

УДК 669.296:621.785.062

ВПЛИВ ОКИСНЕННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ ПРИПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ МЕТАЛІВ ІV ГРУПИ (Ti, Zr, Hf)

В. С. ТРУШ¹, П. І. СТОЄВ², О. Г. ЛУК'ЯНЕНКО¹, В. М. ВОЄВОДИН²,
І. М. ПОГРЕЛЮК¹, В. М. ФЕДІРКО¹, К. В. КОВТУН², Т. М. КРАВЧИШИН¹

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства та технологій
ННЦ "ХФТ" НАН України, Харків

Подано характеристики приповерхневого шару d-елементів IV групи (титану, цирконію і гафнію) після дифузійного насичення з контрольованого кисневмісного газозового середовища ($T = 750^\circ\text{C}$, $\tau = 5$ h при $P = 1,33 \cdot 10^{-1}$ Па; $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па; $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па). Показано, що формується зміцнений дифузійний шар без фазової плівки з вищою твердістю порівняно з матрицею металу в зворотному порядку їх спорідненості до кисню. Показано відмінності у зовнішньому вигляді поверхні зразків до і після термообробки.

Ключові слова: титан, цирконій, гафній, хіміко-термічна обробка, кисневмісне середовище, приповерхневий шар, мікротвердість, приріст маси.

Characteristics of the near-surface layer of d-elements of the IV group (titanium, zirconium and hafnium) after thermal diffusion saturation from a controlled oxygen-containing gas medium ($T = 750^\circ\text{C}$, $\tau = 5$ h at $P = 1.33 \cdot 10^{-1}$ Pa; $1.33 \cdot 10^{-2}$ Pa; $1.33 \cdot 10^{-3}$ Pa) have been studied. It is shown that the diffusion layer is formed with a higher hardness compared to the metal matrix in the order inverse to their affinity for oxygen. It is revealed that under the selected conditions of heat treatment only a hardened diffusion layer without a phase film is formed. Differences in the appearance of the surface of the samples before and after heat treatment are shown.

Keywords: titanium, zirconium, hafnium, chemical-thermal treatment, oxygen-containing medium, near-surface layer, microhardness, weight gain.

Вступ. Титан, цирконій і гафній разом утворюють тріо металів з дуже схожими хімічними властивостями. Їх промисловий розвиток збігається зі зростанням таких високотехнологічних галузей, як аерокосмічна промисловість, атомна енергетика і хімічне машинобудування. Незважаючи на високу подібність їх хімічних властивостей, відмінності у фізичних забезпечують їх принципово різне застосування. Сплави на основі титану мають низьку питому вагу і в поєднанні з хорошими механічними властивостями та високою корозійною стійкістю є незамінними в аерокосмічній техніці. Цирконій і гафній – метали-двійники, але їх використання в активній зоні реактора різне. Цирконій не затримує нейтрони, а гафній, навпаки, поглинає їх. Тому цирконієві сплави використовують для виготовлення оболонок тепловидільних елементів (ТВЕЛів), а гафній служить основою для створення регулювальних стрижнів і протиаварійного захисту ядерних реакторів [1–5].

Однією з об'єднувальних властивостей для титану, цирконію та гафнію є їх висока спорідненість до елементів проникнення (кисню, азоту, вуглецю). Згідно з

Контактна особа: В. С. ТРУШ, e-mail: trushvasyl@gmail.com

діаграмою стану, максимальна розчинність кисню в області існування α -фази становить 33, 27 та 18% для титану, цирконію та гафнію відповідно [6]. Висока розчинність кисню робить сплави перспективними з огляду на практичне використання легування киснем як методу впливу на структуру та властивості вищезазначених металів та їх сплавів. У науково-технічній літературі здебільшого описано фізико-механічні властивості цих металів за об'ємного легування киснем [7–9]. Але не менш важливий науковий та практичний інтерес становить модифікування киснем лише приповерхневого шару, наприклад, обробкою у контрольованому газовому середовищі [10–16].

Мета роботи – встановити вплив термообробки у контрольованому кисневмісному газовому середовищі на фізико-механічні властивості приповерхневого шару титану, цирконію та гафнію.

