

**Высокотемпературное окисление циркония, легированного хромом при воздействии
компрессионными плазменными потоками**

В.И. Шиманский^{*1)}, В.В. Шевелёва¹⁾, В.В. Углов¹⁾,
В.М. Асташинский²⁾, А.М. Кузьмицкий²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, 220030, пр-т Независимости, 4,
Минск, Беларусь, e-mail: shymanskiv@mail.ru

²⁾Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 220072, ул.
П.Бровки, 15, Минск, Беларусь

Аннотация

В работе представлены результаты исследования структурного состояния циркония после начальных этапов окисления в открытой воздушной атмосфере при 700 °С в течение 15 минут. Объектами исследования в работе служили образцы технически чистого сплава циркония с минимальным содержанием примесных атомов, а также цирконий, легированный атомами хрома при воздействии компрессионными плазменными потоками. В работе показана возможность легирования приповерхностного слоя циркония атомами хрома при последовательном нанесении тонкого (1 мкм) покрытия хрома и воздействии компрессионным плазменным потоком с плотностью поглощенной энергии 25 – 43 Дж/см². Результатом легирования приповерхностного слоя является стабилизация высокотемпературной β -фазы циркония в виде твердого раствора β -Zr(Cr) и промежуточной мартенситной фазы α' -Zr. Серия изотермических отжигов при температуре 700 °С показала, что образцы циркония, модифицированные компрессионным плазменным потоком при максимальной плотности поглощенной энергии 43 Дж/см², при которой отсутствует эффект легирования поверхностного слоя атомами хрома ввиду его интенсивного испарения и абляции на этапе нагрева поверхности плазменным потоком, характеризуются повышенной по сравнению с исходным состоянием стойкостью к высокотемпературному окислению на его начальных этапах.

Ключевые слова: цирконий, хром, легирование поверхностного слоя, компрессионные плазменные потоки, окисление, оксид циркония.

Введение

Цирконий и сплавы на его основе относятся к важным конструкционным материалам ядерной техники, используемые при изготовлении оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ), что определяется низким сечением захвата тепловых нейтронов, а также высокой коррозионной стойкостью. С целью повышения уровня безопасности действующих и строящихся ядерно-энергетических установок особое внимание уделяется структуре и физико-механическим свойствам циркониевых сплавов, которые непрерывно улучшаются путем разработки новых составов сплавов и модифицирования структурно-фазового состояния их поверхности. Циркониевые сплавы, используемые в реальных условиях эксплуатации атомных станций, подвергаются высокому уровню радиационных, термических, механических и коррозионных нагрузок. Особенно актуальной проблемой является поведение оболочек тепловыделяющих элементов, изготовленных из циркониевых сплавов, при авариях с потерей теплоносителя (loss-of-coolant accident, LOCA), при которых происходит интенсивное высокотемпературное окисление ($700 - 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) [1-6]. Формирование оксидного слоя на поверхности циркония происходит в течение нескольких минут, сопровождаемое при этом активным высокотемпературным наводораживанием, способствующем образованию охрупчивающих гидридов циркония. Таким образом, интенсивно происходящие структурные изменения в материале ТВЭЛа приводят к его быстрому разрушению и выходу радиоактивных продуктов деления за пределы активной зоны, которые не позволяют операторам ядерно-энергетических установок завершить процесс вывода реактора в безопасный режим. В связи с этим актуальной задачей является разработка методов повышения коррозионной стойкости циркония в отношении высокотемпературного окисления.

Подобная задача может решаться путем создания защитного покрытия на поверхности циркония, которое будет препятствовать его активному окислению. Однако такой подход существенным образом изменяет сечение захвата тепловых нейтронов на поверхности, что приведет к снижению эффективности работы установки. Альтернативным методом может служить модификация структурного состояния приповерхностного слоя, включающая незначительную добавку легирующего элемента. Наиболее перспективными методами модифицирования структурно-фазового состояния приповерхностного слоя может служить импульсное высокоэнергетическое воздействие на поверхность пучками заряженных частиц (электронов, ионов) или потоками плазмы. Ряд экспериментальных работ, проведенных на большинстве промышленных сплавах, показали существенное повышение физико-

механических свойств их приповерхностных слоев за счет диспергирования микроструктуры, повышения степени дефектности, образования включений метастабильных фаз после импульсного высокоэнергетического воздействия [7-12].

В настоящей работе предлагается использовать высокоэнергетические импульсные компрессионные плазменные потоки (КПП), генерируемые квазистационарными плазменными ускорителями [13-15]. В отличие от пучков заряженных частиц, воздействие КПП позволяет сообщать поверхностному слою материала достаточно высокую плотность энергии (поглощенная плотность энергии достигает $70 - 100 \text{ Дж/см}^2$) в течение длительного промежутка времени, превышающего 100 мкс, что в совокупности повышает роль жидкофазных процессов в расплавленном приповерхностном слое. Помимо изменения структурного состояния циркония в работе предлагается осуществить его легирование атомами хрома в небольших концентрациях, которое реализуется в едином цикле при плазменном воздействии. Так как жидкофазное перемешивание представляет собой скоростной гидродинамический процесс, на который не действуют какие-либо термодинамические ограничения, то количество внедренных легирующих атомов в подложку основного металла может заметно превышать равновесный предел их растворимости. Выбор хрома в качестве легирующего элемента обусловлен в первую очередь его широким применением в сплавах, например, в сталях, для повышения их жаростойкости, а также способностью формировать оксидные фазы с большой плотностью. Помимо этого, сегодня активно рассматривается вопрос использования хрома для повышения коррозионной стойкости циркониевых сплавов [16-18].

Основной целью работы является установление влияния плазменного воздействия и легирования поверхности циркония атомами хрома на структурно-фазовые изменения, происходящие на начальных этапах высокотемпературного окисления.

Методика эксперимента

Объектами исследования в проведенных экспериментах служили пластины технически чистого циркониевого сплава с минимальным количеством примесей размером $5 \times 10 \text{ мм}$ и толщиной 2 мм. На поверхность циркониевых пластин вакуумно-дуговым осаждением было нанесено покрытие хрома толщиной $\sim 1 \text{ мкм}$. Сформированные системы «цирконий/хром» обрабатывались компрессионными плазменными потоками (КПП), генерация которых происходила в магнитоплазменном компрессоре компактной геометрии в атмосфере остаточного газа – азота. Давление остаточной атмосферы составляло 10 торр (1,33 кПа). Энергия плазменного потока определялась энергией, запасенной в системе накопительных

конденсаторов, заряженных до напряжения U 4,0 кВ. Их разрядка приводила к формированию газоразрядной плазмы между электродами в камере магнитоплазменного компрессора. Обрабатываемые образцы помещались в камеру компрессора на расстояниях L от 8 до 14 см от срезов электродов, что позволяло изменять плотность энергии, поглощаемой поверхностным слоем образца. Калориметрические исследования позволили установить, что выбранный диапазон изменения расстояний позволял изменять плотность поглощенной энергии Q от 43 до 25 Дж/см², что являлось достаточным для плавления покрытия хрома и приповерхностного слоя циркония (рисунок 1).

Длительность импульса плазмы составляла 100 мкс. На выбранных расстояниях от электродов плазменный поток в поперечном сечении имеет диаметр 2 – 3 см, что превышает площадь образцов и позволяет предполагать равномерную обработку поверхности при каждом импульсе воздействия. Однако с целью исключения случайных отклонений движения плазменного потока обработка проводилась тремя последовательными импульсами, следовавшими друг за другом с интервалом 10 – 15 с.

Для изучения кинетики окисления модифицированных образцов циркония, а также происходящих структурно-фазовых изменений, образцы помещались в муфельную печь и отжигались при атмосферном давлении при температуре 700 °С. Точность поддержания температуры в печи составляла ± 10 °С. С целью изучения начальных этапов окисления образцов были выбраны небольшие времена отжига, которые не превосходили 15 минут. Охлаждение образцов проходило при комнатной температуре. Выбор температур отжига был обусловлен изучением диффузионных процессов кислорода в условиях, близких к условиям при авариях типа LOCA.

Кинетику окисления циркониевых образцов, модифицированных плазменным воздействием и легированных атомами хрома, изучали на основе прироста их массы, связанного с накоплением кислорода. Для измерения массы окисленных образцов использовали аналитические весы Radwag, точность которых составляла $\pm 0,00005$ г.

Фазовый состав исследуемых образцов определялся на основе рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Ultima IV Rigaku в геометрии параллельных пучков в медном излучении (длина волны 0,154178 нм). Рентгеновские дифрактограммы записывали в диапазоне углов дифракции 2θ от 20 до 80° с шагом 0,05° при скорости движения детектора 2°/мин. Морфологию поверхности образцов изучали в растровом электронном микроскопе LEO 1455 VP, работающем в режиме регистрации как вторичных, так и отраженных электронов, при ускоряющем напряжении 20 кВ. Совместно с растровым электронным микроскопом работала приставка Oxford MaxN по определению элементного состава приповерхностного слоя на основе рентгеноспектрального микроанализа.

