

На правах рукописи



Пушилина Наталья Сергеевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ
ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ
ПУЧКОМ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск – 2011

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: доктор физико– математических наук,
профессор, заслуженный деятель науки РФ
Чернов Иван Петрович

Официальные оппоненты: доктор физико– математических наук,
профессор
Арефьев Константин Петрович

доктор физико– математических наук
Мартыненко Юрий Владимирович

Ведущая организация: Институт физики прочности и
материаловедения Сибирского отделения РАН

Защита диссертации состоится « 7 » декабря 2011 г. в 16:00 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.02 при ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: ул. Белинского, 55.

Автореферат разослан «3»ноября 2011 г.

Ученый секретарь совета по
защите докторских и кандидатских
диссертаций Д.212.269.02, доктор
физико-математических наук



Коровкин М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Циркониевые сплавы являются конструкционным материалом для важнейших элементов активных зон атомных энергетических реакторов. Это объясняется низким сечением захвата тепловых нейтронов, хорошей коррозионной стойкостью и прочностными характеристиками. В отечественном реакторостроении широкое применение нашли сплавы Zr1%Nb (Э110), Zr2,5%Nb (Э125) и Zr1%Nb(1,1 – 1,3)%Sn-(0,3 – 0,4)%Fe(Э635). К примеру, на основе сплава Zr1%Nb изготавливают оболочечные трубы и дистанционирующие решетки для реакторов ВВЭР и РБМК. В процессе эксплуатации такие изделия подвержены наводороживанию. Поглощенный циркониевыми сплавами водород, при определенных концентрациях, является причиной их охрупчивания и последующего разрушения. На процессы поглощения водорода изделиями существенное влияние оказывает структурно-фазовое состояние циркониевых сплавов, условия эксплуатации (температура, действующие напряжения). По техническим условиям не удастся исключить проникновение водорода в изделия из циркониевых сплавов. Таким образом, проблема воздействия водорода на физико-механические свойства циркониевых сплавов является актуальной и представляет не только практический, но и самостоятельный фундаментальный интерес.

В настоящее время решение рассматриваемой проблемы ведется по нескольким направлениям: усовершенствование композиционного состава; разработка и создание новых сплавов; нанесение различных защитных покрытий и разработка методов модификации поверхности изделий.

Для улучшения эксплуатационных характеристик металлов и сплавов перспективными являются методы модифицирования концентрированными потоками энергии (электронными пучками, лазерным облучением, ионной имплантацией) структурно-фазового состояния в приповерхностных слоях тонкостенных изделий. Применение импульсных электронных пучков (ИЭП) является более перспективным для поверхностной обработки материалов, так как они имеют высокий КПД преобразования запасенной электрической энергии в энергию пучка, большую надежность, высокую степень регулирования параметров пучка, меньшую стоимость оборудования. Как ранее было показано, при модификации поверхности материалов импульсным электронным пучком создаются условия для образования в поверхностном слое аморфной, нано- и субмикроструктурных структур, что, в свою очередь, приводит к улучшению физико-механических свойств материала. Эффективность использования ИЭП для улучшения механических свойств (увеличение твердости, повышение коррозионной стойкости и износостойкости, уменьшение коэффициента трения) конструкционных материалов была продемонстрирована в работах авторов:

Н.Н. Коваль, Ю.Ф. Иванов, Г.Е. Ремнев, В.П. Кривобоков, Д.И. Проскуровский, В.П. Ротштейн, J.X. Zou, C. Dong.

Однако в литературе практически отсутствуют данные по влиянию сильнооточного импульсного электронного пучка на структуру и физико-механические свойства циркониевых сплавов. В то же время такие исследования имеют важное практическое значение для разработки технологии модификации поверхности изделий, способных работать в жестких условиях ядерных реакторов. Самостоятельный интерес представляет изучение закономерностей взаимодействия водорода с модифицированной поверхностью циркониевого сплава.

В этой связи, **целью настоящей работы** являлось исследование модификации поверхности циркониевых сплавов, на примере сплава Zr1%Nb, при ее облучении ИЭП.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Анализ распределения температуры и скорости охлаждения при облучении ИЭП циркониевого сплава.
2. Экспериментальное исследование изменения структурно-фазового состояния циркониевого сплава Zr1%Nb после воздействия ИЭП.
3. Установление закономерностей взаимодействия водорода с модифицированным сплавом Zr1%Nb.

Положения, выносимые на защиту

1. Моделирование воздействия ИЭП с энергией электронов $E = 15$ кэВ, длительностью импульса $\tau = 50$ мкс, плотностью энергии $15 - 20$ Дж/см² на цирконий, свидетельствует, что высокоскоростной нагрев $\sim 10^9$ К/с и последующее охлаждение приповерхностного слоя, создают условия для фазовых и структурных превращений.

2. Воздействие ИЭП на циркониевый сплав при плотности энергии пучка $18 - 20$ Дж/см², длительностью $\tau = 50$ мкс модифицирует поверхностный слой на глубину ~ 8 мкм, трансформируя его в мартенсит, состоящий из пластин размерами от 0,1 до 0,3 мкм и двойников, обладающий высокой твердостью.

3. Закономерности взаимодействия водорода с модифицированным циркониевым сплавом Zr1%Nb импульсным электронным пучком длительностью импульса $\tau = 50$ мкс, плотностью энергии $E_s = 18 - 20$ Дж/см², энергии $E = 18$ кэВ, заключающиеся в повышении твердости поверхностного слоя, уменьшении скорости сорбции и поглощения водорода в 3 раза, обусловлены образованием мартенситного слоя, служащего барьером для проникновения водорода в объем сплава.

Научная новизна

Достижение сформулированной цели, в соответствии с общим планом исследований, практически полностью отражает научную новизну

полученных в диссертации данных. Впервые получены экспериментальные данные о влиянии облучения импульсным электронным пучком на структурно-фазовые превращения в поверхностном слое циркониевого сплава Zr1%Nb. Впервые выявлены качественные и количественные закономерности кинетики взаимодействия водорода с модифицированной импульсным электронным пучком поверхностью циркониевого сплава Zr1%Nb.

