

## Структура та властивості поверхневих шарів деформованого цирконію, легованого Nb, Mo та В шляхом лазерної обробки поверхні

М. В. Мінаков, А. М. Блощаневич, Ю. М. Подрезов\*,  
Н. М. Марченко, Б. В. Шуригін, А. І. Стегній

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України  
Україна, 03142, Київ, вул. Омеляна Прицака, 3  
\*E-mail: [yupodrezov@ukr.net](mailto:yupodrezov@ukr.net)

*Проведено дослідження фазового складу та структури приповерхневих шарів цирконієвих стрічок, підданих лазерній обробці у вихідному стані та легованих В, Мо, Nb. Виконано рентгеноструктурний аналіз шарів, визначено їх фазовий склад. Продемонстровано вплив  $\beta$ -стабілізуючих елементів на зміни фазового складу. Легування Nb та Мо сприяє докорінним фазовим змінам в поверхневому шарі завдяки стабілізації  $\beta$ -фази, існування якої позитивно впливає на твердість та корозійну стійкість, що є важливим для захисту поверхонь виробів ядерної енергетики та медичного призначення. Додавання В значно підвищує твердість покриттів, що сприяє покращенню їх зносостійкості.*

**Ключові слова:** лазерна обробка, покриття, фазовий склад, дисперсні карбіди, твердість.

### Вступ

Цирконій широко використовується в ядерній, космічній та аерокосмічній промисловості завдяки своїй винятковій стійкості до корозії та окиснення [1—3]. Цирконій також знайшов застосування в промисловості біомедичних пристроїв для несучих імплантатів завдяки своїй зносостійкості та стійкості до корозії [4—6]. Однак через низьку твердість і низьку зносостійкість цирконієвого сплаву він піддається серйозному впливу тертя та ерозії в робочому середовищі та схильний до зносу. Зовнішня стінка твелу з цирконієвого сплаву зазвичай зношена більш серйозно і поломка зовнішньої стінки може спричинити витік ядерного палива та призвести до аварії. Таким чином, модифікація та покращення поверхні цирконієвого сплаву може бути ключем до збільшення терміну служби виробів завдяки підвищенню їх поверхневої твердості та зносостійкості [2, 3]. Тому, окрім застосування сплавів цирконію як конструкційних матеріалів, вони є популярними як покриття для підвищення зносостійкості та опору високотемпературному окисненню виробів. Лазерне оплавлення дозволяє створювати товсті покриття з внесенням зміцнюючих частинок, що забезпечує зростання твердості, зносостійкості та ін [7]. Тому дослідження мікроструктури та властивостей лазерних покриттів є актуальним. Формування захисного шару поєднується з хіміко-термічною обробкою приповерхневої зони. Лазерна обробка суттєво збільшує міцність, зносостійкість, твердість і корозійну стійкість поверхневого шару за рахунок фазових і структурних перетворень, оплавлення, плакування [8]. Раніше нами проведено

дослідження впливу лазерної обробки в середовищі азоту на процеси формування структури та величину мікротвердості поверхневого шару технічно чистого титану та титанового сплаву ОТ4, легованого С, В, Nb [9]. Продемонстровано, що додавання В значно збільшує твердість сплавів. Легування Nb та Мо підвищує твердість та сприяє докорінним фазовим змінам в поверхневому шарі завдяки стабілізації  $\beta$ -фази.

Метою даної роботи є дослідження впливу лазерної обробки на структуру та властивості приповерхневого шару деформованого цирконію, легованого В, Nb та Мо шляхом оплавлення відповідної порошкової обмазки.

