

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА СВОЙСТВА СПЛАВА Zr-1 % Nb, МОДИФИЦИРОВАННОГО ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

Н. С. Пушилина, Е. В. Чернова, И. П. Чернов, Ю. П. Черданцев, А. М. Лидер

Национальный исследовательский томский политехнический университет
pushilina@tpu.ru

Проведены исследования физико-механические свойства сплава Zr-1 % Nb, облученного импульсным электронным пучком, рассмотрены процессы поглощения водорода сплавом, изучено влияние водорода на свойства покрытий. Анализ фазового состава, размеров областей когерентного рассеяния (ОКР), внутренних упругих напряжений ($\Delta d/d$) показал, что воздействие ИЭП приводит к росту величины $\Delta d/d$, при этом размер ОКР уменьшается в 5 раз по сравнению с необлученным образцом. Установлено, что облучение поверхности приводит к снижению накопления водорода в образцах в 2,5–3 раза по сравнению с необлученным материалом, насыщенным водородом.

Цирконий и сплавы на его основе занимают особое место среди конструкционных материалов атомных энергетических реакторов. Сплавы наряду с малым сечением поглощения тепловых нейтронов обладают высокой коррозионной стойкостью, хорошей пластичностью и прочностными характеристиками. [1]. Наводороживание приводит к снижению пластичности и трещиностойкости циркониевых сплавов. Степень охрупчивания изделий зависит от количества поглощенного водорода и его состояния в структуре циркониевых сплавов: в твердом растворе или в виде гидридов [2]. С целью снижения негативного влияния водорода разрабатываются различные методики нанесения защитных покрытий и модификации поверхности циркония. К числу используемых способов модификации поверхности изделий относят оксидирование, ионно-плазменное осаждение металлов и ионную имплантацию, облучение импульсными электронными пучками и ряд других методов. Из перечисленных выше методов, модификация поверхности импульсными электронными пучками (ИЭП) обладает, на наш взгляд, значительными преимуществами, заключающимися в создании уникальных по своим физическим свойствам структур, способных обеспечить повышенный ресурс работы циркониевых изделий в агрессивных средах. При модификации поверхности импульсным электронным пучком создаются условия для образования в поверхностном слое аморфной, нано- и субмикроструктурных структур, что, в свою очередь, может приводить к улучшению физико-механических свойств материала [3]. Так как диапазоны изменений мощности и концентрации энергии в импульсе пучка велики, то практически возможно получение всех видов термического воздействия на приповерхностные слои твердого тела: нагрев до заданных температур, плавление и испарение с очень высокими скоростями. Последующее резкое охлаждение обычно сопровождается высокоскоростной

кристаллизацией расплава и закалочными явлениями. Обработываемый материал при этом испытывает тепловой удар, что приводит к появлению в телах мощной волны механических напряжений. На сегодняшний день имеется большой массив экспериментальных данных по исследованию структуры и свойств поверхности металлов и сплавов, вызванных действием ИЭП на твердое тело [2–4]. Полученные результаты однозначно свидетельствуют о возможности в достаточно широких пределах управлять микроструктурой, фазовым составом, прочностными свойствами поверхностных слоев металлов и сплавов с помощью ИЭП. Однако, влияние водорода на эти объекты в настоящее время малоизученно. Вместе с тем, импульсное электронное модифицирование поверхности может оказать существенное влияние на протекание процессов, ответственных за взаимодействие водорода с металлами [2]. В данной работе исследовано влияние водорода на физико-механические свойства сплава циркония Zr-1 % Nb, облученного ИЭП.

Образцы для исследования представляли собой пластинки циркониевого сплава Zr-1 % Nb размерами $40 \times 100 \times 0,7$ мм. Для облучения использовали импульсные электронные пучки длительностью $\tau = 50$ мкс; количество импульсов облучения $N = 3$; энергия электронов $E = 18$ кэВ. Для исследования были выбраны три режима облучения с плотностью энергии 15, 18 и 20 Дж/см^2 . После облучения образцы электролитически наводороживались в 0,1 М растворе серной кислоты 24 ч при плотности тока $0,5 \text{ А/см}^2$ при комнатной температуре.

Электронно-микроскопические исследования структуры образцов после облучения выполнялись на электронном микроскопе JEM – 100СХ II. Микроскопические исследования показали, что в исходном состоянии на поверхности материала наблюдаются характерные следы механической обработки и дефекты неправильной формы размерами от 1 до 5 мкм. После облучения на поверхности можно выделить три характерные области воздействия пучка, отличающиеся по структуре: центральная область (рис. 1, а), периферия пучка (рис. 1, б) и необлученная область (рис. 1, в). Микроскопические исследования облученной поверхности выявили изменение цвета и структуры материала по радиусу пятна нагрева (след электронного луча).

