

# РАЗДЕЛ ЧЕТВЁРТЫЙ

## ФИЗИКА РАДИАЦИОННЫХ И ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

УДК 621.039.6

### РАДИАЦИОННО-ПУЧКОВОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ – МЕТОД СОЗДАНИЯ ГРАДИЕНТНОГО СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ В МАТЕРИАЛАХ АТОМНОЙ ТЕХНИКИ

*Б.А. Калинин, Н.В. Волков, В.Л. Якушин*

*Московский инженерно-физический институт (государственный университет)*

*г. Москва, Россия;*

*E-mail: bakalin@mephi.ru; тел. (7-495)-323-9267, факс (7-495)-324-3165*

Рассмотрены и обобщены экспериментальные результаты по созданию градиентных коррозионно-стойких структурно-фазовых состояний (СФС) в материалах и оболочках твэлов реакторов на тепловых и быстрых нейтронах. Для изменения СФС поверхностного слоя сложнолегированных материалов, например, стали оболочек твэлов, эффективным является воздействие потоками высокотемпературной импульсной плазмы (ВТИП), позволяющее проводить сверхбыструю закалку, в том числе из жидкого состояния, и жидкофазное легирование, что позволило повысить коррозионную стойкость ферритно-мартенситной стали в жидком свинце. Применительно к сплавам циркония (Э110 и Э635) представлены новые результаты по СФС, созданным методом «ионного перемешивания». Повышение коррозионной стойкости сплавов циркония в пароводяной среде (350...400 °С, 16 МПа) достигнуто вследствие изменения механизма роста оксидной пленки.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Свойства и эксплуатационные характеристики определяются СФС конструкционных материалов. Многие энергонапряженные изделия, например атомной техники, эксплуатируются в достаточно жестких условиях, и поэтому к материалам предъявляются настолько разнообразные требования к свойствам, что для их обеспечения материал должен иметь различные СФС в объеме и в приповерхностном слое [1]. Например, объемное СФС определяет длительную прочность и сопротивление ползучести, радиационную стойкость (распухание, охрупчивание), трещиностойкость и сопротивление разрушению под действием постоянной нагрузки и усталости, усталости в условиях ползучести и в условиях водородного охрупчивания. Эксплуатационные характеристики конструкционных материалов, к числу которых относятся коррозионная и эрозионная стойкость, сопротивление разрушению, трению и износу, трещиностойкость в условиях коррозионной усталости, фреттинг-коррозии и водородном охрупчивании и ряд других, определяются СФС *приповерхностных слоев* [1, 2].

Например, зарождение разрушения на поверхности обусловлено, по крайней мере, двумя факторами. С одной стороны, наличие дефектов поверхности способствует (облегчает) зарождению трещин. С другой стороны, поверхность обычно оказывается наиболее нагруженной по сравнению с объемом де-

талей, причем не редки случаи, когда возникающие в поверхностном слое напряжения превышают предельные уровни.

Для повышения сопротивления износу и усталостному разрушению (в условиях циклического нагружения) необходимо иметь прочную поверхность и вязкую сердцевину детали, т.е. иметь *многозонную* структуру [2].

Материал детали с изменяющимся по сечению СФС можно считать *градиентным* или *многозонным*. Создание таких состояний осуществляется различными методами обработки (модифицирования) поверхности.

В этой связи в настоящей работе внимание уделено рассмотрению перспективных методов модифицирования структурно-фазового состояния в приповерхностных слоях *тонкостенных* изделий, в том числе на примере оболочек твэлов из сплавов циркония для реакторов на тепловых нейтронах и коррозионно-стойких сталей для реакторов на быстрых нейтронах.

#### 2. ВЫБОР РАДИАЦИОННО-ПУЧКОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Среди широкого круга технологий модифицирования (обработки) поверхности материалов все большее значение играют радиационно-пучковые технологии (РПТ). В отличие от традиционных технологий обработки поверхности материалов в машиностроении (термомеханическая, химико-термическая,

химическая и электрохимическая) РПТ имеют свою специфику и особенности, а в ряде случаев вытесняют традиционные технологии модифицирования приповерхностных слоев вследствие более высокой эффективности, экологической чистоты и уникальности получаемых результатов. РПТ являются менее энергоемкими, так как обработке подвергается только узкий приповерхностный слой материала или изделия [3].

Модифицирующее действие РПТ осуществляется в результате целого ряда физических процессов: имплантации атомов (ионов) в материал; осаждения и ионного перемешивания атомов в поверхностном слое; быстрого нагрева и охлаждения поверхностного слоя; распыления или испарения атомов поверхностного слоя; плазмообразования на поверхности мишени; химического взаимодействия атомов мишени со средой или бомбардирующими частицами; осаждения атомов или молекул на поверхности с регулированием эпитаксии; термической и радиационно-стимулированной диффузии различных атомов; термических и структурных напряжений; ударно-волнового воздействия вследствие газодинамического разлета плазмы и пара с поверхности материала [3, 4].