### Матеріали та методи досліджень

Для лазерної обробки використовували деформовану цирконієву стрічку з Zr 0,1 технічної чистоти з вмістом: О — до 0,15%, Н — до 0,012% та домішок інших елементів 0,3%, товщина стрічки 5 мм. Поверхні зразків перед лазерною обробкою шліфували та електролітично полірували. Лазерну обробку проводили в режимі оплавлення поверхні на вихідних зразках та на зразках з обмазуванням порошками бору, ніобію ( $d_{\text{п}} < 40$  мкм) та Мо ( $d_{\text{п}} < 5$  мкм) на клейовій основі. Після сушіння поверхню зразка з порошковим покриттям механічно полірували до товщини шару 50—70 мкм. Для лазерної обробки зразків використано лазерну установку “Квант-15”, що працює в імпульсному режимі з енергією в імпульсі 5,9—6,1 Дж (довжина хвилі випромінювання 1,06 мкм), з тривалістю імпульсу  $5 \cdot 10^{-3}$  с, діаметром лазерної плями 0,1 см та коефіцієнтом перекриття плям 0,75, що забезпечує рівномірну обробку поверхні. Глибина плавленого шару складала 150—200 мкм. Плавленню піддавалось нанесене покриття і поверхневий шар цирконію (приблизно в однаковому співвідношенні по товщині). Структура покриття формувалась під дією лазерної обробки та наступного охолодження зі швидкістю 100 град/с. На рис. 1 показана мікроструктура в поперечному перерізі зразка (лазерне легування молібденом). Видно переріз доріжок, якими йшло оплавлення обмазки, в оплавленому шарі спостерігаються прошарки інтерметалічної фази.

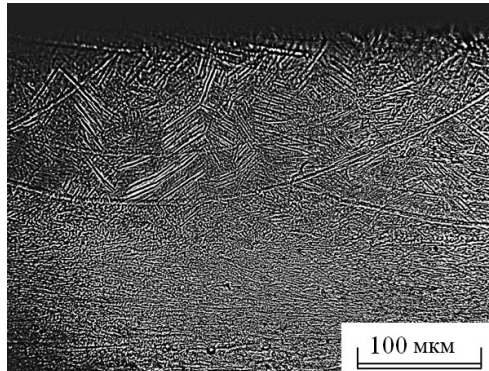


Рис. 1. Мікроструктура поперечного перерізу зони оплавлення покриття, легованого молібденом.

Для аналізу впливу лазерної обробки на властивості оброблюваного матеріалу за допомогою оптичного мікроскопа МІМ-7 було досліджено мікроструктуру, на твердомірі ПМТ-3 виміряно мікротвердість. Для визначення середнього значення мікротвердості поверхні на кожному зразку проведено близько 40 вимірювань. Досліджено розподіл мікротвердості по поверхні. Крім того, проаналізовано залежність мікротвердості в зоні оплавлення як функцію відстані  $l$  від поверхні зразка. Рентгеноструктурний аналіз зразків виконано на дифрактометрі ДРОН-3М. Зйомки

здійснювали з поверхні покриття з нанесенням на поверхню порошкового кремнію як зразок-еталон. Аналіз рентгенограм за Рітвелдом проводився за допомогою ПЗ Powder cell 2.3.

## Результати досліджень

### Структура та властивості оплавленої лазером поверхні та приповерхневого шару

Дослідження впливу лазерної обробки на склад та властивості поверхневого шару вихідного цирконію потрібні для розуміння структурних змін, що відбуваються при лазерному плавленні, та їх впливу на механічну поведінку приповерхневих шарів вихідної цирконієвої стрічки. Ці результати важливі для порівняння з результатами, що отримані під час легування.

Рентгенівські дослідження поверхні показали, що лазерна обробка не вплинула на фазовий склад. Після швидкого гартування в цирконії в поверхневому шарі утворюється переважно дрібнозеренна ГЦУ структура. Основний метал також має ГЦУ гратку. Певне розширення рентгенівських ліній вказує на наявність деформаційної субструктури.

На рис. 2 наведено розподіл твердості оплавленої лазером поверхні та приповерхневого шару Zr. Видно, що в плавленій зоні твердість складає  $H_{\mu} = 340\text{—}320$ , в зоні термічного впливу вона знижується до  $H_{\mu} = 280$  через зменшення швидкості загартування і, нарешті, знову збільшується на віддаленні від покриття до  $H_{\mu} = 310$  за рахунок наявності деформаційної субструктури у вихідному зразку. Як буде показано далі, ці зміни є незначними у порівнянні з впливом легування.

