

STRUCTURE AND PROPERTIES OF NANOSCALE AND MESOSCOPIC MATERIALS

PACS numbers: 62.40.+i, 81.05.Bx, 81.07.-b, 81.16.Pr, 81.40.Lm, 81.70.Bt

Нанооксидне зміцнення стопів на основі цирконію

О. М. Малка, П. М. Романко, В. Г. Ткаченко, О. І. Кондрашев

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Академіка Кржижановського, 3,
03142 Київ, Україна*

У даній роботі в системі Zr–Nb–Sn, Fe розроблено цирконієві стопи з нанооксидним зміцненням (зміцнення частинками нанорозмірних оксидів) до 1,5% мас. Y_2O_3 і до 1,2% мас. ZrO_2 . Щоб виявити кореляцію між їхнім хемічним складом, обробкою, структурою і ефектами зміцнення, стопи досліджували з використанням ПЕМ, хемічного і рентгенівського аналізів, а також з оцінкою швидкісної чутливості опору повзучості. Ефективність нанооксидного зміцнення перевіряли на стопах у литому і деформованому станах. Встановлено, що стопи з введеними 1,2–1,5% мас. наночасток після термомеханічної обробки за 673 К демонструють значне, більше ніж на 100 МПа збільшення міцності з одночасним зростанням пластичності за 293 К. Основні переваги нанооксидного зміцнення некогерентними частинками Y_2O_3 і ZrO_2 зводять до їх більш рівномірного розподілу у деформованому об'ємі стопу з мінімальною локалізацією зсуву. Спостережувані на діаграмах розтягу зуби плинності й ефекти динамічного деформаційного старіння стопів пов'язують з гальмуванням і блокуванням дислокацій домішковими атомами розчиненого Оксигену (0,15%). За даними термоактиваційного аналізу стопу Zr–1Nb–1,5Sn–0,17Fe–1,5 Y_2O_3 швидкість повзучості в інтервалі температур 673–873 К контролюється найімовірнішим термічно активованим механізмом обходу некогерентних оксидних наночастинок дислокаціями в процесі їх сходження з енергією активації 4,3 еВ ($\sim 1Gb^3$) і активаційним об'ємом 31,5 b^3 для литого

Corresponding author: Oleksandr Mykolayovych Malka
E-mail: omalka7849@gmail.com

*I. M. Frantsevich Institute for Problems in Materials Science, N.A.S. of Ukraine,
3 Academician Krzhizhanovsky Str., UA-03142 Kyiv*

Citation: O. M. Malka, P. M. Romanko, V. G. Tkachenko, and O. I. Kondrashev, Nanooxide Strengthening of Zirconium Alloys, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 11: 1471–1487 (2021) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.43.11.1471](https://doi.org/10.15407/mfint.43.11.1471).

стану, а також з енергією активації $3,4 \text{ eV}$ ($\sim 0,8Gb^3$) і активаційним об'ємом $22,5b^3$ для деформованого стану. Запропонований механізм нанооксидного зміцнення узгоджується з модельними уявленнями Арта і Вілкінсона. Дискретно зміцнені нанооксидами композиційні матеріали розглядають як перспективні оболонкові стопи для застосування в ядерній енергетиці. Одержані результати можуть бути використані для розробки фізико-хімічних принципів легування нових стопів цирконію з нанооксидним зміцненням.

Ключові слова: цирконієві стопи, нанооксидне зміцнення, механізми повзучості, опір дислокаційній повзучості, релаксація напружень.

The present study is concerned with nanooxide-reinforced zirconium alloys in the Zr–Nb–Sn–Fe system containing up to 1.5% wt. Y_2O_3 and 1.2% wt. ZrO_2 . They is designed and examined mechanically and chemically using spectrographic, chemical and X-ray analyses as well as strain-rate sensitivity tests and isothermal tensile creep testing to reveal processing-chemistry-structure relations responsible for the strengthening effects. In this study, a family a series of new experimental alloys based on h.c.p. Zr–Nb–Sn–Fe system and reinforced by nanooxides is designed to improve their mechanical strength and dislocation creep resistance. To achieve this purpose, the effectiveness of their nanophase strengthening mechanisms is verified in as-cast, deformed, and annealed conditions. An innovative method for nanooxide incorporating in the melt is developed to provide more uniform distribution of the nanoparticles. Nano-sized refractory oxides (nm-yttria Y_2O_3 and nm-zirconia ZrO_2) are identified by proper electron microscopy technique. Stress relaxation and strain rate change tests are performed to optimize the specific properties of short-and long-term strengths at 293 and 673 K. The refractory nanooxide of yttrium is shown to be more effective compared to nanozirconia. Post thermomechanical treatment of as-cast zirconium alloys shows its beneficial influence on the better combination of strength and ductility of the nanoreinforced zirconium alloys. An yield drop and stress serrations due to deformed aging and dynamic strain aging are observed in h.c.p. Zr–1.0Nb–0.6Zn–0.17Fe alloys nanoreinforced by nm Y_2O_3 and nm ZrO_2 . Inevitable impurity oxygen atoms acting by an interstitial mechanism are likely to be responsible for the dragging of mobile dislocations to hinder their cross slip and to intensify the effect of dynamic strain aging in the commercially pure Zr and its alloys. The observed strengthening effects of yield point elongation and dynamic strain aging appear to cause by the interaction between dislocations and inevitable interstitial impurity of solute oxygen atoms (up to 0.15%). Under the data of thermoactivation analysis the steady-state creep strain rate is assumed to be controlled by a thermally activated dislocation by-pass mechanism with the activated energy of 4.3 eV and the activation volume of $31.5b^3$ as well as 3.4 eV and $22.5b^3$ for the deformation of as-cast and deformed Zr–1Nb–1.5Sn–0.17Fe–1.5 nm Y_2O_3 alloys respectively. Decrease of the activation parameters for deformed alloy state is likely to be associated with shortening of the activation length for mobile nanosegment and possible increase a number of the jogs on dislocations. As a result of these findings, the thermally activated overcoming of the nanooxides by dislocation climb appears to be a rate-controlling by-pass mechanism responsible for

excellent optimal combination of short-range and long-range properties at 673 K including higher dislocation creep resistance by inhibiting of glide. The outcomes of trials indicate that the experimental data obtained are best of all consistent with those predicted by the Arzt–Wilkinson model. The discontinuously nanooxide-reinforced zirconium matrix composites should be considered as one of the major innovations in materials engineering that provide an opportunity to combine the metallic properties with the ceramic ordered properties of strengthening nanooxides and thereby to improve the strength, modulus and thermal stability of the material as a whole. These materials are attractive for advanced structural and nuclear industrial applications as a conning material in nuclear fuel element.