При радиационном модифицировании происходят различные структурно-фазовые изменения, определяемые параметрами воздействия. К числу наиболее заметных структурных и фазовых изменений в материалах следует отнести: увеличение параметра кристаллической решетки; разворот плоскостей упаковки атомов; образование аморфной и ультрадисперсной (наноструктурной) фаз; диспергирование микроструктуры; растворение и образование радиационно-стимулированных и радиационно-индуцированных фаз; расслоение твердых растворов, упорядочение; массоперенос в приповерхностном слое и в объеме; создание пересыщенных твердых растворов; изменение магнитного состояния сплавов; радиационно-индуцированную сегрегацию; образование слоистых структур; формирование дислокационно-дислокационных субструктур; образование градиентных структурно-фазовых состояний и др. [3].

Для обработки оболочек твэлов в работе выбраны технологии ионного перемешивания для циркониевых сплавов [5, 7, 8] и обработки потоками высо-

котемпературной импульсной плазмы (ВТИП) для стальных оболочек [6, 9].

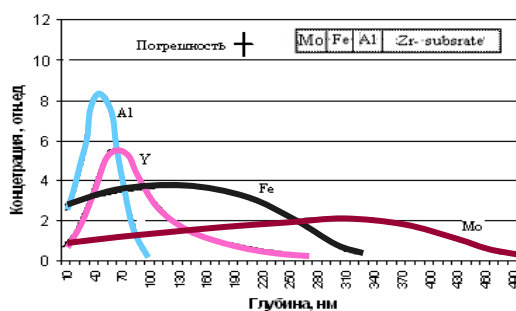
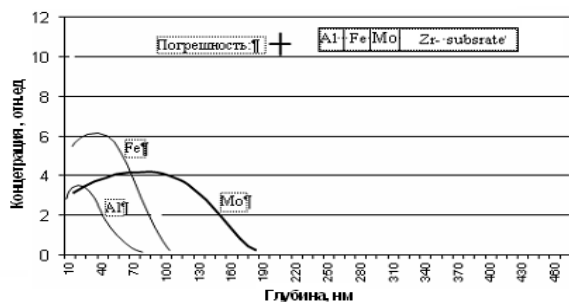
### 3. МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦИРКОНИЕВЫХ ОБОЛОЧЕК ТВЭЛОВ

Оболочки твэлов и другие изделия ТВС ТР из отечественных сплавов Э110 и Э635 обеспечивают проектные выгорания топлива. Однако повышение выгорания топлива, например, в ВВЭР до 70 (МВт·сут)/(кГ U) и увеличение длительности эксплуатации топлива до 5-7 лет и более, а также повышение рабочей температуры теплоносителя требуют повышения коррозионной и износостойкости существующих циркониевых изделий ТВС.

Для этого наиболее подходящим является легирование поверхностного слоя в условиях ионного перемешивания при использовании полиэнергетического пучка ионов. При бомбардировке полиэнергетическим пучком ионов аргона формируется более равномерное (растянутое в глубину) распределение внедренных атомов в мишени с меньшим уровнем радиационных дефектов по сравнению с моноэнергетическим пучком при одинаковых средних энергиях ионов. В качестве основного критерия эффективности обработки выбрана коррозионная стойкость в пароводяной среде при температуре 350...400 °С и давлении 16 МПа.

Основой модифицирования является легирование поверхностного слоя атомами из пленки, предварительно нанесенной термическим испарением на поверхность сплавов. Собственно легирование осуществляется в процессе облучения многослойной пленки (Al+Fe+Mo+Y) общей толщиной 100...120 нм ионами  $Ag^+$  со средней энергией 10 кэВ на ускорителе ВОКАЛ. В процессе облучения часть атомов пленки распыляется, а другая часть внедряется по механизму ядер отдачи в подложку. В результате поверхностный слой обогащается атомами пленки, распределение которых в поверхностном слое, полученное методом резерфордского обратного рассеяния (РОР), имеет куполообразную форму с максимумом на глубине 10...30 нм (рис. 1) [5].

Максимальная глубина проникновения атомов пленки в подложку  $X_m$  при фиксированной дозе облучения и энерговыделении зависит от приведенной массы, энергии ионов, переданной атомами отдачи и разности электроотрицательности атомов пленки и подложки.



В поверхностном слое сплава Э110 наряду с атомами легирующих элементов обнаружены интерметаллиды циркония с легирующими элементами типа  $Zr_3Al$ ,  $ZrFe_2$ ,  $Zr(FeNb)$ ,  $ZrCr_2$ ,  $ZrMo_2$ . В сплаве Э635 – фазы типа  $Zr_3Al$  и  $ZrFe_2$ .

В процессе ионного перемешивания уменьшается плотность исходных выделений в сплавах в 1,5-2 раза вследствие растворения наиболее мелких выделений. Оценки показали, что 30...50% атомов из выделений переходит в твердый раствор. Сами выделения на поверхности исходных циркониевых сплавов оказывают заметное влияние на структуру оксидных пленок: в зоне выделения растущая оксидная пленка имеет кольцевое строение, что делает её рост неравномерным и с дефектами. Поэтому уменьшение плотности выделений в процессе легирования положительно сказывается на коррозионной стойкости сплавов циркония, так как оксидная пленка становится более однородной.

