

ВЛИЯНИЕ ХОЛОДНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ СПЛАВОВ ЦИРКОНИЯ С ОЛОВОМ И АЛЮМИНИЕМ

*Р.В. Ажажа, К.В. Ковтун, С.В. Данько^{**}, С.В. Ладохин^{***}, П.Ю. Волосевич^{****},
С.П. Ошкадеров^{****}, Г.В. Маковская*

*Институт физики твёрдого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ,
Харьков, Украина;*

*** Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича, Киев, Украина;*

**** Физико-технологический институт металлов и сплавов, Киев, Украина;*

***** Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова, НАН Украины, Киев*

Выяснены особенности поведения коррозионной стойкости сплавов циркония с оловом и алюминием в растворах NaCl и HCl. Рассмотрены возможные физические причины изменения коррозионной стойкости и их взаимосвязь с изменением дислокационной структуры сплавов при холодной пластической деформации.

Цирконий и его сплавы находят широкое применение в ядерной науке и технике благодаря двум свойствам – высокой коррозионной стойкости и малому сечению захвата тепловых нейтронов, что делает их безальтернативным конструкционным материалом для работы в активной зоне реакторов на тепловых нейтронах. Вместе с тем существует ряд факторов, которые заметно снижают возможности их использования в реакторостроении. В первую очередь к ним следует отнести существенное снижение прочности при нагреве до температур выше 300 °С. Оно может достигать четырех–пятикратного значений и служить причиной необратимых тепловых деформаций конструкционных элементов.

Вторым фактором является низкий уровень прочности при комнатных температурах, который не превышает значений 250...300 МПа при пределе текучести 75...90 МПа. Поскольку сплавы циркония в атомной технике применяются преимущественно в состояниях, близких к равновесным, основные попытки повысить уровень их прочностных характеристик связывают с возможностью твердорастворного упрочнения или упрочнения с введением второй фазы. Анализ двойных диаграмм равновесия циркония с другими металлами позволяет предполагать, что перспективными для твердорастворного упрочнения могут быть такие металлы, как титан и, возможно, тантал. Остальные металлы – олово, молибден, алюминий, железо и др. практически не образуют в отожженном состоянии сплава с цирконием твердых растворов. Частичное растворение этих металлов при температурах выше 600 °С в α -цирконии приводит к тому, что при последующем охлаждении сплавов до температуры 300 °С и ниже по границам основного металла выделяются интерметаллические соединения, охрупчивая его при последующих деформационных воздействиях, не повышая заметно прочность. При увеличении содержания в сплаве второго элемента образующиеся интерметаллиды Zr_4Sn , Mo_2Zr , Re_2Zr , Zr_3Al , Zr_3Fe не только не оказывают стопорного эффекта росту зерна циркония при нагреве, но и служат причиной охрупчивания

сплава при нагружении даже при комнатных температурах. Происходит это вследствие того, что увеличение количества интерметаллидов при повышении содержания второго элемента происходит не путем возникновения дополнительных выделений, а за счет простого укрупнения их размеров. Этим сплавы циркония существенно отличаются от сталей, в которых не растворяемые в α -железе фазы внедрения, а именно цементит или легированные карбиды, сначала выделяются во все большем количестве, дополнительно гетерогенизируя матрицу, уменьшая тем самым средние межкарбидные расстояния. Сопровождается этот процесс повышением прочностных характеристик стали при сохранении ее пластических свойств. Как следствие этого, достаточно просто выполняется основное требование физики конструкционной прочности, а именно сопряженное уменьшение зерна и упрочняющей ее фазы [1]. Эта закономерность остается неизменной вплоть до критических концентраций углерода, оцениваемых в 0,35...0,40%. Выше этих критических концентраций дальнейшее увеличение количества карбидной фазы происходит путем укрупнения ее размеров [2]. Разрушение стали при нагружении в этом случае идет по так называемому гетерогенному механизму, в котором источником разрушения служат микротрещины, возникающие во второй фазе. Этот механизм объясняет, почему содержание углерода в высокопрочных сталях обычно не превышает 0,3...0,4% С.

