

УДК 669.295: 539.219.1

ВЛИЯНИЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ВКЛЮЧЕНИЙ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В СПЛАВЕ Zr-V-Fe⁵⁷

В.Г. Кириченко, А.И. Кирдин, А.Л. Прысь, А.О. Харченко

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
Институт высоких технологий, физико-технический факультет,
61108, г. Харьков, пр. Курчатова, 31, E-mail: kirichenko@pet.concom.kharkov.ua*
Поступила в редакцию 25 августа 2004 г.

С помощью мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов проведено исследование поверхностных слоев сплава Zr-V-Fe⁵⁷ на основе циркония в исходном отожженном состоянии и после облучения тяжелыми ионами. В исходном состоянии обнаружена композиционная и структурная однородность поверхностных слоев сплава, в противоположность сплаву Zr-Fe⁵⁷. Причиной этого является отсутствие миграции нанокристаллических частиц железосодержащих интерметаллических включений в поверхностные слои сплава при термическом отжиге в диапазоне температур 570 – 1070 К. Облучение ионами Fe⁴⁺ при температуре 300 К флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ см⁻² сплава Zr-0,31% Fe-0,28% V приводит к изменению фазового состава интерметаллидов в приповерхностном слое сплава. Это проявляется при последующем изохронном отжиге в области температур выше 900 К.

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

Перспективность разработки новых сплавов на основе циркония основана на широком их использовании в ядерной энергетике [1], в качестве компонент топливных элементов водородной энергетики [2]. Проблемы радиационной и водородной стойкости циркониевых сплавов решаются на основе определения физических механизмов структурно-фазовых превращений, ответственных за процессы, протекающие в сплавах при термическом воздействии, механических нагрузках, радиационном воздействии и взаимодействии с газами.

Влияние интерметаллических включений на эти процессы в циркониевых сплавах изучено недостаточно. Как показано в [3], стабильность выделений вторых фаз во многом определяет сопротивление радиационному набуханию в сталях благодаря увеличению мощности стоков точечных дефектов и их рекомбинации в границах "матрица-выделение". Это утверждение, основанное на результатах многочисленных исследований в определенной мере концептуально описывает ситуацию и в случае сложнелегированных сплавов на основе циркония с широким спектром границ "матрица - включение" разной степени когерентности.

Значительное внимание уделяется исследованиям стабильности сверхпроводящих интерметаллидов ZrV₂ под влиянием нейтронного облучения, зависимости структуры и параметров структурного перехода от дозы облучения [4]. Сверхпроводящие интерметаллические соединения ZrV₂ со структурой типа C15 характеризуются наличием структурного фазового превращения в диапазоне 100 - 130 К, скрытая теплота которого зависит от дозы облучения. При легировании интерметаллида ZrV₂ железом формируется сложная фаза ZrV_{2-x}Fe_x, характеризующаяся подобным структурным превращением. Аналогичные свойства проявляют выделения интерметаллических фаз ZrV₂ и ZrV_{2-x}Fe_x в разбавленных сплавах на основе циркония, образующиеся при легировании ванадием, ванадием и железом, соответственно. При этом также проявляется структурное превращение в интерметаллидах, выделяющихся в матрице α -Zr [5].

Объясняется это тем, что большинство химических элементов, используемых для легирования циркония, обладают малой растворимостью в α -Zr, что приводит к образованию в металлической матрице сплавов включений интерметаллических размером 10 – 100 нм. В результате, в случае добавок ванадия формируется микроструктура сплавов с мелкодисперсным выделением твердых нанокристаллических частиц (со структурой близкой к массивному материалу) в металлической матрице [5].

Наличие структурного перехода в ZrV_{2-x}Fe_x проявляется в существенном уширении одиночной линии поглощения при наблюдении эффекта Мессбауэра ниже температуры перехода. Это характерно как для массивного интерметаллида, так и для дисперсных нанокристаллических включений в сплаве ZrVFe [5]. Влияние водорода на структуру интерметаллида ZrV₂ при насыщении до ZrV₂H_{3,45} (допированного Fe⁵⁷) проявляется в квадрупольном расщеплении мессбауэровского спектра поглощения ($\Delta = 0,83$ мм/с) [6].

Одной из характерных особенностей сплавов циркония с нанокристаллическими включениями интерметаллических фаз является обнаруженная в [7], подтвержденная в [8] и более подробно исследованная в [9] сегрегация включений интерметаллических фаз в приповерхностном слое (глубиной до 3000Å), интенсивно протекающая при отжиге деформированных сплавов. Максимальная степень обогащения поверхностного слоя интерметаллидами наблюдается для сплава цирконий-железо [10-12], а минимальная сегрегация интерметаллидов в поверхностном слое реализуется в сплаве цирконий-железо-ванадий [13].

