

УДК 669.295: 539.219.1

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МИГРАЦИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ
ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В СПЛАВЕ Zr-Fe⁵⁷****В.Г. Кириченко, А.И. Кирдин***Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,
Институт высоких технологий, физико-технический факультет,
61108, г. Харьков, пр. Курчатова, 31. E-mail: kirdin@pht.univer.kharkov.ua*
Поступила в редакцию 25 ноября 2005 г.

С помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах Fe⁵⁷ в геометрии обратного рассеяния с регистрацией конверсионных электронов проведено исследование структуры и фазового состава интерметаллических фаз в поверхностных слоях (толщиной 0,3 мкм) сплава Zr-Fe⁵⁷ на основе циркония в исходном и отожженном состоянии. На основе наших экспериментальных и литературных данных построена 3D-диаграмма в координатах $C - \delta - \Delta$ (концентрация - изомерный сдвиг - квадрупольное расщепление). В исходном состоянии обнаружена композиционная неоднородность включений интерметаллических фаз. При изохронном отжиге в диапазоне температур 570–1070К исследована подвижность нанокристаллических частиц железосодержащих интерметаллических включений в направлении градиента температур к поверхности сплава. При изохронном отжиге в диапазоне 770–970К происходит окончательное формирование кристаллической фазы Zr₃Fe в условиях высокой подвижности атомов железа.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: сплавы циркония, интерметаллические включения, миграция, концентрация, изомерный сдвиг, квадрупольное расщепление.

Основным сдерживающим фактором в решении проблем безопасности действующих реакторов являются конструкционные материалы. Создание оборудования атомных электрических станций требует использования различных конструкционных материалов (металлов, сплавов, неметаллов и керамик), продвинутых технологий изготовления и обработки, высокоточных методов контроля. Среди проблем реакторного материаловедения одной из основных является радиационное и коррозионное поведение циркониевых сплавов, используемых в качестве оболочек тепловыделяющих элементов и чехлов тепловыделяющих сборок [1].

Цирконий и его сплавы обладают хорошей совместимостью с ядерным горючим, высокой пластичностью и свариваемостью. В реакторах канального типа применение циркониевых каналов снижает поглощение нейтронов по сравнению с каналами, изготовленными из нержавеющей сталей [2].

Эффективным методом анализа фазового состава железосодержащих циркониевых сплавов является мессбауэровская спектроскопия на ядрах Fe⁵⁷ в геометрии поглощения (в объеме сплава) и в геометрии обратного рассеяния конверсионных электронов (в поверхностных слоях толщиной ~ 0,3 мкм). Мессбауэровская спектроскопия на ядрах ⁵⁷Fe широко применяется при исследовании электронной и магнитной структуры, фазового состава и структуры интерметаллических фаз сплавов циркония. Наиболее полно мессбауэровским методом исследована двойная система Zr-Fe. В этой системе обнаружено 5 интерметаллических соединений: Zr₄Fe, Zr₃Fe, Zr₂Fe, ZrFe₂ и ZrFe₃. Уточнено значение предела растворимости железа в α-цирконии в диапазоне 713–943К. Растворимость Fe в α-Zr уменьшается от (0,015 ± 0,001)% при температуре (943 ± 10)К до (0,004 ± 0,001)% при (713 ± 10)К. Вследствие столь малой растворимости, при легировании циркония в металлической матрице сплава образуются выделения интерметаллических фаз сложного состава (размером 10 – 100 нм). В результате формируется микроструктура с мелкодисперсными выделениями твердых нанокристаллических частиц в металлической матрице. Ранее нами сообщалось об идентификации железосодержащих интерметаллических фаз в двойных, тройных и четверных сплавах циркония [3, 4], об обнаружении приповерхностной сегрегации интерметаллических включений в сплавах циркония [5, 6] и использовании этого эффекта для модификации поверхности сплавов с помощью ионного и лазерного облучения [7, 8]. В монокристаллах чистого циркония поверхностная сегрегация примеси железа была подтверждена авторами работы [9]. Более подробно проблема приповерхностной сегрегации в сплавах циркония рассмотрена в [10, 11].