Коррозионные испытания на временной базе от 300 до 5000 ч показали, что в начальный период

окисления (до 1200 ч) модифицированные сплавы окисляются более интенсивно (рис. 2). Это связано с тем, что модифицированная поверхность активирована облучением, т.е. поверхностные атомы обладают избытком свободной энергии, и в поверхностном слое создается градиент сжимающих напряжений, «втягивающий» атомы кислорода в глубь мишени. На этом этапе формируется достаточно однородная квазимонокристаллическая (квазиаморфная) пленка с достаточно ровной поверхностью раздела «оксид-металл». В процессе роста пленки внедренные легирующие элементы, особенно атомы железа, оттесняются из оксида в глубь мишени.

После исчерпания избытка свободной энергии и релаксации внутренних напряжений скорость роста пленки (рис. 3) заметно замедляется, при этом формируется мелкокристаллический оксид. Тормозящую роль с изменением механизма роста оксида оказывают внедренные атомы в условиях пониженного стимула к росту пленки.

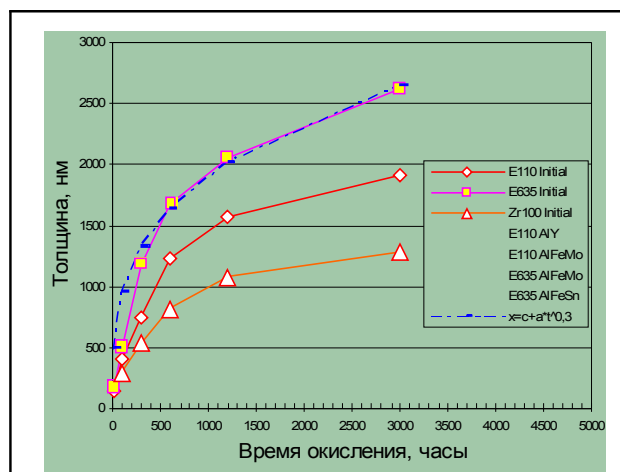


Рис. 2. Кинетика окисления циркония и сплавов Э110 и Э635 в исходном состоянии в цирконии

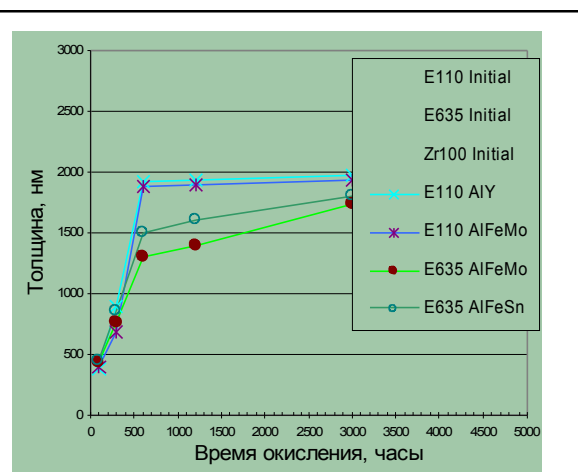


Рис. 3. Кинетика роста оксидной пленки на модифицированных цирконии и сплавах

Механизм формирования мелкокристаллического оксида состоит в образовании кристаллитов оксида, из которых внедренные атомы вытесняются на периферию, где эти атомы замедляют диффузию кислорода и тормозят рост кристаллитов. Определенную тормозящую роль оказывают атомы алюминия и иттрия, обладающие большим сродством к кислороду.

Таким образом, на модифицированных образцах циркония и его сплавах, имеющих в зоне окисления градиентное распределение легирующих элементов, формируется двухслойная оксидная пленка с замедленной скоростью роста на второй стадии.

#### 4. МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОТОКАМИ ВТИП СТАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

Среди наиболее важных задач по обеспечению работоспособности твэлов БР важное место занимают повышение коррозионной стойкости оболочек в теплоносителе, например в свинце, и в процессе хранения в бассейнах выдержки [1]. Коррозионное поведение аустенитных и ферритно-мартенситных сталей зависит от структурно-фазовой однородности сталей, наличия сегрегаций легирующих и примесных элементов в приповерхностных слоях и на границах зерен. В связи с этим определенным интересом представляет модифицирование СФС и устранение сегрегаций и частиц второй фазы в приповерхностных слоях.

Проведенные нами ранее исследования модифицирования серии малолегированных сталей (Ст3, Ст 20, 25Х1МФ, 35Х, 38Х2МЮА, и др.) и армко-железа показали, что в результате обработки потоками ВТИП в поверхностном слое (10...20 мкм) на основе исходного феррита формируется двухфазное мартенситно-аустенитное градиентное СФС с соотношением фаз, зависящих от вида плазмы, её плотности, плотности потока энергии и числа импульсов. Было отмечено, что доля остаточного аустенита возрастала по мере усложнения состава стали. При этом наблюдается диспергирование микроструктуры и увеличение внутренних напряжений.

Поверхностное легирование армко-железа и Ст3 по методу жидкофазного перемешивания компонен-

тов проводили путем предварительного нанесения слоя легирующих элементов, используемых при создании сложнолегированных сталей: никель, хром, ванадий, титан. Легирующие элементы наносили на подложки различными методами: гальваническим осаждением (ГО) – никель, хром; термическим напылением (ТН) – титан, никель, ванадий; конденсацией с ионной бомбардировкой (КИБ) – титан. По разности масс рассчитывали толщину нанесенного слоя легирующего элемента, которая в зависимости от условий, способа нанесения и вида материала изменялась от 0,2 до 4,6 мкм (табл. 1). Подложки с нанесенными покрытиями подвергались промежуточному диффузионному отжигу в атмосфере аргона при температуре 1000 °С в течение 3 ч.

