

PHYSICS OF STRENGTH AND PLASTICITY

PACS numbers: 62.20.F-, 62.20.fk, 62.20.Hg, 81.05.Bx, 81.70.Bt, 81.70.-q

Впорядковані стопи цирконію з інтерметалідним зміцненням

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*

В даній роботі обґрунтовані хемічні склади і режими оброблення нових експериментальних стопів в системі Zr–8Al–1Nb з інтерметалідним (Zr₃Al) зміцненням для подальшого підвищення механічних властивостей цирконійових стопів на основі формування впорядкованої надструктури L1₂. Представлені результати вимірювань за температур 293 і 673–973 К різних параметрів короткочасних і тривалих механічних властивостей цирконійових стопів Zr–8Al і Zr–8Al–1Nb, істотно впорядкованих на основі фази Zr₃Al. Встановлено, що їх механічні характеристики визначаються в основному властивостями впорядкованої за типом L1₂ структури інтерметаліду Zr₃Al (до 92%). Легування Ніобієм додатково підвищує жароміцність, релаксаційну стійкість і опір дислокаційній повзучості стопу Zr–8Al–1Nb. Макроскопічна межа плинності стопу практично не змінюється з підвищенням температури, а високотемпературні механічні властивості цирконійового стопу з інтерметалідним Zr₃Al зміцненням більш ніж в два рази вище аналогічних показників цирконійових стопів з твердорозчинним зміцненням (Zircaloy). Досліджені модифікації істотно впорядкованих цирконійових стопів з інтерметалідним зміцненням розглядаються як перспективні матриці для композиційних матеріалів нового покоління з найбільш високими експлуатаційними характеристиками в ядерній енергетиці.

Ключові слова: цирконійовий стоп, Zr₃Al впорядкування, міцність, пластичність, механізм повзучості.

Corresponding author: Oleksandr Mykolayovych Malka
E-mail: omalka7049@gmail.com

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

Citation: O. M. Malka, P. M. Romanko, V. G. Tkachenko, and O. I. Kondrashev, Ordered Zirconium Alloys with Intermetallic Hardening, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 44, No. 4: 443–457 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.04.0443](https://doi.org/10.15407/mfint.44.04.0443)

This research article outlines a detailed study of mechanical properties of zirconium alloys in the Zr–8Al and Zr–8Al–1Nb systems using strain rate change measurements and tensile tests in a wide temperature range, to optimize their specific properties such as dislocation creep resistance, high temperature strength and low temperature ductility. In this approach, suitable combination of the innovative are melting, hot-working and annealing treatment of the Zr–8Al–1Nb alloy to produce a substantially continuous matrix of the $L1_2$ ordered intermetallic compound Zr_3Al (up to 92%). A series of mechanical tests has been carried out with the Zr_3Al based alloys which should consider as discontinuously reinforced composite materials by the very nature themselves. Post thermomechanical treatment of as-cast Zr_3Al based alloys indicates owing to their unchangeable yield stress at 293 and 673–973 K. Mechanical properties of the essentially ordered Zr_3Al based alloys are at least two times higher than that observed for solution hardened zirconium alloys (Zircaloes). The Zr_3Al induced structure developed by thermomechanical treatments with subsequent annealing improves the chemical and structural homogeneity of the composite material as a whole. The formation of inhibitory jog type obstacles on the screw dislocations is assumed to be the rate controlling deformed mechanism of Zr_3Al ordered alloy strengthening which is dependent on the dislocation density. The excellent combination of short-term mechanical properties at 293 K and relaxation strength at 673–773 K revealed in the Zr_3Al based alloys leads to their ability for high performance applications in nuclear energetic.

Key words: zirconium alloy, Zr_3Al ordering, strength, plasticity, creep mechanism.

(Отримано 2 жовтня 2021 р.; остаточн. варіант — 21 лютого 2022 р.)

1. ВСТУП

Тепловиділяючі елементи у вигляді сформованого порошку оксиду урану розміщують в трубних оболонках зі стопу цирконію з добавками Nb і Sn і потім використовують в енергетичних ядерних реакторах на теплових нейтронах з водяним теплоносієм [1]. У зв'язку з технологічними вимогами підвищення температури для ефективної роботи теплоносія до 723 К відомі промислові стопи в цих умовах не можуть бути використані через їх недостатню міцність і опір повзучості. У зв'язку з цим зростаючий інтерес фахівців викликає ряд перспективних систем цирконійових стопів на основі інтерметаліду Zr_3Al з впорядкованою надструктурою типу $L1_2$ [2–4]. На відміну від металевих стопів, наприклад, з твердорозчинним зміцненням, де спостерігається різке зниження межі плинності з підвищенням температури, хемічна сполука Ni_3Al характеризується аномальним ходом її температурної залежності завдяки більш високому термічному опору його впорядкованої структури. Є всі підстави припустити подібну температурну залежність межі плинності

для впорядкованої сполуки Zr_3Al . Оскільки Zr_3Al відрізняється малим перетином захоплення теплових нейтронів, корозійною стійкістю і потенційно високим опором повзучості, роботи в області досліджень структури і властивостей цирконійових стопів на основі Zr_3Al проводяться протягом багатьох років [5–7].

