

УДК 620.197.5:[669.296:621.785.062]

## ВПЛИВ ХІМІКО-ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ В КОНТРОЛЬОВАНИХ ГАЗОВИХ СЕРЕДОВИЩАХ НА ЖАРОТРИВКІСТЬ СПЛАВУ Zr1%Nb

В. М. ФЕДІРКО<sup>1</sup>, О. Г. ЛУК'ЯНЕНКО<sup>1</sup>, В. С. ТРУШ<sup>1</sup>,  
П. І. СТОСВ<sup>2</sup>, М. А. ТИХОНОВСЬКИЙ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

<sup>2</sup> Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства та технологій ННЦ "ХФТІ"  
НАН України, Харків

Експериментально досліджено окиснення цирконієвого сплаву Zr1%Nb після попередньої хіміко-термічної обробки зразків-кілець, виготовлених з трубки тепловидільного елемента. Показано, що попереднє азотування більше захищає сплав Zr1%Nb від окиснення на повітрі ( $T = 550^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 100$  h), ніж попередня обробка у контрольованому кисневмісному середовищі.

**Ключові слова:** цирконієвий сплав, хіміко-термічна обробка, окиснення, приріст маси, приповерхневий шар, твердість.

Завдяки поєднанню унікальних фізико-механічних властивостей з низьким перерізом поглинання теплових нейтронів, цирконій і його сплави широко застосовують в ядерній техніці, що робить їх безальтернативним конструкційним матеріалом для роботи в активній зоні реакторів на теплових нейтронах [1, 2]. Разом з тим існують чинники, які істотно знижують можливості їх застосування. Зокрема, значний вплив на службові властивості цирконію має елемент втілення – кисень, який легко з ним реагує і бере участь у всіх процесах, що відбуваються в матеріалі за різних умов: термічному, радіаційному, механічному – проте дані про вплив кисню, розчиненого у приповерхневому шарі металу, залишаються обмеженими і суперечливими [3, 4]. Хіміко-термічна обробка (ХТО) є одним з ефективних методів керування структурою та характеристиками приповерхневих шарів металів, що поліпшує різні фізико-механічні властивості матеріалу [5]. Тому доцільне розширення уявлень про вплив приповерхневого шару, збагаченого елементами втілення, на властивості трубок зі сплаву Zr1%Nb для тепловидільних елементів, зокрема під час окиснення.

Мета роботи – дослідити окиснення на повітрі за температури  $550^{\circ}\text{C}$  упродовж 100 h трубок тепловидільних елементів зі сплаву Zr1%Nb після ХТО у контрольованому кисне- та азотовмісному середовищах.

**Матеріал та методика.** Об'єктом дослідження обрали трубку тепловидільного елемента (ТВЕЛа) зі сплаву Zr1%Nb, виготовлену в Україні [6].

Щоб визначити зміну маси після ХТО та окиснення, для дюриметричних досліджень використовували зразки-кілець, вирізані із трубки ТВЕЛа (рис. 1).

ХТО досліджуваного сплаву виконували на лабораторному термічному обладнанні в контрольованому кисне- та азотовмісному газовому середовищі за різних режимів (табл. 1). Після ХТО дослідні зразки окиснювали на повітрі за температури  $550^{\circ}\text{C}$  упродовж 5; 10; 50 та 100 h. Температура окиснення дещо вища за робочу ( $330\dots340^{\circ}\text{C}$ ), але дозволяє у пришвидшеному режимі визначити захисний вплив попередніх ХТО. Водночас температура випробувань нижча за темпе-

ратуру термічної обробки і не повинна вплинути на структуру металу зразків під час окиснення.

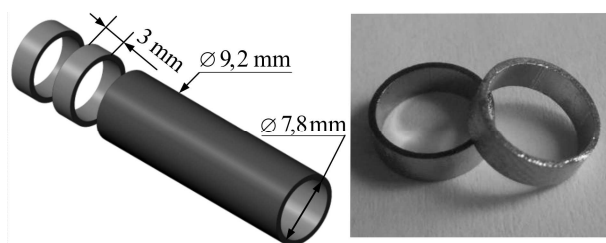


Рис. 1. Схема вирізання та загальний вигляд зразків-кілець.

Fig. 1. Cutting chart and a general view of the sample-rings.

