

УДК 669.295: 539.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА СТАБИЛЬНОСТЬ МИКРОСТРУКТУРЫ И КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ

В.Г. Кириченко, И.А. Петельгузов*, А.И. Кирдин*

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Институт высоких технологий,
61108, г. Харьков, пр. Курчатова, 31, E-mail: kirichenko@pht.univer.kharkov.ua*

**Национальный научный центр «ХФТИ», 61108, г. Харьков, ул. Академическая, 1*

Поступила в редакцию 25 мая 2006 г.

С помощью мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов и рентгеноструктурного анализа проведено исследование поверхностных слоев сплавов на основе циркония после коррозии в различных средах. Определены условия формирования стабильной микроструктуры сплавов. Изучен фазовый состав и структура оксидных пленок на поверхности сплавов на основе циркония с добавками железа, олова, ниобия и ванадия. Выявлено, что оксидные пленки, формирующиеся на сплавах, существенно гетерофазны, имеют переменный состав, определяемый агрессивной средой, температурой и временем окисления.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: сплавы циркония, интерметаллические включения, миграция, сегрегация, окисление.

В связи с дальнейшим развитием экологически безопасного ядерного топливного цикла (ЯТЦ) в Украине особое место в ядерной энергетике и ядерной промышленности занимает проблема создания и модернизации конструкционных материалов для активной зоны ядерных реакторов (ЯР), оборудования атомных электростанций (АЭС) и центров переработки и захоронения радиоактивных отходов (РАО) [1]. К конструкционным материалам активной зоны ЯР относятся циркониевые сплавы и коррозионностойкие аустенитные и ферритные стали, которые также используются при производстве оборудования цехов АЭС и контейнеров для хранения и транспортировки РАО. Применяемые в настоящее время в развитых странах мира циркониевые сплавы с различными легирующими добавками обладают удовлетворительными механическими и прочностными характеристиками и достаточно высокой коррозионной стойкостью при эксплуатации в воде высоких параметров в условиях интенсивного нейтронного облучения. Легирование циркония практически всегда приводит к образованию набора интерметаллических фаз разного состава и симметрии. Зависимость коррозионной стойкости от свойств включений интерметаллических в циркониевых сплавах сложна и неоднозначна. Предполагается, что однородное распределение мелкодисперсных частиц интерметаллических фаз на начальной стадии коррозии способствует образованию пластичной однородной оксидной пленки. Вхождение легирующих элементов в состав диоксида циркония (ZrO_2) приводит к формированию монофазной пленки. При формировании оксидов легирующих элементов и циркония пленка является гетерофазной [2].

Анализ процессов коррозии сплавов на основе циркония в воде, паре и кислороде должен учитывать как легирование ZrO_2 примесями, так и гетерофазность оксидной пленки. Присутствие интерметаллидов в поверхностном слое может приводить к повышению коррозионной стойкости циркониевых сплавов и обычно связывается с увеличением электронной проводимости приповерхностного слоя. Легирующие добавки в качестве примесей замещения в ZrO_2 увеличивают электронную проводимость диоксида циркония без изменения ионной проводимости. На поверхности железосодержащих интерметаллических фаз может образовываться гетерофазная оксидная пленка, состоящая из слоя ZrO_2 и пленок Fe_3O_4 и Fe_2O_3 [3]. Кроме того, коррозионная стойкость сплавов определяется не только фазовым составом, дисперсностью и равномерностью распределения по поверхности частиц интерметаллических фаз, но и микроструктурой металлической матрицы.

Цель данной работы - определение интервалов относительной стабильности микроструктуры сложнолегированных сплавов на основе циркония и структурно-фазового состояния оксидной пленки образующейся при коррозии в воде высоких параметров и газовых средах в условиях относительной стабильности микроструктуры сплавов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Сплавы на основе йодидного и кальциетермического циркония были приготовлены методом электронно-лучевой плавки в вакууме. Состав сплавов приведен в таблице 1. Добавки олова и железа были обогащены стабильными изотопами ^{57}Fe и ^{119}Sn до 85%. Ванадий был марки ВЭЛ-1, медь - особой чистоты класса ВЗ, чистота Cr - 99,85%, Nb - 99,85%. Было приготовлено несколько серий сплавов. После электроннолучевой плавки шихты слитки затем подвергали гомогенизирующему отжигу в вакууме $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па в течение 50 часов при 973 К (в присутствии циркониевых опилок и стружек в качестве геттера). Затем слитки прокатывали в фольги толщиной 50 мкм при комнатной температуре. В процессе прокатки производили трехкратный промежуточный отжиг в

тех же условиях каждый раз в течение 3 часов (для снятия механических напряжений). Режим термомеханической обработки (ТМО) не содержал закалки из β -области, с целью однозначной идентификации образующихся в α -области фаз. Последняя прокатка при комнатной температуре после очередного промежуточного отжига сплавов приводила к холодной пластической деформации исследуемых сплавов со степенью деформации фольг $\eta = 95\%$. Схема проведения термомеханической обработки и коррозионных испытаний приведена на рис. 1.