Key words: zirconium alloys, nanooxide strengthening, creep mechanisms, dislocation creep resistance, stress relaxation.

(Отримано 1 липня 2021 р.)

1. ВСТУП

Цирконієві стопи знаходять широке застосування в ядерній енергетиці як конструкційні матеріали [1–4]. Так, промислові цирконієві стопи, основними легувальними елементами в яких є ніобій і олово (Э-110, Э-635 та ін.), широко застосовують для виготовлення оболонок твелів ядерних реакторів на теплових нейтронах з пароводяним теплоносієм. Для істотного підвищення ККД реакторів необхідно збільшити температуру теплоносія до 673–723 К. У цих умовах цирконієві стопи Э-110 і Э-635 не можуть бути використані через недостатні значення опору повзучості і тривалої міцності.

Традиційно зміцнення жароміцних стопів досягають шляхом створення такої структури, яка перешкоджає утворенню і руху дислокацій за рахунок твердорозчинного, дисперсного (*in situ*) зміцнення, а також дисперсійного твердіння.

Проте в дисперсійно зміцнених стопах виникають ряд проблем, пов'язаних зі зменшенням пластичності і передчасним руйнуванням через локалізацію деформації в м'яких областях полікристалів з високою концентрацією перенапруг, зокрема у приграничних зонах вільних від виділень, або у потрійних точках (стиках) зерен [5, 6]. Також наприклад, за даними [5] у стопах Al–Sc, які зміцнені за механізмом дисперсійного твердіння, термічна стабільність зменшується внаслідок прискореної коалесценції, викликані підвищеною дифузійною рухливістю Sc і втратою когерентності Al₃Sc 30 нм частинками, які створюють великі поля внутрішніх напружень. Зрив когерентності у таких випадках виникає в результаті утворення дислокацій невідповідності. До того ж, наприклад, дисперсійне твердіння титану технічної чистоти наночастинками забезпечує досягнення короткочасної міцності всього лише на рівні, що є

характерним для багатокomпонентних титанових стопів [6].

У пошуках найефективніших рішень особливий інтерес викликають системи стопів з наноксидним зміцненням, переваги якого пов'язані з можливістю штучного введення нанодисперсних часток розміром не більше 10–50 нм в матрицю на різних стадіях технологічного або промислового виробництва для модифікування структури [6–8]. Нанорозмірні оксиди (наноксиди) ZrO_2 , Y_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 і La_2O_3 володіють вибірковою змочуваністю у розтопах, сумісністю з компонентами складнолегованих стопів і відсутністю активної взаємодії з матрицею у широкому інтервалі температур.

Основним недоліком наноструктурних металевих матеріалів є вкрай обмежена пластичність за низьких температур. Тому композиційні матеріали з рівномірним розподілом наночасток, що поєднують металеві властивості пластичної матриці і міцність ковалентних кристалів, викликають постійно зростаючий інтерес у фахівців. Дисперсне зміцнення нанорозмірними частинками тяжкостопних оксидів об'ємних композиційних матеріалів, які одержані з використанням інтенсивної пластичної деформації, істотно покращує їхні короткочасні і тривалі механічні властивості. Так, наприклад, зміцнення міді наночастинками Al_2O_3 покращує механічні властивості цього матеріалу на розтяг в 1,5 рази, а у разі повзучості — на порядок величини. Їх введення в рідкі матричні стопи на основі міді та нікелю в діапазоні 3 і 4% об. призводить до максимального збільшення міцності без неприйнятної втрати пластичності [6]. В наших роботах [7, 8] досліджено складнолеговані стопи цирконію в системі $Zr-Nb-Sn-ZrO_2$ з рівномірним розподілом наночасток ZrO_2 розміром 3–5 нм.

З урахуванням одержаних значних результатів доцільно продовжити дослідження в цих напрямках з використанням інших не менш перспективних нанорозмірних оксидів Y_2O_3 , La_2O_3 та ін., які також володіють достатньою змочуваністю з розтопом цирконію. Розробка литих стопів цирконію з Y_2O_3 -наноксидним зміцненням набуває першочергового значення, якщо врахувати, що аналогічні стопи, одержані методами порошкової металургії [9] з добавками до 2% Y_2O_3 (200 нм), зберігають за 773 К характеристики повзучості і тривалої міцності до значень, близьких до параметрів для нелегovanого цирконію.

Дисперсне наноксидне зміцнення стопів відрізняється підвищеним опором високотемпературній повзучості. Зокрема, дисперсні тяжкостопні оксиди, введені у процесі технологічної переробки (наприклад, методами механічного легування) або промислового виробництва, утворюють з матрицею некогерентні границі, які за даними [10] притягують дислокації за підвищених температур. Тому останніми роками нанофазному зміцненню найперспективніших систем стопів приділяють особливу увагу.

У даній роботі представлено результати стандартних випробувань розтягу та досліджень опору повзучості в інтервалі температур 673–873 К і швидкостей повзучості 10^{-4} – 10^{-7} с⁻¹, що одержані за допомогою випробувань на релаксацію напружень стопів на основі цирконію в системах Zr–Nb–Sn, Fe, які містять наночастинки оксидів ZrO₂ і Y₂O₃. Одержані дані використано для ідентифікації найбільш ймовірних термічно активованих дислокаційних механізмів повзучості, які відповідальні за величину опору дислокаційної повзучості і тривалої міцності цих стопів.

