

05

Исследование влияния водорода на свойства модифицированного импульсным электронным пучком циркониевого сплава Zr1%Nb

© И.П. Чернов,¹ Н.С. Пушилина,¹ Е.В. Березнеева,¹ А.М. Лидер,¹ С.В. Иванова²

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050 Томск, Россия

² Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 15333 Москва, Россия
e-mail: pushilina@tpu.ru

(Поступило в Редакцию 24 октября 2012 г.)

Исследовано влияние водорода и воздействия импульсным электронным пучком на свойства сплава Zr 1% Nb. Показано, что такая обработка приводит к формированию в поверхностном слое сплава мартенсита сложной морфологии. Установлено, что в модифицированном сплаве в 2 раза снижается количество водорода, проникающего в объем, по сравнению с исходным материалом, и повышается стойкость сплава к воздействию водорода.

Введение. Постановка задачи

Повышение безопасности и экономичности атомной энергетики требует улучшения функциональных свойств конструкционных материалов. Циркониевые сплавы являются важнейшими элементами активных зон атомных энергетических реакторов. Это объясняется низким сечением захвата тепловых нейтронов, хорошей коррозионной стойкостью и прочностными характеристиками [1]. В отечественном реакторостроении широкое применение нашли сплавы Zr 1% Nb (Э110), Zr 2.5% Nb (Э125). К примеру, из сплава Zr 1% Nb изготавливают оболочечные трубы и дистанционирующие решетки для реакторов ВВЭР и РБМК. В процессе эксплуатации такие изделия подвержены наводороживанию. Поглощенный циркониевыми сплавами водород является причиной их охрупчивания и последующего разрушения [1–9]. По техническим условиям эксплуатации не представляется возможным исключить проникновение водорода в изделия из циркониевых сплавов [2,3,6]. Поэтому проблема воздействия водорода на физико-механические свойства циркониевых сплавов и является актуальной и представляет не только практический, но и самостоятельный научный интерес.

К настоящему времени можно выделить следующие направления улучшения качества конструкционных материалов — это создание новых и усовершенствование композиционного состава сплавов, нанесение различных защитных покрытий и разработка новых методов модификации поверхности изделий. Создание новых сплавов требует больших финансовых затрат и времени на комплексные испытания и исследования. Современные разработки направлены в основном на совершенствование уже имеющихся промышленных сплавов и разработку методов модифицирования поверхностных слоев материалов и изделий. К числу способов модификации поверхности относятся методы ионно-плазменного осаждения металлов и ионной имплантации [10,11], обработка плаз-

мой, лазерными, электронными и ионными пучками [12]. Воздействие импульсных электронных пучков (ИЭП) позволяет кардинальным образом модифицировать приповерхностные слои толщиной в десятки микрометров, практически не изменяя структурно-фазового состояния основного объема изделия. Эффективность использования ИЭП для улучшения механических свойств (увеличение твердости, повышение коррозионной стойкости и износостойкости, уменьшение коэффициента трения) конструкционных материалов была продемонстрирована в работах [14–26].

Вместе с тем до последнего времени практически отсутствовали исследования по воздействию ИЭП на свойства циркониевых сплавов. В работе [26] было установлено, что в результате облучения ИЭП с плотностью энергии 18 J/cm^2 и длительностью импульса $50 \mu\text{s}$ в циркониевом сплаве Zr 1% Nb образуется модифицированный приповерхностный слой толщиной $\sim 10 \mu\text{m}$, обладающий повышенной твердостью (40%) и износостойкостью (20%) по сравнению с исходным сплавом. На основе моделирования динамики тепловых полей показано, что изменение структуры облученной поверхности материала связано с процессами высокоскоростной закалки из расплава. Настоящая работа является продолжением исследований [26] и посвящена изучению структуры модифицированной ИЭП-поверхности сплава циркония Zr1%Nb и влиянию водорода на ее механические свойства.

