

УДК 669.295: 539.219.1

## АМОРФИЗАЦИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В СПЛАВЕ Zr - Fe<sup>57</sup> ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

**В.Г. Кириченко, А.Л. Прись**

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна,  
 Інститут високих технологій, фізико-технічний факультет,  
 61108, г. Харків, пр. Курчатова, 31, E-mail: kirichenko@petm.concom.kharkov.ua

Поступила в редакцію 25 січня 2004 р.

С помощью рентгеноспектрального анализа и мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов проведено исследование структуры и фазового состава поверхностных слоев сплава Zr-Fe<sup>57</sup> на основе циркония в исходном отожженном состоянии и после облучения тяжелыми ионами. В исходном состоянии обнаружена композиционная и структурная неоднородность поверхностных слоев сплава. Причиной этого является миграция нанокристаллических частиц железосодержащих интерметаллических включений в поверхностные слои сплава при термическом отжиге в диапазоне температур 570 – 1070К. Облучение ионами Fe<sup>4+</sup> при T = 300 К дозой 2·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup> сплавов Zr-0,31% Fe и Zr-0,63% Fe приводит к значительному изменению фазового состава интерметаллидов в приповерхностном слое сплавов. Облучение сопровождается переходом атомов железа из кристаллической фазы Zr<sub>3</sub>Fe в аморфную фазу. При изохронном отжиге в диапазоне 370-970К происходит кристаллизация аморфных интерметаллических включений и переход атомов железа в кристаллическую фазу Zr<sub>3</sub>Fe с исходной структурой.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** сплавы циркония, поверхность, интерметаллические включения, сегрегация, облучение.

Цирконий – единственный металл с высокой температурой плавления (T=1852°C), с наименьшим сечением поглощения тепловых нейтронов (0,18 барн) [1 с.11]. Эта особенность в сочетании с хорошей совместимостью с ядерным горючим, сравнительно высокими технологическими свойствами (деформируемостью и свариваемостью) делают цирконий широко используемым материалом для ядерных реакторов на тепловых нейтронах, работающих при невысоком обогащении горючего и допускающих значительную степень выгорания [2 с.186-196]. В реакторах канального типа применение циркония существенно снижает поглощение нейтронов по сравнению с каналами, изготовленными из нержавеющих сталей [3]. По совокупности своих ядерных и технологических свойств цирконий является одним из лучших материалов оболочек твэлов, охлаждаемых водой, паром и пароводяной смесью.

Проблема радиационной стойкости циркониевых сплавов решается путем определения основных механизмов, ответственных за процессы, протекающие в сплавах при термическом воздействии, механических нагрузках, радиационном воздействии и методов эффективного контроля и управления этими процессами. Влияние интерметаллических включений на радиационную стойкость циркониевых сплавов изучено недостаточно. При этом не учитывалось различие структурно-фазового состояния приповерхностных слоев материала и материала в объеме, вдали от поверхности.

Имитационные эксперименты, включающие мощное электронное и гамма-облучение, ионное облучение используются для предварительного отбора наиболее перспективных материалов и частичного предсказания результатов реакторных испытаний. Так, при ионном облучении радиационные повреждения создаются в поверхностном слое глубиной 1000Å. Эффективным методом анализа поверхностных слоев является мессбауэровская спектроскопия с регистрацией конверсионных электронов (МСКЭ) в геометрии обратного рассеяния. Исследование последствий радиационного воздействия в имитационных экспериментах с использованием циркониевых сплавов целесообразно проводить с помощью методов анализа структуры, элементного и фазового состава. В данной работе с этой целью выбраны рентгеноструктурный анализ - для контроля структуры циркониевой матрицы сплавов, рентгеноспектральный анализ - для определения элементного состава и фазовый анализ методом МСКЭ поверхностных слоев сплавов глубиной до 3000Å.