Примерно также обстоит дело с критическими концентрациями и при легировании циркония. В силу этого обстоятельства превышение концентрации легирующих элементов в нем выше 1...2% вызывает неизбежное охрупчивание сплавов именно по причине реализации гетерогенного механизма разрушения. Попытка измельчить вторую фазу путем холодной пластической деформации малолегированных ниже критических концентраций сплавов циркония и оценить ее влияние на коррозионную стойкость и предпринята в настоящей работе.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования были использованы опытные сплавы циркония, легированные алюминием и оловом, химический состав которых приведен в табл. 1. Содержание других элементов определялось их количеством в кальцийвосстановленном цирконии, на основе которого были изготовлены исследованные сплавы. Оно не превышало по железу 0,005...0,015 вес.%, по никелю 0,002...0,01 вес.%, по кремнию 0,01...0,03 вес.% и по гафнию было менее 0,03 вес.%.

Таблица 1
Химический состав исследованных сплавов циркония

Обозначение	Содержание элементов, вес.%	
	Sn	Al
230	-	0,46
231	0,54	0,04
232	0,33	0,21
233	0,95	0,30
268	0,197	<0,01
271	3,52	2,28

В качестве основного легирующего металла был выбран алюминий, вводимый в сплав в количестве от 0,04 до 2,28%. Верхний предел легирования определялся критическим содержанием, способным привести к гетерогенному механизму разрушения за счет образования выделений интерметаллида Zr_3Al критического размера. Дополнительное легирование оловом проводили с целью уменьшить потенциальную опасность вредного влияния таких примесей внедрения, как углерод и азот, которые даже в незначительных количествах (азот до 0,005%, а углерод до 0,06%) понижают коррозионную стойкость сплавов в 3-5 раз [3] за счет образования выделения карбидных и нитридных фаз. При этом предполагалось, что образование дополнительных выделений интерметаллида Zr_4Sn может дополнительно повысить прочность сплава. В связи с тем, что цирконий обладает большим сродством к примесям внедрения, насыщение которыми трудно предотвратить в условиях плавки в защитной атмосфере в печах, то для получения чистых по примесям внедрения сплавов была использована горнисажная электронно-лучевая плавка с системой электромагнитного перемешивания расплава [4]. Электромагнитное перемешивание позволяет получать слитки с равномерным распределением легирующих элементов в слитках с мелкозернистой структурой. Потенциальная опасность загрязнения сплавов углеродом и азотом, снижающих заметно их коррозионную стойкость, оценивалась путем сравнения анодных поляризационных кривых для кальцийвосстановленного циркония, переплавленного в электронно-лучевой установке, и йодидного циркония.

Холодную деформацию осуществляли прокаткой в плоскопараллельных валках. Степень деформации

измеряли по уменьшению толщины образца при суммарном обжатии без учета дробности обжатий.

Для изучения изменения микроструктуры в результате холодной пластической деформации прокаткой использовали электронную просвечивающую микроскопию и световую с использованием микроскопа Neofot-32, с компьютерной программой Image-Pro Plus.

Коррозионную стойкость сплавов циркония изучали потенциостатическим методом [5] по стандартной методике, с использованием электролитической ячейки (рис. 1), которая была специально изготовлена в соответствии с требованием измерения потенциала рабочего электрода.