В данной работе приводятся результаты исследования изменения структуры и фазового состава, а также изучения миграции интерметаллических фаз в объеме и поверхностных слоях сплавов цирконий-железо после комплексной термомеханической обработки и изохронного отжига.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы Zr-0,51 ат.%Fe и Zr-1,03 ат.%Fe на основе йодидного циркония были приготовлены методом электроннолучевой плавки в вакууме. Использовался йодидный цирконий чистотой 99,76%, содержащий 0,02% железа. Добавки железа обогащены стабильным изотопом Fe⁵⁷ до 85%. Схема термомеханической обработки (ТМО) и изохронного отжига в вакууме приведена на рис.1. На этапах ТМО проводили рентгенографическое исследование сплавов на установке ДРОН-3 в Cu k_{α} - излучении.

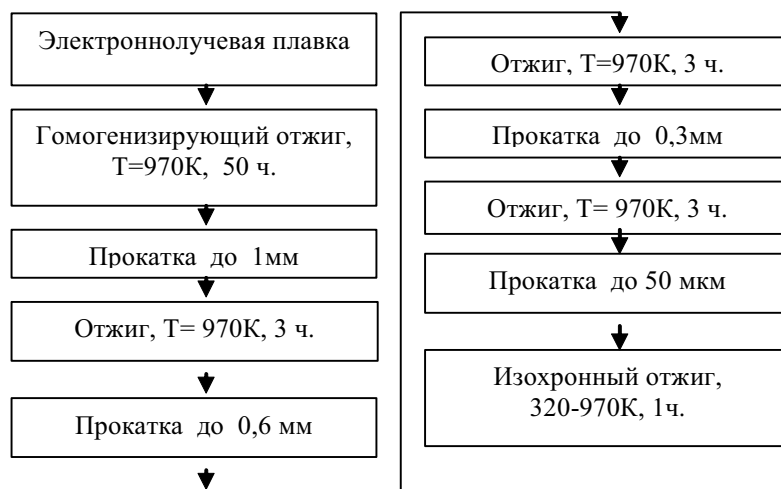


Рис. 1. Схема термомеханической обработки и изохронного отжига сплавов

Параметры a и c циркониевой матрицы определяли комбинированным методом графической экстраполяции и расчета. Для хорошо отожженных образцов точность в определении параметра a составляла $7 \cdot 10^{-4}$ Å, параметра c – $5 \cdot 10^{-4}$ Å. Выявленные линии фаз снимали 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 металл матрицы представлен только α -фазой Zr.

Идентификацию железосодержащих фаз производили с помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах Fe^{57} в геометрии поглощения и 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), 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 "Сamebaх MBX 268". Получены распределения легирующих добавок и O, N, C по сечению частиц интерметаллидов в поверхностном слое.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По рентгеновским данным для йодидного циркония (отжиг 770K, 15 часов) получили значения параметров решетки $a = 3,2291$ Å и $c = 5,1463$ Å и $c/a = 1,5937$. Отношение параметров решетки c/a металлической фазы сплавов до отжига меньше, чем чистого α -Zr. С отжигом величина c/a начинает расти, достигая значения, характерного для йодидного циркония. При этом наблюдается резкое сужение рентгеновских линий. Более высокие значения полуширин для деформированных образцов сплава по сравнению с йодидным цирконием говорят о дополнительном упрочнении сплава включениями.

На рис. 2 представлены результаты рентгеноспектрального анализа поверхности отожженного образца. Видно, что при сканировании поверхности отожженного при 870K образца сплава Zr-1,03ат.%Fe вдоль линии сканирования наблюдается резкий пик интенсивности железа. Это свидетельствует об образовании в поверхностном слое глубиной до 1 мкм крупных включений железосодержащих фаз. Размер включения в случае рис. 2 составляет около 0,5 мкм. Фазовый состав таких включений определялся с помощью метода МСКЭ.

На рис. 3 приведен МСКЭ спектр рассеяния образца сплава Zr-1,03ат.%Fe после отжига при 970K в течение 1 ч. Параметры спектра характерны для фазы Zr_3Fe с небольшой добавкой β - Zr_4Fe . Известно, что на ранней стадии кристаллизации сплава $Zr_{80}Fe_{20}$ образуется метастабильная фаза α - Zr_4Fe с гексагональной структурой и параметрами кристаллической решетки $a = 5,045$ Å и $c = 3,121$ Å [12]. При закалке сплава с концентрацией железа 20% обнаружена и орторомбическая фаза β - Zr_4Fe с параметрами решетки $a = 3,283$ Å, $b = 3,553$ Å, $c = 6,687$ Å. Метастабильная орторомбическая фаза β - Zr_4Fe была обнаружена также после лазерного облучения системы Fe-Zr [13]. Стабильная при комнатной температуре фаза Zr_3Fe образуется после высокотемпературного отжига (1100–1200K) и имеет орторомбическую структуру типа Re_3V со значениями параметров $a = 3,326$ Å, $b = 10,988$ Å, $c = 8,807$ Å [6]. Фаза Zr_2Fe имеет структуру типа $CuAl_2$ (тетрагональную, типа C16) с параметрами кристаллической решетки $a = 6,39$ Å, $c = 5,60$ Å. Расположение ближайших атомов-соседей атомов железа в фа-

