

УДК 548.1:533.9

СТРУКТУРА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ α -Zr

В.Г. Кириченко, О.В. Коваленко, В.Н. Леонов, Е.А. Прудивус, С.В. Старostenко

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

61108, г. Харьков, пр. Курчатова, 31

E-mail: val_kir48@mail.ru

Received 20 August 2011, revised 1 October 2011

Представлены результаты исследования структурно-фазового состояния деформированных и отожженных железосодержащих сплавов на основе α -Zr, проведенного с помощью электронной микроскопии и анализа микродифракции. Морфология структуры циркониевых сплавов характеризуется выделением частиц второй фазы как по границам зерен, так и по всему объему. Формирование выделений по объему и границам зерен поликристалла зависит от температуры отжига. При температурах отжига, близких к температуре полигонизации структуры матрицы, вторая фаза выделяется в объеме зерна. По мере увеличения температуры отжига выделения формируются как по всему объему, так и по границам.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: циркониевые сплавы, температура отжига, рекристаллизация, фазовые превращения.

STRUCTURE OF FERRIFEROUS ALLOYS ON A BASIS α -Zr

V.G. Kirichenko, O.V. Kovalenko, V.N. Leonov, K.A. Prudyvus, S.V. Starostenko

Kharkov Karazin National University

31 Kurchatov St., Kharkov 61108, Ukraine

In work results of an experimental research of a structural-phase condition deformed and annealed ferriferous alloys on a basis α -Zr, spent by means of electronic microscopy and microdiffraction measurement are presented. Processes of return and recrystallization alloys are analysed. The structure morphology zirconium alloys is characterised by allocation of particles of the second phase on borders of grains, and on all volume. Formation allocations in certain places of a polycrystal depends temperatures anneal. At temperatures anneal close to temperatures at which there is cell formation structures a second phase it is allocated in grain volume. In samples about temperature anneal to 500°C the second phase allocate mainly in grain volume. In process of temperature increase anneal allocation are formed both on all volume, and on borders.

KEY WORDS: zirconium alloys, temperatures anneal, recrystallization, phase transformations

СТРУКТУРА ЗАЛІЗОВМІСНИХ СПЛАВІВ НА α -Zr

В.Г. Кіріченко, О.В. Коваленко, В.М. Леонов, К.А. Прудивус, С.В. Старostenко

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна

61108, м. Харків, пр. Курчатова, 31

Приведені результати експериментального дослідження структурно-фазового стану деформованих відпалених залізовмісних сплавів на основі α -Zr, проведеного за допомогою електронної мікроскопії і вимірю мікродифракції. Проаналізовані процеси повернення і рекристалізації сплавів. Морфологія структури цирконієвих сплавів характеризується виділенням часток другої фази як по кордонах зерен, так і у всьому об'ємі. Формування виділень в певних місцях полікристала залежить від температури відпалу. При температурах відпалу близьким до температур, при яких відбувається полігонізація структури друга фаза виділяється в об'ємі зерна.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: цирконієві сплави, температура відпалу, рекристалізація, фазові перетворювання.

Применяемые в активной зоне реакторов циркониевые сплавы с различными легирующими добавками (например, сплавы Zr-1%Nb и Zr-2,5%Nb) обладают удовлетворительными механическими и прочностными характеристиками и высокой коррозионной стойкостью при температуре эксплуатации в диапазоне 570–590 К в воде высоких параметров в условиях интенсивного нейтронного облучения. Уникальные физико-химические свойства циркония – нейтронная прозрачность, инертность в агрессивных средах и при различных температурах, высокая газопоглощаемость – открывает перспективы его применения в различных областях [1].

Механизмы влияния интерметаллидов на свойства сложнолегированных циркониевых сплавов сложны и до конца не выяснены. Так, предполагается, что равномерное распределение по поверхности дисперсных частиц интерметаллидов способствует образованию пластичной оксидной пленки одинаковой толщины. Интерметаллиды и границы зерен являются местами локализованной коррозии. Поэтому стойкость сплавов при облучении и коррозии определяется не только фазовым составом, но дисперсностью и равномерностью распределения частиц интерметаллидов в металлической матрице [2–5].