Таблица 1. Состав сплавов на основе циркония (вес. %)

1	Zr-1% Sn- 0,31% Fe
2	Zr-0,63% Fe
3	Zr-0,31% Fe-0,3% Cr
4	Zr-0,31% Fe-0,5% Nb
5	Zr-0,31% Fe-1% Nb
6	Zr-1% Sn
7	Zr-0,31% Fe-2,5% Nb
8	Zr- 0,31% Fe —0,3% V -0,5% Cu
9	Zr-0,5% Fe - 1% Nb- 0,5% Sn
10	Zr-0,5% Nb
11	Zr-0,5% Sn-0,5% Nb
9-11 - сплавы на основе кальциетермического циркония	

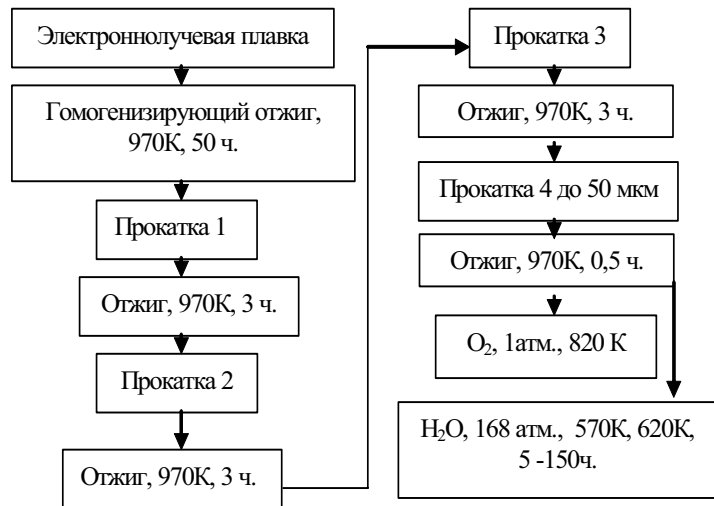


Рис. 1. Схема ТМО и коррозионных испытаний сплавов

Коррозионные испытания сплавов циркония в воде высоких параметров и кислороде проводили на фольгах сплавов, предварительно отожженных при 970 К в течение 0,5 часа. Окисление подготовленных к испытаниям фольг производили при 570 и 620 К в автоклаве в течение 5-150 часов в воде под давлением 168 атм. Производили также окисление сплавов циркония в атмосфере чистого кислорода при температуре 773-823 К. Азотирование фольг сплавов производилось при 823 К в атмосфере газообразного азота (содержащего 0,7% O₂). На образцах с высокой коррозионной стойкостью формировалась плотная пленка черного цвета с высокой степенью адгезии к поверхности образца.

Рентгенографические исследования сплавов проводили ионизационным методом на установке ДРОН 3.0 в Си k_α-излучении. Для определения периодов решетки циркониевой матрицы сплавов снимали дифракционные профили отражений. Параметры решетки a и c определяли комбинированным методом графической экстраполяции и расчета. Для отожженных образцов точность в определении параметров решетки составляла $5 \cdot 10^{-4}$ Å. Для расчета субструктурных характеристик в качестве эталона использовали линии отожженного при 600 С йодидного циркония. Рентгеноструктурный анализ показал, что на всех этапах ТМО сплавов на основе циркония фазовый состав представлен только α -фазой Zr. Кроме линий α -Zr наблюдались очень слабые рефлексы интерметаллических фаз, фазовый анализ которых представляется затруднительным.

С помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах Fe⁵⁷ в геометрии обратного рассеяния при регистрации электронов внутренней конверсии производили идентификацию железосодержащих фаз в исходном состоянии сплава, в процессе изохронного отжига и после коррозионных испытаний. Это позволяет применительно к соединениям железа определить фазовый состав в приповерхностном слое толщиной $\approx 0,3$ мкм.

