

УДК 621.039.53:533.9

**ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ  
ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ ЦИРКОНИЯ****В.Г. Кириченко, О.В. Коваленко, В.Н. Леонов, С.В. Старостенко, Т.А. Коваленко,  
Д.А. Колесников<sup>1</sup>***Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина  
61108, г. Харьков, пр. Курчатова, 31**E-mail: [val\\_kir48@mail.ru](mailto:val_kir48@mail.ru)*<sup>1</sup> *Национальный исследовательский университет "БелГУ"*

Received 31 December 2011, accepted 27 January 2012

Представлены результаты исследования влияния лазерного импульсного (длительностью 50 нс) облучения на структуру поверхностных слоев сплавов циркония. В результате лазерного облучения поверхности циркониевых сплавов формируются аморфные фазы, концентрация включений интерметаллических фаз в поверхностном слое глубиной до 0,3 мкм уменьшается почти вдвое. На поверхности сплавов формируются волновые структуры за счет быстрого застывания жидкого расплава, фронт которого движется с большой скоростью вследствие возможной неустойчивости Кельвина-Гельмгольца или возникновения кристаллизационных волн на поверхности облученного пятна.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** радиационная стойкость, цирконий, сплавы, поверхность, ионное облучение, аморфизация, кристаллизация.

**INFLUENCE OF LASER IRRADIATION ON THE SURFACE STRUCTURE OF ZIRCONIUM ALLOYS****V.G. Kirichenko, O.V. Kovalenko, V.N. Leonov, S.V. Starostenko, T.A. Kovalenko, D.A. Kolesnikov<sup>1</sup>***Kharkiv National Karazin University  
31 Kurchatov St., Kharkov, 61108, Ukraine*

The results of studying the effect of laser pulse (duration 50 ns) irradiation on the structure of the surface layers of zirconium alloys. As a result of laser irradiation of the zirconium alloys surface are formed amorphous phases, the concentration of inclusions of intermetallic phases in the surface layer depth of 0.3 microns is reduced by almost half. On the surface alloys formed by the wave structure due to the rapid solidification of the liquid melt, whose front is moving at high speed due to possible Kelvin-Helmholtz instability or the occurrence of crystallization waves at the surface irradiated spot.

**KEY WORDS:** radiation stability, Zirconium, alloys, surface, ion irradiation, amorphisation, crystallization.

**ВПЛИВ ЛАЗЕРНОГО ОПРОМІНЕННЯ НА МІКРОСТРУКТУРУ ПОВЕРХНІ  
СПЛАВІВ ЦИРКОНІЮ****В.Г. Кіріченко, О.В. Коваленко, В.М. Леонов, С.В. Старостенко, Т.О. Коваленко, Д.О. Колесніков<sup>1</sup>***Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна  
61108, Харків, пр.Курчатова, 31*

Представлені результати дослідження впливу лазерного імпульсного (тривалістю 50 нс) опромінення на структуру поверхневих шарів сплавів цирконію. У результаті лазерного опромінення поверхні цирконієвих сплавів формуються аморфні фази, концентрація включень інтерметалевих фаз в поверхневому шарі глибиною до 0,3 мкм зменшується майже вдвічі. На поверхні сплавів формуються хвильові структури за рахунок швидкого застигання рідкого розплаву, фронт якого рухається з великою швидкістю внаслідок можливої нестійкості Кельвіна-Гельмгольца або виникнення кристалізаційних хвиль на поверхні опроміненого плями.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** радіаційна стійкість, цирконій, сплави, поверхня, іонне опромінення, аморфізація, кристалізація.