Цирконійові стопи з матрицею з впорядкованого інтерметаліду Zr_3Al запатентовані в США [2]. Ці стопи в литому стані піддавались гарячій деформації за температури 1273 К в двофазній області $\beta_{Zr}-Zr_2Al$ і відпалені за температури 1265 К. Були виявлені помітні поліпшення короточасної міцності, опору повзучості і корозійної стійкості в стопах цирконію, що містять від 7,5 до 9,5% мас. Al. В даних стопах інтерметалідне зміцнення здійснювалось по перитектоїдній реакції $\beta_{Zr} + Zr_2Al \leftrightarrow Zr_3Al$ (8,97% Al). Причому, інтерметалід Zr_3Al , що має впорядковану ГЦК-структуру кристалу типу Cu_3Au , стає основною фазою в зазначених литих стопах, якщо її кількість перевищує 50% за обсягом. Такі стопи, на жаль, мають обмежену пластичність δ (~3% за температури 293 К і ~10% за температури 573 К) і низьку технологічність. Їх поки що не можна використовувати в якості конструкційних матеріалів в реакторах нового покоління не тільки внаслідок недостатньої пластичності за кімнатної температури, але і через аморфізацію, викликану нейтронним опроміненням. Деякі обнадійливі результати було одержано на литих стопах в системі $Zr-Al-Nb$ після тривалого термооброблення (відпалу) [8]. При цьому морфологія фаз і розподіл фази Zr_3Al пов'язується з активацією контролюваного далекодійного (дифузійного) механізму.

Таким чином, короточасні і тривалі механічні властивості цирконійових стопів з Zr_3Al інтерметалідним зміцненням вивчені недостатньо, особливо в діапазоні напруг і температур, які відповідають їх потенційному застосуванню. У цьому контексті стає доцільним вибір хемічних складів стопів в системі $Zr-Al-Nb$, які забезпечать завдяки використанню нового технологічного циклу, тобто їх термомеханічного і термічного оброблення, оптимальне поєднання високих значень міцності та пластичності за температури 293 К і підвищених температурах не нижче 673 К.

2. МАТЕРІЯЛ І ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Зливки стопів $Zr-8Al$ і $Zr-8Al-1Nb$ були одержані з використанням йодидного цирконію, алюмінію марки А-99 і ніобію марки НбШОО. Витоплення відливок проводилось в електродуговій печі з невитратним вольфрамовим електродом в середовищі чистого аргону з кількістю перетопів 7 разів. Хемічні та фазові склади цих стопів були визначені з використанням рентгенівської флуоресцентної та рентгенівської фазової аналіз. Одержані зливки були підготовлені

для досліджень в литому, деформованому і відпаленому станах за режимами, наведеними в табл. 1.

Відповідно до діаграми фазових рівноваг (рис. 1) стоп Zr–8Al знаходиться в двофазній області $\alpha_{Zr} + Zr_3Al$. Тугоплавкий інтерметалід Zr_3Al за температур вище 1261 К утворюється по перитектоїдній реакції $\beta_{Zr} + Zr_2Al \leftrightarrow Zr_3Al$, а нижче 1213 К — по перитектоїдній реакції $\alpha_{Zr} + Zr_2Al \leftrightarrow Zr_3Al$. Цим пояснюється вибір режимів термо-механічного і термічного оброблення (табл. 1). Сам інтерметалід Zr_3Al є впорядкованою надструктурою з ГЦК-ґратницею типу Cu_3Al ($L1_2$, $cP4$) з періодом ґратниці $a = 0,4372$ нм за кімнатної температури (рис. 2). Цей тип упорядкованого інтерметаліду Zr_3Al утворюється за термообробленні (відпал за температури 1153 К протягом 4-х годин) в процесі перитектоїдної реакції.

Після ТО1 структура стопу, що складається з 10% об. α_{Zr} і 90% фази Zr_3Al стає недеформованою вже після деформації $\sim 30\%$ з підвищеною чутливістю до локальної концентрації окрихчувальних напружень. Після інтенсивної деформації ϵ від 0,34 до 0,56 стопи піддавали термообробленню за температури 1153 К для виділення максимальної кількості фази Zr_3Al . Через низьку технологічність Zr_3Al в матриці α_{Zr} частина режимів термооброблення була проведена за температур $1237\text{ К} \rightarrow 1173\text{ К}$, які відповідають більш висо-

