

Влияние легирования и термической обработки на упрочнение сплавов на основе Zr—Nb

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

Исследовали влияние легирования циркония ниобием, хромом, железом и оловом на структуру, фазовый состав и прочность сплавов. Установлено, что комплексное легирование циркония ниобием, хромом и железом является наиболее эффективным для упрочнения. Показано, что в литом сплаве Zr—Nb—0,5Cr—0,5Fe, полученном аргоно-дуговой плавкой, наблюдается выделение частиц интерметаллида и частиц твердого раствора на основе ниобия. При увеличении количества вводимого ниобия до 2,5% (мас.) в литом сплаве обнаруживаются только частицы интерметаллида. Закалка из β -области сплава Zr—2,5Nb—0,5Cr—0,5Fe приводит к измельчению зерен α -Zr и частиц интерметаллида. Изучена возможность управления упрочнением α -фазы в результате образования твердого раствора, выделения частиц разного типа и изменения размера зерен с помощью термической обработки и легирования.

Ключевые слова: легирование, упрочнение, структура, закалка, превращение, интерметаллид.

Введение

Задача повышения конкурентоспособности атомной энергетики требует увеличения длительности кампании твэлов, повышения степени выгорания топлива, перехода к режимам работы реакторов с маневрированием мощности. Для ее решения необходимо увеличивать стойкость к повреждению оболочек твэлов при воздействии высоких нагрузок, температуры и коррозионной среды. Основными конструкционными материалами активной зоны атомных реакторов на тепловых нейтронах являются сплавы циркония.

Результаты исследований и разработки циркониевых сплавов показывают, что стойкость к основным механизмам разрушения и потери формы изделий в процессе эксплуатации в большой степени зависят от их механических свойств и структуры [1—8]. Основными сплавами циркония, которые используются в странах СНГ, являются Э110, Э125 и Э635. Сплавы разработаны в странах СНГ и широко исследуются на западе [9—14].

В работах Никулиной А. В. и Маркелова В. А. показано, что значительное повышение механических характеристик и коррозионной стойкости при переходе от сплавов типа Э110 и Э125 к сплаву Э635 достигается за счет изменения фазового состава. Упрочнение α_{Zr} -фазы вместо частиц β_{Nb} -фазы размером до 0,1 мкм происходит интерметаллидными частицами $Zr(Nb, Fe)_2$ и $Fe(Zr, Nb)_2$ размером 0,1—0,3 мкм — твердыми растворами фаз Лавеса [4—6].

Хром является перспективным легирующим элементом для создания конструкционных сплавов циркония для ядерной энергетики благодаря малому сечению захвата тепловых нейтронов, быстрому спаду наведенной

© Н. П. Бродниковский, Н. А. Крапивка, Ю. Е. Зубец, Г. Ф. Саржан,
Д. Н. Бродниковский, А. В. Самелюк, 2012

активности [15], высокой жаростойкости [16], существованию в системе Zr—Cr прочного интерметаллида $ZrCr_2$ с высокой температурой плавления [17] и относительно высокой температурой эвтектоидного превращения $\beta \rightarrow \alpha + ZrCr_2$. С учетом низкой растворимости хрома в цирконии существует возможность получить высокую объемную долю стабильного до высоких температур интерметаллида $ZrCr_2$. Легирование хромом открывает возможности использования различных типов упрочнения циркония [18, 19].

Цель настоящей работы — изучение изменения структуры, фазового состава и упрочнения сплавов циркония на основе системы Zr—Nb в результате легирования их железом и хромом, а также термической обработки.

Методика и материалы

В качестве сырья использовали йодидный цирконий, электролитический хром ЭРХ, высокочистые ниобий марки НБ-1 и алюминий А100, армо-железо. Слитки выплавляли в аргонно-дуговой печи МИФИ-9-3 на медной водоохлаждаемой подине в атмосфере чистого аргона при давлении 0,12 МПа. Перед выплавкой сплава на протяжении 15—20 мин плавился Ti—Zr геттер для очистки атмосферы печи от десорбционных газов. Слиток переплавляли 8—10 раз для усреднения химического состава. Для удаления усадочной раковины поверхность слитка оплавливали дугой малой мощности. Масса слитка составляла 100 г. Составы сплавов представлены в табл. 1.

