

УДК 669.28:539:374:669

Н. П. Бродниковский, Ю. Е. Зубец, Е. В. Зыкова,
Г. Ф. Саржан, Н. А. Крапивка

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА, ИСХОДНОГО СОСТОЯНИЯ И УСЛОВИЙ
ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СПЛАВОВ Zr – (1–2,5) Nb – (0–1) Cr – (0–0,5) Fe**

Досліджувався вплив легування сплавів Zr–1Cr і Zr–2,5Cr хромом і залізом на умови деформації, які забезпечують протікання динамічної рекристалізації, і зміцнення сплавів. Показано, що легування цирконію ніобієм і хромом полегшує створення дрібнозернистої пластинчастої структури при отриманні сплавів литтям, а введення заліза — ускладнює. Додавання хрому ускладнює протікання динамічної рекристалізації і призводить до зміцнення сплавів цирконію.

Ключові слова: цирконій, легування, динамічна рекристалізація, механічні властивості.

Сплавы циркония используются для изготовления деталей горячей зоны тепловых ядерных реакторов. Изготовление для твэлов труб для оболочек диаметром 9,15 мм с толщиной стенок 0,8 мм требует высокой технологической пластичности сплава, а для эксплуатации таких изделий необходима высокая коррозионная стойкость и значительный уровень прочности.

Наибольшей коррозионной стойкостью обладает чистый цирконий. Основной задачей при легировании циркония есть, не сильно повышая сечение захвата тепловых нейтронов, является подавление вредного воздействия на коррозионную стойкость неконтролируемых металлургических примесей [1]. Для реализации этой задачи нужно 0,5–1% легирующих добавок. Общеизвестным является факт снижения коррозионной стойкости циркония при дальнейшем повышении легирования. Влияние добавок на повышение высокотемпературной прочности циркония является дополнительным фактором оптимизации легирования, которое дает возможность упрочнять сплавы через варьирование их фазовых составов и зеренной структуры.

На важность увеличения прочности указывает ряд работ, посвященных исследованию поведения сплавов циркония в рабочих условиях. В работах А. В. Никулиной с сотрудниками показано, что модификация сплавов Э110 и Э635 позволяет добиться повышения коррозионной стойкости и деформационной стабильности, при этом существует связь между прочностью сплава и устойчивостью к ползучести под влиянием растягивающих напряжений, которые возникают при образовании и росте оксидной пленки [2–4].

© Бродніковський Микола Павлович, канд. техн. наук, завідувач відділом Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України; Зубець Юлія Юхимівна, Зыкова Євгенія Віталіївна, Саржан Галина Федорівна, Крапівка Микола Олександрович, співробітники цього ж інституту.

Сплав на основе Zr–2,5Nb (Э125) был разработан в СНГ главным образом для изготовления канальных труб реакторов с кипящей водой (РБМК), кожухов твельных кассет реакторов корпусного типа водо- водяных (ВВЭР) и др. [1]. Разработчики сплава пошли на уменьшение коррозионной стойкости для обеспечения повышения прочности. Этот сплав широко исследовался на западе [2–6]. Основным требованием к материалу канальных труб является потребность обеспечения минимальной диаметральной скорости ползучести. В последнее время большое внимание уделяется борьбе с замедленным гидридным растрескиванием (ЗГР) сплава Zr–2,5Nb при работе [7, 8]. Процесс ЗГР описывается соотношением между скоростью роста трещины и коэффициентом интенсивности приложений напряжений. При этом важным параметром ЗГР является коэффициент порога интенсивности напряжений: напряжение, ниже которого ЗГР не имеет места и которое определяется прочностью сплава [8]. Таким образом, для повышения рабочих характеристик сплава на основе Zr–2,5Nb важным условием является повышение его прочности.

Требуемые свойства сплавов достигаются путем легирования и создания мелкозернистой структуры. Измельчение зерна влияет как на повышение механических свойств, так и на повышение радиационной стойкости. Измельчение зеренной структуры металлических материалов является условием получения их однородных свойств, повышения статической и усталостной прочности, технологической пластичности и трещиностойкости. Все это важно для применения оптимальных режимов изготовления изделий, повышения и обеспечения стабильности рабочих характеристик сплавов.

В настоящей работе исследовали возможность использования динамической рекристаллизации для формирования мелкозернистой структуры сплавов циркония. Изучали влияние температуры и скорости деформации исходного состояния, а также легирования сплавов Zr–1Nb (Э110) и Zr–2,5Nb (Э125) хромом и железом на формирование структуры этих сплавов. Исследования проводились на сплавах после аргонодуговой плавки и после дополнительного гомогенизирующего отжига.

Материалы и методы исследований

В качестве сырья использовали йодидный цирконий, электролитический хром ЭРХ, высокочистый ниобий марки НБ-1, армо–железо.

