

ОПІРНІСТЬ ВТОМНОМУ РУЙНУВАННЮ ЗА ЧИСТОГО ЗГИНУ ТА ТВЕРДІСТЬ ТОНКОЛИСТОВОГО МАТЕРІАЛУ ЗІ СПЛАВУ Zr-1%Nb ПІСЛЯ МОДИФІКУВАННЯ ПРИПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ ДОМІШКАМИ ПРОНИКНЕННЯ

Особливе місце в ядерній енергетиці займають конструкційні матеріали для активної зони ядерних реакторів. До таких матеріалів належать, насамперед, цирконієві сплави. В процесі експлуатації цирконієві вироби зазнають втомного навантаження. Значний вплив на втомну довговічність здійснює структурно-фазовий стан приповерхневого шару. Тому хіміко-термічна обробка є хорошим інструментом для досягнення бажаного стану приповерхневого шару. У роботі наведено експериментальні результати обробки тонколистового матеріалу (~1 мм) з цирконієвого сплаву Zr-1%Nb з кисневмісного середовища та вакууму. Показано відмінності твердості приповерхневого шару після обробок у різних газових середовищах (вакуум, кисень). Виявлено, що обробка в кисневмісному газовому середовищі призводить до підвищення твердості поверхні. Встановлено, що обробка у кисневмісному газовому середовищі призводить до формування у приповерхневому шарі градієнту твердості. Наведено розподіл кисню у приповерхневому шарі після обробок. Розглянуто вплив модифікування приповерхневого шару киснем з газового середовища на втомну довговічність за симетричного чистого згину тонколистового матеріалу (~1 мм) з цирконієвого сплаву Zr-1%Nb. Експериментально підтверджено, що наявність зміцненого приповерхневого шару киснем призводить до підвищення кількості циклів до руйнування. Показано, що втомна довговічність досліджуваного матеріалу, збагаченого киснем, чутлива до рівня амплітуди деформації. Встановлено, що зі зменшенням амплітуди деформації ($\pm \varepsilon_a = 0,9\% \dots 0,7\%$) за симетричного чистого згину кількість циклів до руйнування зростає по відношенню до обробленого у вакууму за тих же температурно-часових параметрів. Запропонована обробка має низку переваг перед іншими способами. Насичення киснем з контрольованого газового середовища забезпечує обробку деталей складної конфігурації та відтворюваність результатів обробок. Результати, отримані в ході дослідження, дозволяють зробити висновок про перспективність використання такої обробки ведення в технологічний процес остаточної термічної обробки тонколистового цирконієвого матеріалу.

Ключові слова: цирконієвий сплав, газове середовище, приповерхневий шар, кисень, втомна довговічність, чистий згин.

V.S. TRUSH

Karpenko Physic-Mechanical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine

RESISTANCE TO FATIGUE FRACTURE AT A PURE BENDING AND HARDNESS OF THIN-SHEET MATERIAL FROM THE Zr-1% Nb ALLOY AFTER MODIFICATION OF THE SURFACE LAYER BY ELEMENTS INTERSTITIAL

A special place in nuclear energy is occupied by structural materials for the core of nuclear reactors. Such materials include, first of all, zirconium alloys. During operation, zirconium products experience fatigue loads. A significant effect on the fatigue life has a structural-phase state of the surface layer. Therefore, chemical-thermal treatment is a good tool to achieve the desired state of the surface layer. The experimental results of processing sheet material (~1 mm) from zirconium alloy Zr-1% Nb from an oxygen-containing medium and vacuum are presented. The differences in the hardness of the surface layer after treatments of various gaseous media (vacuum, oxygen) are shown. It was found that treatment in an oxygen-containing gas medium leads to an increase in surface hardness. It was revealed that treatment in an oxygen-containing gas medium leads to the formation of a hardness gradient in the surface layer. The distribution of oxygen in the surface layer after treatments is given. The effect of surface layer modification by oxygen from a gaseous medium on fatigue life under symmetric pure bending of a sheet material (~1 mm) made of zirconium alloy Zr-1% Nb is considered. It was experimentally confirmed that the presence of a strengthened surface layer with oxygen leads to an increase in the number of cycles to failure. It was shown that the fatigue life of the studied material enriched with oxygen is sensitive to the level of strain amplitude. It has been established that by decreasing the strain amplitude ($\pm \varepsilon_a = 0.9\% \dots 0.7\%$) with symmetric clean bending, the number of cycles to failure increases with respect to the machined in vacuum at the same temperature and time parameters. The proposed treatment has several advantages over other methods. Saturation with oxygen from a controlled gas environment provides the processing of parts of complex configuration and reproducibility of the treatment results. The results obtained during the study allow us to conclude that it is promising to use such a lead treatment in the process of final heat treatment of zirconium sheet material.