Для регистрации МСКЭ спектров обратного рассеяния использовали проточный газовый пропорциональный детектор конверсионных электронов в сочетании с ядерным гамма-резонансным спектрометром ЯГРС – 4М. Образцы и источник γ -квантов Co⁵⁷ в матрице Cr и Sn^{119m} в матрице Pd находились при комнатной температуре. Для послойного анализа поверхности сплавов с добавками Fe⁵⁷ использовали метод снятия угловых спектров под различными углами падения пучка квантов. Для этого использовали детектор, позволяющий регистрировать МСКЭ спектры послойно по глубине. Спектры обратного рассеяния сплавов циркония описывают распределение интерметаллических фаз в приповерхностных слоях толщиной до 3000 Å и интенсивность спектров пропорциональна содержанию примеси Fe⁵⁷. Увеличение интенсивности спектров обратного рассеяния соответствует росту концентрации интерметаллических фаз в поверхностном слое глубиной до 1000 – 3000 Å. Оценку размеров выделений вторых фаз проводили с помощью электронного микроскопа ЭМ-200. Рентгеноспектральный анализ поверхности сплавов циркония производили на спектрометре "Camebax MBX 268".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным электронной микроскопии выделения вторых фаз в деформированных сплавах распределены равномерно в металлической матрице без выраженной тенденции их сосредоточения по границам зерен (рис.2). Размеры зерен до температур отжига 720 - 770 К составляют 1 - 5 мкм. Средний размер частиц интерметаллидов во всех деформированных железосодержащих сплавах перед отжигом равен 100 – 200 Å. При температурах выше 670 К в железосодержащих сплавах начинается рост зерен (в среднем до 50 мкм) и частиц выделений. Так, отжиг при 970 К в течение 15 часов приводит к увеличению размера частиц в сплаве Zr-0,63%Fe до 1100 Å, в сплаве Zr-0,31%Fe-0,5%Nb - до 600 Å, в сплаве Zr-0,31%Fe-0,28%V - до 700 Å.

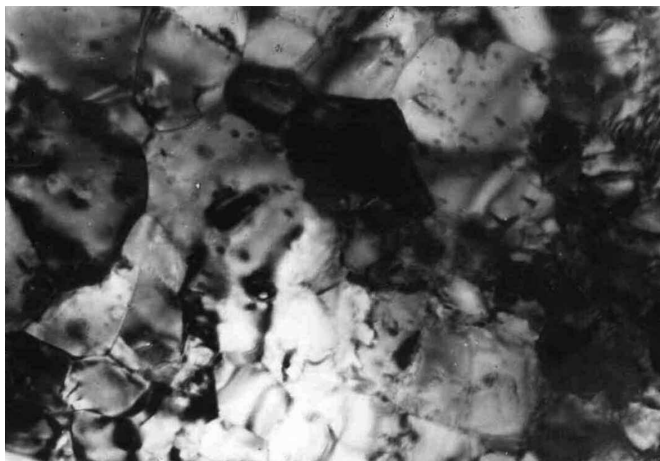


Рис.2. Структура сплава Zr-0,31%Fe-0,51%Nb после отжига при 770 К в течение 15 часов 60000^x.

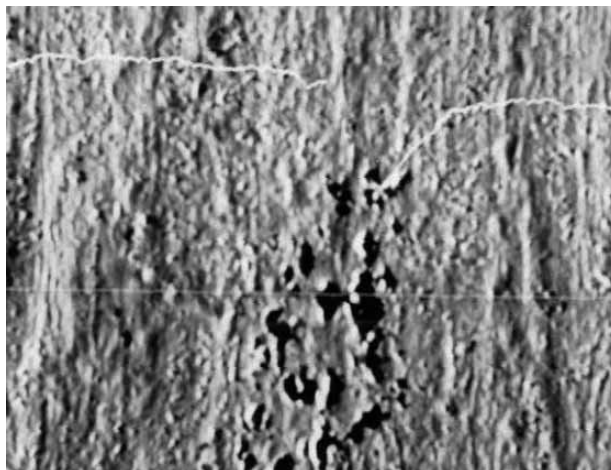


Рис. 3. Распределение Zr по линии сканирования поверхности сплава Zr-0,63%Fe после отжига. 800^x.

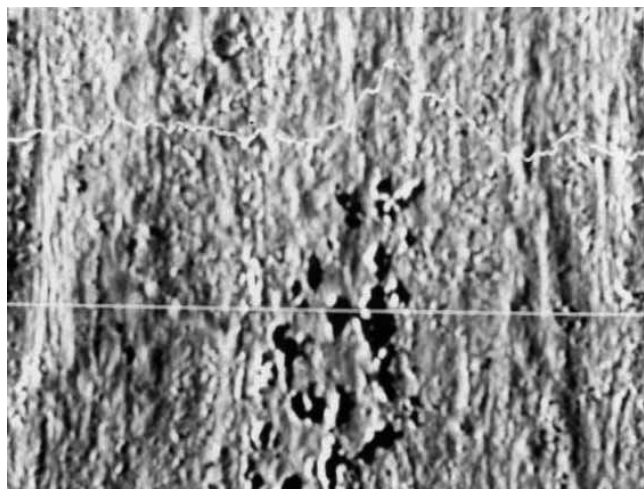


Рис. 4. Распределение Fe по линии сканирования поверхности сплава Zr-0,63%Fe после отжига. 800^x.

