

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СПЛАВА Zr-Cu, СФОРМИРОВАННОГО ВОЗДЕЙСТВИЕМ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

В.И. Шиманский¹⁾, Д.Ю. Дорогокупец¹⁾, В.М. Асташинский²⁾, А.М. Кузьмицкий²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет,

пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, shymanskiv@mail.ru

²⁾Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,

ул. П. Бровки 15, Минск 220072, Беларусь

В работе установлено влияние импульсного плазменного воздействия и легирования атомами меди на структуру и фазовый состав циркония. Сплав Zr-Cu (10 ат. % меди) был сформирован при последовательном нанесении покрытия меди толщиной 2 мкм на поверхность пластины циркония и воздействия импульсным потоком компрессионной плазмы. Формирование сплава происходило в условиях жидкотвердого перемешивания расплавленных слоев. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что сформированный сплав содержит твердый раствор на основе высокотемпературной фазы циркония, а также интерметаллидную фазу Zr₂Cu. В результате фазового перехода из высокотемпературной фазы в низкотемпературную формируется структура с искаженной кристаллической решеткой, которая фиксируется при повышенной температуре и в условиях скоростного охлаждения не успевает релаксировать в структуру, соответствующую комнатной температуре.

Ключевые слова: цирконий; медь; компрессионное плазменное воздействие; интерметаллиды; рентгено-структурный анализ.

STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF Zr-Cu ALLOY FORMED BY COMPRESSION PLASMA FLOWS IMPACT

V.I. Shymanski¹⁾, D.Y. Dorogokupets¹⁾ V.M. Astashynski²⁾, A.M. Kuzmitski²⁾

¹⁾Belarusian State University,

4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, shymanskiv@mail.ru

²⁾A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of National Academy of Science of Belarus,

15 P. Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus

The work studies the influence of pulsed plasma exposure and alloying with copper atoms on the structure and phase composition of zirconium. The Zr-Cu alloy (10 at.% of copper) was formed by successively depositing a 2 μm thick copper coating on the surface of a zirconium plate and exposing it to a pulsed flow of compression plasma. The alloy was formed under conditions of liquid-phase mixing of molten layers. X-ray structural analysis showed that the formed alloy contains a solid solution based on the high-temperature zirconium phase, as well as the intermetallic phase Zr₂Cu. As a result of the phase transition from the high-temperature phase to the low-temperature phase, a structure with a distorted crystal lattice is formed, which is fixed at an elevated temperature and, under conditions of rapid cooling, does not have time to relax into a structure corresponding to room temperature.

Key words: zirconium; copper; compression plasma flows; intermetallic; X-ray diffraction.

Введение

В работе показана возможность легирования циркония как материала ядерной энергетики атомами меди при воздействии компрессионными плазменными потоками. В бинарной системе цирконий-медь возможно формирование интерметаллических соединений, обладающих повышен-

ной термической стойкостью, в том числе и по отношению к высокотемпературному окислению.

Целью данной работы является изучение структурно-фазовых превращений в цирконии, легированном атомами меди в результате воздействия компрессионными плазменными потоками.

Объект и методика эксперимента

Объектом исследования были образцы технически чистого циркония размерами 10×10 мм и толщиной 1 мм. На поверхность образцов наносилось покрытие меди вакуумно-дуговым осаждением толщиной 2 мкм. Образцы обрабатывались компрессионными плазменными потоками (КПП) в остаточной атмосфере азота при давлении 3 Торр. Обработка проводилась при напряжении на системе конденсаторов 4.0 кВ при расстоянии между электродами и образцом 10 см. Плотность поглощенной энергии при таких параметрах составляла 43 Дж/см².

В работе определялся элементный состав поверхностного слоя методом рентгеноспектрального микроанализа с использованием микроанализатора фирмы Oxford. Определялся фазовый состав поверхностного слоя рентгеноструктурным анализом с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV.

Результаты и их обсуждение

Воздействие импульсным плазменным потоком с плотностями поглощенной энергии 40-45 Дж/см² на цирконий с предварительно нанесенным покрытием меди приводит к полному плавлению покрытия меди и частичному плавлению циркониевой подложки. Эффект плавления приповерхностного слоя подтверждается результатами численного расчета распределения температуры после плазменного воздействия.

Параметры плазменной обработки были подобраны таким образом, чтобы толщина расплавленной части циркониевой подложки существенно превышала толщину покрытия меди. Это позволило сформировать в приповерхностном слое сплав Zr-Cu с преобладанием циркония. Результаты рентгеноспектрального микроанализа (PCMA) легированного приповерхностного слоя показывают наличие меди с концентрацией 10 ат. %. Основной механизм легирования приповерхностного слоя циркония атомами меди может быть связан с

жидкофазным перемешиванием двух расплавленных слоев – меди и циркония, на границе между которыми возникает гидродинамическая неустойчивость межфазной границы. Развитие такой гидродинамической неустойчивости способствует перемешиванию расплава вследствие макроскопического движения расплава.

