

УДК 538.91

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ЦИРКОНИИ ПОСЛЕ ПЛАЗМЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА В ВОЗДУШНОЙ АТМОСФЕРЕ

В. И. ШИМАНСКИЙ¹⁾, В. В. АБРАМОВА¹⁾, В. М. АСТАШИНСКИЙ²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

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

Аннотация. В целях проверки возможности повышения коррозионной стойкости циркониевых сплавов, используемых в качестве конструкционных материалов в ядерной энергетике, исследована стабильность структурно-фазового состояния циркония, подвергнутого высокоэнергетическому плазменному воздействию, а затем

Образец цитирования:

Шиманский ВИ, Абрамова ВВ, Асташинский ВМ. Структурные изменения в цирконии после плазменного воздействия и высокотемпературного отжига в воздушной атмосфере. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2025;1:17–28.
EDN: BNXETZ

For citation:

Shymanski VI, Abramava VV, Astashynski VM. Structure changes in zirconium after plasma treatment and high-temperature annealing in air atmosphere. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2025;1:17–28. Russian.
EDN: BNXETZ

Авторы:

Виталий Игоревич Шиманский – кандидат физико-математических наук, доцент; доцент кафедры физики твердого тела и нанотехнологий физического факультета.

Виктория Викторовна Абрамова – аспирантка кафедры физики твердого тела и нанотехнологий физического факультета. Научный руководитель – В. И. Шиманский.

Валентин Миронович Асташинский – доктор физико-математических наук, член-корреспондент НАН Беларуси, профессор; заведующий лабораторией физики плазменных ускорителей отделения физики плазмы и плазменных технологий.

Authors:

Vitali I. Shymanski, PhD (physics and mathematics), docent; associate professor at the department of solid state physics and nanotechnologies, faculty of physics.

shymanskiv@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2956-3328>

Viktorya V. Abramava, postgraduate student at the department of solid state physics and nanotechnologies, faculty of physics.

vikulya-sheveleva@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0000-3769-6345>

Valiantsin M. Astashynski, doctor of science (physics and mathematics), corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, full professor; head of the laboratory of plasma accelerators physics, department of plasma physics and plasma technologies.

ast@hmti.ac.by
<https://orcid.org/0000-0001-5297-602X>

изотермическому отжигу в воздушной атмосфере. Образцы циркония обрабатывались импульсными компрессионными плазменными потоками в атмосфере остаточного газа (азота) с плотностью поглощенной энергии, обеспечивающей плавление приповерхностного слоя и последующую скоростную кристаллизацию. Результатом плазменного воздействия являлось формирование дисперсной зеренной структуры, сопровождаемое ростом на поверхности образцов тонкого слоя нитрида циркония (ZrN) и твердого раствора азота в кристаллической решетке низкотемпературной фазы циркония (α -Zr(N)). Изучение термической стабильности модифицированного циркония осуществлялось при изотермическом отжиге в открытой воздушной атмосфере при температуре 350 °C в течение 100 ч. С использованием методов растровой электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа установлено диффузионное насыщение приповерхностного слоя образцов циркония атомами кислорода, приводящее к формированию моноклинной модификации диоксида циркония (m -ZrO₂) и твердого раствора внедрения (α -Zr(O)). Показано, что модифицирование структуры приповерхностного слоя циркония путем предварительной плазменной обработки препятствует образованию диоксида циркония m -ZrO₂, увеличивая при этом область существования твердого раствора α -Zr(O). Сформированный слой нитрида циркония выступает в качестве барьера для диффузионного проникновения кислорода. Однако распад нитрида циркония, происходящий в твердой фазе, приводит к увеличению количества вакантных позиций в кристаллической решетке, способствующих формированию твердого раствора α -Zr(O). Обнаруженные закономерности структурных изменений в цирконии после высокотемпературного отжига позволяют снизить прирост массы образцов при длительном окислении в условиях воздушной атмосферы.

Ключевые слова: цирконий; диффузия; окисление; коррозионная стойкость; плазменная обработка; высокотемпературный отжиг; диоксид циркония.

STRUCTURE CHANGES IN ZIRCONIUM AFTER PLASMA TREATMENT AND HIGH-TEMPERATURE ANNEALING IN AIR ATMOSPHERE

V. I. SHYMANSKI^a, V. V. ABRAMAVA^a, V. M. ASTASHYNSKI^b

^aBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bA. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Sciences of Belarus,
15 P. Browki Street, Minsk 220072, Belarus

Corresponding author: V. I. Shymanski (shymanskiv@mail.ru)

Abstract. In order to test the possibility of increasing the corrosion resistance of zirconium alloys used as structural materials in nuclear power, the stability of the structure and phase state of zirconium subjected to high-energy plasma exposure and then isothermal annealing in an air atmosphere was investigated. The zirconium samples were processed by pulsed compression plasma flows in an atmosphere of residual gas (nitrogen) with an absorbed energy density that ensured melting of the surface layer and subsequent rapid crystallisation. The result of plasma exposure was the formation of a dispersed grain structure, accompanied by the growth of a thin layer of zirconium nitride (ZrN) and a solid solution of nitrogen in the crystal lattice of the low-temperature phase of zirconium (α -Zr(N)) on the surface. The thermal stability of modified zirconium was studied by isothermal annealing in an open-air atmosphere at a temperature of 350 °C for 100 h. Using scanning electron microscopy and X-ray diffraction analysis, diffusion saturation of the near-surface layer of zirconium samples with oxygen atoms leading to the formation of a monoclinic modification of zirconium dioxide (m -ZrO₂) and an interstitial solid solution (α -Zr(O)) has been found. It is shown that modification of the structure of the zirconium surface layer by preliminary plasma treatment prevents the formation of m -ZrO₂ zirconium dioxide, while increasing the region of existence of the α -Zr(O) solid solution. The formed zirconium nitride layer acts as a barrier to the diffusion penetration of oxygen. However, the decomposition of zirconium nitride, which occurs in the solid phase, leads to an increase in the number of vacant positions in the crystal lattice, facilitating the formation of the α -Zr(O) solid solution. The found peculiarities of structure changes in zirconium after high-temperature annealing make it possible to reduce the weight gain of samples during long-term oxidation in an air atmosphere.

Keywords: zirconium; diffusion; oxidation; corrosion resistance; plasma treatment; high-temperature annealing; zirconium dioxide.

