

3. М. Г. Козлов «Труды института НИИТеплоприбор», № 4, 1962.
4. В. В. Солодовников. Введение в статистическую динамику систем автоматического управления. М., Гостехиздат, 1952.
5. Ю. С. Вальденберг. «Автоматика и телемеханика», XIX, № 8, 725 (1958).
6. R. Woodrow. Trans. Soc. Instrum. Techn., Sept., 1958.
7. Л. А. Растрингн. Случайный поиск. Рига, «Зинатне», 1965.
8. Б. Н. Селиверстов и др. «Атомная энергия», 25, вып. 4, 287 (1968).
9. Е. С. Венцель. Теория вероятности. М., Физматгиз, 1962.
10. И. Я. Емельянов, П. А. Гаврилов, Б. Н. Селиверстов. «Инж.-физ. ж.», VIII, № 6, 768 (1965).
11. T. Terano et al. Annual Meeting of Atomic Energy Society of Japan. C. 54, 1963.
12. A. Eugola. ANL-6369, 1961.
13. Основы автоматического регулирования. Под ред. В. В. Солодовникова. М., Машгиз, 1954.

Влияние кислорода на свойства циркония при повышенных температурах

И. И. КОРНИЛОВ, В. В. ГЛАЗОВА, Е. М. КЕНИНА

УДК 669.296:539.4

Характер взаимодействия циркония с кислородом и диаграмма состояния этой системы до недавнего времени основывались на представлении о существовании широкой области α -твердых растворов циркония с кислородом

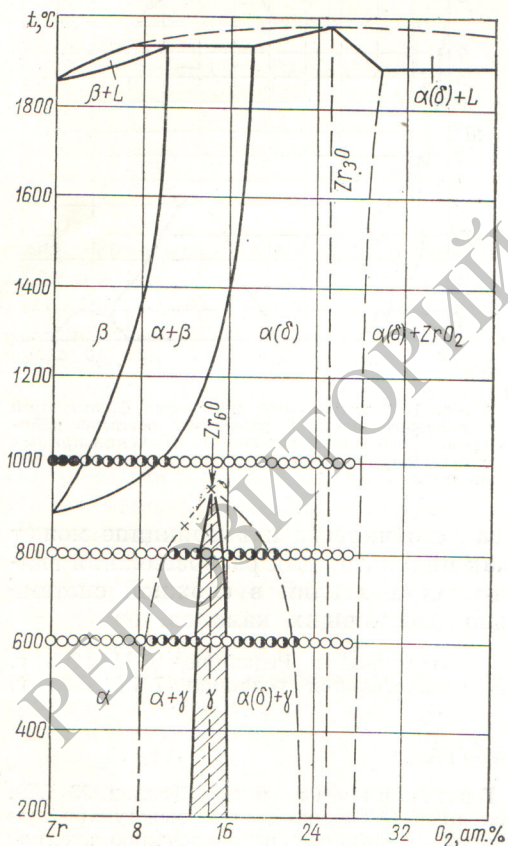


Рис. 1. Диаграмма состояния системы цирконий — кислород [3].

[4, 2]. Однако исследования методами физико-химического анализа в области концентраций 1—28 ат. % кислорода показали [3], что помимо ранее известного соединения ZrO_2 в системе существуют два новых соединения типа субоксидов Zr_6O и Zr_3O , в которых содержится 14,3 и 25 ат. % кислорода соответственно. При этом область твердых растворов кислорода в α -цирконии ограничивается 7—8 ат. %. На рис. 1 приведена новая диаграмма состояния системы $Zr - O$ [3]. Методом рентгеноструктурного анализа доказана упорядоченная структура соединения Zr_3O [4, 5].

В связи с установлением в системе цирконий — кислород нового характера фазового равновесия представляло интерес исследовать влияние кислорода на свойства циркония при повышенных температурах.

Известно, что кислород теряет упрочняющую эффективность при повышенных температурах. Так, например, у полученного дуговой плавкой иодидного циркония, содержащего 0,2 вес. % (1 ат. %) кислорода, напряжение, необходимое для достижения скорости ползучести порядка 10^{-4} в 1 ч при $260^\circ C$, составляет приблизительно $10,5 \text{ кг/мм}^2$ [6, 7]. В случае нелегированного иодидного листового циркония для достижения такой же скорости ползучести при этой же температуре необходимо напряжение, равное $9,84 \text{ кг/мм}^2$ [8]. На основании проведенных исследований можно сделать вывод о незначительном влиянии кислорода на повышение сопротивления ползучести при температуре $260^\circ C$. В работе [9] отмечается, что воздействие кислорода при более высоких температурах становится ничтожным.