Таблица 1

Основные характеристики исследованных мишеней для поверхностного легирования

Материал основы	Легирующий элемент	Способ нанесения покрытия	Толщина нанесенного слоя*, мкм
Сталь Ст3	Ni	ГО	1,7...4,3
	Cr	ГО	0,6...4,6
	Cr	ТН	0,2...0,35
	Ni	ТН	0,5...0,6
Армко-железо	V	ТН	0,85...0,9
	Ti	ТН	0,2...0,3
	Ti	КИБ	1,0...2,3

\*Интервал толщин нанесенного слоя покрытия для разных образцов

Обработка мишеней осуществлялась потоками гелиевой плазмы с удельной мощностью падающего потока, изменяющейся в интервале  $Q = (1...6) \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>, при длительности импульса ~15 мкс и числе импульсов  $N$  равном 10. Следует отметить, что использованные значения  $Q$  существенно выше величин критических удельных мощностей  $Q_c^1$ , необходимых для плавления выбранных легирующих элементов.

Воздействие потоками ВТИП приводило к плавлению приповерхностных слоев, а последующее быстрое охлаждение ( $10^6$  К/с) – к модифицированию их микроструктуры и образованию на поверхности развитого рельефа в виде застывших волн расплава.

Определенная с помощью косых шлифов толщина структурно-модифицированного слоя составляет около 25 мкм, что хорошо совпадает с рассчитанными значениями глубины плавления. В общем толщина модифицированного слоя зависит от условий облучения (удельной мощности падающего потока ВТИП) и вида легирующего элемента и в

большинстве случаев превышает соответствующие значения толщин нанесенных покрытий в несколько раз. Приповерхностный модифицированный слой имеет субмикроструктурную (нанокристаллическую) ячеистую структуру со средним размером ячеек 0,1...1,0 мкм в зависимости от вида материала и условий облучения.

Распределение элементов по глубине мишени исследовали на косых шлифах методом оже-спектрального микроанализа по линии и рентгено-спектрального микроанализа (РСМА) на приборе «Камебакс» с использованием характеристического рентгеновского излучения. Для РСМА предел обнаружения по концентрации легирующих элементов ограничивался существующим непрерывным фоновым излучением и составлял в наших исследованиях 0,01 ат. %.

На рис. 4 приведены типичный оже-спектр с поверхности образца из стали Ст3, легированной никелем ( $Z_{лэ} = 1,7$  мкм), и профиль распределения никеля по глубине после обработки мишени потоками ВТИП ( $Q = 2 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>,  $N = 10$ ).

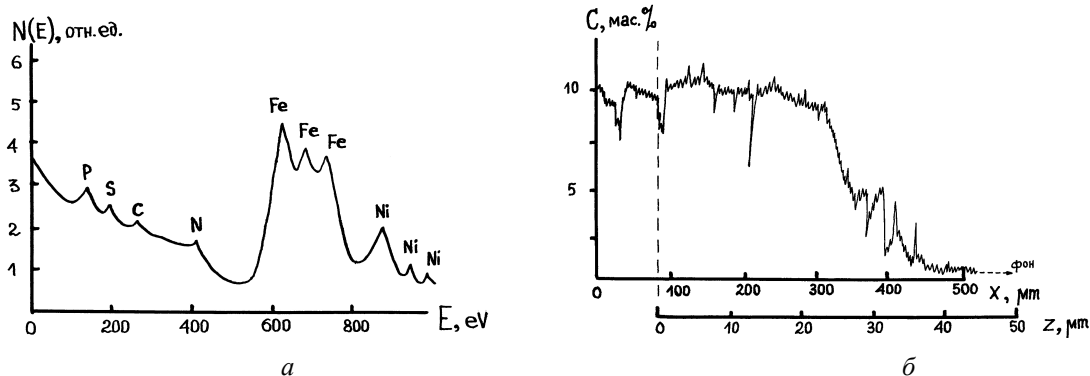


Рис. 4. Оже-спектр с поверхности образца из стали Ст3, легированной никелем (а), и профиль распределения никеля по глубине (б) после жидкофазного легирования потоками ВТИП ( $x$  – расстояние по косому шлифу;  $z$  – расстояние от поверхности); ( $Q = 2 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>,  $N = 10$ )

Как видно на рис. 4,а, воздействие потоками гелиевой ВТИП приводит к перемешиванию элементов в приповерхностных слоях, что проявляется в появлении на поверхности железа, а также следов углерода и азота, имеющих в подложке из Ст3.