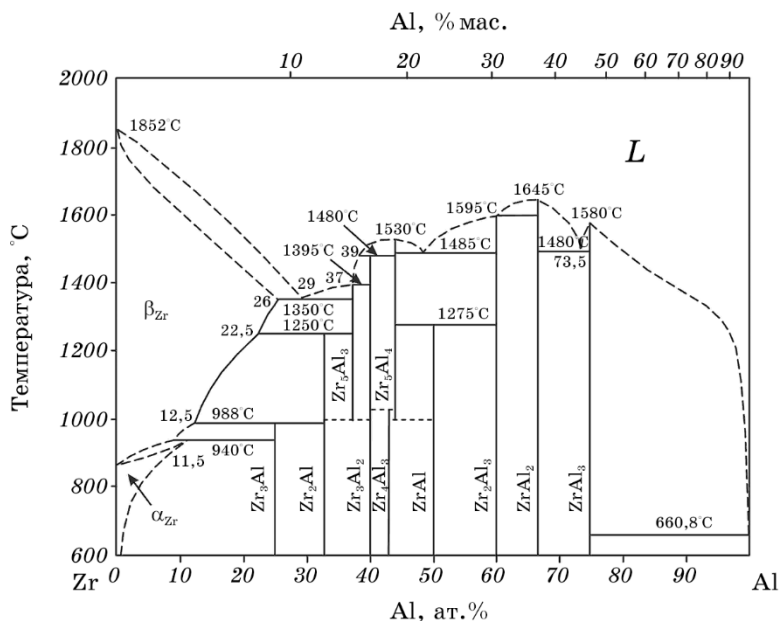


Рис. 1. Діаграма стану Zr–Al.

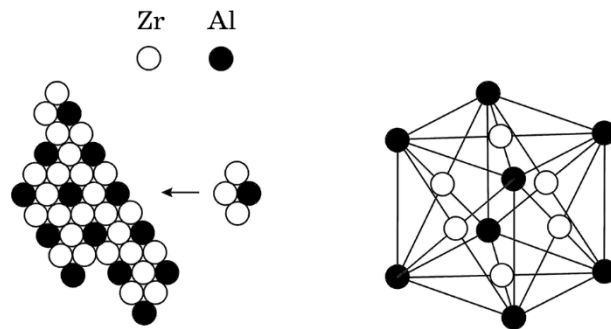
Fig. 1. Zr–Al equilibrium phase diagram.

ТАБЛИЦЯ 1. Режими термічного і термомеханічного оброблення цирконійових стопів.**TABLE 1.** Processing modes of thermal and thermomechanical treatment of zirconium alloys.

Стой	Вид оброблення	Позначення
Zr-8Al Zr-8Al-1Nb	Відпал за температури 1153 К 4 години	ТО1
Zr-8Al	Гаряче кування на $e = 0,34$ за температури 1237 К \rightarrow 1173 К; відпал 1173 К 10 хв; відпал за температури 1153 К 4 години	ТМО + ТО2 + ТО1
Zr-8Al-1Nb	Гаряче кування на $e = 0,34$ за температури 1237 К \rightarrow 1173 К; відпал за температури 1273 К 10 хв	ТМО + ТО3
Zr-8Al-1Nb	Гаряче кування на $e = 0,34$ за температури 1237 К \rightarrow 1173 К; відпал за температури 1273 К 10 хв; відпал за температури 1153 К 4 години	ТМО + ТО3 + ТО1

кій пластичності β_{Zr} .

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 НИКІМП за швидкості деформації $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ у відповідності до ДСТУ EN 10002-1:2006 за кімнатної температури на повітрі і ДСТУ EN 10002-5:2006 за підвищених температур у вакуумі не вище 0,013 Па. При цьому швидкість зростання напруження в зразку складала ~ 3 МПа/с. Подовження фіксували тензOMETРИЧНИМ датчиком безпосередньо з робочої частини зразка. Зразки вирізали з центральної частини відли-

**Рис. 2.** Порядок укладання атомів і кристалічна ґратниця Zr_3Al .**Fig. 2.** The stacking order of the atoms and the crystal lattice Zr_3Al .

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

Для того, щоб встановити величину опору повзучості цирконійових стопів в широкому інтервалі температур, було проведено випробування на релаксацію напружень за температур 623–923 К на машині 1246Р-2/2300 у вакуумі не вище 0,013 Па. Точність підтримки температури складала $\pm 0,25$ К. Методика проведення експерименту приведена в [9]. Сам експеримент проводився з тією лише різницею, що за температур 673 і 773 К навантаження проводилось до деформації 8% через те, що дані стопи за температур менших ~ 800 К за швидкості активного навантаження 10^{-4} с $^{-1}$ і навіть при дуже високих ступенях деформації не виходять на стадію усталеної течії, а деформуються з практично лінійним деформаційним зміцненням (коефіцієнт деформаційного зміцнення $d\sigma/d\varepsilon \approx 2,5$ ГПа) до руйнування.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати рентгенівської фазової аналізи стопів Zr–8Al і Zr–8Al–1Nb наведені в табл. 2.

За цими даними об'ємна частка фази Zr₃Al в деформованих і відпалених стопах Zr–8Al–1Nb становить 80,6–84,5%. Інший об'єм займає твердий розчин на основі α_{Zr} . Зменшення періоду ґратниці α_{Zr} стопу Zr–8Al–1Nb (в порівнянні з періодом ґратниці стопу Zr–8Al означає, що ніобій розчиняється в α_{Zr} , при цьому практично не розчиняється в Zr₃Al, оскільки період ґратниці Zr₃Al практично не змінюється за даними рентгеноструктурної аналізи. До цього слід додати, що додаткове легування Zr–8Al Ніобієм уповільнює процес перитектоїдного перетворення, знижуючи об'ємну частку Zr₃Al і збільшуючи об'ємну частку α_{Zr} .