2. МАТЕРІАЛ І ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

За матеріал для досліджень обрано стопи Zr–1Nb–1,5Sn–1,2ZrO₂ і Zr–1Nb–1,5Sn–0,17Fe–1,5Y₂O₃ з наноксидним зміцненням. Розміри часток, які вводили у стопи, складали для ZrO₂ 3–5 нм, а для Y₂O₃ менше за 40 нм. Витоплення відливок проводили в електродуговій печі з невитратним вольфрамовим електродом в середовищі чистого аргону з кількістю перетопів 7 раз.

Технологію введення часток за допомогою лігатури з оловом детально описано в [7]. Як термомеханічну обробку відливок застосовували високотемпературне кування з різним ступенем деформації. Дослідження структури стопів проводили на просвічувальному електронному мікроскопі JEOL JEM-100CX II.

Стандартні механічні випробування на розтяг проводили на циліндричних зразках $\varnothing 3$ мм і довжиною робочої частини $l_0 \approx 18,5$ мм на машині 1246P-2/2300 конструкції НИКИМП за швидкості деформації $\dot{\epsilon}' = 10^{-3}$ с⁻¹ згідно ДСТУ EN 10002-1:2006 за кімнатної температури (на повітрі) і ДСТУ EN 10002-5:2006 за підвищених температур (у вакуумі не вище за 0,013 Па). Подовження фіксували тензOMETричним датчиком безпосередньо з робочої частини зразка. Зразки вирізали з центральної частини відливок.

Випробування на релаксацію також проводили на цій же машині на ідентичних зразках.

Зазвичай, для встановлення характеристик повзучості матеріалу, зокрема такої як швидкість усталеної повзучості, проводять стандартні випробування на повзучість. Водночас побудова діаграми залежності швидкості повзучості від напруження у широкому діапазоні температур і напружень є надзвичайно тривалою і затратною. На це з використанням стандартних випробувань на повзучість може піти до 10 тисяч годин робочого часу.

Тому для того, щоб швидко оцінити і приблизно спрогнозувати очікувані швидкості повзучості протягом однієї робочої зміни запропоновано використати метод релаксації напружень з деякими особливостями, що наближують його результати до результатів випробувань на повзучість. Даний підхід дозволив розрахувати хара-

ктеристики термоактивованого механізму повзучості — енергію активації і активаційний об'єм, та встановити ймовірні термоактиваційні механізми повзучості.

Так в стандартних випробуваннях на релаксацію напружень навантаження збільшують до напружень, що не перевищують величини $\sigma_{0,2}$. До того ж, деформації дуже малі і розмноження дислокацій майже не відбувається. У разі випробувань на повзучість вихід на усталену стадію повзучості спостерігали у випадку значних деформацій 1–10% залежно від температури. Водночас густина дислокацій відповідає рівноважній і визначається рівновагою між швидкістю деформаційного зміцнення та швидкістю термічного повернення.

У разі випробувань на розтяг подібні умови у зразку з рівноважною дислокаційною структурою створюють, коли зразок потік і навантаження у ньому не зростає (ті самі 1–10%). Тому цю особливість використано у даних експериментах на релаксацію.

Так, для того, щоб встановити величину опору повзучості цирконієвих стопів в широкому інтервалі температур провели випробування на релаксацію напружень за температур 623, 723 і 823 К на машині 1246P-2/2300 у вакуумі 10^{-4} торр. Точність підтримки температури складала $\pm 0,25$ К. Систему витримували за заданої температури і навантаження приблизно 0,5 кгс протягом певного часу, допоки в тягах вимірювального пристрою деформації не встановлювався постійний градієнт температури. Після періоду прогрівання зразок навантажували зі швидкістю деформації еквівалентною 10^{-4} с^{-1} , допоки в ньому не припинялось зростання навантаження (зразок тече із заданою швидкістю 10^{-4} с^{-1}). Після чого рух активного захвату зупинявся і напруження в зразку внаслідок його повзучості з плином часу поступово знижувалося, а величина деформації зразка поступово збільшувалася.

Експеримент закінчували, коли довжина робочої частини зразка зростала приблизно на 1 мкм за 10 хвилин (10^{-7} с^{-1}). На кінцевому етапі випробування відбувалося розвантаження зразка зі швидкістю еквівалентною 10^{-3} с^{-1} , що дозволило розрахувати модуль пружності зразка E . Правильне значення модуля необхідне було для розділення загальної поточної деформації зразка на пружну та істинну пластичну деформацію.

Під час експерименту поточні значення довжини робочої частини зразка і навантаження записували на комп'ютер та проводили цифрову обробку даних. Зокрема, розраховували поточні значення істинної деформації $e(t) = \ln(1 + \varepsilon(t))$ та істинного напруження $\sigma(t) = \sigma_0(1 + \varepsilon(t))$, де $\varepsilon(t)$ — поточне відносне подовження зразка. Диференціюванням за часом розраховували поточну швидкість повзучості $\dot{e}(t) = de(t) / dt$ і будували графік у логарифмічних координатах $\ln \dot{e} - \sigma$.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

За даними рентгеноструктурного аналізу (табл. 1) стоп $Zr-1Nb-1,5Sn-0,17Fe-1,5Y_2O_3$ складається з α -твердого розчину цирконію та оксиду ітрію. В іншому стопі $Zr-1Nb-1,5Sn-1,2ZrO_2$ рентгеноструктурний аналіз не виявив фази ZrO_2 , але значну наявність Оксигену в стопі показала рентгенівська фотоелектронна спектроскопія. Присутність нанорозмірних часток в α_{Zr} -матриці доведено завдяки просвічувальній електронній мікроскопії. Так на рисунку 1, а наведено типову електронну мікрофотографію структури стопу $Zr-Nb-0,6Sn-0,17Fe-0,8ZrO_2$, яка у разі наступного збільшення показує високу густину розподілення наночасток ZrO_2 (рис. 1, б). Крім того, на картинах електронної мікродифракції (рис. 1, б) цього стопу виявлено два типи рефлексів від $Zr(002)$ з міжплощинною відстанню $2,585 \pm 0,001 \text{ \AA}$ і від $ZrO_2(111)$ с міжплощинною відстанню $2,847 \pm 0,016 \text{ \AA}$. На темнопольних зображеннях з рефлексами фази

ТАБЛИЦЯ 1. Фазовий склад стопу.

