

FÁZOVÉ ZMĚNY SLITINY Zr-1Nb A JEJICH VLIV NA LOKÁLNÍ MECHANICKÉ VLASTNOSTI

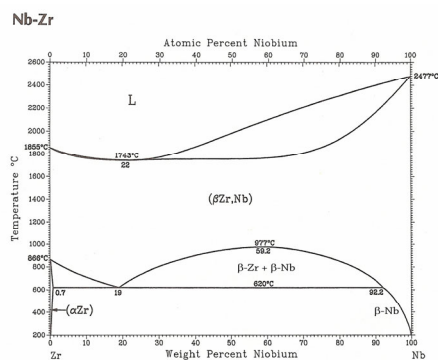
JAN ŘÍHA, OLGA BLÁHOVÁ a PAVOL ŠUTTA

Výzkumné centrum - Nové technologie, Západočeská univerzita v Plzni, Univerzitní 8, 306 14 Plzeň, Česká republika
janriha@ntc.zcu.cz

Klíčová slova: slitiny zirkonia, difrakční fázová analýza *in situ*, indentační tvrdost, fázové transformace

1. Úvod

Slitiny zirkonia jsou v jaderné energetice používány již více než 50 let. Je to především díky jejich vysoké korozní odolnosti ve vodě i mnoha dalších agresivních prostředích a velmi malému příčnému profilu záhytu tepelných neutronů. Jsou tedy ideálním materiálem pro výrobu ochranných povlaků palivových tyčí, vystavených extrémním podmínkám aktivní zóny jaderného reaktoru. Pro tyto účely je rozhodující minimální obsah hafnia, které se v zirkoniu běžně vyskytuje a má asi 600× vyšší příčný průřez pro záchyt tepelných neutronů. Vlivem přímého styku s chladicí vodou o cca 320 °C a tlaku 16 MPa dochází k tvorbě povrchové oxidické vrstvy, která ovšem výrazně zpomaluje rychlost další oxidace². V současné době je předmětem výzkumu chování slitin při haváriích typu LOCA (loss of coolant accident), při nichž vlivem úniku chladicího média dochází k prudkému ohřevu na přibližně 1000 °C, s následným velmi rychlým ochlazením. Ve struktuře materiálu pak dochází k výrazným změnám, vedoucím ke zhoršení mechanických vlastností – zejména snížení tažnosti a maximální síly do porušení. Tento příspěvek je zaměřen především na popis fázových transformací za vysokých teplot a jejich vliv na indentační tvrdost a modul pružnosti.



Obr. 1. Binární diagram soustavy Zr – Nb (převzato z citace⁴)

2. Experiment

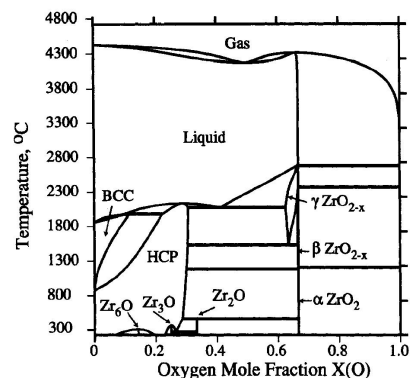
Jako experimentální materiál byla použita slitina zirkonia a niobu (obr. 1) s malým obsahem kyslíku (obr. 2). Chemické složení je uvedeno v tab. I.

Původním polotovarem byla tažená bezešvá trubka s vnějším průměrem 9 mm a tloušťkou stěny zhruba 0,7 mm. Pro sledování fázových transformací byla využita rentgenová difrakční analýza prováděná *in situ*. Měření probíhala na automatickém práškovém difraktometru Panalytical X'Pert PRO osazeném měděnou rentgenovou lampou ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 0,15405980$ nm) a ultra-rychlým polovodičovým detektorem PIXcel s vysokou rozlišovací schopností.