Ниже приводятся результаты исследований влияния кислорода на свойства циркония мето-

дом измерения горячей твердости [10] и методом центробежного испытания на изгиб [11].

В качестве исходных материалов для приготовления сплавов были выбраны иодидный цирконий (99,9%) и двуокись циркония особой чистоты, приготовленная по специальному заказу.

Сплавы были приготовлены в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона. Кислород вводили в сплавы в виде лигатуры цирконий — кислород, в которой содержалось 10,59 вес.% кислорода. Лигатуру готовили плавкой в той же печи, перемешивая стружку циркония с двуокисью циркония. Полученную лигатуру анализировали на содержание кислорода. Описанным способом были приготовлены образцы, содержащие 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6 и 7 ат.% кислорода. Литые сплавы подвергались гомогенизирующему отжигу при 800°С: сплавы для испытания методом горячей твердости — в течение 120 ч, а сплавы для испытания центробежным методом на изгиб — в течение 230 ч с последующим охлаждением с печью. Перед отжигом сплавы запаивались при остаточном давлении 10⁻²—10⁻³ мм рт. ст. в кварцевые ампулы с двойными стенками и иодидным титаном в качестве геттера. Исследование микроструктуры отожженных сплавов показало, что все они представляют собой α-твердые растворы и обладают полиэдрической структурой.

Образцы для исследования на горячую твердость имели форму цилиндров диаметром 15,1 мм и высотой 5,5 мм. Образцы для испы-

тания центробежным методом на изгиб имели форму стержней диаметром 4 мм и длиной 50 мм. Следует отметить, что сплав, содержащий 8 ат.% кислорода, не был пригоден для испытания из-за большого числа пор и трещин. Таким образом, испытанию подвергались сплавы с содержанием кислорода до 7 ат.%.

Испытания на горячую твердость проводили на установке ВИМ-1 в вакууме 10⁻³ мм рт. ст. при температурах 300, 400, 500, 600, 700 и 800°С. Твердость определяли при вдавлиании алмазной пирамиды с углом заточки у вершины 136°. Нагрузка на индентор была равна 1 кг. Продолжительность деформирования при температурах 300—700°С составляла 0,5; 5 и 50 мин [12], а при температуре 800°С — 0,5 и 5 мин.

Результаты измерений при различных температурах были обработаны графически путем построения зависимостей логарифма величины диагонали отпечатка от логарифма длительности напряжений. При этом было установлено, что размер диагоналей отпечатков при каждой температуре изменяется во времени по известному уравнению [10]

$$d = at^b, \quad (1)$$

где a и b — параметры, зависящие от природы сплава, температуры испытания и нагрузки на индентор; t — длительность испытания.

Из рабочих графиков были определены параметры a и b (табл. 1). На основании этих данных по ранее предложенному методу [10] были рассчитаны значения $\ln v_d$, т. е. логарифм ско-

Значения параметров a (мм/мин), b и $\ln v_d$ при различных температурах для сплавов системы цирконий — кислород

Таблица 1

Содержание О, ат. %	300°С			400°С			500°С			600°С			700°С			800°С		
	a	b	$\ln v_d$	a	b	$\ln v_d$	a	b	$\ln v_d$	a	b	$\ln v_d$	a	b	$\ln v_d$	a	b	$\ln v_d$
0	0,0493	0,009	+18,87	0,0549	0,01	+27,1	—	—	—	0,0579	0,04	+3,38	0,0771	0,07	+5,12	0,133	0,14	+40
1	0,0337	0,037	-7,89	0,0422	0,04	-1,84	0,0462	0,042	+0,245	0,0484	0,062	-6,13	0,0609	0,087	-2,258	0,0851	0,052	+3,72
2	—	—	—	0,0341	0,057	-5,373	0,043	0,035	-1,21	0,0484	0,016	-17,27	0,0579	0,067	-3,14	0,0781	0,037	+3,73
3	0,0287	0,022	-18,59	0,0354	0,025	-8,085	—	—	—	0,0447	0,039	-10,8	0,0599	0,118	-2,22	0,0856	0,162	+0,215
4	0,0269	0,036	-14,32	0,036	0,03	-6,33	0,042	0,052	-1,95	0,0504	0,027	-9,78	0,0635	0,049	-1,79	0,0767	0,103	+0,151
5	0,0275	0,034	-14,55	0,0316	0,035	-10,06	0,0403	0,025	-3,085	0,0476	0,051	-7,47	0,0653	0,103	-1,445	0,0846	0,074	+2,0
7	0,0261	0,012	-38,38	0,0313	0,015	-20,49	0,0349	0,02	-10,66	0,0337	0,05	-14,59	0,0444	0,118	-4,68	0,0729	0,06	+0,36

Примечание. $\ln v_d$ подсчитан при 300, 400, 500°С для $d = 0,04$ мм и при 600, 700, 800°С для $d = 0,06$ мм.