Целью настоящей работы явилось исследование структуры циркониевой матрицы сплавов на основе циркония с добавками олова, железа, ниобия, молибдена, ванадия, изучение частиц вторых фаз и изменения их распределения в матрице циркония при высокотемпературном отжиге.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Сплавы (таблица) на основе йодидного и кальцийтермического циркония были приготовлены методом

электроннолучевой плавки в вакууме. Слитки подвергались 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 прокатывались в фольги толщиной 50 мкм при комнатной температуре. В процессе прокатки производился трехкратный промежуточный отжиг в тех же условиях каждый раз в течение 3 часов. Режим термообработки не содержал закалки из β -области, с целью однозначной идентификации образующихся в α -области фаз.

Таблица.

Состав сплавов на основе циркония (вес. %)

1	Zr-1% Sn	5	Zr-0,31% Fe-0,5% Nb
2	Zr-1% Sn-0,31% Fe	6	Zr-0,31% Fe-0,3% Mo
3	Zr-0,63% Fe	7	Zr-0,31% Fe-1 % Ta
4	Zr-0,31% Fe-0,5% V	8*	Zr-0,5% Fe - 1% Nb- 0,5% Sn

* Сплав приготовлен на основе кальцийтермического циркония

На рис. 1 представлены макроструктура и элементный состав поверхностного слоя исходного сплава Zr-0,31%Fe-1%Ta, демонстрирующие зависимость элементного состава тонкого поверхностного слоя от условий термической обработки в вакууме с углеродсодержащей атмосферой и необходимость снятия поверхностных слоев путем электрохимического травления.

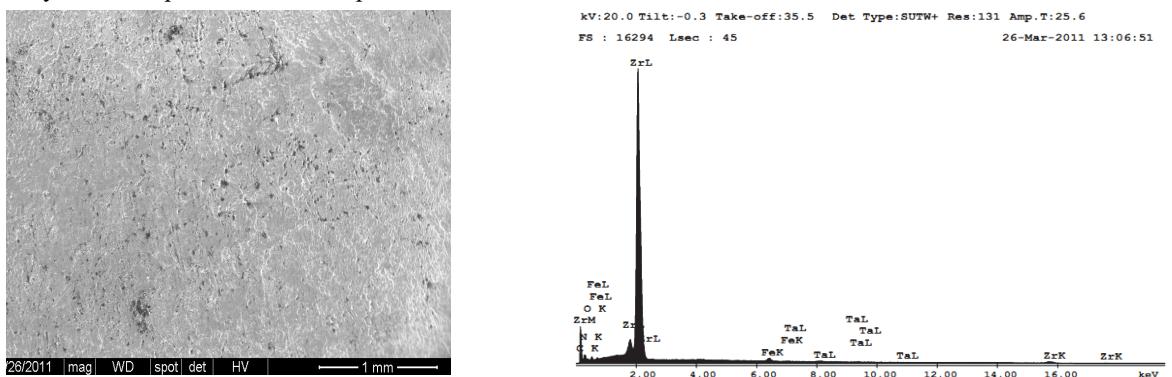


Рис. 1. Макроструктура и элементный состав поверхностного слоя сплава Zr-0,31%Fe-1%Ta

Использовали просвечивающий электронный микроскоп ЭМ-200 с разрешающей способностью 15 Å при ускоряющем напряжении 125 кВ. Анализ поверхности образцов производили с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-840. 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.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании Zr-сплавов по характеру распределения рефлексов на электронограммах выявлено наличие включений второй фазы. На рис. 2–4 показаны микроструктуры, характерные для сплава Zr-0,31%Fe-0,5%Nb в диапазоне температур отжига 500–700 °C. Размер зерен матрицы колеблется в пределах 1–5 мкм. Выделение второй фазы наблюдается в виде соединения Zr₂Fe с частичной заменой циркония ниобием.