Результаты и их обсуждение

Структурно-фазовое состояние циркония, легированного хромом

При воздействии КПП на поверхность образца циркония происходит передача части энергии плазменного потока приповерхностному слою, основная доля которой представляет собой тепловую энергию и способствует нагреву образца. Особенности структурных изменений в обрабатываемом материале определяются соотношением максимально достигаемой температурой и температурой его плавления. В случае, когда нагрев происходит выше температуры плавления и последующее охлаждение предусматривает фазовый переход из жидкой в твердую фазу, происходят более существенные изменения структурного состояния закристаллизовавшегося материала. Ввиду этого были выбраны именно такие режимы плазменного воздействия, которые позволяют обеспечить плотность поглощенной энергии, необходимую для плавления поверхностного слоя. Процесс передачи энергии от плазменного потока материалу можно описать следующим образом. На первом этапе взаимодействия происходит резкое испарение атомов с поверхности мишени, которые не могут быть удалены на далекое расстояние от нее и рассеяться в камере компрессора ввиду сжимающего действия плазменного потока, который удерживает это газовое состояние – ударно-сжатый слой – вблизи поверхности. Именно через этот слой происходит в последствии передача энергии от плазменного потока мишени за счет теплопроводности. В момент окончания действия импульса, через 100 мкс после начала разряда, температура на поверхности достигает максимального значения, а вещество мишени находится в расплавленном состоянии. После этого времени плазменный поток начинает терять стабильность и ударно-сжатый слой рассеивается в камере. На свободной поверхности расплава генерируются гидродинамические неустойчивости, которые приводят к возрастанию возмущения на границе между свободной поверхностью расплава и окружающей средой, именно эти возмущения являются основной причиной гидродинамических течений, реализуемых в расплавленной части мишени. На рисунке 2 представлены изображения поверхности образцов циркония, полученные с помощью растровой электронной микроскопии, на которых можно заметить характерный развитый рельеф с высокой волнистостью, отсутствующий на образце в исходном состоянии, и образование которого вызвано быстрой кристаллизацией возмущенной поверхности, удерживаемой силами поверхностного натяжения. Можно заметить, что с повышением

энергии плазменного потока характерный период таких возмущений на поверхности уменьшается, а амплитуда волнистости повышается. Из представленных изображений можно заметить, что характерный период волнообразного рельефа поверхности увеличивается от 25 мкм (при $Q=25$ Дж/см²) до 70 мкм (при $Q=43$ Дж/см²). По-видимому, при увеличении плотности поглощенной энергии в течение одной и той же длительности импульса поверхность образца испытывает максимальное давление со стороны плазменного потока, что вызывает достаточно сильное возмущение поверхности.

Помимо механической силы давления со стороны плазменного потока на возмущение поверхности влияет также длительность существования расплава (τ). Действительно, при небольшой длительности существования гидродинамические неустойчивости на поверхности не успевают развиться достаточным образом, чтобы увеличить свою амплитуду. Для формирования развитого рельефа необходимо большое время существования расплава, которое реализуется при высоких значениях плотности поглощенной энергии. Существование расплавленного состояния поверхности образцов циркония после воздействия КПП подтверждается результатами решения уравнения теплопроводности с соответствующими начальными и граничными условиями, определяющими импульсный характер нагрева поверхности путем внешнего теплового потока [19]. На рисунке 3 представлены пространственные профили распределения температуры по глубине циркония, обусловленные его импульсным нагревом с различной плотностью поглощенной энергии при длительности импульса 100 мкс. Из представленных данных следует, что при импульсе плазменного воздействия с такой длительностью плавление поверхностного слоя циркония начинается при плотности поглощенной энергии 10 – 11 Дж/см². Горизонтальные участки на кривых распределения температуры относятся к области совместного существования расплава и твердого состояния, находящихся при температуре плавления. При плотности поглощенной энергии 30 Дж/см² начинается интенсивный процесс испарения материала за счет его кипения. Таким образом, проведенные расчеты позволили определить оптимальный диапазон плотности поглощенной энергии компрессионного плазменного потока, необходимой для достижения жидкофазного режима перемешивания.

Полученные результаты показывают (Таблица 1), что с повышением плотности поглощенной энергии от 15 до 35 Дж/см² происходит увеличение времени существования расплава от 40 до 310 мкс, увеличивая тем самым вероятность развития поверхностных гидродинамических неустойчивостей. При дальнейшем повышении плотности энергии начинает сказываться эффект испарения и кипения поверхности, что не позволяет адекватно оценить время существования расплава по использованной модели.

Обработке КПП в данной работе подвергались образцы циркония с предварительно нанесенным покрытием хрома. Однако вследствие того, что толщина покрытия не превосходила 1 мкм, его влиянием на распределение температуры и глубину расплава можно пренебречь. На рисунке 4 представлены пространственные профили распределения хрома по глубине. Видно, что исходное покрытие хрома имеет толщину около 0,8 – 0,9 мкм. Полученное значение концентрации хрома 53 – 55 ат. % связано с достаточно большой областью генерации характеристического рентгеновского излучения от атомов хрома в процессе измерения, которая достигает 1 мкм. В результате этого при измерении профиля распределения концентрации на детектор одновременно попадают сигналы от нижележащей подложки циркония, уменьшая величину концентрации хрома. Однако других примесей в покрытии не обнаружено. После воздействия КПП при плотности поглощенной энергии 25 Дж/см², приводящего к плавлению покрытия хрома и части подложки циркония, происходит их перераспределение в приповерхностном слое. За счет ускоренной термической диффузии, а также жидкофазного перемешивания двух расплавленных металлов между собой профиль пространственного распределения хрома имеет вид, показанный на рисунке 4б. Видно, что глубина его проникновения достигает 4 – 5 мкм. Такая же глубина расплавленного слоя получается при анализе температурных профилей (рисунок 3) при соответствующей плотности поглощенной энергии. Концентрация непосредственно на поверхности составляет 3,0 – 3,5 ат. %. При увеличении плотности поглощенной энергии начинают сказываться процессы испарения покрытия хрома, и его концентрация в модифицированном слое циркония составляет 1,0 ат. % при плотности поглощенной энергии 30 Дж/см², и практически падает до нуля при 43 Дж/см².

С помощью рентгеноструктурного анализа установлено сохранение поликристаллического состояния модифицированного слоя циркония после кристаллизации. В исходном состоянии в образцах циркония была обнаружена только низкотемпературная α -фаза с гексагональной структурой. Присутствие атомов хрома в приповерхностном слое модифицированных плазмой образцов позволяет стабилизировать высокотемпературную β -фазу циркония с кубической структурой в виде твердого раствора β -Zr(Cr) (рисунок 5). Согласно [20] хром относится к элементам, позволяющих стабилизировать высокотемпературную фазу циркония при комнатной температуре. Соотношение интенсивностей дифракционных линий α - и β -Zr на полученных дифрактограммах позволяет сделать вывод о зависимости соотношения их объемных долей от плотности поглощенной энергии. Действительно, максимальное количество твердого раствора зафиксировано в образцах, обработанных КПП при плотности поглощенной энергии 25 Дж/см², при которой средняя концентрация хрома в слое составляет 2,0 ат.%. При увеличении плотности

поглощенной энергии до 30 Дж/см^2 средняя концентрация хрома в приповерхностном слое снижается до 1,0 ат. %, уменьшая тем самым содержание β -фазы циркония. При дальнейшем повышении плотности поглощенной энергии концентрация хрома падает ниже 0,5 ат. % и ее становится недостаточно для стабилизации высокотемпературной фазы. Особенностью дифракционных линий твердого раствора $\beta\text{-Zr(Cr)}$ является достаточно большая ширина на полувысоте, что может указывать на дисперсные выделения твердого раствора и достаточно высокий уровень микронапряжений в нем. Однако в данном случае такой вид дифракционного максимума может быть связан с неоднородным распределением хрома в твердом растворе, что подтверждается профилем его распределения по глубине (рисунок 4). Тем не менее средний параметр решетки твердого раствора $\beta\text{-Zr(Cr)}$ составляет 0,3567 нм. Полученное значение среднего параметр решетки ниже, чем параметр решетки, соответствующий нелегированной β -фазы циркония – 0,361 нм. Уменьшение параметра решетки может быть связано с размерным эффектом при формировании твердого раствора по типу замещения. Так, атомный радиус циркония составляет 160 пм, а атомный радиус хрома – 127 пм, что позволяет заключить о снижении среднего параметра решетки в твердом растворе.

Основной фазой, обнаруженной с помощью рентгеноструктурного анализа в модифицированных образцах циркония, является низкотемпературная гексагональная α -фаза. Однако следует отметить, что соответствующей данной фазе дифракционные максимумы обладают явной асимметрией особенно для тех образцов, в которых обнаружена β -фаза (подвергнутых воздействию КПП при плотности поглощенной энергии 25 – 30 Дж/см^2). Математическое разложение таких асимметричных максимумов с помощью функции Гаусса позволило обнаружить две различные фазы с гексагональными решетками и различными параметрами (рисунок 6). Действительно, экспериментально зарегистрированные асимметричные линии представляют собой суперпозицию дифракционных линий достаточно большой интенсивности, со стороны малых углов дифракции от которых располагаются дополнительные линии слабой интенсивности. Дифракционные линии при больших углах дифракции соответствуют фазе циркония с гексагональной структурой и параметрами решетки $a = 0,3221 \text{ нм}$ и $c = 0,5134 \text{ нм}$, в то время как дифракционные линии слабой интенсивности при малых углах дифракции характеризуют гексагональную структуру с увеличенными параметрами решетки: $a = 0,3249 \text{ нм}$ и $c = 0,5190 \text{ нм}$. Важно отметить, что в образцах циркония, в которых отсутствует твердый раствор на основе высокотемпературной β -фазы, зафиксирована только одна гексагональная фаза с параметрами решетки $a = 0,3229 \text{ нм}$ и $c = 0,5114 \text{ нм}$. Учитывая, что равновесные параметры решетки циркония равны соответственно $a_0 = 0,3231 \text{ нм}$ и $c_0 =$

0,5146 нм, гексагональная фаза с уменьшенными параметрами решетки представляет собой фазу нелегированного циркония (α -Zr), сформированного в результате скоростной кристаллизации и пересыщенного закалочными вакансиями. В то же время сниженный параметр решетки может свидетельствовать о незначительном растворении хрома в гексагональной решетке циркония с образованием твердого раствора α -Zr(Cr). Гексагональная фаза, сопутствующая β -фазе циркония, обладает увеличенными параметрами решетки по сравнению с равновесными. Можно предположить, что она является переходной между высокотемпературной и низкотемпературной фазами циркония и формируется в виде твердого раствора по типу внедрения – мартенситная фаза α' -Zr.

