

## **Исследование фазовых превращений и их влияния на структуру сплава Zr—1Nb при скоростных нагревах**

В. М. Ажажа\*, П. Н. Вьюгов\*, С. В. Данько, Н. В. Минаков, В. Ю. Пучкова

\*ННЦ “Харьковский физико-технический институт”

*С помощью установки скоростного рентгенографирования (СРСА-ПРВ) проведены скоростные нагревы и определены температурные интервалы  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -фазового превращения для сплавов Zr—1Nb украинского и российского производства в различных исходных состояниях в сравнении с печным нагревом. Измерена микротвердость, с помощью рентгеноструктурного анализа определен уровень микронапряжений.*

### **Введение**

Сплавы системы Zr—Nb с небольшим содержанием Nb (0,5—2,5%) благодаря сочетанию высоких механических свойств с высокой коррозионной стойкостью и удовлетворительному ресурсу работы в условиях атомного реактора широко используются как конструкционные материалы в атомной энергетике [1]. С целью улучшения эксплуатационных характеристик сплавов Zr—1Nb украинского и российского производства проведено исследование влияния скоростных нагревов в сравнении с печным на температурный интервал  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -фазового превращения, структуру, микротвердость и микронапряжения этих сплавов.

### **Материалы и методика**

В работе исследовали следующие материалы: литой (образец № 5) и после экструзии (образец № 3) Zr—1Nb сплавы российского производства (Э110), сплав Zr—1Nb украинского производства (образец № 6). Все эти образцы были продеформированы прокаткой (теплая деформация при  $T = 600$  °С,  $\varepsilon \approx 50—70\%$ ; холодная деформация  $\varepsilon \approx 60—91\%$ ). Для снятия напряжений после деформации перед скоростными нагревами образец № 6 отжигали в печи в вакууме при  $T = 550$  °С 3 ч. Для сравнения использовали йодидный поликристаллический деформированный цирконий после аналогичного отжига в печи.

Скоростные нагревы проводили на рентгеновской установке (прибор реального времени для изучения быстропротекающих процессов) СРСА-ПРВ с одновременной записью дифференциальных дилатометрических кривых и термограмм. Методика анализа этих кривых изложена в работе [2]. Точность измерения температуры на установке СРСА-ПРВ составляла  $\pm 1$  °С, вакуум —  $1,33 \cdot 10^{-2}$  МПа. Скоростные нагревы осуществляли в температурном интервале 700—1200 °С. Скорость нагрева образцов — 50—150 °С/с. Состояние образцов исследовали с помощью рентгеноструктурного анализа и оптической микроскопии.

© В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, С. В. Данько, Н. В. Минаков, В. Ю. Пучкова, 2008

Рентгеноструктурный анализ выполняли на рентгеновской установке ДРОН-3М: напряжение — 22 кВ, ток — 20 мА, щель на детекторе — 0,25 мм. Съемку образцов проводили в  $FeK_{\alpha 1,2}$ -излучении. По полученным рентгенограммам по методу Шеррера—Вильсона для всех образцов определяли уровень микронапряжений [3, 4]. Для исследования кинетики фазовых превращений использовали метод интегральной интенсивности для линии (101)  $\alpha$ -циркония [2]. В работе [2] установлено, что величина интегральной интенсивности пропорциональна количеству  $\alpha$ -фазы.

Оптическую микроскопию проводили на микроскопе Neophot-2 с выводом изображения на компьютер. Микротвердость измеряли с помощью твердомера ПМТ-3.

### Результаты и их обсуждение

По полученным на установке СРСА-ПРВ дифференциальным термограммам и по изменению наклона дилатометрических кривых (рис. 1) для каждого образца определен температурный интервал  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -фазовых превращений. На рис. 1, 2 приведены дифференциальные термограммы и дилатометрические кривые для образцов № 3 и 6.

В йодидном поликристаллическом деформированном цирконии  $\alpha \rightarrow \beta$ -фазовое превращение при скоростном нагреве со скоростью 133 °С/с начинается при  $860 \pm 5$  °С и заканчивается при  $875 \pm 5$  °С, о чем свидетельствует наличие эндо- и экзотермических пиков на дифференциальной термограмме и пиков растяжения-сжатия на дилатометрической кривой. Ширина температурного интервала  $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения составляет 15 °С. Температурный интервал  $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения для йодидного циркония — 862—865 °С и ширина температурного интервала равна 3 °С [5].