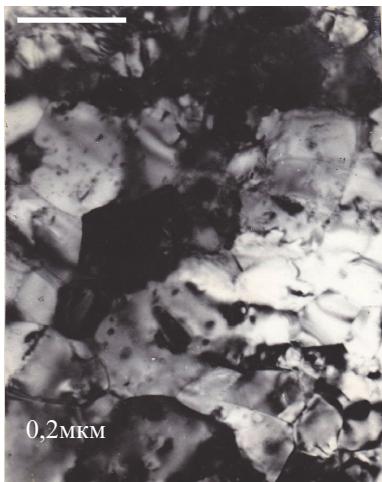


Рис. 2. Микроструктура сплава Zr-Nb-Fe при температуре отжига 500 °C 15 ч

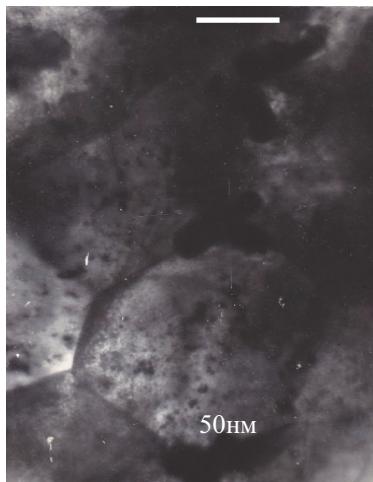


Рис. 3. Микроструктура сплава Zr-Nb-Fe при температуре отжига 600 °C 5 ч



Рис. 4. Микроструктура сплава Zr-Nb-Fe при температуре отжига 700 °C 15 ч

Выделения второй фазы видны в виде частиц, распределенных в зернах матрицы. Размер частиц по данным рис. 2 составляет около 100–200 Å. Расстояние между частицами, рассчитанное по формуле составляет около 300–400 Å. При температурах отжига 600 и 700°C размер зерна матрицы лежит в пределах 10–60 мкм. Выделения второй фазы видны как по границам зерен, так и по всему объему зерна. Размеры частиц второй фазы около 600 Å, расстояние между частицами около 1200 Å. Увеличение размеров частиц второй фазы можно связать с тем, что по мере увеличения температуры отжига и времени выдержки при одной и той же температуре происходит их коагуляция. Такой характер распределения второй фазы присущ для образцов с температурой отжига 600 °C и выше. В образцах с температурой отжига до 500 °C (рис. 2) вторая фаза выделяется преимущественно в объеме зерна. Исходя из этого, можно предположить, что образование выделений в определенных местах связано с величиной температуры отжига. Т.е. если температуры отжига близки к температурам, при которых происходит полигонизация структуры материала, то вторая фаза выделяется в объеме зерна, по мере увеличения температуры отжига выделения происходят как по границам, так и по всему объему. Образование выделений по границам зерен при более высоких температурах отжига благоприятно с термодинамической точки зрения.

Эти данные целесообразно сравнить со структурой сплавов системы Zr-Cr после термообработки и деформации в α -области (рис. 5) [6]. В сплавах с увеличением содержания хрома пластинчатая структура после деформации не наблюдается (рис. 5а). Деформация приводит к более равномерному распределению интерметаллидов. Электронная микроскопия на просвет показывает, что с увеличением содержания хрома при достижении эвтектоидного состава сплава ячеистая структура с клубками дислокаций по границам сменяется полигонизованной (рис. 5б). Дифракционная картина позволяет сделать вывод, что происходит переход от азимутально разориентированных фрагментов исходной кристаллической решетки (рис. 5в), в случае образования ячеек (рис. 5а), к полной их разориентировке при полигонизации (рис. 5б), приводящей к образованию дебаевских кругов из отражений от полигонов (рис. 5г).