Key words: zirconium alloy, gaseous medium, surface layer, oxygen, fatigue life, pure bending.

Вступ

Цирконієві сплави широко застосовуються як конструкційний матеріал у атомній промисловості для виготовлення оболонок паливних елементів – твелів [1, 2]. Експлуатаційна надійність цих конструкцій – важливий елемент надійності усього паливного циклу, враховуючи, що конструкції працюють за підвищених температур. На втомну міцність металів суттєво впливають такі фактори, як шорсткість поверхні, поверхневі напруження (розтягувальні чи стискальні), фазово-структурний стан приповерхневого шару (кількість та дисперсність фаз, густина дислокацій та їх розподіл, тощо). Вплив перших двох факторів на втомну міцність досить добре вивчений. Роль третього фактору, фазово-структурного стану приповерхневого шару, менш ясна через його складність та різноманітність, особливо в цирконієвих сплавах

[3–6]. Одним із шляхів цілеспрямованого формування фазово-структурно стану приповерхневого шару металу є хіміко-термічна обробка.

Особливе практичне значення має розчинність домішок проникнення (кисню, азоту, водню) у цирконії. Згідно з діаграмою станів найбільшу розчинність в α -цирконії має кисень – 28% ат., азот – 22% ат. і найменшу водень – 7% ат. [7–9]. Висока розчинність кисню в цирконії робить сплави системи «Zr-O» дуже перспективними з точки зору практичного використання легування киснем, як методу управління структурою й властивостями цирконію та його сплавів. З елементів втілення в цирконії тільки кисень розглядається не тільки як шкідлива домішка, але і як легувальний елемент.

Постановка завдання. Встановити вплив поверхневого шару модифікованого киснем з газового середовища на опірність втомному руйнуванню за чистого згину та твердість тонколистового матеріалу з сплаву Zr-1%Nb.

Виклад основного матеріалу

Зразок для втомних випробувань було вирізано з тонколистового (~1 мм) матеріалу Zr-1%Nb (рис. 1).

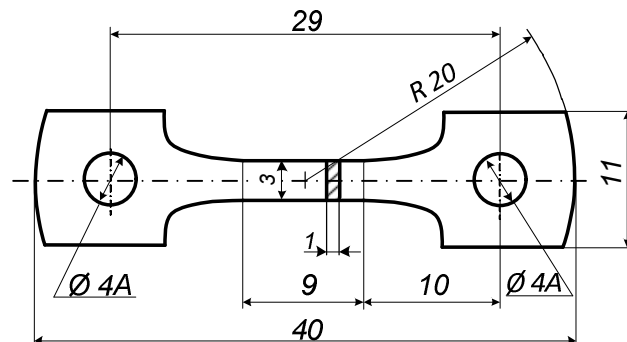


Рис. 1. Зразок для втомних випробувань

Для насичення киснем приповерхневого цирконієвого сплаву Zr-1Nb використано установку для відпалу в вакуумі та контрольованих газових середовищах. Обробку у газовому середовищі проводили за двома режимами: у вакуумі ($T = 580^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ год., $P = 1,33 \cdot 10^{-3}$ Па) – режим R1 та у кисневмісному газовому середовищі ($T = 580^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5$ год., $P = 1,33$ Па + $T = 580^\circ\text{C}$, $\tau = 2,5$ год., $P = 1,33 \cdot 10^{-2}$ Па) – режим R2. Режим обробки вибирали з міркувань суміщення його з штатним фінішним режимом обробки, який використовується для цирконієвого сплаву. Розподіл мікротвердості по перетину зразків визначали на приладі ПМТ–3М за навантаження 0,49 Н.