Практическая ценность

На основе теоретических и экспериментальных исследований обоснованы рекомендации по использованию сильноточных импульсных электронных пучков для модификации поверхности циркониевых сплавов, с целью снижения проницаемости водорода в объем изделий.

Практическая значимость подтверждается выполнением следующих научно-исследовательских работ:

1. ФЦП «Национальная технологическая база на 2007 – 2011 годы» подраздел «Технологии ядерной энергетики нового поколения».

2. Аналитическая ведомственная целевая программа «Развитие научного потенциала высшей школы». Мероприятие Программы № 2 «Проведение фундаментальных исследований в области естественных, технических и гуманитарных наук. Научно-методическое обеспечение развития инфраструктуры вузовской науки». Раздел № 2.1 «Проведение фундаментальных исследований в области естественных, технических и гуманитарных наук». Подраздел № 2.1.2. «Проведение фундаментальных исследований в области технических наук». Тема: «Физические свойства водородной подсистемы при воздействии ионизирующего излучения» 2009 – 2011 гг.

3. Тема «Неразрушающий контроль и диагностика в производственной сфере». По постановлению Правительства России № 220 «О мерах по привлечению ведущих учёных в российские образовательные учреждения высшего профессионального образования».

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается корректностью постановки решаемых задач и их физической обоснованностью, использованием современных методов и методик исследования, большим объемом экспериментальных данных и их статистической обработкой, сопоставлением установленных в работе закономерностей с фактами, полученными другими исследователями.

Личный вклад автора заключается в проведении большинства экспериментальных и теоретических исследований, обработке результатов измерений, их анализе на основе существующих представлений физики конденсированного состояния.

Апробация работы и публикации: материалы диссертации были представлены на международных и всероссийских конференциях и

симпозиумах: 4-я международная конференция «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами», Воронеж, 2010 г.; 12-st International Congress on Radiation Physics, High Current Electronics, and modification of Materials. V. 2, 16-th Symposium on High Current Electronics: Proceedings, Томск, 2010 г.; II Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Ресурсоэффективные технологии для будущих поколений», Томск, 2010 г.; XXXIX международная конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Москва, 2009; 2011; Международная конференция по физической мезомеханике, компьютерному конструированию и разработке новых материалов, Томск, 2009; XV Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Современные техника и технологии», Томск, 2011, 2010, 2009; Научно-практическая конференция материаловедческих обществ России «Цирконий: металлургия, свойства, применение», 2008 г.

Результаты диссертационной работы опубликованы в 3 статьях в рецензируемых журналах и 9 сборниках трудов и материалов российских и международных конференций. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Объем и структура работы: диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации 107 страниц, включая 42 рисунка, 8 таблиц и список литературы из 117 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулирована цель и задачи исследования, представлены основные положения, выносимые на защиту, обоснованы научная новизна и практическая ценность работы.

В **первой главе** проанализированы результаты работ по взаимодействию водорода с металлами, при этом особое внимание уделено циркониевым сплавам. Описаны факторы, оказывающие влияние водорода на процесс наводороживания металлов (качество поверхности, легирующие элементы и т.д.) и на физические и механические свойства циркониевых сплавов.

Рассмотрены методы модификации материалов с целью снижения (предотвращения) проникновения водорода в объём. Проведенный анализ литературных данных дает основание утверждать, что обработка поверхности импульсным электронным пучком, при определенных условиях, повышает эксплуатационные характеристики материалов (повышение коррозионной стойкости и износостойкости, уменьшение коэффициента трения). Что в свою очередь может оказать влияние на процессы взаимодействия водорода с циркониевыми сплавами.

Вторая глава посвящена методикам насыщения водородом и облучения образцов, приводится описание методов исследования.

Материалом для исследования служил циркониевый сплав Zr1%Nb марки Э110 в состоянии поставки.

Облучение образцов осуществлялось на установке ИСЭ СО РАН, при плотности энергии от 15 до 20 Дж/см². Плотность тока составляла от 10 до 50 А/см², энергия электронов – 18кэВ, каждый образец облучали тремя импульсами длительностью 50 мкс.

Насыщение образцов водородом проводилось электролитическим методом и из газовой фазы. Электролитическое наводороживание осуществлялось в 1М водном растворе серной кислоты в течение 24 часов при плотности тока 0,5 А/см² и при комнатной температуре. В зависимости от задач исследования, насыщение образцов водородом из газовой фазы проводилось при непрерывном нагреве (диапазон температур от 673 до 873 К) или при изотермическом нагреве (температура наводороживания 773 К).

Абсолютная концентрация водорода в исследуемом сплаве определялась путём плавления образца в атмосфере аргона на анализаторе RHEN 602 фирмы Leco.

Структурно-фазовое состояние исследовалось методами рентгеноструктурного анализа, оптической металлографии, просвечивающей и растровой электронной микроскопии.

Микротвердость модифицированной ИЭП поверхности сплава изучалась с помощью микротвердомера ПМТ-3М при нагрузке 0,3 Н, нанотвердость - на приборе "NanoHardnessTester" фирмы CSEM, величина нагрузки составляла от 5 до 300 мН.

Механические свойства (прочность и пластичность) циркониевого сплава определялись при испытаниях на одноосное растяжение на машине DFM-5000 с постоянной скоростью 2×10^{-7} м/с до разрушения при комнатной температуре. Оценку коэффициента трения и износостойкости проводили на приборе Tribometr, Нагрузка составляла 5 Н, конечное число оборотов образца – 2500.

В третьей главе на основе моделирования наведённых тепловых полей в цирконии ИЭП и исследований микроструктуры рассмотрены особенности структурно-фазовых превращений и изменений физико-механических свойств циркониевого сплава Zr1%Nb под действием электронного пучка.