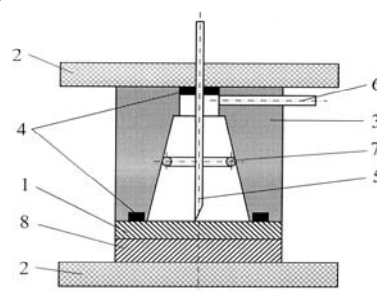


Рис. 1. Принципиальная схема электролитической ячейки:

- 1 – исследуемый образец; 2 – диэлектрические фланцы; 3 – корпус; 4 – уплотнение; 5 – капилляр для подачи коррозионного раствора; 6 – штуцер для отвода отработанного раствора; 7 – вспомогательный электрод; 8 – контактная пластина

Ячейка используется следующим образом. Опытный образец 1 посредством диэлектрических фланцев 2 прижимается к нижней части ячейки 3 так, чтобы произошла герметизация внутренней полости. При этом происходит ограничение площади контакта исследуемого образца с поверхностью электролита так, чтобы уменьшить возможный щелевой эффект. Для этого упругий уплотнитель 4, находящийся в нижней части ячейки, располагается предельно близко к корпусу ячейки 3, изготовленному из фторопласта. В корпус помещается фторопластовая трубочка 5 со скошенным кончиком. Назначение трубочки заключается в подаче в ячейку электролита с заданной скоростью. Отработанный электролит, который служит коррозионной средой, и продукты электролиза выводятся по каналу 6, расположенному в верхней части ячейки. В верхнюю часть корпуса вмонтирован дополнительный кольцевой платиновый электрод. Электрод сравнения контактирует с электролитом, подаваемым в ячейку, и на рисунке не показан. Ток к исследуемому образцу подается через контактную пластину 8. Другим электродом служит кольцо из платины 7. Чтобы исключить влияние технологического воздействия на состояние поверхности, которое могут исказить показатели коррозионной стойкости металла в объеме, поверхность образцов после механического шлифования подвергали электролитической

полировке на глубину предполагаемого воздействия абразива.

Потенциалы исследуемых образцов определялись относительно показаний третьего хлорсеребряного электрода сравнения, находящегося в контакте с электролитом вне ячейки.

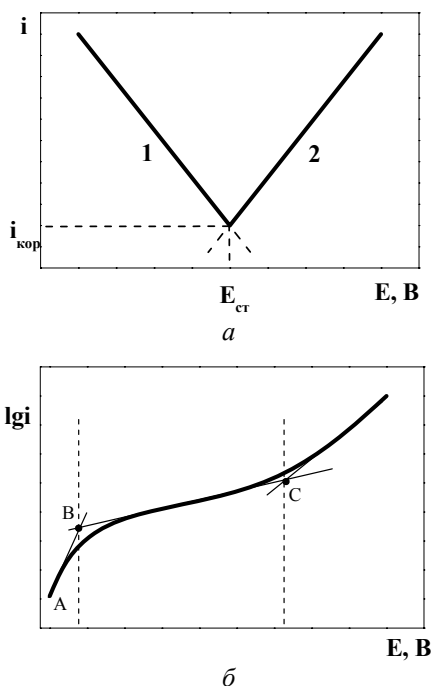


Рис. 2. Графический метод нахождения стационарного потенциала ($E_{ст}$) и тока коррозии ($i_{кор}$): 1, 2 – катодная и анодная поляризационные зависимости (а). Типичная анодная поляризационная кривая со схемой определения точек перегиба В и С (б). АВ и ВС – области анодного растворения и пассивации соответственно; С – начало питтинговой коррозии

Ток коррозии $i_{кор}$ и стационарный потенциал $E_{ст}$ исследуемого образца определяли графическим методом путем определения координат точки пересечения катодной (К) и анодной (А) поляризационных кривых, построенных путем изменения потенциала на 0,01...0,02 В каждые 30 с (рис. 2). При построении анодно-поляризационных кривых определяли области активного (АВ) и пассивного (ВС) растворения. Определение точек В и С осуществляли экстраполяцией до пересечения с соответствующими участками активного и пассивного растворения.

Коррозионную стойкость сплавов определяли согласно ГОСТ 5272-50 по уменьшению массы образца, отнесенной к единице поверхности ($г/(м^2 \cdot год)$), при заданной длительности исследования по десятибалльной шкале.