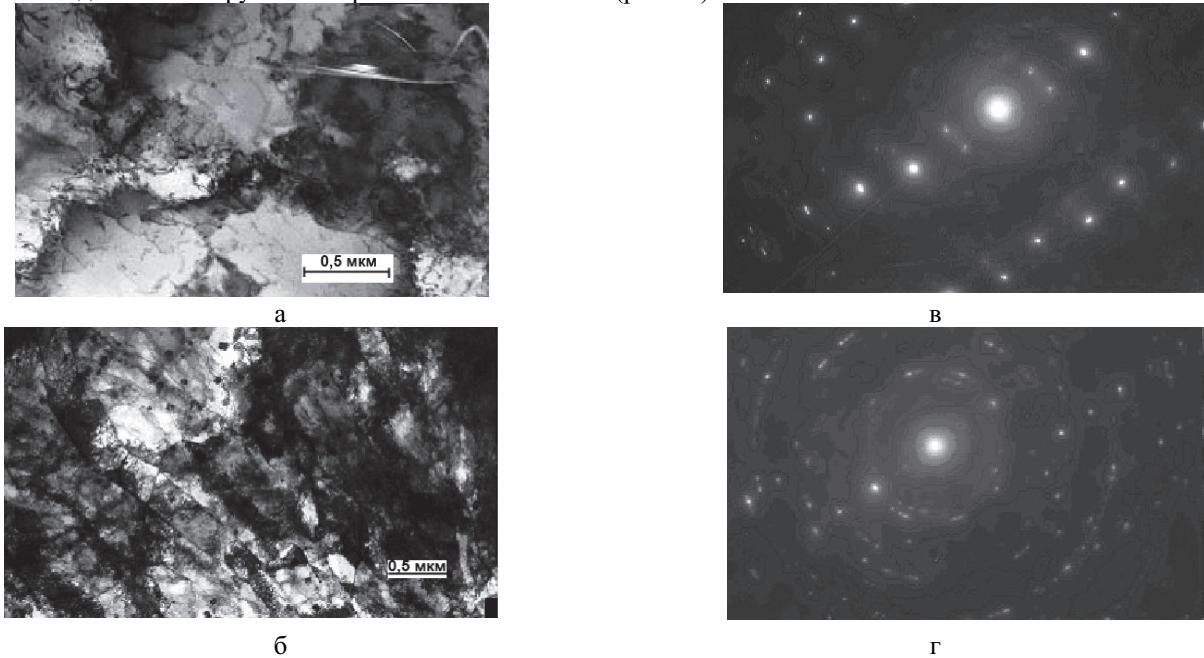


Рис. 5. Структура литых сплавов и системы Zr-Cr после отжига при 1573 К, 4 ч. и деформации при температуре 1073 К
а, б – микроструктура, в, г – соответствующие дифрактограммы

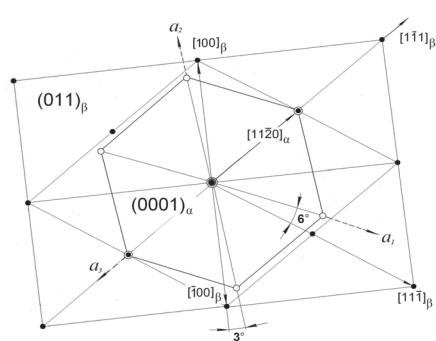


Рис. 6. Ориентация α - и β -решёток в цирконии и его сплавах [10]

В цирконии \square соблюдается ориентационное соотношение Бюргерса [6–10] $\{011\}_\beta \square \parallel (0001)_\alpha \cdot [1\bar{1}1]_\beta \parallel [11\bar{2}0]_\alpha$ [7–9]. Можно полагать, что на плоскости $(011)_\beta$ можно расположить плоскость $(0001)_\alpha$ в двух ориентациях, когда направление $[11\bar{2}0]_\alpha$ параллельно $[1\bar{1}1]_\beta$ и при совмещении направления $[2\bar{1}\bar{1}0]_\alpha$ с направлением $[11\bar{1}]_\beta$ в $(011)_\beta$ (рис. 6).

Количественная оценка включений в объеме и по границам зерен может быть использована при выборе перспективных циркониевых сплавов.

Согласно рис. 6 направление $[2\bar{1}\bar{1}0]_\alpha$ идентично

направлению оси a_1 . Поворот сечения гексагональной решётки на угол 90° приводит к почти полному совпадению узлов через каждые 5 периодов. Результаты этого анализа проиллюстрированы путем сравнения данных по микроструктуре сплавов на основе циркония и по картинам микродифракции (МД) этих же сплавов (рис. 7–12).

На рис. 7–10 представлены сравнительные данные для сплава Zr-0,31%Fe-1%Sn, причем картина микродифракции демонстрирует гексагональную симметрию (рис. 8), свойственную α -цирконию. Указанная симметрия дополняется набором рефлексов при повышении температуры и увеличении времени отжига, возможно, как указывалось выше вследствие роста относительной доли включений по объему зерен и появления преимущественной ориентации с осью зоны в направлении [1120] $_\alpha$ (рис.10).

