

PACSnumbers: 61.05.cp, 61.80.Ba, 62.20.Qp, 68.35.-p, 81.16.Mk, 81.40.Wx, 81.65.Lp

Лазерное оплавление сплава на основе циркония в различных газовых средах

В. В. Гиржон, А. В. Смоляков, Т. А. Дмитренко

*Запорожский национальный университет,
ул. Жуковского, 66,
69600 Запорожье, Украина*

Методом рентгеноструктурного анализа исследовано влияние импульсной лазерной обработки в разных атмосферах на структурно-фазовое состояние поверхностных слоёв сплава на основе циркония Э125. Показано, что лазерная обработка образцов в атмосфере азота приводит к формированию нитрида циркония ZrN и значительному возрастанию микротвёрдости поверхностных слоёв. При лазерной обработке на воздухе, кроме нитрида, происходит формирование двух различных модификаций оксида ZrO₂. Лазерная обработка образцов сплава в атмосфере аргона не приводит к формированию новых кристаллических фаз.

Ключевые слова: лазерная обработка, цирконий, оксид циркония, нитрид циркония, сплав Э125.

Методом рентгеноструктурної аналізи досліджено вплив імпульсного лазерного оброблення у різних атмосферах на структурно-фазовий стан поверхневих шарів стопу на основі цирконію. Показано, що лазерне оброблення зразків у атмосфері азоту приводить до формування нітриду ZrN та значного зростання мікротвердості поверхневих шарів. При лазерному обробленні на повітрі, крім нітриду, відбувається формування двох різних модифікацій оксиду ZrO₂. Лазерне оброблення зразків стопу в атмосфері аргону не приводить до формування нових кристалічних фаз.

Corresponding author: Vasyly Vasylyovych Girzhon
E-mail: vgirzhon@gmail.com

*Zaporizhzhya National University, 66 Zhukovsky Str.,
69600 Zaporizhzhya, Ukraine*

Please cite this article as: V. V. Girzhon, O. V. Smolyakov, and T. A. Dmitrenko, Laser Fusion of a Zirconium-Based Alloy in Various Gaseous Mediums, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 39, No. 8: 1087–1095 (2017) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.39.08.1087.

Ключові слова: лазерне оброблення, цирконій, оксид цирконію, нітрид цирконію, стоп Э125.

The effect of pulsed laser treatment in different gaseous atmospheres on the structural-phase state of the surface layers of Zr–2.5Nb alloy is studied by x-ray diffraction analysis. As shown, the laser alloying of samples in a nitrogen atmosphere leads to a zirconium nitride ZrN formation and a significant increase of surface layers' microhardness. When laser treatment in air is carried out, nitride and two different modifications of oxide ZrO₂ are formed. Laser treatment of alloy samples in argon atmosphere does not lead to formation of new crystalline phases.

Key words: laser treatment, zirconium, zirconium oxide, zirconium nitride, Zr–2.5Nb alloy.

(Получено 19 июня 2017 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес, проявляемый к циркониевым сплавам системы Zr–Nb, обусловлен, прежде всего, широким использованием сплавов этой системы в реакторостроении [1–3]. В то же время сплавы системы Zr–Nb являются интересным объектом и для фундаментальных исследований, поскольку характеризуются рядом особенностей при равновесных превращениях: конгруэнтное плавление, полиморфное превращение, монотектоидный распад, концентрационное расслоение [4]. Эволюция структуры этих сплавов при различных видах воздействия на них может по-разному влиять на служебные характеристики готовых изделий [2, 5, 6].