Плавки чистых по примесям внедрения сплавов циркония проводили в аргонодуговой установке с нерасходуемым вольфрамовым электродом в медных луночных тиглях диаметром 50 мм с водяным охлаждением. Поскольку летучесть паров хрома при температуре плавления составляет около 10^{-1} МПа, выплавку сплавов циркония, содержащих хром, проводили при избыточном давлении аргона — 0,2–0,4 атм. Для очистки аргона проводили предварительный переплав гетера — Ti–Zr для поглощения из атмосферы печи примесей кислорода, азота, паров воды и углеродных соединений. Сплавы выплавляли методом последовательного разбавления. В законченном варианте слиток переплавлялся еще 4–5 раз для усреднения состава. Для удаления усадочной раковины поверхность слитка оплавливали дугой малой мощности. Время подогрева верха слитка подбирали так, чтобы создать и питать жидким металлом фронт кристаллизации, но как можно меньше снижать скорость его продвижения. Скорость кристаллизации слитка — около 60 град/мин. Составы исследованных сплавов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав исследованных сплавов

№	Марка сплава	Состав сплавов, % (мас.)			
		Zr	Nb	Cr	Fe
1	Zr	100			
2	Zr-1Nb	99	1	0	0
3	Zr-1Nb-1Cr	98	1	1	0
4	Zr-1Nb-0,5Cr-0,5Fe	98	1	0,5	0,5
5	Zr-1Nb-1Cr-1Fe	97	1	1	1
6	Zr-2,5Nb-0,5Cr-0,5Fe	96,5	2,5	0,5	0,5
7	Zr-2,5Nb5-1Cr-1Fe	95,5	2,5	1	1

Температурная зависимость механических свойств исследовалась с помощью испытаний на сжатие. При этом определяли скоростная зависимость напряжения течения в зависимости от температуры испытания, скорости и степени деформации. Методика определения скоростной зависимости напряжения течения заключалась в скачкообразном изменении скорости деформирования при испытании на сжатие при разной температуре, скорости деформирования, величине деформации. Для определения показателя скоростной чувствительности напряжения течения применялось уравнение (1) [9]:

$$\sigma = K \cdot \dot{\epsilon}^m \quad (1)$$

где $\dot{\epsilon}$ — скорость деформации, σ — напряжение течения, m — показатель скоростной чувствительности напряжения течения, K — постоянная.

Испытания проводили на машине типа 1246 производства НИКИМП. Её модернизация позволила проводить испытания на сжатие и фиксировать данные в цифровом виде.

Металлографические исследования структуры сплавов в различных состояниях проводили методом оптической микроскопии на микроскопе МИМ-9.

Шлифы готовили на бумаге различной зернистости с постепенным переходом от более грубого к более тонкому зерну абразива. Конечную обработку шлифов проводили на фетровых кругах. На один фетр наносили суспензию окиси хрома, а другой был смочен только водой.

Гомогенизирующий отжиг сплавов проводили в вакууме 10^{-3} Па при 1300°C , 4 ч.

Полученные результаты и их обсуждение

Структура литых сплавов в зависимости от состава представлена на рис. 1. В чистом цирконии в литом состоянии наблюдаются крупные пластины α -фазы (рис. 1, а). Введение ниобия (сплав Zr-1Nb) приводит к измельчению пластин. Структура состоит из однородных хаотично расположенных мелких пластин длиной 10–15 мкм и примерно 1,5 мкм толщиной (рис. 1, б).

Дополнительное введение 1% хрома практически не влияет на структуру (рис. 1, в). Структура сплава Zr-1Nb-0,5Cr-0,5Fe в литом состоянии значительно грубее, она состоит из пластин неоднородного размера (рис. 1, г). Длина пластин колеблется в пределах 15–120 мкм, а толщина — 1,5–6 мкм. Увеличение в сплаве

II. Результати наукових досліджень

содержания ниобия приводит к устранению влияния железа на увеличение пластин α -фазы (рис. 1, д). При этом увеличивается мелкая пористость литья, которая проявляется в виде черных точек (рис. 1, д). Пластины α -фазы в сплавах не прорастают на всю величину зерен β -фазы (рис. 1, б, в). Очевидно, легирование может уменьшать размер α -зерен за счет выделений, которые увеличивают количество центров образования кристаллов новой фазы.