Згідно з отриманими результатами досліджень (рис. 2а) твердість поверхні після різних режимів обробки змінюється. Після режиму R1 твердість поверхні становить $HV_{0,49} = 290 \pm 25$, а після обробки у кисневмісній суміші $HV_{0,49} = 540 \pm 40$, а розмір зміцненого шару становить 15 мкм і 35 мкм відповідно. Твердість серцевини матеріалу $HV_{0,49} = 220 \pm 30$. Згідно з результатами рентгенівського фазового аналізу поверхні зразків обробка за різних режимів призводить лише до зміни інтенсивності рефлексів (рис. 2б). Найбільшу інтенсивність рефлексів після обробки у високому вакуумі (режим R1) можна пояснити наступним чином. Дана обробка R1 забезпечує зняття текстури прокатки та розчинення оксидної плівки.

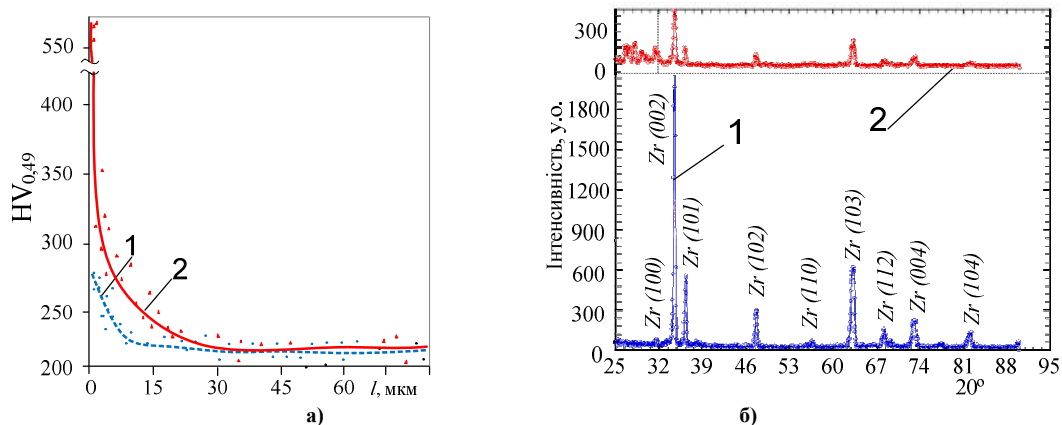


Рис. 2. Твердість приповерхневого шару (а) та дифрактограми (б), зняті з поверхні сплаву Zr1%Nb після обробки за різними режимами: 1 – режим R1, 2 – режим R2

Враховуючи, те що обробку цирконієвого сплаву Zr-1%Nb проводили у контрольованому кисневмісному середовищі, цілком справедливо очікувати, що у приповерхневий шар дифундує певна кількість кисню. Інтегральною характеристикою, що вказує на наявність кисню у приповерхневому шарі зразка є твердість (рис. 2). Результати електронно-мікроскопічних досліджень також підтверджують збільшення долі кисню у приповерхневому шарі зразка, обробленого за режимом R2 (рис. 3), у той час як

для зразка, обробленого за режимом **R1**, розподіл кисневої компоненти у приповерхневому шарі є рівномірним.

