

Физико-механические свойства модифицированной поверхности циркониевого сплава импульсным ионным пучком

© И.П. Чернов,¹ Е.В. Березнеева,¹ П.А. Белоглазова,¹ С.В. Иванова,² И.В. Киреева,³
А.М. Лидер,¹ Г.Е. Ремнев,¹ Н.С. Пушилина,¹ Ю.П. Черданцев¹

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050 Томск, Россия

² Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
15333 Москва, Россия

³ Сибирский физико-технический институт Национального исследовательского
Томского государственного университета,
634050 Томск, Россия
e-mail:chernov@tpu.ru

(Поступило в Редакцию 27 мая 2013 г.)

Исследованы физико-механические свойства модифицированной поверхности циркониевого сплава Zr1%Nb импульсным пучком ионов (ИИП) углерода длительностью 80 ns, энергией 200 keV, плотностью тока 120 A/cm² при четырех режимах, отличающихся разным количеством импульсов. Воздействие ИИП углерода привело к упрочнению поверхностного слоя сплава на глубину 2 μm, измельчению зерна до 0.15–0.8 μm, образованию карбидов циркония и снижению проницаемости водорода в объем циркониевого сплава.

Введение

Изделия на основе циркониевого сплава являются важным конструкционным материалом в активных зонах легководных атомных реакторов. Теплоносителем в таких реакторах является вода. В процессе эксплуатации реактора под действием радиации происходит радиолиз воды, выделяется атомарный водород, который негативно влияет на циркониевые сплавы. Исключить проникновение водорода в материалы не удастся из-за большого содержания водорода в атмосфере и водной среде, а также по техническим условиям эксплуатации материалов [1–7]. Перспективными способами создания защитных покрытий являются пучковые методы [7–10], которые активно разрабатываются и внедряются в промышленное производство во многих странах мира. Такое воздействие позволяет повысить износостойкость, прочность, коррозионную стойкость. Преимущество такой обработки обусловлено еще и тем, что использование их вместо традиционных методов дает возможность повысить эффективность производства, уменьшить затраты и экологически вредные последствия производства.

При воздействии мощных импульсных пучков электронов (ИЭП) или ионов (ИИП) [11–26] поверхностный слой материала быстро нагревается до температуры плавления, а затем также быстро охлаждается. В результате этих процессов происходит модификация поверхности: уменьшается размер зерна, изменяется и гомогенизируется фазовый состав. При этом возможно появление метастабильных фаз и соединений, которые при обычных методах термообработки материалов образоваться не могут. До последнего времени практически отсутствовали исследования по воздействию импульсных пучков на свойства циркониевых сплавов. В рабо-

тах [22,23] исследовалось воздействие ИЭП с плотностью энергии $E = 18 \text{ J/cm}^2$ и длительностью импульса 50 μs на свойства циркониевого сплава Zr1%Nb. В процессе облучения образуется модифицированный поверхностный слой со структурой пластинчатого мартенсита с размерами пластин 0.1–0.3 μm, внутри которых наблюдается скопление наночастиц размером ~ 15 nm. Модифицированный слой обладает повышенной твердостью и износостойкостью, снижает проницаемость водорода в объем сплава по сравнению с исходным и тем самым повышает стойкость сплава к воздействию водорода. В настоящей работе продолжены исследования физико-механических свойств модифицированной поверхности сплава Zr1%Nb с помощью импульсных пучков заряженных частиц. В качестве пучка использовался импульсный пучок ионов углерода, который, как и ИЭП, осуществляет высокоскоростной нагрев до температуры плавления сплава, и дополнительно за счет образования карбидов способен повысить эксплуатационные свойства изделий.