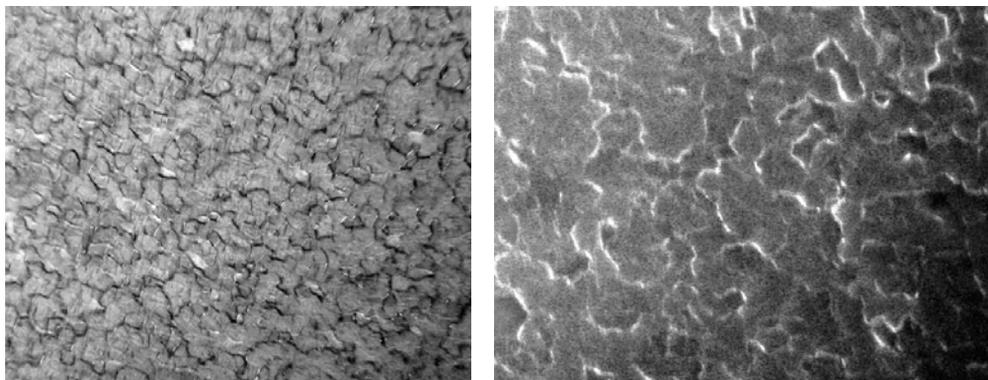


Рис. 1, а. Микроструктура центральной области облученной поверхности

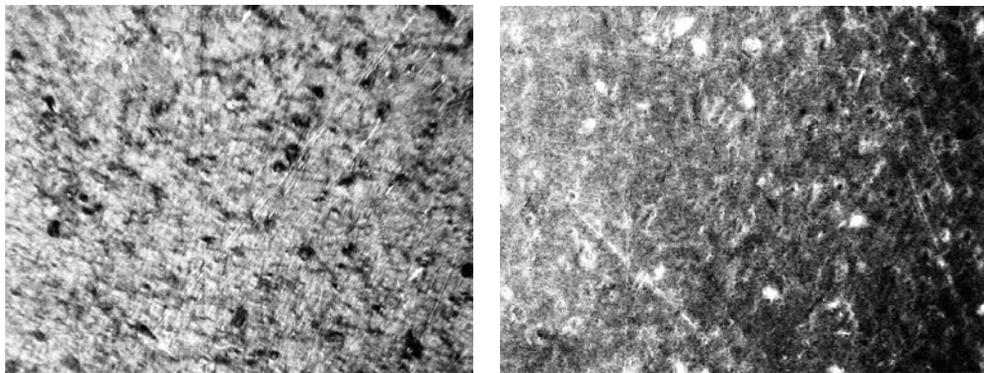


Рис. 1, б. Микроструктура периферия пучка облученной поверхности

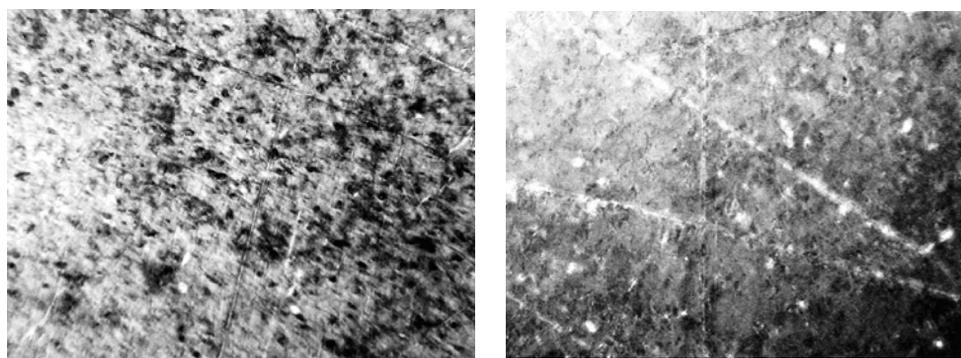


Рис. 1, в. Микроструктура необлученной поверхности

В центральной области при дозе облучения 15 Дж/см^2 образуется гладкая поверхность, сохранившая следы плавления. Цвета побежалости вокруг этой области свидетельствуют о высоком градиенте температур между областью облучения и исходным материалом. На расстоянии более 30 мм от центра пучка структура металла близка к исходной.