Так как размеры поперечного сечения пучка (~15 мм), намного больше толщины поверхностного слоя, на которое распространяется тепловая волна за время действия пучка, достаточно корректно для определения основных закономерностей тепловых процессов использовать одномерное приближение [1]:

$$C_p(x)\rho(x)\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\lambda(x)\frac{\partial T(x,t)}{\partial x} + W(x,t), \quad (1)$$

Поле энерговыведения в образце описывается функцией источника $W(x, t)$, входящей в уравнение теплопроводности. Функция определяется кинетикой изменения плотности тока в импульсе $j(t)$ и распределением линейных потерь энергии электронов по глубине мишени $Q(x)$:

$$W(x, t) = \frac{1}{e} j(t) \cdot Q(x), \quad (2)$$

где e – элементарный заряд электрона. Временная развертка импульса тока $j(t)$ в общем случае зависит от вида ускорителя, режима его работы и параметров пучка. Для ускорителя типа «Solo», используемого в настоящей работе, для исследуемых режимов воздействия форма импульса тока аппроксимировалась трапецией вида:

$$j(t) = \begin{cases} J \frac{5t}{\tau}, & t < \frac{1}{5} \tau \\ J \frac{(t-\tau)}{(\frac{4}{5}t-\tau)}, & \frac{1}{5} \tau < t < \frac{4}{5} \tau \\ J, & \frac{1}{5} \tau > t > \frac{4}{5} \tau \\ 0, & t > \tau \end{cases}, \quad (3)$$

Для расчёта $Q(x)$ использовался метод аналитической аппроксимации А.В. Макарова [2]. Расчёты температурных полей выполнялись в приближении монохроматического электронного пучка с начальной энергией частиц $E = 18$ кэВ. Для решения уравнения теплопроводности (1) использовался конечно-разностный метод с использованием программного пакета Matcad.

Согласно результатам моделирования, температура на поверхности циркониевого сплава $Zr1\%Nb$ в процессе облучения ИЭП достигает значения 3250 К, что превышает температуру его плавления (рис.1).

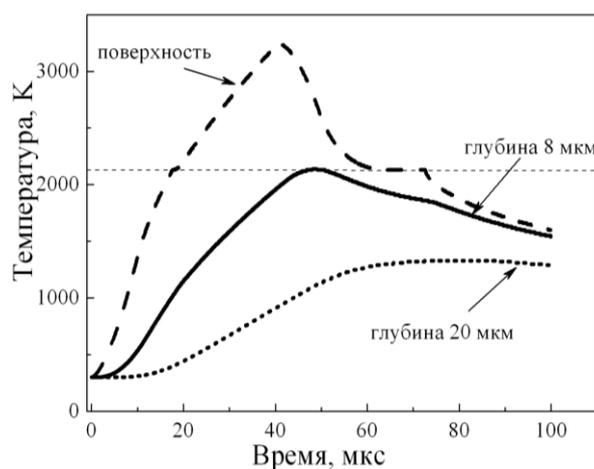


Рис. 1. Распределение температуры в процессе облучения импульсным электронным пучком циркониевого сплава $Zr1\%Nb$. Пунктиром отмечена температура плавления $T_{пл} = 2133$ К

При этом, глубина расплавленного слоя составляет порядка 8 мкм. Структурные изменения могут наблюдаться на глубине до 40 мкм, поскольку

температура рекристаллизации циркониевого сплава $Zr1\%Nb$ составляет 863К. Вне зоны поглощения из-за конечной скорости распространения тепла максимальная температура устанавливается после окончания импульса. Если к концу импульса толщина разогретого слоя составляла ~ 8 мкм (рис. 1), то после окончания облучения в результате перераспределения тепла она увеличивалась до 20 мкм.

Модифицирование поверхностного слоя (изменение его физических свойств, а также рельефа) под действием импульсного электронного пучка с указанными выше параметрами обусловлен образованием жидкой фазы и её последующим, по окончании действия импульса, затвердеванием.

Охлаждение расплава начинается к концу действия импульса, с началом уменьшения плотности тока в пучке. Наибольшие значения скорости охлаждения ($\sim 10^8$ К/с) достигаются в тонком поверхностном слое мишени толщиной до 1 мкм (рис. 2). С увеличением глубины скорость затвердевания падает до $1,3 \times 10^7$ К/с.

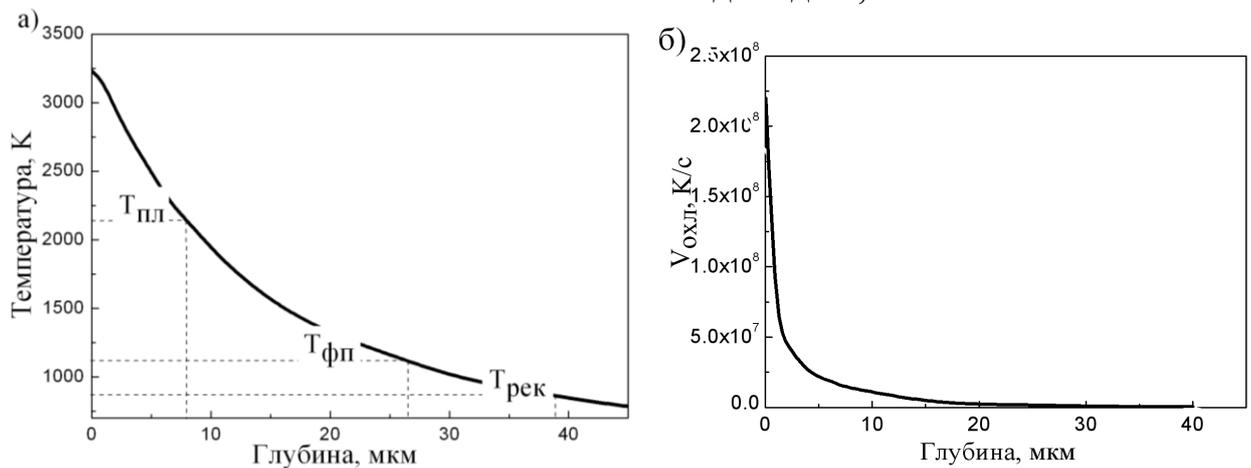


Рис. 2. Распределение температуры (а) и скорости охлаждения (б) по глубине циркониевого сплава $Zr1\%Nb$ в процессе воздействия ИЭП при $E_s = 18$ Дж/см²

Таким образом, высокоскоростной нагрев (до 10^9 К/с) до температур плавления и последующее охлаждение тонкого приповерхностного слоя циркониевого сплава $Zr1\%Nb$ ($10^{-7} - 10^{-6}$ м), за счет отвода тепла в объем материала со скоростью $\sim 10^8$ К/с, создают условия для фазовых и структурных превращений.

