RENTGENOGRAFICKÉ STUDIUM OXIDACE ZIRKONIOVÝCH SLITIN

RNDr. Galina Gosmanová
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT, Praha

Oxidace Zr a jeho slitin je doprovázená vznikem napěťového (deformačního) pole, které je především důsledkem rozměrového nesouladu elementárních buněk kovu a oxidu s odlišnými krystalografickými strukturami. Tzv. Pillingovo-Bedworthovo číslo (poměr molárních objemů oxidu a původního kovu) má hodnotu 1,56. Jestliže se na povrchu kovu tvoří adherentní kompaktní oxidický film, můžeme celek interpretovat jako dvoufázový systém s odlišnými mechanickými vlastnostmi. Vzhledem k povaze vzniku lze pole napětí považovat za rovinné a centrálně symetrické vůči směru normály k povrchu vzorku, tj. $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_\varphi$, $\sigma_3 = 0$, kde σ_i (i = 1,2) - hlavní normálová napětí působící v rovině paralelní s rozhraním obou fází, σ_φ - složka hlavních napětí ve směru daném azimutálním úhlem φ . Při oxidaci pak dochází k deformaci vrstev oxidu a kovu ve směrech paralelních s rovinou vzorku. Rozdělení napětí ve dvoufázové soustavě lze přibližně odhadnout, jestliže připustíme, že na obě fáze působí stejné napětí σ , což má za důsledek různou deformaci obou složek /1/. V případě neporušeného systému kov-oxid (pokud nepůsobí vnější síly) je jediným kvazikonstantním zdrojem "směrových" napětí pro obě složky již zmíněný P.-B. poměr. Střední deformace soustavy je pak $\varepsilon = f_1\varepsilon_1 + f_2\varepsilon_2$, kde f_i - objemové podíly obou fází. Tento zjednodušený (z hlediska spojitosti deformace na rozhraní fází) model může však posloužit ke kvalitativnímu odhadu rozdělení napětí (deformace) v obou složkách systému.
Za podmínky rovnováhy sil a v případě rovinného centrálně symetrického pole můžeme pro oboustranně oxidovaný plochý vzorek psát:

$$\int_0^{t_{ox}} \frac{E_{ox}}{1+\nu_{ox}}\,\varepsilon_{ox}\,dt_{ox} + \int_0^{t/2\,kov} \frac{E_{kov}}{1+\nu_{kov}}\,\varepsilon_{kov}\,dt_{kov} = 0 ,$$

kde E, ν, ε, a t jsou Youngův modul, Poissonovo číslo, relativní deformace a tloušťka příslušné fáze. Dosazení experimentálně obdržených hodnot ε umožňuje posoudit, zda tento model platí. Druhou charakteristickou vlastností kovů s P.-B. poměrem > 1 je difúze aniontů kyslíku dovnitř kovu v průběhu oxidace s tvorbou tuhého roztoku Zr-O. Důsledkem toho je změna mřížkových parametrů původního kovu /2/. Předpokládá se, že oxid vzniká na povrchové vrstvě kovu nasycené do maximálně přípustné rozpustnosti kyslíku - tj. 29% at. (podle fázového diagramu).

K určení napěťového stavu oxidu byla použita rentgenografická metoda stanovení součtu hlavních napětí ($\sigma_1+\sigma_2$) založená na měření změny mezirovinné vzdálenosti d_{hkl} vhodného systému mřížkových rovin, paralelních s povrchem vzorku (vzhledem k "nenapjatému" standardu). Napěťový stav substrátu pod tenkými, pro rtg. záření transparentními vrstvami oxidu byl stanoven metodou "$\sin^2\Psi$", založenou na měření d_{hkl} zvoleného systému rovin Zr orientovaných pod různými úhly Ψ vůči normále k rovině povrchu vzorku. Pro relativní deformaci mezirovinné vzdálenosti ve směru měření φ, Ψ platí za předpokladu $\sigma_3 = 0$:

$$\varepsilon_{\varphi,\Psi} = \frac{1+\nu}{E}\sigma_\varphi \sin^2\Psi - \frac{\nu}{E}(\sigma_1+\sigma_2), \quad \sigma_\varphi = \frac{\partial \varepsilon_{\varphi,\Psi}}{\partial \sin^2\Psi}\frac{E}{1+\nu}.$$