Основные количественные результаты по распределению легирующих элементов по глубине и их максимальная концентрация в приповерхностном слое, полученные на основе данных РСМА, приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Основные характеристики поверхностно-легированных слоев**

Легирующий элемент	Способ нанесения покрытия	Толщина нанесенного слоя, мкм	Максимальная концентрация легирующего элемента, мас.%	Глубина проникновения элемента, мкм
Никель	ГО	1,7	10...12	47,5
		4,3	18...20	28,0
Хром	ТН	0,2	1...2	18,2
		0,65	5...6	34,1
Титан	ТН	0,2	2	8,5
		0,3	0,5...0,7	24,3
Ванадий	ТН	0,85	3...4	34,0
		0,9	2	28,1

Анализ полученных результатов показал (см. табл. 2), что глубины проникновения легирующих элементов (до ~ 45 мкм) значительно превосходят толщины нанесенных различными способами покрытий, а также структурно-модифицированных плазменной обработкой слоев. При этом наблюдается заметное перемешивание элементов подложки (основного металла) и покрытия и достаточно однородное распределение легирующих элементов по глубине модифицированного слоя.

В качестве возможных основных механизмов перемешивания в расплаве, как правило, рассматривают конвекцию, вызванную силами поверхностного натяжения (термокапиллярная или концентрационно-капиллярная конвекции) и конвекцию под действием давления паров отдачи на поверхность ванны расплава, которая для использованных условий обработки из-за коротких длительностей импульсов и относительно невысоких  $Q$ , по-видимому, менее значительна. Кроме того, вследствие большого градиента температуры, возникающего при импульсном нагреве, наличия градиента концентрации легирующих частиц, а также действия облучения

будет увеличиваться скорость радиационно-индуцированной диффузии в твердой фазе.

Проведенный качественный рентгеновский фазовый анализ (РФА) показал, что в случае обработки мишеней с предварительно нанесенными покрытиями из ванадия или титана переплав, вызванный облучением, не приводит к образованию новых фаз и в рентгеновском спектре присутствуют только линии  $\alpha$ -Fe и Ti или V. В случае же воздействия потоками ВТИП на образцы с покрытиями из никеля или хрома переплав приповерхностных слоев приводит к образованию на глубинах до 10 мкм твердого раствора  $\gamma$ -Fe (аустенита). При этом также присутствует фаза  $\alpha$ -Fe.

На основании отношения интегральных интенсивностей рентгеновских линий (110)  $\alpha$ -Fe и (002)  $\gamma$ -Fe было установлено, что содержание аустенита в приповерхностных слоях изменяется в интервале от 30 до 53% в зависимости от исходной толщины слоя нанесенного покрытия и параметров потоков ВТИП. При этом отмечено соответствие между максимальной концентрацией введенных легирующих элементов и содержанием  $\gamma$ -фазы. Следует отметить, что наличие остаточного аустенита в количестве

1,5...10% также наблюдалось [6] при обработке потоками гелиевой плазмы в жестком режиме ( $Q \geq 6 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>) образцов из армо-железа без покрытия, низколегированных и хромоникелевых сталей.

Было установлено [6, 9], что жидкофазное легирование приводит к существенному упрочнению приповерхностных слоев. В частности, микротвердость образцов из Ст3 увеличивается до 1700...2500 МПа в зависимости от типа легирующего элемента и условий легирования, что в 2,4-3,4 раза превышает  $H_{ц}$  исходной стали, и в 1,5-2,0 раза модифицированной только плазменной обработкой в аналогичных легированию условиях облучения потоками ВТИП.

**Поверхностное легирование тонкостенных труб** оболочек твэлов из хромистой ферритно-мартенситной стали 16Х12МВСБФР (ЭП823) проведено на образцах диаметром 10,5 и длиной 50 мм с целью повышения коррозионной стойкости. Данная сталь рассматривается как перспективный материал для оболочек твэлов реактора на быстрых нейтронах со свинцовым теплоносителем.

Методика поверхностного жидкофазного легирования включает следующие этапы: предварительная очистка поверхности труб воздействием потоков

ВТИП в «мягких» условиях; нанесение тонких однородных слоев легирующих элементов на внешнюю поверхность отрезков трубы (методом термического испарительного осаждения в вакууме ( $p \sim 10^{-3}$  Па) химически чистого (99,99 %) алюминия, йодидного хрома и сплава на основе силумина (мас. %): Al – 12% Si – 0,7% Cr – 0,25% Mo; промежуточный отжиг в вакууме в течение 3 ч при температурах 500 и 600 °С для диффузионного сцепления покрытия с подложкой и повышения его адгезии; жидкофазное перемешивание нанесенного легирующего элемента с материалом приповерхностных слоев трубки при воздействии потоков импульсной гелиевой плазмы.

Основные характеристики покрытий и условия поверхностного легирования (плазменной обработки) трубчатых образцов приведены в табл. 3.

Топография поверхностно-легированных образцов после жидкофазного легирования зависит от типа и толщины нанесенной пленки и режимов плазменной обработки. Образцы с покрытием из алюминия и силумина имели относительно гладкую поверхность с «волнами» и отдельными каплями (обогащенными металлом покрытия) расплава. Размеры образующихся капель изменяются в интервале от 0,6 до 5,4 мкм с наиболее вероятным диаметром ~ 1,8 мкм при плотности ~  $2,5 \cdot 10^5$  см<sup>-2</sup>.