Структурно-фазовое состояние системы цирконий-хром после изотермического отжига

В результате высокотемпературного отжига образцов циркония в воздушной атмосфере происходит диффузионное насыщение приповерхностных слоев кислородом, которое приводит к формированию оксидных фаз. Согласно равновесной диаграмме состояния Zr–O [21], при температуре 700 °С начальный этап насыщения кислородом сопровождается формированием твердого раствора α -Zr(O), из которого при концентрации кислорода 28–29 ат. % начинают выделяться кристаллы оксида циркония ZrO₂. При концентрации кислорода 66 ат. % происходит полная трансформация твердого раствора в оксидную фазу. Как известно [22], оксид циркония ZrO₂ может существовать в трех основных структурных модификациях, отличающихся типом кристаллической структуры – моноклинная фаза (m -ZrO₂), тетрагональная фаза (t -ZrO₂) и кубическая фаза (c -ZrO₂). Две последние фазы являются высокотемпературными и могут быть стабилизированы при комнатной температуре за счет легирующих элементов или остаточных внутренних напряжений.

Результаты рентгеноструктурного анализа (рисунок 7) показывают, что уже через 5 минут после отжига при температуре 700 °С образцов циркония, находящихся в исходном состоянии, на их поверхности происходит рост моноклинной фазы оксида циркония m -ZrO₂. При увеличении времени диффузии до 15 минут интенсивность дифракционных линий, соответствующих оксидной фазе, увеличивается, свидетельствующее об увеличении ее объемного содержания, то есть толщины оксидного слоя.

Был проанализирован фазовый состав образцов циркония, модифицированных плазменным воздействием с различным содержанием хрома и, следовательно, с различным соотношением высокотемпературной и низкотемпературной фаз циркония. На рисунке 8 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов циркония после отжига при температуре 700 °С с предварительным плазменным воздействием с плотностью

поглощенной энергии 25 Дж/см² (максимальное содержание хрома – 2 ат. %) и 43 Дж/см² (без атомов хрома). Как было описано выше, профиль распределения хрома по глубине (рисунок 4) демонстрирует его неравномерный характер распределения в модифицированном слое. Проводимый отжиг при температуре 700 °С может приводить к гомогенизации состава легированного слоя, в результате локальная концентрация хрома снижается, становится ниже критического значения и происходит полный распад твердого раствора β -Zr(Cr) в течение первых 5 минут отжига. Также наблюдается исчезновение описанной выше асимметрии дифракционных максимумов низкотемпературной фазы циркония, свидетельствующее о распаде неравновесной α' -Zr фазы, что также связано с обеднением ее атомами хрома.

Расчет параметров решетки циркония, подвергнутого высокотемпературному отжигу, показал, что его решетка является практически недеформированной по отношению к равновесным значениям параметров решетки. Так, параметры гексагональной решетки циркония равны $a = 0,3228 - 0,3230$ нм и $c = 0,5143 - 0,5145$ нм и эти параметры практически не зависят от времени отжига и очень близки к равновесным значениям. Это может свидетельствовать об отсутствии твердого раствора α -Zr(O) в приповерхностном слое после окисления.

Следует обратить внимание на относительную интенсивность дифракционных линий, соответствующих оксиду циркония ZrO_2 , которая указывает на его содержание в детектируемом слое. Анализируя начальный этап окисления, в течение первых пяти минут, можно заметить, что объемная доля оксидной фазы меньше у образца циркония, который был подвергнут воздействию КПП и в котором не произошло формирование твердого раствора на основе высокотемпературной β -фазы циркония. В противном случае, образцы, в которых обнаруживается твердый раствор β -Zr(Cr), окисляются значительно быстрее. Действительно, в течение начального этапа окисления диффузия кислорода преимущественно происходит внутри кристаллитов β -фазы циркония, которые обладают менее плотноупакованной ОЦК структурой. Через 5 минут окисления происходит распад твердого раствора β -Zr(Cr), из которого выделяются атомы хрома и ввиду их недостатка структура циркония преобразуется в низкотемпературную гексагональную фазу. Проникновение атомов кислорода в решетку твердого раствора также ее деформирует, ускоряя процесс его распада. На последующих этапах отжига диффузия кислорода осуществляется через низкотемпературную фазы циркония и существенного отличия в интенсивностях дифракционных линий ZrO_2 не наблюдается.

Образцы циркония, которые обрабатывались КПП с максимальной плотностью поглощенной энергии 43 Дж/см², характеризуются более медленным процессом

диффузионного насыщения кислородом в процессе отжига. В данном случае структура модифицированного слоя представлена исключительно низкотемпературной фазой циркония с гексагональной плотноупакованной кристаллической решеткой. Однако данные образцы проявляют более высокую стойкость к окислению на начальных этапах даже по сравнению с образцами циркония, которые находились в исходном, необработанном состоянии. Видимо, здесь сказывается влияние изменения зеренной структуры, происходящее в процессе плазменной обработки. Так, импульсный характер скоростного нагрева поверхностного слоя циркония плазменным потоком приводит к его быстрому охлаждению и закалке из расплава. В результате формируется мелкокристаллическая структура со средним размером зерна не более 2 мкм, которая явно проявляется при изучении морфологии поверхности с помощью растровой электронной микроскопии (рисунок 9).

Помимо зеренной структуры и образования твердого раствора на кинетику высокотемпературного окисления циркония оказывает влияние наличие приповерхностного слоя нитрида ZrN , формирование которого происходит в процессе обработки КПП. На этапе охлаждения образца после окончания действия импульса плазмы происходит его взаимодействие с остаточной атмосферой, состоящей из плазмообразующего вещества. Результаты рентгеноструктурного анализа явно демонстрируют образование фазы кубического нитрида циркония ZrN с ГЦК структурой, причем толщина слоя нитрида, определяющая интенсивность соответствующих дифракционных линий, сильно зависит от плотности поглощенной энергии. Максимальное содержание нитрида ZrN наблюдается при воздействии КПП при наибольшем значении плотности поглощенной энергии 43 Дж/см^2 , в то время как ее снижение до 25 Дж/см^2 приводит к снижению доли нитрида в приповерхностном слое. В [23] на примере титана и низкоуглеродистой стали была установлена обратная закономерность – с увеличением плотности поглощенной энергии объемная доля нитридной фазы уменьшается. Это объяснялось с помощью эффекта диффузионного насыщения поверхности азотом на этапе охлаждения закристаллизовавшегося слоя, чему препятствует ударно-сжатый слой, образованный в непосредственной близости от поверхности при взаимодействии потока плазмы с поверхностью мишени. При увеличении плотности поглощенной энергии увеличивается время существования такого слоя, что снижает длительность эффективной диффузии азота. Результатом этого является снижение концентрации азота и толщина азотированного слоя циркония при высоких значениях плотности поглощенной энергии. Наблюдаемая в случае сплава $Zr-Cr$ закономерность увеличения объема нитрида циркония с увеличением плотности поглощенной энергии может быть связана с присутствием дополнительных атомов хрома в

приповерхностном слое. Хром, как известно, имеет низкое химическое сродство с азотом, и формирование азотсодержащих фаз на его основе затруднительно.

Таким образом, сформированный нитрид циркония ZrN выступает в качестве барьерного слоя для диффузионного проникновения кислорода на начальных этапах процесса окисления. После первых пяти минут отжига при температуре $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ нитрид полностью распадается, и диффузия кислорода ускоряется. Влияние плотности поглощенной энергии и концентрации хрома в модифицированном слое циркония на кинетику его окисления подтверждается результатами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), проведенного на поперечных шлифах образцов (рисунок 10). Представленные результаты показывают, что концентрационный профиль кислорода через 15 минут отжига образует горизонтальное плато на уровне значений $55 - 70\text{ ат. \%}$, которое соответствует формированию оксида циркония ZrO_2 , стехиометрический состав которого близок к экспериментально обнаруженной концентрации кислорода. Однако следует отметить, что толщина оксидного слоя составляет около $4,0\text{ мкм}$ для образца циркония, в котором присутствовала высокотемпературная фаза (сплав $Zr-2Cr$), и не превосходит $2,0\text{ мкм}$ для образцов циркония однофазного состава. Слой оксида циркония явно обнаруживается на поверхности исследуемых образцов при изучении поперечных шлифов с помощью растровой электронной микроскопии (рисунок 11). Ниже слоя оксида ZrO_2 концентрация кислорода резко падает до нуля, образуя узкую переходную область, в которой, по-видимому, локализуется твердый раствор $\alpha-Zr(O)$. Толщина слоя, в котором присутствует твердый раствор $\alpha-Zr(O)$, составляет около $1,0\text{ мкм}$ и не зависит от элементного состава модифицированного приповерхностного слоя.