Досліджені литі стопи систем Zr–Al і Zr–Al–Nb володіють обмеженою пластичністю, що не перевищує декількох відсотків за температури 293 К (табл. 3). Подальше термомеханічне оброблення (ТМО) цих стопів з подальшим відпалом за температури 1153 К протягом 4 годин приводить до істотного збільшення міцності та пластичності. За термомеханічного оброблення стопів різко підвищується концентрація вакансій, що приводить до підвищення дифузійної рухливості атомів і пришвидшує процеси утворення фази Zr₃Al в процесі перитектоїдного перетворення. Певна роль у формуванні механічних властивостей стопів в системі Zr–Al–Nb належить твердим розчинам на основі цирконію. Зокрема, зі збільшенням об'ємної частки α_{Zr} при переході від стопу Zr–8Al до Zr–Al–Nb зростає і залишкова деформація (табл. 3 і 4).

Деформація стопів на основі інтерметаліду Zr₃Al (надструктура L1₂) має свої особливості в широкому інтервалі температур. 1) В ін-

ТАБЛИЦЯ 2. Фазовий склад деформованих стопів.

TABLE 2. Phase composition of deformed alloys.

Стоп	α_{Zr} (ГПУ)		Zr_2Al (гексагональна)	
	Параметри ґратниці, нм	Об'ємна доля, %	Параметри ґратниці, нм	Об'ємна доля, %
Деформований стан				
Zr-8Al	$a = 0,32070$ $c = 0,51072$ $c/a = 0,15925$	71,63	$a = 0,49003$ $c = 0,59511$	28,37
Zr-8Al-1Nb	$a = 0,32091$ $c = 0,51145$ $c/a = 1,5937$	80,39	$a = 0,49003$ $c = 0,59498$	19,61
Деформований і відпалений стан				
	α_{Zr} (ГПУ)		Zr_3Al (ГЦК)	
Zr-8Al	$a = 0,32250$ $c = 0,51575$ $c/a = 0,15937$	7,36	$a = 0,43761$	92,64
Zr-8Al-1Nb	$a = 0,32156$ $c = 51369$ $c/a = 1,5975$	16,22	$a = 0,43751$	83,78

тервалі температур 293–773 К ці стопи зберігають рівномірне подовження від початку деформації до повного руйнування, тобто не виявляють схильності до локалізації деформації з утворенням шийки, а їх пластичність збільшується з підвищенням температури (до 873 К). 2) Характерною особливістю досліджених стопів на основі Zr_3Al є фактична відсутність виразної температурної залежності межі плинності, наприклад, для стопу Zr-8Al (92% Zr_3Al) (табл. 3 і 4). Цей результат є ознакою більш ефективного термічного опору впорядкованої структури $L1_2$ інтерметаліду Zr_3Al в порівнянні зі стопами з твердорозчинним зміцненням в системі Zircaloy, у яких межа плинності зменшується з підвищенням температури (рис. 3).

Збереження межі плинності стопу Zr-8Al з підвищенням температури (606 МПа за температури 293 К і 604 МПа за температури 673 К (табл. 3 і 4) ймовірно пов'язано з появою загальмованих комплексів Кіра-Вільсдорфа та бар'єрів Ломера-Коттрелла [3, 4] за даних умов швидкості зростання напруження в зразку (~3 МПа/с). Більш того, всі механічні властивості досліджених цирконійових стопів на основі Zr_3Al істотно вище, ніж аналогічні властивості стопів в системі Zr-Nb-Sn [1] і промислових стопів Э-110, Э-635. 3) Криві розтягу цирконійових стопів з різною матрицею показують

ТАБЛИЦЯ 3. Механічні властивості цирконійових стопів з матрицею на основі Zr_3Al за температури 293 К.**TABLE 3.** Mechanical properties of zirconium alloys with a matrix based on Zr_3Al at 293 K.

№	Стой	HV_{30} , МПа	E , ГПа	$\sigma_{0,002}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %	ψ , %
Литий стан + ТО1								
1	Zr-8Al	2607	126	445	606	607	0,3	2,0
2	Zr-8Al-1Nb	2821	122	345	601	845	3,6	6,4
Литий стан + ТМО + ТО1								
3	Zr-8Al	2,72	122	477	526	807	5,8	10,4
4	Zr-8Al-1Nb	2,74	106	510	618	950	7,9	13,0
5	Zr-8Al-1Nb*	2,56	122	377	519	962	8,2	7,5

* — між ТМО і ТО1 проводилося ТОЗ.

ТАБЛИЦЯ 4. Механічні властивості цирконійових стопів з матрицею на основі Zr_3Al за температури 673 К.**TABLE 4.** Mechanical properties of zirconium alloys with a matrix based on Zr_3Al at 673 K.