### Легування Мо

На рис. 3 наведено фазову діаграму Mo—Zr. Молибден є стабілізатором фази  $\beta$ -Zr [1]. Єдиною інтерметалічною фазою в системі є  $\text{Mo}_2\text{Zr}$ , ідентифікована як Laves c15 (кубічна гратка типу  $\text{MgCu}_2$ ), яка утворюється перитектично з розплаву. Другою інваріантною реакцією є евтектичний розпад розплаву на Zr-ОЦК ( $\beta$ -Zr) і Laves, а третьою — евтектоїдний розпад твердого розчину  $\beta$ -Zr на Zr-ГЦУ ( $\alpha$ -Zr) і  $\text{Mo}_2\text{Zr}$ . Згідно з роботою [2], в результаті нагрівання сплавів Zr з Мо в ( $\alpha + \beta$ )- або  $\beta$ -фазових областях і подальшого відпалу в  $\alpha$ -області відбувається виділення дрібних інтерметалічних часток сполуки  $\text{ZrMo}_2$ , які забезпечують сплавам більш високу корозійну стійкість і міцність.

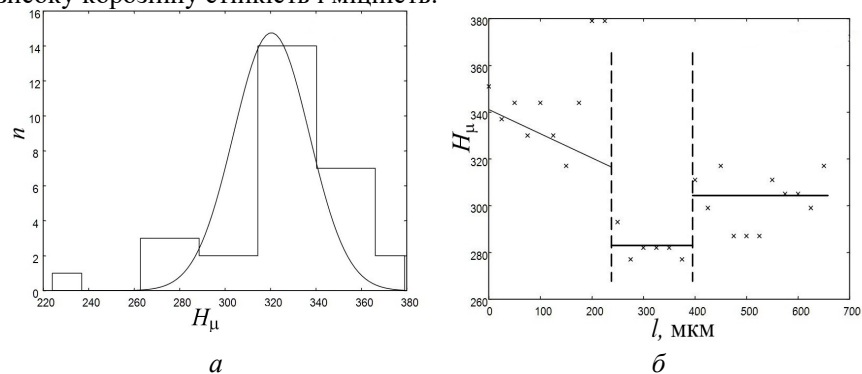


Рис. 2. Розподіл твердості оплавленої лазером поверхні (а) та зміна твердості в приповерхневому шарі Zr (б).

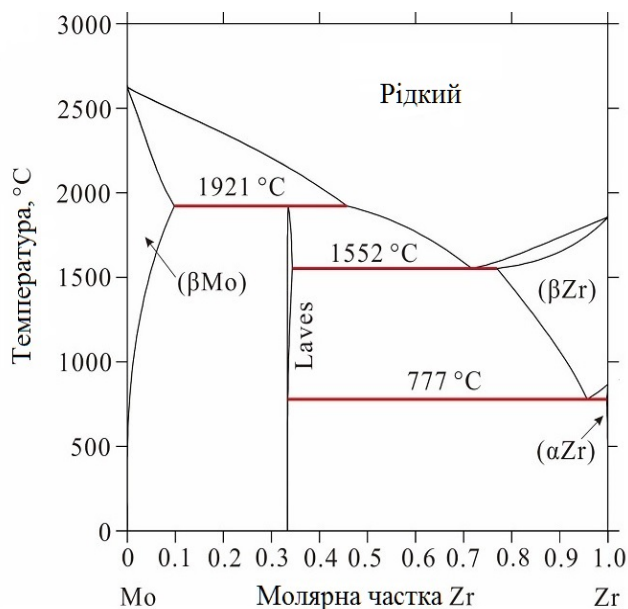


Рис. 3. Фазова діаграма Мо—Zr [10].

Т а б л и ц я 1. Фазовий склад покриттів Zr—Mo

Фаза	Символ Пірсона	Об'єм, %	$a$ , нм
Mo <sub>2</sub> Zr	<i>cF24</i>	39,16	0,76055
Zr-ОЦК	<i>A2</i>	41,91	0,35006
ОЦК-Mo	<i>A2</i>	18,94	0,31992

У табл. 1 наведено фазовий склад покриттів Zr—Mo. У поверхневому шарі присутній вільний цирконій з ОЦК модифікації (~40% (об.)), приблизно така сама кількість інтерметалідної фази Mo<sub>2</sub>Zr і 20% (об.) молібдену, що не прореагував. Поява Zr-ОЦК модифікації зумовлена тим, що молібден є сильним стабілізатором ОЦК фази в цирконії.