Высокотемпературное окисление циркония приводит к увеличению массы образцов, что объясняется внедрением кислорода в приповерхностный слой за счет диффузионного твердофазного насыщения (рисунок 12). Характерные зависимости прироста массы образцов имеют параболический вид, что свидетельствует о преобладании диффузионного механизма массопереноса. Образцы, подвергнутые воздействию КПП с плотностью поглощенной энергии 25 Дж/см^2 , после которого формируется твердый раствор $\beta-Zr(Cr)$ с ОЦК структурой, окисляются с наибольшей скоростью, и прирост массы образца через 15 минут отжига практически в два раза превышает соответствующий прирост массы исходного образца циркония. Однако, образцы модифицированного циркония при максимальной плотности энергии 43 Дж/см^2 , когда хром и твердый раствор $\beta-Zr(Cr)$ в приповерхностном слое отсутствуют, характеризуются минимальным увеличением массы, который в два раза меньше, чем у исходного образца циркония. Полученные результаты полностью согласуются

с данными концентрационных профилей кислорода и результатами рентгеноструктурного анализа.

Заключение

Таким образом, в работе показана возможность легирования приповерхностного слоя циркония атомами хрома при последовательном нанесении тонкого (1 мкм) покрытия хрома и воздействии компрессионным плазменным потоком с плотностью поглощенной энергии 25 – 43 Дж/см². Результатом легирования приповерхностного слоя является стабилизация высокотемпературной β -фазы циркония в виде твердого раствора β -Zr(Cr) в случае, когда средняя концентрация хрома в легированном слое превосходит 1 ат. %. С помощью рентгеноструктурного анализа показано, что формирование твердого раствора β -Zr(Cr) сопровождается образованием промежуточной мартенситной фазы α' -Zr в виде пересыщенного твердого раствора хрома в низкотемпературной гексагональной фазе циркония.

Образование в модифицированном слое высокотемпературной фазы циркония способствует ускорению его диффузионного насыщения в условиях изотермического отжига при температуре 700 °С при атмосферном давлении. В течение первых 15 минут окисления на поверхности формируется слой толщиной 4 мкм оксида циркония с моноклинной структурой, причем толщина оксидного слоя уменьшается до 2 мкм в случае отсутствия в модифицированном слое твердого раствора на основе β -фазы циркония. Образцы циркония, модифицированные компрессионным плазменным потоком при максимальной плотности поглощенной энергии 43 Дж/см², при которой отсутствует эффект легирования поверхностного слоя атомами хрома ввиду его интенсивного испарения и абляции на этапе нагрева поверхности плазменным потоком, характеризуются повышенной по сравнению с исходным состоянием стойкостью к высокотемпературному окислению на его начальных этапах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.А. Якушин. О проблемах создания оболочек твэлов для толерантного топлива из циркониевых сплавов // Физика и химия обработки материалов. – 2021. – № 3. – С. 69-78.
2. В.Г. Крицкий, Е.А. Моткова, А.С. Яшин. Модель связи параметров окисления циркониевых сплавов в парах воды при 1000 °С с составом. I. Анализ данных и разработка модели // Физика и химия обработки материалов. – 2020. – № 2. – С. 58-64.
3. В.Г. Крицкий, Е.А. Моткова, А.С. Яшин. Модель связи параметров окисления циркониевых сплавов в парах воды при 1000 °С с составом. II. Выбор модели, сравнение с экспериментом // Физика и химия обработки материалов. – 2020. – № 3. – С. 31-39.
4. С.А. Никулин, А.Б. Рожнов, Б.А. Белов, Э.В. Ли, М.В. Котенева. Кинетика высокотемпературного окисления и факторы охрупчивания циркониевых сплавов при испытаниях, имитирующих аварии типа LOCA на АЭС // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2012. – Т.48. № 1. – Ст. 77–86.
5. R. Thieurm, J. Besson, E. Pouillier, A. Parrot, A. Ambard, A.-F. Gourgues-Lorenzon. Contribution to the understanding of brittle fracture conditions of zirconium alloy fuel cladding tubes during LOCA transient // Journal of Nuclear Materials. – 2019. – V. 527. – P. 151815.
6. J. Hazan, A. Gauthier, E. Pouillier, K. Shirvan. Semi-integral LOCA test of cold-spray chromium coated zircaloy-4 accident tolerant fuel cladding // Journal of Nuclear Materials. – 2021. – V. 550. – P. 152940.
7. X.B. Tian, H.F. Jiang, S.Q. Yang, Z.J. Luo, R.K.Y. Fu, P.K. Chu. Plasma processing of AISI 304 stainless steel using radio frequency hollow cathode discharge // Surface and Coatings Technology. – 2007. – V. 201. – P. 8650-8653.
8. B. Sartowska, J. Piekoszewski, L. Walis, J. Senatorski, J. Stanislawski, R. Ratajczak, L. Nowicki, M. Kopcewicz, F. Prokert, M. Barlak. Structural and tribological properties of carbon steels modified by plasma pulses containing inert and active ions // Surface and Coatings Technology. – 2007. – V. 201. – P. 8295-8297.
9. M. Hassan, R. Ahmad, A. Qayyum, G. Murtaza, A. Waheed, M. Zakaullah. Surface modification of AlFe1.8Zn0.8 alloy by using dense plasma focus // Vacuum. – 2006. – V. 81. – P. 291-298.
10. А.Г. Пайкин, В.А. Шулов, А.В. Крайников, А.Д. Теряев, Г.Е. Ремнев, В.И. Энгелько. Перспективные технологии обработки поверхности при изготовлении и ремонте лопаток ГТД из титановых сплавов с применением мощных ионных и сильнотоочных электронных пучков // Физика и химия обработки материалов. – 2007. – № 3. – С. 44-56.
11. В.П. Ротштейн, А.Б. Марков, Н. Шевченко, R. Reuther, К.В. Оскомов, В.А. Шулов. Импульсное электронно-пучковое поверхностное легирование сплава ВТ-6 цирконием

- путем перемешивания предварительно осажденной многослойной Zr/Ti пленки // Письма в ЖТФ. – 2008. – Т. 34, вып. 20. – С. 65-72.
12. Д.А. Шепель, А.Б. Марков. Нагрев мишени с микроскопическими включениями второй фазы низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37, вып. 16. – С. 63-70.
 13. N.N. Cherenda, V.V. Uglov, V.M. Anishchik, A.K. Stalmashonak, V.M. Astashynski, A.M. Kuzmickii, A.V. Punko, G. Thorwath, B. Stritzker. Modification of high-speed steels by nitrogen compression plasma flow: Structure, element composition, tribological properties // Surface and Coatings Technology. – 2006. – V. 200. – P. 5334 – 5342.
 14. V.M. Astashynski, S.I. Ananin, E.A. Kostyukevich, A.M. Kuzmitski, V.V. Uglov, V.M. Anishchik, N.N. Cherenda, A.K. Stalmashonak, Yu.V. Sveshnikov. Comprehensive modification of semiconductors and metals providing new structural features of surface layers subjected to compression plasma flows // Journal of High Temperature Material Processes. – 2007. – V. 11, Issue 4. – P. 536 – 548.
 15. В.В. Углов, В.М. Анищик, Н.Н. Черенда, Е.К. Стальмошенок, В.М. Асташинский, А.М. Кузьмицкий. Структурно-фазовое состояние системы титан-сталь, облученной компрессионным плазменным потоком азота // Физика и химия обработки материалов. – 2005. – № 2. – Ст. 36 – 41.
 16. А.А. Якушин, В.М. Борисов, В.Н. Трофимов. Свойства хромовых покрытий, нанесенных различными методами на циркониевый сплав Э110 // Физика и химия обработки материалов. – 2021. – № 2. – С. 42-50.
 17. E.B. Kashkarov, D.V. Sidelev, M.S. Syrtanov, C. Tang, M. Steinbrück. Oxidation kinetics of Cr-coated zirconium alloy: Effect of coating thickness and microstructure // Corrosion Science – 2020. – № 175. – 108883 p.
 18. X. Wang, H. Guan, Y. Liao, M. Zhu, C. Xu, X. Jin, B. Liao, W. Xue, Y. Zhang, G. Bai, R. Wang. Enhancement of high temperature steam oxidation resistance of Zr-1Nb alloy with ZrO₂/Cr bilayer coating // Corrosion Science. – 2021. – V. 187. – P. 109494.
 19. В.В. Углов, В.И. Шиманский, Н.Н. Черенда, В.М. Асташинский, Н.Т. Квасов. Конвективный массоперенос в поверхностных слоях титана, подвергнутого воздействию компрессионными плазменными потоками // Физика и химия обработки материалов. – 2012. – №6. – С. 31-39.
 20. K. Chen, L. Zeng, Z. Li, L. Chai, Y. Wang, L. Chen, H. Yu. Effects of laser surface alloying with Cr on microstructure and hardness of commercial purity Zr // Journal of Alloys and Compound. – 2019. – V. 784. – P. 1106-1112.

21. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Т. 3. Кн. 1 / Ред. Лякишев Н.П. М.: Машиностроение, 2001. 872 с.
22. П.П. Федоров, Е.Г. Яроцкая. Диоксид циркония. Обзор // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2021. – Т. 23 (2). – С. 169-187.
23. Н.Н. Черенда, В.И. Шиманский, В.В. Углов, В.М. Асташинский, В.А. Ухов. Азотирование поверхностного слоя стали и титана компрессионными плазменными потоками // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2012. – №4. – С. 35-42.