№	Стой	E , ГПа	$\sigma_{0,002}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %	ψ , %
Литий стан + ТО1							
1	Zr-8Al	106	383	604	776	14,4	24,8
2	Zr-8Al-1Nb	99	394	540	874	24,2	19,6

(рис. 3), що за характеристиками міцності та пластичності стопів на основі Zr_3Al більш ніж в два рази перевершують аналогічні характеристики стопу з твердорозчинним зміцненням матриці на основі α_{Zr} . Ніобій додатково підвищує пластичність упорядкованих стопів після термооброблення за температури 1153 К, яка змінює співвідношення твердої Zr_3Al і м'якої α_{Zr} фаз і збільшує об'ємну частку м'якої складової α_{Zr} в стопі Zr-8Al-1Nb. Наявність зуба пластичності при проміжних розвантаженнях пов'язується з розмноженням дислокацій і розвитком деформаційного старіння, обумовленого утворенням кисневих атмосфер на ядрах дислокацій.

На рисунку 4 приведені результати досліджень залежності швидкості усталеної повзучості від величини діючого напруження за результатами випробувань на релаксацію напружень цих стопів. На графіках точки на кривих відповідають експериментальним даним, а лінії — екстраполяційним та прогнозованим залежностям швидкості усталеної повзучості.

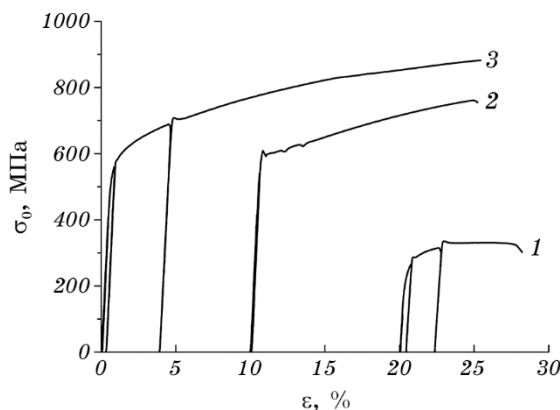


Рис. 3. Криві розтягу для цирконійових стопів з нанофазним і твердорозчинним зміцненням (1) та відповідно стопів на основі Zr_3Al за температури 673 К для стопів $Zr-1Nb-1,5Sn-0,17Fe-1,5Y_2O_3(<40 \text{ нм})$ (1); $Zr-8Al + TO1$ (2) і $Zr-8Al-1Nb + TO1$ (3).

Fig. 3. Tensile curves for a zirconium alloy with nanophase and solid solution strengthening (1) and essentially ordered Zr_3Al based alloys at temperature 673 K for alloys $Zr-1Nb-1.5Sn-0.17Fe-1.5Y_2O_3(<40 \text{ nm})$ (1); $Zr-8Al + TO1$ (2) and $Zr-8Al-1Nb + TO1$ (3).

Для термоактиваційної аналізи і побудови екстрапольованих і прогнозованих функцій на рис. 4 користувалися узагальненим співвідношенням (1) [10], яке було використано в попередній роботі авторів [9]. При розрахунках було використано значення вектора Бюргерса надчасткової дислокації $b = 0,4372 \text{ нм}$ і коефіцієнта Пуассона $\mu = 0,34$ для α_{Zr} . Результати його приведені безпосередньо на рис. 4. Термоактиваційну аналізу було проведено по тих експериментальних точках кривих, які відповідають одному й тому ж значенню активаційного об'єму.

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

де $\dot{\epsilon}_0$ — константа швидкості повзучості; $\tau = \sigma/2$ — напруження зсуву; G — модуль зсуву; m — ступінь деформаційного зміцнення, пов'язана з залежністю густини рухомих дислокацій від напруження (зазвичай $m = 2$); H_0 — удавана енергія активації (е.а.); V — удаваний активаційний об'єм (а.о.); k — константа Больцманна; T — абсолютна температура.

Для додаткової аналізи особливо в області малих напружень за температури 973 К було використано залежність (2):