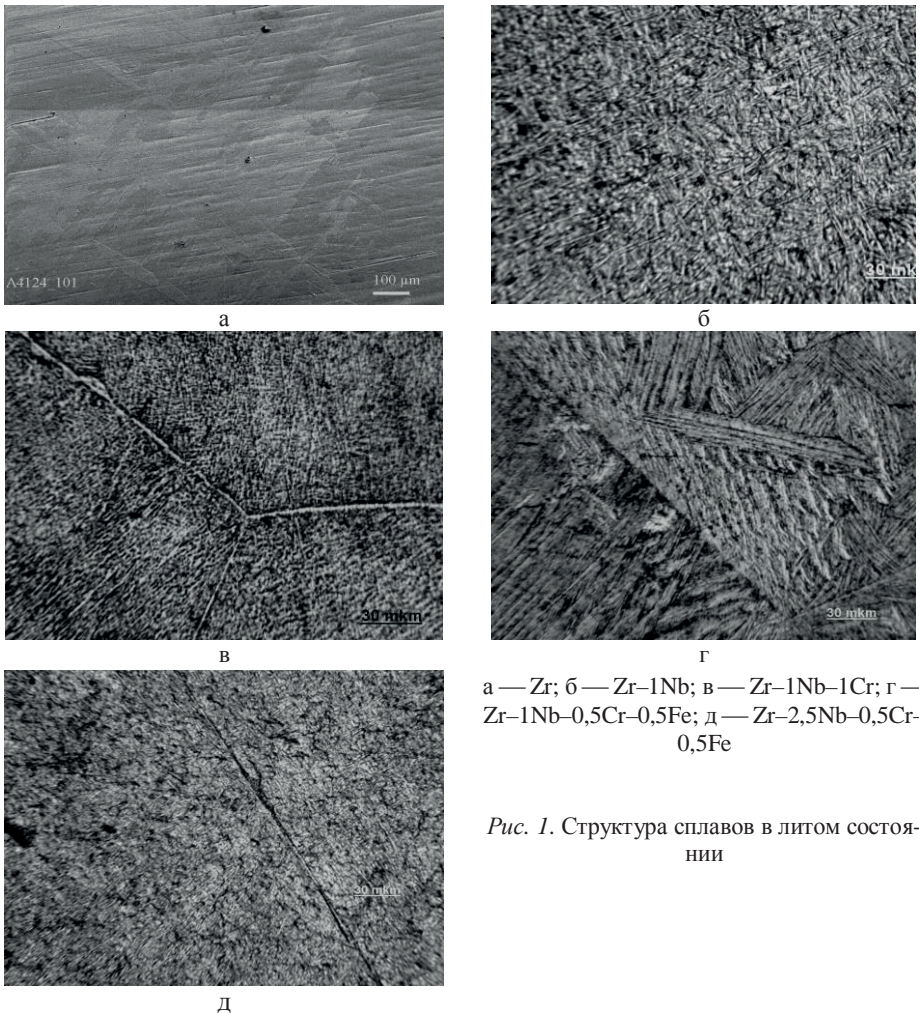


Рис. 1. Структура сплавов в литом состоянии

Для гомогенизации сплавов проводили отжиг при 1300 °С в течение 4 ч. На примере сплава Zr-1Nb-0,5Cr-0,5Fe показано, что такой отжиг (рис. 2, а) слабо влияет на грубую структуру сплавов, имевшуюся в литом состоянии (рис. 1, г). Если в литом состоянии сплава структура была мелкозернистая, например, как в сплаве Zr-2,5Nb-0,5Cr-0,5Fe (рис. 1, д), отжиг приводит к огрублению структуры (рис. 2, б). При этом пористость литья после отжига практически исчезает. При литье остывание слитка идет на водоохлаждаемой медной падине, а при отжиге охлаждение происходит с печью. Меньшая скорость охлаждения при отжиге, чем при литье, а также возможное уменьшению центров зарождения зерен α -фазы после отжига в β -области, где существует высокая растворимость легирующих элементов, приводят к увеличению размера пластин α -фазы.

