

МИКРОСТРУКТУРА И ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВА Zr-1%Nb, СИНТЕЗИРОВАННОГО ИЗ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ

*О.М. Ивасишин¹, В.Н. Воеводин^{2,3}, П.Е. Марковский¹, Н.Н. Пилипенко²,
Д.Г. Саввакин¹, С.Д. Лавриненко^{2,3}, О.П. Карасевская¹*

¹*Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина;*

²*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина;*

³*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина
E-mail: pmark@imp.kiev.ua*

Приведены результаты исследования сплава Zr-1%Nb, полученного с применением порошковой технологии, включающей операции прессования и спекания гидрида циркония и ниобия. Показано, что полученный сплав обладает достаточным комплексом механических характеристик, который сравним с комплексом свойств соответствующего сплава, изготовленного по более сложной традиционной технологии.

ВВЕДЕНИЕ

Чрезвычайно важной задачей для Украины является создание полного цикла производства изделий из циркониевых сплавов для потребностей ядерной энергетики на основе отечественного сырья. В ядерной энергетике для производства различных конструкций и, прежде всего, оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) наиболее широко используется сплав Zr-1(мас.%)Nb [1]. Изделия из данного сплава традиционно получают технологиями вакуумной плавки с последующими многостадийными горячей и холодной пластическими деформациями слитков, с промежуточной и финальной механической и термической обработками [2]. Неизбежные различия температуры разных слоев заготовки в процессе горячей прокатки, а также неоднородность пластического течения, в том числе и при холодной деформации, способствуют развитию послышной текстурной и структурной неоднородностей, снижающих стабильность свойств конечного изделия. Учитывая значительные потери металла при получении изделий по такой технологии и неоднородность их структурных и текстурных характеристик, а также высокую стоимость как самого циркония, так и всей технологической цепочки, большой интерес представляет разработка новых более экономичных методов получения данного сплава и изделий из него, основанных на порошковых технологиях. Например, синтез данного сплава путем прессования и твердофазного спекания гетерогенных смесей, состоящих из порошка циркониевой основы и легирующего порошка ниобия, позволит существенно упростить и удешевить технологию, избежав многократного переплава и многостадийной деформации слитков. Кроме формирования структурно-однородного и менее текстурированного (за счет меньшей степени общего деформирования) сплава в процессе спекания порошковых смесей можно получить заготовки, форма которых будет достаточно близка к форме конечных изделий, таким образом многократно снизив потери металла при последующей механической обработке.

С другой стороны, при твердофазном спекании гетерогенных смесей остаточные поры, сохраняющиеся в спеченном материале, могут негативно влиять на комплекс его механических характеристик, что часто требует дополнительной горячей деформации синтезированного сплава для снижения пористости и повышения комплекса свойств. Ранее было показано, что эффективным методом снижения пористости конструкционных титановых и циркониевых сплавов непосредственно в процессе спекания является замена исходных порошков титана и циркония на порошки их гидридов [3-5]. При этом водород выступает в роли временного легирующего элемента к указанным металлам и, полностью покидая материал в процессе вакуумного спекания, активизирует сам процесс спекания порошковых частиц. Использование такого гидридного подхода позволяет получать необходимые механические характеристики спеченных титановых сплавов без дополнительной горячей деформации. Однако потенциал гидридного подхода для получения промышленных сплавов на основе циркония, в частности сплава Zr-1%Nb, на данный момент еще не изучен.

Целью данной работы было получить сплав Zr-1%Nb путем двух простых технологических операций – прессованием и спеканием порошковой смеси гидрида циркония и ниобия, и оценить потенциал подобного метода получения сплава для достижения требуемых механических характеристик как непосредственно при спекании, так и с использованием дополнительной горячей деформации полученного материала.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для получения сплава использовали порошки гидрида циркония (с размером частиц менее 100 мкм) и ниобия (размер менее 63 мкм). Гидрид циркония был получен наводороживанием прутков йодидного циркония в лабораторных условиях Института металлофизики НАН Украины до концентрации водорода 1,9 мас.% с последующим размолом в порошок требуемой дисперсности. Порошки

смешивали в необходимой для получения сплава Zr-1%Nb пропорции и прессовали при комнатной температуре и давлении 640 МПа в пресс-формах в образцы размерами 10x10x100 мм. Спрессованные образцы нагревали в вакуумной печи при начальном разрежении в камере 10^{-3} Па до температуры 1300 °С, выдерживая 4 ч, с последующим печным охлаждением до комнатной температуры. В течение данного температурного цикла одновременно протекали процессы десорбции водорода из гидрида циркония с формированием циркониевой матрицы, спекание частиц и химическая гомогенизация системы, в результате которых получен массивный однородный сплав (рис. 1).