Несмотря на ряд преимуществ, существуют факторы, значительно ограничивающие возможность применения Zr–Nb-сплавов в реакторостроении. Во-первых, эти сплавы имеют высокую коррозионную устойчивость в воде и паре только в определённом интервале температур [7, 8]. Во-вторых, сплавы Zr–Nb характеризуются уменьшением прочностных характеристик и повышением пластических свойств при температурах, превышающих 623 К. Поскольку сплавы циркония в атомной технике используются преимущественно в состояниях, близких к равновесным, то уровень их прочностных характеристик повышают, в основном, с помощью твёрдорастворного упрочнения или путём введения другой фазы [9]. Однако существуют работы, связанные с другими видами воздействия на сплавы циркония с целью повышения их служебных характеристик: электронным пучком [10], ионно-плазменное упрочнение [11], лазерное оплавление поверхностей [12, 13], и др. Влияние этих воздействий на структуру и свойства циркониевых сплавов изучены далеко не достаточно. Поэтому целью настоящей работы является

ся исследование структурных изменений в поверхностных слоях Zr–Nb-сплава после импульсного лазерного оплавления в различных газовых средах.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования были выбраны образцы циркониевого сплава Э125, содержащего 2,5% масс. ниобия (табл. 1), вырезанные из листа толщиной 3 мм.

Лазерное оплавление (ЛО) осуществлялось в атмосферах аргона, азота и воздуха с помощью импульсного YAG-лазера ($\lambda = 1,06$ мкм) с плотностью мощности 1 ГВт/м² и длительностью импульса 3,5 мс. Глубина зоны лазерного оплавления (ЗЛО) составляла около 200 мкм. Фазовый состав поверхностных слоёв образцов после ЛО контролировался рентгенографически. Внешний вид поверхности после ЛО исследовался металлографически. Микротвёрдость измерялась с помощью микротвердомера ПМТ-3.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгеновского фазового анализа исследованные образцы сплава Э125 в исходном состоянии были однофазными — на дифрактограммах фиксировались отражения только от ГПУ-решётки α -фазы (рис. 1, а). Вследствие незначительного содержания ниобия в исходной эвтектике, отражения от решётки ниобия рентгенографически не фиксировались. Необходимо отметить сильную текстурированность образцов в состоянии поставки, проявляющуюся в существенном несоответствии интенсивностей дифракционных максимумов табличным значениям, что связано, очевидно, с изготовлением листа методом холодной прокатки.

Рентгенографические исследования образцов, обработанных в атмосфере аргона, показали наличие в сплаве также только одной α -фазы (рис. 1, б), параметры решётки которой оказались несколь-

ТАБЛИЦА 1. Химический состав сплава Э125.

TABLE 1. Chemical composition of Zr–2.5Nb alloy.

Химический элемент, % масс.											
Nb	O	N	C	Si	Ti	Ni	Hf	Cr, Mo, Cu, Mg, Co, W	B	Fe	Zr
2,5	0,06	0,006	0,03	0,005	0,005	0,008	0,035	0,001	10 ⁻⁵	0,04	Осн.

ко ниже по сравнению с параметрами решётки этой фазы в исходном состоянии. При этом структура ЗЛО, по-видимому, уже не представляла собой смесь α -Zr и эвтектики (α -Zr + β -Nb). Высокие ($\sim 10^4$ K/c) скорости охлаждения расплава должны были привести к образованию пересыщенного твёрдого раствора ниобия в цирконии. Так как атомный радиус ниобия меньше, чем атомный радиус циркония, то параметры решётки α -Zr должны уменьшиться, что и отмечалось при их прецизионном измерении (табл. 2).

После лазерной обработки поверхности в атмосфере воздуха в структуре поверхностных слоёв сплава было зафиксировано четыре фазы: α -фаза на основе циркония, нитрид ZrN и два оксида типа ZrO₂ с разными типами решёток — высокотемпературной кубической и низкотемпературной моноклинной (рис. 1, в). Наличие такого количества фаз в образце, может быть объяснено тем, что при кристаллизации расплав обогащался атомами кислорода и азота.