Материал и методы исследования

Материалом для исследований служили образцы циркониевого сплава Zr 1% Nb (марки Э110) размерами $50 \times 50 \text{ mm}$, толщиной 0.7 mm . Облучение импульсным электронным пучком осуществлялось на установке „Solo“ в Институте сильноточной электроники СО РАН. Воздействие проводилось с двух сторон образца при плотности энергии 18 J/cm^2 , каждый обра-

зец облучали тремя импульсами длительностью 50 μ s. Для исследования структуры поверхности сплава использованы методы сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Структурно-фазовый состав исследован методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Shimadzu XRD 6000. Измерение твердости циркониевого сплава проводилось на приборах „NanoHardnessTester“ фирмы CSEM и ПМТЗ-М. Образцы насыщались водородом на установке PCI „Gas Reaction Controller“ по методу Сиверта и в электролитической ячейке. Температура электролита составляла 300 К, плотность тока 0.5 А/см², время наводороживания 24 h. Абсолютную концентрацию водорода в исследуемом сплаве определяли на анализаторе RHEN 602 фирмы LECO.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Ранее было показано [26], что воздействие импульсным электронным пучком модифицирует сплав Zr 1% Nb на глубину $\sim 10 \mu$ m. В настоящей работе данные о структуре модифицированного приповерхностного слоя циркониевого сплава дополнены результатами просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 1 показана микроструктура и электронограммы образцов до и после облучения ИЭП с плотностью энергии 18 J/cm² и длительностью импульса 50 μ s.

Электронно-трансмиссионные микроскопические исследования Zr 1% Nb-сплава показывают, что до воздействия ИЭП размер исходного зерна составляет 5–10 μ m. Особенностью структуры модифицированного сплава является наличие большого числа мартенситных пластин (рис. 1, b). Размеры пластин составляют от 0.1 до 0.3 μ m (преимущественно около 0.1 μ m), в их структуре наблюдаются скопления наночастиц размером порядка 15 nm. В результате облучения импульсным пучком в поверхностном слое происходит образование двойников, размеры двойниковых прослоек составляют от 60 до 170 nm. Существенные изменения микроструктуры образцов обусловлены высокими скоростями нагрева и охлаждения (10^7 – 10^8 K/s) материала при воздействии импульсного пучка.

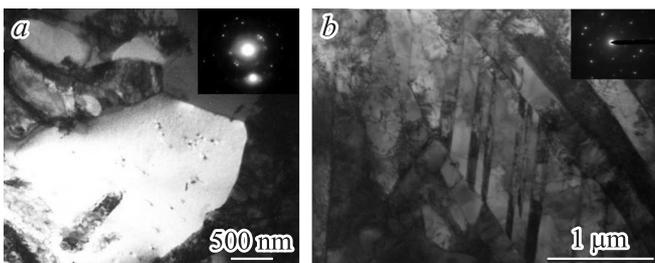


Рис. 1. Микроструктура приповерхностного слоя сплава Zr 1% Nb в исходном состоянии (a) и после воздействия ИЭП (b).

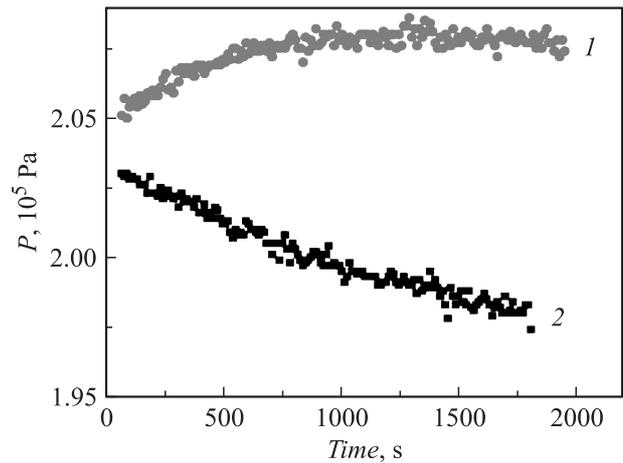


Рис. 2. Давление водорода в измерительной камере в процессе наводороживания при 673 К: 1 — исходные образцы, 2 — модифицированные.