Дополнительную горячую деформацию части полученного материала проводили путем прокатки образцов в круглых валках при 800...850 °С с формированием прутков диаметром 8 мм (рис. 2), после чего часть деформированных образцов подвергали отжигу в атмосферной камерной печи сопротивления при 750 °С в течение 1 ч для снятия остаточных напряжений и получения равновесного состояния.

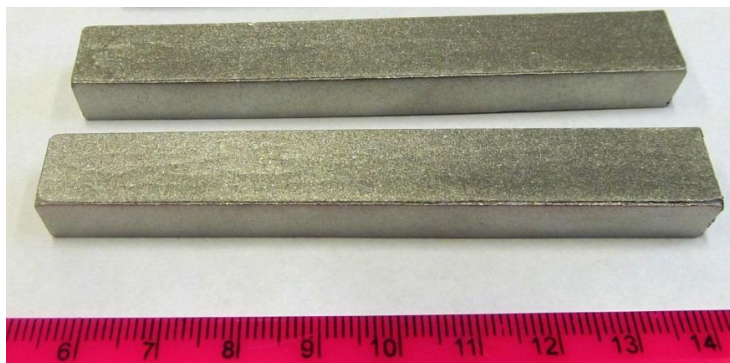


Рис. 1. Образцы спеченного сплава Zr-1%Nb



Рис. 2. Прутки сплава Zr-1%Nb, полученные прокаткой, и выточенный из прутка образец для механических испытаний

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура синтезированного сплава в состоянии после спекания приведена на рис. 3,а. Используемый температурно-временной режим обеспечивал достижение полной микроструктурной однородности материала со средним размером зерен около 150 мкм. Согласно фазовой диаграмме Zr-Nb и данным по фазовому составу литого сплава Zr-1%Nb [1] при данной концентрации ниобия в материале, кроме основной фазы α -ГПУ твердого раствора ниобия в цирконии, возможно выделение

Из прямоугольных спеченных образцов, прокатанных, а также прокатанных и отожженных прутков вытачивали цилиндрические образцы для проведения механических испытаний на растяжение (см. рис. 2).

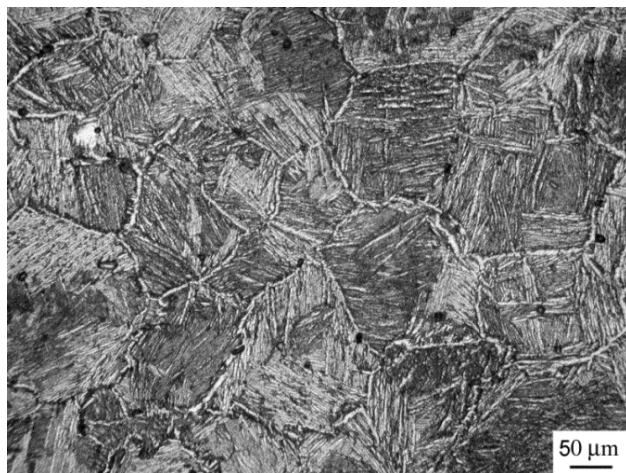
Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания, микроструктуру исследовали методом оптической, а изломы после испытаний на растяжение – сканирующей электронной микроскопиями; фазовый состав и кристаллографическую текстуру – рентгеновским методом с использованием дифрактометров фирмы «Stadi» и «Rigaku» (дифрактометр «UltimaIV»). Содержание кислорода в конечном материале определяли с помощью газоанализатора ELTRA OH900.

Механические испытания на растяжение проводили при комнатной температуре на установке Instron 3377 согласно стандарту ASTM-E8-79a на образцах с размерами рабочей части – диаметром 4 мм и длиной 25 мм.