Таблица 3

**Характеристики нанесенных покрытий и условия поверхностного легирования**

Марка образца	Покрытие		Условия плазменной обработки	
	Материал	Толщина, мкм	$q_{г}$ , Дж/см <sup>2</sup>	$N$ , ед
X1	хром	0,6	292	4
X3		0,6	246	5
X2, X4		0,3	330	6
X5		0,9	475	7
X6		0,4	397	6
X7		0,6	279	4
A1		алюминий	0,7	227
A2 2	0,6 +0,4		509	9
A3 2	0,2+0,7		675	12
A10	0,4		240	5
A11	0,5		449	8
A12	0,6		449	8
C5	силумин		1,3	1368
C6		0,7	445	6
C7		0,5	183	3
C8		1,1	1473	21
C13, C14		0,4	448	8

Образцы, легированные хромом, имели более ярко выраженный рельеф. При «жестких» режимах плазменного перемешивания обнаружено образование приповерхностных микротрещин, располагающихся перпендикулярно поверхности (рис. 5,г).

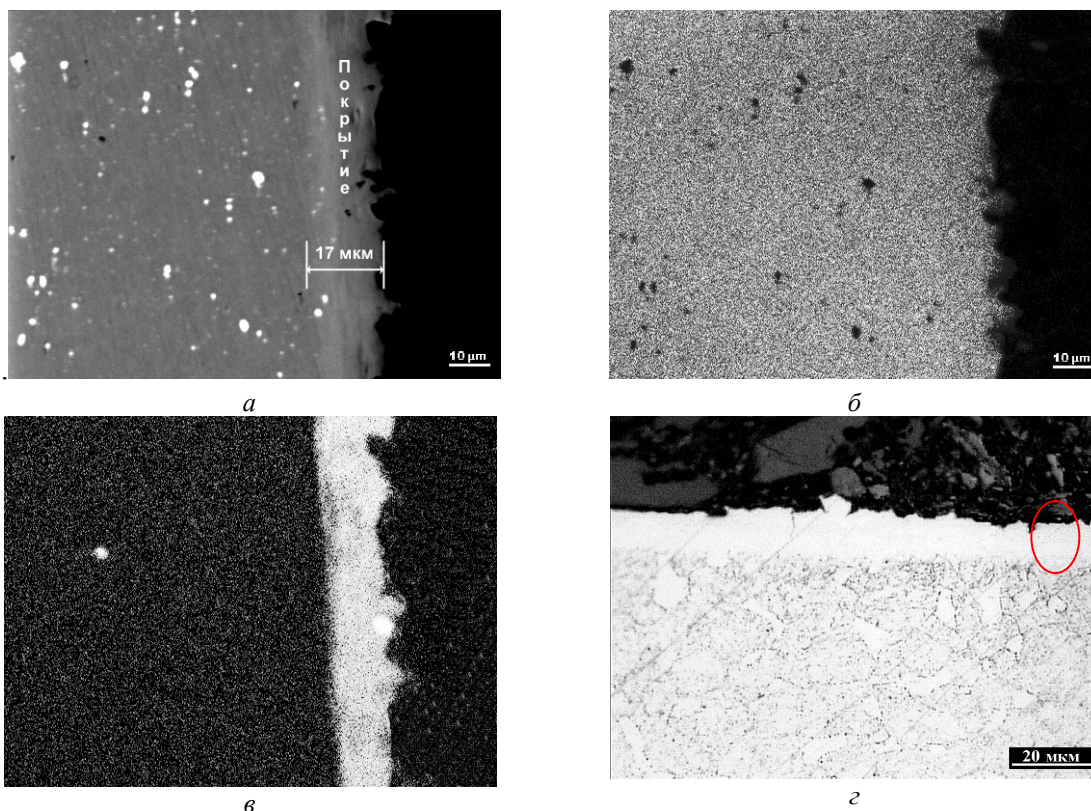


Рис. 5. Микроструктуры поперечного шлифа трубок поверхностно-легированных силумином (а-в) и хромом (z): а, z – в отраженных электронах; б – в излучении железа; в – в излучении алюминия

Результаты химического состава поверхности и распределения элементов по глубине, полученные методом РСМА, приведены на рис. 5, 6 и в табл. 4. Было установлено, что легирующие элементы достаточно равномерно распределяются в приповерхностном слое толщиной, более чем на порядок величины превышающей толщину нанесенного покрытия. В частности, алюминий при толщине предварительно нанесенного покрытия ~ 0,4 мкм обнаружен в приповерхностном слое глубиной до ~ 15 мкм, при этом его средняя концентрация составляет около 3 мас. % (рис. 6).

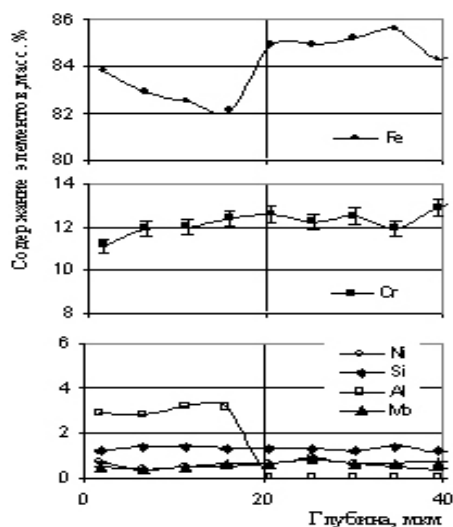


Рис. 6. Распределение элементов по глубине мишеней поверхностно-легированной трубки (образец С13)

Распределение хрома по поверхности легированных трубок более равномерно и его содержание достигает 15,0...16,5 мас. % при объемной концентрации около 10 мас. % (табл. 4). Повышенное содержание хрома обнаружено в приповерхностных слоях толщиной до ~10 мкм.