Матеріал та методика. Матеріалом для досліджень обрали тонколистові зразки (~ 1 mm) з технічно чистого титану VT1-0 (ГОСТ 19807-91), цирконієвого сплаву українського виробництва Zr-1% Nb (ТУ 001.257-85) та сплаву гафнію ГФЕ-1 (ТУ-У 14312708.183-95). Насичували киснем за температури $T = 750^\circ\text{C}$ упродовж $\tau = 5$ h за різного тиску кисневмісного газового середовища (режим $R1 - P = 1,33 \cdot 10^{-1}$ Pa; $R2 - 1,33 \cdot 10^{-2}$ Pa; $R3 - 1,33 \cdot 10^{-3}$ Pa). Для оцінки впливу режимів обробки на досліджувані матеріали використовували такі параметри: приріст твердості поверхні $\Delta H = (H^{\text{surf}} - H^{\text{core}})$ та відносний приріст твердості поверхні $\delta H = ((H^{\text{surf}} - H^{\text{core}}) / H^{\text{core}}) \cdot 100\%$, де H^{surf} – твердість поверхні, а H^{core} – серцевини металу; приріст маси – $\Delta m \cdot 10^6$, g/mm²; шорсткість поверхні – Ra , μm . Шорсткість зразків у вихідному стані така: VT1-0 – 0,28 μm , Zr-1% Nb – 0,175 μm , ГФЕ-1 – 0,1 μm . Мікротвердість поверхні та розподіл мікротвердості за перетином зразків визначали на приладі ПМТ-3М за навантаження 0,49 N (ГОСТ 9450-76), а масу зразків – на електронній прецизійній вазі фірми “Voyager” з точністю зважування $\pm 0,0001$ g. Вимірювали середню арифметичну шорсткість поверхні зразків стандартним профілометром моделі 176021, який відповідає типу II, ступеню точності 2 за ГОСТ 19300-86. Для досліджень стану поверхні використовували сканувальний електронний мікроскоп Zeiss EVO-40XVP.

Поверхня зразків досліджуваних сплавів перед обробкою у кисневмісному середовищі має характерний для шліфування абразивним інструментом (шкуркою) вигляд (рис. 1).

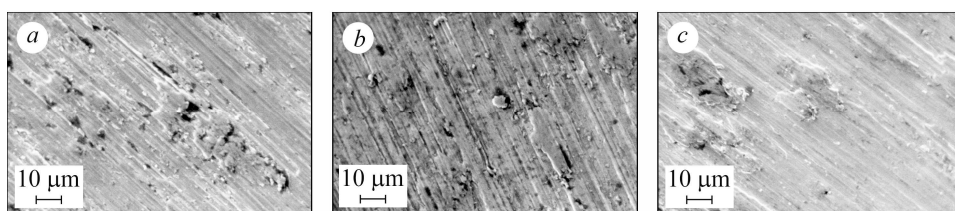


Рис. 1. Поверхня зразків до термообробки: *a* – VT1-0, *b* – Zr-1% Nb, *c* – ГФЕ-1.

Fig. 1. Surface of samples before heat treatment: *a* – VT1-0, *b* – Zr-1% Nb, *c* – ГФЕ-1.

Результати та їх обговорення. Відповідно до отриманих результатів експериментальних досліджень, ступінь розрідження кисневмісного середовища впливає на характеристики досліджуваних сплавів титану, цирконію та гафнію – як на приповерхневий шар металу (розподіл твердості, глибина зміцненого шару, шорсткість), так і на приріст маси (рис. 2, табл. 1).

Отримані результати досліджень узгоджуються з властивістю кисню розчинятися в титані, цирконії та гафнії [17]. Адже, згідно з термодинамічними розрахунками (рис. 3а), кисень переважно утворюватиме тверді розчини проникнення,

після чого виникатимуть хімічні сполуки – оксиди цих металів. Зі збільшенням концентрації розчиненого кисню вільна енергія утворення твердого розчину зменшується і наближається до вільної енергії утворення оксидів (рис. 3b). За температури хіміко-термічної обробки (750°C) коефіцієнти дифузії кисню становлять [17]: $D[\text{O}]_{\text{Ti}} = 4,427 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $D[\text{O}]_{\text{Zr}} = 7,536 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $D[\text{O}]_{\text{Hf}} = 9,4211 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ і мало відрізняються між собою, тобто розміри дифузійного шару мали би бути приблизно рівними. Проте, за високої вільної енергії утворення оксидів і малої швидкості відведення кисню від межі розділу метал–газ, на поверхні цих металів повинна формуватися оксидна плівка різної товщини залежно від концентрації кисню в газовому середовищі (ступеня розрідження кисневмісного газового середовища).