При потенциостатическом методе показатель коррозии П, мм/год рассчитывали для плотности тока коррозии i при стационарном потенциале по формуле:

$$П = \frac{i \cdot \tau \cdot M}{26,8 \cdot n \cdot \rho}, \quad (1)$$

где $\tau=8760$ ч/год (коэффициент перерасчета 8,76); M - молекулярная масса металла основы сплава,

$г/моль$; n – валентность ионов основного металла, которые переходят в раствор при стационарном потенциале; ρ - плотность сплава, $г/см^3$. Для исследованных сплавов: $M=91,22$ г/моль; $n=4$; $\rho=6,5$ г/см³, $П=1,15 \cdot 10^4$ мм/год. Скорость коррозии k может быть оценена по формуле:

$$k = \frac{П \cdot \rho}{\tau}, \quad (2)$$

где τ - коэффициент перерасчета, равный 8,76.

При плотности тока коррозии меньше 10^{-6} А/см² металлы, в данном случае сплавы Zr, считаются коррозионно-стойкими. В качестве электролита были выбраны 0,1 н растворы NaCl и HCl на том основании, чтобы корректно оценивать коррозионные свойства сплавов в растворах, близких по pH к воде и физиологическим растворам. Последнее важно для предварительной оценки возможности использования сплавов в качестве медицинского материала для изготовления упругих проволочных внутрисосудистых конструкций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки возможного влияния газонасыщения при выплавке опытных сплавов были измерены стационарные потенциалы кальцийвосстановленного циркония, который использовался как основной матричный металл, и йодидного циркония после их переплава в электронно-лучевой установке с электромагнитным перемешиванием жидкого металла. Показанные на рис.3 анодные поляризационные кривые для обоих случаев в 0,1 н растворе NaCl свидетельствуют об идентичности коррозионной стойкости йодидного циркония и переплавленного кальцийвосстановленного циркония, для которых значения E находятся в пределах - 0,29...0,28 В.

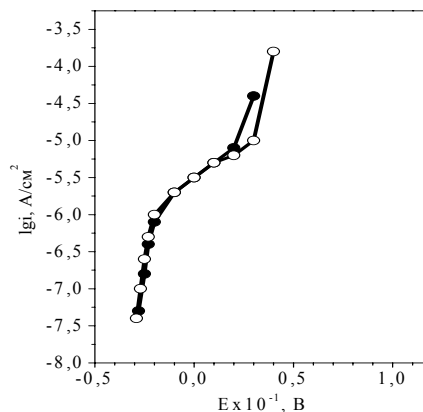


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые йодидного циркония (○ – Zr_{iod}) и циркония после электронно-лучевого переплава (● – Zr_{em}), полученные в 0,1 н растворе NaCl

Это дало основание считать, что $E, В$ для опытных сплавов не меняются за счет технологии плавки и должны определяться в основном уровнем и качеством их легирования.

Действительно, приведенные в табл. 2 сплавы

по увеличению их стационарных потенциалов и соответствующие им токи коррозии, определенные графическим методом ($i=4...6 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$), мало отличаются.

Таблица 2

Сплав	233	231	230	232, 268	271
E, В	-0,36	-0,35	-0,32	-0,30	-0,27

Эти данные свидетельствуют о том, что все изученные сплавы относятся к категории «абсолютно стойких».

Более высокая коррозионная стойкость сплава 271 может быть объяснена, вероятней всего, рафинирующим действием алюминия на содержание кислорода в атмосфере плавильной установки. Это предположение подтверждается тем, что при самом положительном стационарном потенциале $E_{ст,В}$ (-0,27) и при анодной поляризации его кривая $I_{gi}=f(E)$ до -0,1 В расположена правее всех остальных, а затем совпадает с кривой для чистого йодидного циркония. Интересно, что для сплавов 231, 233 и 271 при потенциалах до +0,2 В после достижения плотности тока $i = 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ начинается резкое увеличение плотности тока до $1 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ при $E=+0,4 \text{ В}$, тогда как для сплавов 230, 232 и 268 ток поляризации, который соответствует $I_{gi}=-4,5$, наступает при $E=+0,5 \text{ В}$, что свидетельствует об увеличении пассивной зоны. Этот результат хорошо согласуется с уровнем и качеством легирования литых сплавов.