Параметры решётки α -Zr оказались выше, чем в исходном состоянии (табл. 2), что связано с образованием сложного твёрдого рас-

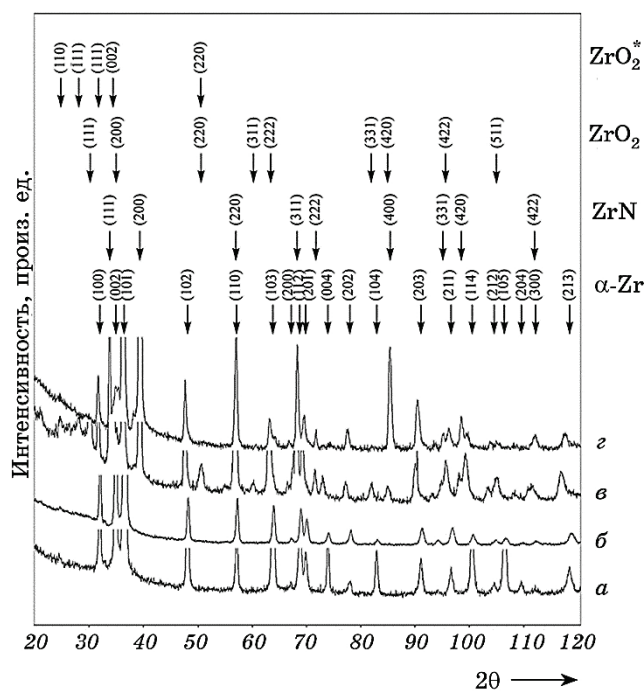


Рис. 1. Дифрактограммы от поверхности лазерно-обработанных образцов сплава Э125: исходный (*a*); ЛО в аргоне (*б*), на воздухе (*в*), в азоте (*г*).

Fig. 1. XRD patterns of Zr–2.5Nb alloy in initial state (*a*) and after laser treatment in gaseous argon (*b*), air (*e*), nitrogen (*z*).

твора: замещения атомов циркония атомами ниобия и внедрения атомов кислорода и азота. Поскольку, согласно [15, 16], растворимость кислорода и азота в решётке α -Zr может достигать 35 ат.% и 24,7 ат.% соответственно, то влияние внедрённых атомов оказалось выше, чем замещённых, что в конечном итоге привело к возрастанию параметров решётки.

Особенностью фазового состава ЗЛО на воздухе явилось наличие двух оксидов. Поскольку концентрационно-временные условия формирования структуры в разных точках ЗЛО были неодинаковыми, то в местах, где скорость охлаждения была наибольшей, мог зафиксироваться высокотемпературный оксид.

Согласно диаграмме состояния Zr-O [15] при снижении температуры кубический оксид по эвтектоидной реакции распадается на две фазы: тетрагональный оксид ZrO₂ и α -Zr. Однако рентгенографически тетрагональный оксид не фиксировался. Это может быть связано с тем, что, согласно [16], наличие растягивающих напряжений, возникающих при ЛО, способствует превращению тетрагонального оксида в моноклинный, поскольку оно происходит по мартенситному механизму. Вследствие этого происходит частичная релаксация закалочных напряжений.

Необходимо отметить, что в работе [12] исследовалась структура йодидного циркония после ЛО в похожих условиях. При этом рент-

ТАБЛИЦА 2. Параметры решёток фаз, присутствующих в поверхностных слоях образцов после ЛО в разных атмосферах.

TABLE 2. The lattice parameters of the phases present in the surface layers of samples after laser treatment in different gas atmospheres.

Тип ЛО	Фаза	Параметр решётки, нм
Исходное состояние	α -Zr	$a = 0,32338 \pm 0,00008$
		$c = 0,51459 \pm 0,00010$
ЛО в атмосфере аргона	α -Zr	$a = 0,32236 \pm 0,00008$
	α -Zr	$c = 0,51357 \pm 0,00010$
ЛО в атмосфере воздуха	α -Zr	$a = 0,32464 \pm 0,00008$
	α -Zr	$c = 0,51909 \pm 0,00010$
	ZrO ₂	$a = 0,51082 \pm 0,00011$
	ZrO ₂ *	Кубическая <i>Fm3m</i>
ЛО в атмосфере азота	ZrN	Моноклинная решётка
	α -Zr	$a = 0,45844 \pm 0,00009$
	α -Zr	$a = 0,32543 \pm 0,00008$
	ZrN	$c = 0,51951 \pm 0,00010$
	ZrN	$a = 0,45839 \pm 0,00009$

генографически не было обнаружено низкотемпературного оксида с моноклинной решёткой. Отсутствие низкотемпературного оксида можно объяснить высокими скоростями закалки из жидкого состояния вследствие ЛО с более низкой длительностью импульса — кубический оксид не успевал распадаться.