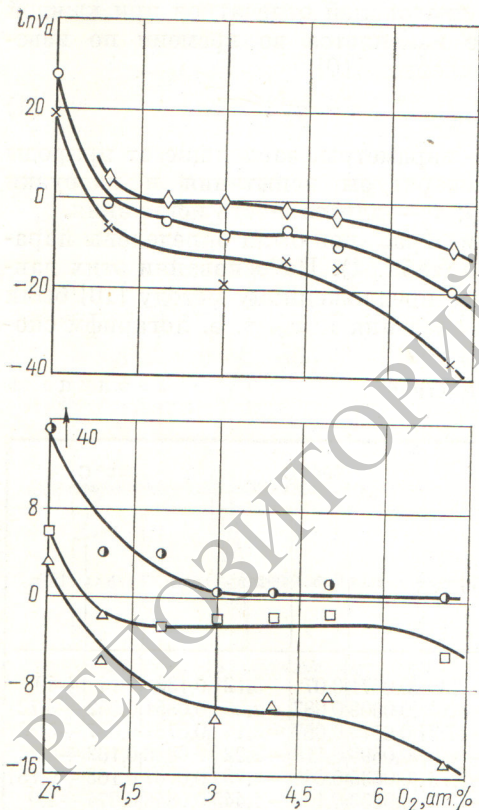
рости ползучести в момент достижения определенного значения диагонали отпечатка:

$$\ln v_d = \ln a + \frac{\ln a - \ln d}{b} \quad (2)$$

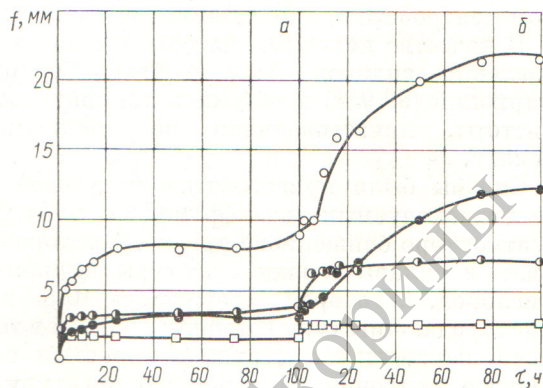
Причем для температур 300, 400 и 500° С величина диагонали отпечатка была выбрана равной 0,04 мм, а для температур 600, 700 и 800° С — 0,06 мм.

На рис. 2 приведены кривые зависимости логарифма скорости ползучести $\ln v_d$ от концентрации кислорода, которые дают наглядное представление о поведении под нагрузкой сплавов системы Zr — O при повышенных температурах. При анализе этих результатов следует отметить, что наиболее низким отрицательным значениям $\ln v_d$ соответствует наибольшая устойчивость сплавов под нагрузкой.

Из рис. 2 следует, что введение 1—2 ат. % кислорода резко уменьшает скорость ползучести и что наибольшей устойчивостью под нагрузкой при температурах 300 и 400° С



Р и с. 2. Зависимость логарифма скорости ползучести при повышенных температурах от содержания кислорода в сплавах системы цирконий — кислород при температуре, °С: × — 300; ○ — 400; ◇ — 500; △ — 600; □ — 700; ● — 800.



Р и с. 3. Зависимость сопротивления сплавов пластическому деформированию от времени выдержки при температуре 400 (а) и 500° С (б), полученная методом центробежных испытаний на изгиб при напряжении 15 кг/мм²: ○ — чистый цирконий; ● — Zr+2 ат. % O₂; ◐ — Zr+3 ат. % O₂; □ — Zr+5 ат. % O₂.

обладает сплав, содержащий 7 ат. % кислорода, что близко к предельной растворимости кислорода в α-цирконии. Это согласуется с высказанной ранее физико-химической теорией жаропрочности сплавов [13]. При 500° С введение кислорода в количестве до 4 ат. % мало влияет на ползучесть сплавов. При температуре 600° С эффективное влияние кислорода на сопротивление пластическому деформированию имеет место при концентрации кислорода до 3 ат. %, а при 700 и 800° С — лишь до 1,5 ат. %, что, по-видимому, связано со смещением границы растворимости кислорода в α-цирконии (для изучения этого вопроса необходимо проведение специальных исследований).

На основании полученных результатов центробежных испытаний (рис. 3, 4) можно заключить, что введение кислорода в цирконий увеличивает сопротивление ползучести при повышенных температурах, т. е. подтверждают результаты исследований сплавов методом горячей твердости. Таким образом, легирование циркония кислородом приводит к увеличению устойчивости его во всем исследованном интервале концентраций (до 7 ат. % кислорода) и температур (от 300 до 800° С), т. е. до предельного насыщения кислородом α-твердых растворов циркония.