TABLE 1. Phase composition of the alloy.

Фазовий склад	Вміст, % об.	Період ґратниці, нм	
		<i>a</i>	<i>c</i>
α_{Zr} (ГЦУ)	98,71	0,32446	0,51699
Y_2O_3 (куб.)	1,29	1,0602	–

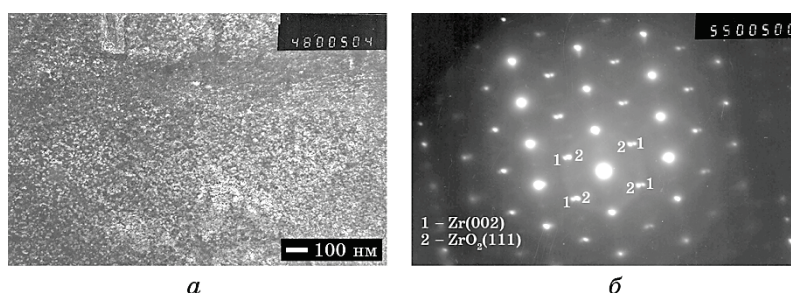


Рис. 1. Електронна мікрофотографія структури стопу $Zr-1Nb-0,6Sn-0,17Fe-0,8 \text{ nm } ZrO_2$ після короточасних випробувань за 673 К з густим розподіленням наночасток: темнопольні зображення від рефлексів 2, створених нанорозмірними частками ZrO_2 (а), і картина електронної дифракції стопу (б).

Fig. 1. Electron microphotograph of microstructure for $Zr-1Nb-0.6Sn-0.17Fe-0.8 \text{ nm } ZrO_2$ after tensile testing at 673 K with the dense distribution of nanoparticles: the dark-field image taken from the reflexes 2, created by nanosized ZrO_2 particles (a), and the electron diffraction pattern of alloy (b).

з проведених розрахунків ідентифіковано наночастки ZrO_2 з високою густиною розподілення. Отже, обраний спосіб введення наночастинок тяжкотопких оксидів в розтопах на основі цирконію дозволяє не тільки вводити їх в рідкі стопи, але і забезпечує рівномірний розподіл наноксидів в об'ємі цих стопів.

Застосований спосіб введення нанорозмірних часток оксидів ZrO_2 і Y_2O_3 в матрицю цирконієвих стопів забезпечує формування високих значень твердості, жароміцності, опору повзучості і тривалості міцності досліджених дисперснозміцнених стопів цирконію. Слід зазначити, що у литому стані цирконієві стопи, зміцнені наночастинками ZrO_2 і Y_2O_3 , володіють низькою пластичністю за 293 К. Проте після інтенсивної деформації (до $e = 0,68$) в основному за температури 1073 К з подальшим відпалом протягом 10 хвилин за цієї ж температури були досягнуті високі механічні властивості на розтяг за температур 293 і 673 К (табл. 2). Зокрема, стоп, зміцнений наночастинками ZrO_2 , за характеристиками міцності на розтяг перевершує відомі промислові стопи Э-110 і Э-635.

Поряд зі стандартними випробуваннями розтягу провели спеціальні короткочасні механічні випробування, які дозволили виявити взаємодію залишкових (технологічно неминучих або супутніх) домішок впровадження, насамперед, Оксигену з дислокаційною структурою перетоплених стопів цирконію.

Якщо деформація зміцненого стопу $Zr-1Nb-1,5Sn-0,17Fe-1,5$ нм Y_2O_3 проводили з проміжними розвантаженнями, на кривій розтягу за 673 К спостерігали зуб плинності, описаний у періодичній літературі багатьма дослідниками (рис. 2). У разі безперервної деформації його немає. Поява даного ефекту ми пов'язуємо з наявністю Оксигену в ґратниці α_{Zr} .

Так у роботі [11] одержано прямі докази взаємодії Оксигену з

ТАБЛИЦЯ 2. Механічні властивості цирконієвих стопів.

TABLE 2. Tensile curves for $Zr-1Nb-1.5Sn-0.17Fe-1.5Y_2O_3$ at 673 K.

№	Склад стопу	$T_{\text{вип}}, \text{K}$	$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	$\sigma_{\text{в}}, \text{МПа}$	$\delta, \%$	$\psi, \%$
1	$Zr-1Nb-1,5Sn-1,2$ нм ZrO_2		751	872	13,3	38,3
2	$Zr-1Nb-1,5Sn-0,17Fe-1,5$ нм Y_2O_3		590	752	12,8	25,1
3	$Zr-1Nb$ [34]	293	200	350	30	–
4	Э635 [35]		500	590	16	–
5	Э110- Zr_2O [35]		580	–	22	–
6	$Zr-1Nb-1,5Sn-1,2$ нм ZrO_2		270	348	19,6	83
7	$Zr-1Nb-1,5Sn-0,17Fe-1,5$ нм Y_2O_3		245	330	7,7	17,4
8	Циркалій 2 (Sandvik)	673	130	210	28	–
9	Э110		90	186	38	–
10	Э635		253	288	18	–

дислокаціями, яка викликає появу зуба плинності і переривчастої течії у стопах $Zr-1,5Nb-O$ за температур аж до 573 К, тобто, коли працює механізм Коттрелла для елементів впровадження [12]. Атоми Оксигену забезпечують гальмування рухомих дислокацій, і цим ускладнюють їхнє поперечне ковзання і тим самим підсилює ефект динамічного деформаційного старіння (ДДС).