Введение

Цирконий и сплавы на его основе широко используются в ядерной энергетике в качестве материалов оболочек тепловыделяющих элементов водо-водяных или кипящих реакторов благодаря малому сечению захвата тепловых нейтронов в цирконии [1; 2]. Помимо этого, сплавы на основе циркония обладают вы-

сокой коррозионной стойкостью, что исключает их быстрое разрушение при контакте с агрессивными средами. Именно оболочки тепловыделяющих элементов, изготовленные из циркониевых сплавов, позволяют ограничить контакт ядерного топлива с теплоносителем (горячей водой). При работе ядерной энергетической установки в штатном режиме поверхность циркониевых оболочек взаимодействует с водой, находящейся при температуре 300–350 °С и давлении 16 МПа, из-за чего происходит постепенная коррозия поверхностного слоя циркониевого сплава, приводящая к его разрушению. К этому добавляется радиолитический распад воды под действием гамма-квантов и нейтронов, образующихся в результате ядерных реакций, следствием чего становится высвобождение водорода, который, проникая в окисленный слой циркониевых оболочек, приводит к их набуханию и ускоряет деградацию механических свойств тепловыделяющих элементов. Описанные явления не позволяют увеличить срок топливной кампании и тем самым повысить степень выгорания ядерного топлива, а также снижают безопасность работы ядерной энергетической установки.

Таким образом, изучение процессов окисления циркония и его сплавов является актуальной и важной задачей современного радиационного материаловедения. Большинство существующих технологий повышения коррозионной стойкости циркония основаны на поиске легирующих добавок и их оптимальных концентраций, вводимых в объем оболочки тепловыделяющего элемента [3–6]. Однако следует учитывать, что коррозия циркония и его сплавов включает в себя как химический процесс, обусловленный взаимодействием атомов металлов и кислорода, так и диффузионный процесс, связанный со скоростью проникновения кислорода в кристаллическую решетку материала. Диффузионные процессы во многом зависят от фазового состава и микроструктуры сплава, которые могут быть модифицированы в относительно тонком приповерхностном слое, определяющем скорость накопления кислорода.

Среди методов модифицирования приповерхностных слоев металлов и сплавов следует выделить подходы, основанные на высокоинтенсивном импульсном воздействии пучков заряженных частиц и плазмы, которые реализуют последовательный нагрев материала выше температуры плавления и скоростную закалку расплава [7–9]. В ряде работ (см., например, [10; 11]) было продемонстрировано влияние компрессионных плазменных потоков, генерируемых квазистационарными плазменными ускорителями, на структурно-фазовое состояние металлов и сплавов. Такой тип воздействия сообщает поверхностному слою материала плотность энергии от 10 до 70 Дж/см² за время одного импульса, составляющего около 100 мкс. Указанные параметры обеспечивают условия для достижения плавления поверхностного слоя и длительное (по сравнению с таковым при короткоимпульсных (наносекундных) воздействиях) существование расплавленного состояния. Кроме того, технология плазменного модифицирования поверхности металлов может включать ее дополнительное легирование атомами других металлов, что позволяет синтезировать сплавы практически любого состава. Подобные плазменные потоки могут быть использованы для модифицирования циркониевых оболочек тепловыделяющих элементов, направленного на изменение их микроструктурного состояния.

Таким образом, целью настоящей работы являлось установление особенностей структурно-фазовых изменений, происходящих в цирконии, модифицированном воздействием компрессионных плазменных потоков, после длительного отжига в воздушной атмосфере при температуре эксплуатации оболочек в ядерном реакторе (350 °С).

Материалы и методы исследования

Объектами исследования были пластины технически чистого циркония толщиной 1 мм и размером 10 × 10 мм, в составе которых обнаружено лишь 0,7 ат. % гафния (сопутствующая примесь).

Поверхность пластин подвергалась воздействию компрессионных плазменных потоков, генерируемых в магнитоплазменном компрессоре компактной геометрии. Обработка проводилась в остаточной атмосфере азота, являющегося плазмообразующим газом. Остаточное давление в камере компрессора составляло 3 торр (400 Па). Формирование плазменного потока происходило при газовом разряде между электродами, на расстоянии 10 см от которого располагался обрабатываемый образец. Длительность разряда, составлявшая около 100 мкс, определяла длительность импульса плазменного потока. Напряжение на конденсаторной системе разрядного устройства достигало 4 кВ, что обеспечивало плотность поглощенной поверхностным слоем циркония энергии в диапазоне 35–37 Дж/см² [12]. Модифицирование поверхности циркония осуществлялось пятью импульсами плазмы для достижения равномерного воздействия на поверхность.

Модифицированные образцы циркония отжигались в муфельной печи в воздушной атмосфере. Отжиг проводился при температуре 350 °С и атмосферном давлении в течение 100 ч. Точность выдерживания температуры составляла ±10 °С. Охлаждение образцов проходило вне печи. В качестве реперных образцов совместно с модифицированными пластинами циркония отжигались пластины циркония, находящегося

в исходном состоянии (до воздействия плазменных потоков). Оценка скорости насыщения поверхности кислородом осуществлялась путем измерения прироста удельной массы (массы единицы площади) образцов на аналитических весах компании *Radwag* (Польша) с точностью до $\pm 0,000\ 05$ г.

Определение фазового состава модифицированных образцов выполнялось методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре *Ultima IV (Rigaku, Япония)* в геометрии Брэгга – Брентано ($\theta - 2\theta$ -геометрия) с использованием медного излучения ($\lambda = 0,154\ 178$ нм). Регистрация рентгеновских дифрактограмм проводилась при скорости движения детектора 2° в минуту, дискретность регистрации интенсивности составляла $0,05^\circ$. Фазовый состав анализируемых образцов определялся путем сопоставления экспериментально измеренных межплоскостных расстояний с базой данных кристаллических структур Объединенного комитета порошковых дифракционных стандартов (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS*).

Изучение морфологии и элементного состава поверхности исследуемых образцов выполнялось на растровом электронном микроскопе *LEO 1455VP (Carl Zeiss, Германия)*, работающем в режиме регистрации как вторичных, так и отраженных электронов, с использованием приставки *X-Max^N 80 (Oxford Instruments, Великобритания)* для проведения рентгеноспектрального микроанализа. Формирование изображений поверхности осуществлялось при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Результаты и их обсуждение

Отжиг при температуре 350°C образцов циркония, находящегося в исходном состоянии, приводит к диффузионному насыщению приповерхностных слоев кислородом из воздушной атмосферы. Изменение фазового состояния в процессе отжига было изучено с помощью метода рентгеноструктурного анализа (рис. 1). Полученные рентгеновские дифрактограммы свидетельствуют о поликристаллической структуре низкотемпературной модификации (α -фазы) циркония с гексагональной кристаллической решеткой, причем распределение интенсивностей дифракционных линий соответствует их распределению в равновесном состоянии без наличия ярко выраженной текстуры.