Твердость определяли на приборе ПМТ-3. Для структурных исследований использовали просвечивающие электронные микроскопы JEM-100СХ и JEM-2100F. Микрорентгеноспектральный анализ и съемку в характеристическом рентгеновском излучении электрополированных фольг проводили на электронном просвечивающем микроскопе JEM-2100F.

Результаты исследований и их обсуждение

Определение микротвердости сплавов в литом состоянии показало, что комплексное легирование циркония ниобием, хромом и железом приводит к значительному упрочнению. Легирование одним ниобием или замена хрома на олово оказываются менее эффективными для повышения прочности циркония (рис. 1).

В литых сплавах циркония, комплексно легированных ниобием, хромом и железом, размер зерна уменьшается с увеличением содержания

Т а б л и ц а 1. Составы полученных сплавов

Марка сплава	Состав сплавов, % (мас.)				
	Zr	Nb	Cr	Fe	Sn
Э110—0,5Cr—0,5Fe	98	1	0,5	0,5	0
Э110—1Cr—1Fe	97	1	1	1	0
Э635	97,45	1	0	0,35	1,2
Э125	97,5	2,5	0	0	0
Э125—0,5Cr—0,5Fe	96,5	2,5	0,5	0,5	0

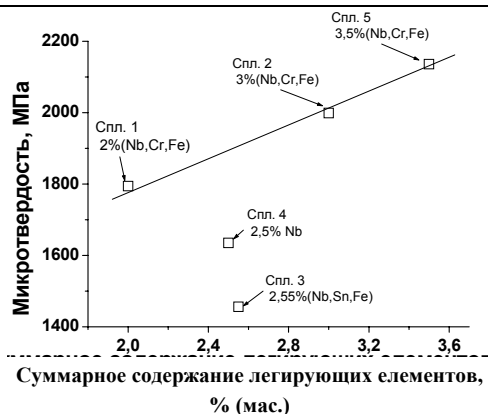


Рис. 1. Зависимость микротвердости от состава литых сплавов циркония на основе системы Zr—Nb.

легирующих элементов. Размер зерна в сплаве Zr—1% (мас.) Nb—0,5% (мас.) Cr—0,5% (мас.) Fe уменьшается с 3,5 до 1,5 мкм по сравнению со сплавом Zr—2,5% (мас.) Nb—0,5% (мас.) Cr—0,5% (мас.) Fe (рис. 2, а, б). Мелкие равноосные зерна и

отсутствие пластинчатой структуры свидетельствуют о малом размере β -зерен, возникающих при остывании после литья. При аргонно-дуговой плавке остывание слитка идет на медной водоохлаждаемой подине со скоростью ~ 200 град/с. С увеличением содержания легирующих элементов возрастает количество частиц второй фазы, которая располагается не в теле (рис. 2, а, позиция 1), а по границам зерен (рис. 2, б, позиция 2). Наблюдаемое уменьшение величины зерен указывает на то, что выделения появляются при температуре существования β -фазы и уменьшают размер β -зерен, что, соответственно, определяет величину α -зерен после $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения. При температуре существования β -фазы выделяются, очевидно, фазы Лавеса. Только они в исследуемых сплавах могут образовываться при таких температурах.