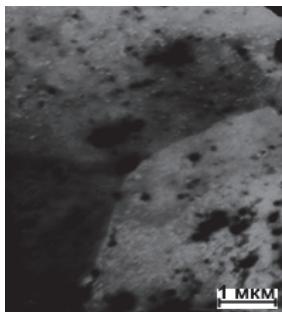


Рис. 7. Микроструктура сплава Zr-0,31%Fe-1%Sn

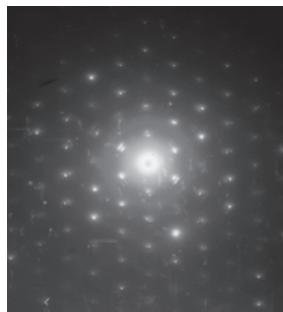


Рис. 8. Сплав Zr-0,31%Fe-1%Sn, МД

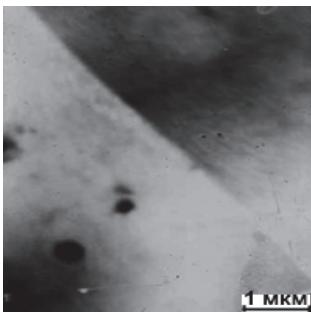


Рис. 9. Микроструктура сплава Zr-0,31%Fe-1%Sn, 700°C 15ч



Рис. 10. Сплав Zr-0,31%Fe-1%Sn, 700°C 15ч МД

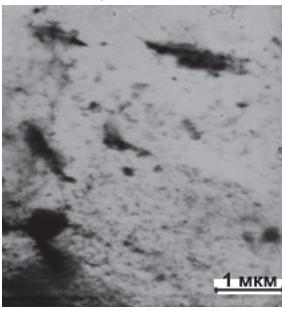


Рис. 11. Микроструктура сплава Zr-1%Sn, 700°C 15 ч

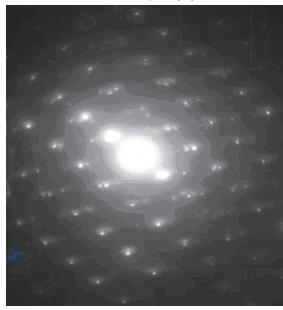


Рис. 12. Сплав Zr-1%Sn, 700°C 15ч. МД

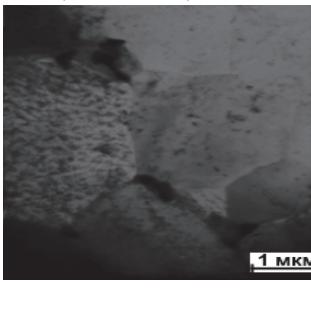


Рис. 13. Микроструктура сплава Zr-0,31%Fe-0,5%Nb

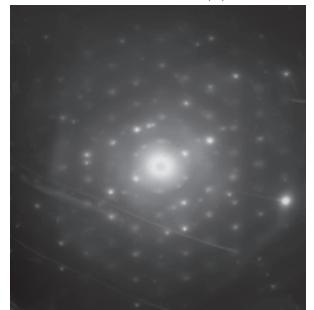


Рис. 14. Сплав Zr-0,31%Fe-0,5%Nb, МД

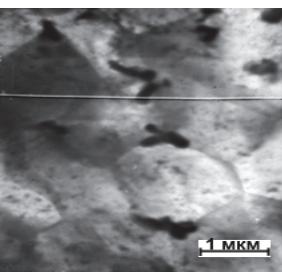


Рис. 15. Микроструктура сплава Zr-0,31%Fe-0,5%Nb, 600 °C 5 ч

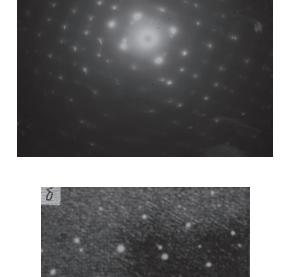


Рис. 16. Сплав Zr-0,31%Fe-0,5%Nb, МД (вверху) и микроэлектронограмма (внизу [11]) с основной и двойниковыми ориентациями α' -фазы

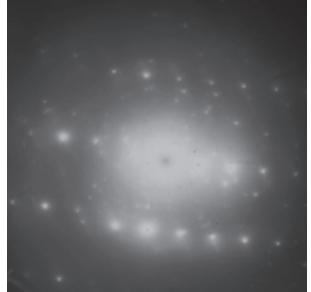


Рис. 17. Микродифракция сплава Zr-0,63%Fe

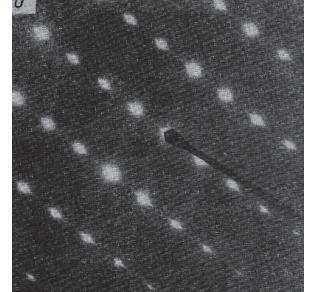


Рис. 18. Структура первичных мартенситных пластин закаленного сплава Zr-2,5%Nb [12]

На рис. 11, 12 представлены аналогичные данные для сплава Zr-1%Sn, из которых видно, что изменения присущие предыдущему сплаву Zr-0,31%Fe-1%Sn обусловлены добавками железа в количестве, значительно превышающем предел растворимости и выделяющемся в виде интерметаллических фаз. Это подтверждают рисунки 13–18, на которых представлены, кроме полученных нами данных, и литературные данные.