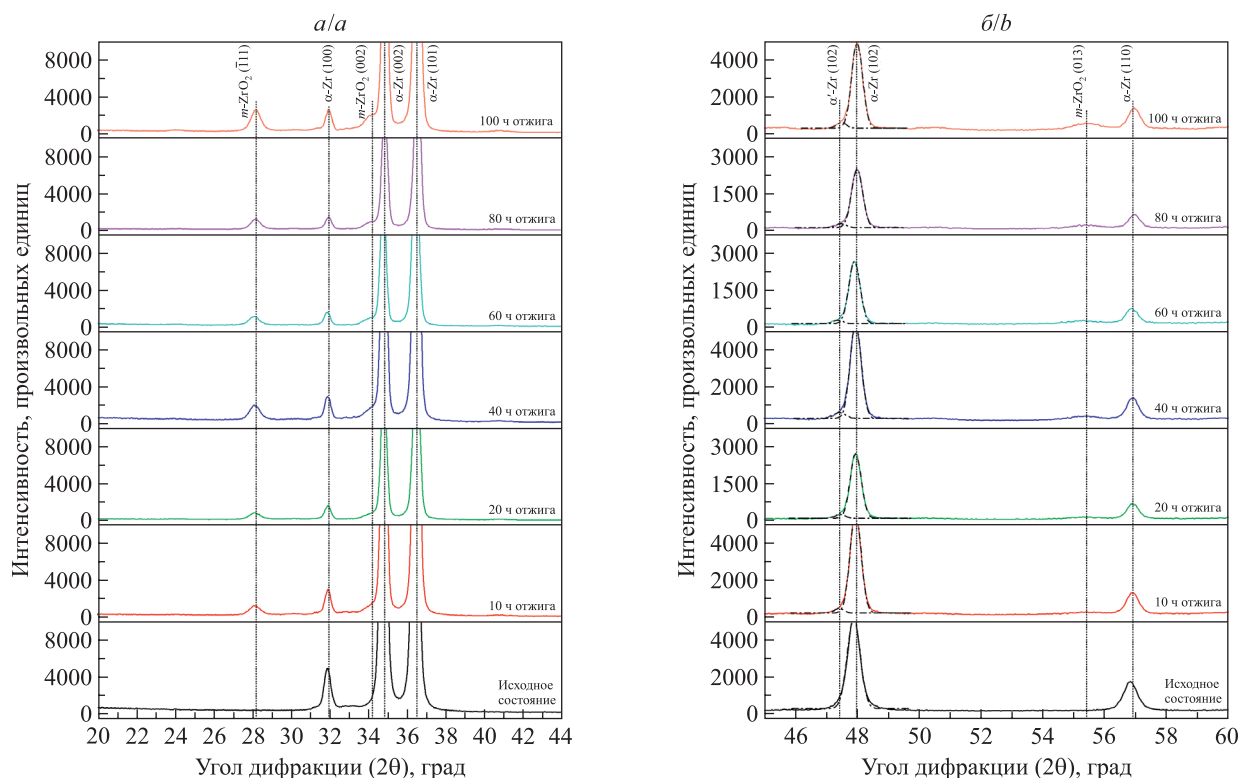


Рис. 1. Участки рентгеновских дифрактограмм в различных диапазонах углов дифракции образцов циркония после отжига в воздушной атмосфере при температуре 350°C

Fig. 1. Sections of X-ray diffraction patterns in different ranges of diffraction angles of zirconium samples after annealing in an air atmosphere at a temperature of 350°C

Диффузия кислорода в приповерхностный слой приводит к формированию на поверхности образцов диоксида циркония с моноклинной кристаллической структурой ($m\text{-ZrO}_2$), под которым располагается область существования твердого раствора кислорода в α -фазе циркония ($\alpha\text{-Zr(O)}$). Согласно равновесной диаграмме состояния бинарной системы цирконий – кислород [13] образование диоксида циркония при температурах до 1000 °С происходит при концентрациях кислорода свыше 29 ат. %. Область диффузионного насыщения кислородом, в которой его концентрация не достигает указанного значения, соответствует твердому раствору. Исходя из результатов рентгеноструктурного анализа, формирование твердого раствора обнаруживается уже после 10 ч отжига и проявляется в виде слабых дифракционных рефлексов в области меньших углов дифракции около линий $\alpha\text{-Zr}$. Наиболее явно появление таких дополнительных рефлексов наблюдается около дифракционных линий, соответствующих отражению от кристаллографических плоскостей (102) и (103). Угловое положение дополнительных рефлексов свидетельствует об увеличении параметров решетки твердого раствора $\alpha\text{-Zr(O)}$ по сравнению с соответствующими параметрами циркония, находящегося в исходном состоянии, что указывает на формирование твердого раствора по типу внедрения. Значения параметров решетки твердого раствора изменяются в пределах $a = 0,327\text{--}0,335$ нм ($a_0 = 0,323$ нм для идеальной структуры) и $c = 0,510\text{--}0,519$ нм ($c_0 = 0,515$ нм для идеальной структуры). На основании полученных результатов можно заметить, что параметр решетки a , определяющий расстояние между атомами в базисных плоскостях элементарной ячейки, превышает табличное значение для идеальной структуры циркония, в то время как параметр решетки c слабо зависит от времени отжига, находясь вблизи равновесного значения. Таким образом, растворение кислорода в кристаллической решетке α -фазы циркония приводит к ее деформации и нарушению гексагональности.

На поверхности образцов происходит рост диоксида циркония $m\text{-ZrO}_2$, формирование которого наблюдается уже после 10 ч отжига при температуре 350 °С. На рентгеновских дифрактограммах обнаружены соответствующие линии при угле дифракции $2\theta \approx 28^\circ$, а также широкий дифракционный максимум низкой интенсивности в диапазоне углов дифракции $2\theta = 55\text{--}56^\circ$. Следует отметить, что интенсивность дифракционных максимумов диоксида циркония $m\text{-ZrO}_2$ повышается при увеличении времени отжига от 10 до 100 ч, тогда как интенсивность дифракционных рефлексов, соответствующих твердому раствору $\alpha\text{-Zr(O)}$, практически не изменяется на протяжении отжига. Как известно, интенсивность дифракционных линий пропорциональна объемной доли соответствующей фазы. Следовательно, увеличение времени отжига способствует росту толщины слоя диоксида циркония $m\text{-ZrO}_2$ за счет миграции его межфазной границы в твердом растворе вследствие повышения в нем концентрации кислорода. Толщина слоя твердого раствора $\alpha\text{-Zr(O)}$ практически не зависит от времени отжига, так как определяется, во-первых, максимальной растворимостью кислорода в кристаллической решетке α -фазы циркония, достигаемой на межфазной границе с диоксидом циркония, а во-вторых, коэффициентом диффузии кислорода в этой решетке, который зависит только от температуры.

