

УДК 669.295: 539.219.1

## ВЛИЯНИЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ ФАЗ В СПЛАВЕ $Zr-Fe^{57}$ С ДОБАВКАМИ НИОБИЯ

**В.Г. Кириченко, А.И. Кирдин**

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,  
Институт высоких технологий, физико-технический факультет,  
61108, г. Харьков, пр. Курчатова, 31, www-nuclear.univer.kharkov.ua*

Поступила в редакцию 25 мая 2005 г.

С помощью мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов проведено исследование изменения структуры и фазового состава поверхностных слоев тройных сплавов Zr-Fe-Nb после облучения тяжелыми ионами. В исходном состоянии обнаружена композиционная неоднородность поверхностных слоев сплава, обусловленная миграцией нанокристаллических частиц железосодержащих интерметаллических включений в поверхностные слои сплава при термическом отжиге в диапазоне температур  $T = 570 \div 1070$  К. Облучение ионами  $Fe^{4+}$  при  $T = 300$  К до флюенса  $2 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$  сплава Zr-0,31%Fe-0,5%Nb приводит к изменению фазового состава интерметаллидов в приповерхностном слое сплавов глубиной до 0,3 мкм. Облучение сопровождается переходом атомов железа из кристаллической фазы  $(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$  в фазу  $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$  и в аморфную фазу. При изохронном отжиге в диапазоне  $T = 370 \div 970$  К на облученной поверхности сплава наблюдается обратный переход атомов железа в метастабильную фазу  $(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$ . Начиная с  $T = 470$  К, на необлученной поверхности завершается формирование интерметаллических включений и переход атомов железа в стабильную фазу  $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$ .

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

Проблема повышения радиационной стойкости циркониевых сплавов и обеспечения высокой надежности эксплуатации изделий из них в условиях активной зоны легко водных ядерных реакторов при нейтронном облучении (до флюенсов  $10^{26} \text{ м}^{-2}$  и более) является по-прежнему актуальной и решается на основе определения механизмов процессов, протекающих в сплавах при термическом воздействии, механических нагрузках, радиационном воздействии, параллельно с разработкой методов эффективного контроля и управления этими процессами. В активной зоне реакторов используются циркониевые сплавы с различными легирующими добавками (например, циркалои, сплавы Zr-1%Nb и Zr-2,5%Nb). Сплавы обладают высокими механическими и прочностными характеристиками при эксплуатации в диапазоне температур  $T = 570 \div 590$  К [1]. При этом важной задачей является оптимизация состава и структуры циркониевых сплавов. Легирование циркония зачастую приводит к образованию в металлической матрице сплавов включений интерметаллических фаз сложного состава (размером  $10 \div 100$  нм) и формированию микроструктуры сплавов с нанокристаллическими частицами в металлической матрице.

Легирование ниобием бинарных сплавов цирконий-железо приводит к изменению фазового состава железосодержащих интерметаллидов в объеме сплавов [2,3]. В работе [4] для анализа структурно-фазовых превращений в поверхностных слоях тройных сплавов цирконий-железо-ниобий был использован эффективный метод исследования локального окружения атомов – мессбауэровская спектроскопия сверхтонких взаимодействий на ядрах атомов-зондов  $Fe^{57}$  с регистрацией электронов внутренней конверсии в геометрии обратного рассеяния в поверхностных слоях железосодержащих материалов глубиной до 0,1 мкм. По данным рентгеновского анализа и мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов в сплавах циркония с добавками ниобия и железа была обнаружена композиционная и структурная неоднородность поверхностных слоев. На основе полученных данных были построены трехмерные диаграммы, связывающие концентрационную и фазовую неоднородность для бинарных и тройных сплавов в поверхностных слоях с температурой и временем термической обработки деформированных сплавов. Миграция нанокристаллических частиц железосодержащих интерметаллических включений в поверхностные слои сплавов при термическом отжиге в диапазоне температур  $T = 570 \div 1070$  К обусловлена высокой подвижностью границ зерен в циркониевой матрице.