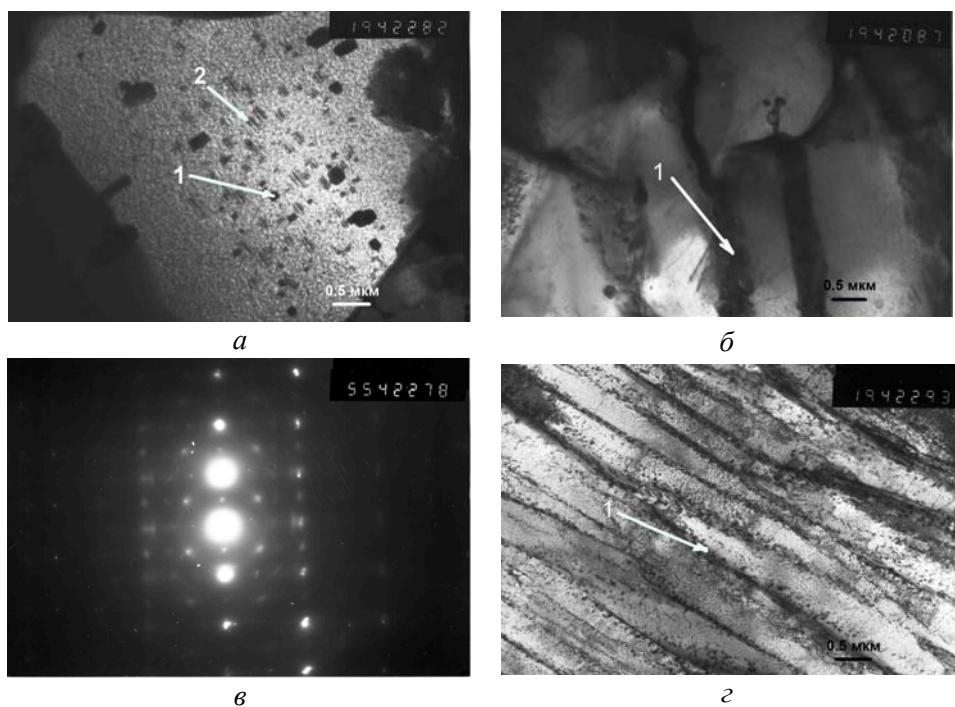


Рис. 2. Микроструктура (а, б, г) и дифрактограмма (в) сплавов циркония (ТЭМ): а, в — литой Zr—1% (мас.) Nb—0,5% (мас.) Cr—0,5% (мас.) Fe; б — литой Zr—2,5% (мас.) Nb—0,5% (мас.) Cr—0,5% (мас.) Fe; г — закаленный Zr—1% (мас.) Nb—0,5% (мас.) Cr—0,5% (мас.) Fe; 1 — частицы фазы Лавеса; 2 — игольчатые выделения β -Nb.

Для идентификации химического состава выделений использовали микрорентгеноспектральный анализ. Для его проведения были приготовлены фольги методом электролитической полировки. После такой полировки на поверхности фольг выявились зоны со значительным съемом материала, в которых образовывались углубления в местах с повышенным содержанием легирующих составляющих (рис. 3). Известно, что чистый цирконий обладает очень высокой коррозионной стойкостью [1]. На рис. 3, *а* показаны плоские участки, а на рис. 3, *б* — растравленные зоны, в которых определяли химический состав методом рентгеноспектрального микроанализа. Результаты анализа показали, что в слаборастравленных, более плоских участках, легирующих составляющих значительно меньше, чем в растравленных зонах (табл. 2).

В растравленных зонах обнаруживается повышенное содержание ниобия, а в спектре 3 имеются также хром и железо. Наличие зон с повышенным содержанием одновременно хрома, железа и ниобия свидетельствует об образовании фаз Лавеса сложного состава [4—6]. Наличие в литом сплаве сегрегаций ниобия подтверждает съемка в его характеристических лучах (рис. 3, *в*).

Кроме равноосных частиц темной фазы (рис. 2, *а*, позиция 1), в сплаве Zr—1% (мас.) Nb—0,5% (мас.) Cr—0,5% (мас.) Fe наблюдаются игольчатые ориентированные выделения (рис. 2, *а*, позиция 2). Их наличие вызывает напряжение в матрице, которое приводит к появлению тяжей на дифракционных отражениях электронов от матрицы (рис. 2, *в*). Таких выделений нет в образцах после закалки со скоростью охлаждения ~1000 град/с (рис. 2, *з*).

Нагрев и выдержка при 950 °С перед закалкой способствуют росту β -зерен до более чем 4 мкм. В результате при закалке появилась пластинчатая структура α -фазы (рис. 2, *з*). Длина пластин определяется размером