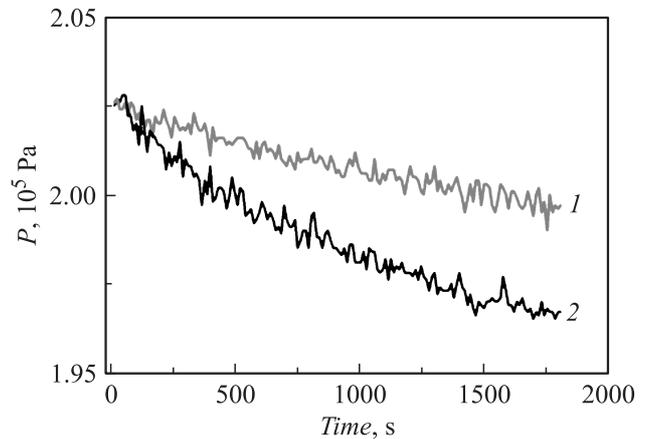


Рис. 3. Давление водорода в измерительной камере в процессе наводороживания при 773 К: 1 — исходные образцы, 2 — модифицированные.

Для установления закономерностей взаимодействия водорода с модифицированным циркониевым сплавом проведены исследования поглощения водорода и его влияния на физико-механические свойства сплава Zr 1% Nb в исходном состоянии и после воздействия ИЭП.

Исследование процесса поглощения водорода циркониевым сплавом проводилось в диапазоне температур от 673 до 823 К. Кинетические зависимости давления в камере от времени наводороживания приведены на рис. 2, 3. Скорость сорбции водорода определялась дифференцированием кривых давления в измерительной камере, результаты расчетов представлены в табл. 1.

Облучение импульсным пучком приводит к изменению кинетики сорбции водорода (табл. 1). Поглощение водорода исходными образцами начинается при температуре 673 К, модифицированные образцы, напротив, не поглощают водород при данной температуре. Мини-

Таблица 1. Температурная зависимость скорости сорбции циркониевого сплава в исходном состоянии и после воздействия ИЭП

| Температура наводороживания, К | Скорость сорбции водорода $\cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ H}_2 / \text{ s} \cdot \text{ cm}^2$ | |
|--------------------------------|---|-----|
| | исходный | ИЭП |
| 673 | 2.9 | — |
| 723 | 3.1 | 1.5 |
| 773 | 3.7 | 2.5 |

Таблица 2. Абсолютное содержание водорода после наводороживания из газовой среды

| | Абсолютное содержание водорода, wt.% | |
|--------------|--------------------------------------|-------|
| | Насыщение, min | |
| | 30 | 60 |
| Исходные + Н | 0.029 | 0.096 |
| ИЭП + Н | 0.0154 | 0.045 |

мальная температура, при которой наблюдается сорбция водорода для сплава в исходном состоянии, $T = 673 \text{ K}$, после облучения $T = 723 \text{ K}$.

На следующем этапе работы проводилось измерение абсолютного содержания водорода в циркониевом сплаве. Содержание водорода в исходном сплаве — $0.00102 \text{ wt.}\%$. после электролитического насыщения исходных образцов содержание водорода составило $0.0128 \text{ wt.}\%$. Что касается образцов, облученных ИЭП и наводороженных, то концентрация водорода составила 0.00465 ($C_{\text{H initial}}/C_{\text{H mod}} = 2.8$) $\text{wt.}\%$. Таким образом, воздействие позволяет снизить количество водорода, поглощенного объемом циркониевого сплава.