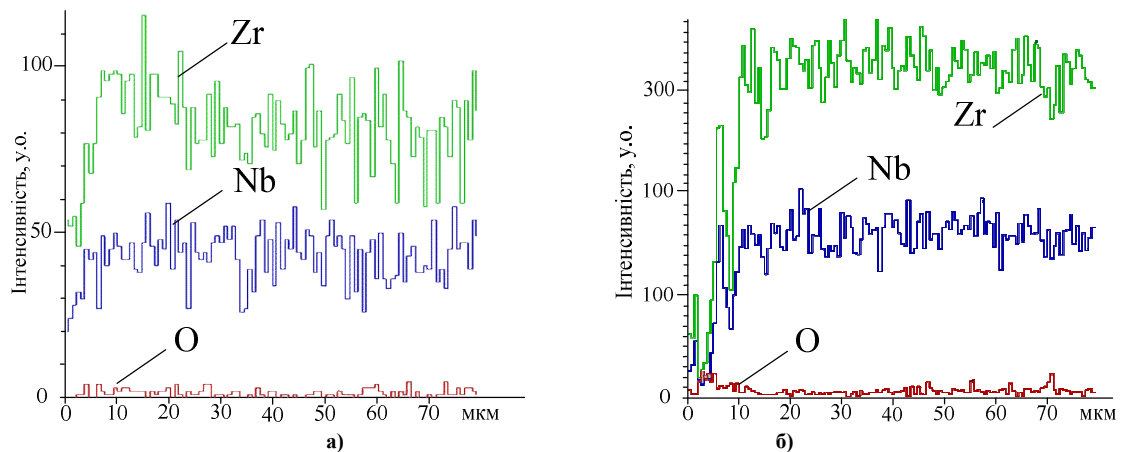


Рис. 3. Розподіл елементів по перерізу у характеристичному випромінюванні зразків цирконієвого сплаву Zr-1%Nb після обробки за режимами R1 (а) та R2 (б)

Втомна довговічність сплаву Zr1%Nb є чутливою характеристикою до параметрів зміцнених приповерхневих шарів. Згідно з результатами випробувань обробка за режимом **P2** (комбінація в одному режимі обробки двох ступенів розрідження: $P = 1,33$ Па протягом $\tau = 0,5$ год. та $P = 1,33 \cdot 10^{-2}$ Па протягом $\tau = 2,5$ год.) у порівнянні з обробкою у високому вакуумі за режимом **P1** позитивно вплинула на втомну довговічність тонколистового матеріалу (~ 1 мм) зі сплаву Zr1%Nb за чистого згину в діапазоні амплітуди деформації $\pm \varepsilon_a = 0,8 \dots 1,0\%$ (рис. 4).

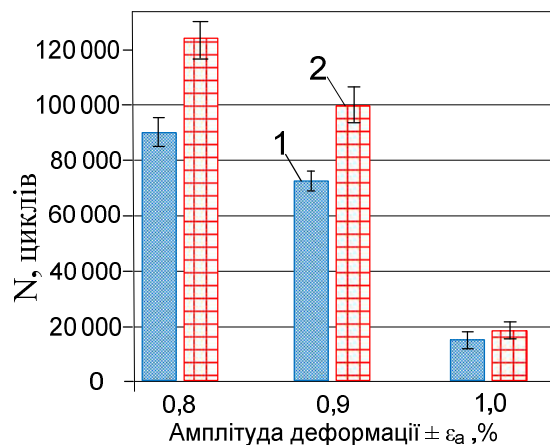


Рис. 4. Втомна довговічність зразків цирконієвого сплаву Zr-1%Nb за різної амплітуди деформації після обробки за режимами R1 (1) та R2 (б)

Підвищення опірності руйнуванню після обробки R2 спричинено тим, що у приповерхневому шарі сформовано сприятливий градієнт твердості (приріст твердості поверхні становить $\Delta HV_{0,49} = 320$, а глибина зміцненого шару ~ 35 мкм), а відтак і сприятливий градієнт стискальних напружень.

Висновки

Наведено експериментальні результати твердості поверхні та розподілу твердості по перерізу зразків цирконієвого сплаву Zr-1%Nb після обробок у вакуумі та кисневмісному газовому середовищі ($T = 580^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ год.). Наведено вплив обробок на втомну довговічність за чистого згину досліджуваного сплаву.

1. Встановлено, що твердість поверхні після обробки у вакуумному середовищі становить $HV_{0,49} = 290 \pm 25$, а після обробки у кисневмісній газовій суміші $HV_{0,49} = 540 \pm 40$, а розмір зміцненого шару становить ~ 15 мкм і ~ 35 мкм відповідно.

2. Електронно-мікроскопічними дослідженнями виявлено збільшення долі кисню у приповерхневому шарі зразка, обробленого у кисневмісному середовищі, у той час як для зразка, обробленого у вакуумі, розподіл кисневої компоненти у приповерхневому шарі є рівномірним.

3. Встановлено, що втомна довговічність сплаву Zr1%Nb за чистого згину зразків в діапазоні амплітуди деформації $\pm \varepsilon_a = 0,8 \dots 1,0\%$ зі зміцненим поверхневим шаром, що сформований після обробки у кисневмісному газовому середовищі, є більша по відношенню до зразків, оброблених у вакуумі.