Кроме того, облучение сплавов Zr-0,31%Fe и Zr-0,63%Fe приводит к аморфизации кристаллической структуры интерметаллидов в приповерхностном слое сплавов. Облучение сопровождается переходом атомов железа из кристаллической фазы Zr₃Fe в аморфную фазу. При изохронном отжиге в диапазоне 370 – 970 К происходит кристаллизация аморфных интерметаллических включений.

Все вышеизложенное послужило основанием для проведения исследования стабильности нанокристаллических включений фазы $ZrV_{2-x}Fe_x$ в приповерхностном слое сплава $ZrVFe$ под влиянием ионного облучения. Этот вопрос тесно связан с проблемой стабильности микроструктуры сплавов и структуры интерметаллидов в сплавах циркония при внедрении водорода. Данная работа посвящена изложению результатов исследования влияния ионного облучения на поверхность тройных сплавов цирконий-железо-ванадий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы $Zr-0,31\%Fe-0,28\%V$, $Zr-0,31\%Fe-0,3\%V-0,3\%Cu$, и $Zr-0,31\%Fe$ (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 Fe^{57} до 85%. Использовали ванадий марки ВЗЛ-1, медь - особой чистоты класса ВЗ. 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. Облучение ионами Fe^{4+} с энергий $E = 600$ кэВ флюенсом $\Phi = 2 \cdot 10^{17}$ см⁻² проводили на ускорителе тяжелых ионов. Схема термомеханической обработки (ТМО) и облучения приведена в [14]. После облучения проводили изохронный отжиг в вакууме (370-970 К, 1ч.).

Рентгенографическое исследование сплавов проводили на установке ДРОН-3,0 в $Cu k_{\alpha}$ -излучении. Для хорошо отожженных образцов точность в определении параметра c составляла $5 \cdot 10^{-4}$ Å, параметра $a - 7 \cdot 10^{-4}$ Å. Рентгеноструктурный анализ показал, что на всех этапах ТМО сплавов металл матрицы представлен только α -фазой Zr. Кроме линий α -Zr наблюдали очень слабые рефлексы интерметаллических фаз. Идентификацию железосодержащих фаз производили с помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах Fe^{57} в геометрии обратного рассеяния при регистрации электронов внутренней конверсии (МСКЭ). Образцы и источник γ -квантов Co^{57} в матрице Cr находились при комнатной температуре. Использовали программу анализа экспериментальных спектров рассеяния (DISTRIBUTION P(QS), P(IS) - DISTR1). 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 элементов O, N, C по сечению частиц интерметаллидов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице приведены значения параметров решетки a , c , c/a , полуширин β (105) для α -Zr и сплава. Для йодидного циркония (отжиг 770 К, 15 часов) получили такие значения параметров решетки: $a = 3,2291$ Å и $c = 5,1463$ Å и $c/a = 1,5937$. Согласно рентгенографическим данным отношение параметров решетки c/a металлической фазы сплавов до отжига меньше, чем чистого α -Zr. После облучения величина c/a не меняется, тогда как параметры решетки как для циркония, так и для сплава несколько увеличиваются. При этом наблюдается уширение рентгеновских линий. Более высокие значения полуширин для облученных поверхностей образцов по сравнению с необлученными говорят о дополнительном упрочнении при облучении.

Возможно, это связано с уходом части атомов кислорода в Zr-матрицу при диффузии и миграции включений, о чем говорит рост параметров a и c . Другой, более существенной, причиной уширения рентгеновских рефлексов облученной стороны сплавов и чистого циркония является увеличение плотности дислокаций в поверхностном слое, кроме того, на образовавшихся дефектах возможно формирование выделений второй фазы.

Таблица. Рентгеноструктурные данные для циркония и сплава $Zr-0,31\% Fe -0,28\%V$

Материал	Обработка	a, Å	c, Å	c/a	β , 10^{-2} , рад.
α - цирконий	необлученная сторона	3,2321	5,1514	1,592	2,691
	облученная сторона	3,2362	5,1453	1,592	3,345
$Zr-0,31\% Fe -0,28\%V$	необлученная сторона	3,2569	5,1499	1,591	3,418
	облученная сторона	3,2306	5,1487	1,591	5,090

На рис.1 - 4 представлены результаты расчетов с помощью программы SRIM-2003 профилей распределения атомов железа, а также введенных при облучении дефектов в чистом цирконии и в сплаве $Zr-0,31\%Fe-0,28\%V$. Расчетные профили распределения имплантированных атомов Fe и образовавшихся дефектов для

сплава несколько отличаются от чистого циркония, что обусловлено сегрегацией интерметаллидов в данном сплаве в приповерхностном слое [13]. Профили концентрации имплантированных ионов железа как и профили повреждений находятся ближе к поверхности образца, чем для чистого циркония.

