

## ВЛИЯНИЕ ХРОМА НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СПЛАВА Zr-Nb, МОДИФИЦИРОВАННОГО КОМПРЕССИОННЫМИ ПЛАЗМЕННЫМИ ПОТОКАМИ

В.В. Абрамова<sup>1)</sup>, В.И. Шиманский<sup>1)</sup>, В.М. Асташинский<sup>2)</sup>, А.М. Кузьмицкий<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет,

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

<sup>2)</sup>Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,

ул. П. Бровки 15, Минск 220072, Беларусь

В представленной работе изучен фазовый состав технически чистого циркония, легированного атомами ниобия (2.1 ат.%) и хрома (0.6 ат.%) при воздействии компрессионными плазменными потоками. Легирование приповерхностного слоя осуществлялось путем предварительного нанесения металлического покрытия ниобия и хрома толщиной 2 мкм с последующим воздействием компрессионными плазменными потоками с плотностью поглощенной энергии 43 Дж/см<sup>2</sup>, обеспечивающей плавление приповерхностных слоев. В результате жидкофазного перемешивания расплавов происходит образование и стабилизация высокотемпературной фазы циркония в виде твердого раствора замещения  $\beta$ -Zr(Nb,Cr) и твердого раствора низкотемпературной фазы  $\alpha$ -Zr(Nb,Cr). При последующем окислении при температуре 350 °C происходит диффузионное насыщение атомами кислорода приповерхностных слоев, приводящее к формированию оксидов циркония моноклинной ( $m$ -ZrO<sub>2</sub>) модификации.

**Ключевые слова:** цирконий; ниобий; хром; компрессионное плазменное воздействие; высокотемпературная фаза; твердый раствор; окисление.

## INFLUENCE OF CHROMIUM ATOMS ON THE STRUCTURE OF THE Zr-Nb ALLOY MODIFIED WITH COMPRESSION PLASMA FLOWS IMPACT

V.V. Abramova<sup>1)</sup>, V.I. Shymanski<sup>1)</sup>, V.M. Astashynski<sup>2)</sup>, A.M. Kuzmitski<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian State University,

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

<sup>2)</sup>A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of National Academy of Science of Belarus

15 P. Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus

In the presented work the phase composition of commercially pure zirconium doped with niobium (2.1 at.%) and chromium (0.6 at.%) atoms under the influence of compression plasma flows was studied. The alloying of the near-surface layer was carried out by preliminary application of a 2  $\mu$ m thick metallic coating of niobium and chromium, followed by exposure to compression plasma flows with an absorbed energy density of 43 J/cm<sup>2</sup>, ensuring melting of the near-surface layers. As a result of liquid-phase mixing of melts, the formation and stabilization of the high-temperature zirconium phase occurs in the form of a solid substitution solution  $\beta$ -Zr(Nb,Cr) and a solid solution of the low-temperature phase  $\alpha$ -Zr(Nb,Cr). During subsequent oxidation at a temperature of 350 °C, diffusion saturation of the surface layers with oxygen atoms occurs, leading to the formation of zirconium oxides of the monoclinic ( $m$ -ZrO<sub>2</sub>) modification.

**Keywords:** zirconium; niobium; chromium; compression plasma flows; high-temperature phase; solid solutions; oxidation.

### Введение

В настоящее время интерес к сплавам на основе циркония возрастает в связи с их активным использованием в различных отраслях промышленности. Наибольшее внимание уделяется их коррозионный стойкости из-за использования в атомной

энергетике для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов.

Одним из более перспективных методов улучшения стойкости циркониевого сплава к окислению в процессе эксплуатации является легирование металла различными элементами, не снижающими физи-

ко-механические свойства объемного состояния.

Целью данной работы является изучение структурно-фазовых превращений в цирконии, легированном хромом и ниобием в результате воздействия компрессионными плазменными потоками, и отожженными в воздушной атмосфере при температуре 350 °C в течение 100 часов.

### Объект и методика эксперимента

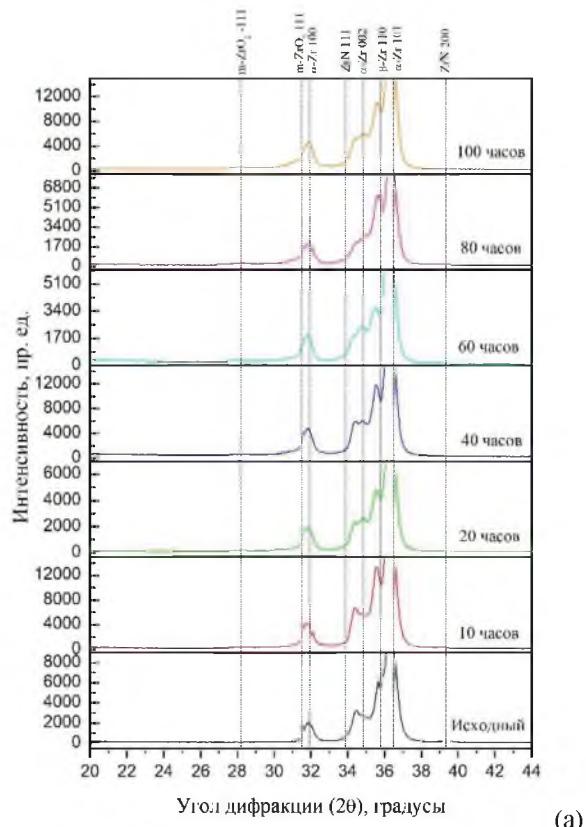
Объектом исследования были образцы технически чистого циркония размерами 10×10 мм и толщиной 1 мм. На поверхность образцов наносилось покрытие ниobia и хрома путем вакуумно-дугового осаждения толщиной 2 мкм. Образцы обрабатывались компрессионными плазменными потоками (КПП) в остаточной атмосфере азота 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/см<sup>2</sup>. Это привело к формированию однородного по структуре и фазе приповерхностного слоя. После модифицированные сплавы подвергались отжигу в воздушной атмосфере при температуре 350 °C в течение 100 часов.