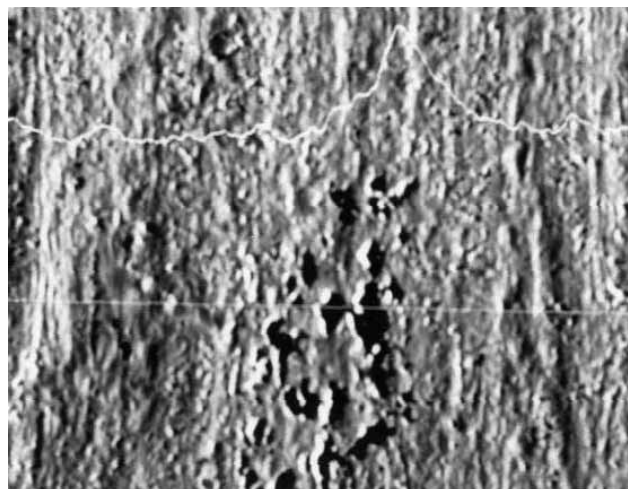


Рис.5. Распределение С по линии сканирования поверхности сплава Zr-0,63%Fe после отжига. 800^x

В двойных сплавах Zr-1%Sn выделений интерметаллидов не обнаружено, что объясняется занятием атомами олова положений примесей замещения в матрице α -Zr. Зависимости от температуры отжига размеров блоков когерентного рассеяния D и микроискажений $\langle \epsilon \rangle^{1/2}$ в направлении (0001), полученные по данным рентгеноструктурного анализа, практически не отличаются для различных сплавов. В таблице 2 приведены результаты для деформированного α -Zr и сплавов Zr-0,63%Fe, Zr-0,31%Fe-0,28%V, Zr-0,31%Fe-0,5%Nb. Присутствие интерметаллидов сказывается в том, что для α -Zr значения D больше, а значения $\langle \epsilon \rangle^{1/2}$ - меньше, чем для сплавов. Полуширины рентгеновских рефлексов и оцененные по их значениям плотности дислокаций в циркониевой матрице сплавов больше, чем для α -Zr вплоть до температуры отжига 870 К, что указывают на упрочнение металлической матрицы интерметаллидами и уменьшение их влияния с повышением температуры отжига. Параметры решетки деформированных сплавов и их отношения c/a отличаются от соответствующих значений для деформированного α -Zr. Отжиг сплавов снимает искажения, вследствие чего параметры решетки металлической фазы и отношения c/a становятся близкими к соответствующим значениям для α -Zr.

Таким образом, в диапазоне температур 720 - 770 К происходят процессы возврата структурных свойств сплавов, при более высоких температурах отжига начинаются процессы рекристаллизации циркониевой матрицы, рост интерметаллидов и фазовые превращения в них. В соответствии с этим для стабилизации структурно-

фазового состояния сплавов перед коррозионными испытаниями был проведен отжиг при 970 К в течение 0,5 часа, а температуры коррозионных испытаний (570 и 620 К) были выбраны в температурном диапазоне стабильности микроструктуры сплавов.

Таблица 2. Значения параметров решетки a и c , блоков ОКР (D), искажений ($\langle \varepsilon \rangle^{1/2}$), плотности дислокаций ρ для циркониевой матрицы до и после отжига в течение 15 часов при заданной температуре отжига

Состав	Параметры	Деформация	T=570 К	T=670 К	T=770 К
Zr	$a, \text{Å}$	3,2288	3,2294	3,2294	3,2291
	$c, \text{Å}$	5,145	5,1457	5,1459	5,1463
	c/a	1,5935	1,5934	1,5934	1,5937
	$D, \text{Å}$	420	630	800	2300
	$\langle \varepsilon \rangle^{1/2} 10^3$	2,237	1,452	1,002	0,546
	$\rho, 10^{10}$	5,81	2,51	1,24	0,26
Zr-0,63%Fe	$a, \text{Å}$	3,2348	3,2346	3,2309	3,2292
	$c, \text{Å}$	5,1433	5,1433	5,1455	5,147
	c/a	1,59	1,59	1,5928	1,5939
	$D, \text{Å}$	260	380	530	1500
	$\langle \varepsilon \rangle^{1/2} 10^3$	3,22	1,84	1,66	1,01
	$\rho, 10^{10}$	13,5	5,27	3,41	0,73
Zr-0,31%Fe-0,28%V	$a, \text{Å}$	3,2416	3,2334	3,2302	3,23
	$c, \text{Å}$	5,1468	5,1468	5,1464	5,1461
	c/a	1,5877	1,5918	1,5932	1,5932
	$D, \text{Å}$	320	375	450	900
	$\langle \varepsilon \rangle^{1/2} 10^3$	3,11	2,3	1,54	0,45
	$\rho, 10^{10}$	10,7	6,7	3,75	0,55
Zr-0,31%Fe-0,51%Nb	$a, \text{Å}$	3,2353	3,2365	3,2312	3,2297
	$c, \text{Å}$	5,1437	5,1436	5,1446	5,148
	c/a	1,5899	1,5899	1,5922	1,5939
	$D, \text{Å}$	250	310	490	1290
	$\langle \varepsilon \rangle^{1/2} 10^3$	3,23	2,08	1,49	0,42
	$\rho 10^{10}$	14,08	7,31	3,31	0,35