Согласно работе [13] температурная зависимость коэффициента диффузии кислорода в кристаллической решетке α -фазы циркония при температурах 290–650 °С описывается следующим выражением:

$$D = 6,61 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{1,91 \text{ эВ}}{kT}\right),$$

где D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; k – постоянная Больцмана; T – температура, К.

При температуре отжига 350 °С значение коэффициента диффузии (D) кислорода составляет $2,4 \cdot 10^{-21} \text{ м}^2/\text{с}$. Данный коэффициент позволяет оценить среднюю глубину слоя (x_D), соответствующего диффузионному насыщению кислородом за время отжига (t), без учета фазового перехода на поверхности образцов в диоксид циркония:

$$x_D = \sqrt{2Dt}. \quad (1)$$

При увеличении времени отжига от 10 до 100 ч средняя глубина слоя диффузионного насыщения кислородом увеличивается от 15 до 40 нм. Низкие значения глубины диффузии кислорода связаны с плотной упаковкой атомов в структуре циркония, препятствующей миграции атомов кислорода. В работе [14] приведены соотношения, позволяющие вычислить коэффициент диффузии кислорода в диоксиде циркония $m\text{-ZrO}_2$, он составляет $2,9 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$. Видно, что коэффициент диффузии кислорода в диоксиде циркония $m\text{-ZrO}_2$ существенно превышает коэффициент диффузии кислорода в α -фазе циркония, а следовательно, диффузия в приповерхностном слое, содержащем оксидную фазу, происходит более интенсивно, и глубина слоя диффузионного насыщения кислородом будет превосходить значения, полученные по формуле (1).

Превышение толщины анализируемого слоя над глубиной диффузии кислорода позволяет отнести обнаруженные на дифрактограммах линии циркония к слою образца, расположенному ниже окисленного слоя.

Воздействие плазменного потока на образцы циркония приводит к структурным превращениям в приповерхностном слое, связанным с его нагревом выше температуры плавления и скоростной кристаллизацией. В работе [12] было показано, что использованные в настоящей работе параметры плазменного воздействия обеспечивают плотность поглощенной энергии 35–37 Дж/см² (это та часть полной энергии потока плазмы, которая передается материалу в виде тепловой энергии). При такой плотности поглощенной энергии температура непосредственно на поверхности образцов циркония достигает температуры кипения и толщина расплавленного слоя составляет около 20 мкм. Следует отметить, что толщина расплавленного слоя определялась глубиной, температура на которой превышает температуру плавления. После окончания действия импульса плазмы наступает этап охлаждения расплава, при этом время существования расплавленного состояния составляет 20–30 мкс. Особенностью импульсного плазменного воздействия на материалы является достижение высоких скоростей охлаждения нагретого приповерхностного слоя (10⁶–10⁷ К/с) благодаря интенсивному теплоотводу на объем нерасплавленной металлической части с высоким коэффициентом теплопроводности. Результатом скоростного охлаждения расплава при его кристаллизации является формирование дисперсной зеренной структуры.

На рис. 2 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов циркония, модифицированных плазменным воздействием и подвергнутых отжигу при температуре 350 °С.

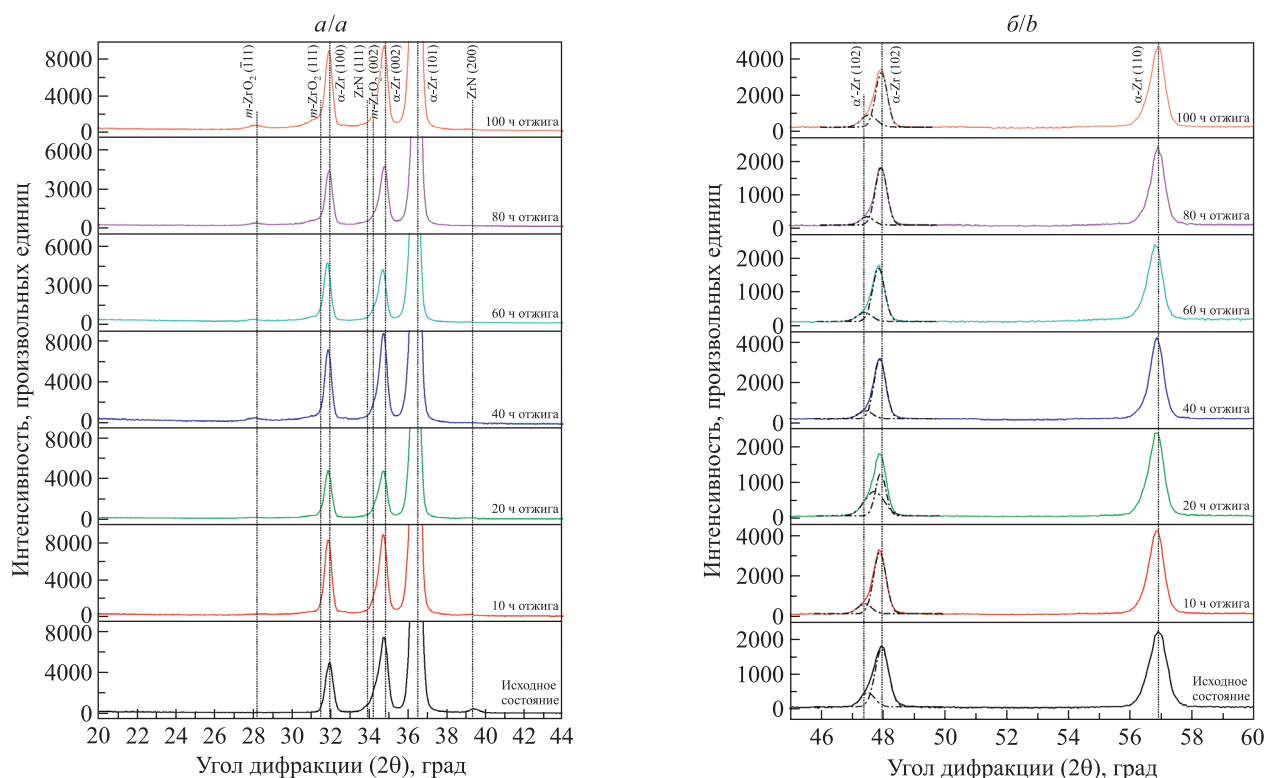


Рис. 2. Участки рентгеновских дифрактограмм в различных диапазонах углов дифракции образцов циркония после плазменной обработки и отжига в воздушной атмосфере при температуре 350 °С

