

УДК 669.295: 539.

## ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ

**В.Г. Кириченко, А.И. Кирдин, Т.А. Коваленко, А.В. Остапов**

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Институт высоких технологий,  
61108, г. Харьков, пр. Курчатова, 31, E-mail: kirichenko@pht.univer.kharkov.ua*

Поступила в редакцию 25 февраля 2007г.

Обнаружено значительное изменение структуры и фазового состава поверхности железосодержащих сплавов на основе циркония при импульсном облучении лучом лазера АИГ:  $\text{Nd}^{3+}$  с длительностью импульса 50 нс и энергией в импульсе до 5 Дж. Изменение структуры проявляется в обнаруженных на поверхности ступенчато-волновых формированиях и в релаксации напряжений в области включений интерметаллических фаз. Изменение фазового состава обусловлено различным характером движения включений железосодержащих фаз при лазерном облучении: от поверхности вглубь для деформированных сплавов и из глубины к поверхности для отожженных сплавов.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** сплавы циркония, импульсное лазерное облучение, поверхность, эволюция микроструктуры, фазовые превращения.

Развитие ядерной энергетики и разработка более совершенных ядерных реакторов, поиск новых концепций, позволяющих повысить уровень безопасности будущих АЭС и их экономические показатели, требует дальнейшего использования и модернизации циркониевых тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) [1]. Это обуславливает необходимость исследований структурно-фазового состояния сплавов циркония в различных условиях термомеханического, радиационного и коррозионного воздействия. В частности, к таким воздействиям относится лазерная импульсная обработка поверхности сплавов для проведения импульсного отжига поверхности изделий. Наиболее важным параметром, определяющим процессы радиационного роста циркониевых сплавов, являются кристаллографическая структура и текстура, наличие выделений вторых фаз, а основным видом радиационных дефектов в облученных сплавах являются дислокационные петли [2, с.42-47]. Анализ текстуры обычно проводится для оптимизации технологии обработки и контроля качества продукции.

Причиной повышенного радиационного роста могут быть также температурные градиенты в печи для обработки оболочек ТВЭЛов. Можно достичь повышения качества термообработки циркониевых оболочек путем обеспечения равномерного распределения температуры в печи по поверхности оболочки и поддержания ее в строго заданных пределах либо быстрым сканированием по поверхности оболочки лазерного пучка. Результаты исследования влияния лазерного импульсного облучения на поверхность циркониевых сплавов могут быть использованы при контроле качества ТВЭЛов и при обработке их поверхности. Такой подход к решению проблемы радиационного роста оказывается гораздо более экономичным, чем введение дополнительного контроля текстуры. Важными технологическими процессами обработки оболочек с использованием луча лазера являются также лазерная резка и сварка [3].

Большинство лазерных технологических процессов связано с нагревом, плавлением и испарением вещества. Среди методов обработки материалов лазерным излучением выделяется поверхностное упрочнение лучом лазера с возможностью упрочнения локальных по глубине и площади объемов деталей, при этом твердость повышается на 15-20% по сравнению с известными методами термообработки. Методы лазерной обработки зависят от плотности излучения лазера и времени его воздействия. Нагрев лазерным излучением определяет такие процессы, как отжиг материалов, а также наиболее распространенный метод лазерного поверхностного упрочнения за счет фазовых превращений в твердом состоянии в поверхностных слоях металлов и сплавов при очень быстром нагреве и последующем охлаждении. Путем плавления можно также осуществлять такие методы поверхностной обработки, как легирование, аморфизацию, плакирование, лазерную очистку зерен металлов и сплавов. С помощью ударного нагружения проводится ударное упрочнение материалов. Лазерное упрочнение требует минимальной плотности потока излучения лазера ( $10^3$ - $10^4$  Вт/см<sup>2</sup>) при максимальном времени его воздействия ( $10^{-2}$ -1 с), в то время как ударное упрочнение требует максимальной плотности потока ( $10^8$ - $10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup>) при минимальной длительности воздействия излучения на поверхность, составляющей  $10^{-6}$ - $10^{-8}$  с.

Действие лазерного излучения на непрозрачные среды в широком диапазоне плотностей потоков вплоть до  $10^9$  Вт/см<sup>2</sup> удовлетворительно описывается тепловой моделью. Отражательная способность в оптическом диапазоне длин волн составляет для большинства металлов 70-95%, коэффициент поглощения также достаточно велик и составляет  $10^5$ - $10^6$  см<sup>-1</sup>. Стадия нагрева металлов и сплавов считается основной при анализе и исследовании технологических процессов, выполняемых без разрушения материалов. Поглощенная световая энергия передается глубинным слоям с помощью различных механизмов теплопроводности, из которых в диапазоне температур от сотен до десятков тысяч градусов основным для металлов является электронная теплопроводность.

Процесс лазерной имплантации сложен и включает различные механизмы и факторы преобразования материала в пленке и матрице при облучении. К ним относятся импульсный нагрев и плавление материала, плазмообразование, микрометаллургические процессы сплавления элементов, эффективность внедрения диффузанта, диффузия и конвективное перемешивание компонентов в расплаве, термодиффузия, формирование однородного распределения, тепловое сопротивление границы пленка - матрица, лазерно-стимулированные твердофазные реакции, сегрегация, аморфизация. Нам представляется, что эти непростые и актуальные материаловедческие задачи необходимо решать одновременно в двух направлениях:

- исследование структурно-фазовых превращений в металлах и сплавах, поскольку именно структурно-фазовая стабильность и эволюция микроструктуры материала ответственны за длительную эксплуатацию изделий;
- развитие ядерно-физических методов исследования микроскопических механизмов эволюции и стабильности микроструктуры материалов.

Задачи данного исследования состоят в изучении и анализе структуры и фазового состава поверхности циркониевых сплавов после импульсной лазерной обработки и лазерного импульсного напыления тонких пленок на поверхность циркония. Для решения этих задач является целесообразным применение мессбауэровской спектроскопии с регистрацией электронов внутренней конверсии в геометрии обратного рассеяния на ядрах  $Fe^{57}$  (МСКЭ) [4].

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Сплавы на основе йодидного циркония имели следующий состав (здесь и далее значения приведены в мас. % по шихте): Zr-0,63%Fe, Zr-0,31%Fe-1%Sn, Zr-0,31%Fe-0,28%V, Zr-0,31%Fe-0,5%Nb, Zr-0,31%Fe-0,5%Mo, Zr-0,31%Fe-1%Ta, сплав на основе кальцийтермического циркония - Zr-0,5%Sn-0,5%Nb-0,5%Fe. Готовили сплавы в вакууме методом электроннолучевой плавки. Слитки прокатывали с трехкратным промежуточным отжигом при 970 К в течение 3 ч. в вакууме  $1,3 \cdot 10^{-4}$  Па. После этого образцы подвергали прокатке до толщин от 1 мм до 50 мкм при комнатной температуре со степенью обжатия до 90%. Деформированные фольги затем подвергали изохронному отжигу в течение 1-15 часов в интервале температур 570-1070 К.

С помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $Fe^{57}$  в геометрии обратного рассеяния при регистрации электронов внутренней конверсии производили идентификацию железосодержащих фаз сплава в исходном состоянии, в процессе изохронного отжига и после лазерного облучения. Это позволяет применительно к соединениям железа определить фазовый состав в приповерхностном слое толщиной  $\approx 0,3$  мкм. Увеличение интенсивности спектров соответствует росту концентрации интерметаллических фаз в поверхностном слое глубиной до 0,3 мкм. Использовали источник  $Co^{57}$  в матрице Cr.

На рис. 1 приведен градуировочный спектр  $\alpha-Fe^{57}$ . Анализ поверхности образцов сплавов циркония производили с помощью микроскопа JEOL JSM-840. На рис. 2 приведена схема импульсного лазерного облучения с помощью лазера АИГ:  $Nd^{3+}$  (энергия в импульсе 4-5 Дж, длительность импульса 30-50 нс). Осаждение тонких слоев  $Fe^{57}$  на поверхность чистого циркония проводили с использованием лазера АИГ:  $Nd^{3+}$  меньшей мощности с длительностью импульса 30 нс.

N,  $10^2$ , имп.

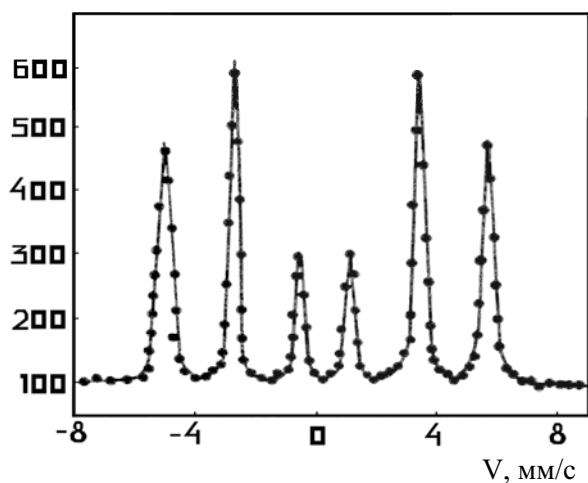


Рис. 1. Спектр МСКЭ в геометрии обратного рассеяния поверхности поликристаллического железа, обогащенного изотопом  $Fe^{57}$  до 85%.

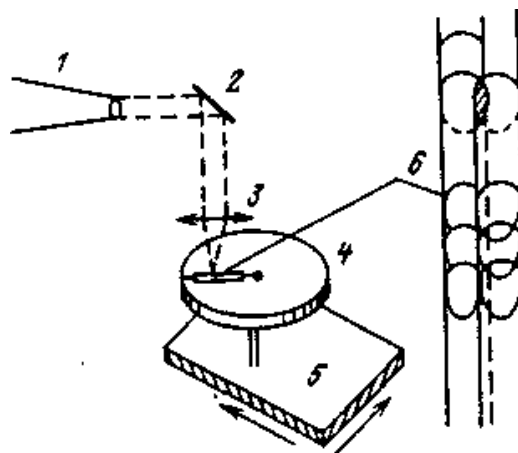


Рис. 2. Схема импульсного лазерного облучения с механической модуляцией.

1 - лазерный пучок, 2 - система поворота пучка, 3 - система фокусировки, 4 - система механической модуляции, 5 - система сканирования, 6 - образец.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Импульсное лазерное облучение сплавов циркония в воздушной атмосфере при комнатной температуре не приводит к окислению поверхности сплава при воздействии импульсами лазера длительностью от 30 до 50 нс. В экспериментах не наблюдали изменение массы образцов (для измерений использовали весы типа АДВ-200, точность взвешивания - 0,1 мг), что свидетельствует о практически полном отсутствии распыления поверхности образцов. Наблюдала оплавливание поверхности образцов, что демонстрируют макрофотографии облученных участков сплавов, приведенные на рис.3. Следует отметить, что на поверхности деформированных образцов сплавов (рис. 3 а,б) вне зоны облучения наблюдали сплошные участки цветов побежалости синего цвета.

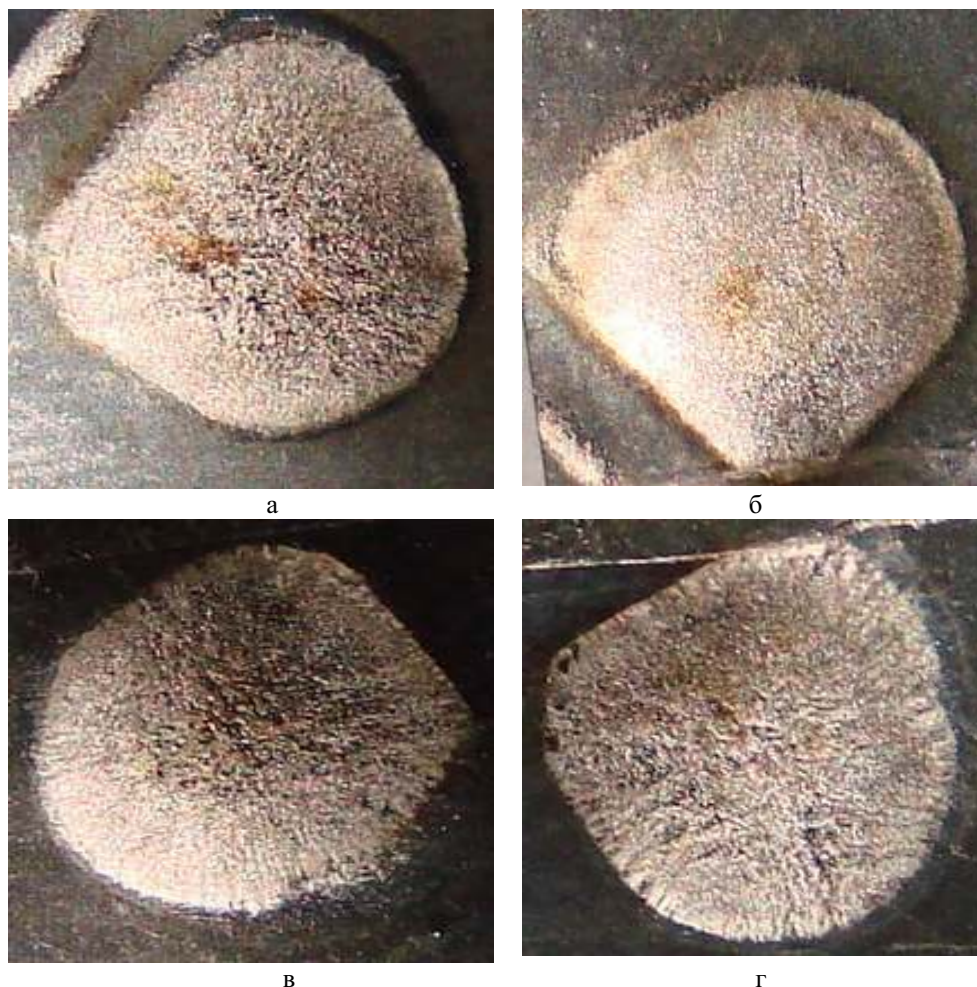


Рис. 3. Макрофотографии облученных лазером сплавов циркония. (x10)

а) Zr-Fe-Mo деформированный; б) Zr-Fe-Ta деформированный;  
в) Zr-Fe-Ta отожженный при 770 К в течение 15 часов; г) Zr-Fe-Ta отожженный при 970 К в течение 15 часов.