Имитационные эксперименты, использующие облучение тяжелыми ионами, достаточно эффективны при предварительном отборе перспективных материалов и прогнозировании результатов реакторных испытаний. При ионном облучении радиационные повреждения создаются в поверхностном слое, глубиной порядка  $1000 \text{ \AA}$ . Ранее [5] с помощью рентгеноспектрального анализа и мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов было проведено исследование структуры и фазового состава поверхностных слоев сплава Zr-Fe<sup>57</sup> после облучения тяжелыми ионами. Облучение приводит к аморфизации интерметаллических фаз, что проявляется в переходе атомов железа из кристаллической фазы  $Zr_3Fe$  в аморфную фазу. При изохронном отжиге в диапазоне  $T = 370 \div 970$  К наблюдается переход атомов железа в метастабильную фазу m-Zr<sub>3</sub>-Fe. При отжиге происходит кристаллизация аморфных интерметаллических включений и переход атомов железа в фазу  $Zr_3Fe$  с исходной структурой. Мессбауэровские исследования циркониевых сплавов, легированных изотопами  $Fe^{57}$  и  $Sn^{119}$ , позволяют проследить диффузию легирующих элементов на малые расстояния в пределах 1÷2 координационных сфер.

В данной работе приводятся результаты исследования с помощью мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов на изотопе  $Fe^{57}$  изменения структуры и фазового состава интерметаллических нанокристаллических фаз в поверхностных слоях сплава цирконий-ниобий-железо после ионного облучения и изохронного отжига.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы Zr-0,31% Fe, Zr-0,31% Fe-0,5% Nb, Zr-0,31% Fe-1% Nb, Zr-0,31% Fe-2,5% Nb (вес.%) на основе йодидного циркония были приготовлены методом электроннолучевой плавки в вакууме. Использовался йодидный цирконий чистотой 99,76%. Добавки железа обогащены стабильным изотопом  $Fe^{57}$  до 85%. Чистота Nb - 99,85%. Слитки подвергали гомогенизирующему отжигу в вакууме  $1,3 \cdot 10^{-4}$  Па в течение 50 часов при  $T = 973$  К и прокатывали при комнатной температуре в фольги толщиной 50 мкм. Завершающая прокатка соответствовала степени деформации фольги  $\eta = 95\%$ . Облучение сплавов ионами  $Fe^{4+}$  при  $T = 300$  К проводили в вакууме на ускорителе тяжелых ионов. Схема термомеханической обработки (ТМО) и облучения представлена на рис.1.

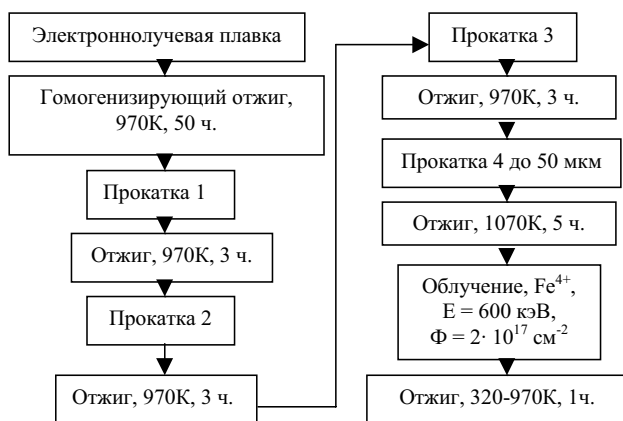


Рис.1. Схема ТМО и облучения

Рентгеноструктурный анализ показал, что на всех этапах ТМО металлическая матрица сплавов представлена  $\alpha$ -фазой Zr. Кроме линий  $\alpha$ -Zr наблюдали слабые рефлексы интерметаллических фаз. Параметры циркониевой матрицы  $a$  и  $c$  определяли комбинированным методом графической экстраполяции и расчета.

С помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $Fe^{57}$  в геометрии обратного рассеяния при регистрации электронов внутренней конверсии (МСКЭ) производили идентификацию железосодержащих фаз. Использовали источник  $Co^{57}$  в матрице Cr. Мессбауэровские спектры обратного рассеяния сплавов циркония описывают распределение интерметаллических фаз в приповерхностных слоях, и изменение интенсивности спектров соответствует изменению концентрации интерметаллических фаз в поверхностном слое глубиной до 0,3 мкм.

Рентгеноспектральный анализ поверхности отожженных образцов сплавов циркония производили с помощью спектрометра "Самбах MBX 268". Для расчета профилей повреждений и концентрационных профилей в поверхностном слое циркония и сплавов использовали программу "SRIM-2003".

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Значения параметров решетки йодидного циркония, отожженного при  $E = 770$  К в течение 15 часов, составляют:  $a=3,2291$  Å,  $c=5,1463$  Å. Для сплава Zr-0,31% Fe-0,5% Nb соответствующие значения составляют  $a=3,2297$  Å,  $c=5,1480$  Å. Облучение сплава приводит к некоторому уменьшению значений параметров решетки металлической матрицы сплава:  $a=3,2284$  Å,  $c=5,1466$  Å.

На рис.2 представлены характерные расчетные профили повреждений и концентрации при облучении ионами железа сплава цирконий - железо-ниобий с повышенной концентрацией железа в поверхностном слое сплава.

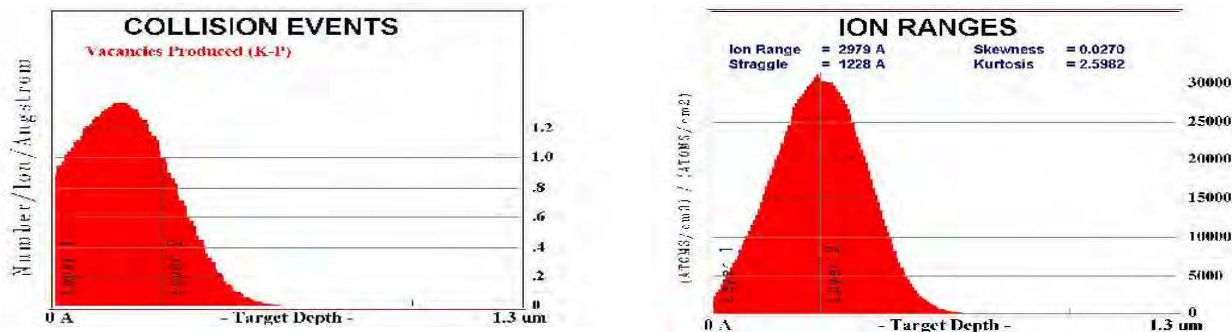


Рис.2. Расчетные профили повреждений (слева) и концентрации (справа) для варианта 11 в таблице.

Параметры концентрационных профилей в зависимости от состава сплава представлены в таблице. Видно, что пробег ионов и разброс пробегов (страглинг) незначительно изменяются при существенном изменении состава и глубины (толщины)  $L$  поверхностного слоя сплава. Это дает возможность получения надежных результатов при использовании МСКЭ с глубиной регистрации до 0,3 мкм и достоверной трактовки этих результатов при изменении фазового состава поверхностного слоя и его структуры.

Таблица. Расчетные значения параметров концентрационных профилей в зависимости от состава и толщины поверхностного слоя.