Fig. 2. Sections of X-ray diffraction patterns in different ranges of diffraction angles of zirconium samples after plasma treatment and annealing in an air atmosphere at a temperature of 350 °С

Приведенные результаты свидетельствуют о сохранении низкотемпературной гексагональной α -фазы циркония после плазменной обработки. Однако на дифрактограммах исходного образца явно выделяется дифракционный максимум ($2\theta = 39\text{--}40^\circ$) нитрида циркония (ZrN) с гранцентрированной кубической решеткой. Его появление обусловлено формированием на поверхности образцов нитрида циркония за счет диффузии азота из остаточной атмосферы плазмообразующего газа. Так как коэффициент диффузии атомов азота в плотноупакованной кристаллической решетке α -фазы циркония имеет крайне низкое значение при комнатной температуре, то наиболее интенсивное проникновение азота в приповерхностный слой происходит лишь в течение этапа охлаждения после кристаллизации. Вследствие быстрого охлаждения закристаллизованного слоя, длительность которого сопоставима с длительностью импульса

плазмы (100 мкс), время диффузионного насыщения азотом также ограничивается несколькими сотнями микросекунд. В работе [15] описан механизм поверхностного азотирования материалов, подвергнутых плазменному воздействию, согласно которому процесс диффузионного насыщения поверхностного слоя материала азотом происходит преимущественно в твердой, закристаллизовавшейся, фазе. Плазменный поток формирует в приповерхностной области ударно-сжатый слой из продуктов испарения мишени, который препятствует поступлению азота. После прекращения действия импульса плазмы ударно-сжатый слой рассеивается и начинается диффузионное насыщение азотом, которое реализуется по окончании процесса кристаллизации. Это позволяет предположить, что образование нитрида циркония происходит в тонком приповерхностном слое толщиной не более 1 мкм. Данный процесс был экспериментально обнаружен при аналогичном плазменном воздействии на образцы титана [15].

Также следует отметить асимметрию некоторых дифракционных максимумов циркония в области меньших углов дифракции, наиболее явно проявляющуюся около линий (002), (102) и (103). Выше было описано, что появление таких дополнительных дифракционных рефлексов обусловлено формированием твердого раствора α -Zr(O) после высокотемпературного отжига. Однако их присутствие на дифрактограммах образцов циркония после плазменного воздействия можно связать с образованием твердого раствора азота в кристаллической решетке α -фазы циркония (α -Zr(N)). Он формируется в нижележащих слоях, где концентрация азота не достигает значения, необходимого для роста нитридной фазы ZrN.

Результатом насыщения приповерхностного слоя циркония, предварительно обработанного потоком плазмы, атомами кислорода также является рост оксидной фазы на поверхности образцов. Однако в данном случае можно заметить, что появление явного дифракционного максимума ($\bar{1}11$) диоксида циркония m -ZrO₂ происходит только после 40 ч отжига, другие линии диоксида циркония на рентгеновских дифрактограммах практически не проявляются даже после 100 ч отжига. Ниже оксидного слоя располагается область диффузионного насыщения кислородом, в которой его концентрация не достигает значения, необходимого для трансформации кристаллической решетки из твердого раствора α -Zr(O) в диоксид циркония m -ZrO₂. Так как насыщение кислородом происходит в предварительно азотированном слое, то следует ожидать формирования твердого раствора α -Zr(N, O). Образование такого твердого раствора на основе кристаллической решетки α -фазы циркония после его отжига подтверждается наличием дополнительных дифракционных рефлексов в области меньших углов дифракции, например, около линий (102) и (103). Анализ параметров элементарной ячейки твердого раствора α -Zr(N, O) показал, что при увеличении времени отжига до 100 ч параметр a изменяется в пределах 0,325–0,334 нм, параметр c – в пределах 0,513–0,520 нм. Полученные значения полностью соответствуют диапазонам изменения аналогичных параметров элементарной ячейки твердого раствора α -Zr(O), сформированного в цирконии при его отжиге без предварительной плазменной обработки. Поскольку атомы азота, так же как и атомы кислорода, способствуют формированию твердого раствора по типу внедрения с увеличенными параметрами элементарной ячейки, можно предположить, что количество растворенного кислорода в твердом растворе α -Zr(O) превышает его количество в твердом растворе α -Zr(N, O).

Расчет объемных долей кислородсодержащих фаз в приповерхностном слое циркония после отжига при температуре 350 °С (табл. 1) проводился по интенсивностям близко расположенных дифракционных линий, чтобы не принимать во внимание изменение толщины слоя, участвующего в формировании дифракционной картины, при изменении угла дифракции. Так, объемная доля диоксида циркония m -ZrO₂ (γ_m) вычислялась по формуле $\gamma_m = \frac{I_m}{I_m + I_\alpha}$, где I_m – интенсивность дифракционной линии ($\bar{1}11$) диоксида циркония m -ZrO₂; I_α – интенсивность дифракционной линии (100) α -фазы циркония. Объемная доля твердого раствора α -Zr(O) или α -Zr(N, O) ($\gamma_{т.р.}$) оценивалась как $\gamma_{т.р.} = \frac{I_{т.р.}}{I_{т.р.} + I_\alpha}$, где $I_{т.р.}$ – интенсивность дифракционной линии (102) твердого раствора α -Zr(O) или α -Zr(N, O); I_α – интенсивность дифракционной линии (102) α -фазы циркония.

На основании полученных данных можно заключить, что объемная доля диоксида циркония m -ZrO₂ в образцах без предварительной плазменной обработки существенно выше, чем в образцах после плазменной обработки. Однако результаты оценки объемной доли твердого раствора демонстрируют противоположную закономерность: предварительная плазменная обработка способствует увеличению объемной доли твердого раствора α -Zr(N, O), т. е. увеличению толщины слоя, в котором формируется такой твердый раствор.