Ohřev vzorku byl zajištěn vysokoteplotní komorou Anton Paar HTK 1200N s maximální pracovní teplotou 1200 °C. Komora je vybavena indukčním ohřevem zajišťujícím rovnoměrné prohřátí vzorků prakticky bez teplotních gradientů. Změna rozměrů vzorku vlivem teplotní roztažnosti je kompenzována speciálním držákem, který změnou výšky udržuje povrch vzorku stále v přesné poloze zajišťující splnění Braggova zákona:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \vartheta \quad (1)$$

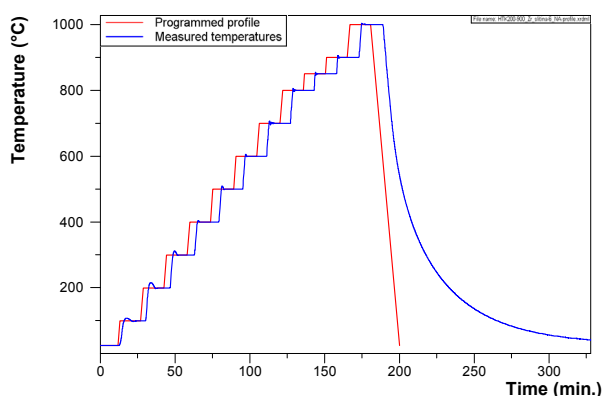
kde n je řád reflexe, λ je vlnová délka RTG záření, d je mezirovinná vzdálenost a ϑ je Braggův úhel. V opačném případě by došlo k posunu difrakčních linií, a tím ke zkreslení výsledků. Komora byla vakuována rotační olejovou vývěvou



Obr. 2. Binární diagram soustavy Zr – O (převzato z citace³)

Tabulka I
Chemické složení experimentálního materiálu

Nb	H	N	C	O	Zr
[hm. %]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	
1,0 ± 1,1	3	20	100	840	zbytek



Obr. 3. Průběh ohřevu vzorku

Tabulka II

Hodnoty indentační tvrdosti a indentačního modulu pružnosti experimentálního materiálu

Stav vzorku	Tvrdost [GPa]	Modul pružnosti [GPa]
Výchozí stav – broušeno	5,70 ± 1,32	125,2 ± 20,6
Výchozí stav – leptáno	3,59 ± 0,96	96,0 ± 9,0
Po expozici – s vrstvou oxidu	10,51 ± 3,19	180,3 ± 38,0
Po expozici – odbroušený oxid	7,63 ± 1,43	131,0 ± 14,5

BOC Edwards RV3 vytvářející hraniční tlak přibližně 0,2 Pa. Difraktogramy byly snímány vždy v rozsahu $2\theta = 28 \div 72^\circ$. Ohřev vzorku probíhal stupňovitě od pokojové teploty až do 1000 °C. V intervalu 100 ÷ 800 °C probíhal ohřev vždy po 100 °C, po dosažení 800 °C byl jeden difraktogram změřen při 850 °C, vzhledem k přibližnému dosažení teploty fázové přeměny α -zirkonia (hexagonální, těsně uspořádaná mřížka) na β -zirkonium (kubická, prostorově centrovaná mřížka) při 862 °C. Další difraktogramy byly snímány při 900 a 1000 °C. Celý průběh ohřevu je uveden na obr. 3.

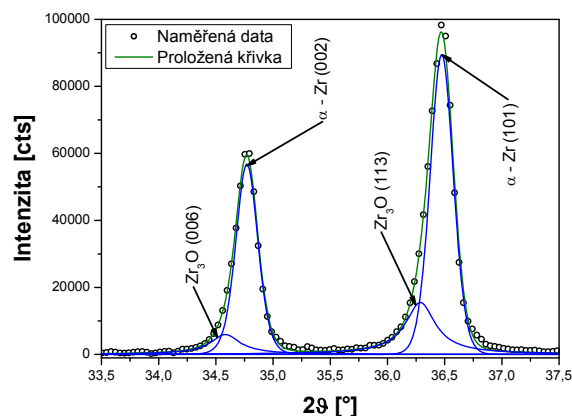
Pro potřeby měření byly původní trubičky kruhového průřezu podélně rozříznuty na polovinu a poté mechanicky slisovány do tvaru destičky. Plocha ozářená RTG zářením byla 10 × 10 mm. Vliv zdeformované struktury byl minimální, protože s rostoucí teplotou došlo k rekrystalizaci.

Měření probíhala také na přístroji AXS Bruker D8 Discover s kobaltovou rentgenovou lampou ($\lambda_{K\alpha 1} = 0,1789010$ nm) a plošným detektorem Hi-Star.

