

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВЕ Zr-Nb ПОСЛЕ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ

В.В. Шевелева, В.И. Шиманский,
Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, vikulya-sheveleva@mail.ru

В представленной работе изучен фазовый состав технически чистого циркония, легированного атомами ниобия (1.6-10.5 ат.%) при воздействии компрессионными плазменными потоками. Легирование приповерхностного слоя осуществлялось путем предварительного нанесения металлического покрытия ниобия толщиной 2 мкм с последующим воздействием компрессионными плазменными потоками с плотностью поглощенной энергии от 25 до 43 Дж/см², обеспечивающей плавление приповерхностных слоев. В результате жидкофазного перемешивания расплавов происходит образование и стабилизация высокотемпературной фазы циркония в виде твердого раствора замещения β -Zr(Nb). При последующем высокотемпературном окислении при температуре 700 °С происходит диффузионное насыщение атомами кислорода приповерхностных слоев, приводящее к формированию оксидов циркония моноклинной (m-ZrO₂) и тетрагональной (t-ZrO₂) модификаций. Образование твердого раствора β -Zr(Nb) приводит к повышению коэффициента диффузии кислорода, и, как следствие, к увеличению массы.

Ключевые слова: цирконий; ниобий; компрессионное плазменное воздействие; высокотемпературная фаза; окисление; оксиды; прирост массы.

STRUCTURE AND PHASE TRANSFORMATIONS IN Zr-Nb ALLOY AFTER PLASMA TREATMENT AND HIGH-TEMPERATURE OXIDATION

V.V. Shevelyova, V.I. Shymanski
Belarusian State University,
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, vikulya-sheveleva@mail.ru

In the present work, the phase composition of commercially pure zirconium doped with niobium atoms (1.6–10.5 at.%) was studied under the action of compression plasma flows. The doping of the near-surface layer was carried out by preliminary deposition of a metal coating of niobium with a thickness of 2 μ m, followed by exposure to compression plasma flows with an absorbed energy density of 25 to 43 J/cm², which ensures the melting of the near-surface layers. As a result of liquid-phase mixing of melts, a number of chemical reactions occur, leading to the formation and stabilization of a high-temperature zirconium phase in the form of a substitution solid solution β -Zr(Nb). During subsequent high-temperature oxidation at a temperature of 700 °C, diffusion saturation of surface layers with oxygen atoms occurs, leading to the formation of zirconium oxides of monoclinic (m-ZrO₂) and tetragonal (t-ZrO₂) modifications. The formation of a β -Zr(Nb) solid solution leads to an increase in the diffusion coefficient of oxygen, and, as a result, to an increase in mass.

Keywords: zirconium; niobium; compression plasma effect; high temperature phase; oxidation; oxides; weight gain.

Введение

Сплавы на основе циркония привлекают к себе огромный интерес в связи с активным его использованием в ядерной энергетике, в реакторостроении.

Для улучшения стойкости циркония к высокотемпературному окислению, радиационному повреждению и наводоражи-

ванию производится легирование металла различными элементами.

До сих пор актуально увеличение рабочих температур циркониевых оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) с возможностью продлить топливную кампанию. Создаются новые сплавы с улучшенными характеристиками. Большой ин-

интерес проявлен к сплавам Zr-Nb, а также их активное использование в ядерной энергетике в связи с проявлением у этих сплавов многочисленных метастабильных состояний (α' , ω , β_{Zr}) и с потенциалом получения нанокристаллической и аморфной фаз.

Целью данной работы является изучение фазового состава циркония, легированного ниобием с различными концентрациями вследствие высокоэнергетического плазменного воздействия, после окисления в воздушной атмосфере при температуре 700°C.

Объект и методика эксперимента

Объектом исследования были образцы технического чистого циркония с размерами 5×5 мм. На поверхность образцов наносилось покрытие ниобия путем вакуумно-дугового распыления толщиной 2 мкм. Образцы обрабатывались компрессионными плазменными потоками (КПП) в остаточной атмосфере азота при давлении 3 торр. Обработка проводилась при напряжении на системе конденсаторов 4 кВ при изменении расстояния между электродами и образцом от 8 до 14 см. Плотность поглощенной энергии была в диапазоне от 25 до 43 Дж/см². Это привело к формированию однородных по структуре и фазе приповерхностных слоев. После модифицированные сплавы подвергались высокотемпературному отжигу в воздушной атмосфере при температуре 700 °С в течение 30 минут.

В работе определялся элементный состав поверхностного слоя методом рентгеноспектрального микроанализа с использованием микроанализатора Oxford Max^N. Определялся фазовый состав поверхностного слоя рентгеноструктурным анализом с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV. Также измерялся прирост массы образцов после высокотемпературного окисления.

Результаты и их обсуждение

В результате воздействия КПП после

жидкофазного перемешивания образовались сплавы с концентрацией ниобия в приповерхностном слое 1.6-10.5 ат.%. При проведении рентгеноструктурного анализа установлено, что поликристаллическое состояние модифицированного слоя циркония после рекристаллизации сохраняется (рис. 1). Происходит сохранение низкотемпературной α -фазы циркония с гексагональной кристаллической структурой. Добавление атомов ниобия в приповерхностный слой модифицированных плазмой образцов приводит к образованию и стабилизации высокотемпературной β -фазы циркония в виде твёрдого раствора β -Zr(Nb).