В ядерной энергетике широко используется цирконий, обладающий низким коэффициентом поглощения тепловых нейтронов, набором оптимальных ядерно-физических и механических свойств [1]. При большом многообразии конструктивных элементов активной зоны ВВЭР-1000 все они характеризуются весьма высоким сопротивлением к радиационному формоизменению. При температурах, характерных для эксплуатации изделий, структура сплава Э635 претерпевает значительные изменения и в матрице сплава после облучения повышается содержание железа и снижается количество ниобия. Крупные выделения являются эффективным стоком для атомов ниобия и олова из матрицы, в то время как железо и цирконий выходят из таких частиц - концентрация этих элементов изменяется в поверхностных слоях выделений по сравнению с их центром. Концентрация радиационно-индуцированных мелкодисперсных частиц в сплаве Э635 значительно меньше, чем у более склонного к радиационному росту сплава Э110 [2]. В связи с этими фактами важной проблемой является нормализация структурно-фазового состава и исходного распределения концентрации компонентов интерметаллических выделений в сплавах на основе циркония с добавками ниобия, железа, олова. Кроме штатной термомеханической обработки следует рассматривать и другие возможности обработки поверхности изделий, к которым, в частности относится лазерная обработка. К преимуществам лазерной обработки относятся такие возможности: упрочнение поверхности; создание поверхностного упрочнения значительных площадей без охрупчивания, растрескивания, деформирования, отслаивания; легирование различными элементами с помощью излучения

лазера; получение заданного микрорельефа поверхности; отсутствие деформации обрабатываемых деталей за счет локальности термообработки; исключение финишной обработки; отсутствие механического воздействия на материал.

Целью настоящей работы является изучение микроструктуры интерметаллических фаз при облучении и исследование последовательности фазовых превращений в приповерхностных слоях облученных циркониевых сплавов при последующем термическом отжиге.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для проведения исследования были изготовлены сплавы: Zr-0,31%Fe; Zr-0,31%Fe-M (M = Nb, Sn, Ta). Методика их приготовления описана в [6]. Добавки железа обогащены стабильным изотопом  $^{57}\text{Fe}$ . Перед облучением деформированные фольги отжигали в вакууме  $1,3 \cdot 10^4$  Па. Использовалась мессбауэровская спектроскопия на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$ , как в геометрии поглощения  $\gamma$  – квантов, так и в геометрии обратного рассеяния с регистрацией электронов внутренней конверсии (МСКЭ). В последнем случае регистрировались электроны внутренней конверсии, испускаемые при резонансном рассеянии мессбауэровских  $\gamma$  – квантов. Импульсное лазерное облучение проводили с помощью лазера АИГ:  $\text{Nd}^{3+}$  с энергией 4-5 Дж в импульсе длительностью 30-50 нс. Рентгеноспектральный анализ поверхности отожженных образцов сплавов циркония производили на спектрометре «Сameбах MBX 268». Микроструктуру сплавов анализировали с помощью микроскопов JEOL JSM-840 и «Quanta 3D».

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты анализа поверхности отожженного образца сплава Zr-0,31%Fe с помощью мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов для обнаруженных на поверхности сплава интерметаллических включений до и после лазерного облучения одним импульсом.

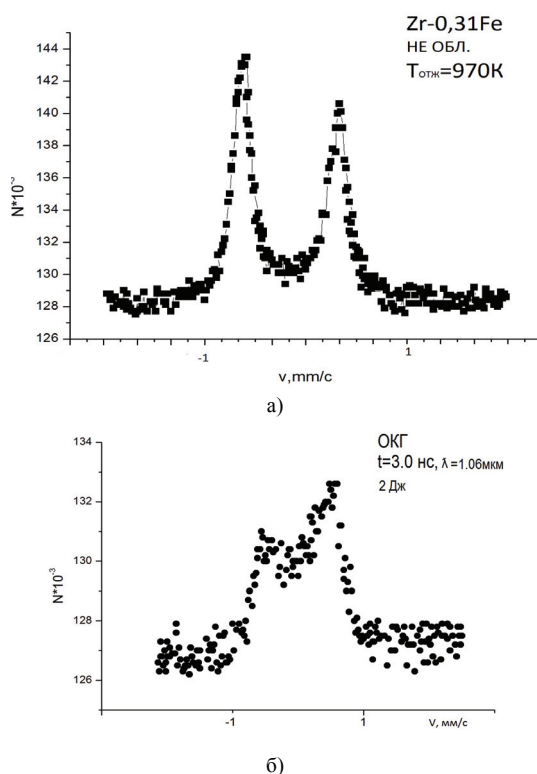


Рис. 1. МСКЭ спектр необлученной стороны фольги сплава Zr-1,03at%Fe после отжига при 970 (а) и спектр облученной лазером стороны фольги сплава Zr-1,03at%Fe (б)