Indentační měření bylo provedeno na přístroji NanoIndenter XP Berkovičovým indentorem se zatížením 8 mN. Měření bylo provedeno vždy na několika místech po celé ploše povrchu vzorku a hodnoty byly poté zprůměrovány. Výsledky jsou uvedeny v tab. II.

3. Diskuse výsledků

Na difraktogramu měřeném při pokojové teplotě je patrné, že se ve slitině nevyskytovalo pouze α -zirkonium, ale

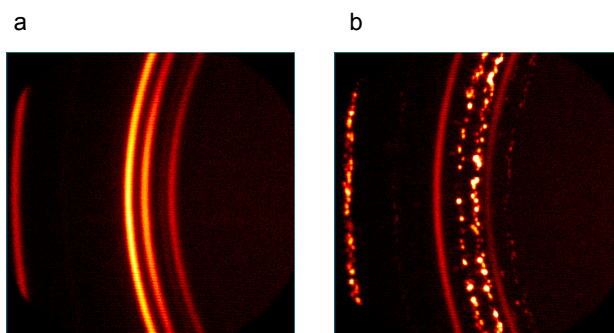


Obr. 4. Částečný difraktogram slitiny při 25 °C s proloženými liniemi jednotlivých fází

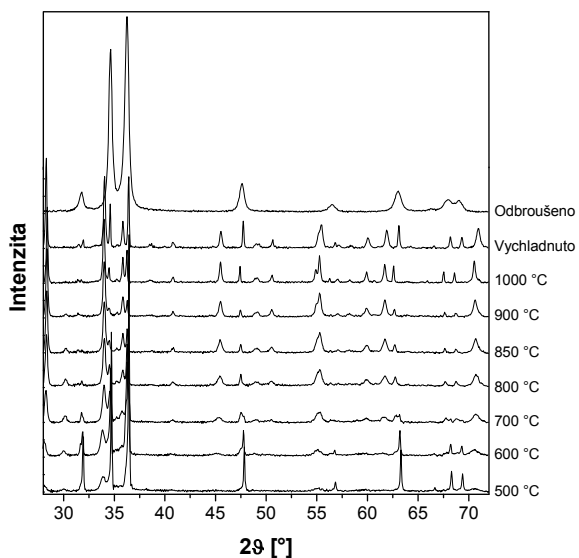
i fáze, která byla s odvoláním na práci³ identifikována jako oxid Zr_3O s trigonální krystalovou mřížkou. Přítomnost této fáze se projevila pouze mírnou nesymetrií linií čistého zirkonia (obr. 4). Během dalšího ohřevu zůstalo toto složení zachováno až do 400 °C, kdy se na pozici přibližně $2\theta = 33,93^\circ$ objevila linie odpovídající nejsilnější difrakční linii (444) oxinitridu zirkonia $ZrON$ s kubickou krystalovou mřížkou (obr. 8).

Při 500 °C je na pozici $2\theta = 30,02^\circ$ patrná nejsilnější linie (111) oxidu zirkonia ZrO_2 s ortorombickou krystalovou mřížkou (obr. 6, 7). Při dosažení teploty 600 °C již začíná docházet k fázové transformaci samotného zirkonia z fáze α (HCP) na fázi β (BCC), což také odpovídá binárnímu diagramu soustavy $Zr - Nb$ (obr. 1). Je zde rovněž patrné, že fáze β - Zr zůstala v oxidické povrchové vrstvě zachována i při pokojové teplotě, což bude předmětem dalšího zkoumání.

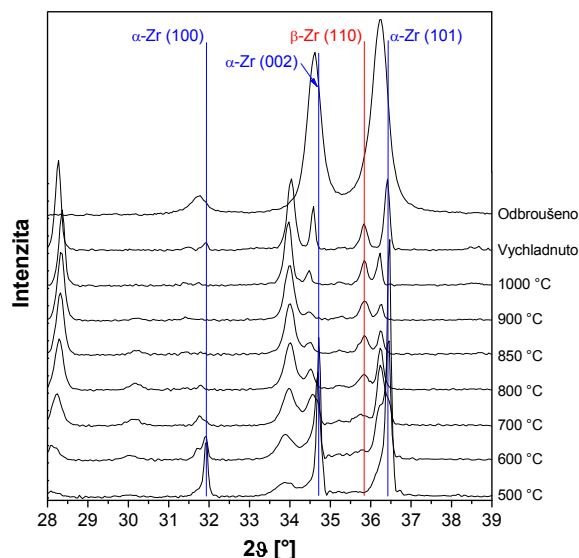
V difraktogramu snimaném při 500 °C je vidět, že v tomto stádiu dochází již k dosti výrazné oxidaci povrchu. Je zde patrné zvyšování množství oxidu Zr_3O a ZrO_2 s ortorombickou mřížkou, stejně jako oxinitridu zirkonia $ZrON$. Vzhledem k dosažené hodnotě vakua 0,2 Pa to může být způsobeno zbytkovým obsahem vzduchu, resp. kyslíku v komoře. Při atmosférickém tlaku je počet částic vzduchu na