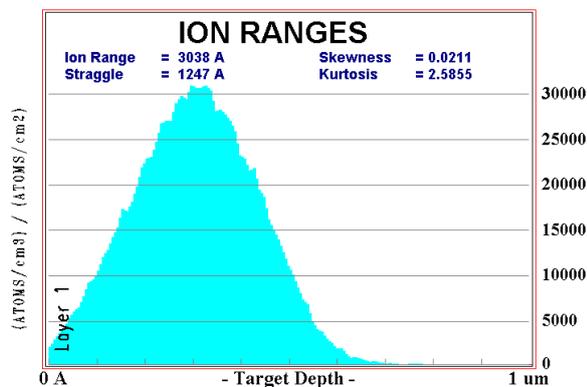


Рис. 1. Профиль концентрации атомов железа в поверхностном слое циркония.

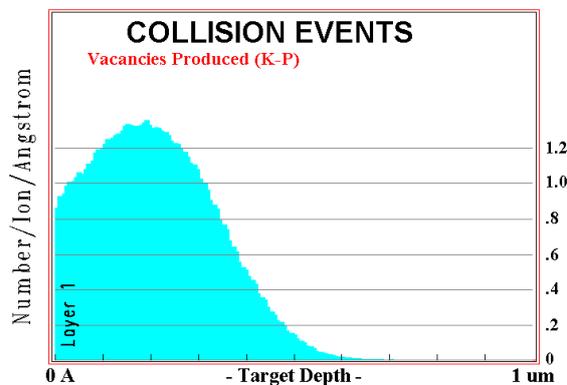


Рис. 2. Профиль повреждений в поверхностном слое циркония после облучения ионами железа.

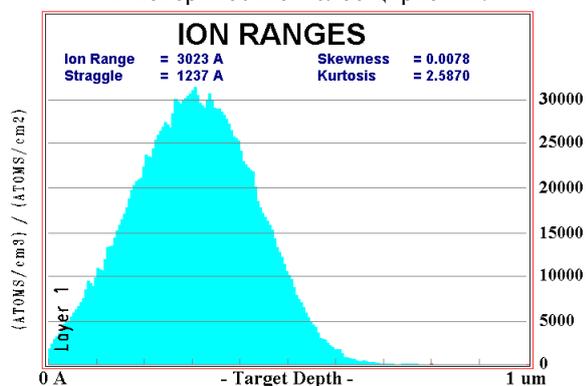


Рис. 3. Профиль концентрации атомов железа в поверхностном слое сплава ZrFeV.

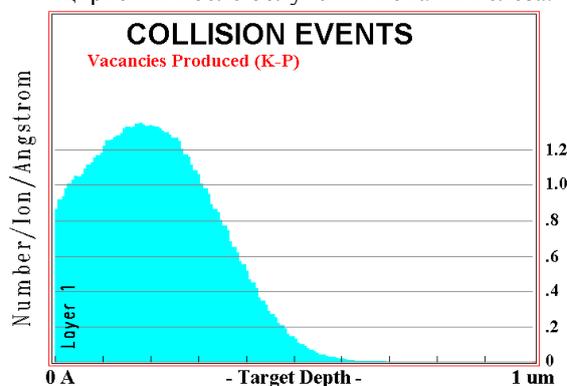
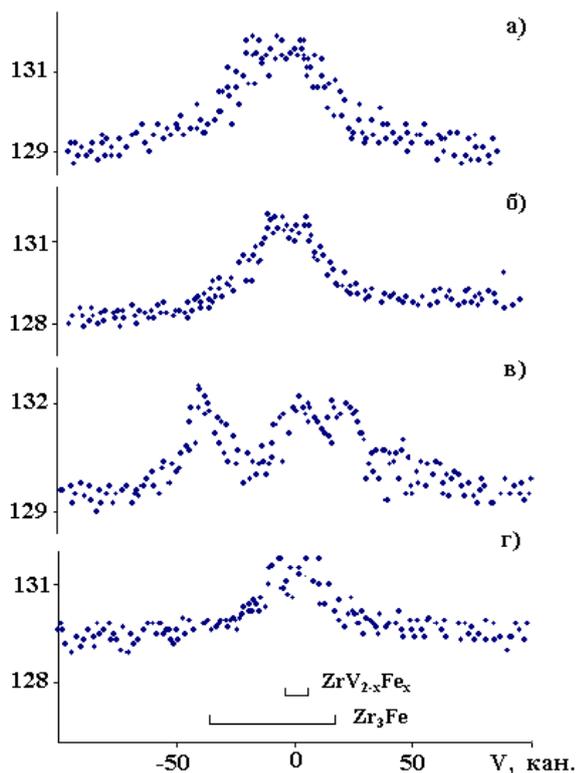


Рис. 4. Профиль повреждений в поверхностном слое сплава ZrFeV после облучения ионами железа.

