

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СПЛАВА Zr-2,5%Nb ПОСЛЕ СВЧ-ТЕРМООБРАБОТКИ

А.И. Стукалов

Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл», Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», г. Харьков, Украина, e-mail: stukalov@kipt.kharkov.ua; fax: (0572)-35-27-54, телефон (0572)-35-63-68

Изучены структурные особенности СВЧ термообработанного сплава Zr-2,5%Nb. К ним относятся изотропная мелкозернистая структура (диаметр зерна ~1 мкм), двойники превращения и высокая плотность (~10¹⁶ см⁻³) выделений вторичной фазы (β_{Nb}) с содержанием Nb ~90%. Подобная структура образуется в результате комплексной термической обработки по оптимизированным режимам, включающей скоростной нагрев сплава до температур существования β -фазы, короткую выдержку и закалку с последующим старением в высокотемпературной области α -фазы. Полученная структура отличается высокой термической стабильностью до температур ~580°C.

ВВЕДЕНИЕ

В ННЦ ХФТИ на базе теоретических и экспериментальных исследований физически обосновано новое направление по созданию радиационно-стойких циркониевых сплавов для активных зон энергетических реакторов. В его основе лежат представления об усилении рекомбинации радиационных точечных дефектов на особенностях микроструктуры сплавов (измельчение зерна, двойники, выделения равновесных вторичных фаз, увеличение плотности дислокаций), создаваемых методом скоростной высокочастотной β -термообработки с последующим старением в высокотемпературной области α -фазы (СВЧ-термообработка) [1-4]. Применение этого метода к полнотражным изделиям промышленного производства (канальным и каркасным трубам из сплава Zr-2,5%Nb, твэльным трубам из сплава Zr-1%Nb) и исследование свойств этих изделий после СВЧ-термообработки, включая радиационные испытания и послерадиационное изучение, позволило разработать и экспериментально подтвердить новые критерии, которым должны удовлетворять изделия из этих сплавов в дополнение к существующим. В их числе:

- формирование в изделиях квазиизотропных структур;
- создание максимально мелкозернистых структур с большим количеством границ раздела (границы зерен, двойников и блоков);
- формирование в матрице основного металла стабильных выделений вторичных фаз, отвечающих ряду требований: они должны быть равновесными по химическому составу, высокодисперсными, когерентно связанными с матрицей и равномерно распределенными в ней с высокой плотностью (~10¹⁶ см⁻³).

Применение метода СВЧ-термообработки к изделиям из сплавов циркония с ниобием и, в частности, из сплава Zr-2,5%Nb формирует в них комплекс свойств, удовлетворяющий вышеизложенным требованиям.

Ниже изложены основные результаты исследований структурно-фазового состояния изделий из сплава Zr-2,5% Nb после СВЧ-термообработки.

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЙ, СТАБИЛЬНЫЕ И МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ФАЗЫ СИСТЕМЫ Zr-Nb

Точное положение линий на диаграмме состояний Zr-Nb зависит от содержания примесей, прежде всего, кислорода [5-10]. Диаграмма состояния для сплавов системы Zr-Nb¹ реакторной чистоты приведена на рис.1 [9].

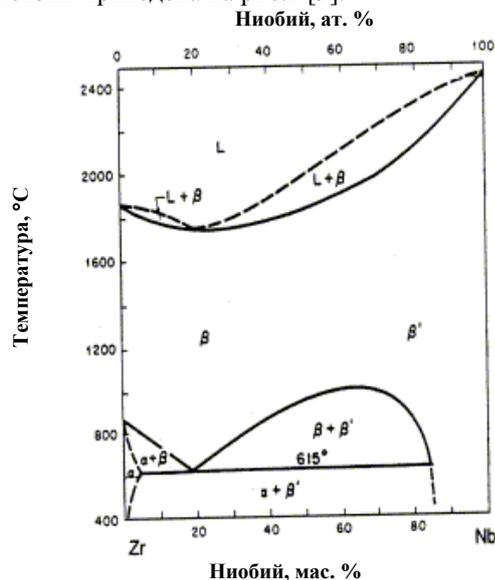


Рис.1. Фазовая диаграмма цирконий – ниобий [9]

Система Zr-Nb характеризуется наличием непрерывной взаимной растворимости при высоких

¹ Если не отмечено особо, то содержание элементов приводится в процентах по массе.

