

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПЛАЗМЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОКИСЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ

В.В. Шевелёва, С.А. Прилуцкий,

*Белорусский государственный университет, г.Минск;
vikulya-sheveleva@mail.ru; 375298418315@yandex.ru;
науч. рук. – В. И. Шиманский, канд. физ-мат наук, доц.;
Н. Н. Черенда, канд. физ-мат. наук, доц.*

Целью данной работы является изучение фазового состава циркония, подверженного влиянию высокоэнергетического плазменного воздействия, при его окислении в атмосфере воздуха при температурах 500, 700°С (α -Zr) и 900°С (β -Zr). Полученные результаты необходимы для рассмотрения, какие структурные изменения происходят в материале при воздействии на него импульсным высокоэнергетическим потоком, установления зависимости проникновения кислорода в образец, скорости возникновения оксида на всей поверхности и охрупчивании металла при данном способе обработки.

Ключевые слова: цирконий, окисление, оксид, плазменные потоки, фазовый состав, модификация поверхности, диффузия, нитрид циркония, изменение массы, оксидная пленка.

ВВЕДЕНИЕ

Цирконий – блестящий металл серебристо-серого цвета. Обладает высокой пластичностью, имеет высокую температуру плавления, устойчив к коррозии. Цирконий обладает небольшим сечением захвата тепловых нейтронов, поэтому металлический цирконий, не содержащий гафний, и его сплавы применяются в атомной энергетике для изготовления тепловыделяющих элементов, тепловыделяющих сборок и других конструкций ядерных реакторов [1].

Однако, не смотря на все эти свойства, цирконий очень сильно подвержен окислению. В пределах 200-400°С цирконий начинает медленно окисляться, покрываясь диоксидом циркония ZrO_2 ; выше 800 С энергично взаимодействует с кислородом воздуха. Наличие растворенных в металле малых количеств кислорода, азота, водорода и углерода (или соединений этих элементов с цирконием) вызывает хрупкость циркония. Для снижения скорости окисления оболочек ТВЭЛов используются различные методы модифицирования поверхности, в частности, нанесение защитных покрытий, легирование дополнительными элементами, обработка концентрированными потоками энергии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования в данной работе являлись пластины технически чистого циркония с размерами 10×10 мм и толщиной 2 мм. После модификации поверхности компрессионными плазменными потоками (КПП) образцы отжигались в муфельной печи в воздушной атмосфере при температуре 500, 700 и 900°C при различных временах выдержки (t). Фазовый состав исследовался на основе рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Rigaku Ultima IV в медном излучении ($\lambda=0,154178$ нм) в геометрии Брэгга-Брентано. Измерение массы материала осуществлялось на электронных весах с точностью $\pm 0,00001$ г.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рисунке 1 представлена дифрактограмма обработанного КПП образца перед отжигом и в течение 4 часов отжига при температуре 500 °С. Как известно, воздействие КПП на материалы способствует диспергированию зеренной структуры с повышенной плотностью межзеренных границ, которые, в свою очередь, служат путями ускоренной диффузии кислорода. Однако воздействие КПП, осуществляющееся в атмосфере азота, приводит к формированию приповерхностного слоя нитрида циркония (ZrN) [2], служащего барьером для проникновения кислорода.