Závislost $\varepsilon_{\varphi,\Psi}$ na $\sin^2\Psi$ je teoreticky lineární. Výskyt nelinearit (resp. zakřivení průběhu) převyšující rozptyl měření může být způsoben např. výraznou texturou vzorku, strmým ($\geq 10^{-3}/\mu m^{-1}$) gradientem deformace ve směru povrchové normály aj. V případě existence nehomogenního průběhu deformace dovnitř vzorku je experimentálně zjištěná hodnota $\langle\varepsilon\rangle$ vlastně "průměrnou" nebo "váženou" veličinou, kterou vztahujeme k "průměrné" hodnotě $\langle T\rangle$ t.zv. efektivní hloubky vnikání rtg. záření do materiálu /3/.

Ploché vzorky slitiny Zr-1%Nb dodané ÚJV ČSKAE byly vyrobeny z povlakových trubek VVER, rekrystalizačně žíhány a oxidovány v čistém kyslíku při 500°C do tloušťek oxidu 1,34, 2,55 a 4 μm. Měření se provádělo na automatizovaném difraktometru DRON UM-1 v Braggově-Brentanově uspořádání zářením CoK_α. Experimentálně byly sledovány tyto vý-

chozí údaje: poloha 2Θ maxima difrakční linie (104) ZrO_2, závislost polohy 2Θ těžiště difrakční linie (105) Zr na $\sin^2\psi$, integrální intenzita I a integrální šířka W difrakčních linií zkoumaných vzorků a standardů. Z výchozích údajů vyplynuly tyto závěry:

a) napětí $\langle\sigma_\varphi\rangle$ v oxidických vrstvách jsou tlaková a dosahují velikosti řádově 10^3MPa;

b) napětí $\langle\sigma_\varphi\rangle$ v přihraničních vrstvách substrátu o tloušťce $\langle T' \rangle$ od 0,5 do 3/um /4/ jsou tahová a dosahují pro vzorky s různou tloušťkou oxidu velikosti od 40 do 70 MPa (hodnoty jsou zatíženy chybou cca $\pm$ 20 MPa). Pozn.: V obou případech byly pro výpočet σ_φ použity izotropní elastické konstanty;

c) průměrná hodnota mřížkové deformace $\bar{\varepsilon}$ daná difúzí kyslíku dovnitř kovu nepřesahuje velikost $\doteq 8.10^{-4}$, což odpovídá obsahu cca 4%at. kyslíku ve zkoumaných vrstvách substrátu;

d) odhad gradientu deformace ve vrstvě kovu pro vzorek s oxidickou vrstvou 2,55/um vede k hodnotě $-7,7 \cdot 10^{-4}/\mu m^{-1}$, což by mohlo být důvodem k experimentálně pozorovanému zakřivení průběhu $\varepsilon - \sin^2\psi$. Zde je však nutno mít na zřeteli možný vliv textury vzorku, který na stávajícím experimentálním uspořádání nemohl být podrobněji prozkoumán.

Literatura:

/1/ Honejkombe,R.W.K., Plastičeskaja deformacija metallov, Moskva, 1972

/2/ Holmberg,B. et al., Acta Chem.Scand. 15,1961,919

/3/ Kraus, I. a kol.,Zpráva o řešení d.ú.Státního plánu výzkumu, FJFI Praha 1983

/4/ Gosmanová, G., Výzkumná zpráva vypracovaná na KIPL FJFI ČVUT pro ÚJV Řež u Prahy, 1983