По рентгеноструктурным данным, текстура поверхности циркониевых сплавов после облучения изменяется. В исходном состоянии ярко выражена текстура [001], на облученном пятне наблюдаются эффекты термического отжига, о чем свидетельствует сужение дифракционных максимумов (002) на 30% в сплаве Zr-Fe-Nb и появление линий фазы  $Zr_2Fe$  в сплаве Zr-0,63%Fe.

Для определения возможности использования МСКЭ необходимо изучение структуры и состава слоев железа на поверхности циркония при лазерном импульсном осаждении. Нанесение тонкого слоя металлического  $Fe^{57}$  методом импульсного лазерного осаждения приводит к образованию ферромагнитного железа в аморфном состоянии, что видно из сравнения рис. 1 и рис. 4.

Приведенный на рис. 4 спектр слоя железа толщиной около 200 Å типичен для аморфных ферромагнетиков. Изомерный сдвиг положителен относительно кристаллического железа и равняется +0,18 мм/с, что свидетельствует об уменьшении электронной плотности на ядрах  $Fe^{57}$  в аморфной пленке по сравнению с кристаллическим железом. Линии спектра рассеяния уширены, что указывает на широкое распределение сверхтонких полей в аморфной фазе и связано с меньшей плотностью осаждаемых пленок. Среднее значение сверхтонких полей в аморфных пленках составляет 240-250 кЭ, что значительно меньше, чем для кристаллического железа, для которого это значение составляет 330 кЭ.

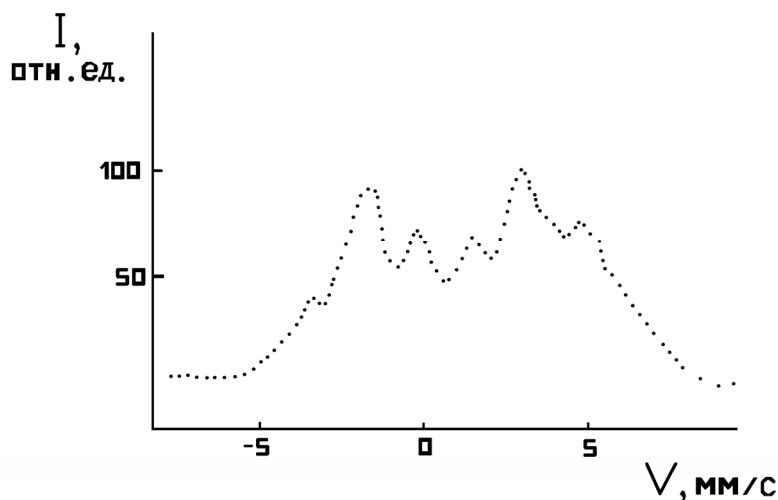


Рис. 4. Спектр обратного рассеяния аморфного слоя железа -57, полученного импульсным лазерным осаждением  $\text{Fe}^{57}$  на цирконий.

$\text{Fe}^{3+}$ , как это наблюдалось для неметаллических подложек. При этом наблюдение линий трехвалентного железа свидетельствует об образовании аморфного оксида железа - гематита. Таким образом, отсутствие линий  $\text{Fe}^{3+}$  при выдержке осажденных аморфных конденсатов железа на цирконии свидетельствует о более высокой стабильности пленок железа на цирконии и, следовательно, о возможности их использования при проведении лазерной имплантации.

В рамках упрощенной модели процесса лазерной имплантации металлических материалов, энергия лазерного излучения поглощается в скин-слое облучаемого вещества пленки и практически мгновенно (за время порядка  $10^{-11}$  с) передается решетке поглощающего материала. Материал, поглотивший излучение, быстро, за время порядка 1 нс, нагревается до температуры плавления. За счет теплового контакта между пленкой и матрицей по механизму теплопроводности происходит нагревание материала матрицы. При соответствующей толщине пленки и определенной (пороговой) плотности энергии лазерного излучения возможно одновременное существование расплава материала пленки и матрицы. Атомы пленки и матрицы взаимно перемешиваются в жидкой фазе в течение времени существования расплава. В результате диффузии формируется определенное распределение атомов пленки в поверхностном слое матрицы. Остывание материала сопровождается движением фронта отвердевания с характерными скоростями 10 м/с от границы раздела жидкость - твердое тело к поверхности. Это движение и «замораживает» концентрационное распределение легирующих атомов в поверхностном слое металлической матрицы.

Другой способ подготовки образцов сплавов циркония к лазерной имплантации при импульсном лазерном воздействии состоит в предварительной термомеханической обработке циркониевых сплавов [5]. Термомеханическая обработка включает насыщение приповерхностного слоя примесными атомами и интерметаллидами путем гомогенизирующего отжига при 920-1020 К в течение 30-100 часов, холодной пластической деформации до 90% и отжига при 770-1070К в течение 1-20 часов. В табл. 1 приведены режимы обработки для сплава цирконий-железо.

Табл. 1. Режимы термомеханической обработки сплава цирконий-железо.

Состав сплава (мас.%)	Гомогенизирующий отжиг		Степень деформации, %	Температура отжига, °C	Концентрация ионов $\text{Fe}^{57}$ в приповерхностном слое, %
	Температура, К	время, ч			
Fe 0,31; Nb 0,5; Zr ост.	970	50	95	700	3,5
Fe 0,31; Me0,5; Zr ост.	970	70	92	750	4
Fe 0,63	920	100	90	500	2,5
Zr ост.	750	30	98	800	2,8
	750	100	98	800	6,5
	650	30	90	500	2
Fe 0,63	600	20	85	450	0,85
Zr ост.	800	110	100	850	0,5

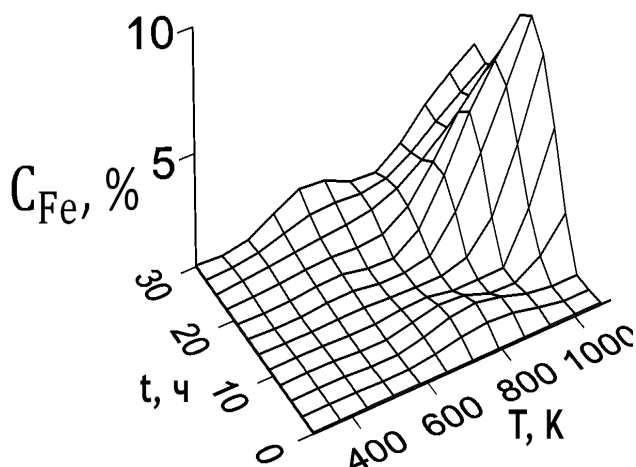


Рис. 5. Диаграмма, иллюстрирующая обогащение поверхностного слоя сплава  $Zr+0,5\% Sn+0,5\% Nb+0,5\% Fe$  примесью  $Fe^{57}$ .