Таблиця 1. Режими хіміко-термічної обробки зразків-кілець зі сплаву Zr1%Nb

Умовне позначення	Режим
P1	Вихідний стан (без обробки)
P2	Повітря, $T = 580^{\circ}\text{C}$ , $\tau = 3 \text{ h}$
P3	Контрольоване кисневмісне середовище, $T = 580^{\circ}\text{C}$ , $\tau = 3 \text{ h}$ , $P \sim 1 \text{ Pa}$
P4	Контрольоване кисневмісне середовище $T = 580^{\circ}\text{C}$ , $\tau = 3 \text{ h}$ , $P \sim 1 \text{ Pa}$ ( $\tau = 0,5 \text{ h}$ ) + $P \sim 0,01 \text{ Pa}$ ( $\tau = 2,5 \text{ h}$ )
P5	Контрольоване азотовмісне середовище, $T = 650^{\circ}\text{C}$ , $\tau = 10 \text{ h}$ , $P \sim 101 \text{ kPa}$

**Результати та їх обговорення.** Видимих змін на поверхні зразків-кілець після різних режимів ХТО не виявлено. Внаслідок ХТО збільшилась маса зразків та змінилась твердість у приповерхневому шарі (табл. 2).

Таблиця 2. Вплив режимів ХТО на приріст маси, мікротвердість та розмір зміцненого приповерхневого шару зразків-кілець зі сплаву Zr1%Nb

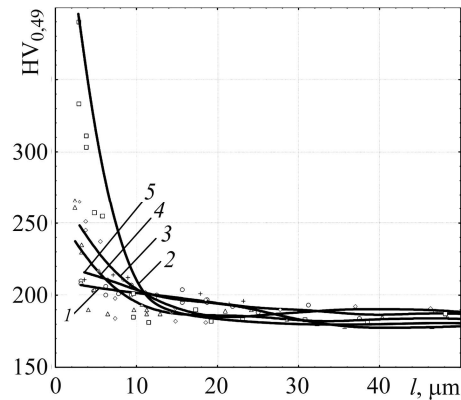
Режим ХТО	Приріст маси зразків $\Delta M/S$ , $\text{mg}/\text{cm}^2$	Мікротвердість $\text{HV}_{0,49}$			Розмір зміцненого шару $l$ , $\mu\text{m}$
		поверхні, $H_s^{\text{СНТ}}$	серцевини, $H_c^{\text{СНТ}}$	$\Delta H$	
P1	–	$200 \pm 10$	$185 \pm 10$	15	$\sim 12$
P2	0,78	$640 \pm 80$	$190 \pm 10$	450	$\sim 16$
P3	0,25	$390 \pm 40$	$195 \pm 10$	195	$\sim 14$
P4	0,13	$300 \pm 20$	$185 \pm 10$	115	$\sim 10$
P5	0,03	$230 \pm 20$	$195 \pm 10$	35	$\sim 12$

Так, найбільший приріст маси зразків зафіксований після ХТО за режимом P2. Пониження тиску активних газів технологічного середовища очікувано призвело до зменшення приросту маси зразків після режимів P3 та P4. Використання азоту P5 як технологічного середовища значно зменшило приріст маси зразків, що пов'язано з його меншою реакційною активністю та дифузійною рухомістю в цирконії за температури  $650^{\circ}\text{C}$  порівняно з киснем.

За усіх режимів ХТО утворюється зміцнений приповерхневий шар розміром до  $16 \mu\text{m}$  з незначним градієнтом твердості (рис. 2). Лише після ХТО за режимом P2 твердість поверхні і градієнт твердості у приповерхневому шарі суттєві.

Рис. 2. Розподіл твердості по перерізу зразків-кілець зі сплаву Zr1%Nb після ХТО за режимами: 1 – P1; 2 – P2; 3 – P3; 4 – P4; 5 – P5.

Fig. 2. Distribution of hardness over the cross-section of specimens-rings of Zr1%Nb alloy after chemical-heat treatment (CHT) by the following regimes: 1 – P1; 2 – P2; 3 – P3; 4 – P4; 5 – P5.



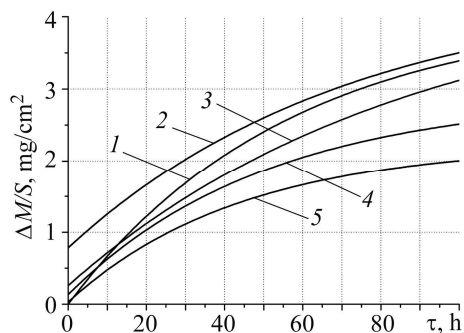
У результаті окиснення на повітрі за температури 550°C маса зразків зростає (табл. 3). Як і очікували, найбільший приріст маси мали зразки попередньо окиснені за режимом P2. Приріст маси зразків у вихідному стані (P1), окиснених за температури 550°C упродовж 100 h, дещо менший, ніж після P2, але різниця між кінцевими показниками менша, ніж між початковими, що свідчить про захисну функцію утвореної упродовж деякого часу за режимом P2 оксидної плівки.