температурах в жидком (L) и твердом (β) состояниях. На кривой ликвидуса существует минимум при 1740°C и ~22% Nb. На сплавах с большим содержанием ниобия (свыше ~20%) при понижении температуры происходит расслоение твердого раствора β на два (β_{Zr} и β_{Nb}). Вершина купола расслоения соответствует ~60,6%Nb. β -фаза имеет ОЦК-решетку, параметр которой зависит от состава. Композиционное расслоение происходит без изменения кристаллического строения.

Зависимость параметров решетки от состава для сплавов Zr-Nb-Ti в β -состоянии представлена на рис.2 [10]. В циркониевом углу зависимость параметра решетки β -фазы от состава является обычной, но внутри области, отмеченной пунктиром, имеются некоторые аномалии. В рамках данного рассмотрения представляет интерес изменение параметра решетки β -фазы с составом для двойных сплавов Zr-Nb (сведения об этом представлены вдоль нижней линии концентрационного треугольника). Видно, что параметр ОЦК-решетки β -фазы с увеличением содержания ниобия уменьшается от 0,3299 нм для нелегированного Zr до 0,3294 нм для Nb.

Исходя из положения точки композиционного расслоения β_{Zr} и β_{Nb} представляют собой β -фазу с разным композиционным составом (β_{Nb} - Zr+xNb, где x от 60,6 до 100%; β_{Zr} - Zr+xNb, где x от 0 до ~60,6%):

- β_{Nb} - твердый раствор циркония в ниобии. Термическая растворимость циркония в β_{Nb} уменьшается от ~39,4% при 970°C до ~13% при комнатной температуре;
- β_{Zr} - высокотемпературное состояние циркония и сплавов Zr-Nb, в которых содержание ниобия не превышает ~60,6%. Термическая растворимость ниобия в β_{Zr} снижается от ~60,6% при 970°C до 20% при монотектоидной температуре (610±10)°C. При концентрации до 20 ат. % ниобий является β -стабилизатором.

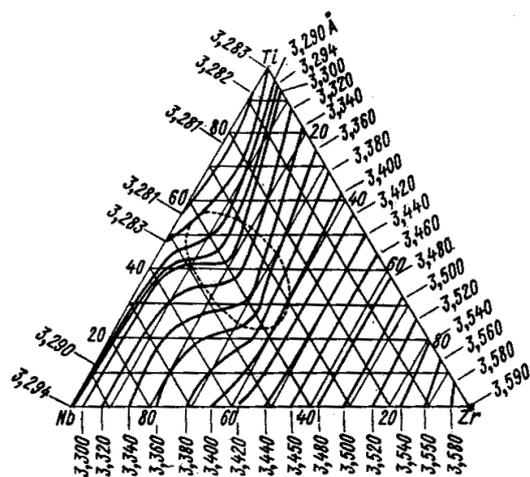


Рис.2. Параметры решетки сплавов Zr-Nb-Ti в β -состоянии (закалка от 1050°C). Концентрация в ат. % [10]

При комнатной температуре в равновесном состоянии сплавы Zr-Nb имеют двухфазное строение: α_{Zr} (с содержанием ниобия в твердом растворе α_{Zr} ~ 0,6%) + β_{Nb} (с содержанием циркония в β_{Nb} 10...15%).

α_{Zr} - низкотемпературное состояние циркония. α_{Zr} имеет гексагональную плотноупакованную решетку (ГПУ) с параметрами: $a = 0,3231$ нм, $c = 0,5146$ нм, $c/a = 1,59271$.

По данным разных авторов предельная растворимость ниобия в α_{Zr} (при монотектоидной температуре (610±10)°C) в зависимости от чистоты изменяется от 0,6 до 2%, ее значение для сплавов Zr-Nb реакторной чистоты (1,1±0,1)% [9-11].

При комнатной температуре термическая растворимость ниобия в α_{Zr} ~ 0,6...0,7% [9,12].