Снижение накопления водорода в объеме модифицированного циркониевого сплава наблюдается и для серии образцов, насыщенных из газовой фазы. В табл. 2 приведены данные по содержанию водорода в циркониевом сплаве.

После насыщения водородом из газовой фазы наблюдается поверхностное упрочнение как для исходного сплава, так и модифицированного ИЭП-сплава (табл. 3). Увеличение микротвердости образцов связано с одной стороны, с увеличением внутренних напряжений при внедрении водорода, а также с образованием гидридных фаз.

Дополнительно механические свойства насыщенного из газовой среды циркониевого сплава исследовались методом наноиндентирования. После наводороживания поверхностное упрочнение наблюдается как для исходных образцов, так и для образцов, облученных импульсным электронным пучком. Отличительной чертой модифицированных образцов является то, что увеличение

твердости наблюдается для глубин порядка $1.7 \mu\text{m}$, в то же время циркониевый сплав в исходном состоянии после насыщения водородом характеризуется высокой твердостью и на глубинах свыше $2.5 \mu\text{m}$. Это обстоятельство может косвенно свидетельствовать, что водород в модифицированном ИЭП-сплаве преимущественно локализуется в поверхностном слое, который служит эффективным барьером для проникновения водорода в объем сплава.

Влияния водорода на деформационное поведение циркониевого сплава, модифицированного ИЭП, исследовалось методом одноосного растяжения. Результаты испытаний для образцов, насыщенных водородом в течение 60 min , представлены на рис. 4. Для циркониевого сплава в исходном состоянии величина предела прочности и относительное удлинение составляют 420 MPa и 34% соответственно. Наводороживание в течение 30 min не оказывает влияние на деформационное поведение циркониевого сплава. С дальнейшим увеличением времени насыщения до 60 min наблюдается деградация прочностных свойств материала, относительное удлинение составляет только 17% . Насыщение водородом приводит к формированию хрупкого гидридного поверхностного слоя, растрескивающегося при растяжении.

Модификация поверхности сплава импульсным электронным пучком приводит к незначительному увеличению предела прочности (до 450 MPa) и практически не влияет на величину пластичности (до 33%). При насыщении водородом в течение 30 min пластичность сплава несколько возрастает и становится равной исходному сплаву. Дальнейшее увеличение времени насыщения приводит, как и в случае исходного материала, к снижению пластичности (до 26%) и повышению предела прочности. Важно заметить, что пластичность насыщенного водородом в течение 60 min модифицированного

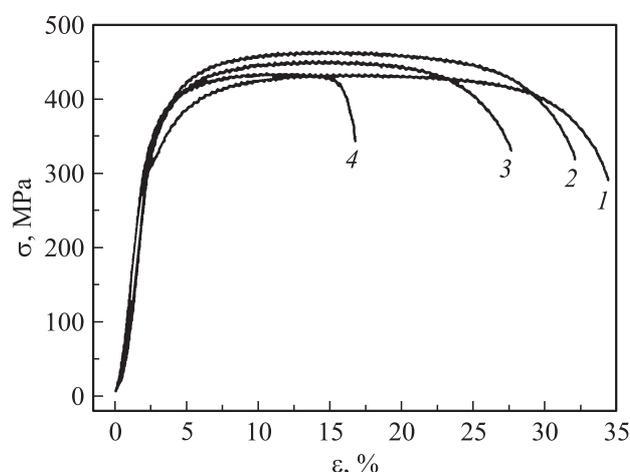
**Рис. 4.** Диаграмма растяжения циркониевого сплава: 1 — до воздействия ИЭП, 2 — после воздействия ИЭП, 3 — после насыщения водородом в течение 60 min , 4 — после воздействия ИЭП и насыщения водородом в течение 60 min .