Таблиця 3. Сумарний приріст маси зразків-кілець після ХТО та окиснення на повітрі за температури 550°C ( $\Delta M = \Delta M_{\text{CHT}} + \Delta M_T$ )

Режим ХТО	Приріст маси зразків $\Delta M/S$ , mg/cm <sup>2</sup>				
	Після ХТО, $\Delta M_{\text{CHT}}$	за витримки, h			
		5	10	50	100
P1	0	0,81	0,95	1,63	3,39
P2	0,78	–	1,71	2,35	3,50
P3	0,25	0,65	0,85	1,95	3,11
P4	0,13	0,73	0,99	1,79	2,51
P5	0,03	0,69	0,76	1,09	2,00

Рис. 3. Кінетика зміни маси зразків-кілець з цирконієвого сплаву Zr1%Nb під час окиснення на повітрі ( $T = 550^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 100\text{ h}$ ) з урахуванням приросту маси ( $\Delta M = \Delta M_{\text{CHT}} + \Delta M_T$ ) після ХТО за режимами: 1 – P1; 2 – P2; 3 – P3; 4 – P4; 5 – P5.

Fig. 3. Kinetics of mass change of the specimens-rings of Zr1%Nb alloy after oxidation in air ( $T = 550^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 100\text{ h}$ ) taking into account the weight gain ( $\Delta M = \Delta M_{\text{CHT}} + \Delta M_T$ ) after CHT by the following regimes: 1 – P1; 2 – P2; 3 – P3; 4 – P4; 5 – P5.



Відповідно оксидні плівки, утворені за режимами P3 та P4, більше перешкоджали окисненню зразків з цирконієвого сплаву Zr1%Nb. Найбільшу захисну роль відіграла нітридна плівка після режиму P5 ХТО (рис. 3).

Зростання маси зразків у вихідному стані та після ХТО (P2, P3, P4) наближається до параболічного закону окиснення (табл. 4), що свідчить про утворення за-

хисної оксидної плівки з *n*-типом провідності. Водночас зразки після азотування (P5) окиснюються за законом, який наближається до кубічного, і є характерним для плівок з *p*-типом провідності.

**Таблиця 4. Приріст маси зразків-кілець в результаті окиснення на повітрі за температури 550°C ( $\Delta M_T$ )**

Режим ХТО	Приріст маси зразків $\Delta M/S$ (mg/cm <sup>2</sup> ) за витримки, h			
	5	10	50	100
P1	0,81	0,95	1,63	3,39
P2	–	0,92	1,57	2,72
P3	0,39	0,59	1,70	2,86
P4	0,59	0,86	1,66	2,38
P5	0,66	0,73	1,06	1,97

Після усіх режимів ХТО швидкість окиснення та приріст маси зразків зменшилися. На результат окиснення вплинула попередня обробка зразків. Так, за 100 h найбільший приріст маси мали зразки у вихідному стані (табл. 4). Попереднє окиснення за температури 580°C упродовж 3 h (P2) дещо уповільнило приріст маси, ніж аналогічна за температурно-часовими параметрами обробка у розрідженому повітрі (P3). Серед ХТО у кисневмісному середовищі найбільше уповільнення окиснення забезпечила комбінована обробка (P4). Найменше окиснились зразки після попереднього азотування (P5), на яких приріст маси менший на ~ 40% (рис. 3) порівняно з вихідним станом (P1).

У результаті окиснення на поверхні усіх зразків утворюється оксидна плівка, яка після 10 h окиснення має товщину від 2 до 6  $\mu\text{m}$ . Під оксидною плівкою спостерігали тонкий дифузійний шар  $\leq 15 \mu\text{m}$  з підвищеною твердістю порівняно з серцевиною.

Після окиснення упродовж 100 h оксидна плівка збільшується до ~ 20  $\mu\text{m}$  (рис. 4) як за вихідного стану, так і після усіх режимів попередньої ХТО, лише на азотованих зразках (P5) оксидна плівка, яка за кольором подібна до оксинітриду [7], становить ~ 6...8  $\mu\text{m}$  (рис. 4e).