High temperature oxidation of zirconium alloyed with chromium atoms by means of compression plasma flows impact

V.I. Shymanski^{*1)}, V.V. Sheveleva¹⁾, V.V. Uglov¹⁾,
V.M. Astashynski²⁾, A.M. Kuzmitski²⁾

¹⁾*Belarusian State University, 220030, Nezavisimosty ave., 4, Minsk, Belarus,*

e-mail: shymanskiv@mail.ru

²⁾*A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of National Academy of Science of
Belarus, 220072, P. Brovki str., 15, Minsk, Belarus*

Abstract

The results of investigation of the zirconium structure on the first stage of oxidation at temperature 700 °C in the air atmosphere after 15 minutes are presented. The commercial pure zirconium alloy as well as zirconium alloyed with chromium atoms by means of compression plasma flows impact are investigated. The results showed the possibility to form the top layer in zirconium alloyed with chromium when a thin chromium coating (1 μm) was deposited on the surface and the compression plasma flow with the absorbed energy density 25 – 43 J/cm² influenced. Due to alloying with chromium, the high-temperature β-phase of zirconium is stabilized at room temperature as β-Zr(Cr) solid solution and martensite α'-Zr phase is formed. The oxidation at temperature 700 °C demonstrated the higher oxidation resistance of the zirconium samples treated with compression plasma flows at the highest absorbed energy density 43 J/cm². This regime modified the top layer of the zirconium sample without β-Zr(Cr) solid solution formation which enhances the oxygen diffusion.

Key words: zirconium, chromium, surface alloying, compression plasma flows, oxidation, zirconium oxide.

Таблица 1. Параметры существования расплава циркония при импульсном воздействии компрессионным плазменным потоком

$Q, \text{Дж/см}^2$	Время от начала действия импульса		Время существования расплава (τ), мкс
	до начала плавления поверхности, мкс	до полной кристаллизации расплава, мкс	
15	70	110	40
20	40	145	105
25	30	190	160
30	20	250	230
35	15	325	310

Подписи к рисункам

Рисунок 1 – Зависимость плотности поглощенной энергии от расстояния L между образцом и электродом для циркония при $U = 4,0$ кВ

Рисунок 2 – РЭМ-изображения поверхности циркония в исходном состоянии (а) и после воздействия КПП при различных значениях плотности поглощенной энергии: $Q = 25$ Дж/см² (б), $Q = 30$ Дж/см² (в), $Q = 37$ Дж/см² (г), $Q = 43$ Дж/см² (д)

Рисунок 3 – Распределение температуры по глубине в приповерхностном слое циркония после воздействия одного импульса КПП при плотности поглощенной энергии 5 Дж/см² (1), 10 Дж/см² (2), 15 Дж/см² (3), 20 Дж/см² (4), 25 Дж/см² (5), 30 Дж/см² (6) и 35 Дж/см² (7)

Рисунок 4 – Распределение хрома по глубине в исходном покрытии (а) и после воздействия КПП при $Q=25$ Дж/см² (б)

Рисунок 5 – Участки дифрактограмм сплавов циркония, полученных воздействием КПП при $Q = 43$ Дж/см² (1), $Q = 37$ Дж/см² (2), $Q = 30$ Дж/см² (3), $Q = 43$ Дж/см² (4)

Рисунок 6 – Участок дифрактограммы с линиями (110) и (103) фазы α -Zr, сформированной воздействием КПП при $Q = 25$ Дж/см² (1) и $Q = 30$ Дж/см² (2)

Рисунок 7 – Участки дифрактограмм исходных образцов циркония после окисления при температуре 700 °С

Рисунок 8 – Участки дифрактограмм циркония после отжига при температуре 700 °С, предварительно модифицированных КПП при $Q=25$ Дж/см² (а) и $Q=43$ Дж/см² (б)

Рисунок 9 – РЭМ-изображение зеренной структуры на поверхности образца циркония после воздействия компрессионным плазменным потоком

Рисунок 10 – Зависимость концентрации кислорода по глубине в образцах Zr-2Cr и Zr после 15 минут отжига при температуре 700 °С

Рисунок 11 – РЭМ-изображения поперечного сечения окисленных образцов Zr-2Cr (а) и Zr (б) после 15 минут отжига при температуре 700 °С

Рисунок 12 – Зависимость прироста массы образцов циркония от времени отжига при температуре 700 °С