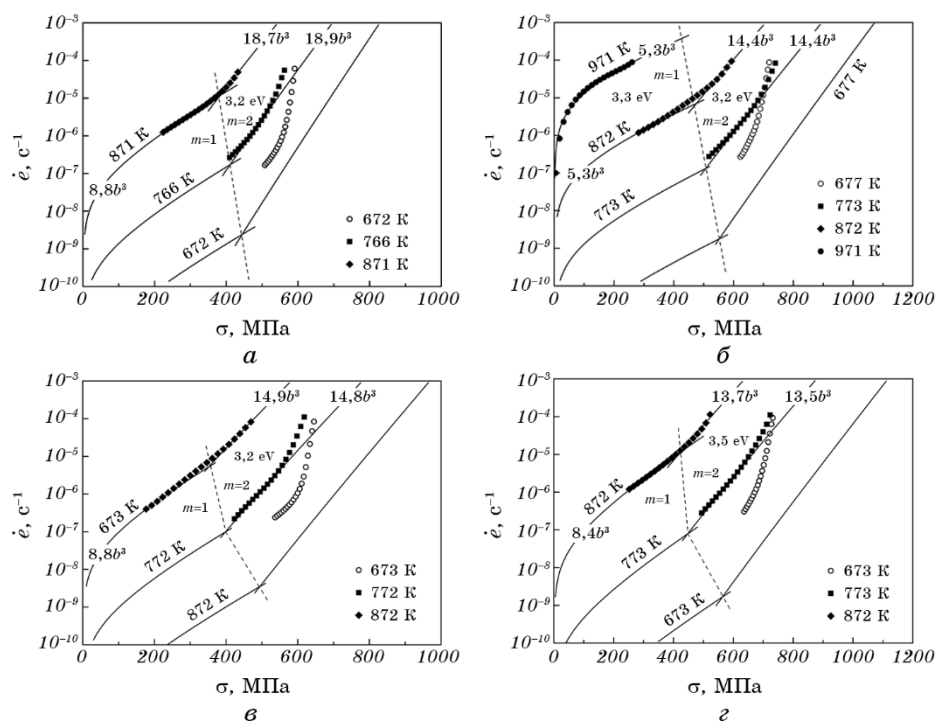


Рис. 4. Залежність швидкості повзучості від напруження і температури для сплавів Zr-8Al + TO1 (а), Zr-8Al + TMO ($e = 0,4$) + TO3 + TO1 (б), Zr-8Al-1Nb + TO1 (в), Zr-8Al-1Nb + TMO ($e = 0,52$) + TO3 + TO1 (г).

Fig. 4. The dependence of creep strain rate on stress and temperature for alloys Zr-8Al + TO1 (a), Zr-8Al + TMO ($e = 0,4$) + TO3 + TO1 (б), Zr-8Al-1Nb + TO1 (в), Zr-8Al-1Nb + TMO ($e = 0,52$) + TO3 + TO1 (г).

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

де $n = m + 1$. Результати аналізу за формулою (2) приведені в табл. 5.

Аналіза даних табл. 5 за температури 973 К показала, що величина n в районі 2 вказує на вклад дислокаційної повзучості переважно в приграничній області зерен, тоді як при більших напруженнях (правіше штрихової лінії) скоріш за все переважає матричний внутрішньозеренний дислокаційний механізм повзучості.

При розрахунках модуля зсуву використовувалась температурна залежність модуля Юнга (рис. 5).

Експериментальні точки, які одержані за температури 673 К і частині даних за температури 773 К (високі напруження) при виконанні термоактиваційної аналізу не брали. Причина — зразок не

ТАБЛИЦЯ 5. Розраховані значення параметру n за виразом (2).TABLE 5. The calculated value of the parameter n according to formula (2).

Стой	Температура випробувань, К			
	673	773	873	973
Zr-8Al + TO1	13-97	9-35	3,4-13	-
Zr-8Al + TMO ($e = 0,4$) + TO3 + TO1	16-71	9-31	3-14	1,6-2,8
Zr-8Al-1Nb + TO1	9-77	10-35	2,9-10	-
Zr-8Al-1Nb + TMO ($e = 0,52$) + TO3 + TO1	19-69	10-31	3,4-16	-

В табл. 5 менші значення n відносяться до найменших напружень дослідження, більші — до найбільших.

доведений до стадії течії оскільки навіть при 8% деформації він продовжував майже лінійно зміцнюватися з невеликим коефіцієнтом деформаційного зміцнення $d\tau_{\max}/d\gamma_{\max} \sim 0,03G$ за температури 672 К. З літератури [11, 12] відомо, що друга майже лінійна стадія зміцнення (нагартування) за теоріями Мотта і Гірша для ГЦК-металів за коефіцієнта деформаційного зміцнення $0,03G$ пов'язана з утворенням на гвинтових дислокаціях сходинок. На утворення кожної сходинки необхідна енергія αGb^3 , де $\alpha \sim 0,2-0,5$ — коефіцієнт Мотта. Дані сходинки можуть консервативно рухатися вздовж дислокацій і неконсервативно переміщуватися разом з дислокаціями в напрямку їх руху. При цьому такий рух супроводжується утворенням або вакансій, або міжвузлових атомів в залежності від напрямку руху сходинки. Неконсервативний рух можливий тільки за рахунок дуже сильної термічної активації з енергією $\sim 0,5-1Gb^3$. Саме величина концентрації цих сходинок і визначає величину деформаційного зміцнення. І оскільки усталена повзучість, згідно уявлень Мотта, виникає коли швидкість деформаційного зміцнення поступово знижуючись досягає величини, яка дорівнює швидкості термічно активованого повернення, то логічно припустити, що термічно активованими бар'єрами є сходинки на гвинтових дислокаціях, а найбільш ймовірним контролюючим термічно активованим механізмом є їх неконсервативний рух. Це також підтверджується величинами енергії активації 3,2-3,5 еВ ($0,5-0,74Gb^3$).

