

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ГРАДИЕНТНЫХ СЛОЕВ В ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВАХ ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

В.Г. Кириченко, О.А. Усатова

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина

E-mail: val.kir.248@ gmail.com, usatova.olia@gmail.com; тел. +38(057)335-37-55

Проведены экспериментальные данные анализа фазовых превращений в интерметаллических фазах в сплавах циркония: Zr-1,03 ат.% Fe; Zr-0,51 ат.% Fe-M (M = Nb, Ta) при ионном облучении поверхности сплавов. Обнаружена взаимосвязь между процессами изменения концентрации включений интерметаллических фаз и режимом облучения. Модификация градиентных слоев интерметаллических фаз в поверхностном слое обусловлена сегрегацией этих фаз в результате термической обработки и облучения.

ВВЕДЕНИЕ

Циркониевые сплавы и процессы их образования широко изучаются с использованием различных методов, например [1–3]. Циркониевые сплавы с уникальным малым сечением захвата тепловых нейтронов (0,18 б) обладают высокой радиационной и коррозионной стойкостью. Основной проблемой циркониевых сплавов в условиях эксплуатации в качестве материала оболочек топливных элементов активной зоны ядерных реакторов являются радиационный рост и ползучесть при облучении вследствие анизотропии α -циркония. Используемые циркониевые сплавы (E-110, E-125, E-635, Zry-2, Zry-4, M5, ZIRLO) отличаются радиационным ростом, ползучестью, коррозионной стойкостью, высокотемпературной прочностью [3].

Эксплуатационные свойства и характеристики материалов ядерных и радиационных технологий определяются фазовыми превращениями и процессами сегрегации одного из компонентов сплава на поверхности в областях концентрации напряжений при облучении. Исследование приповерхностных слоев циркониевых сплавов необходимо для целенаправленного выбора типа обработки поверхности циркониевых сплавов с целью создания градиентных структур для повышения коррозионной и радиационной стойкости. Ранее обнаружили, что аморфизация интерметаллических фаз наблюдается в сплавах на основе циркония при ионном облучении [4].

В последнее время большое внимание уделяется исследованию и разработке градиентных материалов с высокими технологическими свойствами [5]. Оптимизация физических и механических свойств градиентных металлических материалов возможна, когда наноразмерные частицы вводятся в поверхностные слои.

В [6] установлено, что увеличение поверхностной концентрации атомов железа в циркониевых сплавах в слое толщиной до 0,3 мкм связано с увеличением размера включений при увеличении температуры отжига.

Степень обогащения повышается начиная с температуры отжига 900 К и размера включений 45 нм. В рамках простой модели асимметричного роста интерметаллических включений,

рассматривающей их миграцию и взаимодействие с границами зерен, коэффициент диффузии атомов железа определяется как $D_{Fe} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ [7].

Образование аморфных интерметаллических фаз на поверхности циркониевых сплавов после ионного облучения можно объяснить вязкостью циркониевых и влиянием вязкости металлической матрицы на кристаллизацию аморфных фаз при отжиге после облучения [3]. Представляет интерес исследование влияния точечных дефектов на поверхностную диффузию в условиях образования градиентных структур. Часто эти данные противоречивы. Одни авторы утверждают, что энергия образования вакансий на поверхности металла эффективно уменьшается, а при переходе внутрь кристалла вклад поверхности в образование вакансий уменьшается экспоненциально. Другие авторы полагают, что поверхность не влияет на распределение межузельных атомов, поскольку энергия их образования (3...4 эВ) значительно больше энергии образования вакансии (1...1,2 эВ) [8].

Целью работы является исследование сплавов на основе системы цирконий и железо путем регистрации сверхтонких взаимодействий с помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe в составе интерметаллических фаз в градиентных поверхностных слоях.

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследования были изготовлены сплавы: Zr-1,03 ат.% Fe; Zr-0,51 ат.% Fe; Zr-0,51 ат.% Fe-M (M = Nb, Sn, Ta) на основе йодидного циркония методом электронно-лучевой плавки в вакууме.

