
a – R0; b – R1.

Fig. 5. Activity of low-amplitude AE signals depending on treatment modes:
a – R0; b – R1.

ВИСНОВКИ

Досліджено вплив модифікування поверхневого шару кільцевих зразків зі сплаву Zr–1% Nb елементами втілення на їх довготривалу міцність та активність сигналів акустичної емісії. Після модифікування довготривала міцність за статичного навантаження у повітрі впродовж 100 h підвищується та втричі послаблюється поглинання водню порівняно з обробленням у вакуумі. Активність сигналів АЕ зразків після оксидування на порядок вища, ніж після вакуумного оброблення. Виявлено, що як після оксидування зразків, так і за подальшого насичення воднем зі збільшенням амплітудного каналу активність сигналів АЕ спадає, тоді як після вакуумного оброблення підвищується.

1. Lemaignan C. and Motta A. T. Zirconium Alloys in Nuclear Applications // Mater. Sci. and Technol. – 2006. – P. 2–51.
2. Aladjem A. Zirconium-Hydrogen // Solid State Phenomena. – 1996. – **49–50**. – P. 281–330. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.49-50.281>
3. Naito S. Kinetics of hydrogen absorption by α -zirconium // J. of Chemical Physics. – 1983. – **79**, № 6. – P. 3113–3120.
4. Fumihisa Nagase and Toyoshi Fuketa. Investigation of hydride rim effect on failure of Zircaloy-4 cladding with tube burst test // J. of Nuclear Sci. and Technol. – 2005. – **42**, № 1. – P. 58–65.
5. 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**, № 1. – C. 155–161.
6. Effect of thermochemical treatment in regulated gas media on the thermal resistance of Zr1%Nb alloy / V. M. Fedirko, O. H. Luk'yanenko, V. S. Trush, P. I. Stoev, and M. A. Tykhonovs'kyi // Materials Science. – 2016. – **56**, № 2. – P. 209–215. <https://doi.org/10.1007/s11003-016-9945-x>
7. 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, A. G. Luk'yanenko, and V. A. Panov // Materials Science. – 2021. – **57**, № 2. – P. 234–239. <https://doi.org/10.1007/s11003-021-00537-y>

8. *Effect of heat treatment in oxygen-containing medium on fatigue life of zirconium alloy* / V. Trush, P. Maruschak, M. Student, S. Lavrys, and A. Luk'yanenko // *Strojnícky časopis* // *J. of Mech. Eng.* – 2022. – **72**, № 2. – P. 211–218. <https://doi.org/10.2478/scjme-2022-0030>
9. *Topography, hardness, elastic modulus and wear resistance of nitride coatings on titanium* / I. M. Pohrelyuk, J. Padgurskas, S. M. Lavrys', A. G. Luk'yanenko, V. S. Trush, and R. Kreivaitis // *Proc. of the 9th Int. Conf. BALTTTRIB'2017* (Kaunas, Lithuania, November 16–17, 2017). – Kaunas, 2017. – P. 41–46. <https://doi.org/10.15544/baltrib.2017.09>
10. *Trush V. Effect oxidation and nitriding on the properties of zirconium alloys* // *Eastern-European J. of Enterprise Technol.* – 2017. – **86**, № 2/11. – P. 34–42. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.97446>
11. *Ono K. Application of acoustic emission for structure diagnosis* // *Diagnostics and Structural Health Monitoring.* – 2011. – **2**, № 58. – P. 3–18.
12. *Skalskyi V., Nazarchuk Z., and Stankevych O. Acoustic Emission: Fracture Detection in Structural Materials.* – Cham: Springer, 2022. – 218 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-11291-1>
13. *Acoustic Emission: Research And Application* / Ed. W. Sikorski. – Rijeka: Intechopen, 2013. – 234 p.
14. *Acoustic emission source modeling using a data-driven approach* / J. Cuadra, P. A. Vanniamparambil, D. Servansky, I. Bartoli, and A. Kontsos // *J. of Sound and Vibr.* – 2015. – **341**. – P. 222–236.
15. *Filonenko S. F., Stakhova A. P., and Kositskaya T. M. Modeling of acoustic emission signal for the case of materials surface layers distraction in the process of friction* // *Proc. of National Aviation University.* – 2008. – **35**, №2. – P. 28–34. <https://doi.org/10.18372/2306-1472.35.1562>
16. *The influence of grain size and texture on the mechanical response of high purity hafnium* / E. Cerreta, C. A. Yablinsky, G. T. Gray, S. C. Vogel, and D. W. Brown // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2007. – **456**, № 1–2. – P. 243–251.
17. *Мерсон Д. Л., Черняева Е. В., Мещеряков Д. Е. Применение спектрального анализа сигналов акустической эмиссии для оценки состояния стали 20* // *Деформация и разрушение материалов.* – 2009. – № 1. – С. 44–48.
18. *Юдин А. А., Иванов В. И. Акустическая эмиссия при пластической деформации металлов (обзор)* // *Проблемы прочности.* – 1985. – № 6. – С. 92–107.
19. *Максимович Г. Г. Микромеханические исследования свойств металлов и сплавов.* – К.: Наук. думка, 1974. – 244 с.
20. *Влияние вида деформации на акустическую эмиссию сплава магния* / И. И. Папилов, П. И. Стоев, А. И. Пикалов, Т. Г. Емлянинова // *Доп. НАН України.* – 2016. – № 3. – С.48–54.
21. *Kush H.-G. Wasserstoff Einfluß auf Streckgrenze und Ludersdehnung von Eisen bei Raumtemperatur* // *Sci. sympos. Stress Corrosion and Hydrogen Embrittlement.* – Drezden, 1975. – P. 71–84.
22. *Siede A. and Rostoker W. On the problem of hydrogen embrittlement of iron* // *Trans. Amer. Inst. Mining, Metal and Petrol Eng.* – 1958. – **212**. – P. 27–32.

Одержано 15.02.2024