Металлографические исследования структуры циркониевого сплава в исходном состоянии показали, что в поперечном сечении сформирована равноосная зёрненная структура с размером зерен 4 – 6 мкм. Зерна вытянуты вдоль направления прокатки, их размер в продольном направлении ~ 7 мкм, коэффициент неравноосности ~ 2 .

После облучения ИЭП в диапазоне плотности энергии в пучке $E_s = (15 - 25)$ Дж/см² на поверхности образцов чётко выделяются центральная и периферийная область воздействия пучка. Как показали исследования, облучение ИЭП вызывает существенное изменение в

микроструктуре сплава Zr1%Nb. В центральной области воздействия поверхность приобретает зеркальный блеск со следами плавления, выявляются границы зерен (рис. 3). Облучение импульсным электронным пучком и последующая рекристаллизация циркониевого сплава приводят к формированию структуры с тонкими (игольчатыми) пластинами, длина которых ограничивается размерами зерен исходной β -фазы.

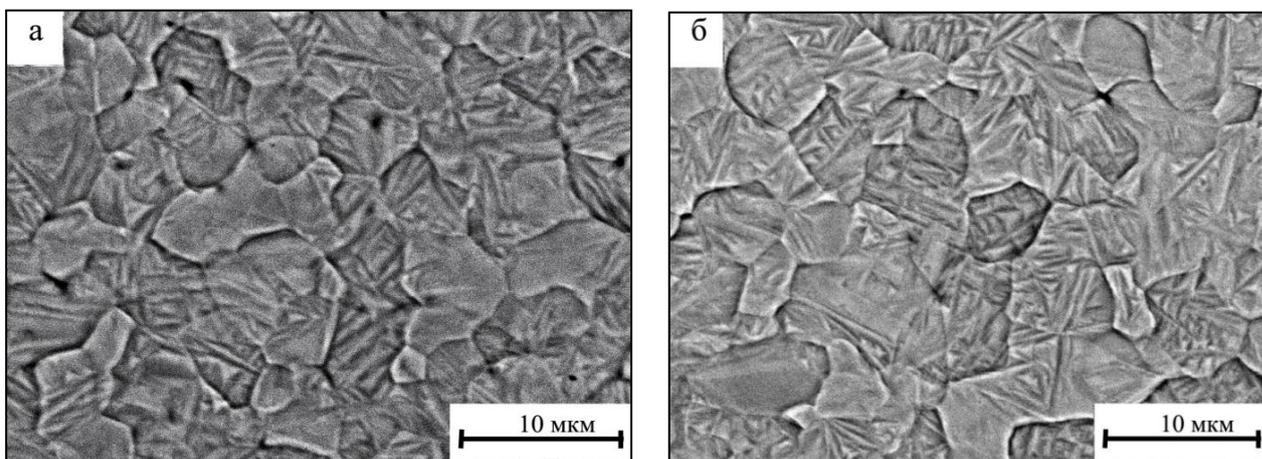


Рис. 3. Растровая микроскопия поверхности сплава Zr1%Nb, облученного при 15 Дж/см² (а) и 18 Дж/см² (б)

Существенные изменения микроструктуры модифицированных образцов обусловлены высокими скоростями нагрева и охлаждения материала при воздействии ИЭП. В результате высокоскоростного охлаждения ($10^7 - 10^8$ К/с) в поверхностном слое сплава происходит образование мартенсита сложной морфологии. Детальное исследование тонкой структуры с помощью ПЭМ показало, что мартенситные пластины целиком заполняют зерно (рис.4). Размеры пластин от 0,1 до 0,3 мкм (преимущественно 0,1 мкм). В свою очередь, мартенситные пластины имеют собственную морфологию. Как видно (рис.4 в) в их структуре наблюдаются скопления наночастиц размером порядка 15 нм. Особенность сформированной структуры является наличие в пластинах двойников (рис. 4г). Ширина двойниковых прослоек составляет от 60 до 170 нм.

Результаты рентгеноструктурного анализа (рис. 5) подтверждают и дополняют электронно-микроскопические исследования. После облучения ИЭП угловое положение линий для Zr α - фазы на дифрактограмме остается неизменным, при этом наблюдается увеличение соотношения интенсивностей рефлексов (100), (101), (102) и (110). Это свидетельствует об изменении кристаллографической текстуры на поверхности образцов.

В исходном состоянии ярко выражена текстура (001) со степенью преимущественной ориентации 32 %, после облучения образцы практически изотропны. Обработка рентгенограмм показала, что в сплаве Zr1%Nb в исходном состоянии во всем интервале углов отражения проявляются линии

Zr α -фазы с гексагональной решеткой. Параметры решетки составили $a = 3,2357 \text{ \AA}$ и $c = 5,1471 \text{ \AA}$.