небольшого количества β -фазы с высоким содержанием ниобия. В нашем случае судить о присутствии прослоек второй фазы по визуальному наблюдению микроструктуры сложно (см. рис. 3,а), при этом рентгеноструктурный анализ выявил исключительно α -фазу (рис. 4). Следует отметить, что водород практически полностью покидает цирконий в процессе высокотемпературной выдержки; гидридная фаза не обнаружена ни на рентгенограммах, ни в микроструктуре синтезированного сплава. При этом характерной особенностью сплава является наличие в

нем отдельных остаточных пор размерами не более 10...15 мкм (см. рис. 3,а). Плотность материала составляет 6,41 г/см³ при общем объеме пор около 2% (по микроструктурным исследованиям). Такой достаточно низкий процент остаточных пор и их

малые размеры, как и для случая синтеза титановых сплавов [3, 4], объясняются положительным воздействием водорода на активацию диффузионных процессов при спекании [5].



а



б



в

Рис. 3. Микроструктура сплава Zr-1%Nb в состоянии после: спекания (а); последующей прокатки (б) и заключительного старения (в)

Последующая термомеханическая обработка была применена для проверки потенциала повышения комплекса механических свойств за счет снижения пористости и трансформации исходной крупнозернистой и грубопластинчатой микроструктуры (см. рис. 3,а). Горячая пластическая деформация привела к заметному изменению микроструктуры (см. рис. 3,б) по сравнению с первоначальным синтезированным состоянием, что выразилось не только в повышении плотности сплава с 6,41 до 6,51 г/см³ (при заметном снижении пористости), но и в формировании несколько вытянутых в направлении деформации зерен (см. рис. 3,б). Следует заметить, что плотность деформированного материала, несмотря на то, что в микроструктуре все еще наблюдались отдельные поры, была даже выше теоретического значения плотности для данного сплава, полученного по традиционным технологиям литья (6,45 г/см³). Этот факт можно объяснить присутствием специфического комплекса примесей в порошковом материале, в результате чего его плотность при отсутствии пор будет еще выше. Повышение дисперсности внутризеренных пластин можно связать с относительно высокой скоростью охла-

ждения от температур деформации. В плоскости, перпендикулярной оси течения материала на « $\theta-2\theta$ »-рентгенограмме (рис. 4), соотношение площадей под базисной (0002) линией и пирамидальной (10-11) изменилось от 0,196 для состояния после спекания (кривая 1) до 0,256 после последующей деформации (кривая 2), что свидетельствует об изменении кристаллографической текстуры. Дополнительная термическая обработка (отжиг) способствовала главным образом снятию возникших при деформации напряжений, в то время как зеренная структура, текстура и плотность сплава изменений не претерпели, а некоторое укрупнение внутризеренных пластин объясняется медленным охлаждением от температуры отжига (см. рис. 3,в).

Как и следовало ожидать, синтезированный сплав Zr-1%Nb в состоянии непосредственно после спекания характеризовался хаотической текстурой (рис. 5,а). Последующая горячая пластическая деформация привела к формированию сравнительно слабой текстуры базисно-призматического типа (см. рис. 5,б), что свидетельствует о преимущественном скольжении при горячей деформации по плоскостям ($\{10-11\}$, $\{11-21\}$) [6]. Отдельно следует

подчеркнуть, что применение предложенной технологии позволяет значительно сократить суммарную пластическую деформацию, а значит – существенно

уменьшить остроту конечной кристаллографической текстуры изделия и, как следствие, обеспечить большую изотропность его характеристик.

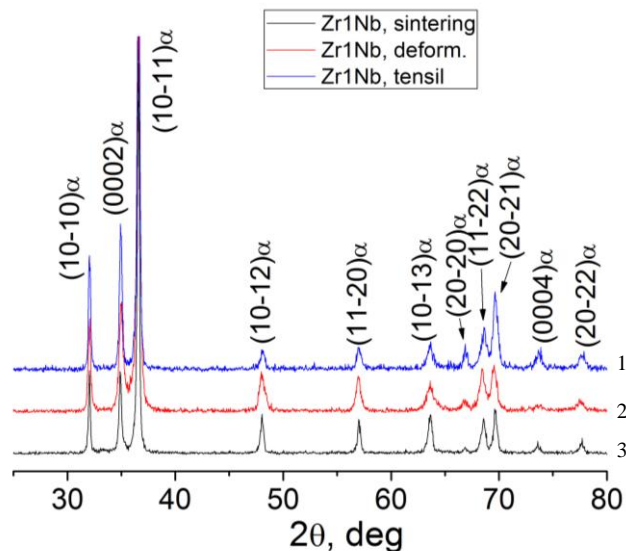


Рис. 4. Рентгенограммы сплава Zr-1%Nb в состояниях после: спекания (1), последующей деформации (2) и испытаний на разрыв (3)