Температурный интервал  $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения для образца № 3 — 850—890 °С, ширина температурного интервала составляет 40 °С, а

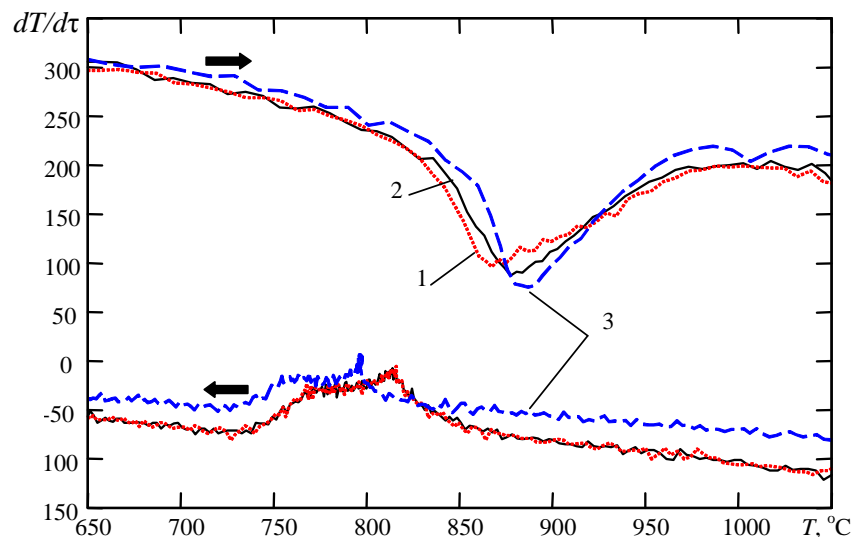


Рис. 1. Дифференциальные термограммы и дилатометрические кривые для образца № 6: 1 — первый нагрев до температуры 1100 °С; 2 — второй нагрев до температуры 1100 °С; 3 — после печного отжига при 550 °С, 3 ч.

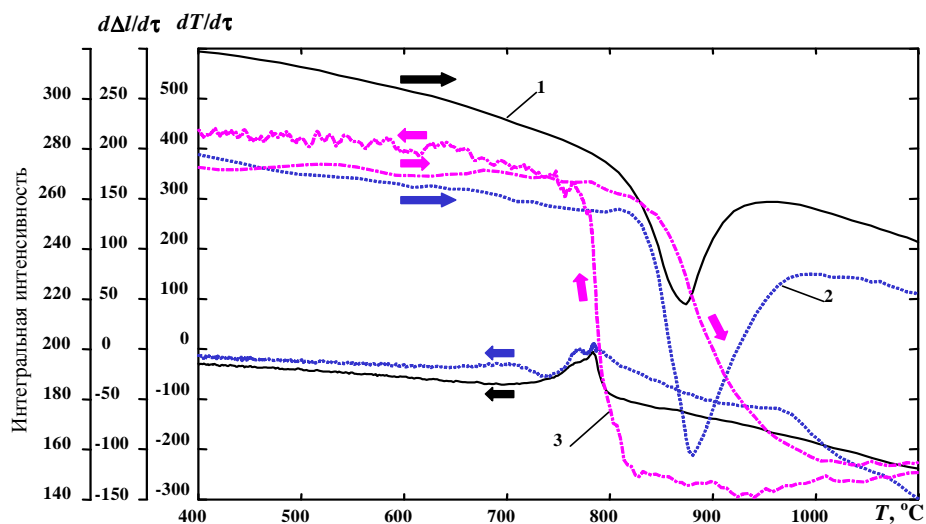


Рис. 2. Дифференциальная термограмма  $dT/d\tau$  (1), дилатометрическая кривая  $d\Delta l/d\tau$  (2) и интегральная интенсивность линии (101)  $\alpha$ -фазы (3) для образца № 3.

температурный интервал фазового превращения для образца № 5 — 840—950 °С, то есть ширина температурного интервала — 110 °С.

При скоростном нагреве деформированного образца № 6  $\alpha \rightarrow \beta$ -фазовое превращение начинается при 850 °С, заканчивается при 925 °С (рис. 2, кривая 2), то есть ширина температурного интервала  $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения составляет 75 °С. Это можно объяснить тем, что дефекты деформационного происхождения могут выполнять роль зародышей  $\beta$ -фазы, появление которой приводит к уменьшению ширины температурного интервала  $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения до 75 °С. При последующих скоростных нагревах дефекты исчезают, ширина температурного интервала  $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения увеличивается и становится равной 90 °С.

Среди исследованных сплавов наиболее узкий температурный интервал  $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения у йодидного циркония — 5 °С, а наиболее широкий — у Zr—1Nb сплава с литой структурой (образец № 5) — 110 °С.