зах Zr_2Fe и Zr_3Fe показано на рис. 3(а,б). В Zr_2Fe (а) 2 атома железа и 8 атомов циркония образуют закрытую архимедовскую антипризму; а в Zr_3Fe (б) ближайшие соседи образуют закрытую тригональную призму.

Параметры мессбауэровских спектров фаз Zr_2Fe и Zr_3Fe близки и различие в структуре двух фаз проявляется на диаграмме (рис. 5). Экспериментальные значения изомерных сдвигов (ИС) и квадрупольных расщеплений (КР) для перечисленных фаз, измеренные при температуре $T=300K$, введены в диаграмму в виде набора данных для различных концентраций железа [6, 8]. Изомерные сдвиги приведены относительно α -Fe. При содержании циркония более 0,33 ат.% атомы Fe могут соседствовать, концентрационная зависимость ИС и КР усиливается. При содержании циркония менее 60 ат.% квадрупольное расщепление возрастает сильнее и увеличивается электронная плотность в позициях Fe. Значительная асимметрия спектров богатых цирконием сплавов Zr-Fe, как и в [7], указывает на сильную корреляцию между δ и Δ . При расчете распределения квадрупольных расщеплений обычно используется линейная связь между δ и Δ , а именно $\delta = a\Delta + b$. Зависимость квадрупольного расщепления от концентрации C резко изменяется при увеличении концентрации циркония. Наблюдаемые изменения в профиле поверхности («впадины» и «возвышенности»), полученной подгонкой экспериментальных данных с помощью программы Harvard 2.0, на диаграмме (рис. 5) связаны с характерными особенностями диаграммы состояния бинарного сплава Zr-Fe. К ним относятся области стехиометрии интерметаллических фаз, ширина этих областей, количество этих фаз. Использование диаграммы позволяет определять структуру интерметаллических фаз, образующихся при кристаллизации, аморфизации, наводороживании и окислении сплавов циркония с добавками железа.

Таблица. Мессбауэровские параметры основных фаз в бинарной системе Zr-Fe [7].

Фаза	Изомерный сдвиг, мм/с	Квадрупольное расщепление, мм/с	Состав, ат. % Fe
$ZrFe_2$ (типа C15)	- 0,22(1)	0,46(1)	67
Zr_2Fe (типа $CuAl_2$)	- 0,31(1)	0,75(1)	33
Zr_2Fe (типа Ti_2Ni)	- 0,12(1)	0,30(1)	33
Zr_3Fe	- 0,33(1)	0,91(1)	25
α - Zr_4Fe	- 0,34(1)	0,85(1)	20
β - Zr_4Fe	- 0,3(1)	0,75(1)	20
ZrFe	- 0,15(1)	0,32(1)	0,02
ZrFe	0,04(1)	-	0,02

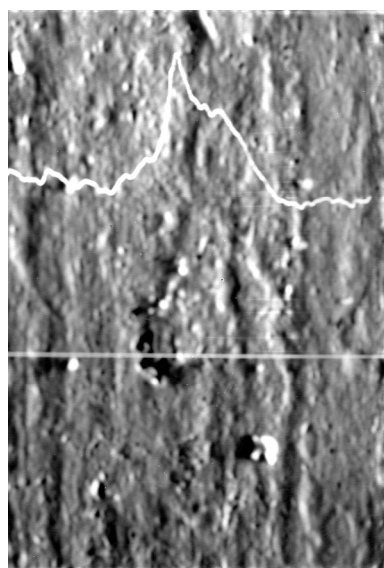


Рис. 2. Рентгеновский спектр поверхности образца сплава Zr-1,03 ат.%Fe (вверху) вдоль линии сканирования (внизу). Увеличение $\times 800$