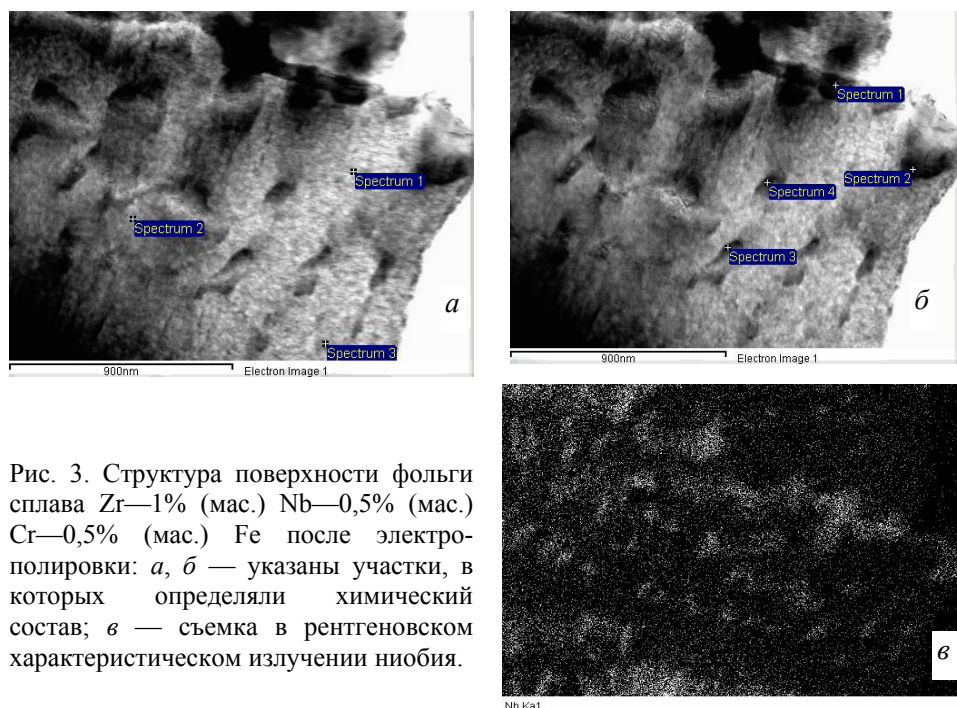


Рис. 3. Структура поверхности фольги сплава Zr—1% (мас.) Nb—0,5% (мас.) Cr—0,5% (мас.) Fe после электрополировки: *а*, *б* — указаны участки, в которых определяли химический состав; *в* — съемка в рентгеновском излучении ниобия.

Т а б л и ц а 2. Результаты микрорентгеноспектрального анализа фольги сплава Zr—1% (мас.) Nb—0,5% (мас.) Cr—0,5% (мас.) Fe

Рисунок с маркировкой спектров	Номер спектра	Химический состав в точке, % (ат.)			
		Cr	Fe	Zr	Nb
Рис. 3, а, гладкие участки	1	1,05	1,16	95,73	2,05
	2	0,19	0,39	98,39	1,03
	3	0,33	0,57	97,98	1,13
Рис. 3, б, растравленные зоны	1	0,40	0,93	79,98	18,69
	2	0,30	0,47	93,13	6,10
	3	3,37	2,75	83,79	10,09
	4	1,53	1,22	89,12	8,12

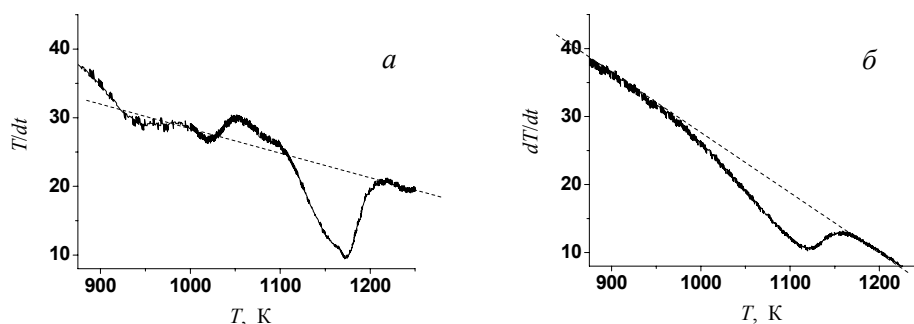


Рис. 4. Зависимость скорости нагрева от температуры при постоянной подводимой мощности нагрева сплава Zr—1% (мас.) Nb—0,5% (мас.) Cr—0,5% (мас.) Fe в литом (а) и закаленном (б) состояниях.

β -зерен, а толщина — скоростью охлаждения и составляет $\sim 0,3$ мкм. Закалка приводит также к измельчению темных равноосных частиц интерметаллидов (фаз Лавеса) до 20—30 нм и выделению их преимущественно по границам зерен α -фазы. Это значит, что нагрев под закалку вызвал растворение имевшихся литых частиц интерметаллида размером 80—150 нм и выделение их по границам α -зерен после $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения (рис. 2, а, позиция 1).