$N, 10^3$, имп.



Спектры МСКЭ облученной ионами стороны фольги сплава и необлученной стороны (рис. 5 а, б) соответствуют фазе типа $ZrV_{2-x}Fe_x$, что подтверждается результатами работы [15]. Видно, что интенсивность спектров для облученной стороны фольги больше, чем для необлученной. Кроме того, влияние ионного облучения на приповерхностный слой сплава Zr-0,31%Fe-0,28%V проявляется в результате изохронного отжига в диапазоне 470 – 970 К с шагом 50 К в течение 1 ч при каждой температуре на завершающей стадии отжига. Это выражается в виде появления дополнительных линий в спектре рассеяния МСКЭ облученной стороны фольги после отжига при 970 К, по сравнению с необлученной стороной (рис.5 в, г).

Рис. 5. Мессбауэровские спектры конверсионных электронов поверхности сплава Zr-0,31%Fe-0,28%V.
а) облученная сторона фольги;
б) необлученная сторона;
в) облученная сторона после отжига при 970 К в течение 1 ч.;
г) необлученная сторона после отжига при 970 К в течение 1 ч.

Сравнивая параметры дополнительных линий в спектре рассеяния облученной стороны фольги с известными значениями для железосодержащих фаз в сложнелегированных сплавах [15] циркония можно прийти к выводу о принадлежности этих линий фазе Zr_3Fe (рис.5). По всей видимости, облучение ионами Fe^{4+} приводит как к увеличению плотности дислокаций в достаточно протяженном слое, так и к дроблению части интерметаллических включений $ZrV_{2-x}Fe_x$. Зародыши фазы Zr_3Fe образуются после облучения поверхностного слоя в результате частичного распада исходного интерметаллида.

Такой механизм формирования новой фазы после облучения ионами Fe^{4+} , в отличие от возможной коагуляции имплантированных атомов железа (естественного изотопного состава с содержанием изотопа Fe^{57} 2,19%) подтверждается наблюдением линий рассеяния эффекта Мессбауэра на изотопе Fe^{57} на атомах железа, ранее входивших в состав фазы $ZrV_{2-x}Fe_x$ (с содержанием изотопа Fe^{57} 85%). Как известно, линия ликвидуса в системе $Zr-V$ лежит выше соответствующей линии системы $Zr-Fe$ для богатых цирконием сплавов [15]. Коэффициенты распределения примесей Fe и V между твердой и жидкими фазами в сплавах на основе циркония при кристаллизации в соответствующих двойных системах примерно равны (соответственно 0,27 и 0,32 при 1859,99°C), и далее с понижением температуры коэффициенты распределения между твердыми фазами уменьшаются и различаются более чем вдвое.

Одним из возможных процессов распада исходной фазы и образования зародышей другой фазы, а именно Zr_3Fe , может быть ионное перемешивание, подобно наблюдавшемуся в металлических системах с компонентами, имеющими различающиеся температуры плавления [16]. Кроме того, весьма вероятно, что из двух возможных механизмов упрочнения приповерхностного слоя при ионной имплантации - за счет выделений новой фазы и за счет дисперсионного упрочнения (без образования новой фазы) - основным является механизм сравнительно быстрого формирования новой фазы. Этот механизм основан на зародышеобразовании при облучении поверхности и последующем росте частиц новой фазы в процессе термического отжига.

ВЫВОДЫ

С помощью мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов проведено исследование поверхностных слоев сплава $Zr-V-Fe^{57}$ на основе циркония в исходном отожженном состоянии, после облучения ионами железа и отжига. В исходном состоянии обнаружена композиционная и структурная однородность поверхностных слоев сплавов, в противоположность сплаву $Zr-Fe^{57}$.