На початковій стадії деформації відбувається різке підвищення густини (розмноження) дислокацій. Під час розвантаження зразка в інтервалі температур 523–723 К виникає конденсація атомів Оксигену на нерухомих дислокаціях з утворенням домішкових атмосфер Коттрелла. Повторне навантаження (розтяг) викликає появу зуба плинності, як і передбачається теорією деформаційного старіння Коттрелла. За нижчих температур, де зуб плинності не спостерігається, дифузійна рухливість атомів Оксигену в ґратниці цирконію мала і за час розвантаження і повторного навантаження атоми скоріш за все не встигають конденсуватися на дислокаціях, а за більш високих температур зв'язок між атомами Оксигену і дислокацією послаблений внаслідок термічної активації їхнього відриву. Слід зазначити, що за даними хемічного аналізу у разі використання вибраної технології витоплення стопів в середовищі аргону концентрація Оксигену підвищується після кожного перетоплення стопів цирконію. Ці експерименти наочно демонструють участь технологічно неминучих домішок впровадження в формування кінцевих механічних властивостей стопів в системі $Zr-Nb-Sn$. Наявність ефекту ДДС на кривих температурної залежності механічних властивостей деформованого (і відпаленого) стопу $Zr-1Nb-0,6Sn-0,17Fe-0,8ZrO_2$ (рис. 3) є ще одним підтвердженням ак-

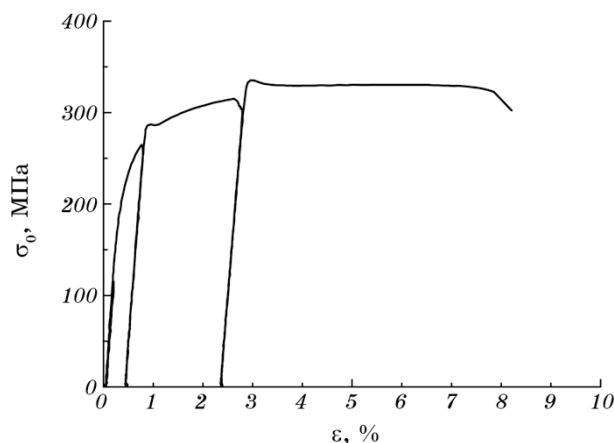


Рис. 2. Криві розтягу стопу $Zr-1Nb-1,5Sn-0,17Fe-1,5Y_2O_3$ за 673 К.

Fig. 2. Tensile curves for $Zr-1Nb-1.5Sn-0.17Fe-1.5Y_2O_3$ at 673 K.

тивації механізму взаємодії рухомих дислокацій з рухомими розчиненими атомами впровадження, зокрема Оксигену.

Найбільш характерні результати досліджень залежності швидкості усталеної повзучості від величини діючого напруження за результатами випробувань на релаксацію напружень у стопах системи Zr–Nb–Sn, зміцнених наночастинками Y_2O_3 , представлені на рис. 4 і 5. На графіках точки на кривих відповідають експериментальним даним, а лінії — екстраполяційним залежностям. Порівняння властивостей опору повзучості деформованого стану (ковані відливки) з литим недеформованим матеріалом показує (рис. 4 і 5), що термомеханічна обробка (за 973–1073 К) зміцнює стоп у результаті подрібнення мартенситної структури первинного α_{Zr} -твердого розчину і підвищення густини дислокацій.

Крива 1 на рисунку 4 має незвичну форму тому, що відноситься до початкового литого недеформованого стану. Крива 2 вже показує властивості опору повзучості деформованого зразка, що накопичив деформацію 2,6% за цикл попереднього випробування за температури 623 К і ще 1,6% у процесі навантаження до зупинки активного захвату за 773 К. Екстраполяційні залежності на рисунках 4 і 5 є вторинним продуктом терморактиваційного аналізу для проведення якого використовували узагальнене співвідношення (1), яке слідує з рівнянь (2.9) [13], з урахуванням значень вектора Бюргера $b = 0,3223$ нм і коефіцієнта Пуассона $\mu = 0,34$ для α_{Zr} , причому термоактиваційний аналіз проведений і екстраполяційні залежності побудовані за експериментальними точками кривих, які відпові-

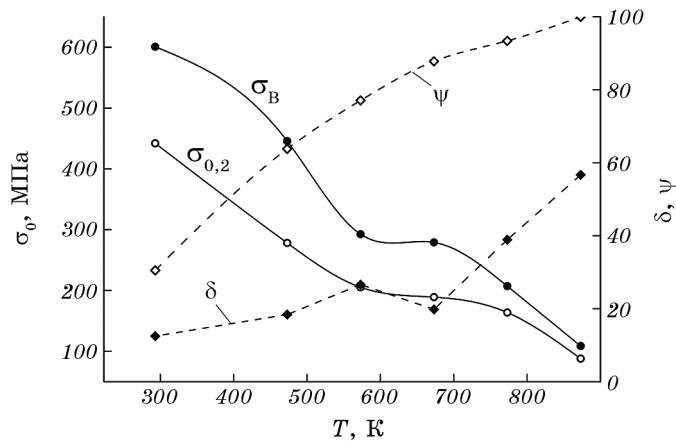


Рис. 3. Температурна залежність механічних властивостей цирконієвого стопу Zr–1Nb–0,6Sn–0,17Fe–0,8ZrO₂.

Fig. 3. Temperature dependence of mechanical properties for Zr–1Nb–0.6Sn–0.17Fe–0.8ZrO₂ alloy.

дають одному й тому ж значенню активаційному об'єму:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 (\tau / G)^m \exp\left(-\frac{H_0 - V\tau}{kT}\right), \quad (1)$$

де $\dot{\epsilon}_0$ — константа швидкості повзучості, $\tau = \sigma/2$ — напруження зсуву, G — модуль зсуву, m — ступінь деформаційного зміцнення, пов'язана із залежністю густини рухомих дислокацій від напруження ($m = 2$ для об'ємних, $m = 1$ для зернограничних механізмів повзучості і $m = 0$ для дислокаційного механізму переповзання без розмноження по Харперу–Дорну), H_0 — удавана енергія активації (е.а.), V — удаваний активаційний об'єм (а.о.), k — стала Больцмана, T — абсолютна температура.