Различие состояний сплава после литья и после закалки обнаруживается при проведении ДТА. При нагреве литого сплава наблюдается два температурных интервала превращения (рис. 4, а). В этом же образце после закалки имеет место один растянутый температурный интервал превращения (рис. 4, б). Различие вызвано влиянием скорости охлаждения из β -области на состояние ниобия в сплаве.

Наличие двух температурных интервалов превращения в литом сплаве (рис. 4, а) свидетельствует о том, что произошло образование обогащенных ниобием зон, а это является подготовительной стадией для образования равновесной фазы — твердого раствора на основе ниобия. Обогащенным ниобием зонам соответствуют игольчатые выделения, обнаруженные в литом сплаве (рис. 2, а, позиция 2). После закалки сохраняется твердый раствор с градиентом концентрации ниобия, который приводит к расширению температурного интервала $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения от чистого циркония до эвтектоида.

Закалка вызывает рост микротвердости с 1794 до 2410 МПа. Это может быть обусловлено как увеличением концентрации Nb в твердом растворе, так и измельчением выделений интерметаллидов.

Выводы

Комплексное легирование циркония ниобием, хромом и железом более эффективно для повышения прочности, чем легирование одним ниобием или замена хрома оловом.

Упрочнение при комплексном легировании ниобием, хромом и железом достигается за счет следующих факторов: дисперсного упрочнения фазами Лавеса, частицами твердого раствора на основе ниобия, твердорастворного упрочнения и измельчения зерна.

В условиях охлаждения после аргонно-дуговой плавки частицы фаз Лавеса выделяются при температурах существования β -фазы и влияют на величину β -зерен. Выдержка при 950 °С с последующей закалкой приводит к перекристаллизации частиц фаз Лавеса. Происходит их измельчение и преимущественное выделение по границам зерен.

Скорость охлаждения от температур существования β -фазы влияет на состояние ниобия в сплаве. Для сохранения пересыщенного твердого раствора на основе циркония скорости охлаждения 200 град/с не достаточно. Выделение твердого раствора на основе ниобия подавляется при скорости охлаждения ~1000 °С.

1. *Займовский А. С., Никулина А. В., Решетников Н. Г.* Циркониевые сплавы в ядерной энергетике. — М.: Энергоатомиздат, 1994. — 254 с.
2. *Маркелов В. А.* Замедленное гидридное растрескивание сплавов циркония: условия проявления и основные закономерности // Деформация и разрушение материалов. — 2010. — Вып. 1. — С. 31—37.
3. *Евстохин А. И., Мацегорин И. В., Никушов О. А. и др.* Влияние структурного состояния на прочностные свойства сплавов циркония с 1 и 2,5% Nb // Цирконий и его сплавы. — М.: Энергоиздат, 1982. — С. 6—12.
4. *Никулина А. В.* Конструкционные материалы для элементов активных зон атомных реакторов // Металловедение и терм. Обработка металлов. — 2004. — № 11. — С. 8—12.
5. *Никулина А. В.* Циркониевые сплавы для элементов активных зон реакторов с водой под давлением // Там же. — 2003. — № 8. — С. 7—12.
6. *Маркелов В. А.* О взаимосвязи состава, структурно-фазового состояния и свойств циркониевого сплава Э635 // Материаловедение. — 2010. — № 2. — С. 41—49.
7. *Никулин А. В.* Циркониевые сплавы в атомной энергетике // Металловедение и терм. обработка металлов. — 2004. — № 11. — С. 8—12.
8. *Никулин С. А., Ханжин В. Г., Рожнов А. Б., Белов В. А.* Поведение циркониевых оболочек труб твэлов атомных реакторов в экстремальных эксплуатационных условиях // Там же. — 2009. — 647, № 5. — С. 32—39.
9. *Holt R. A.* Recovery of cold-work in extruded Zr—2,5% (wt) Nb // J. Nucl. Mater. — 1976. — 59, No. 3. — P. 234—242.
10. *Coleman C. E., Coultly R., Fidleris V.* In-reactor creep of zirconium 2,5% niobium at 570 K // Ibid. — 1976. — 60, No. 2. — P. 185—194.
11. *Bell L. G.* An impruvment in creep resistance of Zr—2,5% Nb tubes // Ibid. — 1975. — 57, No. 3. — P. 258—270.
12. *Fidleris V.* The creep trength of quenched and aged Zr—2,5% (wt) Nb alloy // Ibid. — 1974. — 54, No. 2. — P. 199—211.
13. *Srivastava D., Dey G. K., Banerjee S.* Evolution of macrostructure during fabrication of Zr—2,5% (wt) Nb alloy pressure tubes // BARC. [Rept]. — 1994. — No. E007. — P. 101—102.
14. *Levi M. R., Puls M. P.* DHC behavior of irradiated Zr—2,5Nb pressure tubes up to 365 °C: Proc. 18th Int. conf. on Struct. Mech. in Reactor Technology (SMiRT), Beijing, 2005. — G10. — P. 3.