Причиной этого является отсутствие миграции нанокристаллических частиц железосодержащих интерметаллических включений в поверхностные слои сплава при термическом отжиге в диапазоне температур 570 – 1070 К. Облучение ионами Fe^{4+} при температуре 300 К флюенсом $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ сплавов $Zr-0,31\% Fe-0,28\% V$ приводит к изменению фазового состава интерметаллидов в приповерхностном слое сплавов за счет образования зародышей фазы Zr_3Fe . Это проявляется в росте частиц этой фазы при последующем изохронном отжиге в области температур выше 900 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И.М. Неклюдов Состояние и проблемы атомной энергетики в Украине // Труды XVI Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, 6-11 сентября 2004, Алушта, Крым. -С.3-4.
2. Westinghouse's fuel is a hit // Coal and Synfuels Technol. -1996. -V.17. - N20. - P.1-2.
3. В.Н. Воеводин. Эволюция структурно-фазового состояния и радиационная стабильность конструкционных материалов // Труды XVI Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, 6-11 сентября 2004, Алушта, Крым. -С.9-10.
4. А.Н. Тимошевский, А.И. Наскидашвили, А.П. Ковтун, В.В. Немошкаленко. Влияние нейтронного облучения и внедрения водорода на фазовые переходы в интерметаллиде ZrV_2 //Металлофизика. - 1987. - Т.9. - №3. - С.3-11.
5. В.В. Игрушин, В.Г. Кириченко, И.А. Петельгузов, В.В. Чекин Взаимодействие добавок ванадия и меди с примесными атомами железа в $\alpha-Zr$ // Известия АН СССР. Сер. Металлы. - 1982. - №1. - С. 87-90.
6. Н.П. Филиппов, В.А. Цурин, А.П. Степанов. Влияние водорода на эффективную температуру Дебая в ZrV_2 по данным ядерного гамма-резонанса //Физ. металлов и металловед. - 1988. - Т.66. - Вып.4. - С. 689-694.
7. В.Г. Кириченко, В.В. Чекин. Мессбауэровское исследование приповерхностной сегрегации в сплавах циркония // В сб. Взаимодействие мессб. излучения с веществом. Изд-во МГУ. - 1987. - С.18-21.
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. ФПП 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. ФПП и РМ. - 1999. -Вып. 1(73)-2(74). - С.101-106.
11. В.Г. Кириченко, В.А. Шкуропатенко. Особенности сегрегации примесных атомов Fe^{57} в приповерхностных слоях деформированных бинарныхсплавов цирконий-железо при отжиге. // Вісник Харківського національного університету. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". - 2001. - №541. - Вип.4(16). - С. 93-95.
12. 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.
13. В.Г. Кириченко, А.И. Снурникова. Влияние ванадия на сегрегацию примесных атомов Fe^{57} в приповерхностных слоях сплавов на основе циркония // Вісник Харківського національного університету. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". –

2002. - №569. - Вип. 3(19). - С. 94-96.
14. В.Г. Кириченко, А.Л. Прысь. Аморфизация нанокристаллических включений интерметаллидов в сплаве Zr-Fe⁵⁷ при ионном облучении //Вісник Харківського національного університету. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". -2004. - №619. - Вип.1(23). - С.105-109.
 15. В.В. Игрушин, В.Г. Кириченко, И.А. Петельгузов, В.В. Чекин Взаимодействие добавок ванадия и меди с примесными атомами железа в α -Zr // Известия АН СССР. Сер. Металлы. - 1982. - №1. - С. 87-90.
 16. Р.Г. Кайшибаев, Ю.Ю. Крючков, В.М. Малютин и др. Перемешивание тонких металлических структур Au/Cu и Cu/Mo под действием мощных ионных пучков //Поверхность. - 1990. - №11. - С. 135-142.

**INFLUENCE OF ION IRRADIATION ON THE INCLUSIONS
OF INTERMETALLIDES STABILITY IN Zr-V-Fe⁵⁷ ALLOYS**

V.G. Kirichenko, A.I. Kirdin, A.L. Pris, A.O. Harchenko

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

By using Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy the investigation of subsurface layers of alloy Zr-V-Fe⁵⁷ on the base of zirconium at the initial annealing state and under heavy ion irradiation is carried out. At the initial state the compositional and structural homogeneity of alloy subsurface layers is observed. It's due to the migration absence of nanocrystalline particles of the iron containing intermetallic inclusions in subsurface layers of alloys under thermal annealing at temperature range 570-1070 K. The phase composition of intermetallides in subsurface layers change occurs under irradiation of Zr-0,31%Fe-0,28%V at 300 K by Fe⁴⁺ ions with $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ fluence. Irradiation leads to iron atom transition to crystalline phase Zr₃Fe. It's appear under follow-on isochronous annealing above 900 K.

KEYWORDS: zirconium alloys, surface, intermetallic inclusions, segregation, iron irradiation.