Большинство химических элементов, используемых для легирования циркония, обладают малой растворимостью в α-Zr. Это приводит к образованию в металлической матрице сплавов включений интерметаллических фаз сложного состава (размером 10 - 100 нм). В результате формируется микроструктура сплавов с мелкодисперсным выделением твердых нанокристаллических частиц в металлической матрице. При термомеханической обработке изменяются параметры, характеризующие выделения в матрице, - размер частиц и расстояния между ними [4 с.254-263]. Ранее нами сообщалось об обнаружении приповерхностной сегрегации интерметаллических включений в сплавах циркония [5-6] и возможности использования этого эффекта для модификации поверхности сплавов с помощью ионного и лазерного облучения [7]. В монокристаллах чистого циркония поверхностная сегрегация примеси железа была подтверждена авторами работы [8]. Более подробно проблема приповерхностной сегрегации в сплавах циркония рассмотрена в [9-11].

В данной работе приводятся результаты исследования с помощью МСКЭ изменения структуры и фазового состава интерметаллических нанокристаллических фаз в поверхностных слоях сплава цирконий-железо после ионного облучения и изотермического отжига.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы Zr-0,31%Fe и Zr-0,63%Fe (вес.%) на основе йодидного циркония были приготовлены методом электроннолучевой плавки в вакууме. Использовался йодидный цирконий чистотой 99,76%, содержащий 0,02% железа и 0,03% ниобия. Добавки железа обогащены стабильным изотопом  $\text{Fe}^{57}$  до 85%. Слитки подвергали гомогенизирующему отжигу в вакууме  $1,3 \cdot 10^{-4}$  Па в течение 50 часов при 973 К. Затем слитки прокатывали при комнатной температуре в фольги толщиной 50 мкм. В процессе прокатки производили трехкратный промежуточный отжиг для снятия механических напряжений в тех же условиях. Завершающая прокатка соответствовала степени деформации фольг  $\eta = 95\%$ . Перед облучением деформированные фольги отжигали в вакууме  $1,3 \cdot 10^{-4}$  Па. Схема термомеханической обработки (ТМО) и облучения приведена на рис. 1. После облучения проводили изохронный отжиг в вакууме и снимали мессбауэровские спектры рассеяния после каждого шага отжига.

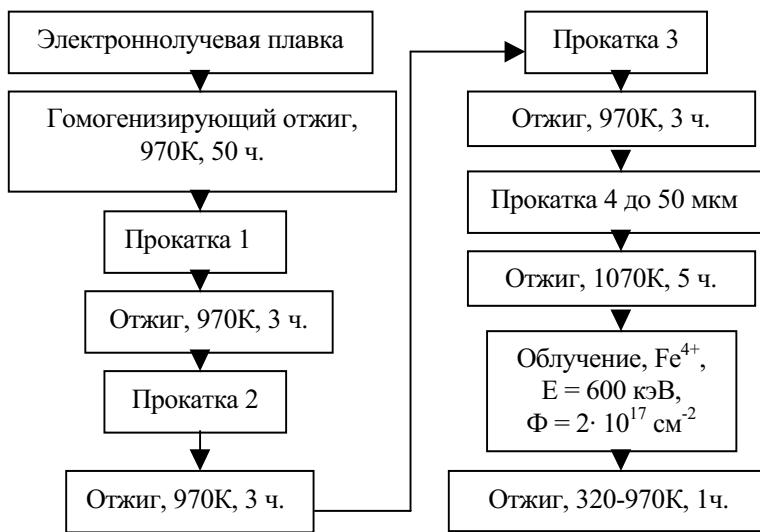


Рис. 1. Схема термомеханической обработки и облучения сплавов.

Рентгенографическое исследование сплавов проводили ионизационным и фотографическим методами на установке УРС-50ИМ в  $\text{Cu } k_{\alpha}$  - излучении. Параметры  $a$  и  $c$  определяли комбинированным методом графической экстраполяции и расчета. Для хорошо отожженных образцов точность в определении параметра  $c$  составляла  $5 \cdot 10^{-4}$  Å, параметра  $a$  -  $7 \cdot 10^{-4}$  Å. Для деформированных образцов она снижалась из-за сильного размытия дифракционных максимумов и неточности в определении положения дифракционного максимума. Фотографический метод использовали для контроля фазового состава. Выявленные линии фаз затем снимали по точкам для определения их межплоскостных расстояний и оценки степени искаженности. По полуширине дифракционных максимумов была оценена плотность дислокаций в циркониевой матрице.