Таблица 1

Объемные доли кислородсодержащих фаз
 в приповерхностном слое циркония после высокотемпературного отжига

Table 1

Volume fractions of oxygen-containing phases
 in the surface layer of zirconium after high-temperature annealing

Время отжига, ч	Образцы	Объемная доля диоксида циркония $m\text{-ZrO}_2$	Объемная доля твердого раствора $\alpha\text{-Zr(O)}$
0	Без плазменной обработки	–	–
	После плазменной обработки	–	0,20
10	Без плазменной обработки	0,35	0,03
	После плазменной обработки	–	0,16
20	Без плазменной обработки	0,47	0,05
	После плазменной обработки	–	0,52
40	Без плазменной обработки	0,50	0,06
	После плазменной обработки	0,08	0,13
60	Без плазменной обработки	0,52	0,05
	После плазменной обработки	0,04	0,17
80	Без плазменной обработки	0,62	0,06
	После плазменной обработки	0,09	0,13
100	Без плазменной обработки	0,62	0,05
	После плазменной обработки	0,11	0,22

Одной из причин снижения скорости роста диоксида циркония $m\text{-ZrO}_2$ на поверхности образцов после плазменной обработки может являться формирование плотного слоя нитрида циркония, который выступает в качестве барьерного поверхностного слоя, препятствующего росту оксида. На рис. 3 представлено изменение дифракционной линии нитрида циркония, которое указывает на его распад уже на начальных этапах отжига при температуре 350 °С. Можно предположить, что при данной температуре происходит распад нитрида циркония, осуществляемый в твердой фазе. Отличительной особенностью структуры нитрида циркония, сформированного при воздействии компрессионных плазменных потоков, может являться отклонение от стехиометрического состава. Так как его формирование происходит в условиях быстрого охлаждения, то структура становится пересыщена вакансиями, которые снижают энергию связи в кристаллической решетке и способствуют ее распаду при термическом воздействии. Поскольку распад нитрида циркония происходит в твердой фазе, без его плавления, то атомы азота из кристаллической решетки нитрида циркония выделяются в окружающую атмосферу, а на их месте образуются вакантные позиции. Через эти вакантные позиции, которые не могут быть заняты диффундирующими атомами кислорода ввиду их преимущественной миграции по междоузлиям, происходит диффузия атомов циркония из нижележащего слоя. Это способствует увеличению концентрации вакансий в области существования твердого раствора $\alpha\text{-Zr(N)}$ и повышению коэффициента диффузии кислорода в нем. Следовательно, для диффундирующих атомов кислорода миграция в глубину образца является более энергетически выгодной, чем накопление на поверхности. Этим и можно объяснить увеличение объемной доли фазы твердого раствора в образцах циркония после предварительной плазменной обработки.

Полное исчезновение азота в приповерхностном слое образцов после длительного высокотемпературного отжига следует исключить, так как результаты рентгеноспектрального анализа (табл. 2) свидетельствуют о его присутствии в анализируемом слое. В образцах непосредственно после плазменной обработки обнаружено 24 ат. % азота, при увеличении времени отжига до 100 ч его концентрация снижается до 11 ат. %, что, по-видимому, связано с исчезновением нитрида циркония.

В соответствии с результатами анализа элементного состава на поверхности исходных образцов, которые не подвергались плазменному воздействию, выявлено до 20 ат. % кислорода. Его присутствие может быть обусловлено наличием тонкого приповерхностного оксидного слоя, который всегда образуется на чистой поверхности циркония и не обнаруживается дифракционными методами. Также присутствие

кислорода может являться результатом загрязнения поверхности легкими примесями. После проведения изотермического отжига концентрация кислорода в анализируемом слое, толщина которого составляет около 1 мкм, повышается. Так, в образцах без предварительной плазменной обработки концентрация кислорода увеличивается от 59 до 63 ат. % при увеличении времени отжига от 10 до 100 ч. Обнаруженный рост концентрации кислорода в принципе укладывается в диапазон погрешности определения содержания легких примесей методом рентгеноспектрального микроанализа и не позволяет однозначно судить о влиянии времени отжига на количество кислорода в тонком приповерхностном слое. Однако следует обратить внимание на снижение полного количества кислорода после изотермического отжига в образцах, которые были подвергнуты предварительной плазменной обработке. В них концентрация кислорода в анализируемом слое составляет 36–43 ат. %. Полученные результаты свидетельствуют о влиянии предварительной плазменной обработки на скорость накопления кислорода в поверхностном слое.

Таблица 2

Элементный состав образцов циркония
после высокотемпературного отжига

Table 2

Elemental composition of zirconium samples
after high-temperature annealing

Время отжига, ч	Образцы	Концентрация, ат. %		
		Zr	O	N
0	Без плазменной обработки	80	20	–
	После плазменной обработки	64	12	24
10	Без плазменной обработки	41	59	–
	После плазменной обработки	48	36	16
60	Без плазменной обработки	38	62	–
	После плазменной обработки	47	39	14
100	Без плазменной обработки	37	63	–
	После плазменной обработки	46	43	11

С использованием метода растровой электронной микроскопии (РЭМ) выявлены особенности изменения морфологии поверхности циркония после высокотемпературного отжига. В исходном состоянии поверхность образцов характеризуется наличием четких полос шлифовки (рис. 3). Представленные изображения участков поверхности циркония получены в режиме регистрации отраженных электронов, что позволяет также проанализировать пространственное распределение элементов. После 60 ч отжига на поверхности образцов появляются области темного контраста размером около 2 мкм, в которых наблюдается повышенное содержание кислорода. После 100 ч отжига на отмеченных участках обнаружены ограниченные кристаллы, являющиеся, по-видимому, кристаллами диоксида циркония $m\text{-ZrO}_2$.

Морфология поверхности обработанных плазмой образцов (рис. 4) значительно отличается от морфологии поверхности образцов без предварительной плазменной обработки. Так как плазменное воздействие приводит к плавлению поверхностного слоя, то полосы шлифовки исчезают и рельеф поверхности становится гладким вследствие растекания расплава и действия сил поверхностного натяжения. Выше сделано предположение о формировании дисперсной структуры модифицированного слоя циркония, которая не наблюдается на представленных изображениях поверхности. Однако следует отметить, что непосредственно приповерхностный слой покрыт тонким слоем нитрида циркония, который не позволяет явным образом проанализировать зеренную структуру. Кристаллы диоксида циркония $m\text{-ZrO}_2$ после высокотемпературного отжига в течение 100 ч обнаруживаются в виде тонких пластинок, радиально растущих из общего центра. В работе [16] было показано, что формирование нитридных фаз в результате плазменной обработки образцов циркония и титана происходит в виде дендритных структур аналогичной формы. Исходя из описанного выше механизма окисления циркония после плазменного воздействия, можно предположить, что диффузия кислорода в поверхностный слой циркония преимущественно происходит в локальных областях существования нитрида циркония. Именно в этих областях имеет место более быстрое образование твердого раствора внедрения на основе циркония и кислорода, а при достижении необходимой концентрации – формирование диоксида циркония $m\text{-ZrO}_2$.