Анализ ширины рентгеновских линий по методу Шеррера—Вильсона для образца № 6 показал, что наибольшие микронапряжения наблюдаются после холодной деформации (рис. 3, кривая 2). Скоростной нагрев до температур 880 и 1100 °С уменьшает микронапряжения (рис. 3, кривые 3—5), а печной отжиг полностью устраняет их (рис. 3, кривая 6). Такое изменение микронапряжений можно объяснить тем, что после быстрого нагрева охлаждение происходит со скоростью 20 °С/с и напряжения, возникшие в результате фазового наклепа, не успевают релаксировать. Охлаждение в печи проходит существенно медленнее (1—2 °С/мин), напряжения I и II рода снимаются полностью. Для сплава российского производства наблюдается аналогичная картина (рис. 3, кривая 1).

Анализ рентгенограмм образцов № 6 и 6\*, подвергнутых скоростным нагревам до температур 880 и 1100 °С, показал, что соотношение интенсивностей рентгеновских дифракционных линий одинаково и

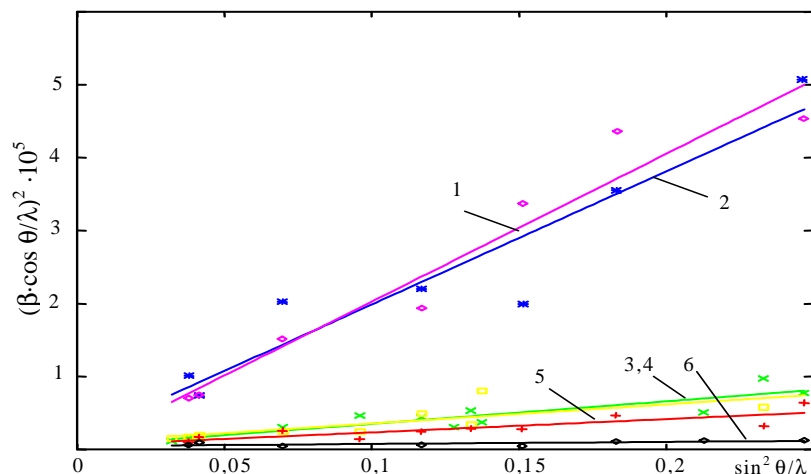


Рис. 3. График зависимости  $(\beta \cdot \cos \theta / \lambda)^2$  от  $(\sin \theta / \lambda)^2$  для образцов № 3 и 6, подвергнутых холодной деформации (1, 2), скоростным нагревам до 1100 (3, 4) и 880 °С (5) и печному отжигу (6).

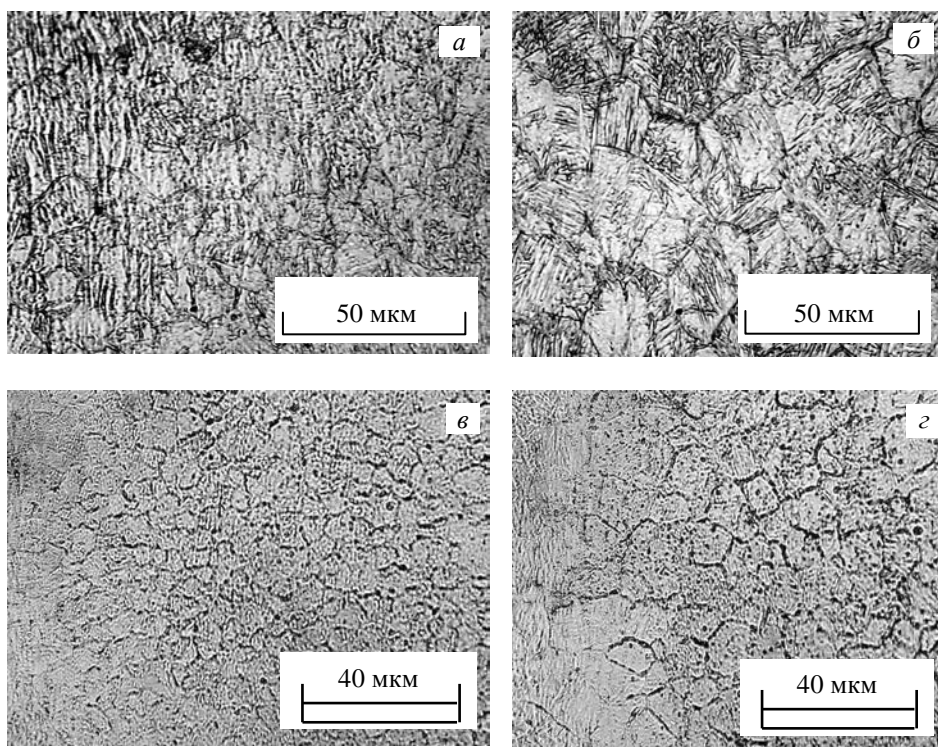


Рис. 4. Микроструктуры сплавов Zr—1Nb украинского (образец № 6) (а, б) и российского производства (образец № 3) (в, г) после скоростных отжигов до температур 880 (а, в) и 1100 °С (б, г).