Здебільшого для проведення термоактиваційного аналізу використовують дві залежності:

$$\dot{\epsilon} = A\tau^n \exp\left(-\frac{H_0}{kT}\right), \quad (2)$$

де $n = m + 1$, і:

$$\dot{\epsilon} = B \exp\left(-\frac{H_0 - V\tau}{kT}\right). \quad (3)$$

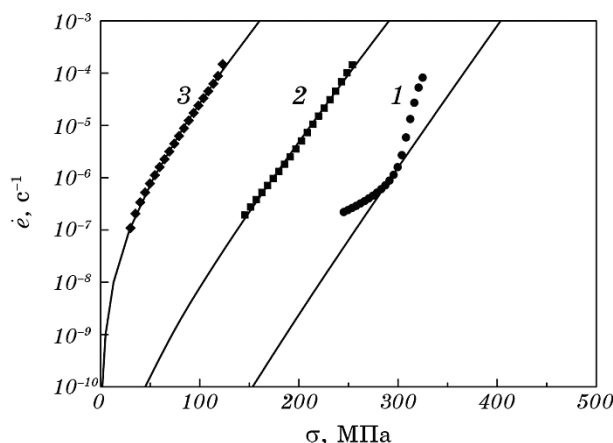


Рис. 4. Залежність швидкості повзучості від напруження для литого стопу $Zr-1Nb-0,5Sn-0,17Fe-1,5Y_2O_3$ за температур випробувань 673 (1), 773 (2) і 873 К (3).

Fig. 4. The dependence of creep strain rate as function of stress for cast alloy $Zr-1Nb-0.5Sn-0.17Fe-1.5Y_2O_3$ at test temperatures 673 (1), 773 (2) and 873 K (3).

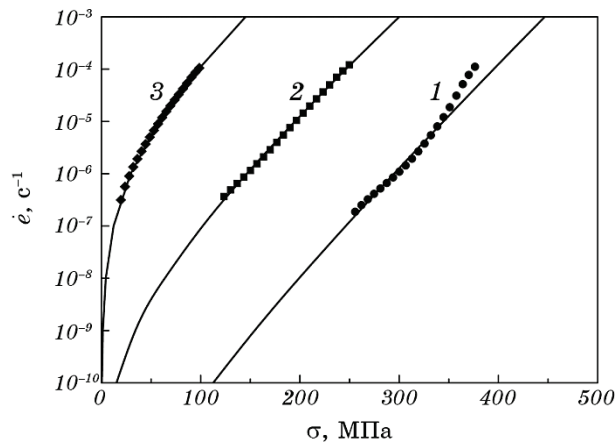


Рис. 5. Залежність швидкості повзучості від напруження за температур випробувань 673 (1), 773 (2) і 873 К (3) для ступу Zr–1Nb–1,5Sn–0,17Fe–1,5Y₂O₃ після інтенсивної термомеханічної обробки за $e = 0,68$ і відпалу протягом 10 хвилин за 1073 К.

Fig. 5. Creep strain rate, as a function of stress, σ at test temperatures of 673 (1), 773 (2) and 873 K (3) for Zr–1Nb–1.5Sn–0.17Fe–1.5Y₂O₃ alloy subsequent hot deformation by $e = 0,68$ and annealing at 1073 K, 10 min.

Вирази (2) і (3) є окремими випадками виразу (1). Аналіз за виразом (2) проводять за малих напружень, коли робота зовнішніх сил по термічному активуванні дислокаційного сегменту менше енергії теплових коливань атомів $V\tau < kT$.

За високих напружень, коли $V\tau > kT$ проводять аналіз за виразом (3). У нашій роботі тільки за температури 873 К і малих напружень проведено аналіз за виразом (2) і встановлено, що за малих напружень величина $n \approx 3$ (див. табл. 3), тобто у формулі (1) $m = 2$.

У результаті встановлено, що в діапазоні нормованих напруг

ТАБЛИЦЯ 3. Розрахована величина параметра n за виразом (2) для ступу Zr–1Nb–0,5Sn–0,17Fe–1,5Y₂O₃. Менші значення n відповідають найменшим напруженням дослідження, більші — найбільшим.

TABLE 3. The calculated value of the parameter n according to formula (2) for the Zr–1Nb–0,5Sn–0,17Fe–1,5Y₂O₃ alloy. Smaller values of n correspond to the lowest stress of the study; larger values correspond to the highest stress.

Стан	Температура випробувань, К		
	673	773	873
Литий стан (рис. 4)	5–42	9–17	4–11
Деформований стан (рис. 5)	11–23	5–11	3–5

$(0,6-4,4) \cdot 10^{-3}(\sigma/E)$ та інтервалі температур 673–873 К швидкість повзучості контролюється термічно активованим дислокаційним механізмом з е.а. $H_0 = 4,3$ еВ ($0,8-1,1Gb^3$) і а.о. $V = 31,5b^3$, а також з $H_0 = 3,4$ еВ ($\sim 0,9Gb^3$) і $V = 22,5b^3$ відповідно для литого і деформованого стану стопу Zr–1Nb–1,5Sn–0,17Fe–1,5 нм Y_2O_3 . Крім того, результати випробувань за температури 873 К вказують на те, що швидкість повзучості прагне до нуля за напружень, близьких до нуля. Тобто якогось граничного атермічного напруження, що мало б створюватися наявністю в стопі великої концентрації дисперсних часток, не існує, і частки долаються дислокаціями переважно за рахунок термічно активованих процесів.

За літературними даними [14] у стопах з твердорозчинним зміцненням е.а. подолання близькодючих перешкод, таких наприклад, як розчинені легувальні елементи заміщення (Nb, Sn в α_{Zr}), для дислокацій не перевищує $0,2Gb^3$, тоді як е.а. долавання часток — умовно атермічних бар'єрів збільшується на порядок величини (до $2Gb^3$). Досить високі значення е.а. (вище е.а. об'ємної дифузії) і практично однакові значення а.о. вказують, з одного боку, на достовірність виконаного термоактиваційного аналізу і разом з тим на активацію альтернативного механізму з високим бар'єрним ефектом $0,8-1,2Gb^3$. Даний механізм також відрізняється від механізму консервативного руху порогів на дислокаціях з енергією на рівні ($0,3-0,5Gb^3$ [15]). Узагальнену класифікацію перешкод наведено нижче в табл. 4.