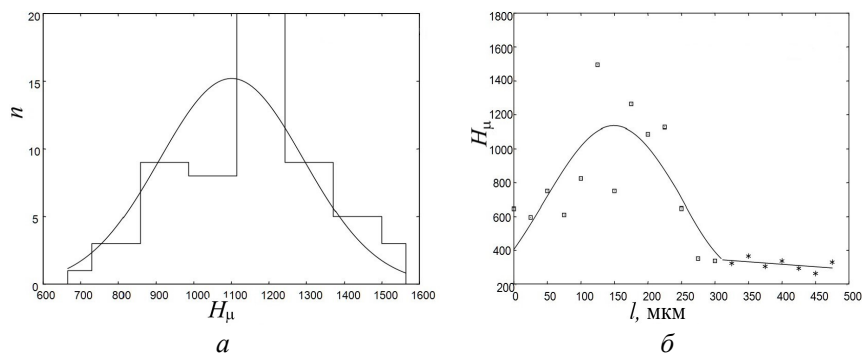


Рис. 4. Розподіл твердості вздовж поверхні покриття Zr—Mo (а) та зміна твердості по глибині приповерхневого шару (б).

На рис. 4 показано розподіл твердості покриття Zr—Mo (рис. 4, а) та зміна твердості в приповерхневому шарі (рис. 4, б). Твердість приповерхневого шару значно вища, ніж у цирконію. Навіть на поверхні, де фіксується великий вміст цирконію, твердість приблизно вдвічі вища, оскільки Zr присутній в загартованому стані в ОЦК модифікації. Велика кількість інтерметаліної фази  $\text{Mo}_2\text{Zr}$  сприяє підвищенню мікротвердості в локальних об'ємах приповерхневих шарів до значень  $H_{\mu} = 1200\text{—}1300$ . Зростання твердості в середині шару може бути пояснено збільшенням вмісту цього інтерметаліду. Важливо, що цей інтерметалід зберігає високу мікротвердість при температурі  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  на відміну від інших інтерметалічних сполук. Завдяки сповільненню дифузії легування молібденом значно сповільнює процес рекристалізації та суттєво зменшує розмір зерен. Диспергування структури сплаву з Mo дає можливість досягти високої міцності, яка робить лазерну обробку сплавів з Mo особливо доцільною.

### Легування Nb

Ніобій є одним з найвідоміших і широко використовуваних елементів в цирконієвих сплавах. На рис. 5 наведено фазову діаграму системи Zr—Nb. Існування поліморфного  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -перетворення в цирконії та зміна розчинності ніобію в  $\alpha$ -цирконії з температурою дає можливість регулювати структуру та властивості сплавів за допомогою операції гартування та подальшого старіння. Залежно від вмісту ніобію в сплавах Zr—Nb внаслідок гартування можуть виникати метастабільні фази  $\alpha'$ ,  $\omega$  та  $\beta\text{-Zr}$  [4, 5].

З точки зору стабілізації ОЦК фази Mo і Nb до певної міри схожі, що підтвердили результати рентгеноструктурного аналізу покриття Zr—Nb (табл. 2). З підвищенням вмісту ніобію параметр ґратки  $\beta$ -фази зменшується. Згідно з імперичним рівнянням [12],

$$a_{\beta}(\text{нм}) = (0,35878 \pm 0,00007) - (0,000288 \pm 0,000003) \cdot (\% \text{ (ат.) Nb}).$$

Для параметра ґратки  $0,35004\text{ нм}$  вміст ніобію становить  $29,4\%$  (ат.) що достатньо для стабілізації ОЦК ґратки. На рис. 6 наведено розподіл твердості на поверхні покриття Zr—Nb (рис. 6, а) та зміну мікротвердості в приповерхневому шарі (рис. 6, б). На поверхні покриття  $H_{\mu} = 600\text{—}700$ , що є

характерним для загартованого цирконію з ОЦК ґраткою. Зі збільшенням відстані від поверхні мікротвердість поступово зменшується, що може бути зумовлено змінами в кристалічній будові через зміну температурно-кінетичних умов охолодження.

Додавання ніобію створює зміцнений твердий розчин на базі ОЦК ґратки Zr, що також сприяє підвищенню корозійної стійкості та знижує поглинання водню [5]. Водночас у цьому випадку не втрачається така корисна характеристика цирконію, як малий поперечний переріз поглинання теплових нейтронів.