Слитки подвергались гомогенизирующему отжигу в вакууме $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па в течение 50 ч при 973 К и прокатывались при комнатной температуре в фольгу толщиной 50 мкм. Деформированные фольги отжигались в вакууме $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па. Облучение сплавов ионами Fe^{4+} дозой $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ проводились при $T = 300$ К. После облучения образцы отжигались в вакууме.

Мессбауэровская спектроскопия на ядрах ^{57}Fe использовалась в геометрии обратного рассеяния с регистрацией электронов внутреннего преобразования (CEMS). Рентгеноспектральный

анализ поверхности образцов отожженного сплава циркония проводили на спектрометре Camebax MBX 268; рентгенографическое исследование сплавов – на установке DRON-3.0 в $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении. Рентгеноструктурный анализ показал, что на всех этапах термомеханической обработки (ТМО) сплавов на основе циркония фазовый состав представлен только альфа-фазой Zr. Поверхностный анализ образцов проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-840 и Quanta 3D.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Растворимость железа в цирконии исследовалась с использованием измерений термоэлектрической мощности и была получена $C_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^3 \exp(-14000/T)$. Максимальная растворимость составляла $(0,01 \pm 0,001)$ мас.% [9].

Мессбауэровские данные показали, что предел растворимости Fe в α -Zr уменьшается от $(0,015 \pm 0,001)\%$ при (943 ± 10) К до $(0,004 \pm 0,001)\%$ при (713 ± 10) К [10, 11].

На рис. 1 показана температурная зависимость предела растворимости железа в цирконии на основе данных работ [10, 11], иллюстрирующая малую растворимость железа в цирконии вплоть до 1000 К.

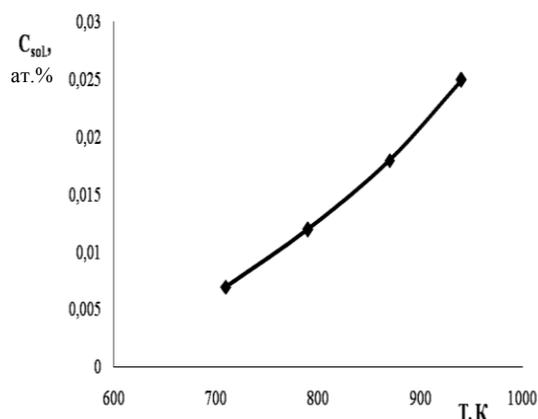


Рис. 1. Температурная зависимость предела растворимости железа в цирконии [10]

Из-за низкой растворимости железа в цирконии при легировании сплавов формируется набор интерметаллических фаз сложного состава размером 10...100 нм. В бинарной системе Zr-Fe было найдено пять интерметаллических соединений: Zr_4Fe , Zr_3Fe , Zr_2Fe , ZrFe_2 и ZrFe_3 .

В настоящей работе установлено уширение рентгеновских рефлексов деформированных сплавов за счет увеличения плотности дислокаций в поверхностном слое, кроме того, на сформированных дефектах происходит образование сегрегаций второй фазы. При изучении Zr-сплавов на схеме распределения рефлексов на электронограммах выявлено наличие включений второй фазы Zr_3Fe .

В процессе термического отжига деформированных циркониевых сплавов с набором интерметаллических фаз наблюдается увеличение концентрации фаз в поверхностном слое глубиной

300 нм. Глубина изучаемого слоя определяется точностью, достижимой при регистрации электронов конверсии с энергией 6,3 кэВ в мессбауэровской спектроскопии (CEMS).

На рис. 2. показан спектр CEMS поверхности сплава Zr-1,03 ат.% Fe после отжига при 970 К в течение 5 ч. Параметры этого спектра (изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление) относятся к фазе Zr_3Fe . Согласно экспериментальным данным стабильная фаза Zr_3Fe образуется после высокотемпературного отжига (1100...1200 К) и имеет орторомбическую структуру типа Re_3V с $a = 3226 \text{ \AA}$, $b = 10\,988 \text{ \AA}$, $c = 8\,807 \text{ \AA}$. У атомов Fe в структуре есть только одно положение и шесть атомов Zr в качестве ближайших соседей [13].