Так как температурный уровень сопротивления сплавов пластической деформации определяется прежде всего прочностью химической связи между разнородными атомами, пред-

Значения E , θ и $\sqrt{u_{293}^2}$ для сплавов Таблица 2 системы цирконий — кислород

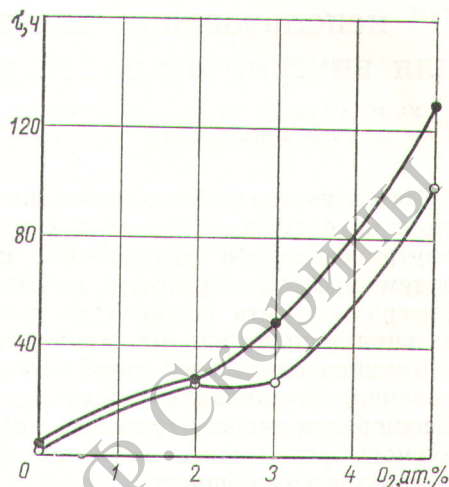
Содержание кислорода, ат.%	Средний атомный вес	Плотность, г/см ³	E , $\times 10^{-3}$, кг/мм ²	θ , °К	$\sqrt{u_{293}^2}$, Å
0	91,22	6,5388	10,53	280	0,1348
2	89,73	6,5544	11,16	290	0,1310
3	88,97	6,5826	11,46	294	0,1305
5	857,4	6,6190	12,15	304	0,1267
10	83,70	6,8079	13,00	315	0,1251

ставляло большой интерес исследовать характеристики прочности этой связи. Для оценки сил связи в кристаллической решетке твердых растворов кислорода в α -цирконий был выбран метод измерения упругих констант. Для исследования использовались образцы, прошедшие такую же термическую обработку, как и сплавы, применяемые для центробежных испытаний на изгиб.

Модуль упругости определяли динамическим методом [14], а плотность образцов измеряли гидростатическим взвешиванием. На основании полученных данных по измерению модуля упругости и плотности были рассчитаны значения характеристической температуры и амплитуды среднеквадратичных смещений атомов из положения равновесия в кристаллической решетке α -твердых растворов системы цирконий — кислород [14].

Результаты измерений и соответствующих расчетов представлены в табл. 2. Из таблицы следует, что введение кислорода в цирконий в области α -твердых растворов циркония приводит к значительному увеличению E , повышению θ и снижению $\sqrt{u_{293}^2}$ для сплавов системы цирконий — кислород. Следовательно, легирование кислородом увеличивает прочность химической связи между атомами в твердом растворе.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что введение кислорода до значительных концентраций (6—7 ат.%) повышает сопротивляемость циркония ползучести при температурах до 600—700°С, причем максимальное упрочнение достигается вблизи границы области α -твердых растворов. Это упрочняющее влияние кислорода объясняет-

Рис. 4. Зависимость времени достижения заданной стрелы прогиба f от состава сплава:○ — $f=3$ мм при 400°С; ● — $f=5$ мм при 500°С.

ся повышением прочности химической связи в твердых растворах циркония с кислородом.

Поступила в Редакцию 7/VIII 1967 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Domogala, D. McPherson. Trans. AIME, **200**, 238 (1954).
2. H. de Boer, J. Fast. Rev. Trav. Chem., **55**, 459 (1936).
3. И. Корнилов, В. В. Глазова, Е. М. Кенина. «Докл. АН СССР», **169**, 343 (1966).
4. B. Holmberg. Acta Chem. scand., **15**, 919 (1961).
5. A. Dubertret, P. Lehz. Compt. rend. **262**, 14, С. 1147 (1966).
6. B. Lustman, D. Thomas. Monthly Techn. Progr. Rep., Rep. WAPD-MR-29, May 1952.
7. B. Lustman, D. Thomas. Monthly Techn. Progr. Rep., Rep. WAPD-MR-30, Juni 1952.
8. M. Manjoine, N. Pollakk. Rep. WAPD-39, November 1951.
9. B. Lustman. Металлургия циркония. М., Изд-во иностр. лит., 1959.
10. К. А. Осипов, Тянь-Дечен. «Изв. АН СССР. Отд. техн. и Металлургия и топливо», № 4, 77 (1959).
11. И. И. Корнилов. «Изв. сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР», **18**, 72 (1949).
12. И. А. Миркин, Д. Е. Лившиц. «Заводск. лаборатория», № 9, 383 (1949).
13. И. И. Корнилов. Физико-химические основы жаропрочности. М., Изд-во АН СССР, 1961.
14. F. Förster. Z. Metallkunde, **29**, 109 (1937).