Термообработка сплавов Zr-Nb может быть проведена с фиксированием при комнатной температуре метастабильных структурных состояний: α' , ω и β_{Zr} .

α' -фаза представляет собой пересыщенный твердый раствор ниобия в искаженной решетке α_{Zr} . Образуется при быстром охлаждении сплавов с содержанием ниобия от 0,6 до 8%, имеет состав исходного β -состояния [13]. По данным разных исследований предельная концентрация ниобия в β -фазе, при которой при закалке образуется α' -фаза, от 5 до 8% [8,11-13]. Во избежание неопределенности здесь и далее по тексту приводится наибольшее из опубликованных значение предельной концентрации ниобия для каждого из рассматриваемых метастабильных состояний.

Влияние ниобия на параметры решетки α_{Zr} (α') на образцах, гомогенизированных в течение 5 суток при 590°C - монотектоидной температуре, соответствующей максимальной растворимости ниобия в α_{Zr} и закаленных в воде, представлено на рис.3 [10]. Видно, что ниобий в твердом растворе α_{Zr} уменьшает значение параметров a и c . При этом какого-либо заметного изменения отношения c/a не отмечается, его значение у сплава 1%Nb равно 1,5931 сравнимо со значением 1,59271 для чистого циркония.

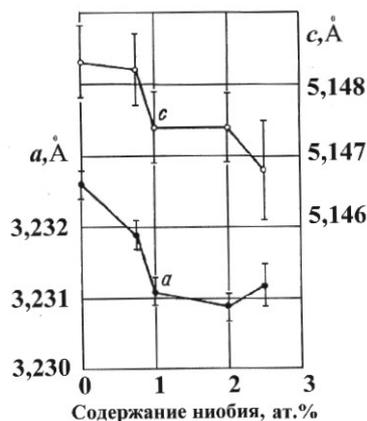


Рис. 3. Параметры решетки Zr-Nb сплавов в α -состоянии [10]

Превращению $\beta \rightarrow \alpha'$ присущи все признаки мартенситного превращения. Отжиг закаленных из β -области сплавов при температуре ниже монокристаллической приводит к распаду α' -фазы на α_{Zr} и β_{Nb} с содержанием в последней 85...90%Nb [8].

При концентрации ниобия от 8 до 17% закалка из β -области приводит к формированию смешанной структуры: $\omega + \beta_{Zr}$ [13].

Гексагональная (hP3) ω -фаза образуется в чистом Zr при высоком давлении [10]. Согласно данным рентгенографического исследования после снятия давления параметры решетки ω -фазы имеют значения: $c = 0,3109$ нм, $a = 0,5036$ нм, $c/a = (0,622 \pm 0,005)$.

В сплавах Zr-Nb с определенным составом ω -фаза может образоваться атермически в процессе закалки высокотемпературной β -фазы или изотермически при ее старении после закалки. Обе формы ω -фазы, образующиеся как при закалке, так и в процессе старения, метастабильны и в конце концов переходят в стабильное состояние.

ω -фаза, образующаяся в сплавах при закалке и старении, отличается от гексагональной (hP3) ω -фазы, образующейся при высоком давлении. Не только параметры решетки ω -фазы, но и ее кристаллическое строение зависят от химического состава исходной β -фазы [14].

В закаленных сплавах с содержанием ниобия от 17 до 20% основной является β_{Zr} -фаза, однако встречается и нестабильная ω -фаза [13].

При содержании ниобия 20% и выше при закалке фиксируется только β -фаза. β_{Zr} -фаза-метастабильна и имеет тенденцию к распаду при старении и эксплуатации либо с образованием α_{Zr} -фазы и β_{Nb} либо с формированием изотермической ω -фазы и β_{Nb} .

При закалке из β -области обычно используемых в реакторостроении сплавов Zr с 1 и 2,5%Nb образуется однофазное α' -состояние. В то же время выдержка или деформация в двухфазной $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ области могут привести к образованию в этих сплавах микроучастков с повышенным содержанием ниобия и к фиксации в них при последующей закалке метастабильных β_{Zr} -и ω -фаз [13, 15, 16].