Лазерная обработка в атмосфере азота дала возможность зафиксировать на дифрактограммах отражения от решёток α -Zr, кубического нитрида ZrN и следов β -Zr (рис. 1, *з*). При этом параметры решётки α -фазы оказались несколько выше, чем после ЛО в атмосфере воздуха, что может быть обусловлено большими размерами атомов азота, внедрёнными в ГПУ-решётку, по сравнению с размерами атомов кислорода.

Практическое отсутствие β -фазы во всех образцах после ЛО может быть связано с несколькими факторами. Во-первых, высокие скорости охлаждения расплава оказались недостаточными для фиксации β -фазы при комнатной температуре и способствовали мартенситному характеру $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения. Во-вторых, хотя ниобий, содержащийся в исследуемом сплаве, и относится к β -стабилизаторам, его незначительное содержание в α -твёрдом растворе не оказало существенного влияния на температуру перехода. С другой стороны, внедрение атомов азота (кислорода) в α -твёрдый раствор согласно [17] повышает температуру полиморфного $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения. То есть внедрённые атомы азота и кислорода выступают стабилизаторами α -фазы.

Морфология поверхности образцов после ЛО существенно зависит от атмосферы, в которой выполнялся процесс обработки (см.

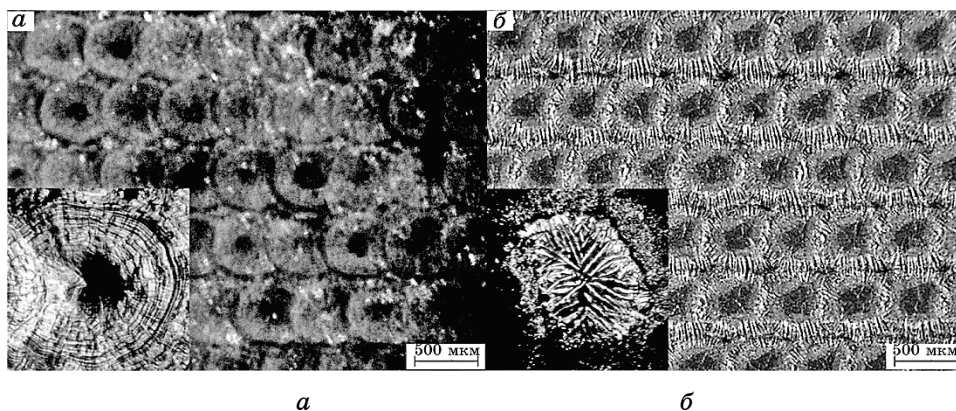


Рис. 2. Морфология поверхности сплава после обработки в аргоне (*а*) и на воздухе (*б*).

Fig. 2. Morphologies of surface of Zr-2.5Nb alloy after laser treatment in argon (*a*) and air (*b*).

рис. 2). Лазерная обработка в инертной среде аргона приводила к формированию поверхности в виде концентрических окружностей. После обработки в атмосфере, как азота, так и на воздухе, на поверхности наблюдались радиальные возвышения. Выяснение механизма формирования такой морфологии требует дополнительных исследований.

Измерение микротвёрдости по поверхности образцов после ЛО показало, что максимальная микротвёрдость (4,7 ГПа) достигалась после ЛО в атмосфере азота. Значения микротвёрдости поверхностей после обработки в среде аргона и в воздушной среде отличались незначительно и составляли 3,6 ГПа и 3,7 ГПа соответственно. Исходная микротвёрдость не превышала 2,4 ГПа.

При ЛО в атмосфере аргона в ЗЛО новые фазы не формировались. Тогда причинами повышения микротвёрдости могут быть следующие факторы: диспергация структуры и образование пересыщенного твёрдого раствора циркония в ниобии. Неожиданное низкое значение микротвёрдости после ЛО на воздухе может быть связано с релаксацией напряжений вследствие возможности мартенситного превращения промежуточного тетрагонального оксида в моноклинный. Упрочнение поверхности после ЛО в среде азота определялось как увеличением степени дисперсности ЗЛО, так и образованием нитридов, причём отсутствие фазовых переходов в оксидах (как в предыдущем случае) обеспечивало максимальные значения микротвёрдости.