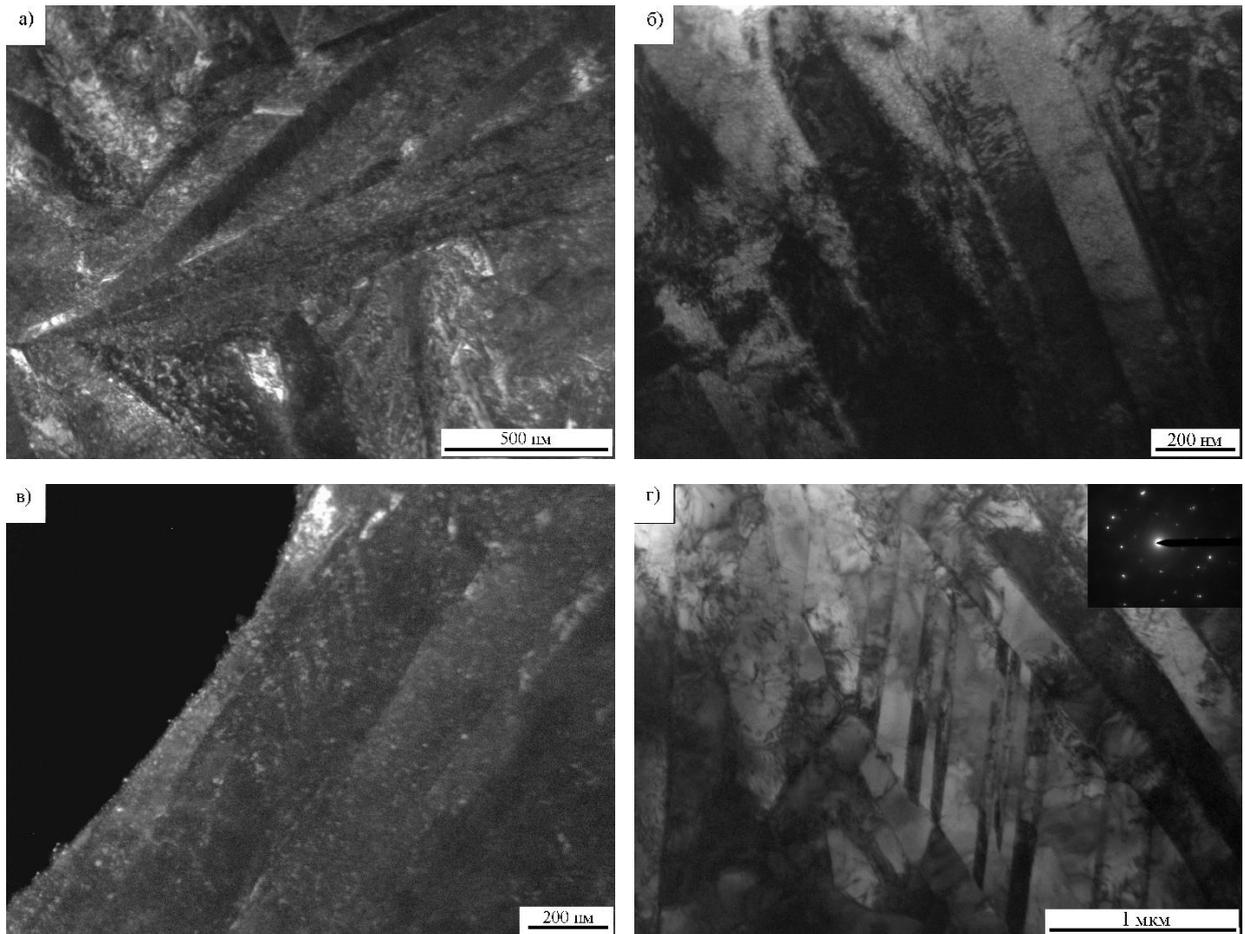


Рис.4. Электронно-микроскопическое изображение структуры приповерхностного слоя сплава Zr1%Nb после облучения $E_s = 18 \text{ Дж/см}^2$

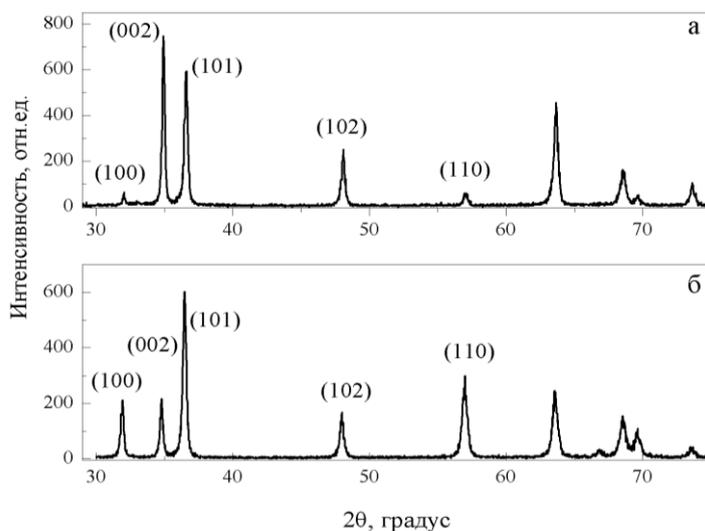


Рис. 5. Дифрактограмма циркониевого сплава Zr1%Nb в исходном состоянии (а), после модификации ИЭП при 18 Дж/см^2 (б)

Воздействие ИЭП при $E_s = 18 \text{ Дж/см}^2$ приводит к заметному изменению структурно-фазового состояния материала. Параметры решетки фазы Zr после облучения составляют $a = 3,2262 \text{ \AA}$ и $c = 5,1376 \text{ \AA}$. Наряду с фазой Zr выявлено наличие фазы Nb с параметром $a = 3,2254 \text{ \AA}$. Уменьшение параметров решетки циркония после облучения связано с образованием Zr α' .

α' -Фаза имеет слегка искаженную гексагональную плотноупакованную решетку. При этом в облученных образцах наблюдается существенное (более чем в 5 раз) уменьшение размеров блоков когерентного рассеяния.

Импульсное электронное воздействие вызывает поверхностное упрочнение циркониевого сплава Zr1%Nb (табл.1). Также как и в случае с микротвердостью, наиболее высокая нанотвердость наблюдается в центральной области воздействия ИЭП, ее величина на облученной поверхности составляет 3,6 ГПа с последующим уменьшением в глубь образца (2,3 ГПа). Увеличение микротвердости обусловлено, в первую очередь, структурно-фазовыми изменениями в поверхностных слоях материала в результате высокоскоростного нагрева до температур плавления и охлаждения в процессе облучения импульсным пучком. Образование мелкодисперсного мартенсита и вызванные им внутренние напряжения в циркониевом сплаве вносят наибольший вклад в упрочнение.

Таблица 1 – Механические свойства циркониевого сплава в исходном состоянии и после воздействия ИЭП

	Микротвердость, МПа			σ , МПа	ε , %	μ
Исходные	1300			430	34	0,47
После облучения ИЭП	15 Дж/см ²	18 Дж/см ²	20 Дж/см ²	460	32	0,41
	1550	1700	1960			

Согласно проведенным измерениям, износостойкость облученных образцов в среднем на 30 % выше исходных, что, по-видимому, обусловлено высокой твердостью облученного сплава Zr1%Nb. Наблюдается незначительное снижение коэффициента трения, для исходного материала его величина составляет 0,47, после воздействия ИЭП – 0,41.