Серийные изделия из сплавов Zr-Nb (Zr-1%Nb-оболочечные трубы, Zr-2,5%Nb-канальные трубы) имеют не менее чем двухфазное строение (в основном $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ (ω) или $\alpha_{Zr} + \beta_{Nb}$) в зависимости от термической истории изготовления [13, 15, 16]. Стандартная технология изготовления канальных труб реактора CANDU включает горячую экструзию при 817°C с коэффициентом вытяжки при выдавливании ($\mu = 11$), холодное волочение на 25% и автоклавирование при 400°C. Микроструктура экструдированных труб состоит из вытянутых α_{Zr} -зерен с прослойками из β_{Zr} -фазы. Автоклавирование при 400°C в течение 24 ч приводит к частичному превращению β_{Zr} в метастабильную ω -фазу [16].

Модифицированная схема изготовления канальных труб из сплава Zr-2,5%Nb включает горячую экструзию при 780°C ($\mu = 7,8$), последующее волочение на 40%, отжиг на снятие напряжений при 500°C в течение 6 ч и автоклавирование при тех же условиях, что используется в стандартной схеме изготовления канальных труб [16].

В процессе отжига на снятие напряжений присутствующая в экструдированных трубах остаточная β_{Zr} -фаза полностью превращается в равновесную β_{Nb} -фазу и α_{Zr} .

2. МИКРОСТРУКТУРА КАНАЛЬНЫХ ТРУБ ИЗ СПЛАВА Zr-2,5%Nb

При постановке микроструктурных исследований ставились три основные задачи:

- во-первых, выработать представление о структурно-фазовом состоянии образцов из партии серийных циркониевых изделий из Zr-2,5%Nb штатной обработки, выбранной для проведения работ, и СВЧ закаленных по разным технологическим схемам; выбрать на основе этих исследований основной метод и определить оптимальный режим СВЧ-закалки;
- во-вторых, изучить изменения, происходящие в структурно-фазовом состоянии сплавов Zr-2,5%Nb при СВЧ-закалке, и эволюцию микроструктуры при последующем отжиге;
- и, наконец, определить оптимальное с точки зрения эксплуатационных характеристик структурно-фазовое состояние сплава Zr-2,5%Nb, метод и режимы его обеспечения.

Вначале был определен оптимальный режим нагрева в область существования β -фазы и последующей закалки (СВЧ-закалки). Параметры оптимального режима СВЧ-закалки для канальных труб $\varnothing 88 \times 4$ мм из сплава Zr-2,5%Nb:

- нагрев со скоростью $\geq 100^\circ\text{C}/\text{с}$,
- температура нагрева 940...960°C,
- время выдержки ~ 10 с,
- скорость охлаждения $\sim 1000^\circ\text{C}/\text{с}$.

Нагрев с более низкими скоростями приводит, во-первых, к возникновению в закаленном сплаве крупнозернистой структуры и, во-вторых, способствует формированию текстуры превращения в соответствии с соотношениями Бюргерса. При быстром нагреве до температур ниже 940°C не весь объем металла испытывает $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение, что объясняется наличием «перенагрева» при скоростях $\sim 100^\circ\text{C}/\text{с}$, когда температура $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода повышается на 65°C. Этим объясняется наличие непревращенных зерен α -фазы в матрице металла, нагретого до температуры 920°C со скоростью $\sim 100^\circ\text{C}/\text{с}$ (рис.4). С нагревом до температуры выше 960°C происходит интенсивное огрубление структуры. Время выдержки около 10 с необходимо для полного растворения легирующих элементов в β_{Zr} . Дальнейшее увеличение времени выдержки приводит к существенному увеличению размера зерен материнской β -фазы.