Можно отметить появление двойниковых рефлексов Zr-0,31%Fe-0,5%Nb (рис. 14, 16), что подтверждается

сравнением с литературными данными (рис. 16, внизу) с осью зоны основной ориентации α' -фазы [011]. Кроме того, на рис. 16 (вверху) наблюдаются рефлексы для симметрии 4 порядка, что может быть обусловлено наличием областей с кубической структурой. На рис. 17 и 18 представлены сравнительные данные для сплава Zr-0,63%Fe и сплава Zr-2,5%Nb с осью зоны [011] для ω -фазы [12]. Направление оси зоны сплава Zr-0,63%Fe [0001]_a (рис. 17), однако наблюдаются слабые рефлексы с осью зоны [011]. Предположительно, эти области можно связать с процессами при интенсивной пластической деформации сплава и упрочняющим воздействием включений фазы Zr₃Fe.

По микроструктурным данным оценили размеры включений и средние расстояния между ними для разных температур отжига (рис. 19–20). По этим данным была построена 3D-диаграмма в координатах d-R-T для сплава Zr-0,31%Fe-0,5%Nb (рис. 21). Отметим, что при в диапазоне температур 800–900 К на диаграмме наблюдается немонотонность в поведении среднего размера включений.

Известно [13], что структура с мелкодисперсными выделениями твердых частиц в металлической матрице характерна тем, что любые факторы, увеличивая расстояние между частицами R, тем самым снижают прочность термообработанного сплава. Процессами, приводящими к этому являются следующие: образование более стабильных выделений; их укрупнение (коалесценция); контроль кинетики роста объемной диффузии; ход процесса не лимитирован подвижностью межфазовых границ; большинство межфазовых границ подвижны; субструктура ускоряет процесс роста; условиями стабильности дисперсной системы являются низкие значения энергии межфазовых границ, растворимости и коэффициента диффузии; в сплавах с заметным упругим несоответствием решеток может иметь место стабильное распределение выделений, устойчивых к росту, хотя причины этого пока не выяснены.

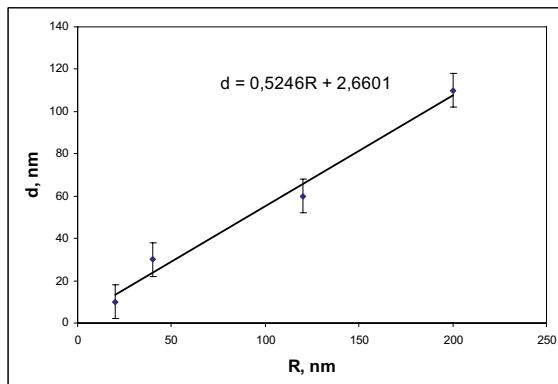


Рис. 19. Взаимосвязь среднего размера включений и средних расстояний между включениями

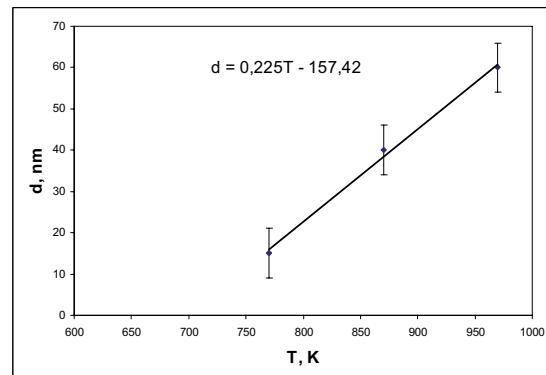


Рис. 20. Зависимость среднего размера включений от температуры отжига

Полученные данные удовлетворительно соответствуют наблюдаемому аномальному росту зерен и субзерен циркониевой матрицы сплавов, начиная с T=723 К.