Рентгеноструктурный анализ показал, что на всех этапах ТМО сплавов металла матрицы представлен только  $\alpha$  - фазой Zr. Кроме линий  $\alpha$  - Zr наблюдали очень слабые рефлексы интерметаллических фаз.

Идентификацию железосодержащих фаз производили с помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $\text{Fe}^{57}$  в геометрии обратного рассеяния при регистрации электронов внутренней конверсии (МСКЭ). Образцы и источник  $\gamma$  - квантов  $\text{Co}^{57}$  в матрице Cr находились при комнатной температуре. Использовали программу анализа экспериментальных спектров рассеяния (DISTRIBUTION P(QS), P(IS) - DISTR1), позволяющую получать функции распределения  $P(QS)$  и  $P(IS)$ , а также значения интенсивностей линий и ширины линий. Мессбауэровские спектры обратного рассеяния сплавов циркония описывают распределение интерметаллических фаз в приповерхностных слоях, и увеличение интенсивности спектров соответствует росту концентрации интерметаллических фаз в поверхностном слое глубиной до 0,3 мкм.

Рентгеноспектральный анализ поверхности отожженных образцов сплавов циркония производили на спектрометре "Camebax MBX 268". Получены распределения легирующих добавок и  $O, N, C$  по сечению частиц интерметаллидов в поверхностном слое.

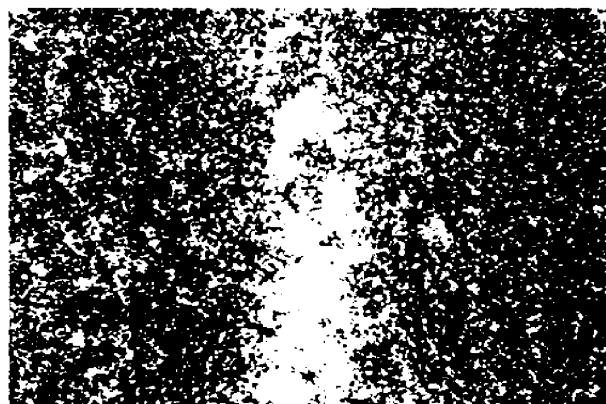
## РЕЗУЛЬТАТИ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице приведены значения  $a$ ,  $c$ ,  $c/a$ ,  $\langle \varepsilon \rangle^{1/2}$  (микроискажений 2-го рода),  $\rho$ (плотности дислокаций) для сплава Zr-0,63%Fe. Для йодидного циркония (отжиг 770К, 15 часов) получили такие значения параметров решетки  $a=3,2291\text{\AA}$  и  $c=5,1463\text{\AA}$  и  $c/a=1,5937$ . Согласно рентгенографическим данным отношение параметров решетки  $c/a$  металлической фазы сплавов до отжига меньше, чем чистого  $\alpha$ -Zr. С отжигом величина  $c/a$  начинает расти, достигая значения, характерного для иодидного циркония. При этом наблюдается резкое сужение рентгеновских линий. Более высокие значения полуширины для деформированных образцов сплава по сравнению с иодидным цирконием говорят о дополнительном упрочнении сплава включениями. Возможно, это связано с уходом части атомов кислорода в Zr-матрицу при диффузии и миграции включений, о чем говорит рост параметров  $a$  и  $c$ . Облучение незначительно влияет на параметры решетки ( $a=3,2298\text{\AA}$ ,  $c=5,1476\text{\AA}$ ).