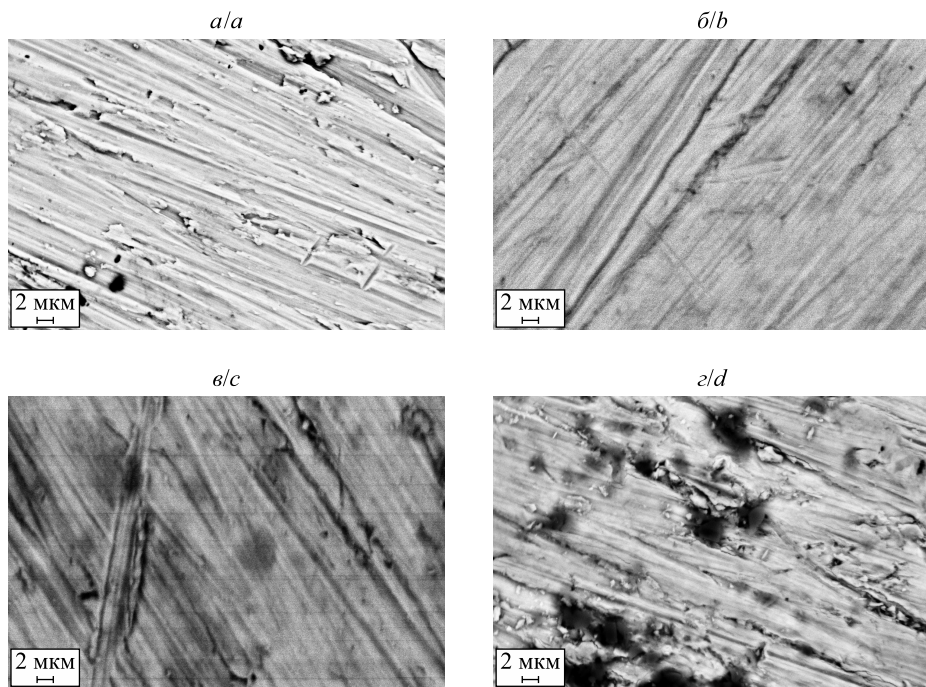


Рис. 3. РЭМ-изображения поверхности циркония после высокотемпературного отжига:
a – исходное состояние; *б* – 10 ч отжига; *в* – 60 ч отжига; *г* – 100 ч отжига
Fig. 3. Scanning electron microscopy (SEM) images of zirconium surface after high-temperature annealing:
a – initial state; *b* – 10 h of annealing; *c* – 60 h of annealing; *d* – 100 h of annealing

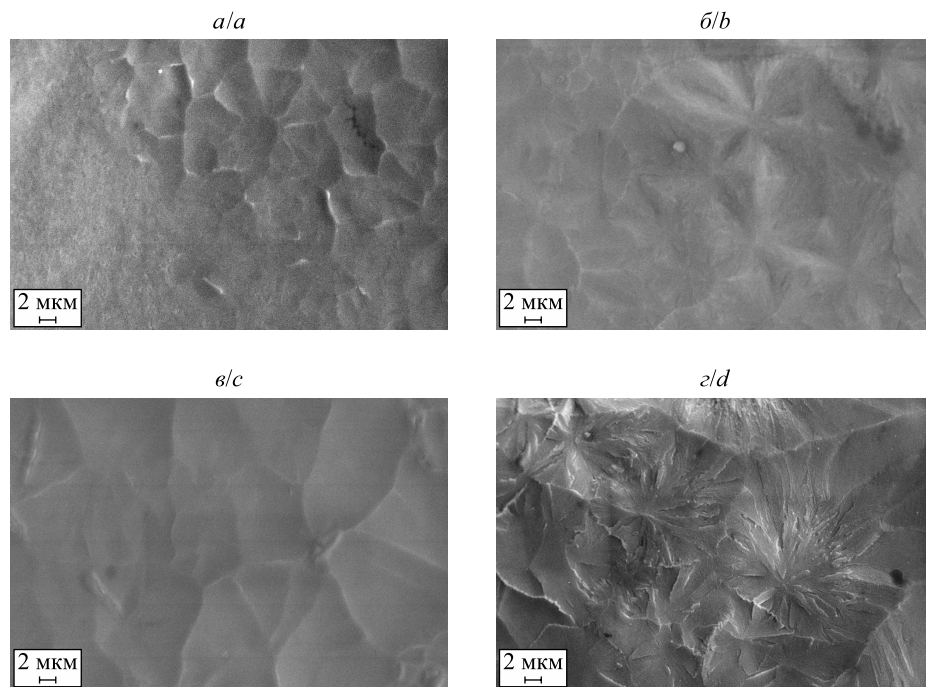


Рис. 4. РЭМ-изображения поверхности циркония
после плазменной обработки и высокотемпературного отжига:
a – исходное состояние; *б* – 10 ч отжига; *в* – 60 ч отжига; *г* – 100 ч отжига
Fig. 4. SEM images of zirconium surface after plasma treatment and high-temperature annealing:
a – initial state; *b* – 10 h of annealing; *c* – 60 h of annealing; *d* – 100 h of annealing

Высокотемпературный отжиг циркония способствует увеличению массы образцов, что связано с внедрением кислорода в их приповерхностные слои. На рис. 5 представлена зависимость прироста удельной массы образцов циркония от времени отжига.

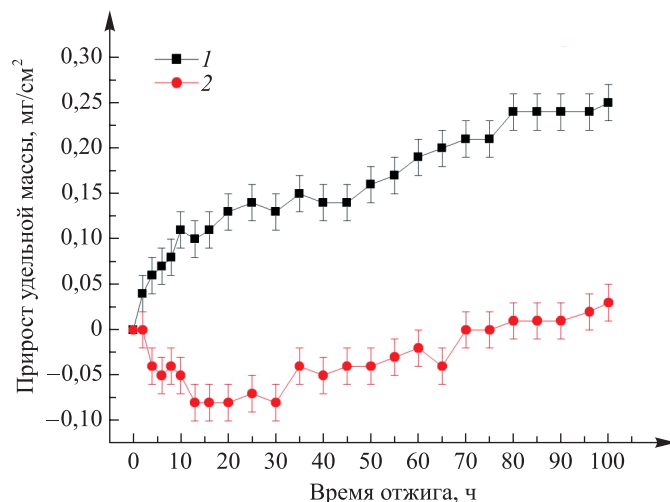


Рис. 5. Зависимость прироста удельной массы образцов циркония от времени высокотемпературного отжига:
1 – образцы без плазменной обработки; 2 – образцы после плазменной обработки
Fig. 5. Dependence of the increase in the specific gravity of zirconium samples on the time of high-temperature annealing:
1 – samples without plasma treatment; 2 – samples after plasma treatment

В образцах циркония без плазменной обработки происходит монотонный прирост удельной массы, достигающий $0,25 \text{ мг/см}^2$ после 100 ч отжига. Для образцов, которые предварительно подвергались воздействию компрессионных плазменных потоков, в течение первых 30 ч отжига наблюдается снижение удельной массы на $0,05 \text{ мг/см}^2$, что может являться следствием удаления атомов азота из поверхностного слоя при распаде нитрида циркония. Только после 30 ч отжига удельная масса этих образцов увеличивается до $0,03 \text{ мг/см}^2$ вследствие преобладания диффузионного насыщения кислородом над удалением азота. Результирующий прирост удельной массы образцов циркония, предварительно модифицированных путем плазменного воздействия, после 100 ч отжига составил около $0,08 \text{ мг/см}^2$.