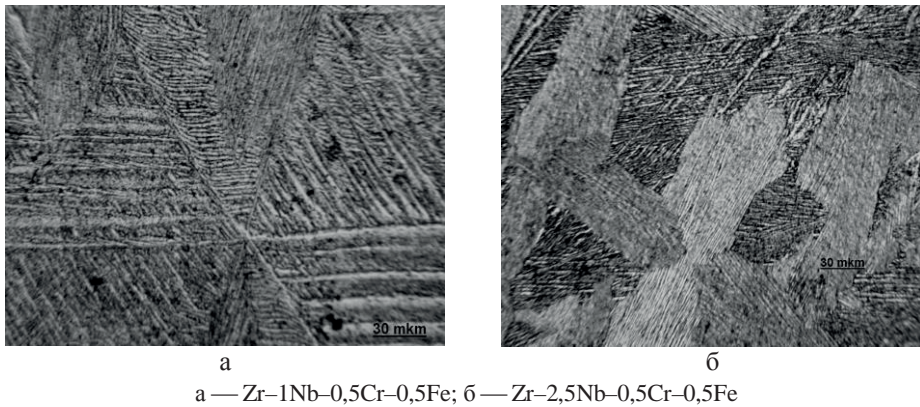
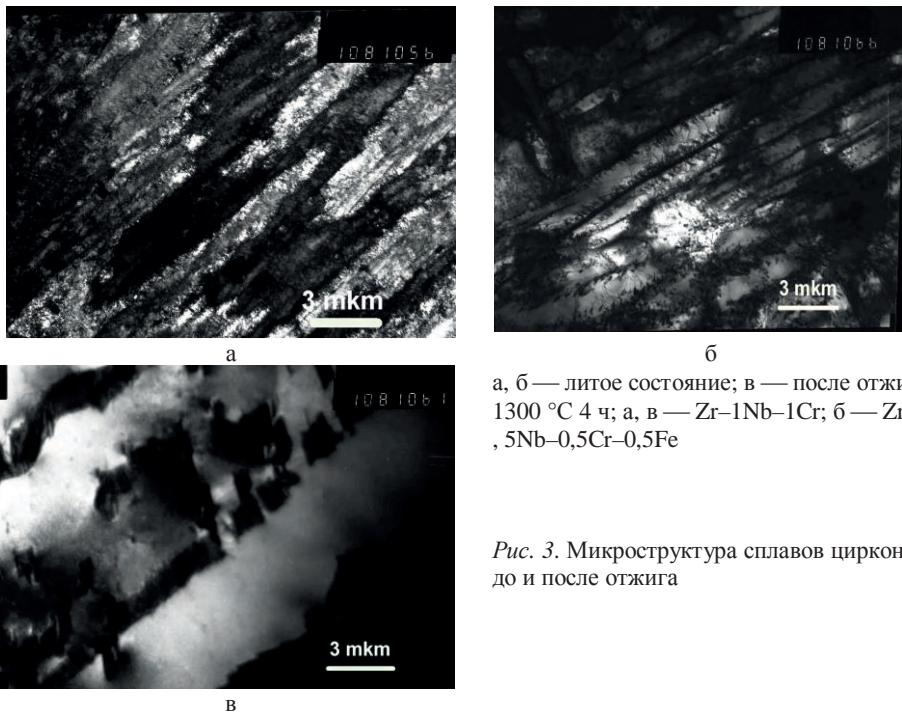


Рис. 2. Структура сплавов в отожженном состоянии при 1300 °С, 4 ч

Электронная микроскопия на просвет показывает, что для сплавов на основе циркония мелкозернистая структура в литом состоянии может создаваться как при фиксации границ сегрегациями, когда выделения частиц второй фазы в сплаве Zr-1Nb-1Cr не наблюдаются (рис. 3, а), так и при сдерживании границ мелкими частицами второй фазы, как в сплаве Zr-2,5Nb-0,5Cr-0,5Fe (рис. 3, б). Согласно данным работы [10] существует оптимальный размер частиц второй фазы, обеспечивающий максимальное торможение движения границ зерен при рекристаллизации. Высокотемпературный отжиг приводит к коагуляции сегрегаций по границам зерен и выделению крупных частиц второй фазы, которые не могут сдержать движение границ и рост зерен (рис. 3, а, в).

Таким образом, легирование и скорость охлаждения при $\beta \rightarrow \alpha$ превращении определяют размеры пластин α -фазы.

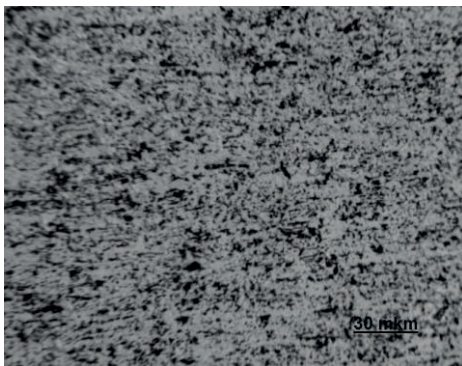


а, б — литое состояние; в — после отжига 1300 °С 4 ч; а, в — Zr-1Nb-1Cr; б — Zr-2,5Nb-0,5Cr-0,5Fe

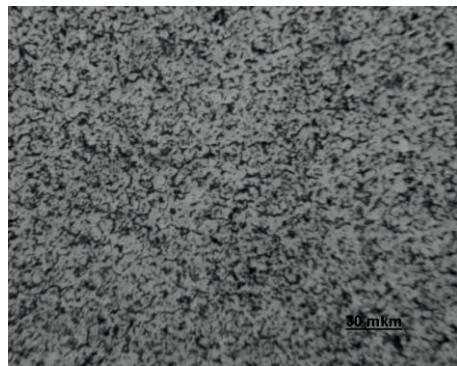
Рис. 3. Микроструктура сплавов циркония до и после отжига