ской фазы,  $T$  - температура отжига,  $t$  - время отжига (рис.5). Такая диаграмма позволяет определить области структурной и фазовой устойчивости сплавов циркония, положение границы между различными структурно-фазовыми состояниями, а также параметры стабильности микроструктуры сплавов. Диаграмма позволяет наглядно продемонстрировать кинетику сегрегации в сплаве  $Zr+0,5\% Sn+0,5\% Nb+0,5\% Fe$ . Анализ диаграммы позволяет выявить область максимального роста концентрации атомов  $Fe^{57}$ , именно, в температурном диапазоне 900-1000 К при временах отжига 5-15 час. Подобную неравномерность в развитии процесса сегрегации следует связывать со сменой механизмов миграции включений.

При проведении экспериментов по лазерному импульсному облучению сплавов циркония отмечены следующие особенности. Образуется широкий набор интерметаллических фаз. Наблюдается процесс аморфизации фаз. При облучении на поверхности сплава цирконий-железо образуются сложные структуры, обусловленные расплавлением поверхностного слоя и возможным ударным нагружением образцов сплава при облучении. Микроструктуры облученных участков отожженного сплава  $Zr+0,63\% Fe$  представлены на рис. 6-9.

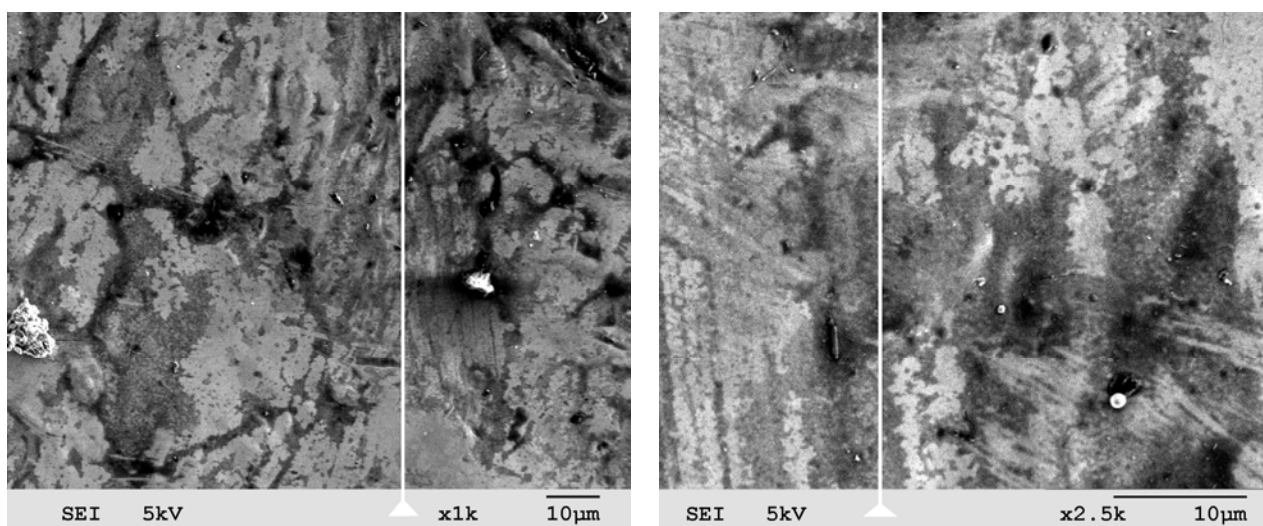


Рис. 6. Пограничная зона поверхности сплава цирконий-железо между необлученным (слева на каждой микрофотографии) и облученным участком образца, наблюдаемая при разном увеличении.

Интересным эффектом вследствие облучения является появление на поверхности сплава ступенчатых образований волнового типа, наблюдаемых при анализе микроструктуры облученных участков с разным увеличением (рис. 7). Подобные ступенчато-волновые образования наблюдали на поверхности кремния при термической релаксации [7]. Кроме того, как показано в [8], при лазерном облучении GaAs с глубиной расплава около 0,36 мкм, наблюдали генерацию значительного числа точечных дефектов с последующей кристаллизацией жидкой фазы и эффективным взаимодействием точечных дефектов с примесями в тонком поверхностном слое

Используемые режимы обработки позволяют достигать концентрации атомов примеси в приповерхностном слое от 2 до 6,5% по сравнению с 0,3-0,6% в исходном состоянии. Гомогенизирующий отжиг предназначен для получения в сплаве однородной структуры. При температуре отжига 650°C и времени отжига менее 30 ч не достигается достаточная однородность. Холодная пластическая деформация проводится для получения мелкодисперсной структуры, благодаря которой облегчается миграция атомов в приповерхностный слой. Подобная обработка эффективна для всех сплавов на основе циркония [6].

Примером подобного обогащения поверхностных слоев примесью  $Fe^{57}$  при термомеханической обработке сплавов является сплав  $Zr+0,5\% Sn+0,5\% Nb+0,5\% Fe$  на основе кальцийтермического циркония. На рис. 5 приведена зависимость концентрации железа в поверхностном слое от параметров обработки сплава: температуры и времени отжига. Данные представлены в виде трехмерной диаграммы в координатах  $C-T-t$ , где  $C$  - концентрация атомов  $Fe^{57}$ , входящих в состав интерметаллической фазы,



(до 300 Å). Подобные волновые явления наблюдали при импульсном лазерном облучении аморфного кремния с расплавлением, остыванием и кристаллизацией кремния [9], см. рис. 7 г, приведенный для сравнения. В центре, где нагрев максимален, успевают образоваться только мельчайшие кристаллики, фактически лишь зародыши кристаллов, растущие со сравнительно небольшой скоростью – до метра в секунду. Далее идет кольцевая зона, в которой температура меньше, чем в центре, но максимальны её перепады. Здесь растут довольно крупные удлиненные кристаллы, почти не имеющие дефектов кристаллической решетки и расположенные радиально. Скорость их роста около 50 м/с, поэтому даже за краткие доли секунды, пока кремний остается расплавленным, они успевают вырасти сравнительно большими. Внешняя граница этой зоны совпадает с внешней границей светового пятна от лазера. Далее лежат кольцевые зоны с косо расположенными кристаллами. В их строении много нарушений. В эти зоны тепло доходит не непосредственно с лучом, а распространяясь по кремнию из центральной зоны.