Таким образом, в сплавах на основе циркония с добавками железа и других элементов (0,5...1 ат.%) формируется кристаллическая структура с включениями интерметаллических фаз размером 20...150 нм в зависимости от температуры отжига деформированных сплавов, что согласуется с данными [4]. Это может быть обусловлено температурной зависимостью предела растворимости железа в цирконии.

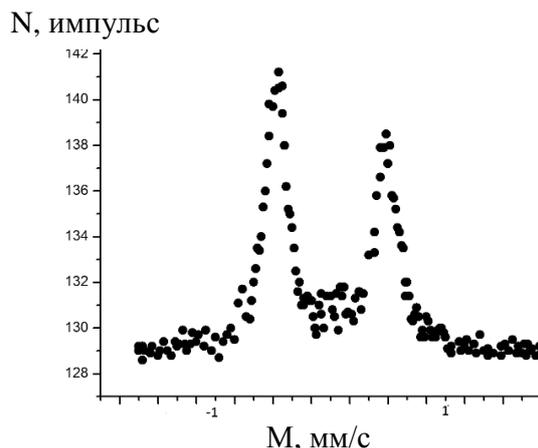


Рис. 2. Спектр рассеяния CEMS поверхности неориентированного сплава Zr-1,03 ат.% Fe после отжига при 970 К в течение 5 ч

Расчет концентрации C_{Fe} определяется $C_{\text{Fe}} = C_{\text{init}} \cdot \chi$, где значение C_{init} представляет собой поверхностную концентрацию примесей ^{57}Fe в составе исходной интерметаллической фазы в слое до 300 нм, χ – коэффициент обогащения слоя железом [4].

Увеличение интенсивности спектров рассеяния указывает на увеличение концентрации железа вплоть до 11...12 ат.% Fe (после отжига при 1070 К) по сравнению с начальной концентрацией 1,03 ат.% Fe.

Экспериментальные данные представлены в координатах C - T (где C – концентрации атомов ^{57}Fe в интерметаллической фазе, T – температура отжига) и служат для описания поверхностной сегрегации включений интерметаллических фаз (рис. 3).

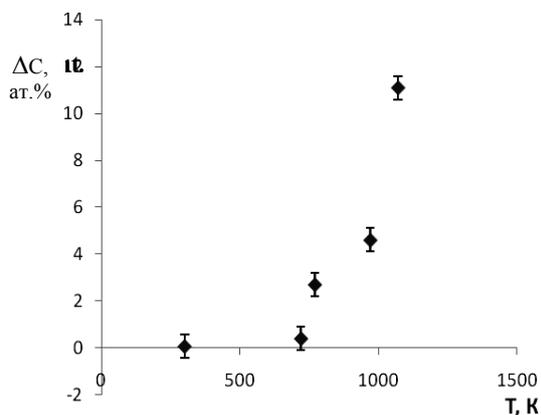


Рис. 3. Зависимость концентраций железа в поверхностном слое глубиной 300 нм сплава Zr-1,03 ат.% Fe от температуры отжига

Концентрация атомов ^{57}Fe увеличивается с температурой отжига до 12 ат.%.

Расчеты с помощью программы SRIM-2008.04 влияния облучения на поверхностные слои (0...300 нм) показали в сплаве Zr-12 ат.% Fe значение пробега ионов железа 182 нм по сравнению со значением 303 нм в сплаве Zr-1,03 ат.% Fe (рис. 4), что связано с различной плотностью обогащенного слоя по сравнению с необогащенным. Данные, приведенные на рис. 3, 4, подтверждают наличие градиента интерметаллических фаз в поверхностном слое.