II. Результати наукових досліджень

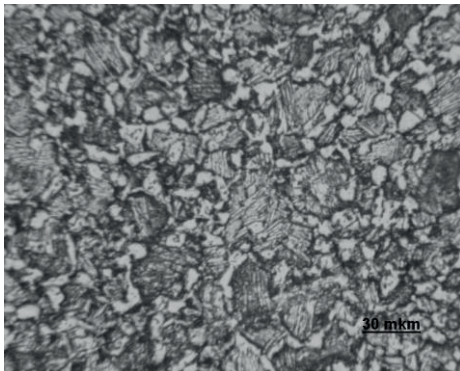
Типы структур, формирующихся в сплаве Zr–1Nb в литом состоянии с мелкозернистой игольчатой исходной структурой (рис. 1, б) в зависимости от температуры деформации со скоростью $0,001 \text{ с}^{-1}$, представлены на рис. 4. Деформация при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к формированию равноосной зеренной структуры с размером зерна $1,5\text{--}2 \text{ мкм}$ (рис. 4, а). Это свидетельствует о протекании динамической рекристаллизации при деформации в α -области. Повышение температуры деформирования до $800 \text{ }^\circ\text{C}$ вызывает рост размера равноосных зерен до $4\text{--}5 \text{ мкм}$ (рис. 4, б). Деформирование при $900 \text{ }^\circ\text{C}$ сопровождается частичным $\alpha \rightarrow \beta$ преобразованием. Формируется при этом структура из смеси равноосных зерен α - и β -фаз. Появление зерен β -фазы фиксируется по наличию зерен с полосчатой внутренней структурой, которая создается в результате обратного $\beta \rightarrow \alpha$ превращения при охлаждении от температуры деформирования. Зерна β -фазы растут быстрее и более неоднородно, чем зерна оставшейся α -фазы. Так, размер β -зерен колеблется в пределах $16\text{--}27 \text{ мкм}$, тогда как размер зерен оставшейся α -фазы составляет $6,3\text{--}7,2 \text{ мкм}$.



а



б



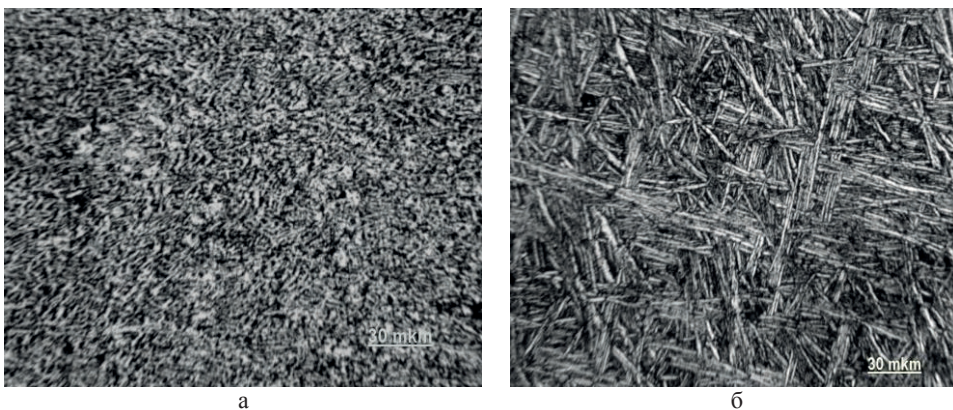
в

а — деформированное при $700 \text{ }^\circ\text{C}$; б — деформированное при $800 \text{ }^\circ\text{C}$; в — деформированное при $900 \text{ }^\circ\text{C}$

Рис. 4. Структура литого сплава Zr–1Nb в зависимости от температуры деформации со скоростью $0,001 \text{ с}^{-1}$

Легирование хромом сплава Zr–1Nb делает игольчатую структуру более стабильной. Так, формирование равноосной зеренной структуры происходит только частично при повышении температуры деформации до $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 5, а). Увеличение температуры деформации до $850 \text{ }^\circ\text{C}$ при скорости деформации даже $0,02 \text{ с}^{-1}$ тоже не обеспечивает достаточного накопления деформационных дефектов для протекания динамической рекристаллизации. Идет рост размера пластин (рис. 5, б), которые существовали (рис. 1, в), вследствие диффузионного процесса растворения – осаждения, как при

простом отжиге. Это свидетельствует об устойчивости выделений к коагуляции и эффективном стопорении ими границ зерен.



а — деформированное при 800 °С, 0,001 с⁻¹; б — деформированное при 850 °С, 0,02 с⁻¹

Рис. 5. Структура литого сплава Zr-1Nb-1Cr в зависимости от температуры и скорости деформации

Полученные данные свидетельствуют, что легирование влияет на процесс образования новых зерен при деформации. Проведенный литературный обзор современных взглядов на явление динамической рекристаллизации [9, 11–15] показывает, что основными механизмами возникновения новых зерен при динамической рекристаллизации является формирование полигональной структуры с ростом степени разориентации на границах полигонов и «выпучивания» участков большеугловых границ. Легирование может влиять как на эволюцию дислокационной структуры, так и на подвижность границ зерен. Влияние состояния легирующих элементов на границах зерен на подвижность их границ, определяющую рост размера зерен в сплаве Zr-1Nb-1Cr, подтверждается обсуждением данных, представленных на рис. 3.