Отметим, что по данным МСКЭ при описанных выше изменениях в микроструктуре сплавов наблюдается существенное обогащение поверхностного циркониевых сплавов интерметаллическими включениями. Повышение концентрации интерметаллидов на поверхности можно проиллюстрировать с помощью рис. 3 - 5, на которых представлены микрофотографии, полученные с применением рентгеноспектрального анализа и характеризующие распределение на поверхности сплава Zr-0,63%Fe (после отжига при 770 К в течение 15 часов) материала циркониевой матрицы - Zr, легирующей добавки Fe и примеси C, входящих в состав интерметаллических фаз или осаждающихся на поверхности. Видно, что на правой части обнаруженного на поверхности железосодержащего интерметаллида (рис. 4) одновременно с уменьшением интенсивности линии циркония при сканировании по этой части интерметаллида (рис. 3) проявляется увеличение интенсивности линии углерода (рис. 5), возможно связанного с наличием тонкой пленки углеродсодержащих соединений на одной части поверхности интерметаллида после отжига. Распределение железа одинаково интенсивно на обеих частях интерметаллида, что свидетельствует о различных механизмах появления железа и углерода на поверхности сплава. Появление железосодержащих интерметаллидов на поверхности сплавов (кроме сплава Zr-0,31%Fe-0,28%V) обусловлено ускоренной миграцией растущих в размерах нанокристаллических частиц интерметаллидов при отжиге деформированных сплавов. Этот эффект наблюдается в широком диапазоне толщин образцов сплавов – от 50 мкм до 1 мм и связан с процессами миграции границ зерен при отжиге деформированных сплавов. Эти результаты подтверждаются мессбауровскими данными по увеличению поверхностной концентрации содержащих Fe⁵⁷ фаз.

В сплавах на основе йодидного и кальциетермического циркония впервые нами была обнаружена поверхностная сегрегация интерметаллических железосодержащих включений с оцененной эффективной энергией активации 0,5 - 0,7 эВ [5]. Кроме того, есть экспериментальные свидетельства неоднородности распределения фаз в поверхностном слое. На рис. 6 представлена теоретическая зависимость величины эффекта рассеяния для сплава Zr-0,5%Fe-1%Nb-0,5%Sn, характеризующая однородное распределение частиц интерметаллических включений в поверхностном слое сплава. Экспериментальная зависимость, представленная там же и полученная при послойном анализе поверхностного слоя с помощью регистрации мессбауэровских спектров рассеяния конверсионных электронов для разных углов падения гамма-квантов на поверхность образца, существенно отличается от теоретической. Это свидетельствует о значительной неоднородности распределения интерметаллидов в поверхностном слое, которая связана в данном случае с повышением концентрации интерметаллических фаз в слое глубиной до 0,2 мкм и удовлетворительно коррелирует с неоднородным распределением легирующих компонентов по сечению частиц интерметаллидов (рис. 3 - 5). Подобного рода неоднородность распределения интерметаллидов в поверхностном слое обнаружена после облучения сплава в работе [8]. Как было показано, степень обогащения поверхностного слоя, т.е. коэффициенты сегрегации интерметаллических включений в сплавах циркония коррелируют со значениями электроотрицательности легирующих добавок по Миедеме, взятой относительно α -циркония в последовательности V, Cr, Nb, Mo, Ta, Cu, Fe [9]. Таким образом, возможна взаимосвязь коррозионной стойкости с относительной электроотрицательностью легирующих добавок в указанной последовательности относительно α -циркония.