Максимальная концентрация ниобия – 10.5 ат.%, образовавшаяся в образце в результате его легирования воздействием компрессионными плазменными потоками, приводит к образованию двух твёрдых растворов – предположительно β -Zr(Nb) и β -Nb(Zr) – что проявляется в суперпозиции двух дифракционных максимумов β -Zr(Nb).

Дифракционные максимумы гексагональной фазы α -Zr являются асимметричными, что свидетельствует о внедрении атомов ниобия в кристаллическую решетку данной фазы. Дифракционный максимум фазы нитрида циркония ZrN смещается относительно равновесного положения, что также связано со внедрением ниобия в кристаллическую решетку.

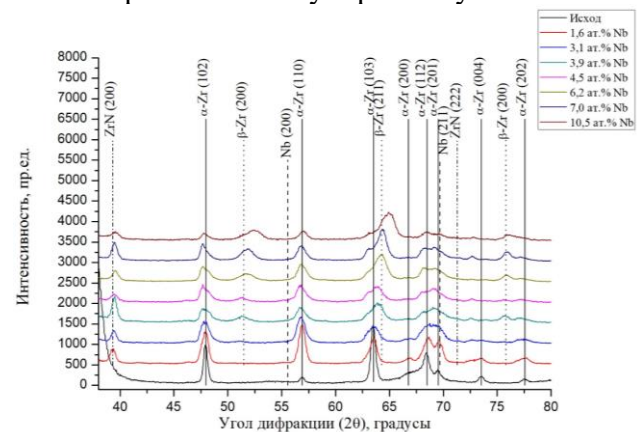


Рис. 1. Участок дифрактограмм образцов сплава Zr-Nb после воздействия КПП

На дифрактограммах сплава Zr-Nb (рис. 2), после отжига при 700 °С в течение 30 минут наблюдается образование оксида циркония моноклинной ($m\text{-ZrO}_2$) и тетрагональной ($t\text{-ZrO}_2$) модификаций, дифракционные максимумы которых отклоняются от положения равновесия, что, вероятно, связано с внедрением ниобия в решетку ZrO_2 . Также сохранилась фаза $\beta\text{-Zr(Nb)}$.

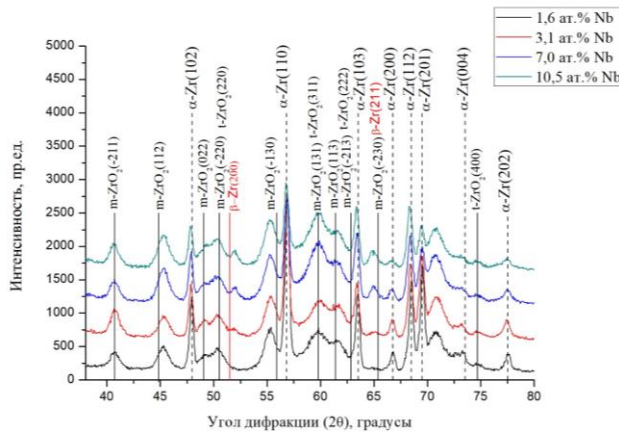


Рис. 2. Участок дифрактограмм сплавов Zr-Nb после отжига при $T=700\text{ °C}$ в течение 30 минут

Дифракционные максимумы α -фазы циркония стали симметричны. Следует также отметить, что повышение концентрации ниобия в цирконии приводит к увеличению скорости окисления и большей объемной доли оксида в образце. Так как твердый раствор имеет ОЦК структуру, он ускоряет диффузию кислорода в материал в результате менее плотноупакованной кристаллической решетки.

Высокотемпературное окисление образцов циркония приводит к увеличению массы (рис. 3). Максимальный прирост массы $23 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^2$ наблюдается в образце

сплава Zr-Nb с концентрацией ниобия 3.1 ат.%. Вероятнее всего, что это происходит из-за большой объемной доли β -фазы в цирконии, которая способствует ускоренному проникновению кислорода в материал. Ниже этих значений концентраций объемной доли недостаточно, чтобы ускорить насыщение, а выше – 10 ат.% Nb – происходит перенасыщение образцов ниобием, приводя к формированию предположительно $\beta\text{-Nb(Zr)}$, что препятствует диффузии кислорода в металл.

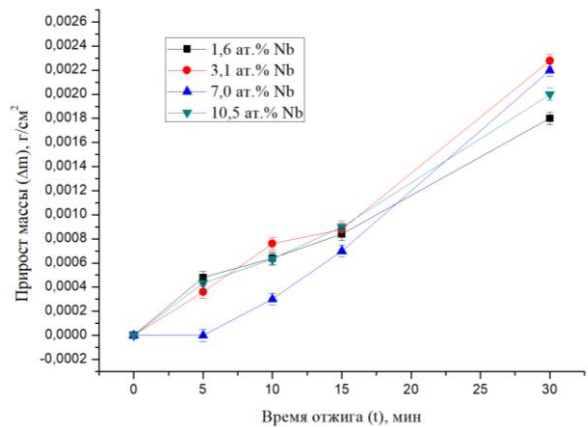


Рис. 3. Зависимость прироста массы сплавов циркония от времени отжига и концентрации ниобия

Заключение

В работе показано, что легирование циркония ниобием приводит к стабилизации твердого раствора $\beta\text{-Zr(Nb)}$, объемная доля которого при высокотемпературном отжиге влияет на степень окисления поверхности.