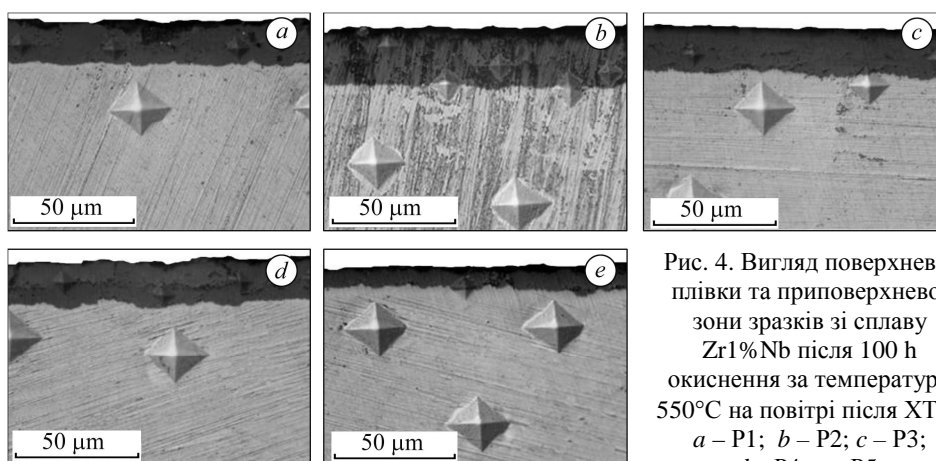


Рис. 4. Видяг поверхневої плівки та приповерхневої зони зразків зі сплаву Zr1%Nb після 100 h окиснення за температури 550°C на повітрі після ХТО: a – P1; b – P2; c – P3; d – P4; e – P5.

Fig. 4. A view of the surface film and the surface area of Zr1%Nb alloy samples after 100 h oxidation at a temperature of 550°C in air after CHT : a – P1; b – P2; c – P3; d – P4; e – P5.

Мікротвердість поверхні окиснених зразків свідчить про різний стехіометричний склад оксидної плівки (табл. 5). Так, твердість оксидної плівки на зразках у вихідному стані (P1), окиснених упродовж 100 h за температури 550°C на повітрі, становить  $H_s^{100} = 1400 \dots 1500 \text{ HV}_{0,49}$ , що відповідає вмісту кисню в  $\text{ZrO}_2$  на рівні  $\sim 90 \dots 95\%$  [8].

**Таблиця 5. Зміни у приповерхневому шарі зразків-кілець зі сплаву  $\text{Zr1\%Nb}$  в результаті окиснення на повітрі ( $T = 550^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 100 \text{ h}$ ) після різних режимів ХТО**

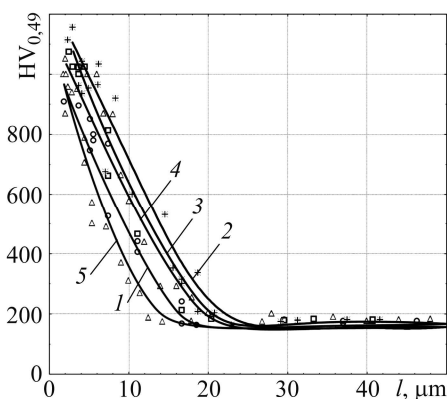
Режим ХТО	Мікротвердість $\text{HV}_{0,49}$				Розмір зміцненого шару $l$ , $\mu\text{m}$
	поверхні після ХТО, $H_s^{\text{СНТ}}$	поверхні після окиснення, $H_s^{100}$	серцевини, $H_c^{100}$	$\Delta H_s = H_s^{100} - H_s^{\text{СНТ}}$	
P1	$200 \pm 10$	$1470 \pm 30$	$185 \pm 10$	1285	$\sim 24$
P2	$640 \pm 80$	$1190 \pm 187$	$190 \pm 10$	1000	$\sim 26$
P3	$390 \pm 40$	$1260 \pm 80$	$190 \pm 10$	1070	$\sim 26$
P4	$300 \pm 20$	$960 \pm 150$	$185 \pm 10$	775	$\sim 25$
P5	$230 \pm 20$	$1000 \pm 210$	$190 \pm 10$	810	$\sim 24$

Після 100 h окиснення зразків за температури 550°C на повітрі, попередньо оброблених різними режимами ХТО у кисневмісному середовищі (P2; P3; P4), поверхнева твердість  $H_s^{100}$  оксидного шару коливається від 950 до 1200  $\text{HV}_{0,49}$ , що свідчить про вміст кисню в  $\text{ZrO}_2 \sim 75 \dots 85\%$  [8]. В результаті окиснення попередньо азотованих зразків твердість їх поверхні  $H_s^{100} \sim 1000 \text{ HV}_{0,49}$ , що ймовірніше відповідає утворенню  $\text{ZrN}_x\text{O}_y$  [7] або зміні стехіометрії нітриду до  $\sim \text{ZrN}_{0,87}$  [9].