До того ж, як показано в літературі [13], на подібному стопі (Ni_3Al) з тією ж структурою $L1_2$, що при малих швидкостях деформації 10^{-6} c^{-1} порівняно з високими 10^{-3} і 10^{-2} c^{-1} аномальної залежності величини $\sigma_{0,2}$ не спостерігається внаслідок того, що наддислокації за механізмом поперечного ковзання встигають повністю переходити з октаедричних до кубічних площин ковзання і навпаки, і загальмовані комплекси майже відсутні. Тож пов'язати одер-

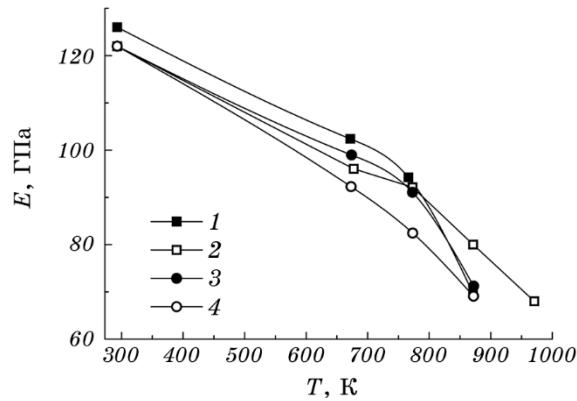


Рис. 5. Температурна залежність модуля Юнга для сплавів Zr-8Al + TO1 (1), Zr-8Al + TMO ($e = 0,4$) + TO3 + TO1 (2), Zr-8Al-1Nb + TO1 (3), Zr-8Al-1Nb + TMO ($e = 0,52$) + TO3 + TO1 (4).

Fig. 5. The temperature dependence of the Young's modulus for alloys Zr-8Al + TO1 (1), Zr-8Al + TMO ($e = 0,4$) + TO3 + TO1 (2), Zr-8Al-1Nb + TO1 (3), Zr-8Al-1Nb + TMO ($e = 0,52$) + TO3 + TO1 (4).

жану нами величину $e.a.$ з доданням бар'єрів Кіра-Вільсдорфа в експериментах на релаксацію з малими швидкостями деформації неможливо.

Також з експериментів на гаряче кування стопу Zr-8Al переведеного термообробленням TO1 в надструктуру Zr_3Al (90%) можна зробити висновок, що при великих швидкостях зростання напруження в матеріалі відбувається дуже інтенсивне утворення загальмованих комплексів Кіра-Вільсдорфа і можливо сидячих дислокацій типу Ломера-Коттрелла. Причому інтенсивність накопичення і термічна міцність цих бар'єрів така, що після деформації куванням 30% навіть за температури 1273 К кування вже не можливе. При збільшенні енергії удару зразки крихко руйнуються. Внаслідок цього інтенсивне термомеханічне оброблення стопів на основі надструктури $L1_2$, зокрема Zr_3Al , проводити недоцільно. Доцільно проводити TMO з малими швидкостями деформації, наприклад екструзією. Це витікає з експериментів на релаксацію (рис. 4, б). Там видно, що вже за температури 971 К, яка на 300 К нижче ніж температура кування, пластична течія металу відбувається відносно легко (10^{-6} s^{-1}) за малих напружень (20 МПа).

Таким чином очікується, що представлені обнадійливі результати досліджень будуть сприяти подальшій розробці цирконійових стопів з потенціалом їх технологічного використання за більш високих температур і напруженнях в якості оболонкових стопів для твелів в ядерній енергетиці.

4. ВИСНОВКИ

1. Результати короточасних випробувань литих, деформованих і відпалених цирконійових стопів в системі Zr–Al–Nb за температур 293 і 673 К, а також випробувань на релаксацію напружень в інтервалі температур 673–973 К переконують в тому, що основна роль у формуванні механічних властивостей цих стопів визначається інтерметалідом Zr_3Al з упорядкованою надструктурою $L1_2$, який займає до 92% об'єму матеріалу. Причому у порівнянні з цирконійовим стопом типу Zircaloy з α_{Zr} матрицею, що був зміцнений нанорозмірними частинками Y_2O_3 , цирконійові стопи з впорядкованою надструктурою Zr_3Al відрізняються набагато вищими характеристиками жароміцності в інтервалі температур 673–873К і пластичності в інтервалі температур 293–673 К.

2. Литі стопи на основі впорядкованого інтерметаліду Zr_3Al з ГЦК-ґратницею характеризуються порівняно низькою пластичністю за температури 293 К і обмеженою деформованістю навіть за підвищених температур. Для підвищення деформованості і механічних властивостей литих стопів на основі Zr_3Al їх необхідно піддавати термомеханічному обробленню вище 1260 К з наступним термообробленням до 1210 К в умовах, що забезпечують максимальну кількість фази Zr_3Al .

3. Додаткове легування двофазного стопу Zr–8Al з ніобієм (до 1%), який розчиняється в первинному α_{Zr} і не взаємодіє з Zr_3Al , істотно збільшує межу міцності і опір дислокаційній релаксації деформованого стопу з оптимальним поєднанням високих технологічних значень їх міцності та пластичності за температури 293 К.