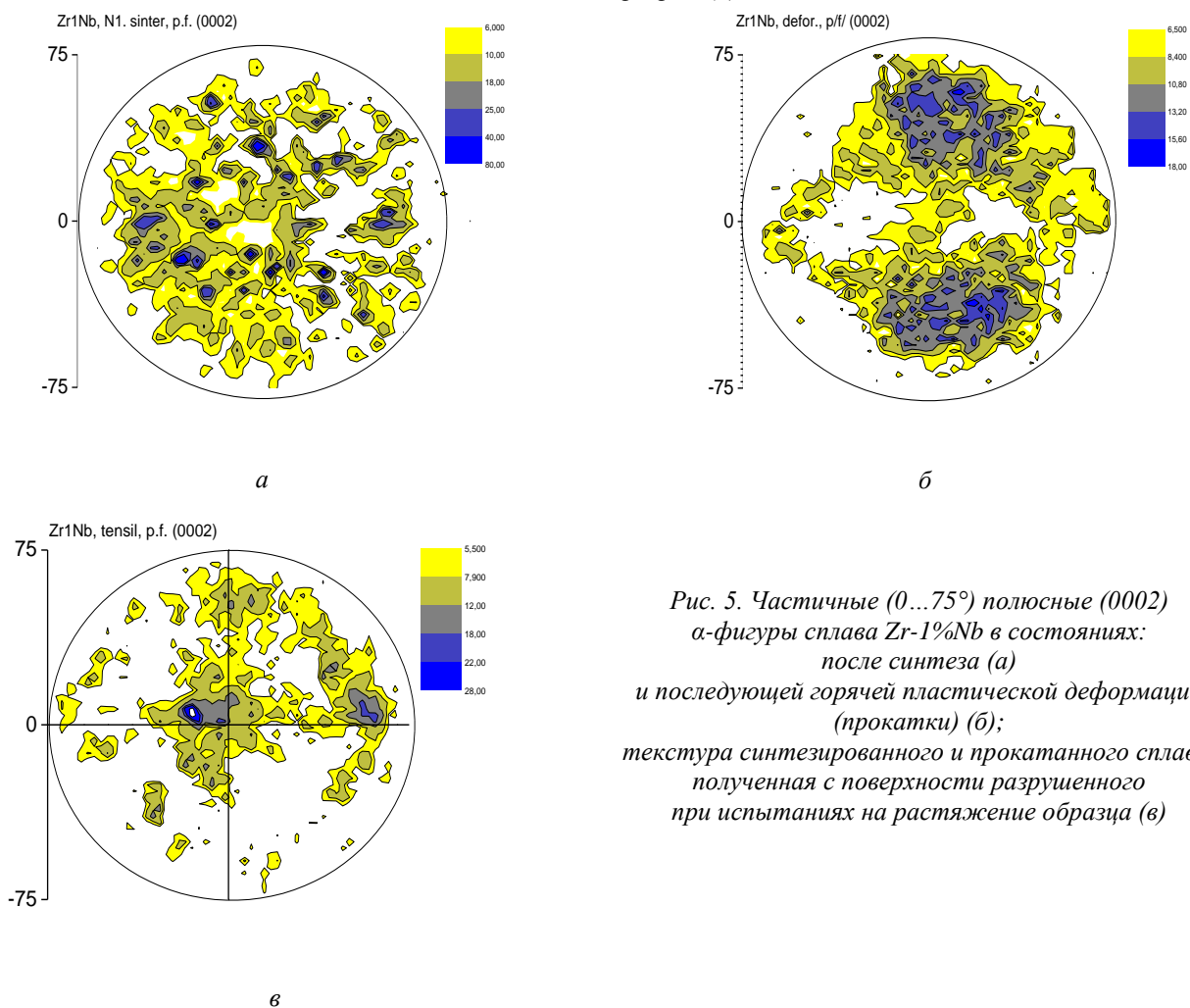


Рис. 5. Частичные (0...75°) полюсные (0002) α-фигуры сплава Zr-1%Nb в состояниях: после синтеза (а) и последующей горячей пластической деформации (прокатки) (б); текстура синтезированного и прокатанного сплава, полученная с поверхности разрушенного при испытаниях на растяжение образца (в)