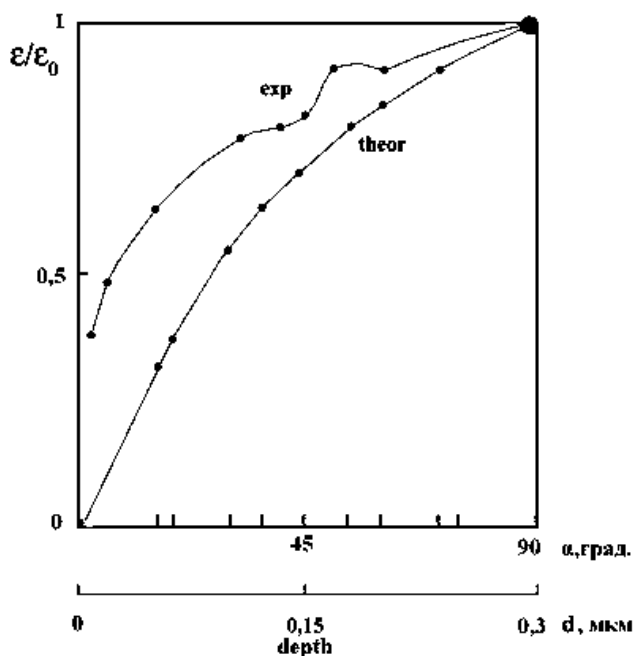


Рис. 6. Экспериментальная и теоретическая угловые зависимости относительной величины эффекта рассеяния для сплава Zr-0,5%Fe-1%Nb-0,5%Sn

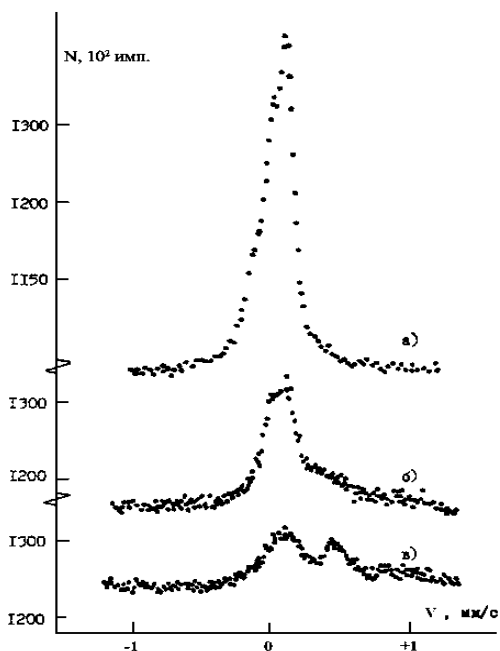


Рис. 7. МСКЭ спектры рассеяния поверхности сплава Zr-0,5%Fe-1%Nb-0,5%Sn:
а) после отжига при 970 К 0,5 часа
б) коррозия в H_2O при 620 К 15 часов
в) коррозия в H_2O при 620 К 150 часов

Коррозия циркониевых сплавов в воде при 300 и 350 С в течение 150 часов приводит к образованию окисной пленки, состоящей, по данным рентгеноструктурного анализа, из ZrO_2 . На рис. 7 представлены МСКЭ спектры сплава Zr-0,5%Fe-1%Nb-0,5%Sn в исходном перед окислением состоянии и после коррозии в воде в течение 15 и 150 часов. Исходный спектр интерметаллида до отжига состоит из линий фаз типа $(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$ (1) и $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$ (2). При отжиге наблюдаются рост выделений (сопровождается фазовым превращением 1 \rightarrow 2) и рекристаллизация циркониевой матрицы. Видно, что спектр интерметаллида $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$ замещается уширенным дублетом с другими значениями изомерного сдвига δ и квадрупольного расщепления Δ . Спектры рассеяния (рис. 7) поверхности сплава Zr-0,5%Fe-1%Nb-0,5%Sn свидетельствуют о том, что на ранних стадиях окисления в воде при толщинах окисной пленки 0,3-0,5 мкм, кроме исходных железосодержащих интерметаллических фаз в приповерхностном слое окисной пленки образуются ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Ионы железа входят в ZrO_2 в виде Fe^{3+} (узел I: $\delta = 0,30$ мм/с; $\Delta = 0,95$ мм/с, узел II: $\delta = 0,50$ мм/с; $\Delta = 0,96$ мм/с) и Fe^{2+} ($\delta = 0,84$ мм/с, $\Delta = 1,4$ мм/с) в соотношении 4:1. При этом два узла ионов Fe^{3+} , соответствующие тетраэдрическому и октаэдрическому положениям ионов железа в решетке ZrO_2 . При увеличении времени окисления линии рассеяния, соответствующие ионам Fe^{2+} , исчезают, и в спектрах рассеяния остаются только

линии ионов Fe^{3+} (рис. 7в). МСКЭ спектры на ядрах Sn^{119} указывают на наличие атомов олова в твердом растворе замещения в цирконии в исходных сплавах и переходе атомов олова в соединение SnO_2 при коррозии сплавов в воде и кислороде.