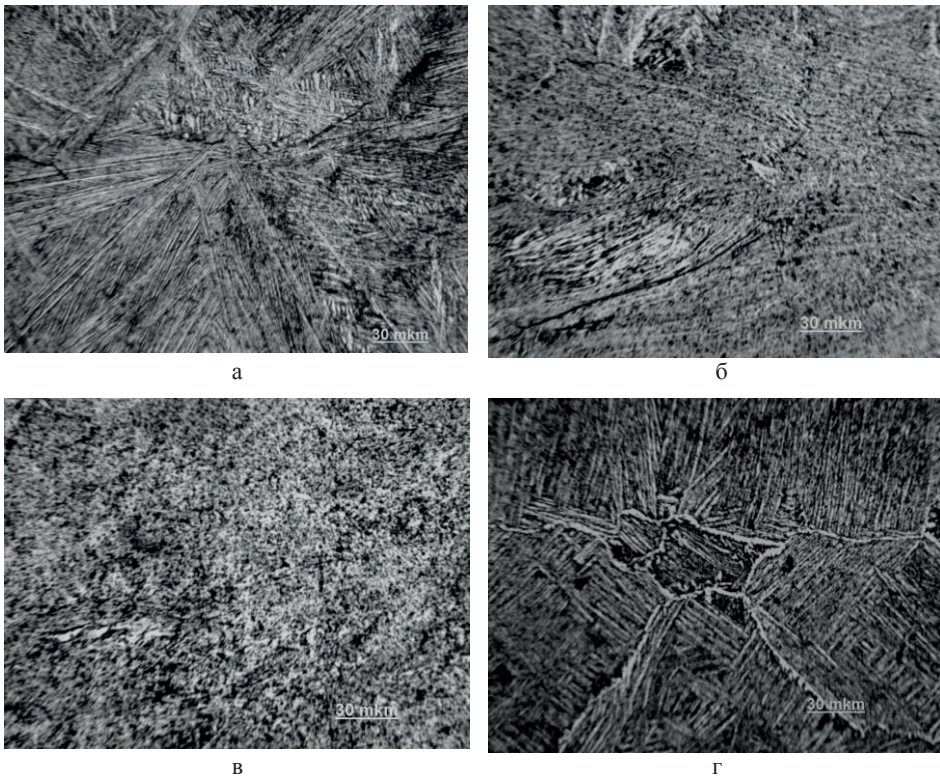
На рис. 6 представлены особенности трансформации грубой, неоднородной пластинчатой структуры сплава Zr-1Nb-0,5Cr-0,5Fe в литом состоянии при деформации со скоростью 0,001 с⁻¹ в зависимости от температуры деформации.

Исходные длинные пластины (рис. 6, а) после деформации при 700 °С искривляются и начинают разбиваться на цепочки равноосных зерен (рис. 6, б). Полная перекристаллизация наблюдается после деформации при 750 °С (рис. 6, в). Полный $\alpha \rightarrow \beta$ переход наблюдается уже в процессе деформации при 850 °С (рис. 6, г). Все зерна сильно выросли и имеют полосчатую структуру, что свидетельствует о происшедшем обратном $\beta \rightarrow \alpha$ превращении. В сплаве Zr-1Nb-Cr после тех же условий деформации превращение не произошло (рис. 5, б), а в сплаве Zr-1Nb оно было неполным после деформации при 900 °С (рис. 4, в). Снижение температуры фазового превращения при добавлении железа в сплав циркония свидетельствует о значительном влиянии железа на стабилизацию β -фазы, которое может иметь место, если железо находится в твердом растворе.

На рис. 7 показаны результаты изучения влияния скорости деформирования на формирование структуры при деформации в α -области на примере

II. Результати наукових досліджень

сплава $Zr-1Nb-0,5Cr-0,5Fe$, который имеет грубую структуру в литом состоянии (рис. 6, а).

