

Оптимизация режимов скоростных циклических нагревов сплава Zr—1Nb

Н. В. Минаков, В. Ю. Пучкова, Н. Д. Рудык,
Г. Е. Хоменко, С. В. Данько

Проведена оптимизация режимов скоростной циклической термической обработки для получения мелкозернистой структуры сплава Zr—1Nb после выполнения комплекса исследований: структурных, измерения микротвердости, рентгеноструктурного и Оже-спектрального анализов поверхностей разрушения.

Ключевые слова: циркониевые сплавы, скоростная циклическая термическая обработка, фазовые превращения, дифференциальные термограммы, дилатометрические кривые, рентгеноструктурный анализ, микротвердость.

Введение

В практике термической обработки (ТО) материалов широко известен метод, основанный на использовании явления фазового превращения, которое происходит во многих материалах в процессе нагрева-охлаждения выше-ниже температуры фазового превращения. В результате такой ТО появилась возможность изменять свойства металлов и сплавов в необходимом направлении и улучшать эксплуатационные характеристики изделий [1—3]. Термическая обработка, основанная на использовании явления $\alpha \leftrightarrow \gamma$ фазового превращения, широко применяется для железа и его сплавов, позволяя создавать мелкозернистые структуры с высоким уровнем механических свойств, которые невозможно получить другими методами [4, 5]. В малоуглеродистых сталях режимы скоростной циклической термической обработки (СЦТО) обеспечивают формирование мелкого и более однородного по размеру зерна [6, 7].

Скоростная циклическая термическая обработка для технически чистых титана и циркония приводит к измельчению зерна, что является результатом фазового наклепа, возникающего вследствие $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращения [8, 9].

Для правильного использования явления фазового превращения в процессе ТО необходимо знать температурный интервал фазового превращения, который не имеет стабильного значения и может изменяться в зависимости от таких факторов, как химический состав материала, температура, скорость и количество циклов нагрева. Так, например, для сплавов Zr—Nb температурные интервалы $\alpha \leftrightarrow \beta$ фазовых превращений при скоростных нагревах не совпадают с температурными интервалами фазовых превращений диаграммы состояния Zr—Nb, что является особенностью скоростного нагрева-охлаждения [10, 11].

Цель настоящей работы — подобрать оптимальный режим СЦТО, при котором будет достигнуто измельчение микроструктуры до размеров зерен 10—20 мкм и улучшение качества межфазных границ за счет перераспределения вредных примесей.

© Н. В. Минаков, В. Ю. Пучкова, Н. Д. Рудык, Г. Е. Хоменко,
С. В. Данько, 2010

Материалы и методика

Для проведения исследований использованы следующие образцы сплава Zr—1Nb украинского производства:

образец 1 — температура прокатки — 25 °С, степень деформации $\varepsilon = 50\%$, температура отжига — 575 °С, время отжига — 3 ч;

образец 2 — часть оболочки ТВЭЛа, вырезанная вдоль трубки, диаметр — 9 мм, толщина стенки — 0,8 мм;

образец 2-1 — СЦТО при $T = 950—710$ °С, 10 циклов;

образец 2-2 — СЦТО при $T = 950—710$ °С, 10 циклов; электроотпуск в температурном интервале 765—740 °С, 10 циклов;

образец 3 — в литом состоянии.

Скоростные нагревы проводили на рентгеновской установке (прибор реального времени для изучения быстропротекающих процессов) СРСА-ПРВ с одновременной записью дифференциальных дилатометрических кривых и термограмм. Скорость нагрева образцов — 50—150 °С/с. Состояние образцов исследовали с помощью рентгеноструктурного анализа, оптической микроскопии и Оже-спектрального анализа. Микротвердость измеряли на твердомере ПМТ-3.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены дифференциальные термические кривые dT/dt для скоростных циклических нагревов образцов 1 и 2. Анализ кривых 1, 2 (рис. 1), снятых во время нагрева образцов, показывает, что фазовое превращение происходит с поглощением тепла. Это подтверждается появлением пика на кривых 1, 2, направленного вниз (эндотермический тепловой эффект). При охлаждении образцов фазовое превращение сопровождается выделением тепла, что подтверждается появлением пика на кривых 3, 4 (рис. 1), направленного вверх (экзотермический тепловой эффект). При охлаждении экзотермический эффект приводит к замедлению охлаждения (рис. 1, кривые 3, 4). Для охлаждения образца 1 характерен размытый пик с максимумом при 770—790 °С, для образца 2 — два перегиба в диапазоне температур фазового превращения — при 802 и 761 °С. Высокотемпературный пик (802 °С) отвечает фазовому превращению