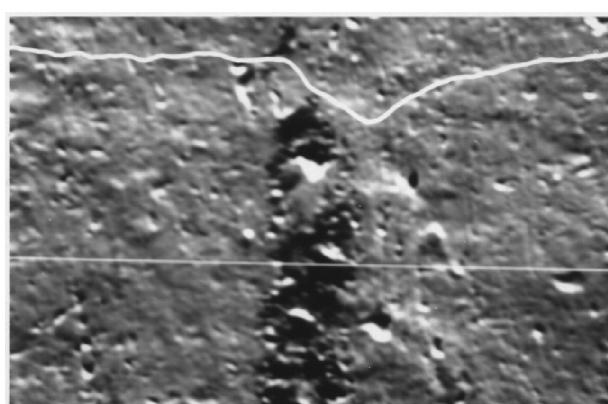
Таблица. Рентгеноструктурные данные для деформированного и отожженного сплава Zr-0,63% Fe

Параметры	Деформация	Отжиг (570К)	Отжиг (670К)	Отжиг (770К)
$a, \text{\AA}$	3,2348	3,2346	3,2309	3,2292
$c, \text{\AA}$	5,1433	5,1433	5,1455	5,1470
$c/a$	1,5900	1,5900	1,5928	1,5939
$D, \text{\AA}$	260	380	530	1500
$\langle \varepsilon \rangle^{1/2} \cdot 10^3$	3,22	1,84	1,66	1,01
$\rho \cdot 10^{-10}, \text{см}^{-2}$	13,5	8,27	3,41	0,73

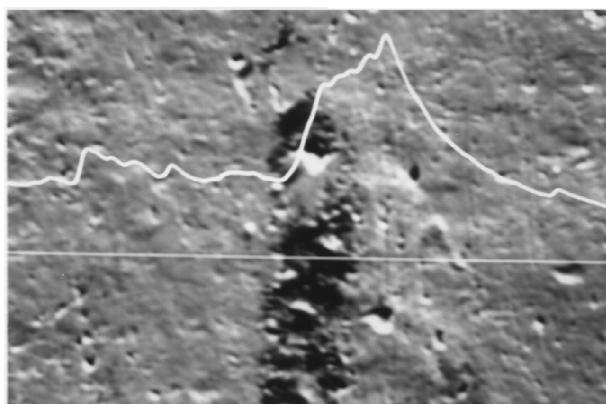
На рис. 2 представлены результаты рентгеноспектрального анализа поверхности отожженного образца сплава Zr-0,63%Fe для обнаруженного на поверхности интерметаллического включения.



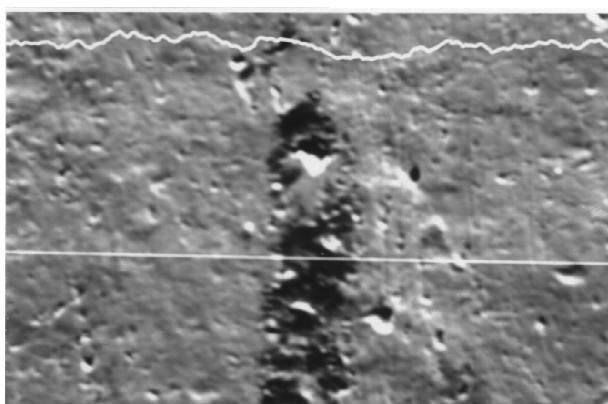
a)



б)



в)



г)

Рис. 2. Микрофотографии поверхности образца сплава цирконий - железо с интерметаллическим включением после отжига при 1070К в течение 5 часов (увеличение 800). Вверху слева (а) - рентгеновское изображение поверхности в Fe - излучении. Внизу слева (б) - распределение Fe по линии сканирования по поперечному сечению включения. Вверху справа (в) - распределение Zr по линии сканирования по поперечному сечению включения. Внизу справа (г) - распределение C по линии сканирования по поперечному сечению включения.