№ п/п	Пробег ионов, Å	Страгглинг, Å	Асимметрия	Fe, %	Nb, %	L, мкм
1	3038	1247	0,0211	-	-	0,3
2	2989	1240	0.0298	10	-	0.1
3	2948	1217	0.0364	10	-	0.3
4	3002	1241	0.0180	5	-	0.1
5	2981	1234	0.0276	5	-	0.3
6	3021	1244	0.0162	2	-	0.1
7	3007	1237	0.0245	2	-	0.3
8	3013	1244	0.0125	2	0.5	0.1
9	3008	1237	0.0236	2	0.5	0.3
10	3001	1244	0.0181	5	0.5	0.1
11	2979	1288	0.0270	5	0.5	0.3

На рис.3 приведены спектры облученной и необлученной поверхности сплава Zr-0,31%Fe-0,5%Nb сразу после облучения и после термического отжига в вакууме на различных его стадиях. Видно, что и облучение и последующий отжиг сопровождаются изменениями состава интерметаллических фаз.

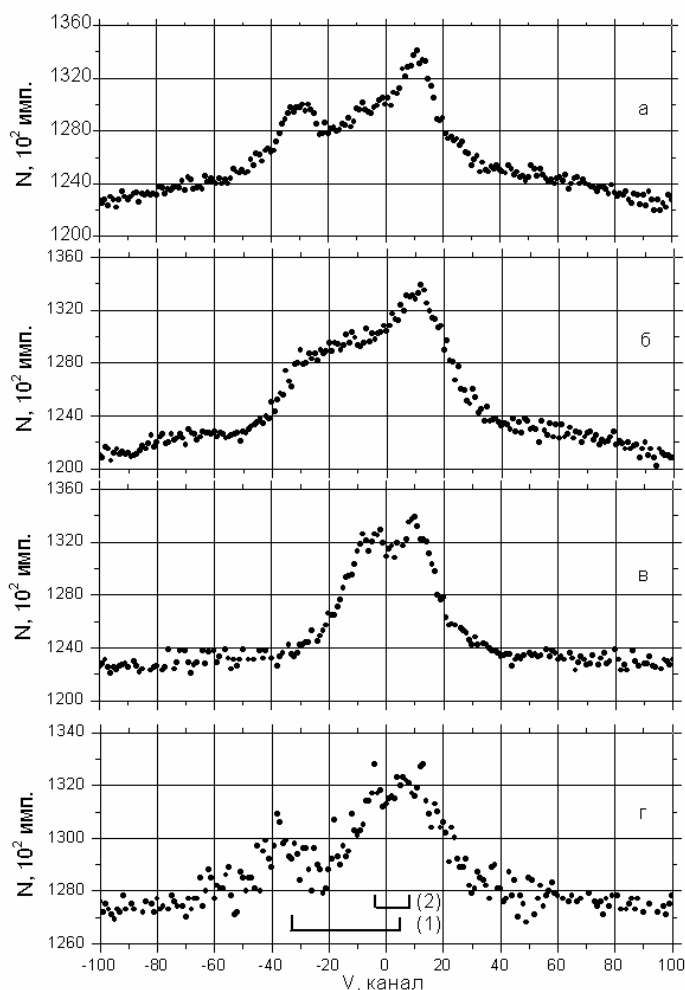


Рис.3. Спектры поверхностей сплава Zr-0,31%Fe-0,5%Nb.

- а) необлученная, б) облученная,  
в) необлученная, изохронный отжиг  $T=970\text{ K}$ ,  $t=1\text{ час}$ ,  
г) облученная, изохронный отжиг  $T=970\text{ K}$ ,  $t=1\text{ час}$ .

Штрих-диаграммы (1) и (2) соответствуют фазам  $(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$  и  $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$ .

для процессов фазовых превращений  $1 \rightarrow 2$ , протекающих в деформированных сплавах и сопровождающиеся ростом фазы 2 за счет перехода атомов железа из фазы 1 в фазу 2. Таким образом, в отсутствие облучения термический отжиг приводит к распаду метастабильной фазы 1, образующейся при деформации сплава, и росту фазы 2 (рис.3в).