З наведеної вище класифікації, спостережених зубів плинності і ефектів ДДС у разі випробувань на розтяг витікає, що розраховані величини е.а. свідчать про активацію об'ємного матричного ($m = 2$) механізму на основі термічно активованого обходу дислокаціями некогерентних наночастинок. За підвищених температур міжфазні поверхні наночастинок Y_2O_3 і ZrO_2 стають стоками для дислокацій ковзання в результаті їхнього тяжіння, обумовленого слабким (хемічним) зв'язком між частками і матрицею (між фазами на поверхні розділу). Ці спостереження узгоджуються з модельними уявленнями [10, 16]. Сам механізм скоріше за все є складним, а велика енергія активації визначається сумою кількісного-якісного вкладу

ТАБЛИЦЯ 4. Характеристики перешкод [13].

TABLE 4. Obstacle and barrier characteristics [13].

Міцність перешкод	H_0/Gb^3	Приклад
Висока	2	Крупні і/або міцні частки виділень
Середня	0,2–1	Дислокації лісу, радіаційні пошкодження, невеликі або неміцні частки виділень та інше
Слабка	< 0,2	Опір ґратниці, гартування на твердий розчин

різних одночасних термоактивованих процесів, таких як переповнення дислокаціями нанорозмірних часток, відрив дислокації від поверхні часток (механізм Арта–Вілкінсона), неконсервативний рух порогів на гвинтових дислокаціях, розкріплення дислокацій від атомів занурення (Оксиген) і заміщення (Nb і Sn) та ін. Зменшення активаційних параметрів після інтенсивної ТМО стопу $Zr-1Nb-0,5Sn-0,17Fe-1,5Y_2O_3$ вказує на скорочення довжини активованого дислокаційного сегмента і можливе внаслідок збільшення кількості порогів на дислокаціях та руйнування в матриці скупчень з наночастинок Y_2O_3 .

З порівняння величин опору повзучості для йодидного цирконію і його стопів (рис. 6) впливає, що зміцнений 1,5% мас. частинками Y_2O_3 розміром до 40 нм (крива 7) стоп забезпечує більш високий опір дислокаційній повзучості, ніж зміцнений 1,2% мас. частинками ZrO_2 розміром 3–5 нм стоп.

На перший погляд, здається несподіваним вищий ефект зміцнення, викликаний крупними частинками Y_2O_3 (до 40 нм), порівняно зі зміцненням ZrO_2 (3–5 нм). Однак збільшення шляху гальмування для дислокацій у випадку їх обходу 40 нм Y_2O_3 і енергетичні витрати на притягання дислокацій зі зміною радіуса обходу дисперсоїдів не враховано у відомій моделі [10]. З цієї точки зору 40 нм наночастинки Y_2O_3 можуть бути ефективнішими порівняно з 5 нм ZrO_2 .

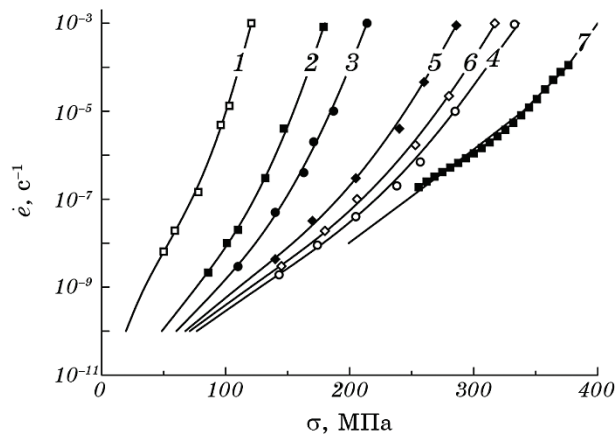


Рис. 6. Залежність швидкості повзучості від напруження за 673 К для Zr і його стопів: Zr (1), Zr-1Nb (2), Zr-1Nb-1,5Sn (3), Zr-1Nb-1,5Sn-1,2ZrO₂ (4), Zr-1Nb-3Sn (5), Zr-1Nb-3Sn-0,5ZrO₂ (6), Zr-1Nb-1,5Sn-0,17Fe-1,5Y₂O₃ (7).

Fig. 6. Steady-state creep strain rate as a function of stress at 673 K for Zr (1), Zr-1Nb (2), Zr-1Nb-1.5Sn (3), Zr-1Nb-1.5Sn-1.2ZrO₂ (4), Zr-1Nb-3Sn (5), Zr-1Nb-3Sn-0.5ZrO₂ (6), Zr-1Nb-1.5Sn-0.17Fe-1.5Y₂O₃ (7).

У кінцевому підсумку, очікується, що представлені результати досліджень сприятимуть подальшій розробці цирконієвих стопів з потенціалом їх технологічного використання за більш високих температур і напружень як оболонкових стопів для твелів в ядерній енергетиці.

4. ВИСНОВКИ

1. Показана можливість додаткового зміцнення матриці Zn–Nb–Sn стопів і перспективи використання наноксидного зміцнення для підвищення опору дислокаційної повзучості, жароміцності і низькотемпературної пластичності цирконієвих стопів нового покоління. Порівняно з термічними перешкодами, що створюються атомами Nb і Sn, наночастки ZrO_2 (4 нм) і, більшою мірою Y_2O_3 (до 40 нм), є ефективними міцними бар'єрами, які вносять суттєвий вклад в опір руху дислокацій.

2. Запропоновано спосіб введення тяжкотопких нанорозмірних оксидів у рідкий стоп в системі Zr–Nb–Sn на основі лігатури, що складається з порошкової композиції оксидів і металевих компонентів (олова). Водночас за даними трансмісійної електронної мікроскопії таке технологічне рішення забезпечує рівномірний розподіл наночасток у процесі кристалізації стопу. У разі введення 1,2–1,5% мас. наноксидів короткочасна міцність стопів за 673 К зростає більше, ніж на 100 МПа з більш рівномірним подовженням.

3. З використанням методу релаксації напружень для стопу Zr–1Nb–1,5Sn–0,17Fe–1,5 нм Y_2O_3 побудовані діаграми, які визначають опір повзучості у широкому інтервалі температур і напружень.