Основной сортament сплавов на основе циркония в изделиях используется после холодной пластической деформации, применяемой для формоизменения. Поэтому изменения механических их свойств и зеренной структуры систематически исследованы и описаны во многих работах. В то же время ожидалось, что повышение количества дефектов при увеличении степени деформации и соответствующего увеличения внутренней энергии наклепа должно снижать коррозионную стойкость, особенно при деформациях выше критических, когда заметное снижение коррозионной стойкости может интенсифицироваться за счет образования трещин и рванин на поверхности перенаклепанного металла, когда имеется отклонение от линейного соотношения удельного объема и энергии наклепа [6]. Поскольку наблюдение за изменением отношения между удельным объемом металла и его энергией наклепа представляет собой весьма трудоемкую задачу, в настоящей работе была сделана попытка определить степень суммарной критической деформации исследованных сплавов по данным анодных поляризационных кривых для разных степеней деформации. Как показали приведенные ниже экспериментальные зависимости влияния холодной пластической деформации на анодные поляризационные кривые сплавов в 0,1 н растворе NaCl, предельные степени деформирования не были достигнуты даже при суммарных обжатиях до 70%, тогда как для сталей это возможно при обжатиях от 40 до 60% в зависимости от исходной перед деформацией структуры [7]. Вместе с тем полученные типичные

закономерности для всех сплавов могут быть объяснены, если принять во внимание фактор самоорганизации структуры при увеличении степени обжатия.

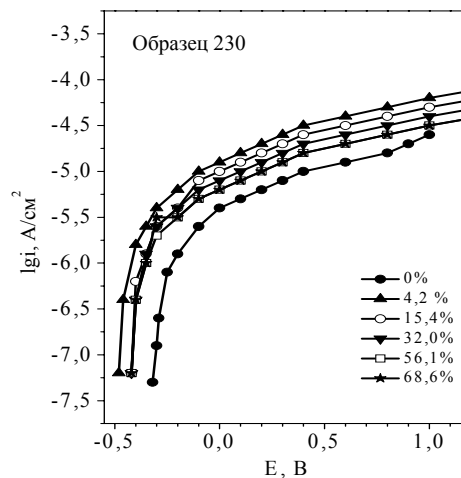


Рис. 4. Влияние холодной пластической деформации на анодно-поляризационные кривые сплава 230 в 0,1 н растворе NaCl

Характерные для всех изученных сплавов кривые показаны на примере сплава 230 (0,46%Al) (рис. 4). Как и ожидалось, деформация при обжатии 4,2% заметно снижает коррозионную стойкость отожженного сплава. Однако увеличение степени обжатия до 15, 32 и 56% приводит к повышению ее до уровня, близкого к уровню недеформированного сплава. Увеличение деформации сплава от 56 до 69% на коррозионную стойкость сплава уже никак не влияет. Экспериментальные точки для деформированного сплава с обжатием 56 и 69% практически совпадают.

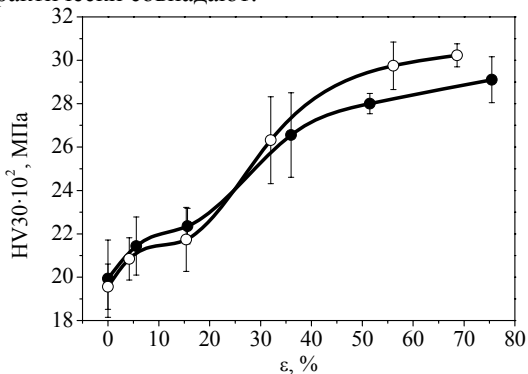


Рис. 5. Зависимость твердости (HV30) сплавов 230 (○) и 231 (●) от степени деформации