1. Методика эксперимента

Для исследований выбраны прямоугольные образцы циркониевого сплава Zr1%Nb размерами 5 × 10 × 0.7 mm в состоянии поставки без отжига. Модификация материала осуществлялась с помощью импульсного ускорителя ионов углерода с длительностью импульса 80 ns, энергией 200 keV, плотностью тока 120 A/cm² и плотностью энергии 1.92 J/cm². Изменение свойств приповерхностного слоя сплава изучалось при четырех режимах, отличающихся разным количеством воздействия импульсов пучка углерода: режим 1 ($n = 1$), режим 2 ($n = 3$), режим 3 ($n = 4$), режим 4 ($n = 6$). При изучении структуры сплава использовался метод

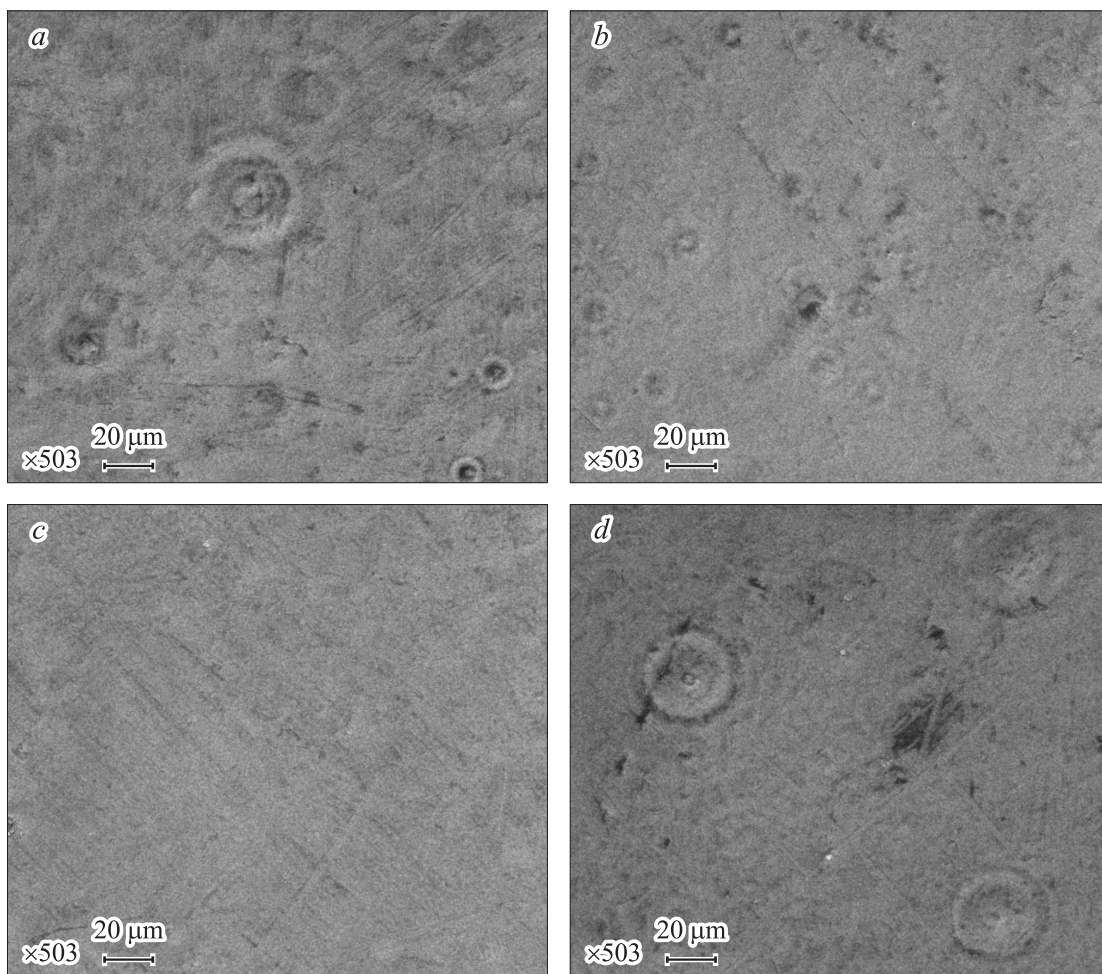


Рис. 1. Растровая электронная микроскопия поверхности сплава Zr1%Nb после воздействия ИИП углерода: *a* — режим 1, *b* — режим 2, *c* — режим 3, *d* — режим 4.

сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Структурно-фазовый состав (характер и количество фаз, внутренние напряжения, текстура) определялся методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Нанотвердость модифицированного слоя исследовалась с помощью нанотвердомера „NanoHardnessTester“ фирмы CSEM. Насыщение образцов водородом осуществлялось на установке PCI „GasReactionController“ по методу Сиверта при температуре 450°C , в течение 1 h.

2. Результаты и их обсуждение

С целью прогнозирования толщины модифицированного поверхностного слоя циркониевого сплава Zr1%Nb были выполнены численные расчеты распределения температуры по глубине в процессе воздействия ИИП углерода с указанными в разд. 1 параметрами [24]. Расчеты осуществлялись в рамках теории теплопроводности, процедура расчета описана в работах [24–26].

В связи с тем, что размеры поперечного сечения пучка ионов ($\sim 15 \text{ mm}$) намного больше, чем толщина поверхностного слоя, на которую распространяется тепловая волна за время действия пучка, вычисления проводились в одномерном приближении. Согласно расчетам [24], глубина расплавленного слоя в процессе облучения импульсным пучком углерода составляет порядка $3.5 \mu\text{m}$. Ранее в работах [22,23] исследовалось воздействие ИЭП на свойства циркониевого сплава этой же марки, и было установлено, что глубина модифицированного слоя примерно равна толщине расплавленного слоя и обусловлена образованием жидкой фазы и ее последующим по окончании действия импульса затвердеванием. Поэтому следует ожидать, что толщина модифицированного слоя (изменение его физических свойств, а также рельефа) под действием ИИП с указанными выше параметрами не превышает $3.5 \mu\text{m}$.

На рис. 1 приведены результаты растровой электронной микроскопии поверхности после воздействия импульсного пучка углерода. Исследования показали, что после облучения ИИП поверхность материала при-

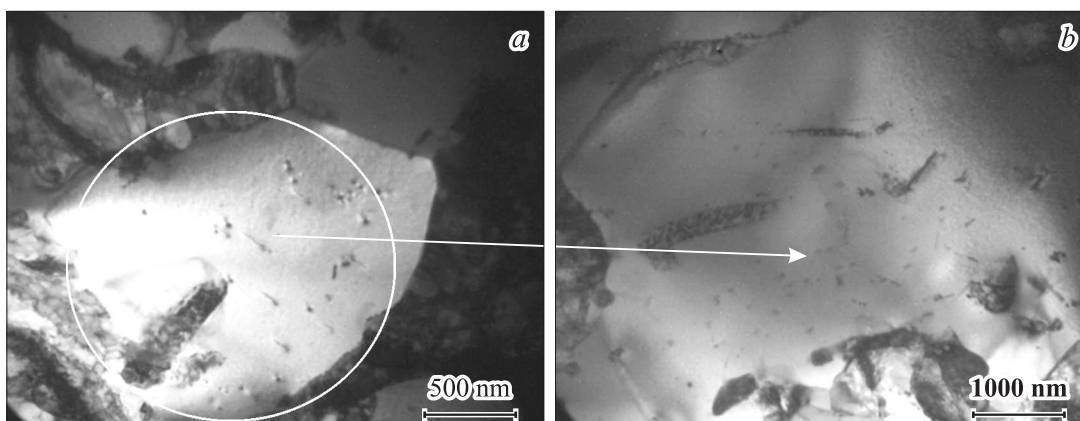


Рис. 2. Трансмиссионная электронная микроскопия поверхности исходного сплава Zr1%Nb: *a* — исходный размер зерна до воздействия ИИП; *b* — выделенная область на (*a*) при большом увеличении, показывающая отсутствие дислокаций в зерне до воздействия ИИП.