Лазерная обработка образцов в различных атмосферах привела к повышению микротвёрдости сплава в 1,5–2 раза.

4. ВЫВОДЫ

1. Импульсное лазерное оплавление образцов сплава Э125 в различных атмосферах приводит к повышению микротвёрдости на его поверхности в 1,5–2 раза.
2. Наиболее эффективной является обработка в среде азота вследствие образования дисперсного нитрида и отсутствия механизма релаксации напряжений при фазовых превращениях характерных для оксидов циркония.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, С. Д. Лавриненко, К. А. Линдт, А. П. Мухачёв, Н. Н. Пилипенко, *Цирконий и его сплавы: технологии производства, области применения. Обзор* (Харьков: ННЦ ХФТИ: 1998).
2. И. А. Петельгузов, А. Г. Родак, Ф. А. Пасенов, Н. И. Ищенко, Н. М. Роечко, Р. Л. Василенко, *Вопросы атомной науки и техники*, 15, № 1: 97 (2006).
3. В. А. Маркелов, *Совершенствование состава и структуры сплавов*

циркония в обеспечении работоспособности ТВЭЛОВ, ТВС и труб давления активных зон водоохлаждаемых реакторов с увеличенным ресурсом и выгоранием топлива (Дис. ... доктора техн. наук) (Москва:

- Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А. А. Бочвара РАН: 2010).
4. Д. Дуглас, *Металловедение циркония* (Москва: Атомиздат: 1975).
 5. А. И. Стукалов, *Вопросы атомной науки и техники*, **45**, № 4: 105 (2000).
 6. А. И. Стукалов, *Вопросы атомной науки и техники*, **45**, № 4: 118 (2000).
 7. В. Ф. Зеленский, А. И. Стукалов, И. М. Неклюдов, В. М. Грицина, Л. С. Ожигов, В. Н. Воеводин, В. И. Савченко, Н. М. Роенко, В. К. Шамардин, Г. П. Кобылянский, *Вопросы атомной науки и техники*, **64**, № 1: 39 (1996).
 8. А. И. Стукалов, *Вопросы атомной науки и техники*, **72**, № 6: 68 (1998).
 9. Н. П. Бродниковский, Н. А. Крапивка, Ю. Е. Зубец, Г. Ф. Саржан, Д. Н. Бродниковский, А. В. Самелюк, *Електронна мікроскопія і міцність матеріалів*, **18**: 120 (2012).
 10. А. Н. Довбня, С. Д. Лавриненко, В. В. Закутин, А. Н. Аксёнова, Н. Г. Решетняк, Н. Н. Пилипенко, В. Н. Пельх, Г. Н. Толмачева, *Вопросы атомной науки и техники*, **97**, № 2: 39 (2011).
 11. В. А. Белоус, П. Н. Вьюгов, А. С. Куприн, С. А. Леонов, Г. И. Носов, В. Д. Овчаренко, Л. С. Ожигов, А. Г. Руденко, В. И. Савченко, Г. Н. Толмачева, В. М. Хороших, *Фізична інженерія поверхні*, **11**, № 1: 97 (2013).
 12. И. В. Гайворонский, В. В. Гиржон, *МиТОМ*, **5**: 59 (2015).
 13. К. Ф. Amouzouvi, L. J. Clegg, and R. C. Styles, *Scr. Metall. Mater.*, **32**, No. 2: 289 (1995).
 14. J. P. Abriata, J. Garcés, and R. Versaci, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **7**, No. 2: 116 (1986).
 15. L. Gribaudo, D. Arias, and J. Abriata, *J. Phase Equilib.*, **15**, No. 4: 441 (1994).
 16. А. Г. Григорьянц, А. Н. Сафонов, *Основы лазерного термоупрочнения сплавов* (Москва: Высшая школа: 1988).
 17. Т. П. Черняева, А. И. Стукалов, В. М. Грицина, *Вопросы атомной науки и техники*, **77**, № 2: 71 (2000).