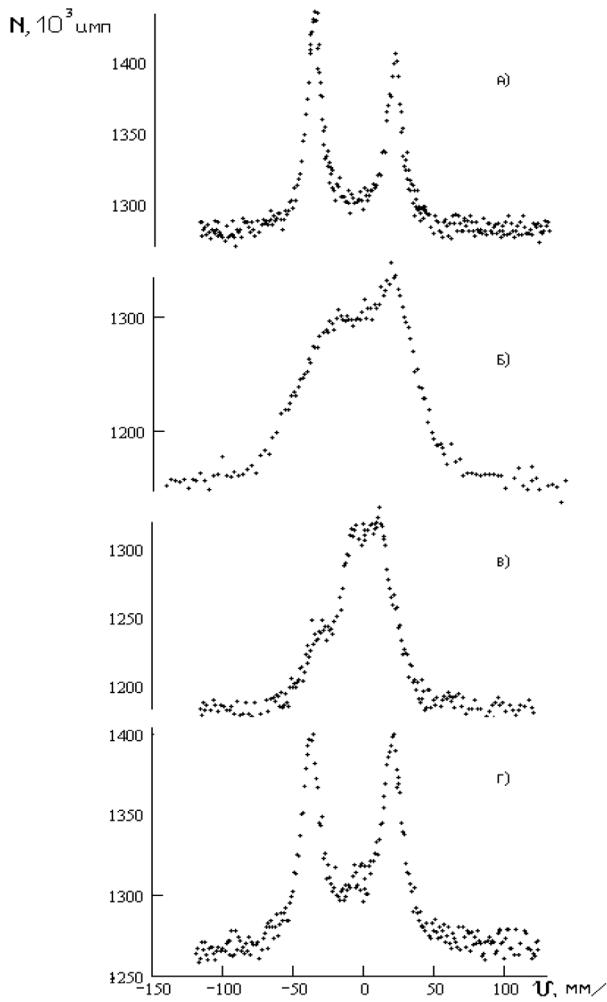


Рис.3.Мессбауэровские спектры сплава Zr-0,63% Fe: а) после отжига; б) после облучения; в) облученная сторона после отжига при 370К; г) облученная сторона после отжига при 970К.

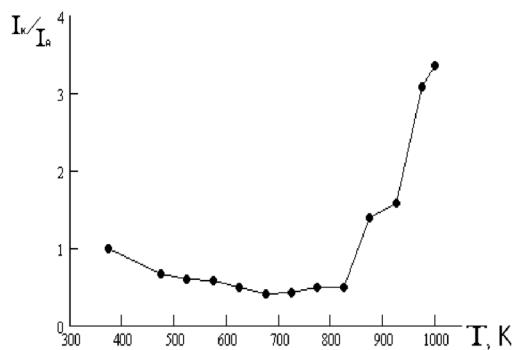


Рис.4. Зависимость относительного содержания кристаллической фазы в поверхностном слое облученной стороны сплава Zr<sub>3</sub>Fe от температуры изохронного отжига.

Микрофотографии, приведенные на рис.2, свидетельствуют о возможности прямого наблюдения распределения циркония и железа, соотношение которых в интерметаллическом включении примерно соответствует составу фазы Zr<sub>3</sub>Fe, однозначно идентифицированной с помощью мессбауэровской спектроскопии в геометрии обратного рассеяния (рис.3а). Термическая обработка позволяет достигать концентрации атомов-информаторов Fe от 2 до 6,5% в приповерхностном слое по сравнению с 0,3-0,6% в исходном состоянии без существенного изменения концентрации углерода по сечению интерметаллида, в отличие от роста концентрации кислорода в области интерметаллида [11]. Гомогенизирующий отжиг предназначен для получения в сплаве однородной структуры. Назначение холодной пластической деформации – получение мелкодисперсной структуры, благодаря которой облегчается миграция ядер-информаторов в приповерхностный слой при последующем изохронном отжиге. Параметры обработки образцов на этих этапах термомеханической обработки (степень деформации 90-98%, отжиг при 770-1070К в течение 1-20 ч) выбраны из расчета получения концентрации ядер-информаторов в пределах 2,5-6,5%. При других значениях параметров обработки не достигается требуемая концентрация.