Статическое одноосное растяжение циркониевого сплава в исходном состоянии и после ИЭП показало, что импульсное облучение не приводит к изменению характера разрушения. Как и в случае исходных образцов, поверхность разрушения однородная, с равноосными углублениями.

В четвертой главе приведены результаты исследований влияния модифицирующей обработки на скорость сорбции и количество поглощенного водорода сплавом Zr1%Nb, представлены данные об изменении физико-механических свойства циркониевого сплава после наводороживания.

Исследование поглощения водорода циркониевым сплавом проводилось на установке Gas Reaction Controller. Наводороживания осуществлялось из газовой среды в диапазоне температур от 673 до 823 К и давлении 2 атм. Уменьшение давления в измерительной камере свидетельствует о процессе

поглощения водорода образцами. Наклон кинетических кривых характеризует интенсивность процесса наводороживания (рис. 6).

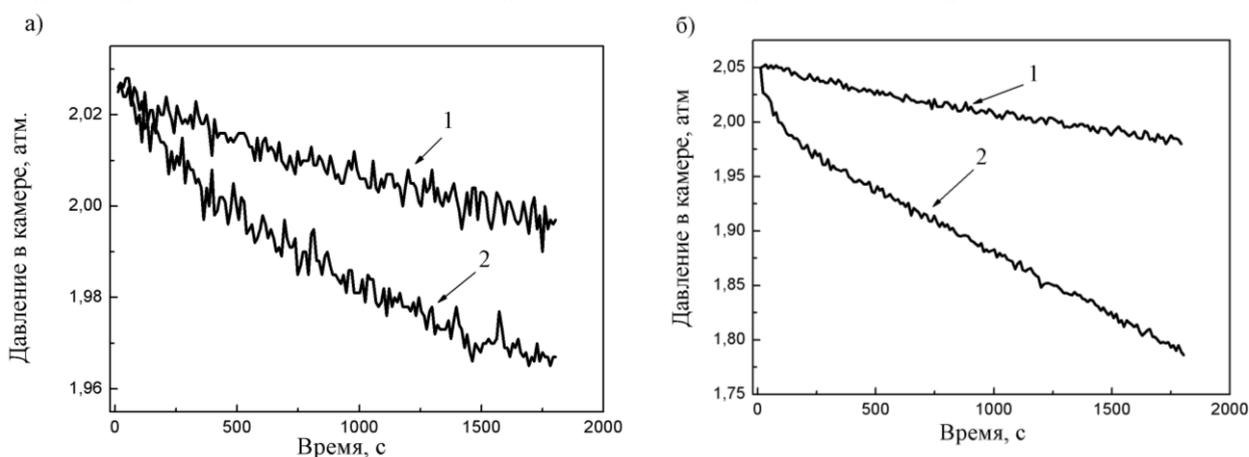


Рис. 6. Кинетические кривые давления в измерительной камере при наводороживании: а) температура 723 К; б) температура 823 К (1 – после модификации ИЭП, 2 – исходный)

Установлено, что модификация импульсным пучком приводит к изменению кинетики сорбции водорода. Поглощение водорода исходными образцами начинается при температуре 673 К, модифицированные образцы, напротив, не поглощают водород при данной температуре. Минимальная температура при которой наблюдается сорбция водорода для сплава в исходном состоянии $T = 673$ К, после облучения – $T = 723$ К. В таблице 2 приведены результаты расчета скорости сорбции водорода сплавом Zr1%Nb.

Таблица 2 – Температурная зависимость скорости сорбции циркониевого сплава в исходном состоянии и после воздействия ИЭП

Температура наводороживания, К	Скорость сорбции водорода $\times 10^{-5}$ см ³ H ₂ /(с·см ²)	
	Исходный	ИЭП
673	2,9	-
723	3,1	1,5
773	3,7	2,5
823	12,1	3,8

Поглощение водорода сплавом в исходном состоянии экспоненциально зависит от температуры, что согласуется с литературными данными. В результате модификации сплава ИЭП происходит снижение скорости поглощения водорода практически в 3 раза. Так минимальная величина сорбции при 723 К составляет $1,5 \cdot 10^{-5}$ см³ H₂/(с·см²), максимальная – $3,8 \cdot 10^{-5}$ см³ H₂/(с·см²) при $T = 823$ К.

Установлено, что модификация сплава Zr1%Nb приводит к существенному снижению количества водорода, проникающего в объём материала, по сравнению с исходным, причем не важно, каким способом происходило наводороживание, электролитически или из газовой фазы. Содержание водорода (Сн) в исходном сплаве – 0,00102 масс %. После

электролитического насыщения исходных образцов содержание водорода составило 0,0128 масс %. Что касается образцов, модифицированных ИЭП при плотностях энергии 15, 18, 20 Дж/см² и наводороженных, то концентрация водорода составила 0,00733 (С_{нисх}/ С_{н мод} = 1,7); 0,00465 (С_{нисх}/ С_{н мод} = 2,8); и 0,00809 (С_{нисх}/ С_{н мод} = 1,6) масс %, соответственно.

Согласно данным вторичной масс-ионной спектроскопии, в исходном сплаве профиль водорода более диффузионный, водород проникает на большую глубину. В образцах, модифицированных импульсным пучком, водород концентрируется в более тонком поверхностном слое.

После наводороживания из газовой фазы поверхностное упрочнение наблюдается как для исходных образцов, так и для образцов, облученных импульсным электронным пучком (рис. 7). Отличительной чертой модифицированных образцов является то, что увеличение твердость наблюдается для глубин порядка 1,5 мкм, в то же время циркониевый сплав в исходном состоянии после насыщения водородом характеризуется высокой твердостью и на глубинах свыше 2,5 мкм.