Такая зависимость коррозионной стойкости сплава от степени деформации хорошо согласуется с соответствующими наблюдениями за изменением его зеренной структуры и твердости. С увеличением суммарного обжатия кривая твердости, которая сначала возрастает по мере приближения к пороговому значению, становится более пологой (рис.5). Электронно-микроскопические исследования показывают для этой части кривой формирование ячеистой структуры, характеризующейся наличием полей, свободных от дислокаций (рис.6), что подтверждает общую закономерность, описанную для чистых металлов [8].

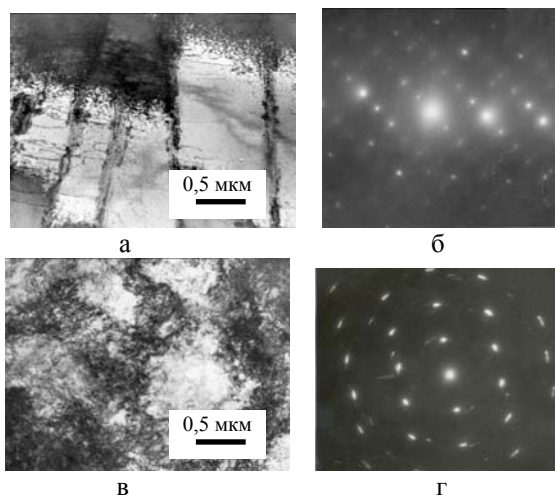


Рис. 6. Микроструктура сплава 230 после холодной пластической деформации прокаткой с суммарным обжатием 4,2 и 68,6% (а, в) и электронограммы (б, г) с участков, приведенных на (а, в) соответственно

Любопытно то, что холодная пластическая деформация содействует пассивации поверхности сплавов. Подобный эффект оказывает и легирование сплавов оловом и алюминием. Рассмотрение возможных причин этого выходит за пределы поставленной задачи и здесь не обсуждается ввиду больших сложностей их интерпретации. Очевидно то, что при ограниченной растворимости используемых в работе легирующих алюминия и олова, образующих с цирконием устойчивые интерметаллиды, их влияние на коррозионную стойкость отожженных сплавов вряд ли может быть заметным. Иное дело, когда речь идет о деформируемых сплавах. Здесь существенное (рис.7) влияние могут оказывать форма и количество интерметаллидных фаз. На рис. 7 показано изменение среднего размера зерен сплавов 230 и 231 в плоскости прокатки и в торце пластин в зависимости от суммарной степени обжатия.

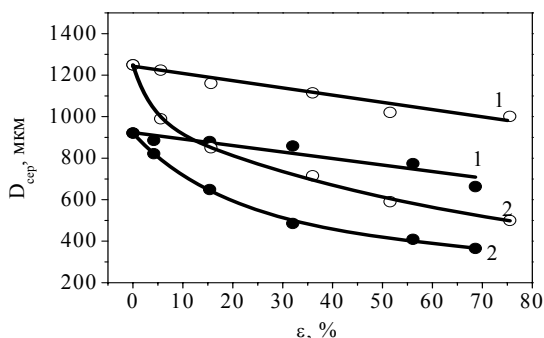


Рис. 7. Зависимость среднего диаметра зерен сплавов 230 (○) и 231 (●) в плоскости прокатки (1) и с торца пластины (2) от степени деформации

Видно, что при одинаковой закономерности изменения размеров зерен для обоих сплавов исходные размеры зерен перед деформацией заметно отличаются, что играет существенную роль в их изменениях при деформировании и измерении коррозионной стойкости. Тем не менее однозначный вывод, который следует как результат

проведенных исследований, говорит в пользу того, что метод потенциостатических исследований коррозионной стойкости деформируемых сплавов обладает той же степенью достоверности в определении предельных степеней деформации, что и метод просвечивающей электронной микроскопии или комбинируемый метод волюмометрии с одновременным калориметрическим определением скрытой энергии наклепа, но несравненно проще в осуществлении.