Рентгеновский структурно-фазовый анализ показал, что поверхностно-легированные стали представляют собой твердые растворы, в которых отсутствуют интерметаллидные фазы [9]. В результате жидкофазного легирования воздействием потоками гелиевой плазмы с удельной мощностью потока в интервале  $(1...6) \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> при длительности импульса до 20 мкс значительно возрастает микротвердость и установлено заметное (на порядок) увеличение коррозионной стойкости стали в потоке свинца при температуре 650 °С за время 1680 ч [10]. Если на стали в исходном состоянии оксидная пленка имела толщины 9...18 мкм, то на стали, легированной атомами алюминия, оксидная пленка не превышала 1...3 мкм, а легированная силумином – 2...5 мкм, легированная хромом – 3...5 мкм.

Важным результатом воздействия ВТИП на конструкционные материалы является повышение прочностных характеристик при сохранении пластичности обработанных образцов.

Как показал В.Е. Панин [11], поверхностный слой – это особое состояние вещества, важная функ-

циональная подсистема в деформируемом твердом теле.

Таблица 4

Элементный состав поверхностно-легированных труб

Марка образца	Содержание основных элементов, мас. %						
	Cr	Si	Mo	W	V	Nb	Al
Э0	11,2	1,0	0,6	0,6	0,4	0,3	0,0
A3_2	10,5	0,6	0,6	0,4	0,4	0,3	13,0
A3_2**	4,9	0,2	0,5	0,1	0,3	0,1	73,5
C13	12,4	1,5	0,7	–	0,4	–	2,3
C13**)	7,9	0,9	0,2	–	0,3	–	42,2
X4	15,7	0,9	0,6	0,3	0,4	0,2	0,0

\*) Обозначения соответствуют табл. 3; \*\*) содержание элементов в каплевидных образованиях на поверхности.

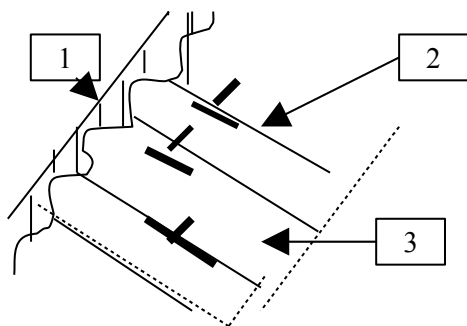


Рис. 7. Схема модифицированного образца: 1 – модифицированный слой; 2 – плоскость скольжения; 3 – матрица

При модифицировании поверхностного слоя до неравновесного и самостоятельного структурного состояния от матрицы, достаточно упрочненного и имеющего волнистую границу раздела с матрицей, действительно создаются условия для управления пластическим течением в материале (рис. 7). Каждый изгиб границы раздела «модифицированный слой 1-матрица 3» – это концентратор напряжений, генерирующий при деформации дислокации (2), уходящие в глубь матрицы. Таким образом, поверхностный слой оказывает влияние на макрохарактеристики материала, причем такая система не допускает локализацию макронапряжений и деформации и может позволить увеличить и прочность, и относительное удлинение.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны основы радиационно-пучкового формирования градиентного структурно-фазового состояния в различных материалах и тонкостенных изделиях на примере оболочек твэлов ядерных реакторов, придающие им повышенное сопротивление коррозии.

При облучении циркониевых оболочек твэлов ТР полиэнергетическими пучками ионов  $Ag^+$  в режиме ионного перемешивания атомов  $Al+Fe+Mo+Y$  с матрицей создается СФС, тормозящее окисление в пароводяной среде вследствие изменения механизма роста оксидного слоя.

Показана возможность целенаправленного поверхностного легирования металлических материалов при воздействии потоками высокотемпературной импульсной плазмы методом жидкофазного перемешивания предварительно нанесенных элементов.

Установлено, что воздействие потоками ВТИП с удельной мощностью потока в интервале  $(1...6) \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> при длительности импульса до 20 мкс позволяет проводить легирование низкоуглеродистых сталей на глубины до 20...45 мкм с концентрацией вводимого элемента до 20 мас.% в зависимости от типа и толщины предварительно нанесенного слоя легирующего элемента и удельной мощности падающего потока. При воздействии потоками высокотемпературной импульсной плазмы, реализуя жидкофазное легирование ферритно-мартенситной стали ЭП823 атомами Al, Al+Si и Cr в режиме сверхбыстрой закалки ( $10^5$  К/с), повышена на порядок коррозионная стойкость стали в потоке свинца при температуре 650 °С.