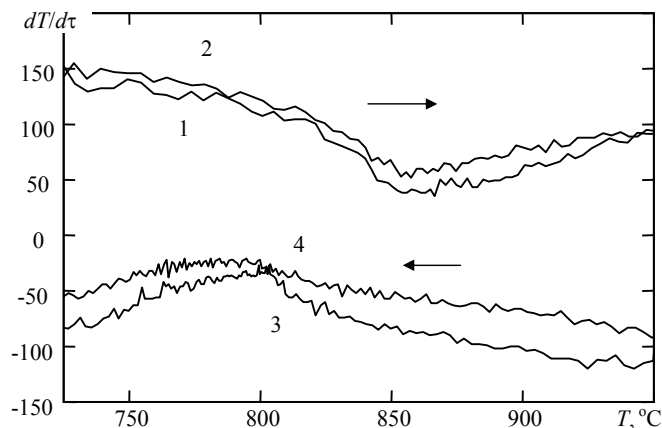


Рис. 1. Дифференциальные термические кривые dT/dt для скоростных циклических нагревов образцов 1 (3, 4) и 2 (1, 3): 1, 2 — нагрев; 3, 4 — охлаждение.

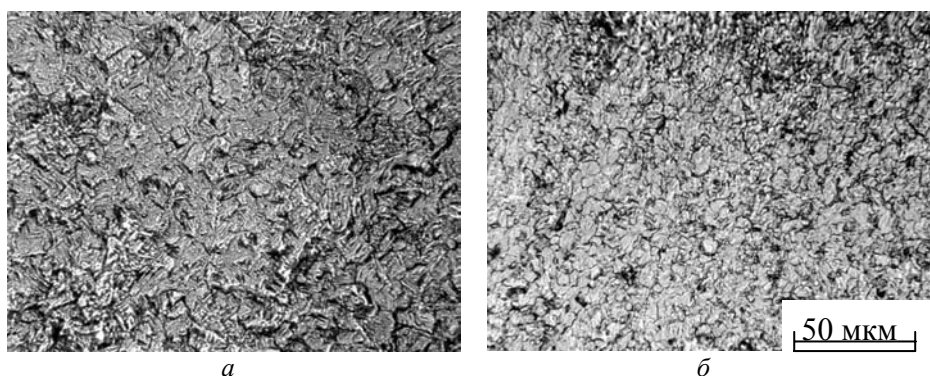


Рис. 2. Структура поверхности сплава Zr—1Nb после СЦТО образцов 2-1 (а) и 2-2 (б).

участка, обедненного ниобием, низкотемпературный — участка, обогащенного ниобием.

Разница поведения кривых охлаждения сплавов 1 и 2 может быть объяснена отличиями деформационного состояния этих материалов. Сплав 1 перед СЦТО предварительно деформировали ($\varepsilon = 50\%$), сплав 2 — отжигали.

Сравнительные исследования структуры поверхности образцов 2-1 и 2-2 (рис. 2) показали, что размеры структурных элементов для образца 2-1 составляют более 20 мкм, для образца 2-2 — менее 10 мкм. Микротвердость трубки в исходном состоянии (образец 2) — 1800 МПа вдоль трубки и 1770 МПа в торце. Микротвердость образца 2-1 составляет 2200 МПа, а образца 2-2 — 2150 МПа вдоль образца. Отличие этих значений не превышает ошибку эксперимента. Повышение микротвердости после СЦТО и циклического электроотжига в интервале температур 765—740 °С произошло за счет измельчения структуры.

Микронапряжения и размеры блоков когерентного рассеяния в образцах определяли по результатам рентгеноструктурного анализа. По полученным рентгенограммам устанавливали физическое уширение рентгеновских линий (метод Шеррера—Вильсона). Съёмки проводили на дифрактометре ДРОН-3М в FeK_{α} -излучении. Для рентгеновских съёмок образцы полировали механически, затем с помощью электролитического полирования снимали слой не менее 0,2 мм для устранения влияния наклепа и загрязнения во внешнем слое металла после прокатки. На рис. 3 приведен график зависимости $(\beta \cos \theta / \lambda)^2$ от $(\sin \theta / \lambda)^2$ для образцов 2, 2-1 и 2-2.

С помощью графика зависимости $(\beta \cos \theta / \lambda)^2$ от $(\sin \theta / \lambda)^2$ определены уровень микронапряжений и размеры блоков когерентного рассеяния. Для образцов 2, 2-1, 2-2 уровень микронапряжений одинаков, а размер блоков когерентного рассеяния в исходном состоянии ($5,82 \cdot 10^{-8}$ м) выше, чем после ЦТО ($1,15 \cdot 10^{-8}$ м). Данные рентгеноструктурного анализа подтверждаются значениями микротвердости: с уменьшением размера блоков когерентного рассеяния она увеличивается.