объясняется это наличием текстуры [6]. То есть скоростной нагрев до температуры 880 °С деформационную текстуру не устраняет, а нагрев до температуры 1100 °С приводит к рекристаллизации и соотношение интенсивностей рентгеновских линий приближается к безтекстурным теоретическим.

### Значения микротвердости для образцов № 3 и 6

Образец	Микротвердость $H_V$ , МПа			
	Исходное состояние	Печной нагрев при $T = 550$ °С, $\tau = 3$ ч	Скоростной нагрев	
			до 880—950 °С	до 1100—1200 °С
№ 6	$3144,8 \pm 69,4$	$2111,4 \pm 54,6$	$2340,3 \pm 30,5$	$2031,7 \pm 48,2$
№ 3	2700	—	$1692,9 \pm 33,2$	—

По данным рентгеноструктурных исследований и оптической микроскопии (рис. 4, а), скоростной нагрев образца № 6 до температуры 880 °С не устраняет неоднородности деформированной структуры, а способствует формированию блочной структуры. Но границы зерен еще нечетко выражены, наблюдаются остатки деформационной структуры наряду с началом процесса рекристаллизации. Скоростной нагрев до температуры 1100 °С устраняет анизотропию структуры и обеспечивает рекристаллизацию и рост зерен свыше 40 мкм, что подтверждается рентгеноструктурными исследованиями и оптической микроскопией (рис. 4, б). Аналогичная картина наблюдается после скоростных нагревов сплава российского производства (образец № 3) до температур 880 и 1100 °С (рис. 4, в, г).

В таблице приведены значения микротвердости для сплавов украинского (образец № 6) и российского (образец № 3) производства в исходном состоянии, после печного отжига при  $T = 550$  °С, 3 ч и скоростных нагревов до температур 880 и 1100 °С.

С повышением температуры скоростного нагрева для всех образцов микротвердость снижается (таблица). Для образца № 3 (сплав Zr—1Nb) характерна меньшая микротвердость, чем для образца № 6. Это можно объяснить пониженным содержанием кислорода в образце № 3 (0,05%) по сравнению с образцом № 6 (0,08%).

### Выводы

Температура  $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения в условиях скоростных нагревов является структурно-чувствительной величиной, что видно из результатов определения температурных интервалов  $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения для образцов в различных структурных состояниях. Так, для литого сплава Zr—1Nb российского производства (образец № 5) ширина температурного интервала  $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения составляет 110 °С, для деформированных российского (образец № 3) и украинского (образец № 6) сплавов — 40 и 90 °С соответственно, для йодидного циркония — 15 °С.

Скоростной нагрев сплава Zr—1Nb украинского производства (образец № 6) до температуры 880 °С снимает микронапряжения, приводит к измельчению зерна и формированию субзеренной структуры, состоящей из  $\alpha$ -фазы с размером зерна 5—8 мкм, но не устраняет структурную анизотропию. Микротвердость составляет  $2340 \pm 31$  МПа.

После скоростного нагрева того же образца до температуры 1100 °С формируется рекристаллизованная структура, состоящая из  $\alpha$ -фазы. При этом происходит интенсивный рост зерна до 100—130 мкм. Микротвердость составляет  $2030 \pm 48$  МПа.

Вероятно, что для формирования оптимальной структуры в предварительно деформированном сплаве следовало бы провести многоциклические термообработки (10—20 циклов) в диапазоне температур 880—950 °С, что обеспечит образование мелкозернистой равноосной структуры.

1. *Займовский А. С., Никулина А. В., Решетников Н. Г.* Циркониевые сплавы в ядерной энергетике. — М.: Энергоатомиздат, 1994. — 353 с.
2. *Бурдин В. В., Минаков Н. В., Пучкова В. Ю. и др.* Исследование кинетики фазового превращения в реальном времени с использованием ПРВ-РСА // Тез. докл. Междунар. конф. “High mathtech”, Киев, Украина, 2007.
3. *Тейлор А.* Рентгеновская металлография. — М.: Металлургия, 1965. — 663 с.
4. *Karoor K., Lahiri D., Rao S. et al.* X-ray diffraction line profile analysis for defect study in Zr—2,5Nb material // Bull. Mater. Sci. — 2004. — **27**, No. 1. — P. 59—67.
5. *Пелецкий В. Э., Петрова И. И., Самсонов Б. Н.* Исследование температурных границ полиморфного превращения в сплаве Zr—1%Nb в различных тепловых режимах // Теплофизика высоких температур. — 2004. — **42**, № 4. — С. 1—7.
6. *Ажажа В. М., Ковтун Г. П., Мальхин Д. Г. и др.* Текстульные характеристики опытной партии твэльных труб из сплава КТЦ-110 // Вопросы атомной науки и техники. — 2000. — № 2. — С. 86—93.