В результате быстрой кристаллизации (со скоростью около 10^7 К/с) поверхность после ИЭП приобретает зеркальный блеск, при этом на поверхности выделяются границы зерен, размер которых колеблется от 2 до 10 мкм. Внутри зерен образуется нерегулярная складчатая структура, включающая игольчатые образования. Зерна равномерно распределены вдоль поверхности. Для дозы облучения 15 Дж/см^2 на поверхности встречаются зерна размером около 2 мкм. С ростом дозы облучения размер зерен увеличивается. Так, при дозе 20 Дж/см^2 зерен размером меньше 5 мкм уже не встречается.

Влияние водорода на структурные свойства (фазовый состав) облученного ИЭП сплава Zr-1 \% Nb исследовали методом рентгеноструктурного анализа. Анализ фазового состава, размеров областей когерентного рассеяния (ОКР), внутренних упругих напряжений ($\Delta d/d$) показал, что воздействие ИЭП приводит к росту величины $\Delta d/d$, размер ОКР уменьшается в 5 раз по сравнению с необлученным образцом. Важным является тот факт, что в циркониевом сплаве,

облученном ИЭП и наводороженном, не происходит образование гидридов, тогда как в наводороженных образцах без облучения, суммарное содержание фаз ZrH , ZrH_2 составило порядка 30 %. Известно, что именно наличие гидридов приводит к ухудшению эксплуатационных свойств циркониевых сплавов и снижению срока службы изделия.

Для исследование влияния модификации поверхности ИЭП на накопление водорода в сплаве $Zr-1\% Nb$ проводились на облученных образцах, подвергнутых электролитическому наводороживанию. Измерения концентрации водорода в образцах проводили на анализаторе RHEN602 фирмы LECO. Содержание водорода в исходном материале составило 0,00102 масс. %. После наводороживания концентрация водорода в образцах циркония, не подвергнутых электронной обработке, составила 0,0128 масс. % (увеличение более чем на порядок по сравнению с исходным материалом). В образцах, облученных электронами с плотностью энергии в электронном пучке 15, 18 и 20 Дж/см² концентрация водорода составила 0,00733; 0,00465 и 0,00809 масс. %, соответственно (рис. 2). Таким образом, концентрация водорода в образцах, обработанных электронным пучком в режимах 15 и 20 Дж/см², ниже в 1,7 раза, а для режима 18 Дж/см² – в 2,5–3 раза по сравнению с исходным материалом, насыщенном водородом. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что облучение электронным пучком формирует на поверхности слой, снижающий проникновение водорода в материал.

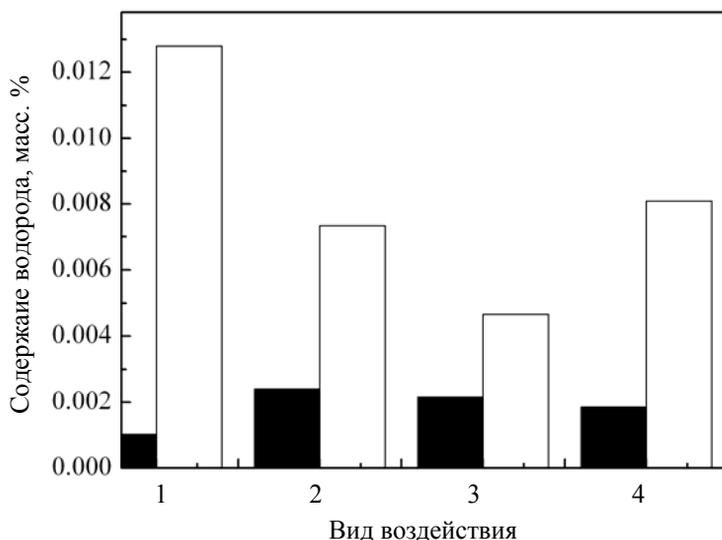


Рис. 2. Зависимость концентрации водорода в образцах для различных условий обработки: 1 – необлученный материал; 2 – облученный при $E_S = 15$ Дж/см²; 3 – облученный при $E_S = 18$ Дж/см²; 4 – облученный при $E_S = 20$ Дж/см² (сплошными прямоугольниками показана концентрация водорода до наводороживания, заштрихованными – после наводороживания)

Изучение механических свойств циркониевого сплава по радиусу воздействия пучка проводили методом измерения микротвердости на приборе ПМТ-3. Микротвердость облученной области значительно превышает ее значение для исходного материала. Наибольшее значение микротвердости достигается в центре пучка, что вызвано неравномерным распределением его интенсивности. На небольшом расстоянии от края облученной области происходит отжиг дефектов, что приводит к росту пластичности и, соответственно, снижению микротвердости сплава. Упрочнение материала после облучения вызвано ростом внутренних напряжений, возникающих в процессе быстрой кристаллизации тонкого поверхностного слоя сплава.