Сегрегация интерметаллических включений в приповерхностном слое может оказывать существенное влияние на радиационную стойкость циркониевых сплавов. Для введения радиационных повреждений образцы облучали ионами Fe<sup>4+</sup>.

Облучение ионами Fe<sup>4+</sup> при T = 300К дозой 2·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup> сплавов Zr-0,31%Fe, Zr-0,63%Fe приводит к значительному изменению фазового состава интерметаллидов в приповерхностном слое сплавов. На рис. 3 приведены мессбауэровские спектры сплава Zr - 0,63%Fe облученной и необлученной сторон фольги, а также спектры облученной стороны после отжига. Ионное облучение сплава привело к аморфизации интерметаллической фазы Zr<sub>3</sub>Fe и переходу атомов Fe в метастабильную фазу Zr<sub>76</sub>Fe<sub>24</sub>. Изохронный отжиг приводит к обратному превращению – распаду аморфной фазы через формирование на промежуточном этапе в диапазоне температур отжига 720 - 820К метастабильной фазы m-Zr<sub>3</sub>Fe и переходу атомов Fe в кристаллическую фазу Zr<sub>3</sub>Fe со структурой типа Re<sub>3</sub>B.

Зависимость относительного содержания кристаллической фазы Zr<sub>3</sub>Fe от температуры отжига сплава Zr-0,63%Fe приведена на рис.4. В предположении экспоненциальной зависимости прироста фазы Zr<sub>3</sub>Fe от энергии активации на заключительной стадии процесса роста кристаллической фазы была получена линейная зависимость  $\ln x$  (где x- прирост фазы Zr<sub>3</sub>Fe) от обратной абсолютной температуры отжига. С учетом значения для порядка реакции отжига  $n = 1$ , что является достаточно корректным предположением [12], получено значение энергии активации процесса перехода атомов железа из метастабильной в кристаллическую фазу Zr<sub>3</sub>Fe при изохронном отжиге в диапазоне 770 – 970К, равное (1,2±0,2) эВ. Это значение с точностью до указанной

ошибки эксперимента совпадает с энергией активации, характерной для миграции железа в циркониевых сплавах по межфазным и межзеренным границам [5]. Процесс кристаллизации, как и в [13], характеризуется образованием зародышей, растущих до наноразмеров. Таким образом, возможно регулирование как относительного содержания интерметаллических нанокристаллических фаз в поверхностных слоях сплавов (толщиной до 3000 Å), так и степени кристалличности этих фаз за счет проведения предварительной термомеханической обработки, ионного облучения и последующего изохронного отжига.