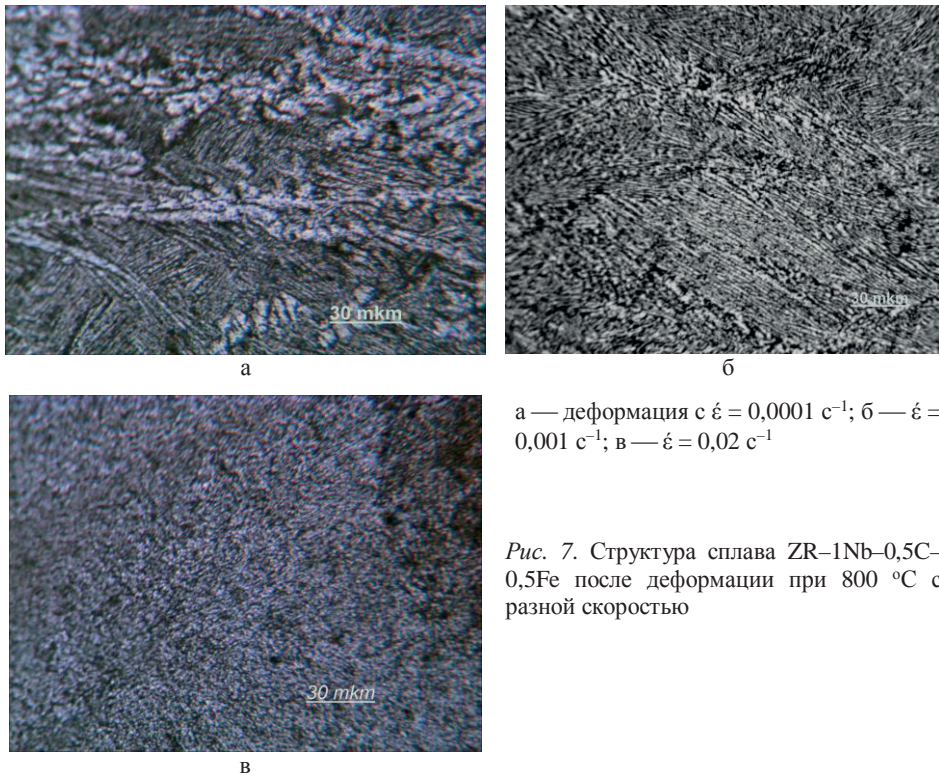


а — литой, исходный; б — деформированный при 700 °С; в — деформированный при 750 °С; г — деформированный при 850 °С

Рис. 6. Структура литого сплава $Zr-1Nb-0,5Cr-0,5Fe$ в зависимости от температуры деформирования со скоростью $0,001 \text{ с}^{-1}$

В исходной литой структуре (рис. 6, а) низкая скорость деформации приводит к ломке грубых пластин. Часть кусков пластин увеличивается по толщине, как при обычном отжиге, и частично рекристаллизуется (рис. 7, а). Заданная скорость деформирования не обеспечивает достаточного накопления дефектов для протекания динамической рекристаллизации. Идет рост размера существовавших пластин вследствие диффузионного процесса растворения–осаждения, как при простом отжиге. При увеличении скорости деформирования обломки пластин перестают расти, наблюдаются участки рекристаллизации с измельчением зерна (рис. 7, б). Только при увеличении скорости деформирования до $\dot{\epsilon} = 0,02 \text{ с}^{-1}$ наблюдается однородная мелкозернистая структура с равноосными зернами, свидетельствующая о полной перекристаллизации в результате

В исследованных сплавах циркония характер температурной зависимости предела текучести (σ_{02}) выше 800 °С изменяется (рис. 8). Выше 800 °С величина σ_{02} практически перестает зависеть от температуры. Анализ температурной зависимости напряжения течения от температуры, проведенный в работах протекания динамической рекристаллизации.



а — деформация с $\dot{\epsilon} = 0,0001 \text{ c}^{-1}$; б — $\dot{\epsilon} = 0,001 \text{ c}^{-1}$; в — $\dot{\epsilon} = 0,02 \text{ c}^{-1}$

Рис. 7. Структура сплава ZR-1Nb-0,5Cr-0,5Fe после деформации при 800 °C с разной скоростью

[9, 16–18], свидетельствует, что изменение характера этой зависимости возникает вследствие изменения механизма деформации. Металлографические исследования показали, что изменение характера температурной зависимости напряжения течения происходит при фазовом превращении.

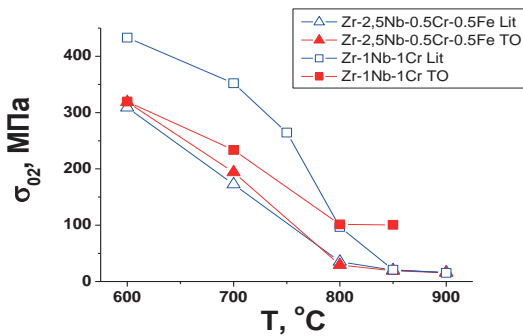


Рис. 8. Температурная зависимость предела текучести сплавов циркония в литом и отожженном состояниях

Легирование хромом приводит к значительному упрочнению сплавов циркония (рис. 8).

Выводы

Исследование структуры сплавов Zr-(1–2,5) Nb-(0–1) Cr-(0–1) Fe, полученных аргодуговой плавкой в литом состоянии показало, что введение железа огрубляет пластинчатую структуру сплавов. Структура сплавов без желе-

за в литом состоянии состоит из однородных мелких пластин длиной 10–15 мкм и примерно 1,5 мкм в сечении.

Гомогенизирующий отжиг при 1300 °С 4 ч увеличивает размеры пластин α -фазы циркония Zr–(1–2,5) Nb–(0–1) Cr–(0–1) Fe. Степень огрубления зависит от состава сплавов.

В сплавах с мелкой и крупной исходной структурой при повышении температуры деформации последовательность изменения характера структуры различна. В сплавах с крупной исходной структурой динамическая рекристаллизация в α -фазе происходит при более высоких температурах.

Легирование хромом приводит к значительному упрочнению сплава циркония.

Показано, что $\alpha \rightarrow \beta$ превращение приводит к изменению вида температурной зависимости напряжения течения.

Независимо от исходной структуры и легирования хромом и железом (0,5–1)% можно найти режим деформирования, который измельчает зерна в сплавах циркония.