Рис. 1

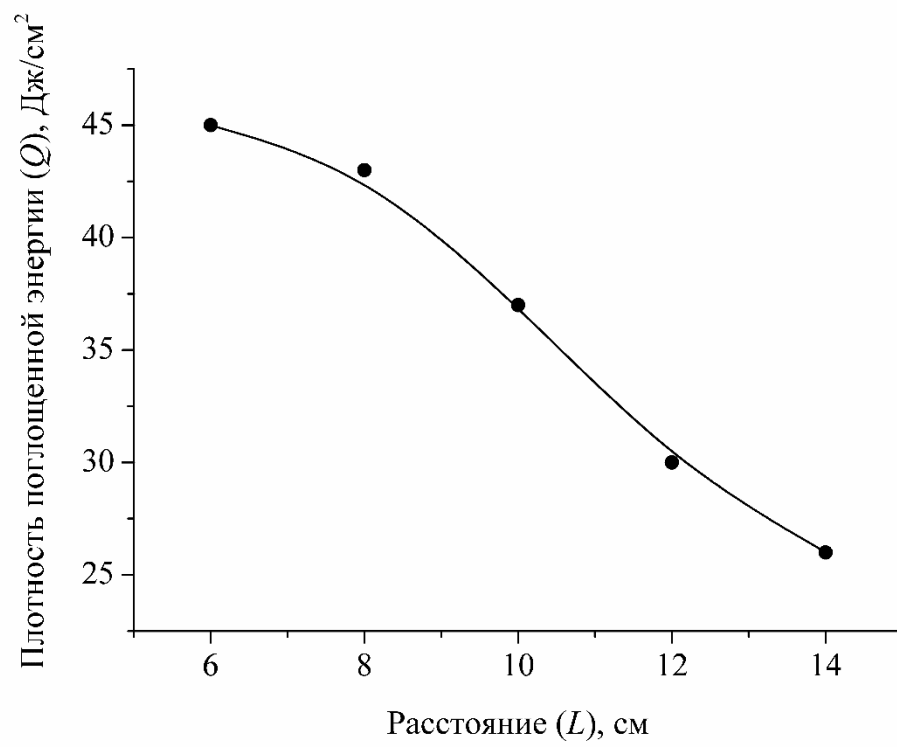


Рис. 2а

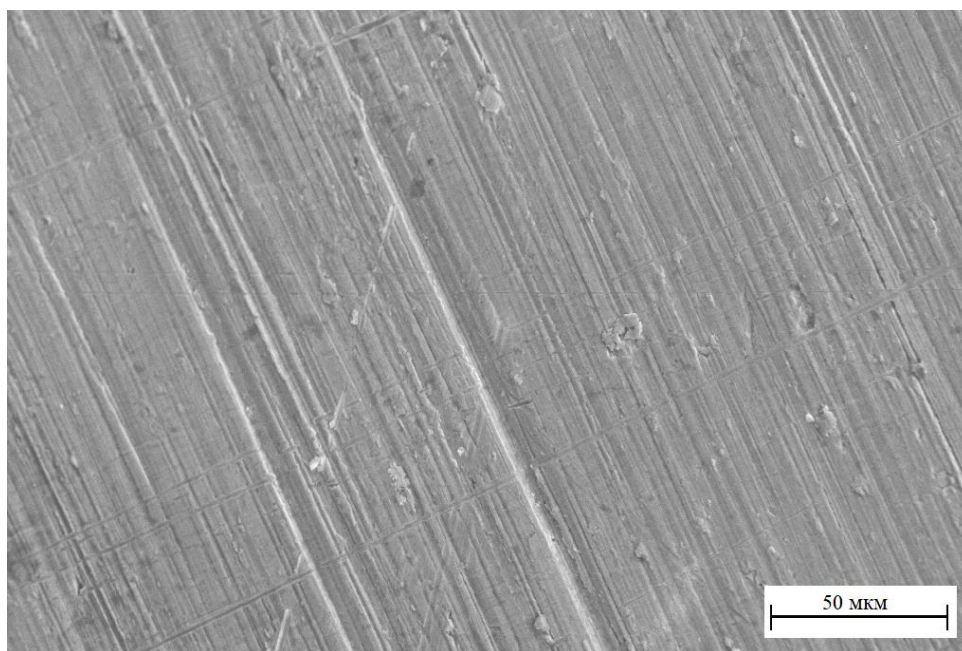


Рис. 2б

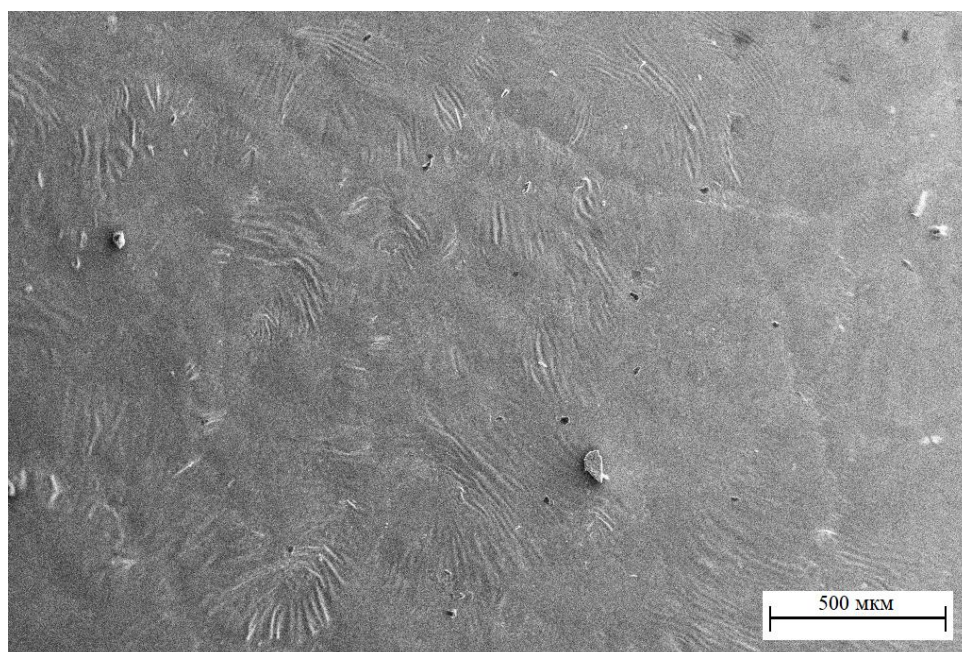


Рис. 2в

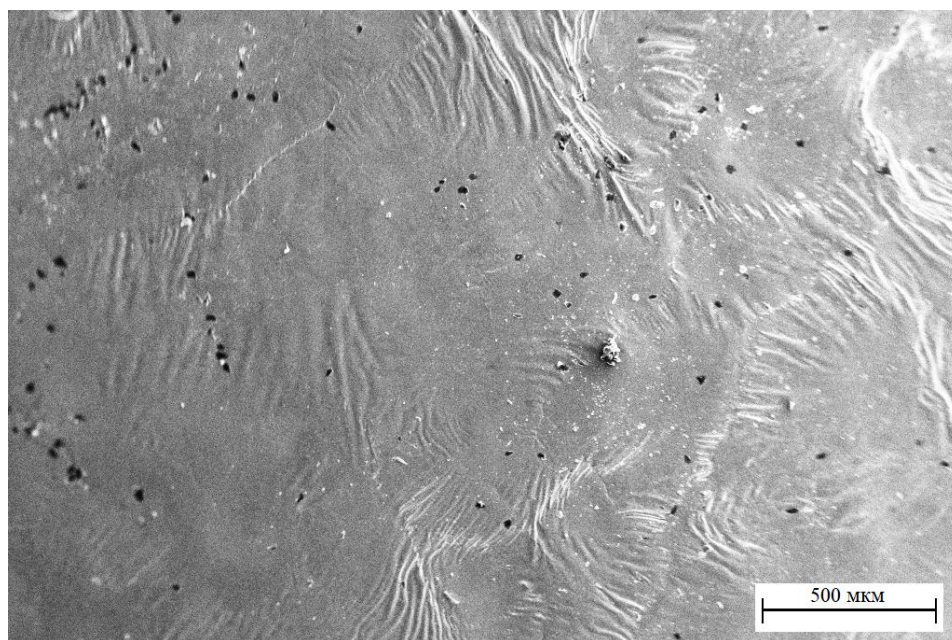


Рис. 2г

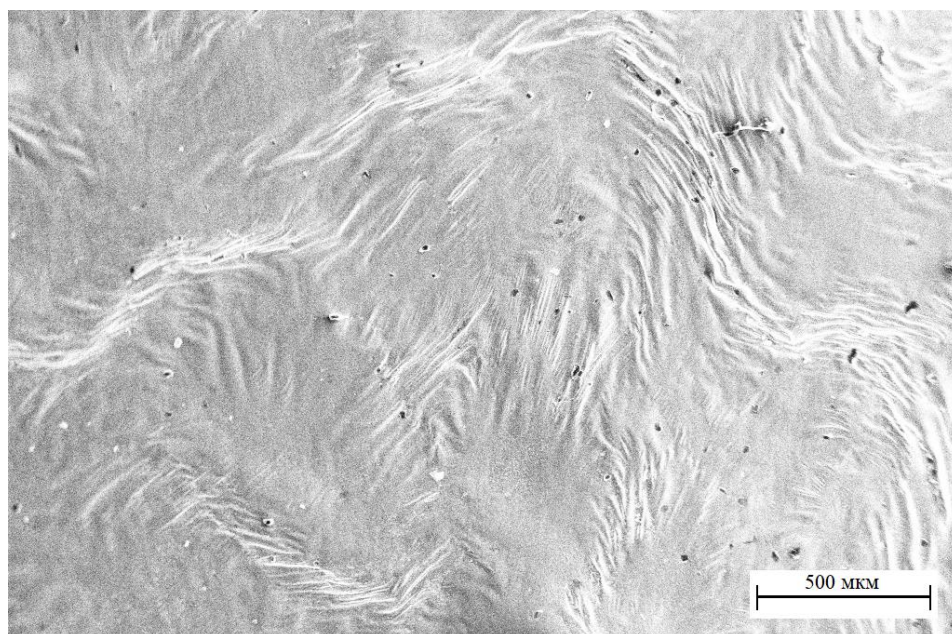


Рис. 2д

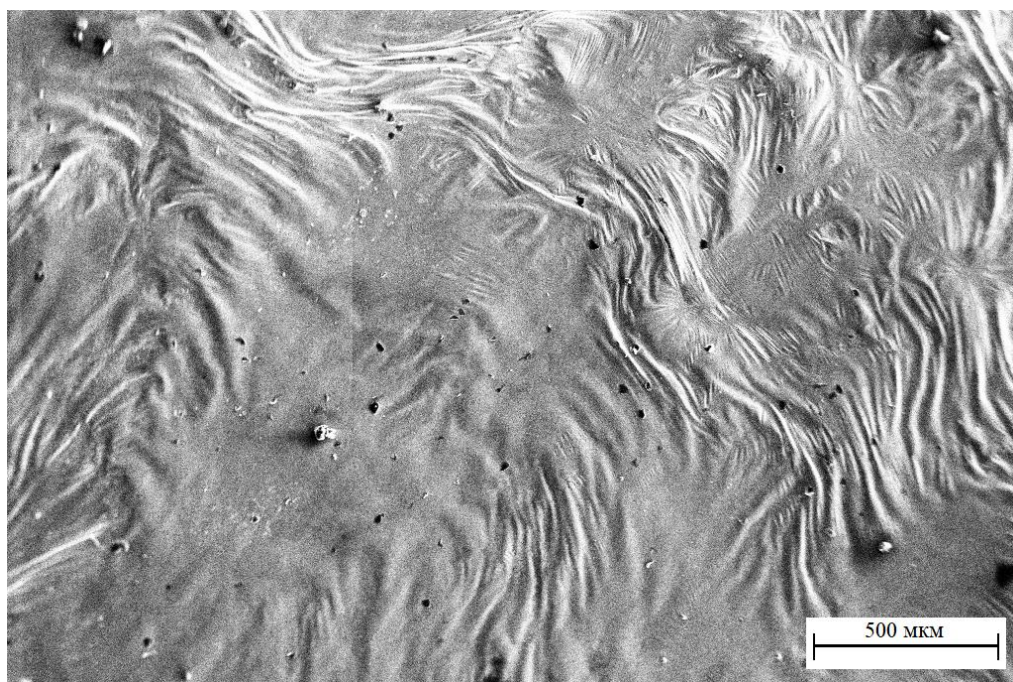