На рис. 6 приведены зависимости величин уширения дифракционных линий (FWHM) сплава Zr-1%Nb в состояниях после спекания и деформации, анализ которых позволяет сделать заключение

о характере причин, вызывающих подобное уширение. Из рисунка видно, что зависимость FWHM от угла Θ для синтезированного состояния близка к зависимости $\cos\Theta^{-1}-f(\Theta)$, что согласно [7, 8] соот-

ветствует влиянию на нее размерного фактора областей когерентного рассеивания (ОКР). Также это свидетельствует об образовании в процессе охлаждения от температуры синтеза ОКР определенного размера [7, 8]. Расчет при помощи программ «Ultima IV» показал, что в результате спекания размер ОКР составил $\sim 400 \text{ \AA}$, тогда как после прокатки он со-

кратился до $\sim 200 \text{ \AA}$. Кроме того, горячая деформация (прокатка) привела к тому, что величины уширения дифракционных линий становятся пропорциональны не $\cos\Theta^{-1}$, а $\text{tg}\Theta$, что согласно [9] свидетельствует о формировании в материале микронапряжений, т. е. дефектов второго рода – дислокаций и т. п.

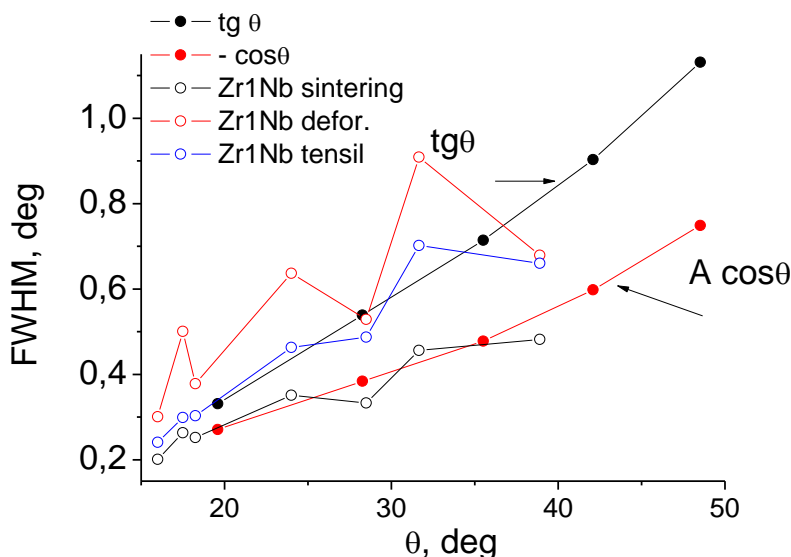


Рис. 6. Зависимость величины уширения дифракционных линий α -фазы (FWHM) от угла отражения Θ

Результаты механических испытаний сведены в таблице. Уже в синтезированном состоянии сплав Zr-1%Nb (см. таблицу, п. 1) характеризуется прочностью почти на 40% более высокой в сравнении с плотностью материала, полученного по стандартной технологии, но при этом такая характеристика пластичности, как относительное удлинение, остается на том же уровне (сравни с п. 4). Достаточно высокая прочность полученного сплава объясняется повышенным содержанием в нем кислорода, кото-

рое возрастает в 6 раз по сравнению с содержанием кислорода в исходном йодидном цирконии, т. е. повышается до 0,25...0,30%. Кроме того, очевидно, что даже присутствие в сплаве 2% пор не оказывает особого негативного влияния на механические характеристики материала. Заметное уменьшение относительного сужения можно как раз объяснить наличием небольшого количества остаточных пор, которые хорошо проявились на поверхности излома (рис. 7,а).

Плотность и механические свойства полученного сплава Zr-1%Nb после разных обработок в сравнении со свойствами сплава, полученного по традиционной технологии