ВЫВОДЫ

Использование электронно-лучевого переупорядочивания при изготовлении сплавов на основе циркония позволяет избежать насыщения сплавов примесями внедрения и получать сплавы, коррозионная стойкость которых близка к стойкости сплавов из йодидного циркония.

Коррозионная стойкость холоднодеформируемых сплавов циркония с оловом и алюминием находится в хорошей корреляционной связи с изменением их дислокационной структуры, что открывает новые возможности для оценочного определения предельных допустимых степеней суммарной холодной пластической деформации при технологическом пределе металла с формоизменением.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ю.Я. Мешков. *Физические основы разрушения стальных конструкций*. Киев: «Наукова думка», 1981, с.237.
- 2 Ю.А. Гарасим, И. Длоуги, С.П. Ошкадеров. Термоупрочнение высокопрочных конструкционных сталей с использованием эффекта неполной гомогенизации // *Металлофизика и новейшие технологии*. 2003, т.25, №7, с.935-958.
- 3 А.С. Займовский, А.В. Никулина, Н.Г. Решетников. *Циркониевые сплавы в ядерной энергетике*. М.: «Энергоиздат», 1994, с.250.
- 4 С.В. Ладохин, В.Б. Чернявский, А.С. Гладков, П.Ю. Волосевич, С.А. Беспалов, Р.В. Ажажа, К.В. Ковтун. Влияние электромагнитного поля на структуру литой заготовки при электронно-лучевой выплавке сплава Zr-1%Nb // *Металлы и литье Украины*. 2007, №9-10, с. 31-35.
- 5 Л.И. Фрейман, В.А. Макаров, И.Е. Брискин. *Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрической защите*. М.: «Химия», 1972, с.239.
- 6 Л.Н. Лариков. О природе тепловых и объемных эффектов при нагреве деформированных металлов. // *Вопросы физики металлов и металловедения*. Киев: Изд-во АН Украины, 1964, №18, с.35-39.
- 7 Ю.Ф. Юрченко. Исследование теплосодержания при залечивании дефектов в пластически деформированных металлах // *Металлофизика*. 1975, в.61, с.35-42.
- 8 С.А. Фирстов, Э.П. Печковский. Деформация и дислокационные явления в материалах // *Неорганическое материаловедение*. 2008, гл.2, т.1, с.610.

Статья поступила в редакцию 27.02.2009 г.

ВПЛИВ ХОЛОДНОЇ ПЛАСТИЧНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ НА КОРОЗИЙНУ СТІЙКІСТЬ СПЛАВІВ ЦИРКОНІЮ З ОЛОВОМ ТА АЛЮМІНІЄМ

Р.В. Ажажа, К.В. Ковтун, С.В. Данько, С.В. Ладохін, П.Ю. Волосевич, С.П. Ошкадєров, Г.В. Маковська

З'ясовано особливості поведінки корозійної стійкості сплавів цирконію з оловом та алюмінієм в розчинах NaCl і HCl. Розглянуто можливі фізичні причини зміни корозійної стійкості і їх взаємозв'язок із зміною дислокаційної структури сплавів при холодній пластичній деформації.

INFLUENCE TO COOL PLASTIC DEFORMATION ON CORROSION STABILITY ALLOY ZIRCONIUM WITH TIN AND ALUMINUM

R.V. Azhazha, K.V. Kovtun, S.V. Dan'ko, S.V. Ladohin, P.Yu. Volosevich, S.P. Oshkaderov, G.V. Macovskaj

The features of conduct of the corrosion resistance of alloys of zirconium are found out with tin and aluminium in solutions of NaCl and HCl. Possible physical reasons of change to the corrosion resistance and their intercommunication are considered with the change of dislocation structure of alloys during the cold plastic deformation.