15. Zucchetti M., Merola M. Low-activation properties of novel Cr-based materials for fusion reactors // J. Nucl. Mater. — 1996. — 233—237. — P. 1486.
16. Салли А., Брэндз Э. Хром. — М.: Металлургия, 1971. — 360 с.
17. Диаграммы состояния двойных металлических систем: (Справ.). В 3-х т. / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1997. — Т. 2. — 1024 с.
18. Фирстов С. А., Бродниковский Н. П., Зубец Ю. Е. и др. Влияние состава и структуры на прочность сплавов системы Zr—Cr // Вопросы атомной науки и техники. — Харьков, 2009. — № 4, ч. 2. — С. 185—191.
19. Бродниковский Д. Н., Ожунь И. Ю., Бродниковский Н. П. и др. Влияние дисперсного упрочнения на механические свойства сплава Zr—3,2% (ат.) Cr при 20—700 °C // Электронная микроскопия и прочность материалов. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2010. — Вып. 18. — С. 117—123.

Вплив легування та термічної обробки на зміцнення сплавів на основі Zr—Nb

М. П. Бродніковський, М. А. Крапивка, Ю. Ю. Зубець,
Г. Ф. Саржан, Д. М. Бродніковський, А. В. Самелюк

Досліджували вплив легування цирконію ніобієм, хромом, залізом і оловом на структуру, фазовий склад і міцність сплавів. Встановлено, що комплексне легування цирконію ніобієм, хромом і залізом є найбільш ефективним для зміцнення. Показано, що в литому сплаві Zr—1Nb—0,5Cr—0,5Fe, отриманому аргоно-дуговою плавкою, спостерігається виділення частинок інтерметаліду і частинок твердого розчину на основі ніобію. При збільшенні кількості введеного ніобію до 2,5% (мас.) в литому сплаві виявляються тільки частинки інтерметаліду. Загартування з β -області сплаву Zr—2,5Nb—0,5Cr—0,5Fe приводить до подрібнення зерен α -Zr і частинок інтерметаліду. Вивчено можливість управління зміцненням α -фази в результаті утворення твердого розчину, виділення частинок різного типу і зміни розміру зерен за допомогою термічної обробки і легування.

Ключові слова: легування, зміцнення, структура, гартування, перетворення, інтерметалід.

The influence of alloying and heat treatment on the hardening of alloys based on Zr—Nb

M. P. Brodnikovskiy, M. A. Krapivka, Y. E. Zubets, G. F. Sarzhan,
D. M. Brodnikovskiy, A. V. Samelyuk

It is studied the effect of alloying zirconium by niobium, chromium, iron, and tin on the structure, phase composition and strength. It is established that the complex alloying zirconium by niobium, chromium and iron is most effective for hardening. It is shown that in the cast alloy Zr—1Nb—0,5Cr—0,5Fe, received with TIG melting, there is a separation intermetallic particles and particle of solid solution based on niobium. When the number of input niobium increases to 2,5% (wt.), only intermetallic particles were found in as-cast alloy. Hardening from temperatures of the β -field leads to a refinement of α -Zr grains and intermetallic particles of the Zr—2,5Nb—0,5Cr—0,5Fe alloy. The possibility of α -phase strengthening as a result of the solid solution formation, separation of different types particles and change of grain size by heat treatment and alloying were studied.

Keywords: alloying, hardening, structure, quenching, transformation, intermetallic.