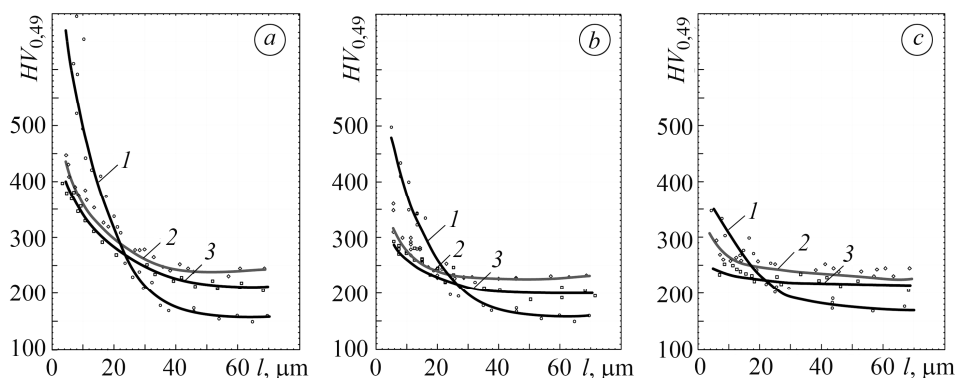


Рис. 2. Розподіл твердості у приповерхневому шарі зразків після обробки за режимами R1 (a), R2 (b), R3 (c):
1 – VT1-0, 2 – Zr-1% Nb, 3 – ГФЕ-1.

Fig. 2. Distribution of microhardness over the cross-section of alloy samples after treatment under regimes R1 (a), R2 (b), R3 (c):
1 – VT1-0, 2 – Zr-1% Nb, 3 – ГФЕ-1.

Таблиця 1. Характеристики сплавів титану, цирконію та гафнію після окиснення

Показники	Режим обробки / Матеріал								
	R1			R2			R3		
	VT1-0	Zr-1% Nb	ГФЕ-1	VT1-0	Zr-1% Nb	ГФЕ-1	VT1-0	Zr-1% Nb	ГФЕ-1
Приріст маси, $\Delta m \cdot 10^6, \text{ g/mm}^2$	1,846	1,877	0,136	1,781	1,377	0,028	0,372	0,176	0,001
Приріст твердості поверхні ΔH	390	286	138	330	134	75	92	67	34
Шорсткість поверхні $Ra, \mu\text{m}$	0,287	0,400	0,395	0,257	0,209	0,162	0,296	0,196	0,120
Глибина зміцненого шару $l, \mu\text{m}$	47...55	37...46	46...50	40...46	20...25	25...32	33...37	12...17	8...12

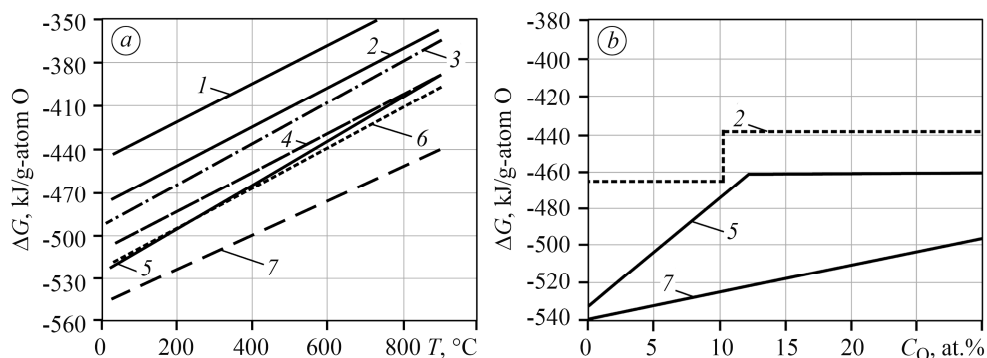


Рис. 3. Вільна енергія утворення сполук і твердих розчинів кисню залежно від температури (а) та його концентрації за температури 750°C (b): 1 – TiO, 2 – [O]Ti > 10 at.%, 3 – ZrO₂, 4 – HfO₂, 5 – [O]Zr, 6 – [O]Ti < 10 at.%, 7 – [O]Hf.

Fig. 3. Free energy of formation of compounds and solid solutions of oxygen depending on temperature (a) and on its concentration at temperature 750°C (b): 1 – TiO, 2 – [O]Ti > 10 at.%, 3 – ZrO₂, 4 – HfO₂, 5 – [O]Zr, 6 – [O]Ti < 10 at.%, 7 – [O]Hf.

Згідно з результатами дослідження, обробка титану, цирконію та гафнію за зазначеними режимами не призводить до значних змін на поверхні металу (табл. 1). Це можна пояснити низькою температурою та малою тривалістю обробки, проте оксидну плівку спостерігаємо на поверхні зразків за усіх режимів (табл. 2). Інтенсивність окиснення, а відповідно і концентрація кисню у приповерхневому шарі, зменшуються зі збільшенням розрідження кисневмісного газового середовища (табл. 3).