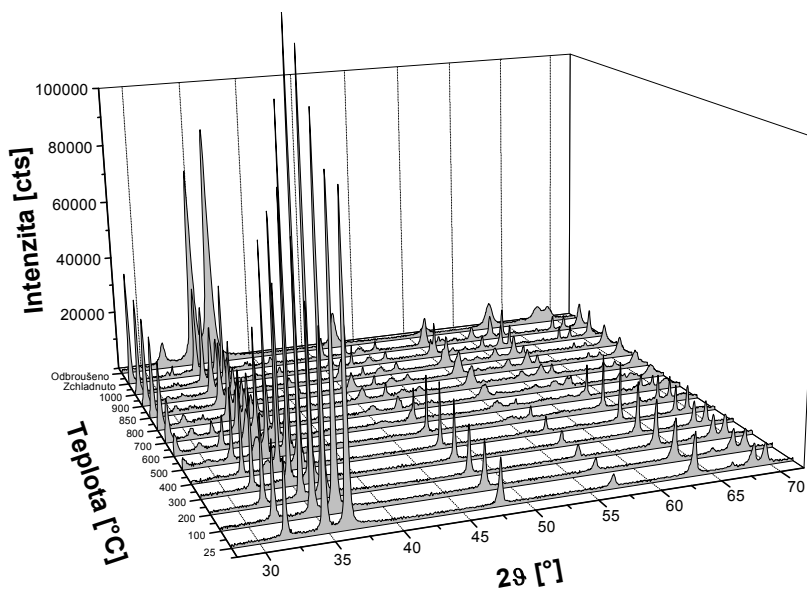
Obr. 5. 2D Difraktogram výchozího stavu (a) a stavu po expozici (b)



Obr. 6. Difraktogramy vzorku při vysokoteplotním ohřevu a po ochlazení



Obr. 7. Detail difraktogramů vzorku při vysokoteplotním ohřevu a po ochlazení



Obr. 8. Difraktogramy experimentálního vzorku

1 cm^3 přibližně $29 \cdot 10^{18}$, při námi dosaženém vakuu $0,2 \text{ Pa}$ je to asi $37 \cdot 10^{12}$, počet molekul kyslíku je tedy zhruba $7 \cdot 10^{12}$.

Z měření provedených na přístroji Bruker je patrné výrazné zhrubnutí materiálu během expozice. Vzorek ve výchozím stavu je takřka ideálně jemnozrný, s hladkými, spojitými liniemi (obr. 5a). Po expozici jsou vlivem zhrubnutí tyto linie tvořeny pouze body, představujícími koherentně difraktující oblasti. Spojité linie patří oxidům (obr. 5b).

Z výsledků měření indentační tvrdosti a modulu pružnosti je patrný nárůst hodnot obou veličin po vysokoteplotní expozici, viz tab. II. Při dřívějších experimentech prováděných ve spolupráci ÚJP Praha s Výzkumným centrem – Nové technologie bylo prokázáno, že je tento nárůst způsoben difúzí kyslíku do povrchových vrstev slitiny, kdy potom přímo na povrchu vzniká tenká oxidická vrstva. Kyslík zároveň proniká hlouběji do materiálu slitiny, kde se usazuje v intersticiálních

polohách krystalové mřížky^{6,7}. Toto bylo potvrzeno i nyní, kdy je patrný pokles tvrdosti i modulu pružnosti po odbroušení povrchové vrstvy oxidů (tab. II). Zároveň je také vidět rozdíl hodnot tvrdosti a modulu pružnosti u vzorku ve výchozím stavu s povrchem broušeným a odleptaným. Je to způsobeno vnesením plastické deformace do povrchové vrstvy během broušení.