Література

1. Lemaignan C. Zirconium Alloys in Nuclear Applications / Lemaignan C. and Motta A.T. // *Materials Science and Technology*. – 2006. – P. 2–51.
2. Ядерная энергетика. Глава 2. Ядерная энергетика : [учебное пособие / Азаренков Н.А., Булавин Л.А., Залюбовский И.И., Кириченко В. Г., Неклюдов И. М.]. – Х. : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2012. – 535 с.
3. Lee D. Effect of oxygen on the fatigue behavior of Zircaloy / D. Lee, P.T. Hill // *Journal of Nuclear Materials* 60. – 1976. – P. 227–230.
4. Trush V. Effect oxidation and nitriding on the properties of zirconium alloys / V. Trush // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2017. – 2/11 (86) – P. 34–42.
5. Chernyaeva, T.P., Stukalov, A.I., & Gritsina, V.M. (2002). Effect of oxygen on the mechanical properties of zirconium. *Problems of Atomic Science and Technology*. 1(12). 96–102.
6. Nikulin, S.A., Rozhnov, A.B., & Gusev, A.Yu., et al. (2004). Fracture resistance of Zr-Nb alloys under low-cycle fatigue tests. *Journal of Nuclear Materials*, 446, 1–3, 10–14.
7. Jin Zhang, Artem R. Oganov, Xinfeng Li, Huafeng Dong, and Qingfeng Zeng. Novel compounds in the Zr-O system, their crystal structures and mechanical properties. *Phys. Chem. Phys.*, 2015.
8. Anghel C. Modified oxygen and hydrogen transport in Zr-based oxides. Doctoral Thesis Division of Corrosion Science Department of Materials Science and Engineering Royal Institute of Technology. Stockholm, Sweden, 2006. 256 p.
9. Griboaud L., Arias D., Abriata J. The N-Zr (Nitrogen-Zirconium) system. *Journal of Phase Equilibria*. 1994. Vol. 15. No. 4. P. 441–449.

References

1. Lemaignan C. Zirconium Alloys in Nuclear Applications / Lemaignan C. and Motta A.T. // *Materials Science and Technology*. – 2006. – P. 2–51.
2. Yadernaya energetika. Glava 2. Yadernaya energetika : [uchebnoe posobie / Azarenkov N.A., Bulavin L.A., Zalyubovskij I.I., Kirichenko V. G., Neklyudov I. M.]. – H. : HNU imeni V. N. Karazina, 2012. – 535 s.
3. Lee D. Effect of oxygen on the fatigue behavior of Zircaloy / D. Lee, P.T. Hill // *Journal of Nuclear Materials* 60. – 1976. – P. 227–230.
4. Trush V. Effect oxidation and nitriding on the properties of zirconium alloys / V. Trush // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2017. – 2/11 (86) – P. 34–42.
5. Chernyaeva, T.P., Stukalov, A.I., & Gritsina, V.M. (2002). Effect of oxygen on the mechanical properties of zirconium. *Problems of Atomic Science and Technology*. 1(12). 96–102.
6. Nikulin, S.A., Rozhnov, A.B., & Gusev, A.Yu., et al. (2004). Fracture resistance of Zr-Nb alloys under low-cycle fatigue tests. *Journal of Nuclear Materials*, 446, 1–3, 10–14.
7. Jin Zhang, Artem R. Oganov, Xinfeng Li, Huafeng Dong, and Qingfeng Zeng. Novel compounds in the Zr-O system, their crystal structures and mechanical properties. *Phys. Chem. Phys.*, 2015.
8. Anghel C. Modified oxygen and hydrogen transport in Zr-based oxides. Doctoral Thesis Division of Corrosion Science Department of Materials Science and Engineering Royal Institute of Technology. Stockholm, Sweden, 2006. 256 p.
9. Griboaud L., Arias D., Abriata J. The N-Zr (Nitrogen-Zirconium) system. *Journal of Phase Equilibria*. 1994. Vol. 15. No. 4. P. 441–449.

Рецензія/Peer review : 18.4.2020 р.

Надрукована/Printed : 16.6.2020 р.
Рецензент: д.т.н., ст.н.с. Корній С. А.