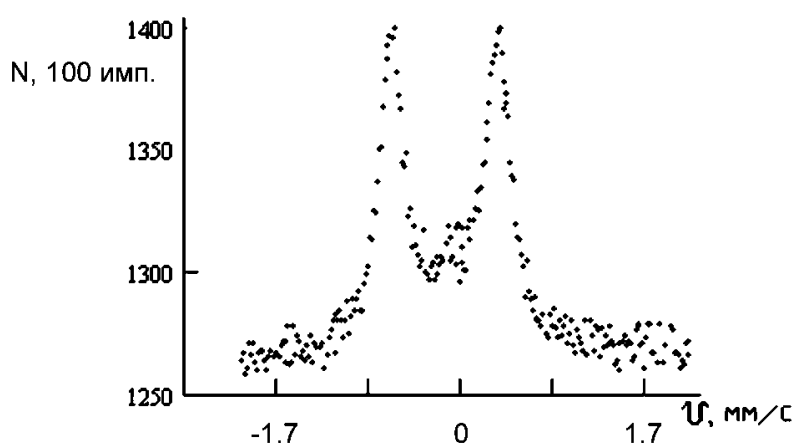


Рис. 3. Мессбауэровские спектры сплава Zr-1,03 ат.%Fe после отжига при 970K в течение 1 ч.

При анализе мессбауэровских данных для аморфного состояния предполагалась линейная связь между изомерным сдвигом и квадрупольным расщеплением. Хотя это казалось достаточно произвольным, хорошая подгонка [7] была получена для соотношения изменений КР и ИС в виде $d\left(\frac{\Delta E_Q}{d(\delta)}\right) = -0,8 \pm 0,1$.

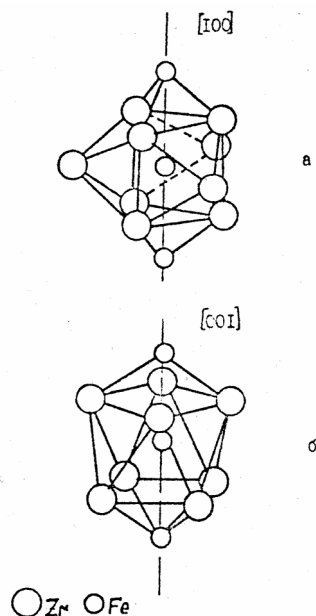


Рис. 3. Расположение атомов железа в фазах Zr_2Fe (а) и Zr_3Fe (б)

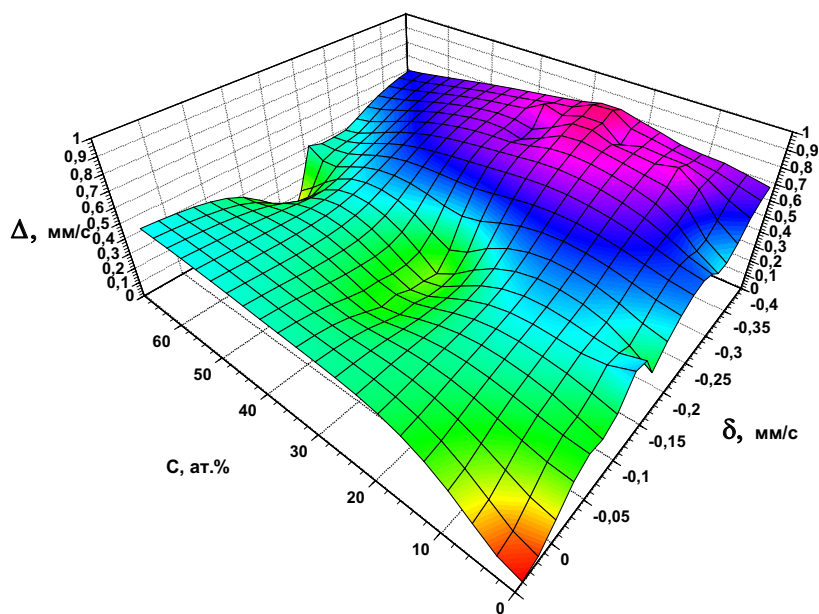


Рис. 4. Диаграмма C–delta–Delta для богатых цирконием сплавов $Zr_{1-x}Fe_x$

Указанное существование линейного соотношения побудило нас построить зависимость квадрупольного расщепления от изомерного сдвига на ядрах ^{57}Fe в кристаллических и аморфных (в том числе и метастабильных) фазах системы цирконий-железо (рис. 5). Данные для метастабильных и аморфных фаз взяты из литературных источников, ссылки приведены в [7]. Видно, что зависимости действительно носят линейный характер с различным наклоном для кристаллических, метастабильных и аморфных фаз.