Таблица 3. Микротвердость циркониевого сплава, насыщенного водородом из газовой среды

| Микротвердость, МПа | Без облучения | | | ИЭП | | |
|---------------------|---------------|--------|--------|----------|--------|--------|
| | исходный | 30 min | 60 min | исходный | 30 min | 60 min |
| | 1300 | 2450 | 2760 | 2160 | 3100 | 3220 |

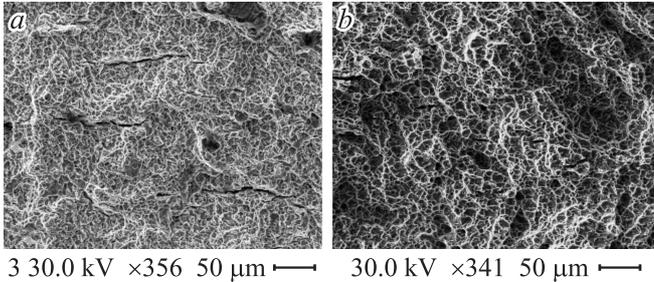


Рис. 5. Поверхности разрушения образцов циркониевого сплава после насыщения водородом в течение 60 min исходных образцов (a) и модифицированных (b).

ИЭП-сплава значительно выше, чем насыщенного при тех же условиях исходного материала. Дегградация модифицированного ИЭП-сплава при воздействии водорода идет значительно медленнее, чем у исходного сплава.

Поверхности разрушения образцов, насыщенных водородом при 60 min, показаны на рис. 5. Разрушению наводороженных металлов присуща множественность одновременно реализовавшихся источников (активных центров концентрации водорода). На изломах присутствуют микротрещины. Длина трещин возрастает с увеличением содержания водорода. Так, для исходного сплава, насыщенного водородом в течение 60 min, ~ 80 μm (рис. 5, a), для модифицированных образцов, насыщенных водородом, ~ 30 μm (рис. 5, b). Этот факт свидетельствует, что модифицированный ИЭП-циркониевый сплав более стойкий к водородному охрупчиванию, чем исходные сплавы.

Заключение

В процессе воздействия сильноточного импульсного электронного пучка с плотностью энергии $E_s = 18 \text{ J/cm}^2$ и длительностью импульса 50 μs в циркониевом сплаве Zr 1% Nb образуется модифицированный приповерхностный слой толщиной ~ 10 μm, обладающий повышенной твердостью (40%) и износостойкостью (20%) по сравнению с исходным сплавом. Особенностью модифицированного слоя является наличие в нем структур пластинчатого внутренне двойникового мартенсита с размерами пластин 0.1–0.3 μm, внутри которых наблюдаются скопления наночастиц размером ~ 15 nm.

Насыщение водородом приводит к поверхностному упрочнению исходных и облученных импульсным пучком образцов. Для модифицированных образцов наи-

большой рост твердости наблюдается на глубинах порядка 1.7 μm, для исходного материала — более 2.5 μm.

Модифицированный слой ИЭП-сплава Zr 1% Nb в 2–3 раза снижает проникновение водорода в объем сплава по сравнению с исходным, и как следствие, повышает стойкость сплава к воздействию водорода.

Исследования выполнены в рамках ФЦП „Национальная технологическая база на 2007–2011 гг.“, подраздел „Технология ядерной энергетики нового поколения“.