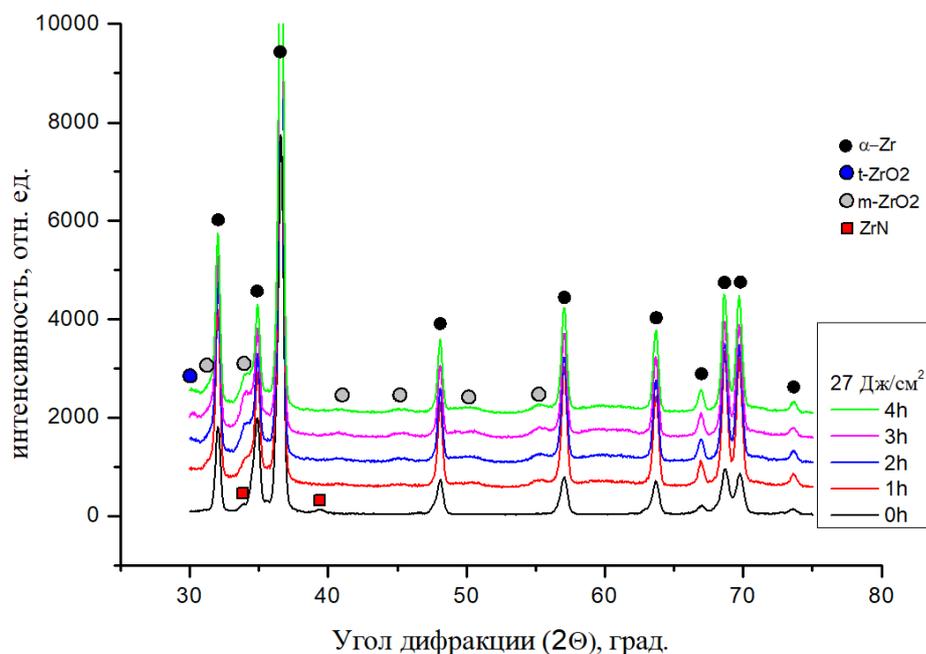


Рис. 1 Дифрактограмма образца, обработанного КПП с последующим отжигом.

Во время отжига кислород растворяется в поверхностном слое металла, и при достижении определенной его концентрации на поверхности образуется оксид ZrO_2 [3]. Это подтверждается анализом дифрактограмм (рисунок 10), на которых наблюдается исчезновение пиков нитрида циркония и появление пиков моноклинной и тетрагональной фазы диоксида циркония.

Из литературных данных следует, что тетрагональная фаза не является стабильной при температуре образования оксидов, но к стабилизации этой фазы могут привести несколько факторов: легирующие элементы в твердом растворе, малый размер зерна и высокие сжимающие напряжения [4].

Также в работе измерялась масса необработанного и обработанных КПП образцов (рисунок 2) после каждого часа отжига.

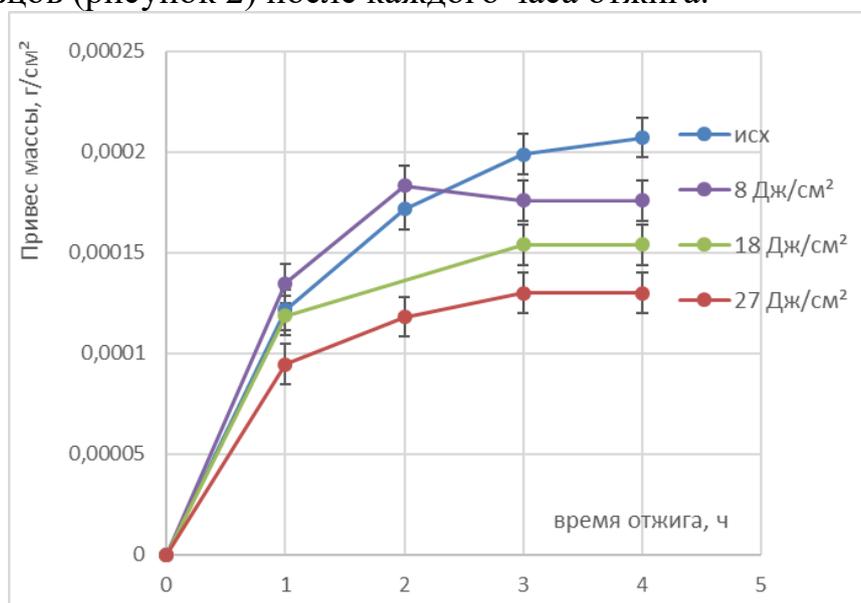
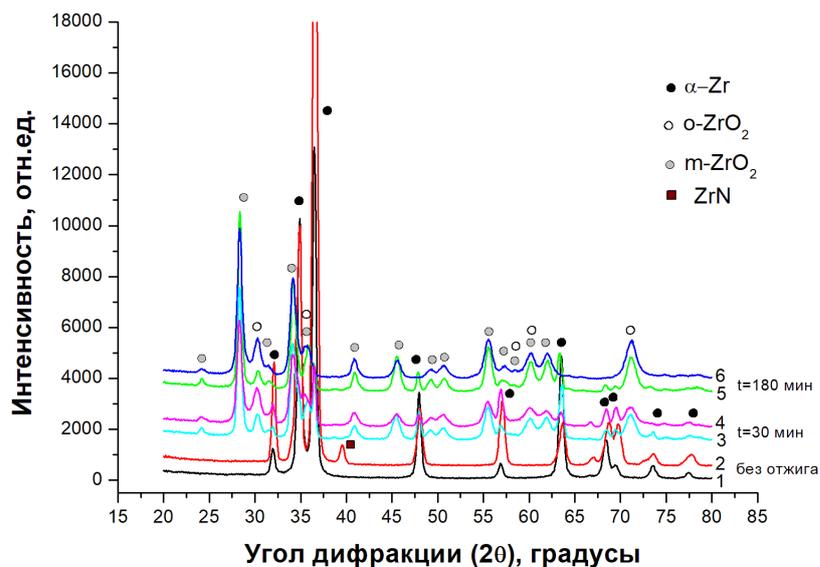