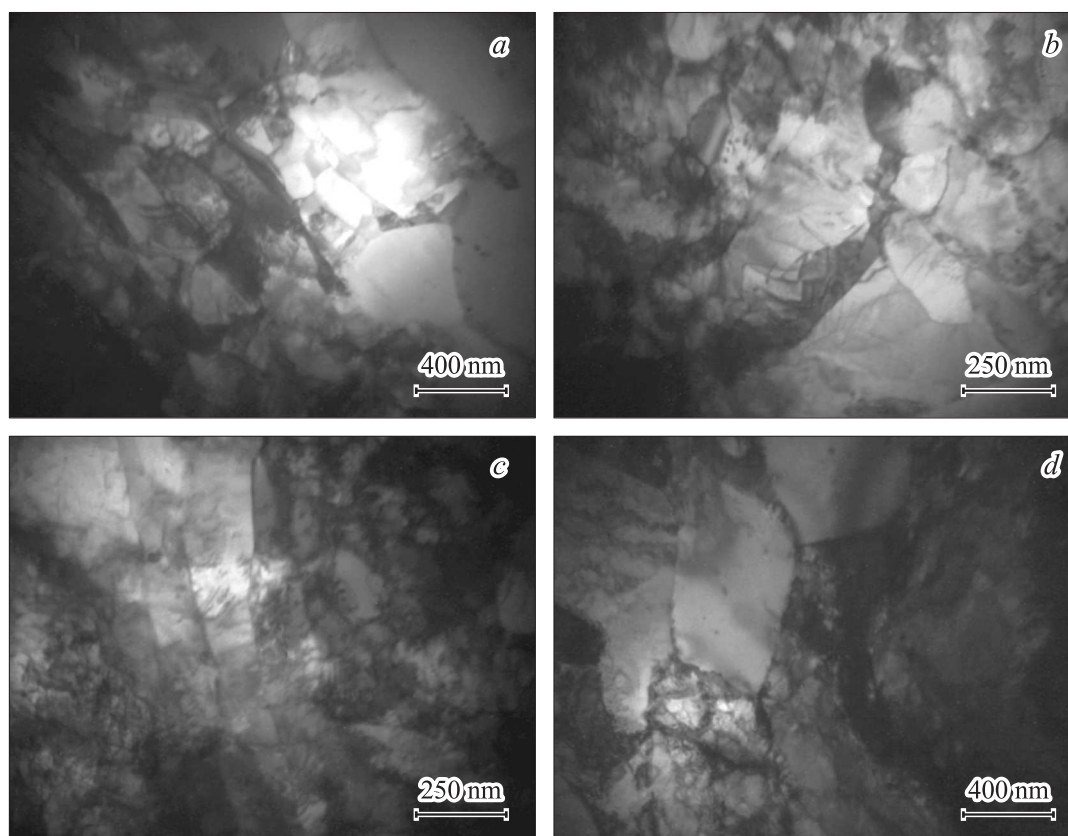


Рис. 3. Трансмиссионная электронная микроскопия поверхности исходного сплава Zr1%Nb после воздействия ИИП: *a, c* — неравноосные зерна с дислокациями внутри, *b, d* — равноосные зерна и элементы образования ячеистой структуры при воздействии ИИП.

обретает зеркальный блеск. Характер рельефа свидетельствует о том, что в зоне действия ионного пучка происходят нагрев материала, его плавление и частичное испарение. Видно, что поверхность неоднородна, имеет развитый рельеф, на котором отчетливо просматриваются концентрические следы от ионного пучка и

кратеры. При этом наряду с кратерами малых и средних размеров (1–5 μm) присутствуют кратеры, имеющие диаметр до 40 μm . Микрократеры, по-видимому, образуются вследствие выхода газов из приповерхностной области металла. Обращает на себя внимание наличие волнообразной структуры рельефа после облучения.