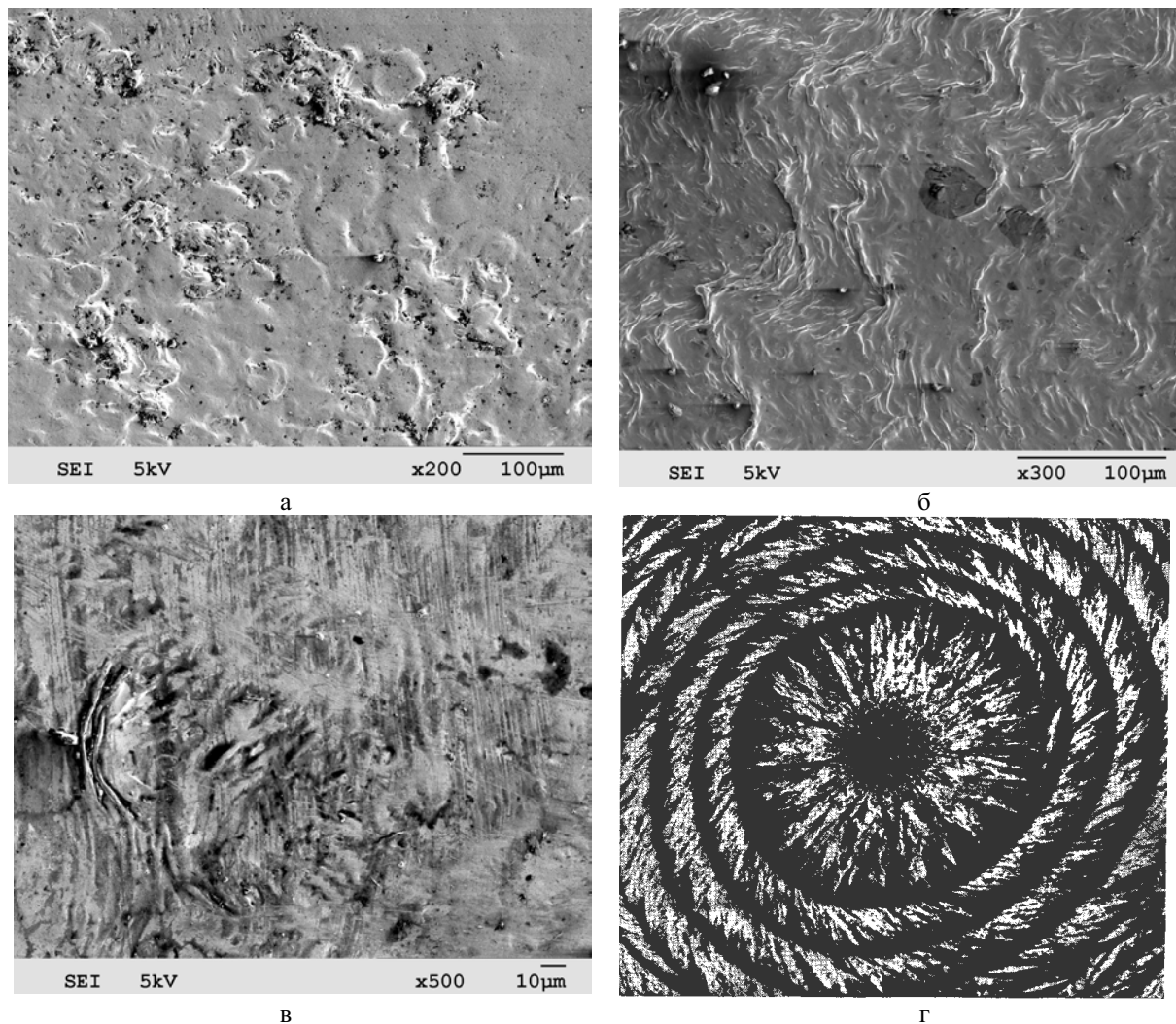


Рис. 7. Облученные участки поверхности сплава цирконий-железо.

а, б - релаксационные эффекты волнового течения материала под воздействием движения зоны оплавления;

в - создаваемые напряжениями при лазерном воздействии за счет возможного образования ударной волны.

г - микрофотография кристаллов кремния, возникших под действием мощного лазерного импульса (x3450) [9].

Волновая структура возникает в центральной части облученного пятна при развитии термических и, возможно, деформационных процессов при лазерном воздействии. Формирование волновой структуры на поверхности циркониевых сплавов после лазерного облучения может быть также связано с процессами образования капиллярных волн в результате развития неустойчивости Кельвина-Гельмгольца [10] на границе расплавленного металла – лазерная эрозионная плазма с характерными значениями длин волн волнового профиля поверхности в диапазоне 20-50 мкм (рис. 7 б). Кроме того, на рис. 8 заметны капли металла, образовавшиеся при капельной эрозии сплава, обусловленной формированием волновой структуры на поверхности при облучении. Характерный размер капель составляет 2-8 мкм, что удовлетворительно согласуется с длиной волны ступенчато-волнового профиля в предположении отрыва верхних частей волн профиля.

На рис. 7 и рис. 8 наблюдается локализация деформации вблизи включений на поверхности облученного сплава, связанная с релаксационными процессами термических напряжений вблизи интерметаллических вклю-

чений. Появление термических напряжений связано с охлаждением поверхности, после достижения очень высокой температуры при лазерном воздействии.

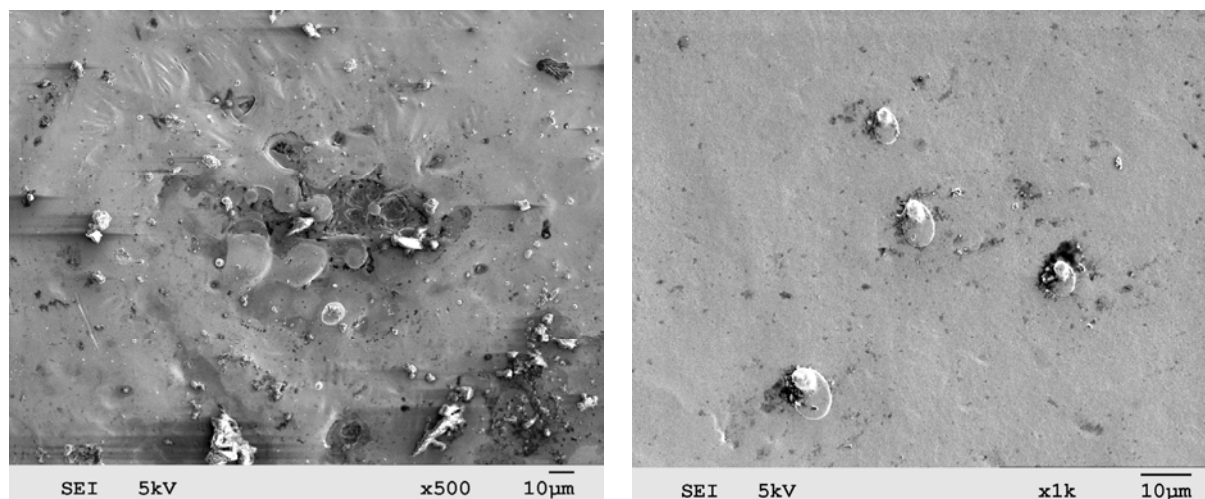


Рис. 8. Микроструктура облученной поверхности сплава цирконий-железо с включениями (слева) и каплями (справа) на поверхности и оплавленной зоной вокруг них

На рис. 9 представлена микроструктура поверхности зоны оплавления, на которой проявляются эффекты дендритного роста кристаллитов сплава после воздействия лазерного импульса. Таким образом, в результате лазерного воздействия на поверхности циркониевого сплава наблюдаются эффекты образования зон со ступенчато-волновой структурой, формирования релаксационных зон вокруг включений интерметаллических фаз и образование мелкозернистых дендритных структур при быстром охлаждении поверхности сплава.