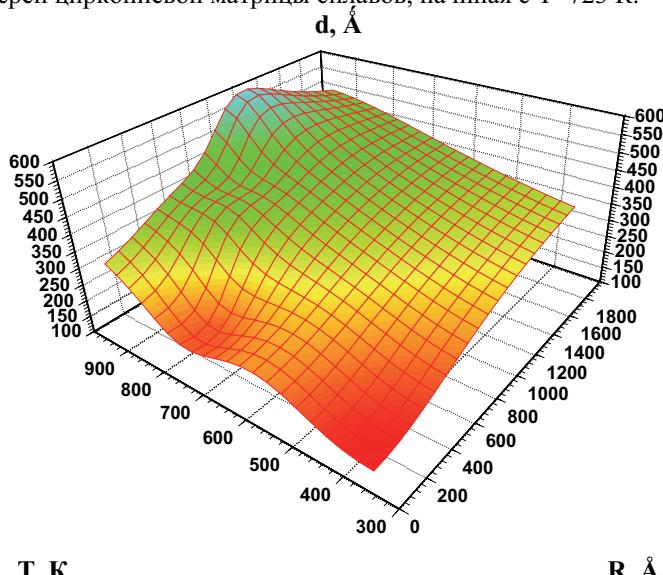


Рис. 21. 3D-диаграмма зависимости среднего размера включений от температуры отжига сплава Zr-Fe и средних расстояний между включениями

максимальна в случае бинарного сплава Zr-Fe и минимальна в сплаве Zr-Fe-V [14].

Средний размер включений, составляющий в деформированном сплаве 100–200 Å, возрастал при отжиге в 3–4 раза, а средние расстояния (от 300–400 Å) – в 3–5 раз в зависимости от состава сплава. В образцах с температурой отжига до 500 °C вторая фаза выделяется преимущественно в объеме зерна. По мере увеличения температуры отжига выделения формируются как по всему объему, так и по границам. В сплавах Zr-Fe-Nb и Zr-Fe с гексагональной плотноупакованной решеткой циркониевой матрицы получено экспериментальное подтверждение методами электронной микроскопии и микродифракции существования в отдельных областях зерен участков с оцк структурой и структурой близкой к омега-фазе. Кроме того, в нашем случае наблюдаемые различия в росте частиц второй фазы можно связать с их подвижность в матрице сплава, которая

Эти обнаруженные особенности изменения структуры матрицы сплавов и распределения частиц второй фазы при отжиге деформированных сплавов циркония могут оказывать влияние на формирование структуры при фазовых превращениях в процессе деформации и при термической обработке сплавов.

В результате исследования картин микродифракции и сравнения их с литературными данными было установлено следующее:

- В сплаве цирконий-олово-железо происходит переориентация циркониевой матрицы сплава (рис. 7–10). Этот вывод подтверждается данными по микродифракции для сплава Zr-Cr в случае азимутально разориентированных фрагментов исходной кристаллической решетки.
- В сплаве цирконий-железо-ниобий наблюдаются рефлексы кубической бета-фазы (ее стабилизирует ниобий).
- Возможно полученные на микродифрактограмме двойные рефлексы связаны с двойниковой ориентацией альфа-фазы как и в Zr-2,5%Nb.
- В деформированных сплавах цирконий-железо даже после отжига наблюдаются на отдельных участках рефлексы, которые можно приписать подобно омега-фазе с осью зоны [011], участкам фазы, возникающей при интенсивной пластической деформации сплава и упрочняющем воздействии включений фазы Zr₃Fe. Отметим, что омега-фаза сохраняется в приповерхностных слоях только после низкоинтенсивного режима нагружения, причем ее количество возрастает с увеличением содержания ниobia в сплаве [15].