Фаза  $\text{Zr}_3\text{Fe}$  однозначно идентифицирована с помощью мессбауэровской спектроскопии в геометрии обратного рассеяния (рис. 1а). Из сравнения с литературными данными [6] видно, что интерметаллическое включение примерно соответствует составу фазы  $\text{Zr}_3\text{Fe}$ . Термическая обработка сплавов позволяет достигать концентрации атомов-информаторов Fe от 2 до 6,5% в приповерхностном слое по сравнению с 0,3-0,6% в исходном состоянии. На рис. 1б приведен спектр рассеяния поверхности облученного пятна сплава Zr-0,31%Fe. Видно, что интенсивность спектра почти в два раза ниже, чем для отожженного исходного сплава. Это свидетельствует о движении во время действия импульса включений интерметаллических фаз внутрь образца от поверхности в поверхностном слое 0,3 мкм и глубже. Это дает для оценки скорости движения включения во время действия импульса приблизительное значение 0,3-0,5 м/с, причем такие скорости характерны для отрыва металлических капель при эрозии поверхности в условиях импульсного воздействия мощных плазменных потоков [7]. Отметим, что изменение формы спектра после облучения свидетельствует о формировании за время действия импульса аморфной фазы при аморфизации исходной кристаллической фазы  $\text{Zr}_3\text{Fe}$ . Это подтверждается сравнением с литературными данными [6].

На рис. 2 – 6 приведены данные по микроструктуре и фазовому составу поперечного сечения облученного пятна на поверхности циркониевых сплавов.

Фазовый анализ в ряде случаев дает высокие значения содержания углерода и кислорода, что связано с образованием как углеродсодержащей тонкой пленки, образующейся на поверхности сплава при вакуумной и лазерной обработке (на макрофотографии наблюдали цвета побежалости), так и с высокой точностью анализа тонких поверхностных слоев. Напомним, что электронно-ионные сканирующие микроскопы Quanta 3D имеют разрешение 3,5 нм при 35 кВ.