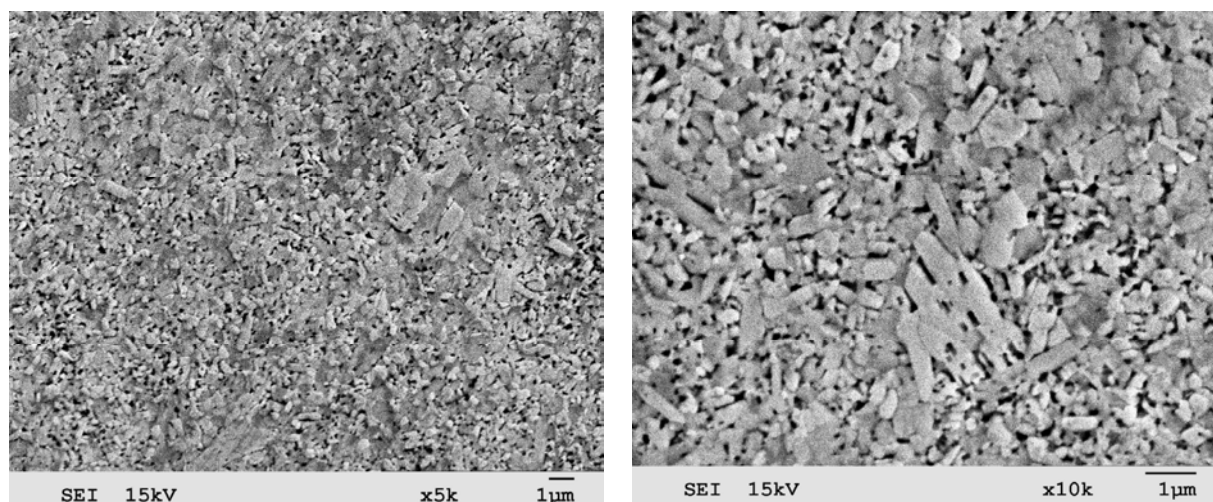


Рис. 9. Микроструктура облученной поверхности сплава цирконий-железо с проявлением дендритного строения оплавленной зоны.

Наиболее важным параметром, определяющим режимы взаимодействия лазерного излучения с веществом, является плотность потока лазерного излучения, поглощаемого при взаимодействии. При воздействии лазерного излучения на металл оптическая длина поглощения  $1/\alpha$  мала по сравнению с длиной тепловой диффузии, т.е.  $\alpha\sqrt{2\chi t_n} \gg 1$ , где  $\chi$  - коэффициент температуропроводности;  $t_n$  - длительность лазерного импульса. В этом случае энергия, поглощенная за время действия лазерного излучения и идущая на нагрев слоя толщиной  $\sqrt{2\chi t_n}$ , равна  $(1-R)qt_n$ , где  $q$  - плотность потока энергии падающего лазерного излучения;  $R$  - коэффициент отражения. Тогда изменение температуры данного слоя можно оценить из выражения [11, с.64]:

$$\Delta T \approx \frac{(1-R)q}{\rho c} \sqrt{\frac{t_n}{2\chi}}, \quad (1)$$

где  $c$  - теплоемкость вещества;  $\rho$  - его плотность. Скорости нагрева вещества за счет поглощения лазерного излучения и его охлаждения за счет отвода тепла вглубь материала -  $\Delta T/t_n$  можно считать примерно равными. Для  $q = 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>,  $t_n = 10$  нс их значения для большинства металлических материалов составляют  $10^{10}$ - $10^{11}$  К/с.

Различные плотности световой энергии могут приводить к различным значениям температуры зоны облучения и толщины расплавленного слоя  $d_{пл}$ . Оценим эти величины. Температуру поверхности образцов при облучении их световым лучом лазера с гауссовым профилем интенсивности определим по формуле [12]:

$$T_{пов}(t) = \frac{2E_{и}(1-R)}{\pi c \rho t_{и} \sqrt{\pi \chi}} \int_0^t \frac{p(t')}{\sqrt{t-t'}[r^2 - 4\chi(t-t')]} dt', \quad (2)$$

где  $E_{и}$  – энергия в импульсе,  $r$  – радиус луча,  $p(t')$  – распределение импульса во времени.

Результаты расчетов по формулам (1) и (2) приведены на рис. 10. Оценка толщины расплавленного слоя  $d_{пл}$ , по данным рис. 10, дает значение около 0,65 мкм при соответствующем значении изменения температуры в слое около 2280 К (температура плавления циркония – 2125 К, температура кипения – 2850-2970 К).

Максимальную глубину плавления  $d_{max}$  можно оценить следующим образом. Так как  $d_{max} \sim \sqrt{\chi t_{исп}}$ , где  $t_{исп}$  – момент достижения температуры испарения  $T_{исп}$ , определяемый из соотношения:

$$T_{исп} \cong \frac{2q}{k} \sqrt{\frac{\chi t_{исп}}{\pi}}, \quad (3)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана, то отсюда следует формула для оценки максимальной глубины плавления:

$$d_{max} \approx \frac{\sqrt{\pi k T_{исп}}}{2q}. \quad (4)$$

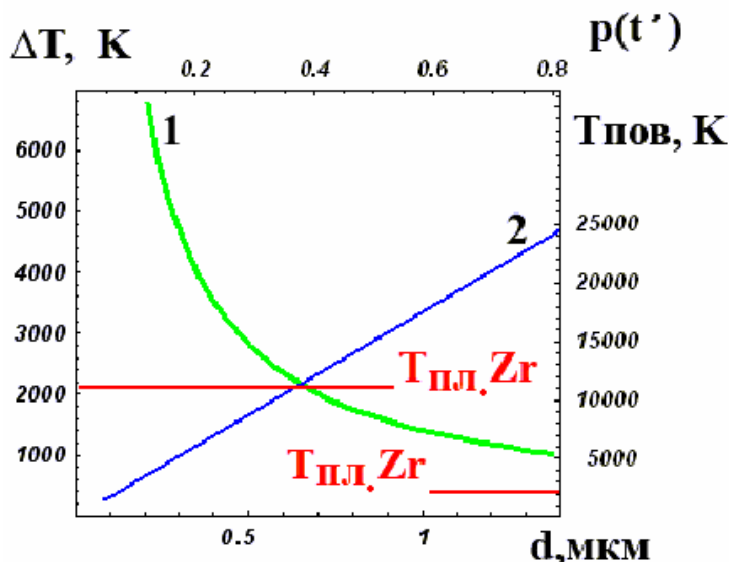


Рис. 10. Зависимости разности температур на границах поверхностного слоя от его толщины (1) и температуры поверхности образца от плотности распределения энергии в импульсе (2). Расчеты выполнены по формулам (1) и (2), соответственно.