4. Встановлено, що межа плинності цих стопів на основі фази Zr_3Al практично не залежить від температури, що свідчить про високий термічний опір їх двофазної структури за температур 673–773 К. При цьому межа плинності жароміцних стопів на основі Zr_3Al більш ніж в два рази перевищує аналогічні показники цирконійових стопів з твердорозчинним зміцненням (типу Zircalloy), які відрізняються сильною її температурною залежністю.

5. Побудовано діаграми опору дислокаційній повзучості Zr–8Al і Zr–8Al–1Nb стопів в широкому діапазоні нормованих напруг $(0,02-7) \cdot 10^{-3} \sigma/E$ і температур 673–973К. В залежності від величин напруження і температури показано межі зміни механізмів з матричної на зерномежову повзучість. Причому ймовірним термічно активованим механізмом повзучості є неконсервативний рух порогів на гвинтових дислокаціях з е.а. 3,2–3,5 еВ ($\sim 0,5Gb^3$).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

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

- в ядерной энергетике (Москва: Энергоатомиздат: 1994).
2. E. M. Schulson and D. J. Cameron, *Preparation of Zirconium Alloys* (United States Patent US4226647, Jun. 12, 1978).
 3. E. M. Schulson, *J. Nuclear Materials*, **57**, No. 1: 98 (1975).
 4. В. А. Гринберг, М. А. Иванов, *Интерметаллиды Ni_3Al и $TiAl$: микроструктура, деформационное поведение* (Екатеринбург: УРО РАН: 2002).
 5. R. Tewari, G. K. Dey, S. Banerjee, and N. Prabhu, *Metall. Mater. Transactions A*, **37**: 49 (2006).
 6. R. Tewari, G. K. Day, S. Banerjee, and T. R. G. Kutty, *BARC Newsletter*, No. 309: 90 (2009).
 7. J. H. Li, Y. Gao, S. Li, L. Mao, F. S. Lhang, and Q. Li, *Materials Research Innovations*, **19**, No. 9: 55 (2015).
 8. R. Tewari, G. K. Dey, T. R. G. Kutty, A. K. Sengupta, N. Prabhu, and S. Banerjee, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **35**: 205(2004).
 9. В. Г. Ткаченко, О. И. Кондрашев, О. М. Малка, П. М. Романко, О. И. Дехтяр, В. И. Бондарчук, *Металлофиз. новейшие технол.*, **39**, № 10: 1321 (2017).
 10. Г. Дж. Фрост, М. Ф. Эшби, *Карты механизмов деформации* (Челябинск: Металлургия: 1989).
 11. E. W. K. Honeycombe, *The Plastic Deformation of Metals* (London–Baltimore: E. Arnold Ltd.: 1984).
 12. Ж. П. Пуарье, *Высокотемпературная пластичность кристаллических тел* (Москва: Металлургия: 1982).
 13. P. H. Thornton, R. G. Davies, and T. L. Johnston, *Metall. Mater. Trans. B*, **1**: 207 (1970).

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. E. M. Schulson and D. J. Cameron, *Preparation of Zirconium Alloys* (United States Patent US4226647, Jun. 12, 1978).
3. E. M. Schulson, *J. Nuclear Materials*, **57**, No. 1: 98 (1975).
4. V. A. Grinberg and M. A. Ivanov, *Intermetallidy Ni_3Al i $TiAl$: Mikrostruktura, Deformatsionnoe Povedenie* [Intermetallics Ni_3Al and $TiAl$] (Ekaterinburg: URO RAN: 2002) (in Russian).
5. R. Tewari, G. K. Dey, S. Banerjee, and N. Prabhu, *Metall. Mater. Transactions A*, **37**: 49 (2006).
6. R. Tewari, G. K. Day, S. Banerjee, and T. R. G. Kutty, *BARC Newsletter*, No. 309: 90 (2009).
7. J. H. Li, Y. Gao, S. Li, L. Mao, F. S. Lhang, and Q. Li, *Materials Research Innovations*, **19**, No. 9: 55 (2015).
8. R. Tewari, G. K. Dey, T. R. G. Kutty, A. K. Sengupta, N. Prabhu, and S. Banerjee, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **35**: 205(2004).
9. 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 Ukrainian).

10. G. Dzh. Frost and M. F. Ashby, *Karty Mehanizmov Deformatsii* [Maps Mechanisms of Deformations] (Chelyabinsk: Metallurgiya: 1989) (in Russian).
11. E. W. K. Honeycombe, *The Plastic Deformation of Metals* (London–Baltimore: E. Arnold Ltd.: 1984).
12. J. P. Puaret, *Vyisokotemperaturnaya Plastichnost Kristallicheskih Tel* (Moscow: Metallurgiya: 1982) (in Russian).
13. P. H. Thornton, R. G. Davies, and T. L. Johnston, *Metall. Mater. Trans. B*, **1**: 207 (1970).