Исследовано влияние легирования сплавов Zr–1Cr и Zr–2,5Cr хромом и железом на условия деформации, которые обеспечивают протекание динамической рекристаллизации, и упрочнение сплавов. Показано, что легирование циркония ниобием и хромом облегчает получение мелкозернистой пластинчатой структуры при получении сплавов литьем, а введение железа — затрудняет. Добавление хрома затрудняет протекание динамической рекристаллизации и приводит к упрочнению сплавов циркония.

Ключевые слова: цирконий, легирование, динамическая рекристаллизация, механические свойства

The influence of Zr–1Cr and Zr–2, 5Cr alloying by chromium and iron on the deformation conditions, which ensure the dynamic recrystallization, and hardening of the alloys. It is shown that alloying of zirconium by niobium and chromium facilitates the formation of fine lamellar structure in casting alloys, and alloying by iron makes it more difficult. Chromium adding impedes the flow of dynamic recrystallization and leads to hardening of a zirconium alloy.

Keywords: zirconium, alloying, dynamic recrystallization, the mechanical properties.

1. Займовский А. С. Циркониевые сплавы в ядерной энергетике / А. С. Займовский, А. В. Никулина, Н. Г. Решетников. – М.: Энергоатомиздат, 1994. – 254 с.
2. Holt R. A. Recovery of cold-work in extruded Zr-2,5 wt % / R. A. Holt // J. Nucl. Mater. – 1976. – Vol. 59, No. 3. – P. 234–242.
3. Coleman C. E. In-reactor creep of zirconium2,5% niobium at 570 K / C. E. Coleman, R. Coultly, V. Fidleris // J. Nucl. Mater. – 1976. – Vol. 60, No. 2. – P. 185–194.
4. Bell L. G. An improvement in creep resistance of Zr–2.5% Nb tubes // J. Nucl. Mater. – 1975. – Vol. 57, No. 3. – P. 258–270.
5. Fidleris V. The creep strength of quenched and aged Zr–2.5 wt% Nb alloy // J. Nucl. Mater. – 1974. – Vol. 54, No. 2. – P. 199–211.

6. *Srivastava D.* Evolution of macrostructure during fabrication of Zr–2,5 wt% Nb alloy pressure tubes / D. Srivastava, G. K. Dey, S. Banerjee // BARC. [Rept]. – 1994. – N E007. – P. 101–102.
7. *Levi M. R.* DHC behavior of irradiated Zr–2.5Nb pressure tubes up to 365 °C / M. R. Levi, M. P. Puls // Proc. 18th Int. Conf. on Struct. Mech. in Reactor Technology (SMiRT), Beijing, 2005. – P. 3.
8. *Маркелов В. А.* Замедленное гидридное растрескивание сплавов циркония: условия проявления и основные закономерности // Деформация и разрушение материалов. – 2010. – С. 31–37.
9. *Пуярве Ж. П.* Ползучесть кристаллов. Механизмы деформации металлов, керамики и минералов при высоких температурах. – М.: Мир, 1988. – 287 с.
10. *Мильман Ю. В.* Развитие представлений о рекристаллизации дисперсноупрочненных металлов на основе теории диффузионного движения включений М. А. Кривоглаза // Металлофизика и новейшие технологии. – 2005. – № 1. – С. 59–74.
11. *Bellier S. P.* The structure of deformed aluminium and its recrystallization – investigations with transmission Kossel diffraction / S. P. Bellier, R. D. Doherty // Acta Metallurgica. – 1977. – Vol. 25, No. 5. – P. 521–538.
12. *Gottstein G.* Dynamic recrystallization and dynamic recovery in <111> single crystals of nickel and copper / G. Gottstein, U. F. Kocks // I bid. – 1983. – Vol. 31, No. 2. – P. 175–188.
13. *Montheillet F.* Dynamic recrystallization of low stacking fault energy metals / F. Montheillet, J. Thomas // Proceedings of the NATO advanced research working on Metallic materials with high structural efficiency (Kyiv, Ukraine: 7–13 September) 2003. – Vol. 146. – P. 357–368.
14. *Urai J.* Water assisted dunamic recrystallization and weakening in polycrystalline bischofite // Tectonophysics. – 1983. – Vol. 96. – P. 125–157.
15. *Беляев С. П.* Динамическая рекристаллизация алюминия / С. П. Беляев, В. А. Лихачев, М. М. Мышляев и др. // ФММ. – 1981. – Т. 52, № 3. – С. 617–626.
16. *Фридель Ж.* Дислокации / Ж. Фридель. – М.: Мир. – 1967. – 627 с.
17. *Трефилов В. И.* Физические основы прочности тугоплавких металлов / В. И. Трефилов, Ю. В. Мильман, С. А. Фирстов. – К.: Наук. Думка. – 1975. – 316 с.
18. *Борисенко В. А.* Твердость и прочность тугоплавких материалов при высоких температурах / В. А. Борисенко. – К.: Наук. думка. – 1984. – 212 с.