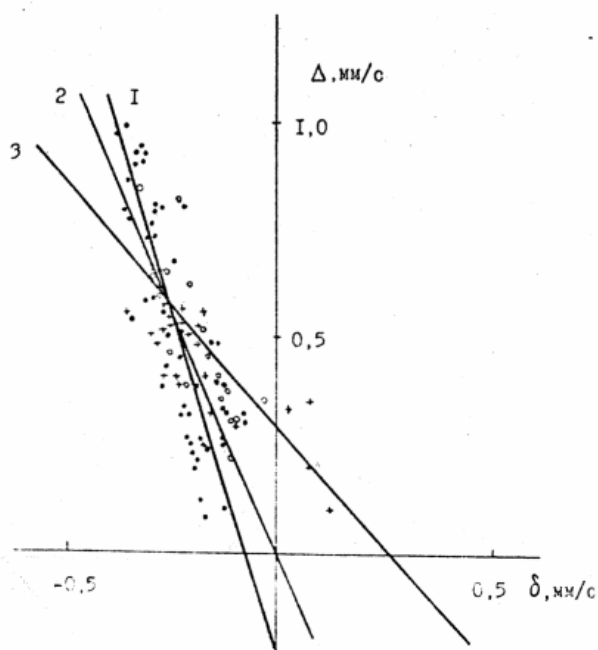


Рис. 5. Соотношение между квадрупольным расщеплением Δ и изомерным сдвигом δ для кристаллических (1), метастабильных (2) и аморфных (3) фаз в сплавах циркония.

Сведения о соотношении между Δ и δ необходимы для компьютерной обработки мессбауэровских спектров интерметаллических фаз. Сопоставление этих соотношений полезно при анализе локальных окружений узлов Fe в этих фазах. Подгонка к линейным зависимостям данных, представленных на рис. 5, проводилась по методу наименьших квадратов. В результате было получено, что для аморфного состояния $\Delta = -0,8\delta + 0,3$; для кристаллических метастабильных фаз $\Delta = -2,2\delta$; и для кристаллических стабильных фаз $\Delta = -2,87\delta - 0,2$. Полученные зависимости позволяют проводить корректную обработку экспериментальных данных и способствуют надежной идентификации фаз в кристаллических и аморфных сплавах циркония.

По данным МСКЭ и рентгеноспектральных исследований, обнаруженная ранее [10] поверхностная сегрегация включений интерметаллических фаз была использована для расчета параметров миграции частиц включений фаз по диаграммам в координатах C (at%Fe 57)–t. Эти зависимости для различных температур отжига приведены на рис.6.

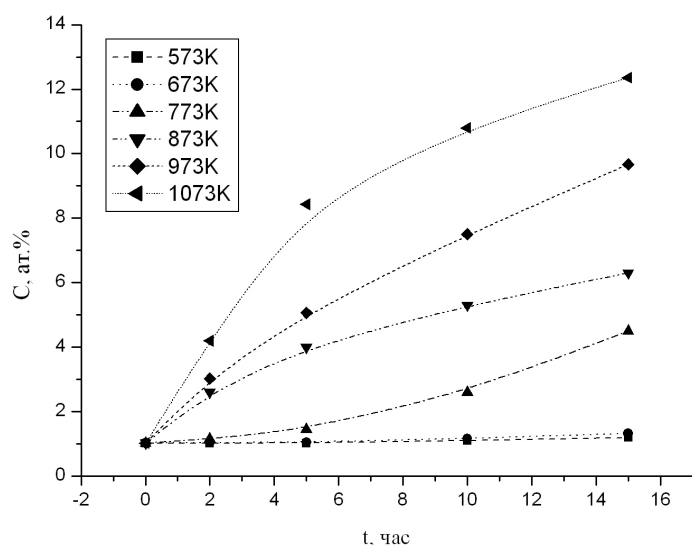


Рис. 6. Зависимость концентрации атомов железа в зависимости от времени отжига для разных температур

Эти результаты хорошо совпадают с нашими данными, полученными для поликристаллических сплавов [10]. Обогащение поверхностного слоя до 12 ат.%Fe соответствует площади, занимаемой выделениями фаз (15%). Логичным является и заключение об объемном характере диффузии в случае монокристалла [9], в отличие от поликристаллов, для которых миграция включений связана с миграцией границ зерен.