Таблица 1. Результаты рентгеноструктурного анализа циркониевого сплава до и после воздействия ИИП

Сплав	Фаза	Содержание фаз, Vol.%	Параметры решетки, Å	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$
Исходный	Zr	100	$a = 3.2357; c = 5.1471$	0.3
ИИП режим 1	Zr	100	$a = 3.2238; c = 5.1333$	2.6
ИИП режим 2	Zr	100	$a = 3.2206; c = 5.1282$	2.6
ИИП режим 3	Zr	99.35	$a = 3.2190; c = 5.1244$	4.5
	ZrC	0.65	$a = 4.3959$	
ИИП режим 4	Zr	98	$a = 3.2206; c = 5.1282$	3.7
	ZrC	2	$a = 4.3700$	

Таблица 2. Нанотвердость (МПа) на различной глубине

Сплав	Глубина, nm				
	500	1000	1500	2000	2500
Исходный	2352	2220	2115	2053	2084
ИИП, режим 1	2508	2270	2162	2137	2135
ИИП, режим 2	2462	2398	2109	2086	2155
ИИП, режим 3	2643	2548	2155	2115	2084
ИИП, режим 4	2798	2646	2240	2143	2061

Данное обстоятельство также свидетельствует о наличии процесса плавления поверхности материала в результате облучения импульсным пучком.

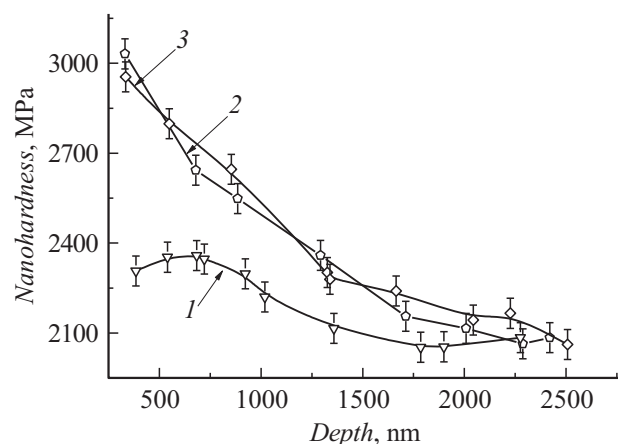
Исследования тонкой поверхностной структуры образцов проводились методом просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурным анализом. Электронно-трансмиссионные микроскопические исследования Zr1%Nb-сплава показали, что до воздействия ИИП размер исходного зерна составляет 5–10 μm (рис. 2). Облучение ИИП углерода приводит к измельчению зерна до 0.15–0.8 μm (рис. 3). При этом обнаруживаются зерна двух типов: первый тип зерен имеет неравноосную структуру, длина которых изменяется в пределах от 0.3 до 1.6 μm , а ширина находится в пределах 0.15–0.4 μm . Второй тип зерен имеет равноосную структуру с размерами от 0.25 до 0.5 μm . Неравноосные зерна содержат внутри дислокации. Детальное исследование структуры облученного циркониевого сплава показывает, что некоторые зерна материала после воздействия ИИП характеризуются ячеистой дислокационной структурой. Размеры ячеек составляют от 0.25 до 0.5 μm , на основе этого можно предположить, что измельчение исходного зерна при облучении происходит в результате формирования ячеистой структуры.

Анализ рентгенограмм показал, что в сплаве Zr1%Nb в исходном состоянии во всем интервале углов отражения проявляются линии α -фазы Zr с гексагональной решеткой и ярко выраженная текстура (001) со степенью преимущественной ориентации до 32%. Воздействие одного и трех импульсов пучка углерода (режимы 1, 2) не приводит к образованию карбидов в модифицированном слое, что обусловлено низким содержанием углерода в модифицированном слое. Дальнейшее увеличение ко-

личества импульсов пучка углерода приводит к росту содержания доли карбидов в поверхностном слое материала (табл. 1).