Окисление циркониевых сплавов, содержащих Fe, в атмосфере кислорода при $T=550 - 650^\circ\text{C}$ приводит к образованию магнитоупорядоченной фазы гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, наряду с переходом ионов Fe^{3+} в оксидную пленку, состоящую как в случае коррозии в воде из ZrO_2 (рис. 8). В общем случае величина Δ спектра высокодисперсного гематита зависит от условий приготовления, в частности, от температуры и материала подложки, способ получения скорости формирования окисного слоя. На рис. 9 представлена зависимость квадрупольного расщепления от изомерного сдвига. В нашем случае взяты значения квадрупольного расщепления и изомерного сдвига для мелкодисперсных железосодержащих фаз. В кристаллических железосодержащих оксидных фазах значения изомерных сдвигов для ионов Fe^{3+} в тетраэдрических положениях составляют 0,2-0,4 мм/с, в октаэдрических – 0,4-0,6 мм/с. Значения квадрупольного расщепления лежат в диапазоне 0,3-1,0 мм/с. Для ионов Fe^{2+} в тетраэдрических положениях значения изомерного сдвига составляют 0,81-1,1 мм/с, в октаэдрических положениях – 1,1-1,4 мм/с. Исследование взаимосвязи коррозии циркониевых сплавов с фазовым составом окисных пленок с помощью эффекта Мессбауэра показало, что сопротивление коррозии сплавов циркония возрастает с ростом содержания ионов железа в оксидных пленках. При этом образуется широкий набор железосодержащих фаз в оксидных пленках: FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 и твердый раствор ионов железа в ZrO_2 , т.е. оксидные пленки на сплавах существенно гетерофазны, а ионы железа в диоксиде циркония занимают положения внедрения октаэдрической и тетраэдрической симметрии.

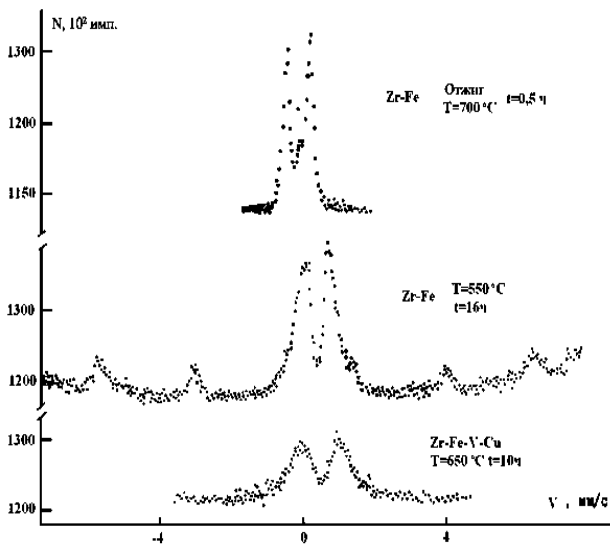


Рис. 8. Спектры обратного рассеяния поверхности сплавов циркония после отжига и коррозии в атмосфере кислорода.

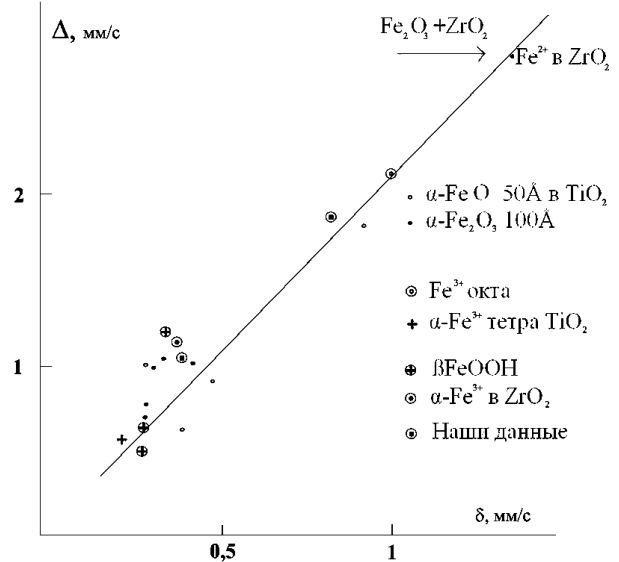


Рис. 9. Зависимость квадрупольного расщепления от изомерного сдвига спектров ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в различных оксидных фазах. Подгонка МНК