## ВЫВОДЫ

С помощью рентгеновского анализа и мессбауэрской спектроскопии конверсионных электронов проведено экспериментальное исследование структуры и миграции включений интерметаллических фаз в сплавах циркония с добавками железа при термомеханической обработке, ионном облучении и термическом отжиге. Облучение сплавов Zr-0,31%Fe и Zr-0,63%Fe ионами Fe<sup>4+</sup> приводит к аморфизации кристаллической структуры интерметаллидов в приповерхностном слое сплавов. Облучение сопровождается переходом атомов железа из кристаллической фазы Zr<sub>3</sub>Fe в аморфную фазу. При изохронном отжиге в диапазоне 370-970К наблюдается переход атомов железа в метастабильную фазу m-Zr<sub>3</sub>Fe, а, начиная с 470К, происходит кристаллизация аморфных интерметаллических включений и переход атомов железа в кристаллическую фазу Zr<sub>3</sub>Fe с исходной структурой.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Д. Дуглас. Металловедение циркония. М.: Атомиздат.- 1975.- 360 с.
2. А.Г. Самойлов. Тепловыделяющие элементы ядерных реакторов. Москва.: Энергоатомиздат. – 1985.-210 с.
3. М. Akebi. Technical Aspects/Effects at Early Days of Nuclear Development-Birth of Zirconium Alloys and Channel Type Reactors // Nuclear Safety Research Association. Kharkov, Nov. 2003. -16 р.
4. Дж. Мартин, Р. Доэрти. Стабильность микроструктуры металлических систем. М.: Атомиздат.- 1978.- 280 с.
5. В.В. Чекин, В.Г. Кириченко, Э.А. Резниченко. Сверхтонкие взаимодействия и радиационные повреждения в металлах. "Вища школа".- 1986.- 136 с.
6. В.Г. Кириченко, В.В. Чекин. Мессбауэрское исследование приповерхностной сегрегации в сплавах циркония// В сб. "Взаимодействие мессб. излучения с веществом". Изд-во МГУ,- 1987.- С.18-21.
7. В.Г. Кириченко. Исследование структурно-фазовых превращений в поверхностных слоях сплавов циркония при импульсном лазерном воздействии // ВАНТ. Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. -1998.-Вып. 6.-С.181-183.
8. C.S. Zhang, B.Li, P.R. Norton. The Segregation of Fe on the Zr Surface // Surf. Sci. -1995. -V.338. -P.157-168.
9. В.Г. Кириченко. Поверхностная сегрегация и электронная структура интерметаллических фаз в сплавах циркония // ВАНТ сер. ФРП и РМ.-1998.- Вып. 3(69)-4(70).- С.71-73.
10. В.Г. Кириченко. Влияние легирующих элементов на поверхностную сегрегацию и структуру интерметаллических фаз в сплавах циркония // ВАНТ. Сер. ФРП и РМ. -1999.-Вып. 1/73, 2/74.- С.101-106.
11. В.Г. Кириченко, В.А. Шкурапатенко. Особенности сегрегации примесных атомов Fe<sup>57</sup> в приповерхностных слоях деформированных бинарных сплавов цирконий-железо при отжиге. Вісник Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна. Серія фізична "Ядра, частинки, поля". –2001, №.541.- Вып. 4/16/. -C.93-95.
12. М.С. Ковальченко, В.В. Огородников, Ю.И. Роговой, А.Г. Крайний. Радиационные повреждения тугоплавких соединений.- М.: Атомиздат.- 1979.- 160 с.
13. N. Mattern, A. Danzig, S. Doyle, M. Muller. High temperature X - ray diffraction studies on the crystallization of amorphous Fe-Zr-B alloys //Proc. 4th Eur. Powder Diffract. Conf. Pt.1. Zuerich-Ueticon.-1996.-P. 399-404.

## AMORPHIZATION OF THE NANOCRYSTALLINE INCLUSIONS OF INTERMETALLIDES IN Zr-Fe<sup>57</sup> ALLOYS UNDER ION IRRADIATION

V.G. Kirichenko, A.L. Pris

*Kharkov National University, Institute of High Technologies, Department of Physics and Technology,  
Kurchatov Pr., 31, 61108, Kharkov, Ukraine*

By using X-ray spectroscopy analysis and Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy the investigation of structure and subsurface layers of alloy Zr-Fe<sup>57</sup> on the base of zirconium in the initial ageing state and under heavy ion irradiation is carried. In initial state the compositional and structural heterogeneity of alloy subsurface layers is discovered. On the base of experimental data the 3-dimensional diagrams which connect the compositional and structural heterogeneity of subsurface layers with temperature and time of thermal treatment of deformed alloys are designed. The migration of nanocrystalline particles of the ferrous-containing intermetallic inclusions in subsurface layers of alloys under thermal aging in temperature range 570-1070 K is conditioned by high mobility of grain boundaries in zirconium matrix. Under irradiation of Zr-0,31%Fe and Zr-0,63%Fe alloys at 300K by Fe<sup>4+</sup> ions with 2·10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup> dose the phase composition of intermetallides in subsurface layers change. Irradiation leads to iron atom transition from crystalline phase Zr<sub>3</sub>Fe to amorphous phase. Under isochronous ageing at 370-970K the crystallization of amorphous intermetallic inclusions and iron atoms transition into crystalline phase Zr<sub>3</sub>Fe with initial structure have taken place.

**KEY WORDS:** zirconium alloys, surface, intermetallic inclusions, segregation, irradiation.