Поскольку облучение импульсным электронным пучком может вызывать структурно-фазовые изменения модифицированной области, исследовано распределение нанотвердости по глубине модифицированного материала. Исследование проводилось на приборе «Nano Hardness Tester» с нагрузкой от 300 до 10 мН. Для исследований были выбраны три области образца на разном расстоянии от центра действия пучка. Установлено, при малых нагрузках (на глубине до 2 мкм) наблюдаются высокие значения твердости, обусловленные наличием тонкого и прочного модифицированного слоя. Наиболее высокая твердость соответствует центральной части пучка. Твердость исходного образца для глубин от 1 до 2,5 мкм практически не меняется и составляет в среднем 2 ГПа. На периферии воздействия ИЭП твердость на глубине 2250 нм сравнима с твердостью исходного материала.

Наводороживание приводит к росту микротвердости поверхности необлученных образцов от 1200 до 1600 МПа (рис. 3).

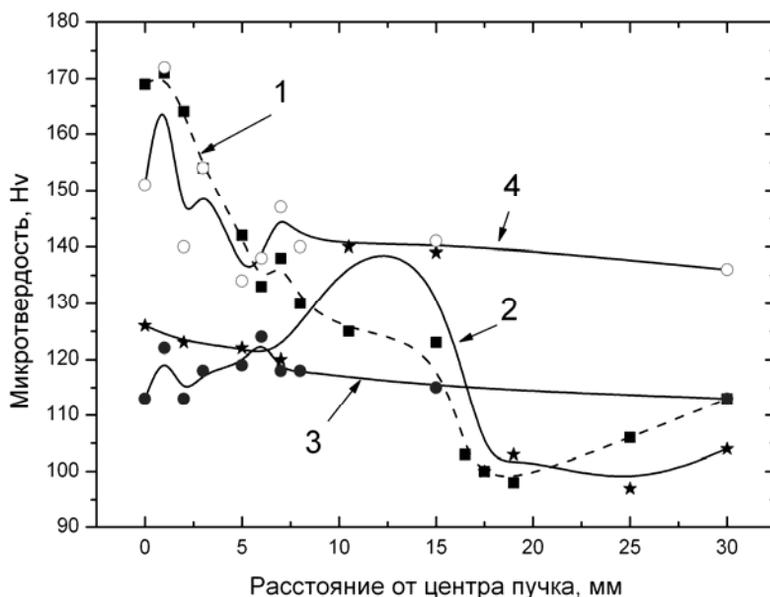


Рис. 3. Влияния водорода и облучения электронами на микротвердость сплава Э110: 1 – облученный ИЭП; 2 – облученный ИЭП и наводороженный; 3 – необлученный (исходный); 4 – необлученный и наводороженный

Для образцов облученных ИЭП наводороживание, наоборот, приводит к снижению микротвердости поверхности. Результат вызван снятием внутренних напряжений после введения водорода.

При воздействии импульсных электронных пучков происходит модификация поверхности сплава, включающая изменение физико-механических свойств, микроструктуры и рельефа поверхности. Как следствие таких изменений, в эксперименте наблюдается повышение твердости на 40 % по сравнению с исходным материалом. Установлено, что модифицирование ИЭП поверхности приводит к снижению накопления водорода в образцах. Оптимальным, на наш взгляд, является обработка при 18 Дж/см^2 , которая приводит к снижению количества поглощенного водорода в 2,5–3 раза по сравнению с исходным материалом, насыщенном водородом.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (МК-3973.2009.8).

Список литературы

1. Steuwer A., Santisteban J. R., Preuss M., Peel M. J. et. al. Evidence of stress-induced hydrogen ordering in zirconium hydrides. *Acta Materialia*. 2009. P. 145–152.
2. Чернов И. П., Черданцев Ю. П. и др. Водородопроницаемость сформированных электронной обработкой защитных покрытий циркониевых сплавов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2010, № 3. С. 96–102.
3. Hao S. Z., Qin Y., Mei X. X., Gao B. et. al. Fundamentals and applications of material modification by intense pulsed beams // *Surface & Coatings Technology*. 2007. Vol. 201. P. 8588–8595.
4. Ротштейн В. П., Иванов Ю. Ф., Проскуровский Д. И. и др. Микроструктура приповерхностных слоев аустенитных нержавеющей сталей, облученных низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком // *Proc. of 6th Intern. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows*. 23–28 Sept. 2002. Tomsk, Russia.