4. Závěr

Mechanické vlastnosti slitin zirkonia jsou rozhodující měrou ovlivněny množstvím kyslíku ve struktuře. Se zvyšováním obsahu kyslíku při vysokoteplotní expozici dochází k markantnímu nárůstu tvrdosti a modulu pružnosti. Zároveň se ovšem výrazně snižuje tažnost a houževnatost slitin. Difrakční fázovou analýzou *in situ* byl sledován jednak vznik povrchové vrstvy oxidů, ale také fázové transformace zirkonia při vysokých teplotách. Z výsledků je patrné, že při teplotách do zhruba 400 °C k výrazné oxidaci nedošlo. Od 500 °C již byla materiálu dodána dostatečná aktivační energie ke vzniku oxidů a oxo-nitridu zirkonia. Od 600 °C je patrný počátek přeměny α -fáze zirkonia na fázi β , která je ukončena přibližně při 850 °C, což dosti přesně odpovídá binárnímu fázovému diagramu soustavy Zr – Nb. Při dalších experimentech zaměřených na studium těchto fázových přeměn bude nutné zapojit do vakuové soustavy vymrazovačku, popřípadě použít výkonnější typ vývěvy. Vymrazovačka jednak zhruba o jeden řád zlepší současné vakuum 0,2 Pa, ale také zamezí zpětnému pronikání uhlíkových par z vývěvy do vysokoteplotní komory. Provedené experimenty zároveň ukázaly, že RTG difrakce *in situ* je velice účinná metoda sledování fázových transformací, která může být využita i pro tvorbu pseudo-fázových diagramů.

Práce byla podpořena výzkumným projektem MPO ČR 2A – ITP1/037.

LITERATURA

1. Bláhová, O., Šutta, P., Říha, J., Šugár, M., Medlín, R., Savková, J.: Zvýšení bezpečnosti jaderných elektráren při haváriích typu LOCA, Výzkumná zpráva NTC ZČU, Plzeň, 2008.
2. Koutský, J., Kočík, J.: *Radiation Damage of Structural Materials*. Academia, Praha 1994.
3. Arroyave, R., Kaufman, L., Eagar, T. W.: *Thermodynamic Modeling of the Zr-O System*, Calphad, Vol. 26, sv. 1, s. 95–118, March 2002.
4. Baker H. (ed.): *ASM Handbook*, vol. 3, Alloy Phase Diagrams, ASM International, Materials Park, Ohio 1992.
5. Říha J., Vincze A., Šutta P.: *Proceedings of the 14th International Conference on Applied Physics of Condensed Matter* (s. 195–198), Liptovský Ján, 2008.
6. Vrtílková V., Novotný L.: Vliv rozpouštění oxidu vytvořeného na povlakové trubce ze Zr-slitin na termomechanické vlastnosti trubky po vysokoteplotních přechodech, Výzkumná zpráva UJP Praha 1164, 2005.
7. Vrtílková V., Novotný L.: Vliv rozpouštění oxidu vytvořeného na povlakové trubce ze Zr-slitin na termomechanické vlastnosti trubky po vysokoteplotních přechodech, Výzkumná zpráva UJP Praha 1165, 2006.
8. Kaddour D., Frechinet S., Gourgues A. F., Brachet J. C., Portier L., Pineau A.: *Scr. Mater.* 51, 515 (2004).

J. Říha, O. Bláhová, and P. Šutta (*New technologies – research centre, University of West Bohemia, Plzeň, Czech Republic*): **Phase Transformations of Zr-1Nb Alloy and Its Influence on Local Mechanical Properties**

Zirconium alloys are very important materials used in nuclear water reactors. Due to their high corrosion resistance and low capture cross section of thermal neutrons are these alloys ideal for production of protective layers of the nuclear fuel rods. This work deals with zirconium phase transformations at high temperatures and their influence on indentation hardness and modulus of elasticity of Zr-Nb alloy. For phase transformations observation *in situ* XRD analysis was used. The measurements were carried out with the aid of high-temperature chamber, in which 0.2 Pa vacuum was created. The sample was gradually heated up to 1000 °C.