Список литературы

- [1] Меркулова Г.А. Металловедение и термическая обработка цветных сплавов. Красноярск: Сиб. федер. ун-т., 2008. 312 с.
- [2] Иванова С.В., Глаговский Э.М., Хазов И.А., Орлов В.К., Шлепов И.А., Никитин К.Н., Дубровский Ю.В., Денисов Е.А. // Физика и химия обработки материалов. 2009. № 3. С. 5–17.
- [3] Селезнева Л.В., Бушмин Б.В., Дубровский Ю.В., Хазов И.А. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. 2008. Вып. 2. С. 108–111.
- [4] Займовский А.С. Циркониевые сплавы в атомной энергетике. М.: Энергоатомиздат, 1981. 232 с.
- [5] Власов Н.М., Федик И.И. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2003. № 8. С. 48–51.
- [6] Иванова С.В., Шиков А.К., Бочаров О.В. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2003. № 8. С. 40–45.
- [7] Ivanova S.V. // Intern. J. Hydrogen Energ. 2002. N. 27. N 8. P. 819–824.
- [8] Huang J.-H., Yeh M.-S. // Metallurg. Mater. Trans. A. 1998. Vol. 29. P. 1047–1056.
- [9] Gou Y., Li Y., Chen H. // Materials and Design. 2009. Vol. 30. P. 1231–1235.
- [10] Белоус В.А., Леонов С.А., Носов Г.И., Хороших В.М., Ломино Н.С., Толмачева Г.Н., Бровина М.А., Ермоленко И.Г. // ФИП. 2009. Т. 7. № 1. С. 76–81.
- [11] Ворогушин М.Ф., Глухих В.А., Манукян Г.Ш., Карпов Д.А., Свинын М.П., Энгелько В.И., Яценко Б.П. // Вопросы атомной науки и техники. Серия. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2002. № 3. С. 101–109.
- [12] Иванов Ю.Ф., Целлермаер И.Б., Ротштейн В.П., Громов В.Е. // Физическая мезомеханика. 2006. Т. 9. № 1. С. 107–114.
- [13] Ремнев Г.Е. // Известия Томского политехнического ун-та. 2000. Т. 303. Вып. 2. С. 59–70.
- [14] Rotshtein V., Ivanov Yu., Markov A. Surface treatment of materials with low-energy, high-current electron beams. Paris: Elsevier, 2006. 763 p.

- [15] Иванов Ю.Ф., Колубаева Ю.А., Коновалов С.В., Коваль Н.Н., Громов В.Е. // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2008. № 12. С. 10–16.
- [16] Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. // *Изв. вузов. Физика*. 2008. № 5. С. 60–70.
- [17] Rotshtein V.P., Ivanov Yu.F., Markov A.B., Proskurovsky D.I., Kalik K.V., Oskotov K.V., Uglov B.V., Kuleshov A.K., Novitskaya M.V., Dub S.N., Pauleau Y., Shulepov I.A. // *Surf. Coating Technol.* 2006. N 22. P. 6378–6383.
- [18] Иванов Ю.Ф., Итин В.И., Лыков С.В. и др. // *ФММ*. 1993. Т. 5. № 75. С. 103–112.
- [19] Бойко В.И., Валяев А.Н., Погребняк А.Д. // *УФН*. 1999. Т. 169. № 11. С. 1243–1271.
- [20] Погребняк А.Д., Кульментьева О.П. // *ФИП*. 2003. Т. 1. № 2. С. 108–136.
- [21] Proskurovsky D.I., Rotshtein V.P., Ozur G.E., Ivanov Yu.F., Markov A.B. // *Surf. Coating Technol.* 2000. Vol. 125. N 1. P. 49–56.
- [22] Zou J.X., Grosdidier T., Chuang R., Dong Z. // *Acta Materialia*. 2006. N 54. P. 5409–5419.
- [23] Grosdidier T., Zou J., Stein N., Boulanger C., Hao S.Z., Dong C. // *Scrip. Mater.* 2008. Vol. 58. P. 1058–1061.
- [24] Gao B., Hao S., Zou J., Wu W., Dong C. // *Surf. Coating Technol.* 2007. Vol. 201. P. 6297–6303.
- [25] Hao S., Dong C. // *Internat. J. Mod. Phys. B*. 2009. Vol. 23. N 7. P. 1713–1718.
- [26] Чернов И.П., Иванова С.В., Крёнинг Х.М., Коваль Н.Н., Ларионов В.В., Лидер А.М., Пушилина Н.С., Степанова Е.Н., Степанова О.М., Черданцев Ю.П. // *ЖТФ*. 2012. Вып. 3. С. 81–87.