Після 100 h окиснення за температури 550°C під оксидним шаром утворюється дифузійний шар, зміцнений елементами втілення (рис. 5).

Рис. 5. Розподіл мікротвердості по перерізу зразків-кілець зі сплаву  $\text{Zr1\%Nb}$  після 100 h окиснення за температури 550°C на повітрі після ХТО за режимами: 1 – P1; 2 – P2; 3 – P3; 4 – P4; 5 – P5.

Fig. 5. Distribution of micro hardness over the cross-section of specimens-rings of  $\text{Zr1\%Nb}$  alloy after 100 h oxidation at a temperature of 550°C in air after СНТ: 1 – P1; 2 – P2; 3 – P3; 4 – P4; 5 – P5.



Залежно від попередньої ХТО в кисневмісному середовищі розмір зміцненого шару коливається в межах 18...26  $\mu\text{m}$  і градієнт твердості приблизно однаковий. Лише після азотування за режимом P5 градієнт твердості дещо більший, а розмір зміцненого шару становить  $\sim 15 \mu\text{m}$ , що пов'язано зі спільним впливом на зміцнення азоту і кисню.

## ВИСНОВКИ

Усі розглянуті режими попередньої хіміко-термічної обробки зразків з цирконієвого сплаву Zr1%Nb зменшили приріст маси та швидкість їх окиснення на повітрі за температури 550°C упродовж 100 h. Попереднє азотування більше захищає цирконієвий сплав Zr1%Nb від окиснення на повітрі за температури 550°C упродовж 100 h, ніж попередня ХТО у кисневмісних середовищах.

*РЕЗЮМЕ.* Экспериментально исследовано окисления циркониевого сплава Zr1%Nb после предварительной химико-термической обработки кольцевых образцов, изготовленных из твэльной трубки. Показано, что предварительное азотирование в большей степени защищает циркониевый сплав Zr1% Nb от окисления на воздухе ( $T = 550^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 100\text{ h}$ ), чем предварительная обработка в контролируемой кислородсодержащей среде.

*SUMMARY.* The oxidation of Zr1%Nb zirconium alloy after preliminary chemical-heat treatment of the samples-ring of fuel elements tubes was investigated experimentally. It is shown that pre-nitriding protects the Zr1%Nb alloy from oxidation in air ( $T = 550^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 100\text{ h}$ ) more than after pretreatment in a controlled oxygen-containing medium.

1. *Займовский А. С., Никулина А. В., Решетников Н. Г.* Циркониевые сплавы в атомной энергетике. – М.: Энергоиздат, 1981. – 254 с.
2. *Физическое материаловедение: Уч. для вузов в 6 т. / Под общей ред. Б. А. Калина. Т. 6. Ч. 1. Конструкционные материалы ядерной техники / Б. А. Калинин, П. А. Платонов, И. И. Чернов, Я. И. Штромбах.* – М.: МИФИ, 2008. – 672 с.
3. *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.
4. *Войтович Р. Ф.* Окисление циркония и его сплавов. – К.: Наук. думка, 1989. – 288 с.
5. *Федірко В. М., Лук'яненко О. Г., Труш В. С.* Вплив дифузійного насичення киснем на витривалість і тривалу статичну міцність титанових сплавів // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2014. – 50, № 3. – С. 91–96.  
(*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.)
6. *Виробництво партії трубних заготовок трекс-труб та виготовлення дослідно-промислової партії твельних труб зі сплаву Zr-1Nb із вітчизняної сировини / В. М. Ажажа, Б. В. Борц, І. М. Бутенко та ін. // Наука та інновації.* – 2006. – № 4. – С. 64–76.
7. *Войтович Р. Ф.* Окисление карбидов и нитридов. – К.: Наук. думка, 1981. – 192 с.
8. *Взаимодействие оболочек тепловыделяющих элементов с топливными материалами в условиях тяжелых аварий / В. С. Красноруцкий, А. П. Данилов, В. К. Яковлев и др. // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение.* – 2009. – 94, № 4–2. – С. 178–184.
9. *Громов А. А.* Закономерности процессов получения нитридов и оксинитридов элементов III и IV групп: уч. пос. – Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2009. – 200 с.

Одержано 27.11.2015