Наблюдаемые значительные изменения микроструктуры облученных образцов обусловлены высокими скоростями нагрева и охлаждения материала при воздействии импульсного пучка, а также образованием карбидов в модифицированном слое.

Исследования механических свойств поверхностных слоев осуществлялись с помощью метода наноиндентирования. Нанотвердость в зависимости от глубины для исходного циркониевого сплава и после воздействия ИИП углерода по режимам 3, 4 представлены на рис. 4. Численные значения нанотвердости на глубине 500, 1000, 1500, 2000 и 2500 nm для всех режимов приведены в табл. 2. Величина нагрузки при измерениях составляла от 5 до 300 mN. Как показали измерения, при всех режимах воздействия наблюдается увеличение нанотвердости поверхности образцов на глубину до 2000 nm. При этом нанотвердость растет с увеличением импульсов воздействия. Упрочнение сплава при воздействии ИИП углерода обусловлено как измельчением исходного зерна и формированием ячеистой структуры, так и образованием карбидов в поверхностном слое. Об этом сви-

**Рис. 4.** Нанотвердость циркониевого сплава в зависимости от глубины: 1 — исходные образцы, 2 — после модифицирования ИИП по режиму 4, 3 — после модифицирования ИИП по режиму 3.

детельствуют результаты просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Для получения информации о защитных свойствах покрытий от проникновения водорода в объем были изучены скорости сорбции в процессе насыщения водородом из газовой среды исходных и модифицированных ИИП образцов. Насыщение образцов водородом осуществлялось на установке PCI „GasReactionController“ по методу Сивертса при температуре 450°C в течение 1 h. Как показали исследования, предварительная обработка поверхности образцов ИИП углерода приводит к снижению скорости поглощения водорода. Так, скорость сорбции водорода в исходном материале составляет $3.1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ H}_2 / (\text{s} \cdot \text{cm}^2)$, после воздействия ИИП углерода по режиму 4 — $1.4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ H}_2 / (\text{s} \cdot \text{cm}^2)$. Модифицированный слой ИИП углерода снижает проницаемость водорода в объем циркониевого сплава приблизительно в 2 раза.

Заключение

Экспериментально установлено, что ИИП углерода с длительностью импульса 80 ns, энергией 200 keV, плотностью тока 120 A/cm² и энергией 1.92 J/cm² модифицирует приповерхностный слой циркониевого сплава Zr1%Nb на глубину до 2 μm. В процессе воздействия ИИП углерода происходит измельчение зерна циркониевого сплава (до облучения размер зерна составляет 5–10 μm, после воздействия — 0.15–0.8 μm) и образование карбидной фазы (после воздействия 4–6 импульсов пучка). Модифицированный слой обладает высокой нанотвердостью, снижает проницаемость водорода в объем циркониевого сплава в 2 раза.

Наблюдаемые значительные изменения микроструктуры облученных образцов обусловлены высокими скоростями нагрева и охлаждения материала при воздействии импульсного пучка, а также образованием карбидов в модифицированном слое.

Исследования выполнены в рамках ФЦП „Национальная технологическая база“.