Рис. 3

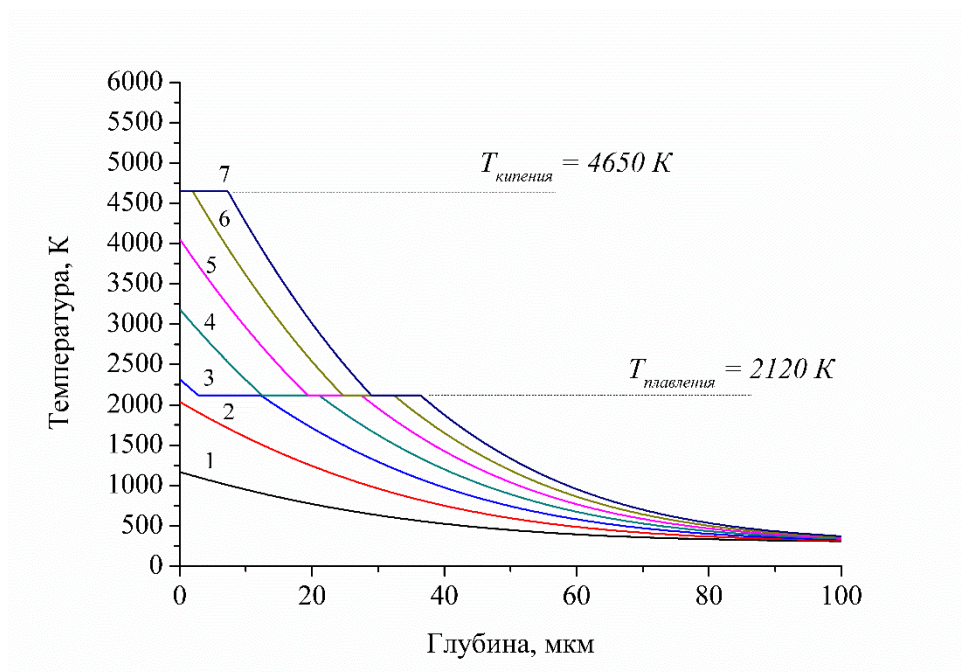


Рис. 4а

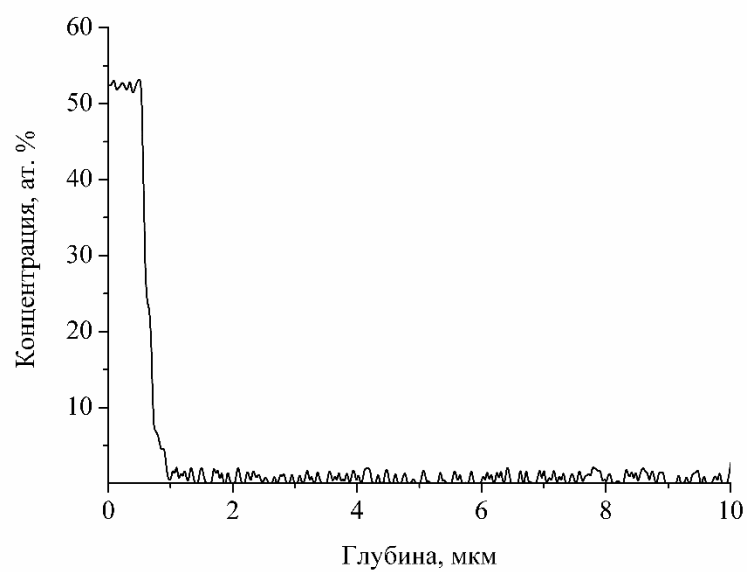


Рис. 4б

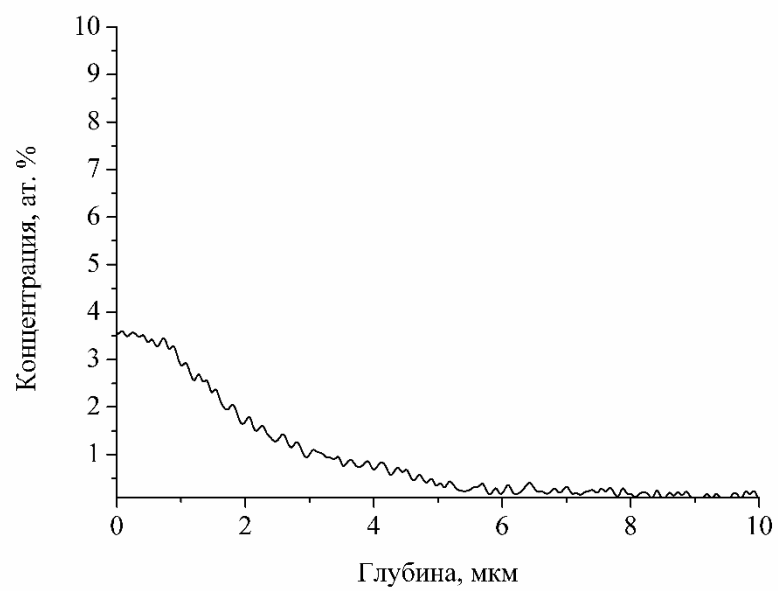


Рис. 5

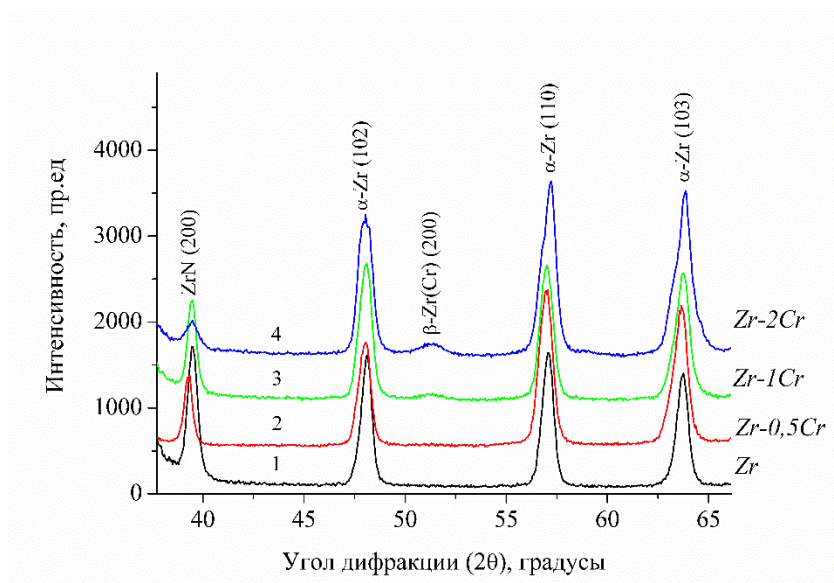


Рис. 6

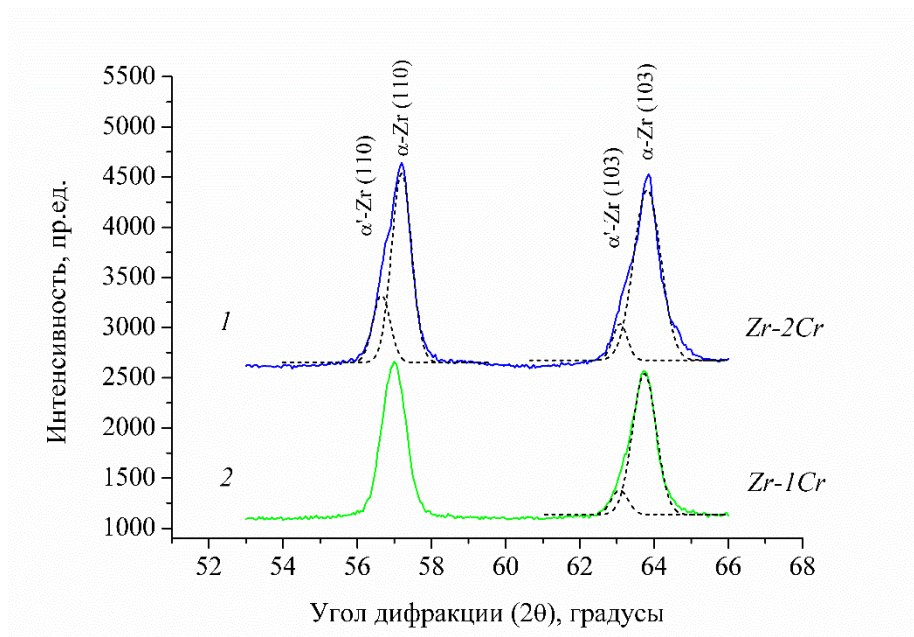


Рис. 7

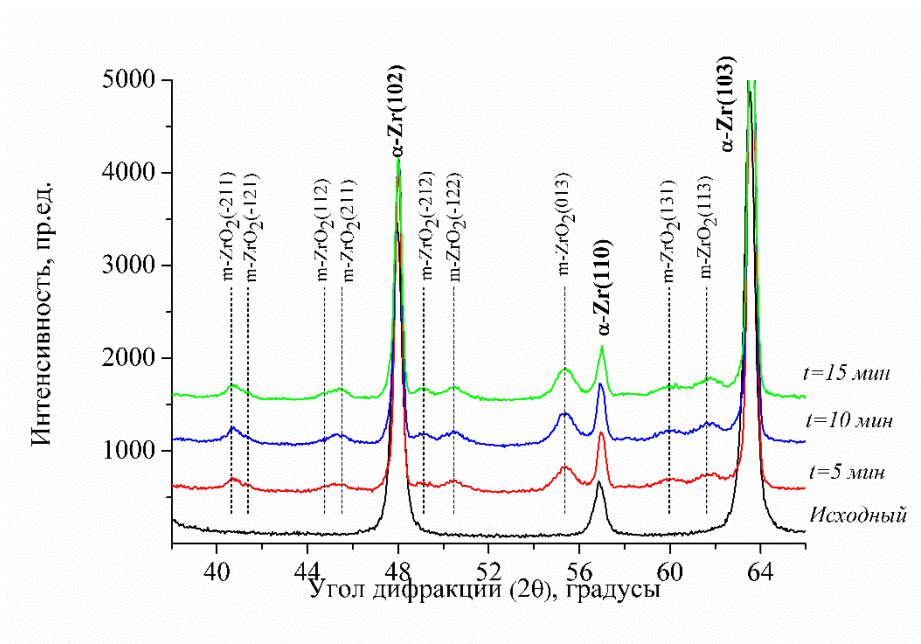


Рис. 8a