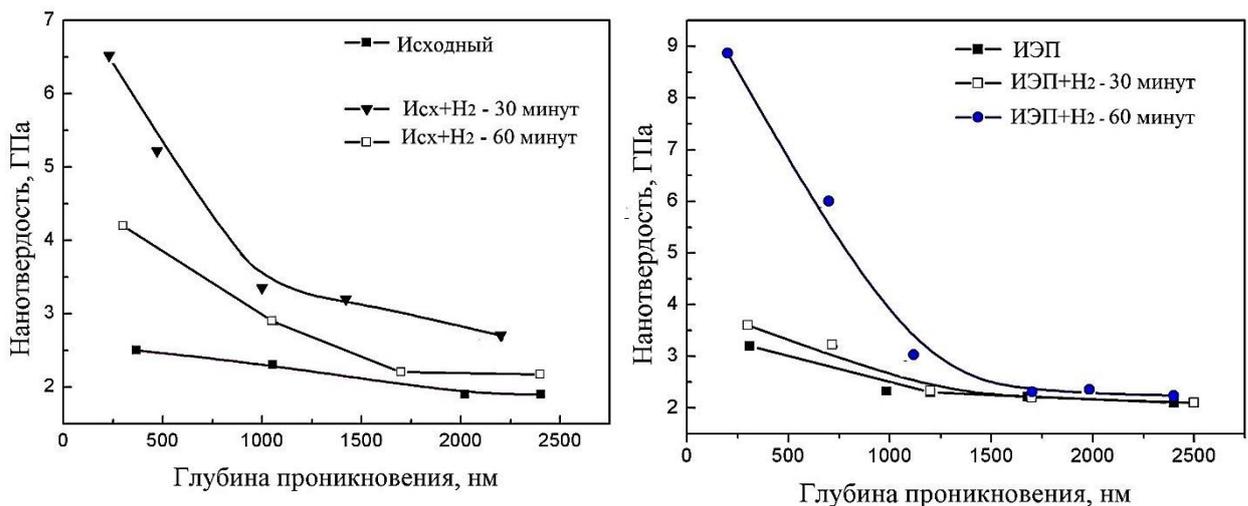


Рис.7. Нанотвердость циркониевого сплава в зависимости от глубины после воздействия ИЭП и наводороживания из газовой фазы.

Влияния наводороживания на деформационное поведение сплава Zr1%Nb с модифицированным поверхностным слоем исследовалось методом одноосного растяжения. Результаты представлены на рисунке 8. Наводороживание в течение 30 минут не оказывает влияние деформационное поведение циркониевого сплава. С дальнейшим увеличением времени насыщения до 60 минут наблюдается деградация прочностных свойств материала, относительное удлинение составляет 17 %. При введении водорода в течение 30 минут в циркониевый сплав, облученный ИЭП, пластичность материала возвращается к значению необлученного материала. Дальнейшее увеличение времени наводороживания приводит, как и в случае исходного материала, к снижению пластичности (до 26 %), с повышением

предела прочности. Однако, пластичность модифицированного ИЭП и наводороженного в течение 60 минут циркониевого сплава выше, чем насыщенного при тех же условиях исходного материала.

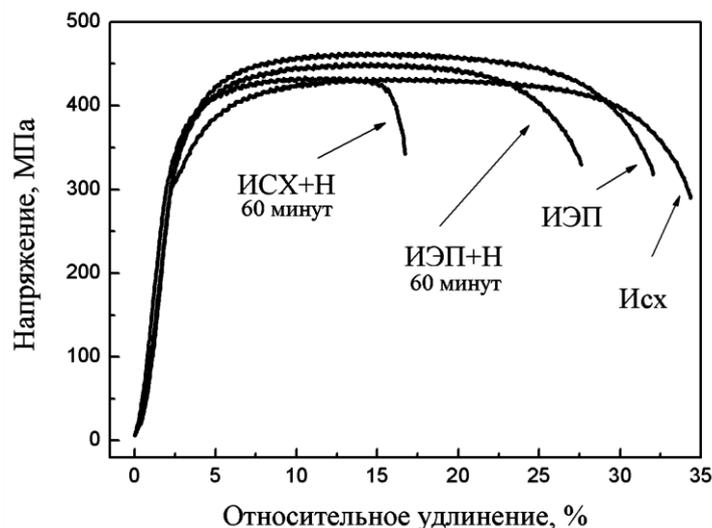


Рис.8. Диаграмма растяжения циркониевого сплава в исходном состоянии и после модификации ИЭП при насыщении водородом в течение 60 минут

На основании проведенных исследований кинетики поглощения, профилей распределения водорода и результатов измерений абсолютного содержания водорода в циркониевом сплаве можно сделать вывод о том, что в модифицированном сплаве формируется барьерный слой для проникновения водорода в объем материала. Данное обстоятельство, обусловлено тем, что, в процессе воздействия импульсного электронного пучка в поверхностном слое формируется мартенсит сложной морфологии. Мартенситные пластины в поверхностном слое имеют размеры в пределах 0,1 – 0,3 мкм, в структуре которых наблюдаются двойники. Задерживаясь в тонком модифицированном слое, водород повышает твердость образцов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В результате моделирования наведённых тепловых полей в цирконии ИЭП с плотностью энергии 18 Дж/см² и длительностью импульса 50 мкс установлено, что высокоскоростной нагрев (10^9 К/с) до температуры 3250 К, превышающий температуру плавления 2 130 К, и последующее охлаждение приповерхностного слоя за счет отвода тепла в объем материала со скоростью $\sim 10^8$ К/с, создают условия для фазовых и структурных превращений.

2. Доказано, что в процессе воздействия ИЭП с плотностью энергии $E_s = (15 - 20)$ Дж/см² и длительностью импульса 50 мкс в циркониевом сплаве Zr%Nb формируется приповерхностный слой толщиной ~ 10 мкм с модифицированным структурно-фазовым состоянием. Особенностью структуры сплава является наличие в приповерхностном слое пластинчатого

двойникового мартенсита. Размеры мартенситных пластин составляют от 0,1 до 0,3 мкм. Модифицированный сплав обладает высокой твердостью (на 40 %) и износостойкостью (на 30 %), по сравнению с исходным циркониевым сплавом.