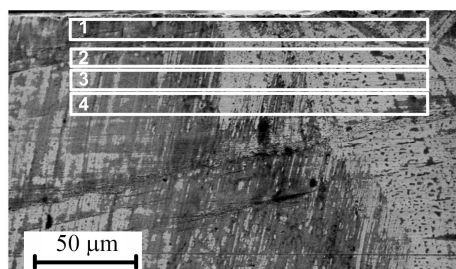
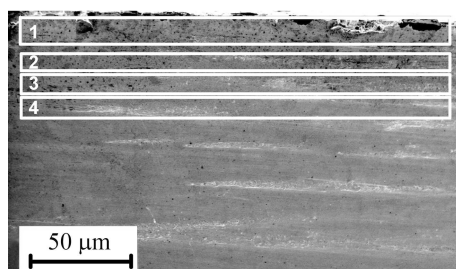
Таблиця 2. Поверхня зразків після термообробки у кисневмісному газовому середовищі

Матеріал	Режим обробки		
	R1	R2	R3
BT1-0			
Zr-1% Nb			
ГФЕ-1			

Також слід відзначити, що експериментально зафіксовано зменшення концентрації кисневої компоненти у дослідних сплавах (рис. 4) зі збільшенням відстані від поверхні, що відповідає розподілу твердості у приповерхневому шарі металу (див. рис. 2a).

Таблиця 3. Елементний склад (mass% / at.%) поверхні матеріалів після різних термообробок

Елемент	Режим обробки / Матеріал								
	R1			R2			R3		
	BT1-0	Zr-1% Nb	ГФЕ-1	BT1-0	Zr-1% Nb	ГФЕ-1	BT1-0	Zr-1% Nb	ГФЕ-1
O	8,17/ 20,96	4,88/ 22,63	2,17/ 19,83	2,85/ 8,07	2,07/ 10,61	1/10,1	0,19/ 0,58	1,19/ 6,42	0,29/ 3,12
Ti	91,86/ 79,04	–	–	97,15/ 91,93	–	–	99,81/ 99,42	–	–
Zr	–	91,9/ 74,79	–	–	94,28/ 86,09	–	–	95,05/ 90,05	–
Nb	–	3,23/ 2,58	–	–	3,68/ 3,3	–	–	3,79/ 3,53	–
Hf	–	–	97,83/ 80,17	–	–	99,0/ 89,9	–	–	99,71/ 96,86

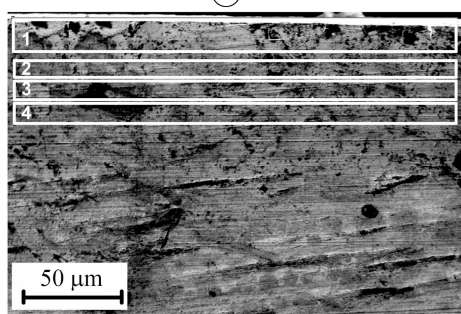


Spectrum	Element	
	O	Ti
1	8,14/20,96	91,86/79,04
2	2,85/8,07	97,15/91,93
3	2,16/6,19	97,84/93,81
4	1,65/4,79	98,35/95,21

Spectrum	Element		
	O	Nb	Zr
1	3,88/18,71	2,93/2,43	93,19/78,86
2	2,04/10,61	3,68/3,30	94,28/86,09
3	1,19/6,42	3,79/3,53	95,02/90,05
4	0,8/6,08	2,01/2,13	97,19/91,78

(a)

(b)



Spectrum	Element	
	O	Hf
1	1,77/16,81	98,23/83,29
2	1,56/14,99	98,44/85,01
3	1,46/14,19	98,54/85,81
4	0,29/3,12	99,71/96,88

(c)

Рис. 4. Хімічний склад (mass% / at.%) приповерхневого шару сплаву BT1-0 (a), Zr-1% Nb (b), ГФЕ-1 (c) після окиснення за режимом R1.

Fig. 4. Chemical composition (mass% / at.%) of the near-surface layer of BT1-0 alloy (a), Zr-1% Nb (b), HfE-1 (c) after oxidation according to the R1 regime.

ВИСНОВКИ

Досліджено вплив термообробки у кисневмісному газовому середовищі ($T = 750^\circ\text{C}$, $\tau = 5$ h при $P = 1,33 \cdot 10^{-1}$ Pa; $1,33 \cdot 10^{-2}$ Pa; $1,33 \cdot 10^{-3}$ Pa) на властивості приповерхневого шару титану, цирконію та гафнію. Виявлено, що термообробка

титанових, цирконієвих та гафнієвих сплавів у контрольованому кисневмісному газовому середовищі за температури 750°C упродовж 5 h призводить до утворення зміцненого дифузійного шару з більшою твердістю відносно матриці в зворотному порядку щодо їх спорідненості до кисню. Це все може свідчити про утворення на цих сплавах оксидного шару під час взаємодії, що запобігає, пропорційно їх спорідненості до кисню, подальшій дифузії кисню в метал. Обробка в такому середовищі не призводить до суттєвих змін поверхні металу.