В нашем случае циркониевых сплавов для глубины проплавления  $d_{max}$  получено значение 0,44 мкм, что по порядку величины совпадает со значением (0,65 мкм), полученным при анализе зависимостей, представленных на рис. 10. Вообще, для металлов при  $q \approx 10^8$  Вт/см<sup>2</sup> значение  $d_{max}$  лежит в интервале 0,2-1,0 мкм. Таким образом, в нашем случае формирование поверхностного слоя циркониевых сплавов происходит в результате плавления и перераспределения компонентов при последующем охлаждении из жидкофазного состояния в поверхностном слое толщиной до 7000 Å.

Выше указывалось, что процессы миграции включений при отжиге деформированного сплава Zr+0,5%Sn+0,5%Nb+0,5%Fe, как показано на C–T–t диаграмме (рис. 5), приводят к сегрегации частиц интерметаллических фаз в поверхностном слое толщиной 0,1-0,3 мкм. Исходный спектр деформированного сплава (рис. 11а) соответствует номинальному содержанию интерметаллической фазы Zr(Nb<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub> в сплаве на поверхности и в объ-

еме материала в отсутствие процессов миграции. Нормированная на концентрацию Fe<sup>57</sup> интегральная интенсивность спектра исходного образца соответствует однородному распределению включений и используется для расчета коэффициента  $\chi$ , описывающего сегрегацию (обогащение) поверхностного слоя интерметаллическими включениями. Расчет  $\chi$  проводили по формуле:

$$\chi = \frac{[y/(1-y)]}{[x/(1-x)]}, \quad (5)$$

где  $x$  – объемная концентрация изотопа Fe<sup>57</sup>;  $y$  – поверхностная концентрация в слое до 3000 Å примеси Fe<sup>57</sup> в составе интерметаллической фазы. Для описания поверхностной сегрегации включений интерметаллических фаз, т.е. расчета коэффициента сегрегации  $\chi$  использовали экспериментальные данные, представленные в виде трехмерной диаграммы в координатах C–T–t (рис. 5).

По данным мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов, позволяющей анализировать поверхностные слои глубиной до 3000 Å, поведение деформированных сплавов с исходной мелкозернистой структурой при лазерном облучении (рис. 11 а,б), а также спектры отоженных сплавов до температур отжига 500 К, т.е. в условиях относительной стабильности исходной мелкозернистой структуры, существенно отличается от результатов лазерного воздействия на отоженные при более высоких температурах сплавы (рис. 12,



зависимость 2). Представленная на рис. 12 зависимость 1 описывает рост коэффициента  $\chi$  при повышении температуры изохронного отжига (время отжига при каждой температуре составляло 5 час) в случае образцов сплавов, не подвергнутых лазерному облучению.

В деформированных сплавах наблюдаются последствия импульсного отжига как циркониевой матрицы сплавов, так и интерметаллических фаз. Кроме того, за счет наличия в деформированных сплавах исходной мелкозернистой структуры при импульсном лазерном воздействии наблюдается движение включений интерметаллических фаз в объем образцов сплавов, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности линий интерметаллических фаз на облученной стороне (рис. 11 б) по сравнению с необлученной стороной (рис. 11 а). В исходном состоянии до облучения интенсивности спектров рассеяния обеих сторон были одинаковы.

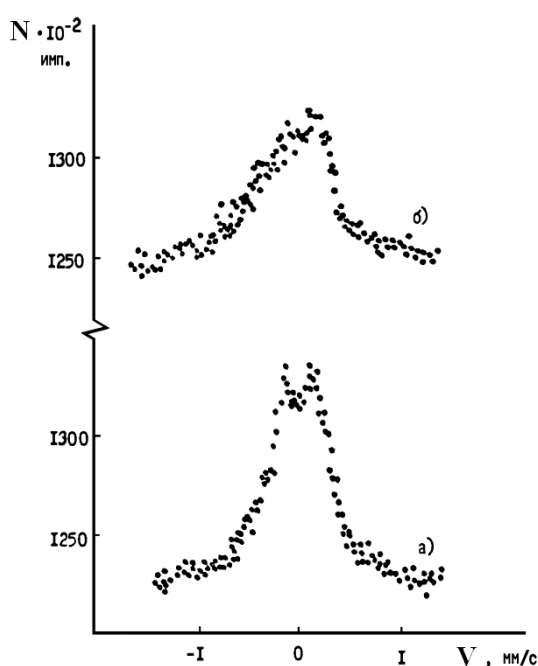


Рис. 11. Спектры рассеяния поверхности деформированного неотожженного сплава  $Zr+0,5\%Sn+0,5\%Nb+0,5\%Fe$   
а - необлученная сторона, б - облученная сторона.

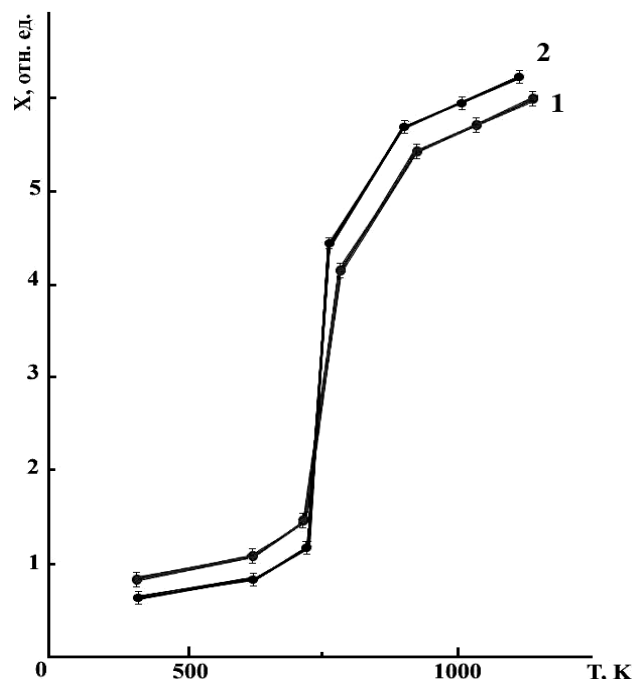


Рис. 12. Зависимость обогащения поверхностного слоя интерметаллидами в сплаве  $Zr-0,31\%Fe-0,5\%Nb$  от температуры отжига (1) и изменение ее при лазерном облучении (2).

В случае лазерного облучения отожженных сплавов (рис. 12, зависимость 2) наблюдается увеличение коэффициента сегрегации, т.е. рост концентрации интерметаллических включений в поверхностном слое, обусловленное миграцией включений к поверхности. Для определения скорости движения включений в поверхностном слое, доступном для анализа с помощью МСКЭ, необходимо знать размер включений и их распределение в поверхностном слое. Это достаточно трудная задача. Лазерное импульсное облучение отожженных сплавов циркония напротив приводит к почти двукратному увеличению интенсивности спектров рассеяния, что и дает в результате рост коэффициента сегрегации после лазерного облучения (рис. 12, зависимость 2) для сплава цирконий-железо-ниобий. Тем не менее, приближенная оценка скорости движения включений к поверхности отожженных сплавов циркония дает приблизительно такое же значение, как и для деформированных сплавов за счет того, что в отожженных сплавах размер включений составляет перед облучением около  $600 \text{ \AA}$ , по сравнению со значением  $200 \text{ \AA}$  для деформированных сплавов.