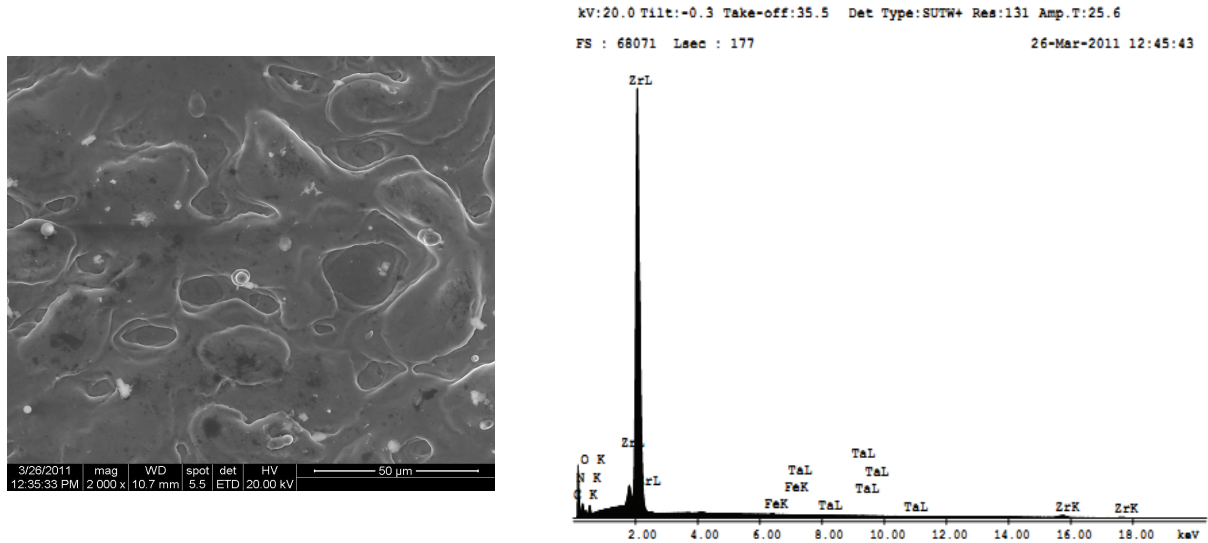


Рис. 2. Микроструктура центральной части облученного пятна (слева) и состав пятна (справа) на поверхности деформированного сплава

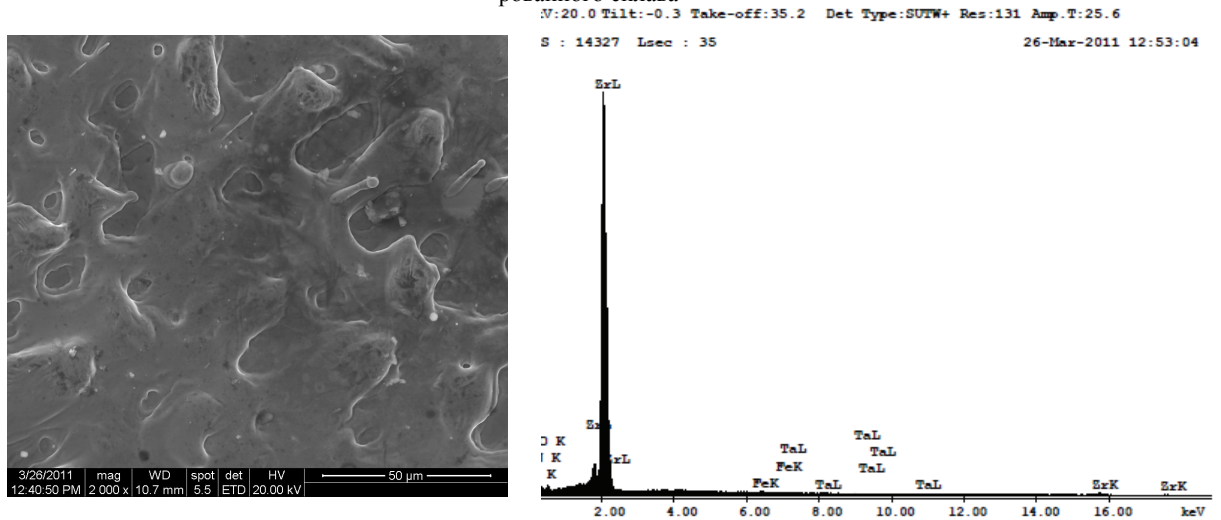


Рис. 3. Микроструктура части облученного лазером пятна на расстоянии 2/3 от центра (слева) и состав поверхности пятна (справа) деформированного сплава