1. *Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications* / Eds: Dr. Christoph Leyens, Dr. Manfred Peters. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2003. – 513 p. DOI: 10.1002/3527602119
2. *Moiseyev V. N. Titanium Alloys: Russian Aircraft and Aerospace Applications (Advances in Metallic Alloys)*. – London–New York–Singapore: Taylor & Francis Group, 2006. – 216 p.
3. *Development of hafnium and comparison with other pressurized water reactor control rod materials* / H. W. Keller, J. M. Ballenberger, D. A. Hollein, and C. Hott // *Nuclear Technology*. – 1982. – **59**, Is. 3. – P. 476–482.
4. *Займовский А. С., Никулина А. В., Решетников Н. Г. Циркониевые сплавы в атомной энергетике*. – М.: Энергоатомиздат, 1981. – 232 с.
5. *Lemaignan C. and Motta A. T. Zirconium Alloys in Nuclear Applications // Materials Science and Technology*. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2013. – P. 2–51. DOI: 10.1002/9783527603978.mst01112006
6. *Titanium, Zirconium and Hafnium. Ch. 21* / Eds: N. N. Greenwood, A. Earnshaw // *Chemistry of the Elements (Second Edition)*. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997. – P. 954–975. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-3365-9.50027-4>.
7. *Use of hafnium in control elements of nuclear reactors and power units* / A. K. Shikov, O. V. Bocharov, V. M. Arzhakova, V. N. Bezumov, Yu. A. Perlovich, and M. G. Isaenkova // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2003. – **45**, № 7–8. – P. 300–303. <https://doi.org/10.1023/A:1027392604745>.
8. *Lefebvre L.-P., Baril E., and de Camaret L. The effect of oxygen, nitrogen and carbon on the microstructure and compression properties of titanium foams* // *J. of Materials Research*. – 2013. – **28** (17). – P. 2453–2460.
9. *Yamanaka S., Tanaka T., and Miyake M. Effect of oxygen on hydrogen solubility in zirconium* // *J. Nucl. Mater.* – 1989. – **167**. – P. 231–237.
10. *Influence of interstitial oxygen on hydrogen solubility in metals* / S. Yamanaka, Y. Fujita, M. Uno, and M. Katsura // *J. Alloys & Comp.* – 1999. – **293–295**. – P. 42–51.
11. *Effect of thermochemical treatment in regulated gas media on the thermal resistance of Zr–1% Nb alloy* / V. M. Fedirko, O. H. Luk'yanenko, V. S. Trush, P. I. Stoev, and M. A. Tykhonovs'kyi // *Materials Science*. – 2016. – **52**, № 2. – P. 209–215. DOI: 10.1007/s11003-016-9945-x.
12. *Optimization of the medium of thermal treatment of GFE-1 hafnium alloy* / V. S. Trush, V. M. Fedirko, O. H. Luk'yanenko, and K. V. Kovtun // *Materials Science*. – 2017. – **53**, № 2. – P. 194–199. DOI 10.1007/s11003-017-0062-2.
13. *Birchley J. and Fernandez-Moguel L. Simulation of air oxidation during a reactor accident sequence: Part 1 – Phenomenology and model development* // *Annals of Nuclear Energy*. – 2012. – **40**. – P. 163–170.
14. *Fedirko V. M., Luk'yanenko O. H., and Trush V. S. Influence of the diffusion saturation with oxygen on the durability and long-term static strength of titanium alloys* // *Materials Science*. – 2014. – **50**, № 3. – P. 415–420. DOI: 10.1007/s11003-014-9735-2
15. *Influence of thermochemical treatment on properties of tubes from Zr–1% Nb alloy* / V. S. Trush, V. N. Fedirko, A. G. Luk'yanenko, M. A. Tikhonovsky, and P. I. Stoev // *Problems of Atomic Science and Technology*. – 2018. – **114**, № 2. – P. 70–75.
16. *Черняева Т. П., Стукалов А. И., Грицина В. М. Влияние кислорода на механические свойства циркония* // *Вопр. атомной науки и техники. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники* (12). – 2002. – № 1. – С. 96–102.
17. *Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах* / Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1980. – 712 с.

Одержано 14.05.2021