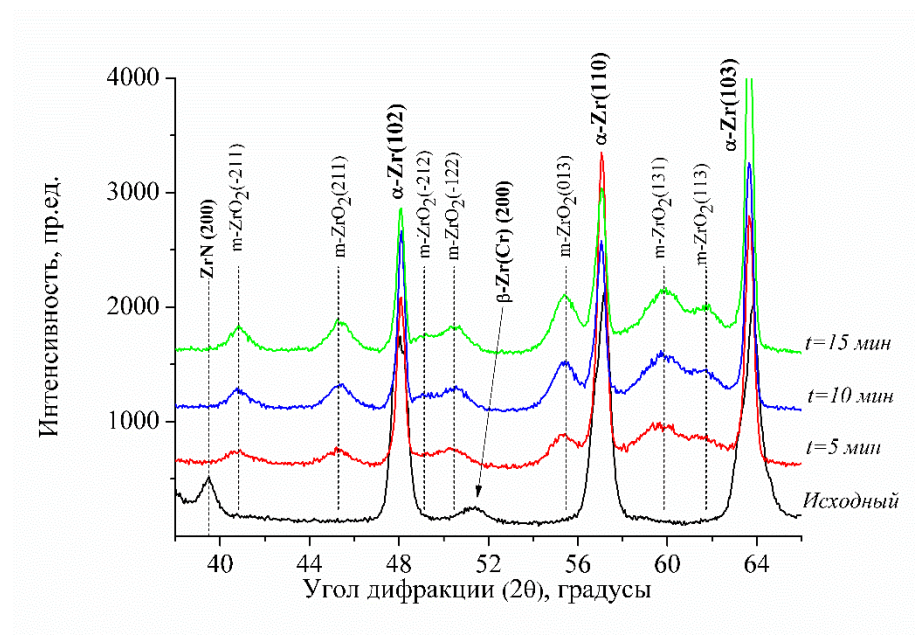


Рис. 86

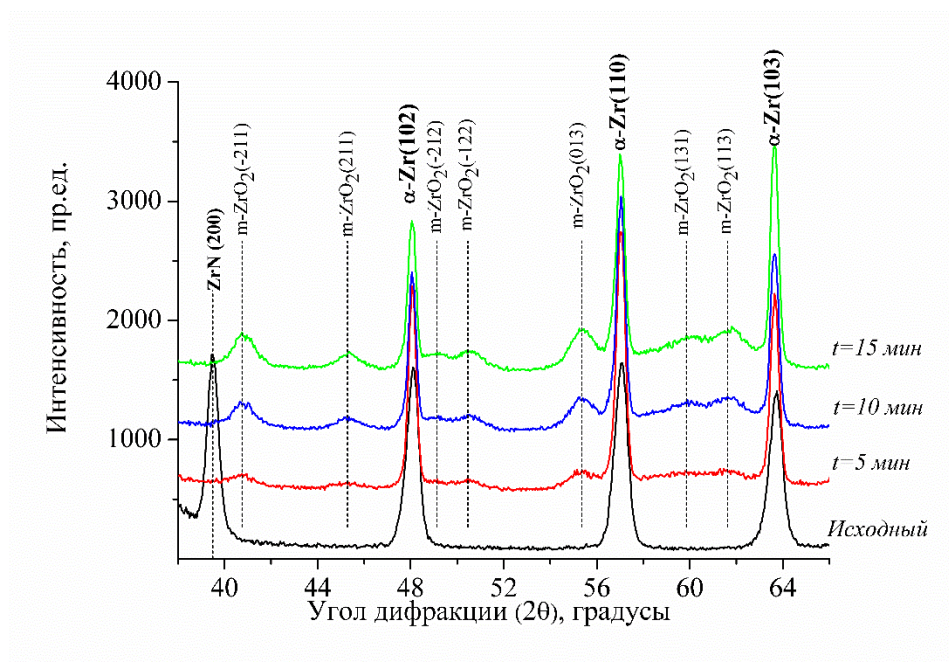


Рис. 9

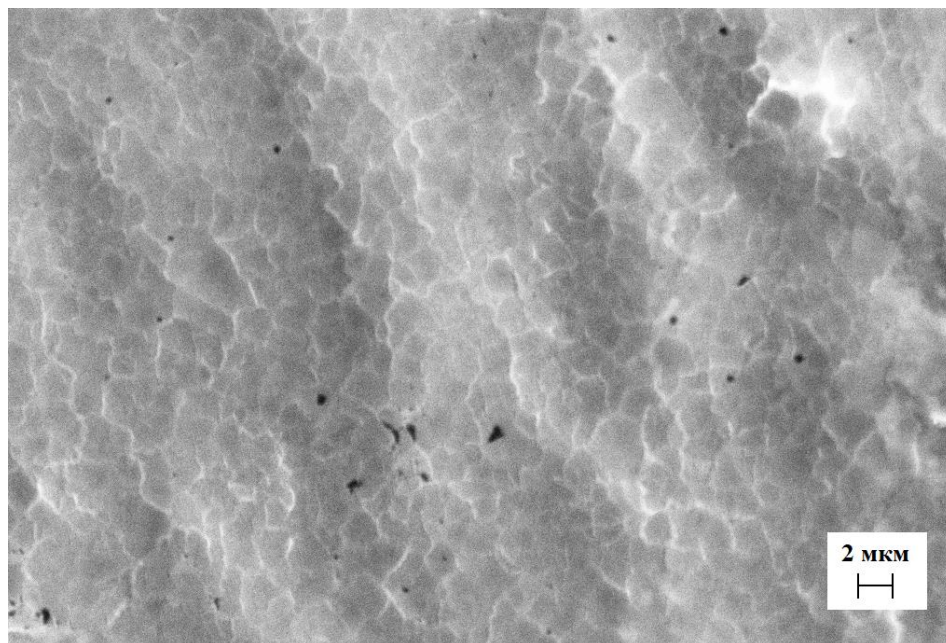


Рис. 10

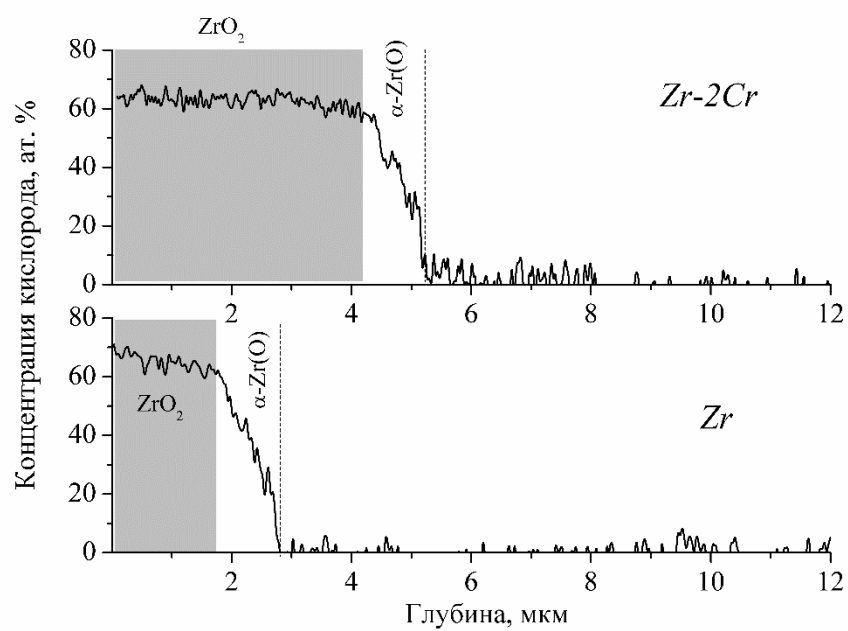


Рис. 11а

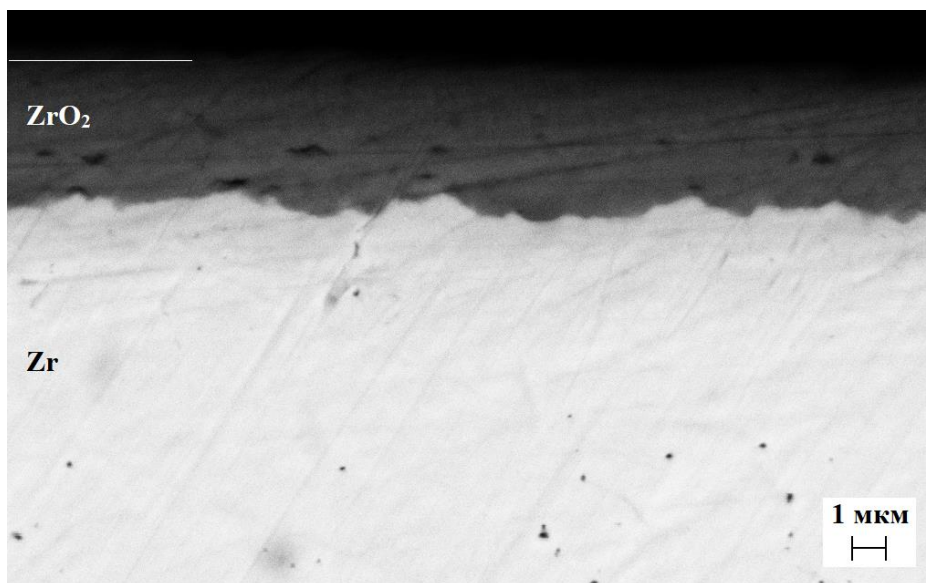


Рис. 116

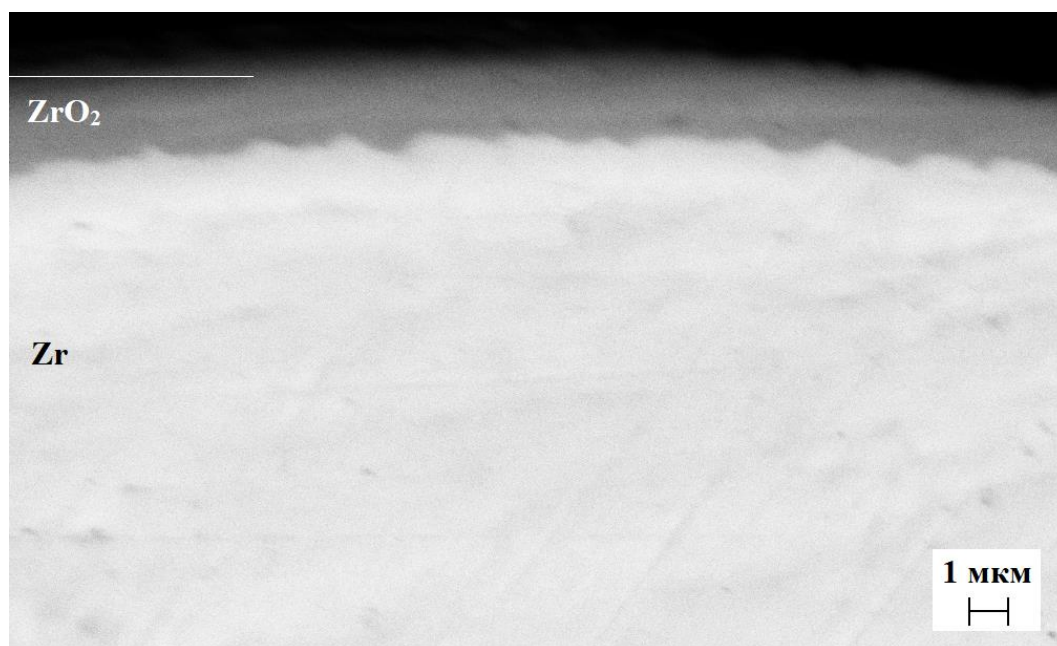


Рис. 12