С помощью Оже-спектрального анализа изучено распределение легирующих и примесных элементов, таких как С, N, O, Na, K, Ca, Cl, на поверхности разрушения образцов 2 и 3. Исследование проводили на Оже-спектрометре JEOL “JAMP-10S” с использованием специально вмон-

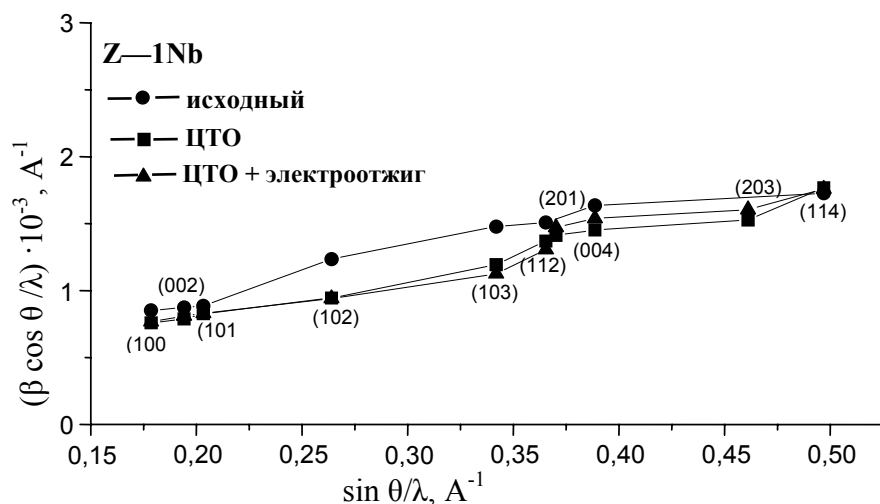


Рис. 3. График зависимости $(\beta \cos \theta / \lambda)^2$ от $(\sin \theta / \lambda)^2$ для образцов 2 (●), 2-1 (■) и 2-2 (▲).

тированной приставки для разрушения образца в вакууме. Вакуум в рабочей камере — не ниже $(5-6) \cdot 10^{-8}$ Па. Образцы с надрезом устанавливали в специальное гнездо устройства для разрушения, что позволило локализовать плоскость излома в плоскости фокусировки Оже-спектрометра. Разрушение образца в камере прибора с вакуумом позволило получить “чистую” поверхность излома, свободную от адсорбированных из атмосферы атомов и молекул O, C, N и др. Совмещение с рабочей камерой системы сканирования электронного тока и соответствующих детекторов обеспечило получение изображения поверхности образца во вторичных и характеристических Оже-электронах. Разрешение прибора в этом случае составляет 25,0 нм, разрешение по плоскости метода Оже-электронной микроскопии (диаметр рассматриваемой площади) — менее 1 мкм при условии: ток первичного электронного пучка — $10^{-6}-10^{-7}$ А, ускоряющее напряжение — 10 кВ.

Содержание Zr, C и O на поверхности разрушения, определенное по интенсивности пиков Оже-спектра, составило соответственно 17, 65, 18 (образец 2) и 43, 23, 34% (ат.) (образец 3). Кислород, углерод и азот снижают трещиностойкость и пластичность циркониевых сплавов [2]. Наибольшую опасность среди этих элементов представляет кислород. В образцах 2 и 3 наблюдается повышенное количество углерода — 65 и 23—30% (ат.) соответственно. Для образца 2 присутствие углерода на границах раздела объясняется особенностями технологии производства трубки ТВЭЛ. Анализ фрактограммы образца 2 (рис. 4) показал, что разрушение происходило по скольному механизму, что свидетельствует о наличии сегрегации углерода на границах раздела.

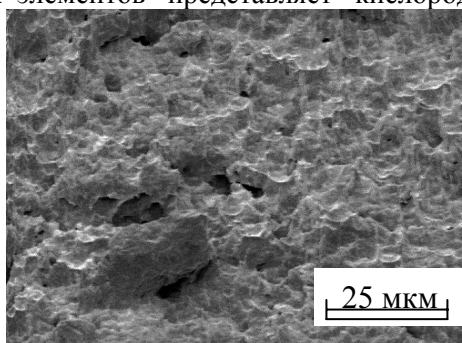


Рис. 4. Поверхность разрушения образца 2.

Элементы, ослабляющие границы раздела (Na, K, Ca, S, Cl), на поверхности разрушения трубок ТВЭЛ украинского производства отсутствуют, что подтверждает совершенство технологии получения трубок ТВЭЛ.