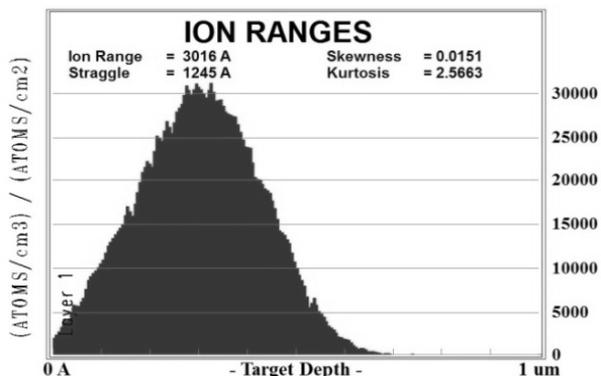


Рис. 4. Распределение ионов Fe^{4+} с энергией 600 кэВ при облучении сплава цирконий-железо

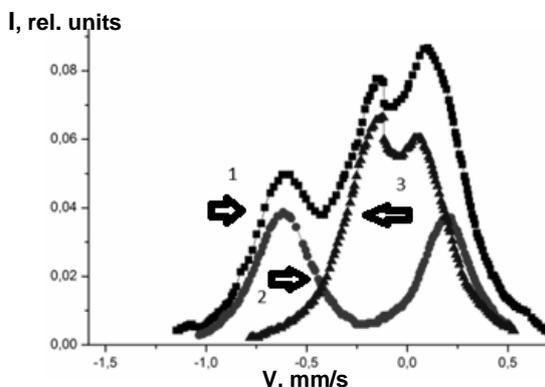


Рис. 5. Спектры CEMS сплава Zr-1,03 ат.% Fe после облучения и отжига при 770 К в течение 1 ч: 1 – полный спектр; 2 – спектр кристаллической фазы; 3 – спектр аморфной фазы

На рис. 5 представлен CEMS-спектр поверхности сплава Zr-1,03 ат.% Fe с обогащенным железом слоем после облучения ионами железа с энергией 600 кэВ и последующего отжига при 770 К в течение 1 ч. Анализ спектра показал, что ионное облучение сплава приводит к аморфизации интерметаллической фазы Zr_3Fe и переходу атомов Fe в метастабильную фазу $\text{Zr}_{76}\text{Fe}_{24}$.

На рис. 6 приведена зависимость от температуры отжига полного содержания имплантированного железа в поверхностном слое глубиной 300 нм.

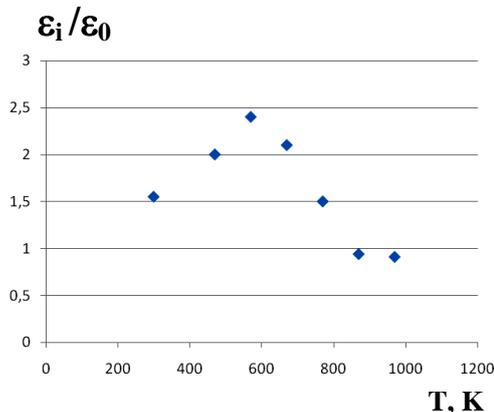


Рис. 6. Зависимость относительного содержания железа в поверхностном слое облученного сплава Zr-1,03 ат.% Fe от температуры отжига

Изохронный отжиг приводит к обратному превращению – распаду аморфной фазы через образование на промежуточной стадии в диапазоне температур отжига 720...820 К метастабильной фазы $m\text{-Zr}_3\text{Fe}$ и переходу атомов Fe в кристаллическую фазу Zr_3Fe со структурой типа Re3В. Из данных (см. рис. 6) получены значения четырехкратного расщепления (расстояние между пиками дублета) около 1 мм/с для кристаллической фазы (см. рис. 5, кривая 2) и 0,3 мм/с для аморфной фазы (см. рис. 5, кривая 3). Эти данные иллюстрируют перераспределение фаз в облученном поверхностном слое при отжиге.

Анализ зависимости относительного содержания железа в поверхностном слое облученного сплава от температуры последующего отжига приводит к выводу, что содержание железа возрастает до температуры отжига 670 К и затем падает с ростом температуры отжига до начального значения, характерного для необлученного сплава. Эта зависимость демонстрирует возможность контролируемого формирования градиентных слоев после ионного облучения и термического отжига. Дополнительный последующий отжиг уменьшает пространственный масштаб созданных градиентных структур.

Таким образом, после облучения ионами железа концентрация железа сначала возрастает благодаря двум факторам – росту концентрации и росту внутренних напряжений на начальной стадии дополнительного отжига. Уменьшение концентрации железа обусловлено диффузией железа в объем образца за счет увеличения числа

коротких путей диффузии, образованных введенными дефектами при облучении.