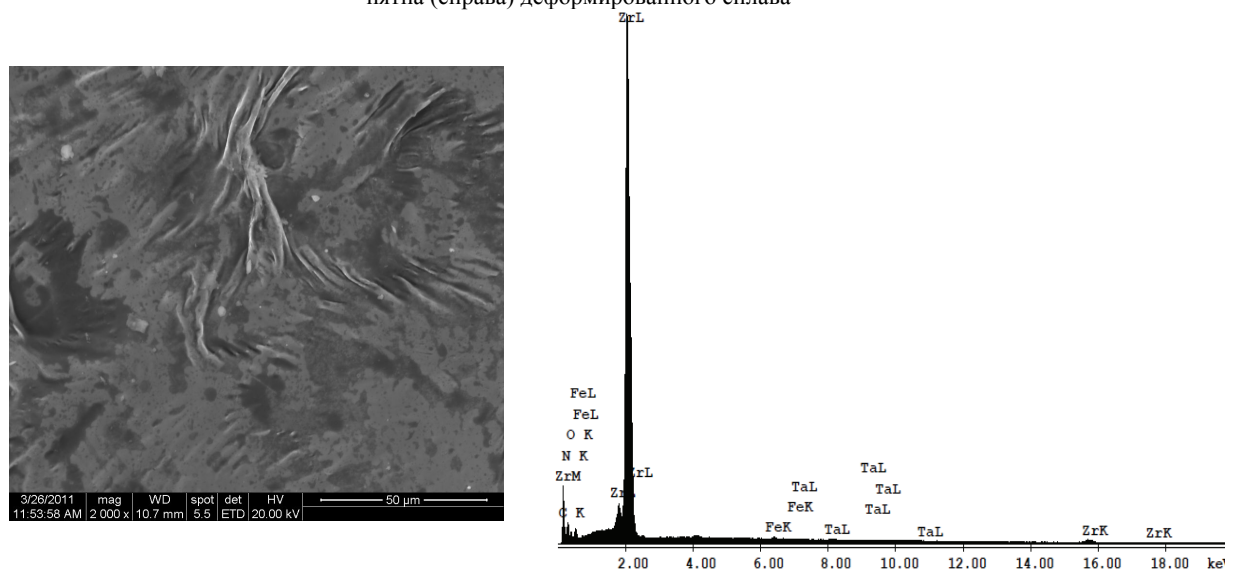


Рис. 4. Микроструктура центральной части облученного лазером пятна (слева) и состав поверхности пятна (справа) отожженного сплава

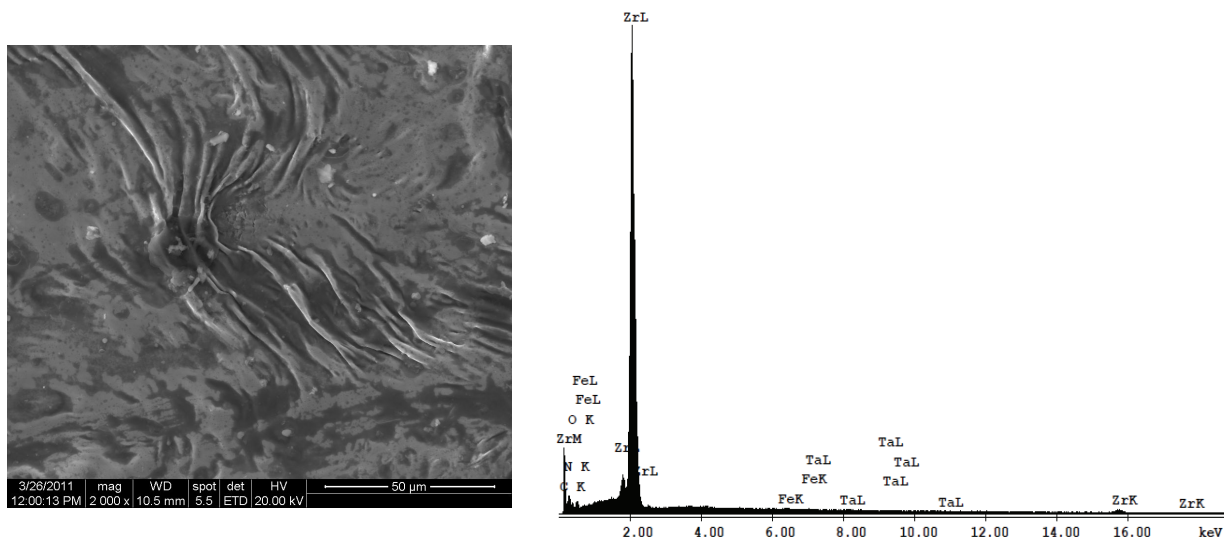


Рис. 5. Микроструктура части облученного лазером пятна на расстоянии 2/3 от центра (слева) и состав поверхности пятна (справа) отожженного сплава