Выводы

Анализ кривых нагрева-охлаждения предварительно деформированных и отожженных образцов 1 и 2 показал, что СЦТО лучше проводить после предварительной деформации для создания более однородной структуры.

Обработка СЦТО в интервале температур 950—710 °С, 10 циклов и циклический электроотжиг в интервале температур 765—740 °С, 10 циклов позволяют уменьшить размеры зерен до 10 мкм и менее.

С помощью метода Шеррера—Вильсона по ширине рентгеновских линий выявлено, что СЦТО в интервале температур 950—710 °С способствует измельчению структуры. Это приводит к уменьшению размера блоков когерентного рассеяния (с $5,82 \cdot 10^{-8}$ до $1,15 \cdot 10^{-8}$ м) и увеличению микротвердости (с 1800 до 2200 МПа).

В результате Оже-спектрального анализа трубки ТВЭЛ обнаружена сегрегация углерода на поверхности разрушения (65% (ат.)), то есть при производстве трубок ТВЭЛ необходимо контролировать содержание углерода.

1. *Займовский А. С., Никулина А. В., Решетников Н. Г.* Циркониевые сплавы в ядерной энергетике. — М.: Энергоатомиздат, 1994. — 353 с.
2. *Никулина А. В.* Цирконийниобиевые сплавы для элементов активных зон реакторов с водой под давлением // *Металловедение и термич. обработка металлов.* — 2003. — № 8. — С. 7—13.
3. *Никулина А. В.* Циркониевые сплавы в атомной энергетике // *Там же.* — 2004. — № 11. — С. 8—12.
4. *Гриднев В. Н., Ошкадеров С. П.* Применение скоростной термической обработки для повышения конструктивной прочности сталей // *Там же.* — 1987. — № 11. — С. 19—23.
5. *Гриднев В. Н., Ивасишин О. М., Ошкадеров С. П.* Физические основы скоростного термоупрочнения титановых сплавов. — К.: Наук. думка, 1986. — 256 с.
6. *Мешков Ю. Я.* Природа улучшения механических характеристик сталей при термообработке методами СЭТО // *Металлы и сплавы: фазовые превращения, структура, свойства: Тез. докл.* — 1998. — Киев, Украина.
7. *Бурдин В. В., Минаков Н. В., Попчук Р. И. и др.* Влияние рекристаллизации аустенита на фазово-структурные изменения феррита стали марки 20 по данным СРСА-ПРВ // *Электронная микроскопия и прочность материалов.* — 2006. — Вып. 13. — С. 137—141.
8. *Лариков Л. И., Мазанко В. Ф., Стеценко И. В. и др.* Структурные изменения в титане и сплавах на его основе в процессе термоциклической обработки // *Металлы.* — 1980. — № 5. — С. 218—222.
9. *Гарбер Р. И., Харитонова Ж. Ф., Ажжажа В. М. и др.* Влияние многократного $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения на микроструктуру циркония // *Физика металлов и металловедение.* — 1973. — **35**, № 4. — С. 870—873.
10. *Дуглас Д.* *Металловедение циркония.* — М.: Атомиздат, 1975. — 360 с.
11. *Миллер Г. Л.* *Цирконий.* — М.: ИЛ, 1955. — 392 с.

Оптимізація режимів швидкісних циклічних нагрівів сплаву Zr—1Nb

М. В. Мінаков, В. Ю. Пучкова, М. Д. Рудык,
Г. Є. Хоменко, С. В. Данько

Проведено оптимізацію режимів швидкісної циклічної термічної обробки для отримання дрібнозернистої структури сплаву Zr—1Nb. Виконано комплекс досліджень: структурні дослідження, вимір мікротвердості, рентгеноструктурний та Оже-спектральний аналізи поверхонь руйнування.

Ключові слова: цирконієві сплави, швидкісна циклічна термічна обробка, фазові перетворення, диференціальні термограми, дилатометричні криві, рентгеноструктурний аналіз, мікротвердість.

Optimization of high-speed cyclic heatings of alloy Zr—1Nb

N. V. Minakov, V. Yu. Puchkova, N. D. Rudyk,
G. E. Khomenko, S. V. Danko

Optimization of modes of the high-speed cyclic thermal treatment for obtaining fine-grained structure of alloy Zr—1Nb was defined. The complex of research: structural studies, microhardness, X-ray analysis, Auger electron spectroscopic analysis of fracture surfaces were performed.

Keywords: zirconium alloys, high-speed cyclic heat treatment, phase transformation, differential thermograms, dilatometric curves, X-ray diffraction analysis, microhardness.