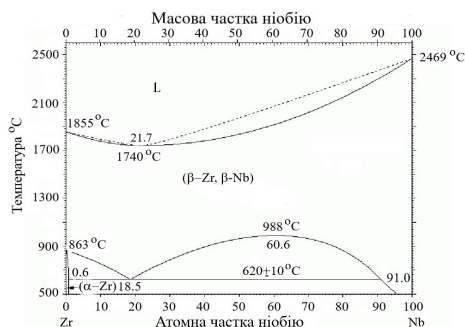


Рис. 5. Фазова діаграма системи Zr—Nb [11].

Т а б л и ц я 2. Фазовий склад покриттів Zr—Nb

Фаза	Символ Пірсона	Об'єм, %	<i>a</i> , нм
Nb-ОЦК	<i>cI2</i>	47,00	0,33918
Zr-ОЦК	<i>A2</i>	39,12	0,35004
ZrC	<i>B1</i>	13,88	0,46079

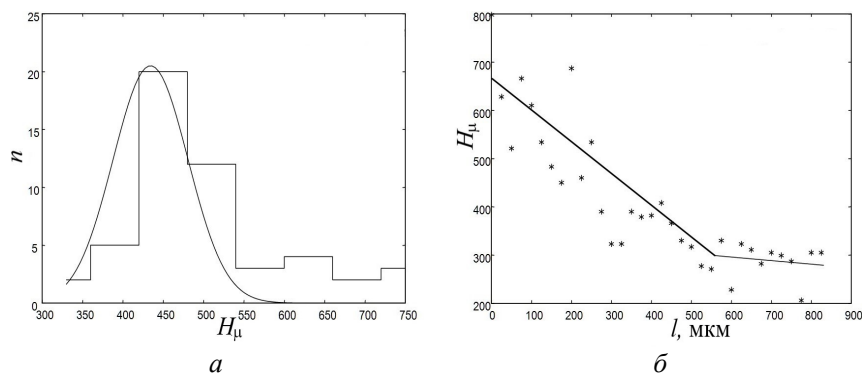


Рис. 6. Розподіл твердості вздовж поверхні покриття Zr—Nb (а) та зміна твердості по глибині приповерхневого шару (б).

### Легування В

На рис. 7 наведено фазову діаграму Zr—В. У системі цирконій—бор існує два евтектичних перетворення та ряд хімічних сполук: ZrB<sub>2</sub>, ZrB<sub>12</sub>, ZrB. Найбільш термодинамічно стійкою хімічною сполукою є диборид цирконію ZrB<sub>2</sub>. Згідно з роботою [14], властивості ZrB<sub>2</sub> наступні: температура плавлення 3245 °С; густина 6,1 г/см<sup>3</sup>; гексагональна ґратка типу AlB<sub>2</sub> з періодами *a* = 0,317 нм, *c* = 0,354 нм; електропровідність ~11·10<sup>-6</sup> Ом/м; модуль Юнга 500 ГПа; міцність на згин ~550 МПа; твердість 22 ГПа. Ця діаграма зазвичай є актуальною для створення ультрависокотемпературної кераміки (УВКТ) на базі інтерметаліду ZrB<sub>2</sub>.

Додавання бору в сплави

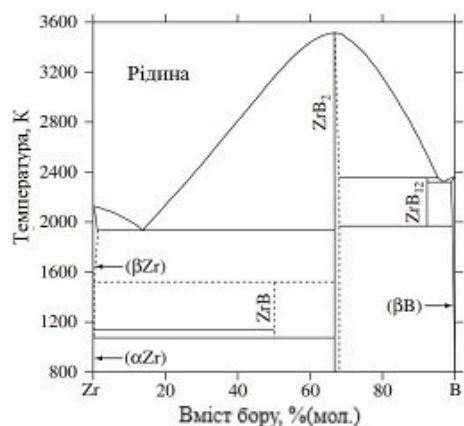


Рис. 7. Фазова діаграма системи Zr—B<sub>2</sub> [13].

У табл. 3 наведено фазовий склад покриттів Zr—B. Рентгеноструктурний аналіз виявив на поверхні покриттів 61% фази Zr-ГЦУ, яка зміцнена 36% (об.) часток ZrB<sub>2</sub>. Це веде до значного підвищення твердості отриманого покриття.

Як видно з даних, що наведені на рис. 8, твердість  $H_{\mu}$  покриття Zr—B на поверхні сягає значень 1600—1400, поступово зменшується в глибині розплавленого шару до 1300 і різко спадає за межами розплавленої зони до 300 (рис. 8, б), очевидно, через незначну дифузію бору в термічній зоні впливу (через малий час лазерного плавлення та охолодження). Вочевидь, саме велика кількість зміцнюючої фази ZrB<sub>2</sub> сприяє значному поверхневому зміцненню.