Методом PCMA в модифицированном слое исследуемых образцов обнаружено присутствие азота с концентрацией до 23 ат. %. Наличие азота обусловлено его диффузией из остаточной атмосферы, образованной плазмообразующим газом азотом.

Легирование приповерхностного слоя циркония атомами меди изменяет его структурно-фазовое состояние. Согласно равновесной диаграмме состояния бинарной системы Zr-Cu оба компонента являются растворимыми в жидкой фазе и при кристаллизации расплава атомы меди растворяются в кристаллической решетке высокотемпературной модификации циркония β -Zr.

Являясь β -стабилизирующим элементом, медь снижает температуру полиморфного превращения из β - в α -модификацию циркония. Максимальная растворимость меди в β -Zr, соответствующая равновесным процессам кристаллизации и охлаждения, составляет 5.6 ат. %. В анализируемой системе концентрация меди существенно превосходит указанный предел, что переводит систему в область совместного существования интерметаллида Zr₂Cu и твердого раствора β -Zr(Cu). По мере охлаждения твердого состояния сплава твердый раствор β -Zr(Cu) частично трансформируется в твердый раствор на основе низкотемпературной фазы циркония α -Zr(Cu).

Результаты рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о влиянии атомов меди на структурно-фазовое состояние приповерхностного легированного слоя. На рентгеновских дифрактограммах образцов системы Cu/Zr после плазменного воздействия полностью исчезают дифракционные максимумы меди, что указывает на ее

полное растворение в цирконии. Обнаруживаются дифракционные линии интерметаллидной фазы Zr_2Cu . Такой интерметаллид не обладает областью гомогенности состава, вследствие чего незначительные изменения концентрации меди в локальных областях легированного слоя приводят к формированию твердого раствора меди на основе кубической высокотемпературной фазы циркония $\beta\text{-Zr(Cu)}$. Явная дифракционная линия, соответствующая такому твердому раствору, обнаружена при угле дифракции $2\theta=52$ градуса. Смещение ее углового положения относительно табличного значения в сторону больших углов дифракции указывает на снижение параметра кристаллической решетки из-за формирования твердого раствора по типу замещения, в котором атомы меди, обладая меньшим атомным радиусом по сравнению с размером атомов циркония, занимают узлы кристаллической решетки. Параметр решетки твердого раствора составляет 0.3535 нм, что ниже нелегированной β -фазы 0.3545 нм.

При детальном анализе формы дифракционных линий низкотемпературной фазы циркония $\alpha\text{-Zr}$ обнаружено наличие асимметрии со стороны малых углов дифракции. Наиболее явно такое искажение наблюдается у дифракционной линии (101). Такая асимметрия обусловлена искажением гексагональной кристаллической решетки циркония растворенными атомами меди. По-видимому, области твердого раствора $\beta\text{-Zr(Cu)}$, обедненные медью, претерпевают фазовый переход при охлаждении, при котором кубическая кристаллическая решетка трансформируется в

низкотемпературную гексагональную фазу циркония в виде твердого раствора $\alpha\text{-Zr(Cu)}$.

Однако следует отметить, что дифракционные линии твердого раствора $\alpha\text{-Zr(Cu)}$ смещаются по отношению к соответствующим линиям в нелегированном цирконии в сторону меньших углов дифракции. Это указывает на увеличение параметров кристаллической решетки, что невозможно связать с растворением атомов меди, как это было описано выше в случае $\beta\text{-Zr(Cu)}$ твердого раствора. Можно предположить, что при скоростном процессе охлаждения, когда происходит фазовый переход из высокотемпературной области в низкотемпературную на межфазной границе возникает сильно деформированная структура. Из-за эффекта теплового расширения эта фаза обладает повышенными по сравнению с табличными значениями параметрами решетки. Большая скорость охлаждения не позволяет структуре циркония трансформировать кристаллическую решетку согласно комнатной температуре и фиксируется искаженная структура.

Заключение

В работе показано, что легирование циркония медью приводит к формированию твердого раствора $\beta\text{-Zr(Cu)}$, и интерметаллида Zr_2Cu . С помощью метода рентгеноструктурного анализа показано, что низкотемпературная фаза циркония, полученная при скоростном охлаждении при фазовом переходе, обладает искаженной кристаллической решеткой вследствие теплового расширения структуры.