ВЫВОДЫ

Морфология структуры циркониевых сплавов характеризуется выделением частиц второй фазы по границам зерен, так и по всему объему. Формирование выделений в определенных местах поликристалла зависит от температуры отжига. По мере увеличения температуры отжига выделения формируются как по всему объему, так и по границам. В сплавах Zr-Fe-Nb и Zr-Fe с гексагональной плотноупакованной решеткой циркониевой матрицы получено экспериментальное подтверждение методами электронной микроскопии и микродифракции существования в отдельных областях зерен участков с кубической структурой. Зависимости размера включений от температуры с учетом средних расстояний между включениями демонстрируют немонотонность роста размера в диапазоне температур 800–900 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Duglas D. Metallovedenie cirkoniya. — M.: «Atomizdat», 1975. - 360 s.
2. Akebi M. Technical Aspects at Early Days of Nuclear Development-Birth of Zirconium Alloys and Channel Type Reactors // Nuclear Safety Research Association. - Kharkov, Nov., 2003. - 16 p.
3. Kobyljanskij G.P., Shamardin V.K., Rogozjanov A.Ja. Osobennosti vliyaniya reaktornogo oblucheniya na svojstva i povedenie splavov cirkoniya // Sb. dokl. 6 Rossijskoj konferencii po reaktornomu materialovedeniyu, Dimitrovgrad, 11-15 sentyabrya 2000 g. Dimitrovgrad, 2001, t.2, ch.1, s.303 - 322.
4. Voevodin V.N., I.M. Nekljudov Evoljucija strukturnogo sostojanija i radiacionnaja stojkost' konstrukcionnyh materialov. - Kiev: Naukova dumka, 2006. - 376 s.
5. Nekljudov I.M., Voevodin V.N. Sovremennye zadachi radiacionnogo materialovedenija i «renessans» eksperimentov na uskoriteljah zarjazhennyh chastic // Trudy XIX Mezhdunarodnoj konferencii po fizike radiacionnyh javlenij i radiacionnomu materialovedeniju. - 6-11 sentyabrya, 2010 g., Alushta, Krym, Har'kov, 2010 g. - S. 5—6.
6. Firstov S.A., Brodnikovskij N.P., Zubec Ju.E., Dan'ko S.V., Rokitskaja E.A., Bahonskij D.A. Vlijanie sostava i struktury na prochnost' splavov sistemy Zr-Cr // Voprosy atomnoj nauki i tehniki. Seriya: Fizika radiacionnyh povrezhdenij i radiacionnoe materialovedenie (94). - 2009. - №4-2. - S.185-191.
7. Glen J.W., Pugh S.F. The Effect of phase transformations on the orientation of zirconium crystals // Acta Met. - 1954. - Vol.2. - P.520-529.
8. Sokurskij Ju.N., Procenko L.N. Sistemy deformacii α -cirkoniya // Atomnaja jenergija. - 1958. - T.4. - C. 579.
9. Rapperport E.J. Room temperature deformation processes in zirconium // Acta metal. - 1959.- Vol. 7. - P.254.
10. Vahrusheva V.S., Suhomlin G.D., Dergach T.A. Novye predstavleniya o strukture cirkonievogo splava Zr-1%Nb dlja proizvodstva trub obolochek TVJeL // Voprosy atomnoj nauki i tehniki. Seriya: Fizika radiacionnyh povrezhdenij i radiacionnoe materialovedenie (90). - 2007. - № 2. - C.125—128.
11. Dobromyslov A.V., Taluc N.I., Demchuk K.M., Martem'janov A.N. Issledovanie $\alpha \rightarrow \omega$ -prevrawenija v splave Zr-2,5%Nb posle obrabotki vysokim davleniem // FMM. - 1985. - T.59, - vyp. 1. - S. 111-119.
12. Dobromyslov A.V., Taluc N.I., Demchuk K.M., Martem'janov A.N. Vliyanie давления на образование ω -фазы в сплавах системы Zr-Ti // FMM. - 1988. - T.65, Vyp.3. - S. 588-592.
13. Martin Dzh., Dojerti R. Stabil'nost' mikrostruktury metallicheskikh sistem. - M.: Atomizdat, 1978. - 280 s.
14. Kirichenko V.G., Kirdin A.I. Yaderno-fizicheskoe metallovedenie splavov cirkoniya // The Journal of Kharkiv National University, physical series: Nuclei, Particles, Fields. - 2008. - № 823. - Vyp. 3/39/. - S. 25—45.
15. Taluc N.I., Dobromyslov A.V., Kozlov E.A. Strukturnoe i fazovoe sostojanie splavov Zr-1%Nb i Zr-2,5%Nb, podvergnutym nagruzeniju sfericheski shodjawimisja udarnymi volnami // - FMM. - 2009. - T. 108, № 2. - S.180-187.