Как было показано [3], легирование  $\alpha$ -Zr ниобием и железом приводит к выделению фаз интерметаллидов:  $(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$  (1) и  $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$  (2). При отжиге наблюдаются рост выделений, сопровождаемый фазовым превращением  $1 \rightarrow 2$ . Было получено среднее значение энергии активации процесса  $E = (1,5 \pm 0,2)$  эВ. Оно меньше значения энергии активации диффузии примеси Fe в  $\alpha$ -Zr (2,06 эВ), отнесенной к междоузельному механизму. Увеличение концентрации Nb до 1 и 2,5% приводит к более высокому содержанию фазы 2 в исходном состоянии, по сравнению со сплавом Zr-0,5%Nb-0,31%Fe, а также к ускорению превращения  $1 \rightarrow 2$ . Для процесса поверхностной сегрегации получены значения эффективной энергии активации, оказавшиеся близкими для исследованных сплавов (0,5÷0,7эВ). Такие значения энергии активации характерны для процессов, обусловленных миграцией границ зерен в поликристаллических материалах и диффузией атомов примесей по межфазным границам и свободной поверхности [2-5]. Увеличение содержания Nb до 2,5% приводит к существенному снижению интенсивности сегрегации железосодержащих включений в поверхностный слой, и, следовательно, к изменению динамики миграции включений.

В данном случае (рис.3) спектр необлученной поверхности представлен также спектрами, характерными для фаз 1 и 2. Облучение сплава ионами  $Fe^{4+}$  приводит к переходу атомов железа, входящих в состав фазы 1, в фазу 2. Кроме того, при облучении в относительно небольшом количестве формируется аморфная фаза, что характерно для бинарной системы цирконий-железо.

Термический отжиг облученных сплавов приводит к различным последствиям для облученной и необлученной поверхности сплава. В поверхностном слое необлученной поверхности сплава происходят изменения фазового состава, характерные

В случае облучения сплава происходят, в известном смысле, обратные процессы: при последующем термическом отжиге замедляется или вовсе не протекает фазовое превращение  $1 \rightarrow 2$  (рис. 1г), т.е. метастабильная фаза  $(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$  (1) не превращается в более стабильную фазу  $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$  (2). Это может быть связано с рядом факторов, сопутствующих облучению. К ним относятся: увеличение концентрации железа в тонком поверхностном слое, рост внутренних упругих напряжений за счет имплантации атомов железа, значительно отличающихся по размеру от атомов циркония. Подобные явления при отжиге облученных сплавов наблюдались в случае сплава цирконий-железо-ванадий. Следует отметить, что ванадий и ниобий относятся к одной и той же подгруппе, обладают сходными свойствами, и, несмотря на различие в протекании процессов образования фаз в бинарных сплавах [7], их близость по значениям электроотрицательности имеет преобладающее значение в условиях облучения. Подобные тенденции отмечены авторами [8]. Заметим, что максимальное значение скорости миграции  $V$  частиц интерметаллических включений в поверхностный слой сплава составляет от  $5 \cdot 10^{-10}$  до  $10^{-9}$  м/с, а оценка подвижности  $M$  изменяется в пределах  $10^{-12}$ – $10^{-16}$  м<sup>4</sup>/Дж·с [4]. Сравнение этих данных со значениями скоростей миграции границ зёрен подтверждает предположение об ускорении процессов переноса и взаимодействия интерметаллических фаз в поверхностном слое при радиационно-стимулированном фазовом превращении и перемещении границ зёрен.