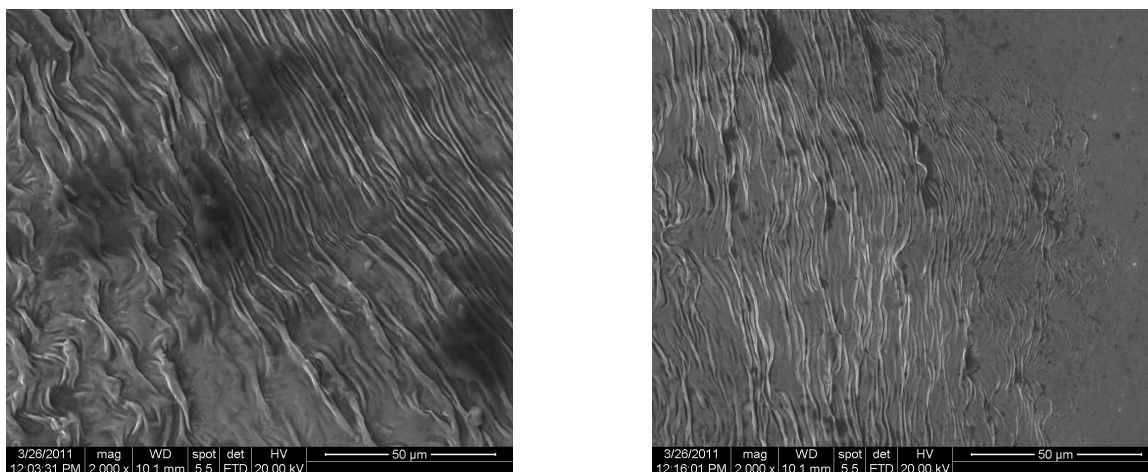


Рис. 6. Микроструктура поверхности облученного участка на краю (слева) и на границе (справа) отожженного сплава

В нашем случае, как и ранее [9] отсутствует изменение веса облученных образцов, что свидетельствует о практически полном отсутствии распыления поверхности. Волновая структура на поверхности сплавов после лазерного импульсного облучения с характерными значениями шага неровностей профиля поверхности свидетельствует о возбуждении капиллярных волн в результате тангенциальной неустойчивости Кельвина-Гельмгольца на границе расплавленный металл - лазерная плазма. Над поверхностью распространяется сверхбыстрый поток пара и плазмы в приповерхностном слое вдоль расплавленной поверхности облучаемых сплавов от центра к периферии.

Приведенные на рис. 2-6 волновые структуры сложного вида в центральной части облученного пятна отличаются от более упорядоченных структур вблизи края облученного пятна, что обусловлено значительным снижением мощности при распространении оплавленной зоны от центра к краю облученного пятна. На рис. 7 представлены данные зависимости средних значений периода между гребнями соседних волновых образований от расстояния в направлении от центра к краю пятна для отожженного сплава. Простой расчет на основе этих данных дает следующие приблизительные значения скорости распространения волны вдоль поверхности образца  $V \approx (0,8-1,0) \cdot 10^3$  м/с. Такие большие значения распространения фронта расплавленной жидкой фазы обусловлены в основном малой длительностью лазерного импульса (50 нс) и совместным действием разных механизмов.

Таким образом, с одной стороны, наблюдаемые после лазерного облучения волновая структура застывшей поверхности является результатом формирования неустойчивости Кельвина-Гельмгольца. Периоды волновых структур на охлажденной поверхности материалов хорошо согласуются с моделью капиллярных волн, возбуждаемых на расплавленной поверхности металлов потоком лазерной плазмы и движения приповерхностного слоя.