4. Розраховані значення активаційних параметрів узгоджуються з моделлю Арта–Вілкінсона, яка описує механізм міцних бар'єрів до $2Gb^3$. Встановлено, що за 673–873 К швидкість повзучості стопу Zr–1Nb–1,5Sn–0,17Fe–1,5 нм Y_2O_3 контролюється найбільш імовірним механізмом обходу некогерентних наночастинок дислокаціями у процесі їхнього термічно активованого сходження з е.а. 4,3 еВ ($\sim 1Gb^3$) і а.о. $31,5b^3$ для литого стану, і з е.а. 3,4 еВ ($\sim 0,8Gb^3$) і а.о. $22,5b^3$ для деформованого стану.

4. Метод наноксидного зміцнення відкриває нові можливості для формування більш однорідної структури, що затримує передчасне руйнування досліджених стопів. Опір дислокаційної повзучості досліджених цирконієвих стопів за 673 К значно збільшується з підвищенням концентрації наночастинок до 1,5% мас.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. С. Займовский, А. В. Никулина, Н. Т. Решетников, *Циркониевые сплавы*

- в ядерной энергетике* (Москва: Энергоатомиздат: 1994).
2. K. I. Chang and S. I. Hong, *J. Nucl. Mater.*, **373**, Iss. 1–3: 16 (2008).
 3. B. X. Zhou, M. Y. Yao, Z. K. Li, X. M. Wang, J. Zhou, C. S. Long, Q. Liu, and B. F. Luan, *J. Mater. Sci. Technol.*, **28**, Iss. 7: 606 (2012).
 4. C. Cochrane, I. Skippon, and M. R. Daymond, *Int. J. Plasticity*, **119**: 102 (2019).
 5. А. А. Березина, Е. А. Сегиды, В. К. Носенко, А. В. Котко, *Электронная микроскопия и прочность материалов*, **14**: 57 (2007).
 6. Ю. Р. Колобов, Г. П. Грабовецкая, Е. Ф. Дударев, К. В. Иванов, *Вопросы материаловедения*, **37**, № 1: 56 (2004).
 7. В. Г. Ткаченко, А. И. Кондрашев, А. Н. Малка, П. М. Романко, А. И. Дехтяр, В. И. Бондарчук, *Металлофиз. новейшие технол.*, **39**, № 10: 1321 (2017).
 8. V. G. Tkachenko, *Res. Dev. Material Sci.*, **12**, Iss. 5: 1344 (2020).
 9. К. И. Портной, Б. Н. Бабич, *Дисперсноупрочнённые материалы* (Москва: Металлургия: 1974).
 10. E. Artz and D. S. Wilkinson, *Acta Metall.*, **34**, Iss. 10: 1893 (1986).
 11. S. Ko, J. M. Lee, and S. I. Hong, *Nuclear Engineering Technology*, **43**, Iss. 5: 421 (2011).
 12. A. H. Cottrell and B. A. Bilby, *Proc. Phys. Soc. A*, **62**: 49 (1949).
 13. Г. Дж. Фрост, М. Ф. Эшби, *Карты механизмов деформации* (Челябинск: Металлургия: 1989).
 14. V. G. Tkachenko, *Strength of Mater.*, **45**: 555 (2013).
 15. E. W. К. Honeycombe, *The Plastic Deformation of Metals* (London, Baltimore: E. Arnold LTD: 1984).
 16. J. Rosler and E. Arzt, *Acta Metal. Mater.*, **38**, Iss. 4: 671 (1990).

REFERENCES

1. A. S. Zaymovskiy, A. V. Nikulina, and N. T. Reshetnikov, *Tsirkonievye Splavy v Yadernoy Energetike* [Zirconium Alloys in Nuclear Power] (Moscow: Energoatomizdat: 1994) (in Russian).
2. K. I. Chang and S. I. Hong, *J. Nucl. Mater.*, **373**, Iss. 1–3: 16 (2008).
3. B. X. Zhou, M. Y. Yao, Z. K. Li, X. M. Wang, J. Zhou, C. S. Long, Q. Liu, and B. F. Luan, *J. Mater. Sci. Technol.*, **28**, Iss. 7: 606 (2012).
4. C. Cochrane, I. Skippon, and M. R. Daymond, *Int. J. Plasticity*, **119**: 102 (2019).
5. А. А. Березина, Е. А. Сегиды, В. К. Носенко, and А. В. Котко, *Elektronnaya Mikroskopiya i Prochnost' Materialov*, **14**: 57 (2007) (in Russian).
6. Yu. R. Kolobov, G. P. Grabovetskaya, E. F. Dudarev, and K. V. Ivanov, *Voprosy Materialovedeniya*, **37**, No. 1: 56 (2004) (in Russian).
7. V. G. Tkachenko, O. I. Kondrashev, O. M. Malka, P. M. Romanko, O. I. Dekhtyar, and V. I. Bondarchuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 10: 1321 (2017) (in Russian).
8. V. G. Tkachenko, *Res. Dev. Material Sci.*, **12**, Iss. 5: 1344 (2020).
9. К. И. Портной and Б. Н. Бабич, *Disperstnouprohrnennye Materialy* [Dispersion-Strengthened Materials] (Moscow: Metallurgiya: 1974) (in Russian).

10. E. Artz and D. S. Wilkinson, *Acta Metall.*, **34**, Iss. 10: 1893 (1986).
11. S. Ko, J. M. Lee, and S. I. Hong, *Nuclear Engineering Technology*, **43**, Iss. 5: 421 (2011).
12. A. H. Cottrell and B. A. Bilby, *Proc. Phys. Soc. A*, **62**: 49 (1949).
13. H. J. Frost and M. F. Ashby, *Karty Mekhanizmov Deformatsii* [Maps of Mechanisms Deformations] (Chelyabinsk: Metallurgiya: 1989) (in Russian).
14. V. G. Tkachenko, *Strength of Mater.*, **45**: 555 (2013).
15. R. W. K. Honeycombe, *The Plastic Deformation of Metals* London, Baltimore: E. Arnold LTD: 1984).
16. J. Rosler and E. Arzt, *Acta Metal. Mater.*, **38**, Iss. 4: 671 (1990).