3. Экспериментально установлено, что модифицированный приповерхностный слой является эффективным барьером для проникновения водорода в объём материала. Сорбция модифицированного сплава при 723 К составляет $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3 \text{ H}_2 / (\text{с} \cdot \text{см}^2)$ и $3,8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3 \text{ H}_2 / (\text{с} \cdot \text{см}^2)$ при $T = 823 \text{ К}$, что в 3 раз ниже по сравнению с исходным материалом. Оптимальными режимами электронного пучка для модификации являются: энергия электронов $E = 15 \text{ кэВ}$, длительность импульса $\tau = 50 \text{ мкс}$, плотностью энергии $E_s = 18 \text{ Дж/см}^2$.

4. Показано, что эффект снижения накопления водорода в объеме модифицированного циркониевого сплава обусловлен образованием в поверхностном слое толщиной $\sim 2 \text{ мкм}$ мелкодисперсного мартенсита, который эффективно улавливает водород. Данное обстоятельство подтверждается результатами исследований структурно-фазового состояния сплава методами рентгеноструктурного анализа, оптической металлографии, просвечивающей и растровой электронной микроскопии; изучения распределения водорода по глубине, измерения микротвердости.

5. Пластичность насыщенного водородом модифицированного сплава в течение 60 минут в 1,5 раза выше, чем наводороженного при тех же условиях исходного материала. Таким образом, деградация механических свойств модифицированных ИЭП образцов при воздействии водорода идёт медленнее, чем у исходного сплава.

Список цитируемой литературы

1. Степанова О. М. Моделирование тепловой эрозии поверхности твердого тела под действием мощных импульсных пучков заряженных частиц: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: спец. 01.04.07 / О. М. Степанова; Томский политехнический университет (ТПУ); науч. рук. В. П. Кривобоков. – Томск, 2009. – 23 с
2. Аброян И.А., Андронов А.Н. Титов А. И. Физические основы электронной и ионной технологии – М "Высшая школа". – 1984. – 320 с

Основные результаты диссертации освещены в следующих работах:

1. Чернов И.П., Черданцев Ю.П., Лидер А.М., Тюрин Ю.И., Пушилина Н.С., Иванова С.В. Водородопроницаемость сформированных электронной обработкой защитных покрытий циркониевых сплавов //Поверхность.

Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования. – 2010. – № 3. – С. 96 – 102

2. Чернов И.П., Черданцева Ю.П., Лидер А.М., Мамонтов А.П., Гаранин Г.В., Пушилина Н.С., Ганн А.К., Чупина А.С. Особенности физико-механических свойств границы раздела между исходным материалом и материалом, содержащим примеси водорода и гелия. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – № 4. – С. 108 – 112

3. Чернов И.П., Черданцев Ю.П., Мамонтов А.П., Панин А.В., Никитенков Н.Н., Лидер А.М., Гаранин Г.В., Пушилина Н.С., Иванова С.В. Неразрушающие методы контроля водородного охрупчивания конструктивных материалов // Альтернативная энергетика и экология. – 2009. – № 2. – С. 15 – 22

4. Тересов А. Д. , Кудияров В. Н. , Тырышкина А. А. , Пушилина Н. С. Сорбция водорода циркониевым сплавом Э110, модифицированным импульсным электронным пучком // Конструкционные наноматериалы: Сборник трудов 2-й Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых, Москва, 12-15 Апреля 2011. – Москва: МИСиС. – 2011. – С. 49 – 50

5. Березнеева Е. В. , Березнеев Д. В. , Пушилина Н. С. Исследование физико-механических свойств сплава Zr1%Nb, облученного импульсным ионным пучком // Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник научных трудов VIII Международной конференции студентов и молодых ученых, Томск, 26-29 Апреля 2011. – Томск: ТПУ. – 2011. – С. 25 – 27

6. Lider A.M., Chernov I.P., Cherdantsev Yu.P., Pushilina N.S., Stepanova O.M., Garanin G.V. Physical-mechanical Properties and The Hydrogen Absorption of Irradiated by a Pulsed Electron Beam Zirconium Alloy Zr-1% Nb // 12-st International Congress on Radiation Physics, High Current Electronics, and modification of Materials. V. 2, 16-th Symposium on High Current Electronics: Proceedings, Tomsk, 24 – 29 September 2010. – P. 541 – 545

7. Пушилина Н.С., Кудияров В.Н., Тырышкина А.Д., Тересов А.Д. Сорбция водорода циркониевым сплавом Э110 модифицированным импульсным электронным пучком // Ресурсоэффективные технологии для будущих поколений. Сборник трудов II Международной научно-практической конференции молодых ученых. 23 – 25 ноября 2010 г. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2010. – С. 122 – 1233

8. Чернова Е.В., Пушилина Н.С. Исследование свойств наноструктурных защитных покрытий сплава циркония // Современная техника и технологии: Сборник трудов XV Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных – Томск, 4 – 8 мая 2009. – Томск: ТПУ. – 2009. – С. 144 – 146

9. Пушилина Н.С., Чернова Е.В. Влияние обработки поверхности на поглощение водорода и механические характеристики сплава циркония Э110 //Современные техника и технологии: Сборник трудов XV Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных – Томск, 4-8 мая 2009. – Томск: ТПУ. – 2009. – С. 117 – 118

10. Чернов И.П., Черданцев Ю.П., Лидер А.М., Мамонтов А.П., Тюрин Н.С., Пушилина Н.С., Гаранин Г.В., Чернова Е.В. Физико - механические свойства сплава циркония Э110, модифицированного импульсным электронным пучком //Университетская книга: Материалы трудов XXXVIII МК по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами – Московский гос. университет им. М.В. Ломоносова, 27 –29 мая 2008. – Москва. – 2009. – с. 159

11. Чернов И.П., Черданцева Ю.П., Лидер А.М., Мамонтов А.П., Гаранин Г.В., С.В. Иванова, Пушилина (Томина) Н.С. Неразрушающий контроль водородного охрупчивания циркониевых сплавов // Материалы научно-практической конференции материаловедческих обществ России «Цирконий: металлургия, свойства, применение». М.: МИФИ. – 2008. – с.128

12. Пушилина (Томина) Н.С. Особенности исследования гидридообразующих металлов методом наноиндентирования //Современные техника и технологии: Труды XIII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых – Томск, 26 – 30 марта 2007. – Томск: ТПУ. – 2007. – С. 223 – 225