Т а б л и ц я 3. Фазовий склад покриттів Zr—B

Фаза	Символ Пірсона	Об'єм, %	$a$ , нм	$c$ , нм
Zr-ГЦУ	$hP2$	60,88	0,32390	0,51542
ZrC	$B1$	3,18	0,46931	
ZrB <sub>2</sub>	$hP3$	35,94	0,31749	0,35373

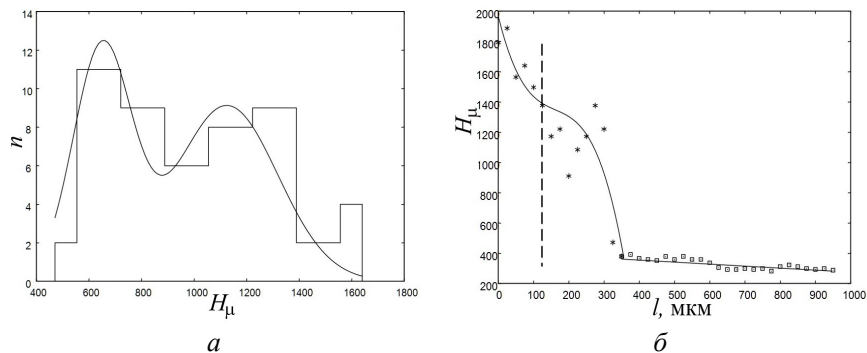


Рис. 8 Розподіл твердості покриття Zr—B (а) та зміна твердості в приповерхневому шарі (б).

цирконію є корисним з точки зору диспергування структури (бор зазвичай використовується як джерело кристалізації під час плавлення) [15] та для підвищення зносостійкості завдяки реалізації механізму дисперсного зміцнення частками фази ZrB<sub>2</sub> [16]. У попередній роботі нами показано, що лазерне легування поверхні титану бором та вуглецем приводить до зростання мікротвердості до 1500 ГПа.

Таким чином, легуючі добавки В підвищують твердість покриттів. Легування Nb та Mo сприяє докорінним фазовим змінам в поверхневому шарі завдяки стабілізації  $\beta$ -фази, наявність якої, згідно з роботами [1, 3], підвищує корозійну стійкість, що є важливим для захисту поверхонь виробів ядерної енергетики та медичного призначення.

### Висновки

Лазерне оплавлення цирконію, плакованого порошками В, Мо, Nb, дозволило створити товсті покриття (200 мкм) з підвищеним комплексом фізико-механічних властивостей.

За даними рентгеноструктурного аналізу, в покритті Zr—Mo має місце фазове перетворення цирконієвої матриці в ОЦК модифікацію. Завдяки виділенню дрібних частинок  $ZrMo_2$  спостерігається значне підвищення твердості до  $H_\mu = 1200—130$ . Максимальне дисперсійне зміцнення має місце у глибині розплавленого шару, де структуроутворення відбувається в умовах більш повільного охолодження.

Стабілізація ніобієм ОЦК ґратки Zr фіксується в покритті Zr—Nb. За даними рентгеноструктурного аналізу, значення параметра  $a_\beta$  ґратки  $\beta$ -фази після легування ніобієм складає 0,35004 нм, що відповідає вмісту ніобію в цирконієвій матриці 29,4% (ат.). Цього достатньо для стабілізації  $\beta$ -фази Zr за кімнатної температури. На поверхні покриття визначене значення мікротвердості  $H_\mu = 600—700$  є характерним для цирконію з ОЦК ґраткою.

В покритті Zr—В фіксується значне зміцнення поверхневого шару. Значне поверхнєве зміцнення зумовлено великою кількістю зміцнюючої фази  $ZrB_2$ . На поверхні покриття твердість сягає максимальних значень  $H_\mu = 1600—1400$ . У глибині розплавленого шару твердість поступово зменшується до 1300, за межами розплавленої зони різко спадає до 300. Активна реакція цирконію з бором утруднює проникнення останнього вглиб покриття, що веде до поступового зниження твердості.