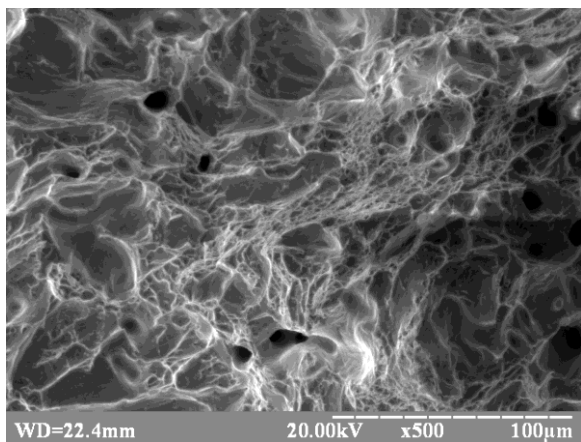
Вид обработки	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	$\delta_{\text{равн}}$, %	$\delta_{\text{общ}}$, %	Ψ , %	Плотность, г/см ³
1. Синтезированный	605	663	8,4	18,5	28,5	6,41
2. Синтезированный и деформированный	765	822	3,6	11,3	33,8	6,51
3. Синтезированный, деформированный и отожженный	576	698	10,6	22,3	40,2	6,51
4. Литой и деформированный [2]	365	477	6,8	19,6	47,4	6,45

Горячая деформация привела к существенному изменению механических свойств сплава, что проявилось в заметном повышении прочности и поперечного сужения, при снижении относительного удлинения (см. таблицу, п. 2), что говорит о значительной локализации пластической деформации при одноосном растяжении образцов. Очевидно, что данное повышение прочности является в первую очередь результатом повышения при прокатке дис-

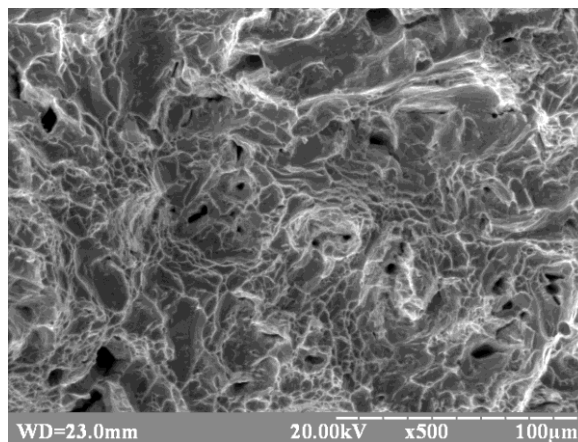
перности внутризеренной микроструктуры и ее дефектности (наклепа) и уже во вторую – снижения пористости в сечении, поперечном растягивающей силе. В то же время очевидно, что появление текстуры в деформированном состоянии скажется на анизотропии механических свойств, следствием чего и является локализация деформации. Также по причине локализации пластической деформации в месте разрушения заметно проявляется процесс

увеличения уже существующих пор и зарождения новых, что и ведет к визуальному росту пористости на поверхности разрушения по сравнению с синтезированным состоянием (см. рис. 7,б). Однако, как и в случае испытаний спеченного сплава, характер разрушения остается вязким, о чем свидетельствует

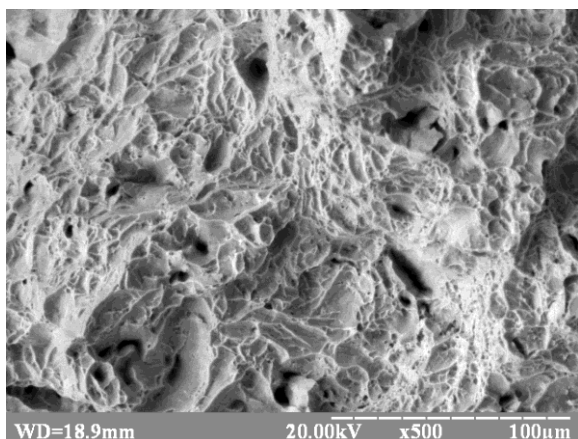
ямочный рельеф (см. рис. 7,а и б), причем в случае деформированного сплава размеры ямок стали несколько меньше, что можно связать с отмеченным ранее относительным измельчением пластинок α -фазы в микроструктуре (сравни рис. 3,а и б).



а



б



в

Рис. 7. Поверхность излома образцов сплава Zr-1%Nb после испытаний на растяжение в состояниях после: спекания (а), последующей прокатки (б) и заключительного отжига (в). СЭМ

Финальный отжиг сплава, не оказывающий принципиального влияния ни на микроструктуру, ни на кристаллографическую текстуру, приводит к релаксации накопленных в процессе прокатки напряжений, в результате чего характеристики прочности снижаются, а пластические (удлинение и поперечное сужение) возрастают (см. таблицу, п. 3). Из сравнения уровней прочности и пластичности в данном случае и соответствующих характеристик синтезированного состояния (п. 1) можно оценить вклад уменьшения пористости в повышение механических свойств. Характер поверхности излома образцов, подвергнутых спеканию, деформации и отжигу, остался прежним (см. рис. 7,в) – вязким, с мелким ямочным рельефом, вероятно, связанным с дисперсностью пластинок α -фазы (см. рис. 3,б).