REFERENCES

1. V. M. Azhazha, P. N. V'yugov, S. D. Lavrinenko, K. A. Lindt, A. P. Mukhachev, and N. N. Pilipenko, *Tsirkoniy i Ego Splyvy: Tekhnologii Proizvodstva, Oblasti Primeneniya. Obzor* [Zirconium and Its Alloys: Production Technologies, Applications. Review] (Kharkiv, Ukraine: NSC KhIPT: 1998) (in Russian).
2. I. A. Petel'guzov, A. G. Rodak, F. A. Pasenov, N. I. Ishchenko, N. M. Roenko, and R. L. Vasilenko, *Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki*, **15**, No. 1: 97 (2006) (in Russian).
3. V. A. Markelov, *Sovershenstvovanie Sostava i Struktury Splyvov Tsirkoniya v Obespechenii Rabotosposobnosti TVELOV, TVS i Trub Davleniya Aktivnykh Zon Vodookhlazhdayemykh Reaktorov s Uvelichennym Resursom i Vygoraniem Topliva* (Thesis of Dissert. for Dr. Tech. Sci.) (Moscow: A. A. Bochvar All-Russian Scientific Research Institute for Inorganic Materials, R.A.S.: 2010) (in Russian).

4. D. Duglas, *Metallovedenie Tsirkoniya* [Physical Metallurgy of Zirconium] (Moscow: Atomizdat: 1975) (Russian translation).
5. A. I. Stukalov, *Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki*, **45**, No. 4: 105 (2000) (in Russian).
6. A. I. Stukalov, *Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki*, **45**, No. 4: 118 (2000) (in Russian).
7. V. F. Zelenskiy, A. I. Stukalov, I. M. Neklyudov, V. M. Gritsina, L. S. Ozhigov, V. N. Voevodin, V. I. Savchenko, N. M. Roenko, V. K. Shamardin, and G. P. Kobylanskiy, *Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki*, **64**, No. 1: 39 (1996) (in Russian).
8. A. I. Stukalov, *Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki*, **72**, No. 6: 68 (1998) (in Russian).
9. N. P. Brodnikovskiy, N. A. Krapivka, Yu. E. Zubets, G. F. Sarzhan, D. N. Brodnikovskiy, and A. V. Samelyuk, *Elektronna Mikroskopiya i Mitsnist' Materialiv*, **18**: 120 (2012) (in Russian).
10. A. N. Dovbnya, S. D. Lavrinenko, V. V. Zakutin, A. N. Aksenova, N. G. Reshetnyak, N. N. Pilipenko, V. N. Pelykh, and G. N. Tolmacheva, *Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki*, **97**, No. 2: 39 (2011) (in Russian).
11. V. A. Belous, P. N. V'yugov, A. S. Kuprin, S. A. Leonov, G. I. Nosov, V. D. Ovcharenko, L. S. Ozhigov, A. G. Rudenko, V. I. Savchenko, G. N. Tolmacheva, and V. M. Khoroshikh, *Fizichna Inzheneriya Poverkhni*, **11**, No. 1: 97 (2013) (in Russian).
12. I. V. Gayvoronskiy and V. V. Girzhon, *Metal Sci. Heat Treatment*, **57**, Nos. 5–6: 304 (2015).
13. K. F. Amouzouvi, L. J. Clegg, and R. C. Styles, *Scr. Metall. Mater.*, **32**, No. 2: 289 (1995).
14. J. P. Abriata, J. Garcés, and R. Versaci, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **7**, No. 2: 116 (1986).
15. L. Gribaudo, D. Arias, and J. Abriata, *J. Phase Equilib.*, **15**, No. 4: 441 (1994).
16. A. G. Grigor'yants and A. N. Safonov, *Osnovy Lazernogo Termouprochneniya Splavov* [Fundamentals of Laser Thermal Hardening of Alloys] (Moscow: Vysshaya Shkola: 1988) (in Russian).
17. T. P. Chernyaeva, A. I. Stukalov, and V. M. Gritsina, *Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki*, **77**, No. 2: 71 (2000) (in Russian).