# 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 твёрдого 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-ZrO<sub>2</sub>) и тетрагональной (t-ZrO<sub>2</sub>) модификаций. Образование твёрдого 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  $\mu$ 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  $\beta$ -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-ZrO<sub>2</sub>) and tetragonal (t-ZrO<sub>2</sub>) modifications. The formation of a  $\beta$ -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.

#### Ввеление

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-

терес проявлен к сплавам Zr-Nb, а также их активное использование в ядерной энергетике в связи с проявлением у этих сплавов многочисленных метастабильных состояний ( $\alpha'$ ,  $\omega$ ,  $\beta_{Zr}$ ) 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°С.

### Объект и методика эксперимента

Объектом исследования были образцы технически чистого циркония с размерами 5×5 мм. На поверхность образцов наносилось покрытие ниобия путем вакуумнодугового распыления толщиной 2 мкм. Образцы обрабатывались компрессионными плазменными потоками (КПП) в остаточной атмосфере азота при давлении Обработка проводилась при торр. 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/см<sup>2</sup>. Это привело к формированию однородных по структуре и фазе приповерхностных слоев. После модифицированные сплавы подвергались высокотемпературному отжигу в воздушной атмосфере при температуре 700 °C в течение 30 минут.

В работе определялся элементный состав поверхностного слоя методом рентгеноспектрального микроанализа с использованием микроанализатора Oxford Max<sup>N</sup>. 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 фазы циркония в виде твёрдого раствора  $\beta$ -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  $\beta$ -Zr(Nb) и  $\beta$ -Nb(Zr) — что проявляется в суперпозиции двух дифракционных максимумов  $\beta$ -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.

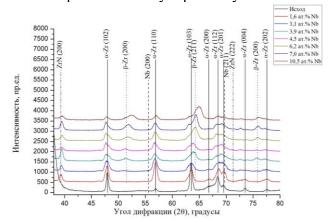


Рис. 1. Участок дифрактограмм образцов сплава Zr-Nb после воздействия КПП

На дифрактограммах сплава Zr-Nb (рис. 2), после отжига при 700 °C в течение 30 минут наблюдается образование оксида циркония моноклинной (m-ZrO<sub>2</sub>) и тетрагональной (t-ZrO<sub>2</sub>) модификаций, дифракционные максимумы которых отклоняются от положения равновесия, что, вероятно, связано с внедрением ниобия в решетку ZrO<sub>2</sub>. Также сохранилась фаза β-Zr(Nb).

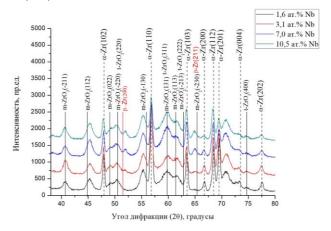


Рис. 2. Участок дифрактограмм сплавов Zr-Nb после отжига при T=700 °C в течение 30 минут

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 твёрдый 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  $23 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>2</sup> наблюдается в образце

сплава Zr-Nb с концентрацией ниобия 3.1 ат.%. Вероятнее всего, что это происходит из-за большой объемной доли  $\beta$ -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  $\beta$ -Nb(Zr), что препятствует диффузии кислорода в металл.

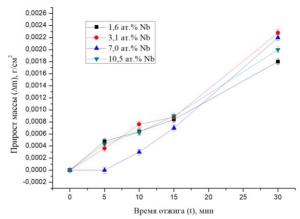


Рис. 3. Зависимость прироста массы сплавов циркония от времени отжига и концентрации ниобия

#### Заключение

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