Список литературы

- [1] Меркулова Г.А. *Металловедение и термическая обработка цветных сплавов*. Красноярск: Сиб. федер. ун-т., 2008. 312 с.
- [2] Иванова С.В., Глазовский Э.М., Хазов И.А., Орлов В.К., Шлепов И.А., Никитин К.Н., Дубровский Ю.В., Денисов Е.А. // *Физика и химия обработки материалов*. 2009. № 3. С. 5–17.
- [3] Селезнева Л.В., Бушмин Б.В., Дубровский Ю.В., Хазов И.А. // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез*. 2008. Вып. 2. С. 108–111.
- [4] Займовский А.С. *Циркониевые сплавы в атомной энергетике*. М.: Энергоатомиздат, 1981. 232 с.
- [5] Власов Н.М., Федик И.И. // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2003. № 8. С. 48–51.
- [6] Иванова С.В., Шиков А.К., Бочаров О.В. // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2003. № 8. С. 40–45.
- [7] Ivanova S.V. // *Int. J. Hydrog. Energ.* 2002. Vol. 27. N 8. P. 819–824.
- [8] Huang J.-H., Yeh M.-S. // *Metall. Mater. trans. A*. 1998. Vol. 29. P. 1047–1056.
- [9] Gou Y., Li Y., Chen H. // *Mater. Design*. 2009. Vol. 30. P. 1231–1235.
- [10] Белоус В.А., Леонов С.А., Носов Г.И., Хороших В.М., Ломоно Н.С., Толмачева Г.Н., Бровина М.А., Ермоленко И.Г. // *ФИП*. 2009. Т. 7. № 1. С. 76–81.
- [11] Ворогушин М.Ф., Глухих В.А., Манукян Г.Ш., Карпов Д.А., Свинын М.П., Энгелько В.И., Яценко Б.П. // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. 2002. № 3. С. 101–109.
- [12] Иванов Ю.Ф., Целлермаер И.Б., Ротштейн В.П., Громов В.Е. // *Физическая мезомеханика*. 2006. Т. 9. № 5. С. 107–114.
- [13] Ремнев Г.Е. // *Изв. Томского политех. ун-та*. 2000. Т. 303. Вып. 2. С. 59–70.
- [14] Rotshtein V., Ivanov Yu., Markov A. *Surface treatment of materials with low-energy, high-current electron beams*. Paris: Elsevier 2006. 763 p.
- [15] Иванов Ю.Ф., Колубаева Ю.А., Коновалов С.В., Коваль Н.Н., Громов В.Е. // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2008. № 12. С. 10–16.
- [16] Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. // *Изв. вузов. Сер. Физ.* 2008. № 5. С. 60–70.
- [17] Rotshtein V.P., Ivanov Yu.F., Markov A.B., Proskurovsky D.I., Karlik K.V., Oskomov K.V., Uglov B.V., Kuleshov A.K., Novitskaya M.V., Dub S.N., Pauleau Y., Shulepov I.A. // *Surf. Coat. Tech.* 2006. N 22. P. 6378–6383.
- [18] Иванов Ю.Ф., Итин В.И., Лыков С.В. и др. // *ФММ*. 1993. Т. 5. № 75. С. 103–112.
- [19] Zou J.X., Grosdidier T., Chuang K., Dong Z. // *Acta Mater.* 2006. N 54. P. 5409–5419.
- [20] Grosdidier T., Zou J.X., Stein N., Boulanger C., Haoc S.Z., Dong C. // *Scrip. Mater.* 2008. Vol. 58. P. 1058–1061.
- [21] Gao B., Hao S., Zou J., Wu W., Dong C. // *Surf. Coat. Tech.* 2007. Vol. 201. P. 6297–6303.
- [22] Чернов И.П., Иванова С.В., Кренинг Х.М., Коваль Н.Н., Ларионов В.В., Лидер А.М., Пушилина Н.С., Степанова Е.Н., Степанова О.М., Черданцев Ю.П. // *ЖТФ*. 2012. Т. 82. Вып. 3. С. 81.
- [23] Пушилина Н.С., Чернов И.П. // *Изв. вузов. Сер. Физ.* 2011. Т. 54. № 11/2. С. 176–180.
- [24] Березнеев Д.В., Березнеева Е.В., Евтеева Н.А., Ремнев Г.Е., Черданцев Ю.П., Степанова О.М. // *Изв. вузов. Сер. Физ.* 2011. Т. 54. № 11/2. С. 181–185.
- [25] Блейхер Г.А., Кривооков В.П., Степанова О.М. // *Изв. вузов. Сер. Физ.* 2007. Т. 50. № 5. С. 31–36.
- [26] Степанова О.М., Кривооков В.П. // *Изв. вузов. Сер. Физ.* 2009. Т. 52. № 11/2. С. 186–191.