Дополнительному изучению была подвергнута поверхность разрушения спеченного и деформированного образца после испытания на разрыв. На рис. 5,в и 4 (кривая 3) представлены соответственно

кристаллографическая текстура и « θ -2 θ »-рентгенограмма, полученные с поверхности разрушения образца, испытанного на растяжение. Из сравнения текстур (см. рис. 5) можно сделать вывод о том, что пластическое течение в процессе одноосного растяжения приводит к существенному изменению ориентации α -фазы за счет активизации в зоне пластического течения металла определенных плоскостей скольжения. При этом соотношение площадей под базисной (0002) и пирамидальной (10-11) линиями (см. рис. 4, кривые 2 и 3) изменилось от 0,256 после прокатки до 0,33 после растяжения, что отражает изменение текстурного состояния, хотя и без формирования острых текстурных максимумов. На рис. 8 показано смещение углов отражения $\delta 2\theta$ относительно его равновесного положения для сплава Zr-1%Nb в образцах после синтеза и последующей прокатки и в образцах после испытания на одноосное растяжение.

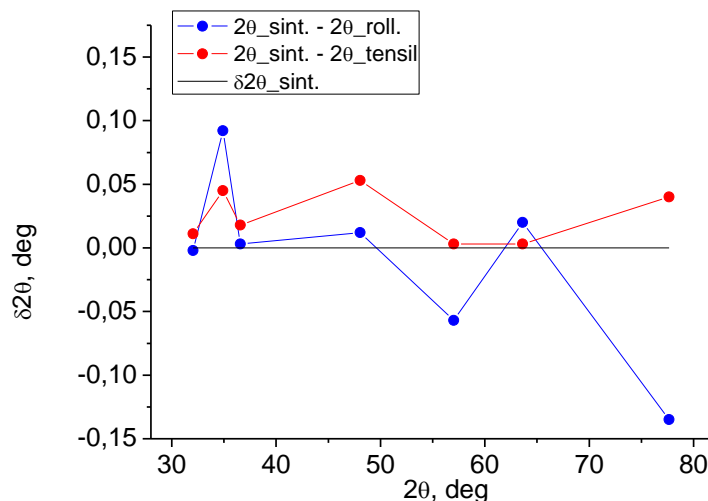


Рис. 8. Смещение дифракционных отражений углов $\delta 2\theta$ сплава Zr-1%Nb в состояниях: после прокатки (синяя линия) и после растяжения (красная линия)

Уменьшение угла отражения (отрицательные значения $\delta 2\theta$) соответствует увеличению, а увеличение (положительные значения $\delta 2\theta$) – уменьшению межплоскостных расстояний. В первом случае увеличение (рост межплоскостного расстояния) соответствует растяжению решетки, во втором – ее сжатию. Из данных рис. 8 видно, что для обоих состояний имеет место различное по знаку смещение отдельных дифракционных линий. Иными словами, наблюдается разное изменение межплоскостных расстояний, что говорит о неоднородности деформации как при прокатке, так и последующем растяжении по разным кристаллографическим направлениям в образцах, т. е. существовании преимущественных (ограниченного числа) систем скольжения. Деформация кристаллической решетки в обоих случаях неоднородна; однако при одноосном растяжении неоднородность проявляется в меньшей степени, поскольку в этом случае для всех значений (hkl) смещение углов отражения наблюдается в сторону их увеличения, хотя и не пропорционально значению угла 2θ .

ВЫВОДЫ

Из анализа полученных результатов можно сделать вывод, что сплав Zr-1%Nb, изготовленный с применением порошковой технологии, включающей только операции прессования и спекания порошков гидроксида циркония и ниобия, обладает достаточным комплексом механических характеристик, который сравним с комплексом свойств соответствующего сплава, изготовленного по более сложной традиционной технологии вакуумной плавки и горячей деформации. Формирующееся при этом структурное состояние характеризуется однородной хаотической текстурой с малым значением ОКР, что позволяет предположить возможность сохранения структурных параметров модельных образцов в последующих реальных изделиях, т. е. устранить неизбежные различия формирования структуры в лабораторных и производственных условиях.