Заключение

Таким образом, в работе показана возможность повышения коррозионной стойкости циркония в условиях отжига в воздушной атмосфере при температуре $350 \text{ }^\circ\text{C}$ длительностью до 100 ч за счет предварительного модифицирования приповерхностного слоя компрессионными плазменными потоками с плотностью поглощенной энергии $35\text{--}37 \text{ Дж/см}^2$. Установлено, что предварительная плазменная обработка приводит к формированию поверхностного слоя нитрида циркония и твердого раствора $\alpha\text{-Zr(N)}$, которые замедляют рост диоксида циркония $m\text{-ZrO}_2$ на поверхности образцов, увеличивая при этом глубину формирования твердого раствора $\alpha\text{-Zr(N, O)}$. Слой нитрида циркония выступает в качестве барьера для проникновения кислорода в приповерхностный слой, в то время как повышенная дефектность слоя твердого раствора $\alpha\text{-Zr(N)}$ способствует увеличению коэффициента диффузии кислорода в нем, тем самым препятствуя накоплению атомов кислорода в приповерхностном слое. Обнаруженные закономерности структурных изменений в цирконии после высокотемпературного отжига позволяют снизить прирост массы образцов при длительном окислении в условиях воздушной атмосферы.

Библиографические ссылки

1. Béreard N, Catalette H, Chevarier A, Chevarier N, Faust H, Moncoffre N. Zirconium surface modification under fission product irradiation. Application to nuclear fuel cladding tubes. *Surface and Coatings Technology*. 2002;158–159:473–476. DOI: 10.1016/S0257-8972(02)00290-6.
2. Slobodyan M. High-energy surface processing of zirconium alloys for fuel claddings of water-cooled nuclear reactors. *Nuclear Engineering and Design*. 2021;382:111364. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2021.111364.
3. Калинин БА, Волков НВ, Валиков РА, Яшин АС. Анализ процесса ионного перемешивания при легировании внешней поверхности трубок из циркония под действием радиального пучка ионов аргона. *Физика и химия обработки материалов*. 2016; 3:5–8. EDN: WCLOXR.
4. Kuprin AS, Belous VA, Voyevodin VN, Bryk VV, Vasilenko RL, Ovcharenko VD, et al. High-temperature air oxidation of E110 and Zr – 1Nb alloys claddings with coatings. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2014;1:126–132. EDN: CMJOKV.
5. Петельгузов ИА. Влияние защитных покрытий из алюминия и хрома на окисление циркония и его сплавов. *Вопросы атомной науки и техники*. 2012;2:114–119.

6. Park J-H, Kim H-G, Park J-Y, Jung Y-I, Park D-J, Koo Y-H. High temperature steam-oxidation behavior of arc ion plated Cr coatings for accident tolerant fuel claddings. *Surface and Coatings Technology*. 2015;280:256–259. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.09.022.
7. Varoto L, Lhuissier P, Majkut M, Blandin J-J, Roure S, Papillon A, et al. Microstructure evolutions induced by electron beam melting of a sintered Cu – 25Cr composite. *Materialia*. 2024;38:102262. DOI: 10.1016/j.mtla.2024.102262.
8. Li G, Zhou X, Zhang J, Yuan M, Chen Z. Effects of electron beam current on local microstructure characteristics and tensile behaviors of Ti – 6Al – 4V alloys fabricated by electron beam melting. *Materials Science and Engineering A*. 2024;912:146966. DOI: 10.1016/j.msea.2024.146966.
9. Slobodyan M. Resistance, electron- and laser-beam welding of zirconium alloys for nuclear applications: a review. *Nuclear Engineering and Technology*. 2021;53(4):1049–1078. DOI: 10.1016/j.net.2020.10.005.
10. Ryskulov A, Shymanski V, Uglov V, Ivanov I, Astashynski V, Amanzhulov B, et al. Structure and phase composition of WNb alloy formed by the impact of compression plasma flows. *Materials*. 2023;16(12):4445. DOI: 10.3390/ma16124445.
11. Cherenda NN, Rogovaya IS, Shymanski VI, Uglov VV, Saladukhin IA, Astashynski VM, et al. Elemental and phase compositions and mechanical properties of titanium surface layer alloyed by Zr, Nb and Al under the action of compression plasma flows. *High Temperature Material Processes*. 2022;26(2):1–9. DOI: 10.1615/HighTempMatProc.2022043003.
12. Шиманский ВИ, Шевелева ВВ, Углов ВВ, Асташинский ВМ, Кузьмицкий АМ. Окисление циркония, легированного хромом, при воздействии компрессионных плазменных потоков. *Физика и химия обработки материалов*. 2023;3:18–32. DOI: 10.30791/0015-3214-2023-3-18-32.
13. Черняева ТП, Стукалов АИ, Грицина ВМ. Поведение кислорода в цирконии. *Вопросы атомной науки и техники*. 2000; 2:71–85.
14. Ищенко НИ. Определение коэффициента диффузии кислорода в оксиде на циркониевых сплавах и в прилегающем металле по данным измерений коррозионного привеса и толщины оксидного слоя. *Вопросы атомной науки и техники*. 2014;4: 88–93.
15. Черенда НН, Шиманский ВИ, Углов ВВ, Асташинский ВМ, Ухов ВА. Азотирование поверхностного слоя стали и титана компрессионными плазменными потоками. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2012;4:35–42. EDN: OWXGIB.
16. Углов ВВ, Черенда НН, Шиманский ВИ, Шостак НВ, Асташинский ВМ, Кузьмицкий АМ. Структурно-фазовые превращения в титане, легированном атомами хрома и молибдена при воздействии компрессионных плазменных потоков. *Перспективные материалы*. 2010;1:24–32. EDN: KZRDNV.

Получена 11.12.2024 / исправлена 25.12.2024 / принята 26.12.2024.
Received 11.12.2024 / revised 25.12.2024 / accepted 26.12.2024.