В сплавах с добавками ниобия и тантала обнаружены композиционная и структурная неоднородности приповерхностных слоев, которые формируются путем миграции нанокристаллических частиц, содержащих интерметаллические включения, в поверхностные слои при термическом отжиге в диапазоне температур 570...1070 К. Облучение ионами Fe⁴⁺ при T = 300 К сплавов Zr-0,51 ат.% Fe-0,5 ат.% М (М = Nb или Ta) изменяет фазовый состав в приповерхностном слое сплавов глубиной до 0,3 мкм.

Облучение приводит к переходу атомов железа из кристаллической фазы (Zr_{1-x}M_x)₂Fe в фазы (Zr_{1-x}M_x)Fe₂ и аморфную. Изохронный отжиг облученного сплава в диапазоне 370...970 К обуславливает обратный переход атомов железа в метастабильную фазу m-(Zr_{1-x}M_x)₂Fe. Начиная с 470 К для облученной поверхности фольги сплава завершается переход атомов железа в стабильную фазу (Zr_{1-x}M_x)Fe.

Для оценки влияния каскадов столкновений на эти процессы используется формула Кинчина-Пиза, согласно которой число смещенных атомов N_d зависит от энергии поглощенного атома E_{impl} и энергии смещения Ed (N_d = E_{impl}/2 Ed) [14].

Результаты расчета диаметра d каскада и пробега R ионов железа в цирконии

E, кэВ	d, мкм	R, мкм
Zr		
300	0,35	0,1506
600	0,65	0,3035
900	0,87	0,4483
Zr-1,03 ат.% Fe		
300	0,4	0,1502
600	0,6	0,3016
900	0,9	0,4482

Результаты расчетов указывают на слабую зависимость диаметра каскада d и пробегов R от состава сплава, но сильную зависимость от энергии ионов (таблица).

Значение числа атомов в приповерхностном слое зависит от ряда факторов (дефектности структуры, чистоты, локального окружения) и др. Как и в случае нейтронного облучения, следует учитывать следующие допущения.

Процесс возврата преципитатов зависит от размера каскадов, что приводит к сильной зависимости фазовой стабильности от параметров облучения [15].

Критерий фазовой стабильности основан на наличии двух основных конкурентных механизмов, которые определяют формирование новых фаз: растворение преципитатов под влиянием атомов отдачи; уменьшение размеров преципитатов за счет радиационно-стимулированной диффузии.

Другой важной проблемой является аморфизация тонкого (до 300 нм) поверхностного

слоя с интерметаллическими фазами под воздействием облучения, особенно, тяжелыми ионами. При дальнейшем отжиге сформированного аморфного состояния сплавов образуются метастабильная и кристаллическая фазы. Температура кристаллизации и энтропия активации кристаллизации зависят от состава сплава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, создавая поверхностный слой, обогащенный интерметаллическими фазами в сплавах на основе циркония с железосодержащими интерметаллидами, можно формировать градиентные поверхностные структуры при ионном облучении поверхности сплава.

Была обнаружена корреляция режима облучения и изменения концентрации включений интерметаллических фаз.

Модификация градиентных слоев интерметаллических фаз в поверхностном слое обусловлена сегрегацией этих фаз в результате термообработки и облучения.