В зависимости от применения дополнительных технологических операций – горячей деформации и

отжига, комплекс свойств синтезированного сплава можно изменять в широких пределах, доводя до уровня, превышающего свойства материала, полученного традиционным путем. Целесообразность применения указанных дополнительных технологических операций определяется условиями применения сплава и требованиями к его эксплуатационным характеристикам.

Учитывая, что сплав Zr-1%Nb, полученный по порошковой технологии, отличается от традиционного литого материала специфическим содержанием примесей, в первую очередь повышенным содержанием кислорода (до 0,3% в нашем случае), в будущем необходимо провести дополнительные исследования, направленные на изучение возможного влияния кислорода и прочих примесей на эксплуатационные характеристики материала, а также на совершенствование технологии с целью снижения количества нежелательных примесей.

Работа выполнялась в рамках проекта Р4.6 целевой комплексной программы научных исследований НАН Украины «Проблемы ресурса и безопасности эксплуатации конструкций, сооружений и машин («Ресурс»»).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. С.Ю. Заводчиков, Л.В. Зуев, В.А. Котрехов. *Металловедческие вопросы производства изделий из сплавов циркония*. М.: «Наука», 2012, 254 с.
2. В.М. Ажажа, О.М. Ивасишин, И.Н. Бутенко, П.Е. Марковский, Ю.В. Матвийчук, А.В. Теруков. Влияние режимов термомеханической обработки на структуру, кристаллографическую текстуру и механические свойства сплава Zr-1%Nb // *ВАНТ. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2009, №6, с. 194-201.
3. О.М. Ивасишин, Д.Г. Саввакин, К.А. Бондарева и др. Производство титановых сплавов и деталей экономичным методом порошковой металлургии для широкомасштабного промышленного применения // *Наука та інновації*. 2005, №2, с. 45-57.
4. О.М. Ивасишин, Д.Г. Саввакин, Н.М. Гуменик. Дегидрирование порошкового гидроксида титана и

его роль в активации спекания // *Металлофизика и новейшие технологии*. 2011, т. 33, №7, с. 899-917.

5. Д.Г. Саввакин, Н.М. Гуменяк. Синтез сплавов на основе бинарной системы цирконий-титан с использованием диспергированного гидрида циркония // *Металлофизика и новейшие технологии*. 2013, т. 35, №3, с. 349-358.

6. K. Linga Murty, I. Charit. Texture development and anisotropic deformation of zircalloys // *Progress in Nuclear Energy*. 2006, N 48, p. 325-359.

7. Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия*. М.: «Металлургия», 1982, 632 с.

8. С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. *Рентгенографический и электронно-оптический анализ*. М.: МИСиС, 1994, 328 с.

9. М.А. Кривоглаз. *Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах*. Київ: «Наукова думка», 1983, 408 с.

Статья поступила в редакцию 18.12.2014 г.

МІКРОСТРУКТУРА І ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВУ Zr-1%Nb, СИНТЕЗОВАНОГО З ГЕТЕРОГЕННИХ ПОРОШКОВИХ СУМІШЕЙ

*О.М. Івасишин, В.М. Воєводін, П.Є. Марковський, М.М. Пилипенко, Д.Г. Саввакін,
С.Д. Лавриненко, О.П. Карасєвська*

Наведено результати дослідження сплаву Zr-1%Nb, отриманого із застосуванням порошкової технології, що включає операції пресування і спікання гідриду цирконію та ніобію. Показано, що отриманий сплав має достатній комплекс механічних характеристик, який можна порівняти з комплексом властивостей відповідного сплаву, виготовленого за більш складною традиційною технологією.

MICROSTRUCTURE AND CHARACTERISTICS OF Zr-1%Nb ALLOY, WHICH WAS SYNTHESIZED FROM HETEROGENEOUS POWDER MIXTURE

*O.M. Ivasishin, V.N. Voyevodin, P.E. Markovsky, M.M. Pylypenko, D.G. Savvakín,
S.D. Lavrinenko, O.P. Karasevska*

Results of investigation of the alloy Zr-1%Nb, obtained by powder technology comprising a operations of pressing and sintering niobium and zirconium hydrides are presented. It is shown that the obtained alloy has a sufficient complex of mechanical characteristics, which is comparable to complex of the properties of the alloy produced by the conventional and more sophisticated technology.