За результатами досліджень встановлено, що легування ніобієм і молібденом приводить до кардинальних фазових змін поверхневого шару покриттів за рахунок стабілізації  $\beta$ -фази. Перетворення цирконієвої матриці в ОЦК модифікацію сприяє збільшенню твердості покриття та покращує корозійну стійкість, що важливо для захисту поверхонь виробів у ядерній енергетиці та медицині. Додавання Мо та В значно підвищує твердість за рахунок механізму дисперсного зміцнення, що сприяє зростанню зносостійкості покриттів.

### Список літератури

1. Ажажа М., Вьюгов П.Н., Лавриненко С.Д., Линдт К.А., Мухачёв А.П., Пилипенко Н.Н. Цирконий и его сплавы: технологии производства, области применения. Обзор. Харьков: ННЦ ХФТИ, 1998.
2. Черняева Т.П., Стукалов А.И., Грицина В.М. Влияние кислорода на механические свойства циркония. *Вопросы атомной науки и техники*. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (12). 2002. № 1. С. 96—102.



3. Tenckhoff E. Review of deformation mechanisms, texture, and mechanical anisotropy in zirconium and zirconium base alloys. *J. ASTM Int.* 2005. Vol. 2 (4). P. 1—26.
4. Kuroda D., Niinomi M., Morinaga M., Kato Y., Yashiro T. Design and mechanical properties of new  $\beta$ -type titanium alloys for implant materials. *Mater. Sci. Engineering. A.* 1998. Vol. 243 (1—2). P. 244—249.
5. Williams D. On the mechanisms of biocompatibility. *Biomaterials.* 2008. Vol. 29 (20). P. 2941—2953.
6. Niinomi M. Recent metallic materials for biomedical applications. *Metallurgical and Mater. Trans.* 2002. Vol. A, 33 (3). P. 477—486.
7. Гиржон В., Смоляков А.В., Дмитренко Т.А. Лазерное оплавление сплава на основе циркония в различных газовых средах. *Металлофиз. новейшие технологии.* 2017. Т. 39, № 8. С. 1087—1095. doi: 10.15407/mfint.39.08.1087
8. Минаков Н.В., Блощаневич А.М., Крапивка Н.Д., Рудык Н.Д., Хоменко Г.Е. Сравнительное исследование влияния лазерной обработки на структуру и твердость высокоэнтропийного сплава TiZrHfVNbTa и технически чистого титана. *Упрочняющие технологии и покрытия.* 2013. № 11 (107). С. 11—14.
9. Минаков Н.В., Блощаневич А.М., Рудык Н.Д., Стегний А.И., Шурыгин Б.В., Подрезов Ю.Н. Влияние лазерной обработки на структуру и свойства поверхностных слоев деформируемого титанового сплава ОТ4, легированного В, Nb, С. *Электронная микроскопия и прочность материалов.* 2018. Вып. 24. С. 59—64.
10. Okamoto H. Mo—Zr (molybdenum-zirconium) supplemental literature review: Section III. *J. Phase Equilibria.* 2003. Vol. 24, No. 3. P. 279.
11. Okamoto H. Nb—Zr (niobium-zirconium) phase diagram updates: Section III. *J. Phase Equilibria.* 1992. Vol. 13, No. 5. P. 577.
12. Aurelio G., Fernández Guillermet A., Cuello G.J., Campo J. Structural properties and stability of metastable phases in the Zr—Nb system: Part I. Systematics of quenching-and-aging experiments. *Metallurgical and Mater. Trans. A.* 2001. Vol. 32A, No. 8. P. 1903—1910.
13. Predel B. Crystallographic and thermodynamic data of binary alloys. *Phase Equilibria.* 2018. Vol. 12. New York: Springer US.
14. Guo S.Q. Densification of ZrB<sub>2</sub>-based composites and their mechanical and physical properties: A review. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29, No. 6. P. 995—1011. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.11.008
15. Dargusch M.S., Bermingham M.J., McDonald S.D., StJohn D.H. Effects of boron on microstructure in cast zirconium alloys. *J. Mater. Res.* 2010. Vol. 25. P. 1695—1700. doi:10.1557/JMR.2010.0233
16. Hao Wang. Effect of laser power on the microstructure and property of ZrB<sub>2</sub>/ZrC *in-situ* reinforced coatings on zirconium alloy by laser cladding. *Vacuum.* 2023. Vol. 213. July, 112104. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.112104>