### ВЫВОДЫ

С помощью рентгеновского анализа и мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов проведено экспериментальное исследование и моделирование влияния ионного облучения на структуру и миграцию включений интерметаллических фаз в сплавах циркония с добавками ниобия и железа. В исходном состоянии обнаружена композиционная неоднородность поверхностных слоев сплава, обусловленная миграцией нанокристаллических частиц железосодержащих интерметаллических включений в поверхностные слои сплава при термическом отжиге в диапазоне температур  $T = 570$ – $1070$  К. Облучение ионами  $Fe^{4+}$  при  $T = 300$  К до флюенса  $2 \cdot 10^{21}$  м<sup>-2</sup> сплава Zr-0,31%Fe-0,5%Nb приводит к изменению фазового состава интерметаллидов в приповерхностном слое сплавов глубиной до 0,3 мкм. Облучение сопровождается переходом атомов железа из кристаллической фазы  $(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$  (1) в фазу  $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$  (2) и в аморфную фазу. При изохронном отжиге в диапазоне  $T = 370$ – $970$  К на облученной поверхности сплава наблюдается обратный переход атомов железа в метастабильную фазу  $(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$ . Начиная с  $T = 470$ К, на необлученной поверхности завершается формирование интерметаллических включений и переход атомов железа в стабильную фазу  $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Д. Дуглас. Металловедение циркония. М.: Атомиздат, 1975. -360 с.
2. В.В. Чекин, В.Г. Кириченко, Э.А. Резниченко. Сверхтонкие взаимодействия и радиационные повреждения в металлах. - Харьков: Вища школа, 1986. -136 с.
3. В.Г. Кириченко, А.И. Снурникова, В.В.Чекин. Структурно-фазовые превращения при термомеханической обработке  $\alpha$ -Zr, легированного Nb и Fe // ФММ.-1985. - Т.59. -Вып.5. -С.943-946.
4. В.Г. Кириченко, П.Л. Руденко, А.И. Снурникова. Модификация нанокристаллических включений интерметаллидов в сплаве Zr - <sup>57</sup>Fe при легировании ниобием // Вісник Харківського національного університету. №601. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". -2003. -Вип.2(22). -С.113-117.
5. В.Г. Кириченко Влияние облучения на локализованные в поверхностном слое нанокристаллические включения интерметаллидов в сплаве ZrFe<sup>57</sup> // Труды XVI Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. 6-11 сентября 2004 Алушта. XVI ICRP. -С.101-102.
6. C. S. Zhang, B. Li., P. R. Norton The Segregation of Fe on the Zr Surface// Surf. Sci. -1995. -V.338. -P.157-168.
7. В.Г. Кириченко. Влияние легирующих элементов на поверхностную сегрегацию и структуру интерметаллических фаз в сплавах циркония // ВАИТ. Сер. ФПП и РМ. -1999. -Вып. 1(73), 2/74.- С.101-106.
8. V.S. Khmelevskaya, V.G. Maliykin, S.P. Solov'ev Phase transitions and changes of material properties induced by ion irradiation // Изв.вузов. Ядер.энерг. -1996. -N6. -С.86-90.

### INFLUENCE OF ION IRRADIATION ON THE STRUCTURE OF THE NANOCRYSTALLINE PHASE INCLUSIONS IN Zr-Fe<sup>57</sup> ALLOYS UNDER NIOBIUM DOPING

V.G. Kirichenko, A.I. Kiridin

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 structure and subsurface layers of ternary alloys Zr-Fe-Nb after irradiation by heavy ions was carried out. The compositional and structural heterogeneity of subsurface layers is discovered. It is caused by nanocrystalline particles migration of iron contained intermetallic inclusions into surface layers under thermal aging at temperature range 570–1070 K. Irradiation by  $Fe^{4+}$  ions fluence  $2 \cdot 10^{21}$  м<sup>-2</sup> under temperature  $T=300$  K of Zr-0,31%Fe-0,5%Nb alloy lead to change of intermetallide phase composition in subsurface layers about 0,3  $\mu$ m depth. Irradiation lead to transition of iron atoms from crystalline phase  $(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$  to phase  $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$  and to amorphous phase. Under isochronous aging at range 370–970 K the inverse transition of iron atoms into metastable phase  $(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$  is observed on the irradiated surface of alloy. On the unirradiated surface of alloy the formation of intermetallic inclusions and the transition of iron atoms into stable phase  $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$  is finished at  $T=470$  K.

**KEYWORDS:** zirconium alloys, surface, intermetallic inclusions, segregation, irradiation, ions.