При жидкофазном легировании наблюдается существенное упрочнение приповерхностных слоев, и микротвердость поверхностно-легированной стали марки Ст3 может достигать 2500 МПа, что более чем в 3 раза превышает  $H\mu$  исходной стали и в 2 раза стали, модифицированной потоками ВТИП без легирования, а также соответствующие значения для сложнолегированных коррозионно-стойких сталей аустенитного класса типа X18H10 и X16H15 в холодное деформированном состоянии. Следовательно, используя в качестве подложки дешевые низкоуглеродистые стали, можно получать приповерхностные слои, обладающие высокой адгезией с основой и имеющие структурно-фазовый состав и уровень эксплуатационных характеристик, например микротвердость и коррозионную стойкость, соответствующие сложнолегированным сталям.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б.А. Калинин. Перспективные радиационные технологии в материаловедении // *Инженерная физика*. 1999, №1, с. 3–10.
2. Б.А. Калинин. Перспективные радиационно-пучковые технологии получения и обработки материалов // *Известия ТПУ*. 2000, т. 303, в. 2, с. 46–58.



3. В.М. Зинченко. Инженерия поверхности – путь достижения предельных свойств деталей // *МИТОМ*. 1999, №7, с. 22–31.
4. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов: Учебник /В.А. Грибков, В.Ф. Григорьев, Б.А. Калинин, В.Л. Якушин / *Круглый год*. 2001, 528 с.
5. В.А. Kalin. Prospects for Radiation-Treatment Technologies for New Materials // *UMRS Facets*. 2002, v. 2, №1, p. 15–21.
6. Б.А. Калинин, Н.В. Волков. Влияние физико-химического взаимодействия на процесс легирования поликристаллических подложек металлов методом ионного перемешивания при облучении пучком ионов со средней энергией 10 кэВ // *Proceedings of 12<sup>th</sup> International Conference on Physics and Chemistry of Inorganic materials*. September 23-27, 2003, Tomsk, Russia, p. 231–235.
7. Б.А. Калинин, В.Л. Якушин. Модифицирование структурно-фазового состояния металлических материалов при воздействии потоков высокотемпературной импульсной плазмы // Там же, р. 269–274.
8. Н.В. Волков, Б.А. Калинин, И.В. Олейников. Особенности легирования материалов методом ионного перемешивания при облучении систем «многослойная пленка -поликристаллическая подложка» пучком ионов  $Ag^+$  со средней энергией 10 и 20 кэВ // *Поверхность*. 2004, №8, с. 48–51.
9. Н.В. Волков, Б.А. Калинин, В.В. Осипов, И.В. Олейников. Структура оксидных пленок, полученных на ионно-легированной поверхности циркониевых сплавов // *ФХОМ*. 2004, №1, с. 13–21.
10. В.Л. Якушин, Б.А. Калинин, П.С. Джумаев и др. Влияние импульсной обработки потоками высокотемпературной плазмы на повышение коррозионной стойкости ферритно-мартенситных сталей в жидком свинце // *ФХОМ*. 2005, №4, с. 33–45.
11. В.Е. Панин, Л.Е. Панин. Масштабные уровни гомеостаза в деформируемом твердом теле // *Физическая мезомеханика*. 2004, т. 7, №4, с. 5–23.

**РАДІАЦІЙНО-ПУЧКОВИЙ ВПЛИВ – МЕТОД СТВОРЕННЯ ГРАДІЄНТНОГО СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СТАНУ  
У МАТЕРІАЛАХ АТОМНОЇ ТЕХНІКИ**

***Б.О. Калін, Н.В. Волков, В.Л. Якушин***

Розглянуто й узагальнені експериментальні результати по створенню градієнтних корозійно-стійких структурно-фазових станів (СФС) у матеріалах і оболонках твэлов реакторів на теплових і швидких нейтронах. Для зміни СФС поверхневого шару сложнолегованих матеріалів, наприклад стали оболонки твэлов, ефективним є вплив потоками високотемпературної імпульсної плазми (ВТИП), що дозволяє проводити найшвидке загартування, у тому числі з рідкого стану, і жидкофазне легування, що дозволило підвищити корозійну стійкість феритно-мартенситної сталі в рідкому свинці. Стосовно до сплавів цирконію (Э110 та Э635) представлені нові результати по СФС, створеним методом "іонного перемішування". Підвищення корозійної стійкості сплавів цирконія в пароводяному середовищі (350...400 °С, 16 МПа) досягнуто внаслідок зміни механізму росту оксидної плівки.

**RADIATION-BEAM ACTION AS A METHOD TO FORM GRADIENT STRUCTURAL-PHASE STATE IN MATERIALS  
OF NUCLEAR ENGINEERING**

***B.A. Kalin, N.V. Volkov, V.L. Yakushin***

The experimental results on the formation of gradient corrosion-resistant structural-phase states (SPhS) in materials and fuel claddings of thermal and fast-breeder reactors have been considered and summarized. The action by high-temperature pulsed plasma flows (HTPPF) is effective for changing the SPhS of a surface layer of materials with complex composition, for example, the steel of fuel claddings. It makes it possible to perform ultraspeed hardening, including that from a liquid state, and liquid-phase alloying, what allowed to increase the corrosion resistance of a ferritic-martensitic steel in liquid lead. As applied to E110 and E635 zirconium alloys, new results on the SPhS formed by the method of "ion mixing" have been presented. An increase in the corrosion resistance of the zirconium alloys in a water-steam environment (350...400 °C, 16MPa) has been attained owing to a change in the oxide film growth mechanism.