Рис. 2 Зависимость изменения массы исходного образца и образцов, обработанных КПП при различных режимах, от времени отжига.

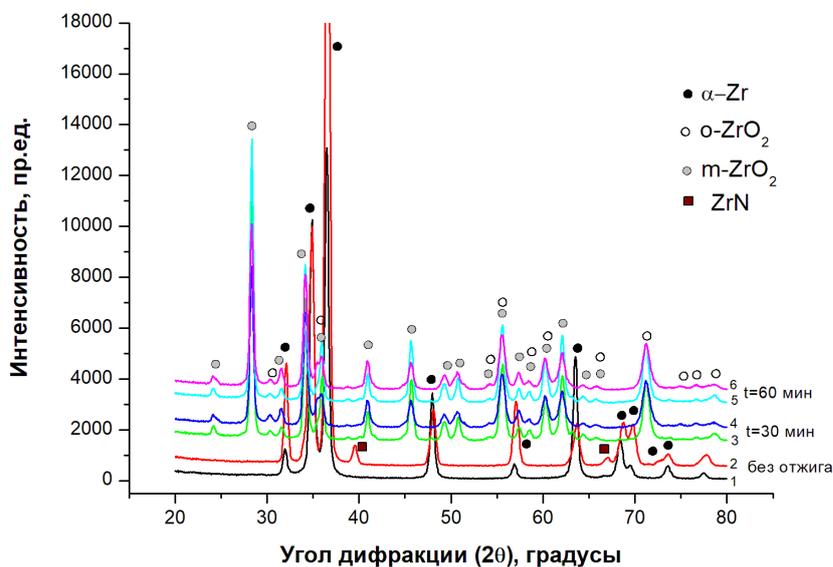
По полученной зависимости можно судить о степени коррозионного воздействия воздушной атмосферы на образцы при $T = 500$ С. Как видно из графика, у обработанных компрессионными плазменными потоками образцов, коррозионный привес в 1,3-1,6 раза ниже, чем у необработанного.

На рисунке 3а представлены дифрактограммы образцов после отжига при температуре 700°C . Заметно, что, после 180 мин. отжига, у образца после воздействия КПП поверхностный слой, прослеживаемый рентгеноструктурным анализом, полностью покрыт оксидным слоем (1а-б), чего нельзя сказать об образце без воздействия плазмы, на котором еще прослеживаются максимумы циркония (1а-5). Наблюдаются оксиды двух модификаций: моноклинный ($m\text{-}ZrO_2$) и орторомбический ($o\text{-}ZrO_2$).

На рисунке 3б представлены дифрактограммы образцов после отжига при температуре 900°C. Видно, что с увеличением времени рентгеновские спектры не меняются, что свидетельствует о том, что данные образцы покрыты плотным слоем оксида, который превышает глубину проникновения рентгеновского излучения. Максимумы циркония не проявляются. Так же при различном времени отжига наблюдаются только две модификации оксидного слоя: моноклинный и орторомбический.



a



б

Рис. 3 – Дифрактограммы циркония после высокотемпературного окисления, где: *a* – при температуре 700°C, *б* – при температуре 900°C (1,3,5 – без предварительного воздействия КПП; 2,4,6 – после воздействия КПП)

Высокотемпературное окисления циркония приводит к увеличению массы образца, что объясняется диффузией кислорода в образец и образованием оксида. На рисунке 4а представлена зависимость прироста массы при отжиге при температуре 700°C. На начальном этапе отжига (до 120 минут) наблюдается влияние предварительной плазменной обработки на скорость увеличения массы образца. Образцы, обработанные КПП, характеризуются меньшей скоростью увеличения массы, что указывает на более низкую интенсивность диффузии кислорода.