Уменьшение периода волновой структуры на поверхности при движении расплавленного фронта к краю облученного пятна связано с более быстрым остыванием расплава по направлению к краям образцов.

С другой стороны, сплавы характеризуются атомно-шероховатыми поверхностями, которым свойственно отсутствие плоских участков. С микроскопической точки зрения атомно-шероховатое состояние характеризуется высокой концентрацией разного рода поверхностных дефектов и осуществляется при достаточно высоких температурах. За счет тепловых флуктуаций, дефекты могут перемещаться по поверхности, объединяться друг с другом, и можно считать, что атомно-шероховатая поверхность представляет собой некую двумерную жидкость, структурными элементами которой являются дефекты. Такая система обладает, по сравнению с равновесной ситуацией, избыточной поверхностной энергией. Поэтому любая неровность поверхности должна «рассасываться» путем кристаллизации и плавления. В конце концов, кристалл принимает равновесную форму, а вся избыточная поверхностная энергия за счет диссипативных процессов переходит в тепло. В случае отсутствия диссипативных процессов избыточная поверхностная энергия, например, при лазерном облучении, может перейти только в кинетическую энергию движения жидкости, кристаллизация и плавление сопровождаются движением жидкой фазы за счет разности плотностей двух фаз. В отсутствие диссипации энергии поверхность не приходит в состояние равновесия. Это значит, что при бездиссипативной кристаллизации любое отклонение формы кристалла от равновесной приводит к возникновению колебаний поверхности. Эти колебания распространяются вдоль поверхности в виде волн, очень похожих на обычные капиллярные волны на поверхности жидкости. Это кристаллизационные волны, поскольку их существование целиком обусловлено периодической кристаллизацией после расплавления [10], и они могут осуществлять продвижение фронта расплава вдоль поверхности сплава.

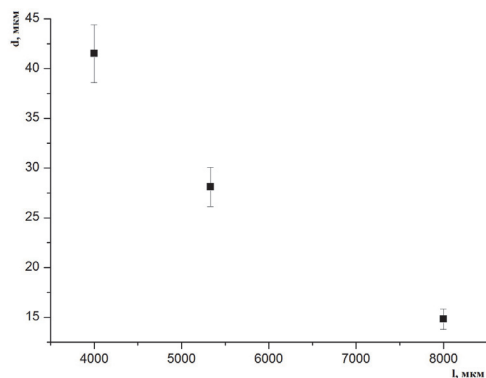


Рис. 7. Зависимости средних значений периода между гребнями соседних волновых образований от расстояния в направлении от центра к краю пятна для отожженного сплава

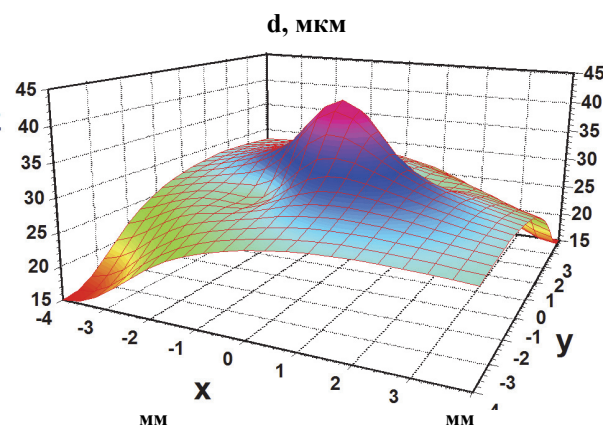


Рис. 8. 3D диаграмма зависимости периода волновой структуры от расстояния по облученному пятну в радиальном направлении

Источником энергии для формирования жидкой фазы является центральная часть лазерного пучка, форму которого можно проиллюстрировать с помощью 3D диаграммы зависимости периода волновой структуры от расстояния по облученному пятну в радиальном направлении (рис. 8). Видно, что основная часть энергии лазерного пучка сосредоточена в луче диаметром около 4 мм, т.е. в два раза меньшем, чем диаметр образовавшегося облученного пятна на поверхности сплава.