Рентгеноструктурный анализ окисленных фольг исследуемых сплавов позволил получить результаты относительного ослабления интенсивности рефлексов циркониевой матрицы в окисленных сплавах по сравнению с отожженными сплавами, а также значения интенсивности рефлексов оксидной фазы ZrO_2 . При коррозии в воде полуширины рефлексов (004) циркониевой матрицы уменьшаются, а полуширины рефлексов (111) диоксида циркония возрастают, что сопровождается разупрочнением матрицы сплавов при распаде интерметаллических включений и переходом ионов железа в оксидную пленку. Ослабление рефлексов циркониевой матрицы минимально для сплавов на основе кальциетермического циркония Zr-Nb-Sn-Fe и Zr-Nb-Sn и промышленных сплавов Э-110 и Э-125, а также сплава Zr-1\%Sn ; максимально ослабление для сплавов Zr-Fe-V и Zr-Fe-Mo , а также Zr-0,5\%Nb при температуре окисления 350°C . Интенсивность линий оксидной фазы также минимальна для сплавов 125 и 110, Zr-Nb-Sn-Fe и Zr-Nb-Sn , что хорошо коррелирует с ослаблением интенсивности рефлексов циркониевой матрицы. Наибольшая интенсивность линий оксида ZrO_2 наблюдается также у сплавов с наибольшим ослаблением интенсивности линии $\alpha\text{-Zr}$ (002), а именно Zr-Fe-V . Содержание железа минимально в оксидных пленках на сплаве Zr-Fe-V , что объясняется низким обогащением поверхностного слоя интерметаллидами при предварительном отжиге сплавов.

Наряду с повышением коррозионной стойкости, высокая концентрация ионов железа в оксидной пленке ZrO_2 может приводить к обеднению циркониевой матрицы сплавов добавками при формировании оксидной

пленки и к понижению механических свойств циркониевой матрицы сплавов в процессе эксплуатации, в частности, к росту ползучести сплавов циркония.

ВЫВОДЫ

С помощью мессбауэровской спектроскопии и рентгеновского анализа проведено экспериментальное исследование фазового состава и структуры сплавов на основе циркония с добавками железа, олова, ниобия и ванадия в условиях относительной стабильности микроструктуры сплавов и после коррозии в воде высоких параметров и кислороде. Обнаружена существенная гетерофазность оксидной пленки на сплавах циркония, которая состоит из диоксида циркония с ионами железа в октаэдрическом и тетраэдрическом положении и железосодержащих оксидных фаз. Состав пленки меняется в зависимости от вида агрессивной среды, температуры и времени выдержки. Повышенная концентрация ионов железа в оксидной пленке обусловлена миграцией интерметаллических включений и повышением их концентрации в поверхностных слоях сплавов при термическом или лазерном [10] отжиге деформированных сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Неклюдов И.М. 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. Akebi M. 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. Игрушин В.В., Кириченко В.Г., Коллеров Э.П., Мнев В.Н., Снурникова А.И., Чекин В.В. Структурно-фазовые превращения в сложнолегированных сплавах циркония // Известия АН СССР. Сер. Металлы. -1989. -№6. -С.956-959.
4. Maussner G., Ortlieb E., Weidinger H.-G. Basic properties of zirconium alloys with respect to mechanical and corrosion behaviour // Mater. Nucl. React. Core Appl.: Proc. Int. Conf., Bristol. 27—29 Oct., 1987. -V.1. London, 1987. -С.49-55.
5. Чекин В.В., Кириченко В.Г., Резниченко Э.А. Сверхтонкие взаимодействия и радиационные повреждения в металлах. - К.: Вища школа, 1986. -136с.
6. Zhang C.S., Li B., Norton P.R. The Segregation of Fe on the Zr Surface // Surf. Sci. -1995. -V.338. -P.157-168.
7. Кириченко В.Г. Поверхностная сегрегация и электронная структура интерметаллических фаз в сплавах циркония // ВАНТ. Сер. ФПП и РМ. -1998. -Вып. 3(69)/4(70). -С.71-73.
8. Кобылянский Г.П., Новоселов А.Е., Островский З.Е., Шамардин В.К. // Труды XVI Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, 6-11 сентября 2004, Алушта, Крым. - С.111.
9. Кириченко В.Г. 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.
10. Кириченко В.Г. 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.

THE INFLUENCE OF DOPING ON THE MICROSTRUCTURE STABILITY AND CORROSION OF ZIRCONIUM ALLOYS

V.G. Kirichenko, I.A. Petelguzov*, A.I. Kirdin*

*Kharkov National University, High Technology Institute, Physical and Technical Department
31 Kurchatov St., Kharkov, 61108, Ukraine, E-mail:kirichenko@pht.univer.kharkov.ua*

** National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology"
1, Akademicheskaya St., 61108 Kharkov, Ukraine*

By using Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy and X-ray analysis the investigation of structure and phase composition of intermetallics in subsurface layers (0.3 μm thickness) of the zirconium-based alloys under corrosion in various mediums at the initial and annealed state was carried out. The conditions of stable microstructure formation were determined. The phase composition and structure of oxide films on surface of zirconium doped with Fe, Sn, Nb, V was investigated. It was revealed the oxide films formed on alloys were in hetero phase and had various composition determined by aggressive medium, temperature and time of oxidation.

KEY WORDS: zirconium alloys, intermetallic inclusions, migration, segregation, oxidation.