Максимальное значение скорости миграции V частиц интерметаллических включений по данным рис. 6 в поверхностный слой составляет от $5 \cdot 10^{-10}$ до $5 \cdot 10^{-9}$ м/с в зависимости от температуры отжига. Изменение характера выпуклости кривых в диапазоне температур от 573 до 773К связано с изменением характера взаимодействия включений с границами зерен. На начальной стадии отжига частицы включений тормозятся многочисленными границами зерен с размером от 1 до 10 мкм. При дальнейшем отжиге границы зерен могут, как увлекаться движущимися частицами, так и переставать быть стопорами за счет роста зерен до значений около 50 мкм. Сравнение этих данных со значениями скоростей миграции границ зерен подтверждает предположение о переносе частиц интерметаллических фаз в поверхностный слой при движении границ зерен.

ВЫВОДЫ

С помощью мессбауэровской спектроскопии, рентгеноспектрального и рентгеновского анализа проведено экспериментальное исследование фазового состава и миграции включений интерметаллических фаз в сплавах циркония с добавками железа при термомеханической обработке. Изохронный отжиг сплавов Zr-0,51ат.%Fe и Zr-1,03ат.%Fe, Zr-0,63%Fe в диапазоне температур 573-1073К приводит к стабилизации кристаллической структуры интерметаллидов в сплавах. При изохронном отжиге в диапазоне 370-970К наблюдается переход атомов железа в фазу Zr_3Fe со структурой типа $CuAl_2$. Полученные в работе трехмерная диаграмма в координатах $C - \delta - \Delta$ и аналитические зависимости δ от Δ позволяют проводить корректную обработку экспериментальных данных и способствуют идентификации фаз в кристаллических и аморфных сплавах циркония. Обнаружена высокая подвижность частиц интерметаллических фаз в бинарных сплавах цирконий-железо

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И.М. Неклюдов Состояние и проблемы атомной энергетики в Украине // Труды XVI Международной конференции по физике радиационных повреждений и радиационному материаловедению, 6-11 сентября 2004, Алушта, Крым. - С.3-4.
2. M. 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 p.
3. 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.
4. В.В. Игрушин, В.Г. Кириченко, И.А. Петельгузов, В.В. Чекин. Влияние добавок Sn, V, Cr, Mo, Nb, и Ta на локальное окружение примесных атомов Fe в α -Zr // Физика металлов и металловедение. -1983. -Т.55. -№6. -С.1143-1149.
5. В.В. Чекин, В.Г. Кириченко, Э.А. Резниченко. Сверхтонкие взаимодействия и радиационные повреждения в металлах. -К.: "Вища школа". -1986. -136 с.
6. В.Г. Кириченко, В.В. Чекин. Мессбауэровское исследование приповерхностной сегрегации в сплавах циркония // В сб. "Взаимодействие мессбауэровского излучения с веществом". Изд-во МГУ. -1987. -С.18-21.
7. В.Г. Кириченко. Структурно-фазовые превращения в сложнелегированных сплавах циркония при термомеханической обработке, облучении и коррозии. Диссертация. ДСП. -Харьков, 1989. -209с.

8. 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.
9. C.S. Zhang, B.Li, P.R. Norton. The Segregation of Fe on the Zr Surface // Surf. Sci. -1995. -V.338. -P.157-168.
10. 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.
11. 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.
12. 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.

MIGRATION OF THE INCLUSIONS OF INTERMETALLIDES IN Zr-Fe⁵⁷ ALLOYS

V.G. Kirichenko, A.I. Kirdin

Kharkov National University,

High Technology Institute, Physical and Technical Department

31 Kurchatov St., Kharkov, 61108, Ukraine

E-mail:kirdin@pht.univer.kharkov.ua

By using Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy on Fe⁵⁷ atoms in back scattering registration geometry the investigation of structure and phase composition of intermetallides in subsurface layers (0.3 μm thickness) of alloy Zr-Fe⁵⁷ on the zirconium base at the initial and annealed state is carried out. On the base of our experimental and literature data the 3D-diagram of $C-\delta-\Delta$ (concentration – isomer shift – quadrupole splitting) is formed. At the initial state the composition heterogeneity of intermetallic inclusions phase is discovered. The nanocrystalline particles mobility of the ferrous containing intermetallic inclusions in temperature gradient direction to alloy surface under isochronous thermal aging at temperature range 570-1070K is investigated. At the condition of Fe atoms high mobility the final formation of Zr₃Fe crystalline phase is occurred under isochronous aging at 370-970K.

KEY WORDS: zirconium alloys, intermetallic inclusions, migration, concentration, isomeric displacement, quadrupole splitting.