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.

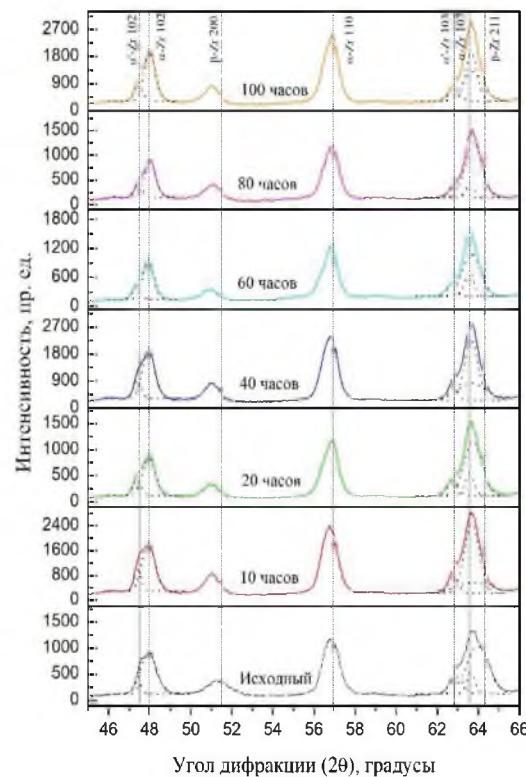
### Результаты и их обсуждение

В результате воздействия КПП, приводящего к жидкофазному перемешиванию расплавленной подложки циркония и нанесенных покрытий был сформирован сплав Zr-Nb-Cr следующего состава: 2.1 ат.% Nb и 0.6 ат.% Cr, остальное – цирконий. При проведении рентгеноструктурного анализа в модифицированном слое наблюдается сохранение низкотемпературной  $\alpha$ -фазы Zr

с гексагональной структурой (рис. 1).



(а)



(б)

Рис. 1. Участки рентгеновских дифрактограмм образцов сплава Zr-Nb-Cr до и после отжига при температуре 350 °C: а – при угле дифракции 20–44 °; б – при угле дифракции 45–66 °

Добавление атомов ниобия и хрома в приповерхностный слой при водит к образованию и стабилизации высокотемпературной кристаллической модификации циркония –  $\beta$ -Zr – которая сохраняется при комнатной температуре. Необходимо отметить, что добавление данных легирующих элементов так же приводит к формированию твердого раствора  $\alpha'$ -Zr(Nb,Cr), проявляющаяся как суперпозиция двух максимумов и приводящая к асимметрии дифракционных максимумов  $\alpha$ -фазы со стороны меньших углов дифракции (рис. 1б). Модифицирование поверхности при воздействии КПП в остаточной атмосфере азота приводит к дополнительному формированию нитрида циркония с кубической структурой ZrN (рис. 1а).

Под действием отжига при рабочей температуре реактора происходит распад нитрида и формирование диоксида циркония моноклинной модификации  $m$ -ZrO<sub>2</sub>. Необходимо отметить, что максимум нитрида сохраняется до 40 часов отжига (рис. 1а), а после 60 часов происходит возникновение максимума диоксида. Можно предположить, что в результате распада нитрида атомы азота покидают позиции в кристаллической решетке, выходя на свободную поверхность, а образованные вакансии замещаются атомами кислорода, ускоряя диффузию кислорода из атмосферы.

Отжиг также оказывает влияние на  $\alpha'$ -фазу, приводя к уширению дифракционных максимумов, что может быть связано с внедрением кислорода и большимискажением кристаллической решетки. Ди-

фракционные максимумы высокотемпературной  $\beta$ -фаза смещаются в область меньших углов. С увеличением времени отжига интенсивность максимумов данной фазы уменьшается.

Воздействие КПП на материал приводит также к изменению морфологии поверхности образца: формируется характерный развитый волнобразный рельеф, возникающий в результате быстрой кристаллизации возмущенной поверхности. В результате 100 часов отжига наблюдается формирование оксида, обнаруживаемого на РЭМ-изображении в виде светлых участков. В связи с диффузионным насыщением кислородом сплава происходит возрастание внутренних напряжений в материале, что приводит к образованию трещин на границах дендритных структур.

Перемешивание металлов в результате воздействия импульсными плазменными потоками может приводить к формированию слоистой структуры, что сильно сказывается на коррозионную стойкость сформированного сплава.

## Заключение

В работе показано, что легирование циркония ниобием и хромом приводит к стабилизации твердого раствора  $\beta$ -Zr(Nb,Cr), а также формированию твердого раствора  $\alpha'$ -Zr(Nb,Cr), которые при отжиге при температуре 350 °C влияют на скорость окисления сплава.