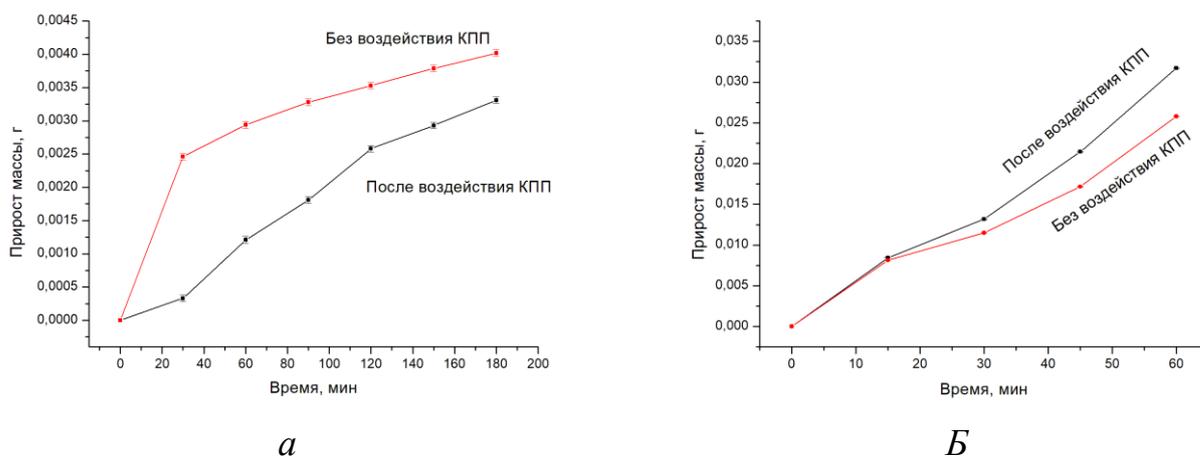


Рис. 4 – Зависимость прироста массы образцов от времени отжига, где: а – при температуре 700°C, б – при температуре 900°C

Однако на рисунке 4б наблюдается обратная ситуация. При отжиге при температуре 900°C образец, обработанный КПП, быстрее подвергается окислению и поэтому образец интенсивнее покрывается окалиной и прирост массы увеличивается, что возможно из-за наличия зернограничной диффузии, которая в образцах с измельченной зеренной структурой более активна.

В работе было исследовано влияние обработки образцов циркония компрессионными плазменными потоками и последующего отжига на фазовый состав и скорость окисления. При температуре 500 °C после отжига наблюдается наличие тетрагональной фазы оксида циркония, которая полностью превращается в моноклинную при увеличении температуры отжига. Также при увеличении температуры и времени отжига с дифрактограммы исчезают пики циркония, что свидетельствует об образовании сплошной оксидной пленки на поверхности. Также установлено, что после отжига при 500-700 °C привес массы у обработанных КПП образцов меньше, чем у необработанных; но при

дальнейшем увеличении температуры до 900 °С наблюдается обратная ситуация.

Библиографические ссылки

1. Дуглас, Д.А. Металловедение циркония / Д.А. Дуглас. – М.: Атомиздат, 1975. – 340 с.
2. Cherenda N.N., Uglov V.V., Kuleshov A.K., Astashynski V.M., Kuzmitski A.M.. Surface nitriding and alloying of steels with Ti and Nb atoms by compression plasma flows treatment // Vacuum. 2016. Vol. 129. P. 170–177.
3. Khan, I.A. Nitridation of zirconium using energetic ions from plasma focus device / I.A. Khan, M. Hassan, R. Ahmad, A. Qayyum, G. Murtaza, M. Zakaullah, R.S. Rawat // Thin Solid Films 516. – 2008. – p. 8255–8263.
4. Fettle, D. Residual stresses in high temperature corrosion of pure zirconium using elasto-viscoplastic model: Application to the deflection test in monofacial oxidation / D. Fettle, S. Bouvier, J. Favergeon, L. Kurpaska // Applied Surface Science, 2015. – No. 357. – p. 777–786.