Одно из объяснений наблюдаемых эффектов при облучении отожженных сплавов может быть связано с быстрым остыванием поверхности сплавов и возникновением градиента температур, направленным к поверхности и обеспечивающим движение и рост включений в поверхностном слое. В деформированных сплавах наблюдаются эффекты температурного воздействия на интерметаллические включения, выражающиеся в уменьшении концентрации включений в поверхностном слое сплава по градиенту температурного поля при импульсном лазерном воздействии. В случае деформированных сплавов этого не происходит по причине преобладающего влияния на протекающие процессы значительной мелкозернистости структуры сплавов и мелкодисперсности включений в деформированных сплавах.

По сравнению с ионным облучением сплавов циркония, характеризующимся аморфизацией интерметаллических включений в поверхностном слое без заметного изменения концентрации включений в поверхностном слое [13], лазерное облучение характеризуется иными последствиями, а именно, различным характером движения включений железосодержащих фаз после лазерного воздействия: от поверхности вглубь деформированных сплавов и из глубины к поверхности в случае отожженных сплавов. В отожженных сплавах наблюдается увеличение концентрации включений в поверхностном слое, возможно, за счет термических градиентов и напряжений, образующихся при лазерном воздействии. Подобные эффекты увеличения содержания интерме-

таллических включений в тонком поверхностном слое наблюдаются при термическом отжиге деформированных со степенью обжатия до 95% циркониевых сплавов. Противоположные эффекты наблюдаются при формировании напряженного поверхностного слоя в случае пластической деформации отожженных сплавов Zr-Fe и Zr-Fe-Ta [14].

### ВЫВОДЫ

После облучения импульсом лазера длительностью 50 нс и энергией в импульсе до 5 Дж обнаружено изменение структуры и фазового состава поверхности железосодержащих сплавов на основе циркония. На поверхности сплавов в центре облученного пятна наблюдаются ступенчато-волновые формирования и небольшие (до 5-10 мкм) капли расплавленного металла, образование которых обусловлено по всей видимости развитием неустойчивости на границе раздела расплав - лазерная эрозионная плазма. В области включений интерметаллических фаз наблюдается релаксация напряжений, связанная с процессами быстрого охлаждения поверхности сплавов. На пограничных участках наблюдается образование дендритных структур при быстром охлаждении поверхности сплава. Изменение фазового состава поверхностного слоя обусловлено различным характером движения включений железосодержащих фаз при лазерном облучении: от поверхности вглубь деформированных сплавов и из глубины к поверхности в случае отожженных сплавов. Лазерная импульсная обработка циркониевых сплавов позволяет регулировать концентрацию интерметаллидов в поверхностном слое (глубиной до 0,3 мкм) сплавов. Формирование поверхностного слоя сплавов происходит в результате плавления слоя и перераспределения компонентов при последующем охлаждении из жидкофазного состояния со скоростью примерно  $10^6$  К/с в поверхностном слое толщиной до 7000 Å.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Неклюдов И.М., Ажажа В.М. Методы оценки и управления ресурсом объектов атомной энергетики // Труды XVII Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, 4-9 сентября 2006 г. Алушта, Крым. XVII ICPRP. - С.61-62.
2. Воеводин В.Н., Неклюдов И.М. Эволюция структурного состояния и радиационная стойкость конструкционных материалов. - Киев: Наукова думка, 2006. - 376 с.
3. Моряшев С.Ф. Применение лазерной резки и сварки в атомной промышленности // Атомная техника за рубежом. - 1987. - №8. - С.11-16.
4. Чекин В.В., Кириченко В.Г., Резниченко Э.А. Сверхтонкие взаимодействия и радиационные повреждения в металлах. - Киев: Вища школа, 1986. - 136с.
5. Способ подготовки образцов сплавов циркония к исследованию радиационных повреждений: А.с. 1253279 СССР, МКИ G01N1/28/ В.Г. Кириченко (СССР). - 5 с.: ил.
6. Кириченко В.Г., Чекин В.В. Мессбауэровское исследование приповерхностной сегрегации в сплавах циркония: Сб. "Взаимодействие мессбауэровского излучения с веществом". - М.: Изд-во МГУ, 1987. - С.18-21.
7. Toroczka Z., Williams E.D. Nanoscale Fluctuations at Solid Surfaces // Physics Today. - 1991. - Dec. - P.24-28.
8. Гусаков М.Г., Кондратова Т.Н., Минаждинов М.С., Ларюшин А.И. О природе точечных дефектов, возникающих при импульсном лазерном облучении // ФТП. - 1991. - Т.25, №3. - С.369-371.
9. Атаев Б.М. Импульсный лазерный отжиг полупроводников // Физика и химия обработки материалов. - 1988. - №4. - С.5-9.
10. Мартыненко Ю.В., Московкин П.Г. О капельной эрозии металлов под действием срывов плазмы в токамаках // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. - 2000. - Вып.1, №2. - С.65-69.
11. Быковский Ю.А., Неволин В.Н., Фоминский В.Ю. Ионная и лазерная имплантация металлических материалов. - М.: Энергоатомиздат, 1991. - 238 с.
12. Дехтяр И.Я., Немошкленко В.В., Тищенко М.М., Разумов О.Н., Томашевский Н.А. Мессбауэровская конверсионная спектроскопия системы Ti-<sup>57</sup>Fe после лазерного облучения // Металлофизика. - 1983. - №9. - С.140-143.
13. Кириченко В.Г., Прысь А.Л. Амorfизация нанокристаллических включений интерметаллидов в сплаве Zr - Fe<sup>57</sup> при ионном облучении // Вісник Харківського національного університету. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". - 2004. - №619. - Вип. 1/23/. - С.105-109.
14. Кириченко В.Г., Кирдин А.И. Особенности образования интерметаллидов в сплавах Zr - Fe<sup>57</sup>- М (М=V, Cr, Nb, Mo, Cu, Ta) // Вісник Харківського національного університету. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". - 2006. - №721. - Вип. 1/29/. - С.65-71.

### THE INFLUENCE OF IMPULSE LASER IRRADIATION ON STRUCTURE OF SURFACE LAYS ZIRCONIUM ALLOYS

V.G. Kirichenko, A.I. Kirdin, T.A. Kovalenko, A.V. Ostapov

Kharkov National University, High Technology Institute,

31 Kurchatov St., Kharkov, 61108, Ukraine. E-mail: kirichenko@pht.univer.kharkov.ua

The considerable change of surface structure and phase composition of ferriferous zirconium alloys under irradiation by AYG: Nd<sup>+3</sup> laser with 50 ns impulse duration and energy up to 5 Joule per impulse were discovered. The surface structure change was detected as step-wave formations and strain relaxation in the areas of intermetallic phase inclusions. The phase composition change was caused by different nature of motion for ferriferous zirconium alloys phase inclusions under laser irradiation. It was in direction from surface to deep for strained alloys and from deep to surface for annealed alloys.

**KEY WORDS:** zirconium alloys, impulse laser irradiation, surface, microstructure evolution, phase transformations.