Таким образом, становится возможным регулирование, как относительного содержания интерметаллических нанокристаллических фаз в поверхностных слоях сплавов, степени кристалличности этих фаз так и рельефа поверхности за счет проведения лазерного импульсного облучения в различных условиях охлаждения поверхности и объема образцов сплавов.

## ВЫВОДЫ

В результате импульсного лазерного облучения поверхности циркониевых сплавов формируются аморфные фазы, концентрация включений интерметаллических фаз в поверхностном слое уменьшается почти вдвое. На поверхности сплавов формируются волновые структуры за счет быстрого застывания жидкого расплава, фронт которого движется с большой скоростью вследствие возможной реализации механизмов тангенциальной неустойчивости Кельвина-Гельмгольца или возникновения кристаллизационных волн.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Voevodin V.N. Konstruktsionnye materialy yadernoy energetiki - vyzov 21 veka // VANT. Seriya FRP i RM. – 2007. – Vyp. 2 (90). - S.10-22.
2. Kobylansky G., Novoselov A., Ostrovsky Z., Obukhov A., Shishin V., Shishov V., Nikulina A., Peregud M., Mahmood S.T., White D., Lin Y-P., Dubecky M. Irradiation-induced growth strain and microstructure of recrystallized, cold-worked and quenched alloys Zry-2, NSF and E635. 15th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, June 24–28, 2007, Sunriver Resort, Oregon, USA.

3. Dekhtyar I.Ya., Nemoshkalenko V.V., Tishchenko M.M., Razumov O.N., Tomashevskiy N.A. Messbauerovskaya konversionnaya spektroskopiya sistemy  $Ti-^{57}Fe$  posle lazernogo oblucheniya // Metallofizika. – 1983. - №9. – S.140-143.
4. Bykovskiy Yu.A., Nevolin V.N., Fominskiy V.Yu. Ionnyaya i lazernaya implantatsiya metallicheskikh maerialov. - M.: Energoatomizdat, 1991. – 238 s.
5. Moryashchev S.F. Primenenie lazernoy rezki i svarki v atomnoy promyshlennosti // Atomnaya tekhnika za rubezhom. - 1987. - №8. - S.11-16.
6. Kirichenko V.G., Kirdin A.I. Yaderno-fizicheskoe metallovedenie splavov tsirkoniya // Visnik Kharkivs'kogo natsional'nogo universitetu. Ser. fizychna "Yadra, chastynky, polya". - 2008. - №. 823.- Vyp. 3/39/. - S.25—45.
7. Martynenko Yu.V., Moskovkin P.G. O kapel'noy erozii metallov pod deystviem sryvov plazmy v tokamakakh // VANT.Ser. Termoyadernyy sintez. – 2000. – Vyp.1-№2. – S.65-69.
8. Gusakov M.G., Kondratova T.N., Minazhdinov M.S., Laryushin A.I. O prirode tochechnykh defektov, vznikayushchikh pri impul'snom lazernom obluchenii // FTP. – 1991. – T.25, №3. – S.369-371.
9. Kirichenko V.G., Kirdin A.I., Kovalenko T.A., Ostapov A.V. Vliyanie impul'snogo lazernogo oblucheniya na strukturu poverkhnostnykh sloev tsirkonievyykh splavov // The Journal of Kharkiv National University, physical series: Nuclei, Particles, Fields. – 2007. - №.777. – Vyp. 2/34. – S.41-50.
10. Keshishev K.O., Rarshin A.Ya., Shal'nikov A.I. Surface phenomena in quantum crystals // Soviet Scientific Reviews. Section A: Physics Reviews. – 1982. – Vol. 4. – P.143.
11. Keshishev K.O., Parshin A.Ya., Babkin A.V. Eksperimental'noe obnaruzhenie kristallizatsionnykh voln v  $He^4$  // Pis'ma v ZhETF. – 1979. – T.30, vyp.1. – S. 63-67.