Кинетика роста и распада включений при термическом отжиге после облучения не контролируется объемной диффузией. Миграция атомов железа может быть связана с наличием ускоренных диффузионных путей и межфазных границ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. R.J.H. Clark, D.C. Bradley, P. Thornton. *The chemistry of titanium, zirconium and hafnium*. Oxford, 1975, 434 p.
2. С.А. Никулин. Циркониевые сплавы для ядерных энергетических реакторов // *Жаропрочные и радиационно стойкие материалы*: Учебное пособие №1252. М.: «Учеба», 2007, 93 с.
3. М.И. Солонин, F.G. Reshetnikov, V.A. Nikulina. New Construction Materials for Active Zone in Nuclear Power Plants // *Nucl. Mater.* 2004, v. 25, p. 12-14.
4. В.Г. Кириченко, Н.А. Азаренков. *Ядерно-физическое металловедение сплавов циркония*. Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2012, 336 с.
5. K.S. Na, J.H. Kim. Optimization of volume fractions for functionally graded panels considering stress and critical temperature // *Composite structures*. 2009, v. 89(4), p. 509-516.
6. V.G. Kirichenko, A.A. Yampolsky. Features of the formation of surface gradient layers in zirconium alloys // *Problems of Atomic Science and Technology. Series "Physics of Radiation Damage and Radiation Material Science"*. 2017, N 2(108), p. 114-116.
7. N.A. Azarenkov, V.G. Kirichenko, O.V. Kovalenko, R.S. Nestarenko. Peculiarities of growth processes and segregation of inclusions of intermetallic phases of zirconium alloys // *Problems of Atomic Science and Technology. Series "Physics of Radiation Damage and Radiation Material Science"*. 2016, N 4(104), p. 42-48.
8. P. Ehrhart. Properties and interactions of atomic defects in metals and alloys // *Landolt-Börnstein, New Series III. Springer, Berlin*. 1991, v. 25, p. 88.

9. R. Borrelly, L. Adami. The solubility of iron in zirconium by thermoelectric power measurements // *J. Nucl. Mater.* 1990, v. 170, N 2, p. 147-156.
10. M.M. Stupel, B.Z. Weiss. Determination of Fe solubility in α -Zr by Mossbauer spectroscopy // *Scr. Met.* 1985, v. 19, N 6, p. 739-740.
11. V.P. Filippov, V.G. Kirichenko, I.S. Kulikov, Y.D. Perfilov, V.A. Salomasov. Precision of iron the solubility in zirconium alloys // *Mediterranean Conference on the Applications of the Mössbauer Effect*. 31 May to 03 June, Cavtat, Croatia, 2016, p. 46.
12. F. Aubertin, U. Gonser, S. Campbell. An appraisal of the phases of the Zirconium-Iron system // *Z. Metallkunde*. 1985, Bd. 76, N 4, p. 237-244.
13. V.P. Filippov, V.G. Kirichenko, V.A. Salomasov, A.M. Khasanov. Phase transformations in intermetallic phases in zirconium alloys // *Hyperfine interactions*. 2017, 238:23, DOI 10.1007/s10751-016-1377-3. Springer International Publishing Switzerland.
14. James W. Mayer, Lennart Eriksson, John A. Davis. *Ion implantation in semiconductors*. New York, 1970, 295 p.
15. C. Abromeit, V. Maundorf, H. Wollenberger. Phase stability criteria for ion and neutron irradiated alloys // *J. Nucl. Mater.* 1988, v. 155-157, pt. B, p. 1174-1178.

Статья поступила в редакцию 05.09.2017 г.

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ГРАДІЄНТНИХ ШАРІВ У ЦИРКОНІЄВИХ СПЛАВАХ ПРИ ІОННОМУ ОПРОМІНЮВАННІ

В.Г. Кіріченко, О.О. Усадова

На основі експериментальних даних проведено аналіз фазових перетворень в інтерметалічних фазах у сплавах цирконію: Zr-1,03 ат.% Fe; Zr-0,51 ат.% Fe-M (M = Nb, Ta) при іонному опроміненні поверхні сплавів. У результаті виявлено взаємозв'язок між процесами зміни концентрації включень інтерметалічних фаз і режимом опромінення. Модифікація градієнтних шарів інтерметалічних фаз у поверхневому шарі обумовлена сегрегацією цих фаз у результаті термічної обробки і опромінення.

THE FEATURES OF FORMATION OF THE SURFACE GRADIENT LAYERS IN ZIRCONIUM ALLOYS UNDER ION IRRADIATION

V.G. Kirichenko, O.A. Usatova

On the basis of experimental data an analysis of phase transformations in intermetallic phases in alloys based on zirconium: Zr-1.03 at.% Fe; Zr-0.51 at.% Fe-M (M = Nb, Ta) under ion irradiation of the alloy surface was carried out. As a result a correlation was found between the changes in the concentration of inclusions of intermetallic phases and the irradiation regime. Modification of the gradient layers of intermetallic phases in the surface layer is due to segregation of these phases as a result of heat treatment and irradiation.