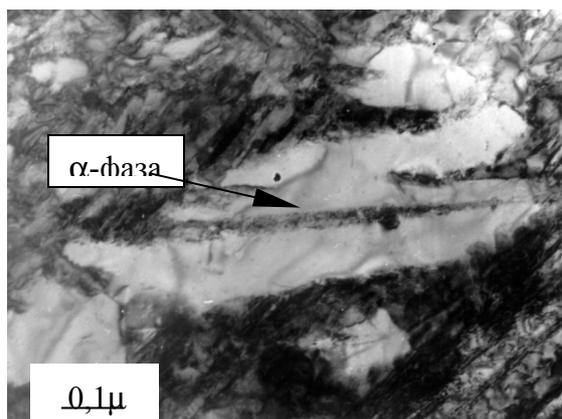


Рис.4. Микроструктура сплава Zr-2,5%Nb, СВЧ закаленного от температуры 920 °С. Непревращенные зерна α-фазы [17]

Затем было проведено исследование изменений, происходящих в структурно-фазовом состоянии в материале канальных труб из Zr-2,5%Nb при СВЧ-закалке (по оптимальному, представленному выше режиму), и эволюции микроструктуры СВЧ закаленного сплава Zr-2,5%Nb при последующем отжиге.

2.1. Исходное состояние

При металлографическом (рис.5,а), электронномикроскопическом (см. рис.5,б,в) исследовании структуры, электронографическом (рис.6,а,7,а) и микрорентгеноспектральном (рис.6,б,7,б) изучении присутствующих фаз установлено, что серийные канальные трубы из сплава Zr-2,5%Nb, подвергнутые финишному отжигу при 540 °С в течение 24 ч, имеют частично рекристаллизованную трехфазную ($\alpha_{Zr} + \beta_{Zr} + \beta_{Nb}$) структуру [17]. Зерна вытянуты вдоль направления прокатки, их размеры: 3...7 мкм в поперечном направлении и 10...15 мкм - в продольном.

В исходном материале присутствует два типа выделений: обычная для равновесного состояния сплава Zr-2,5%Nb фаза β_{Nb} и метастабильная для низких температур β_{Zr} -фаза. Часто выделения выстраиваются в строчки вдоль направления прокатки (рис.8,а)

Выделения β_{Nb} в большинстве случаев имеют глобулярную форму; располагаются как в теле зерен, так и на их границах. Их концентрация изменяется от зерна к зерну. Ее значение, определенное в нескольких из зерен, лежит в интервале от $5 \cdot 10^{14}$ до 10^{15} см^{-3} .

При электронографическом и микрорентгеноспектральном исследовании (см. рис.6,а,б) установлено, что присутствующие выделения имеют ОЦК-решетку с параметром, зависящим от концентрации циркония в β_{Nb} и в среднем равном 0,33 нм; содержание циркония в твердом растворе β_{Nb} -фазы от 7 до 10%. В конкретном случае, приведенном на рис.6,б, выделение β_{Nb} имеет состав 93%Nb в 7%Zr.

В серийных канальных трубах из сплава Zr-2,5%Nb штатной обработки, наряду с равновесными фазами α_{Zr} и β_{Nb} , присутствует некоторое количество метастабильной β_{Zr} -фазы. Исходя из опыта работы с серийными циркониевыми изделиями сплава Zr-2,5%Nb, в которых присутствует β_{Zr} , следует ожидать, что при эксплуатации в них может появиться очень хрупкая метастабильная ω -фаза, как это наблюдалось на канальных трубах реакторов CANDU, изготовленных по стандартной технологии: горячая экструзия, холодное волочение и отпуск при 400 °С в течение 24 ч [16]. После горячей экструзии трубы имели двухфазное строение: зерна α_{Zr} , разделенные прослойками β_{Zr} -фазы. При отпуске β_{Zr} -фаза частично распадалась с образованием ω -фазы. В канальных трубах из сплава Zr-2,5% Nb исследуемой партии обнаружена β_{Zr} -фаза, рассредоточенная в виде отдельных зерен в α_{Zr} . Размер частиц β_{Zr} от 0,5 до 3 мкм, их концентрация составляет $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$.

По данным электронографического и рентгеноспектрального (см. рис.7,а,б) исследований выделения β_{Zr} имеют ОЦК-решетку с параметром $a = 0,35 \text{ нм}$; содержание ниобия в частицах $\beta_{Zr} \sim 20\%$.

Фрагмент дислокационной структуры в исходном сплаве Zr-2,5% приведен на рис.8,б. Распределение дислокаций однородное, их плотность не превышает $5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$. Двойники отсутствуют.

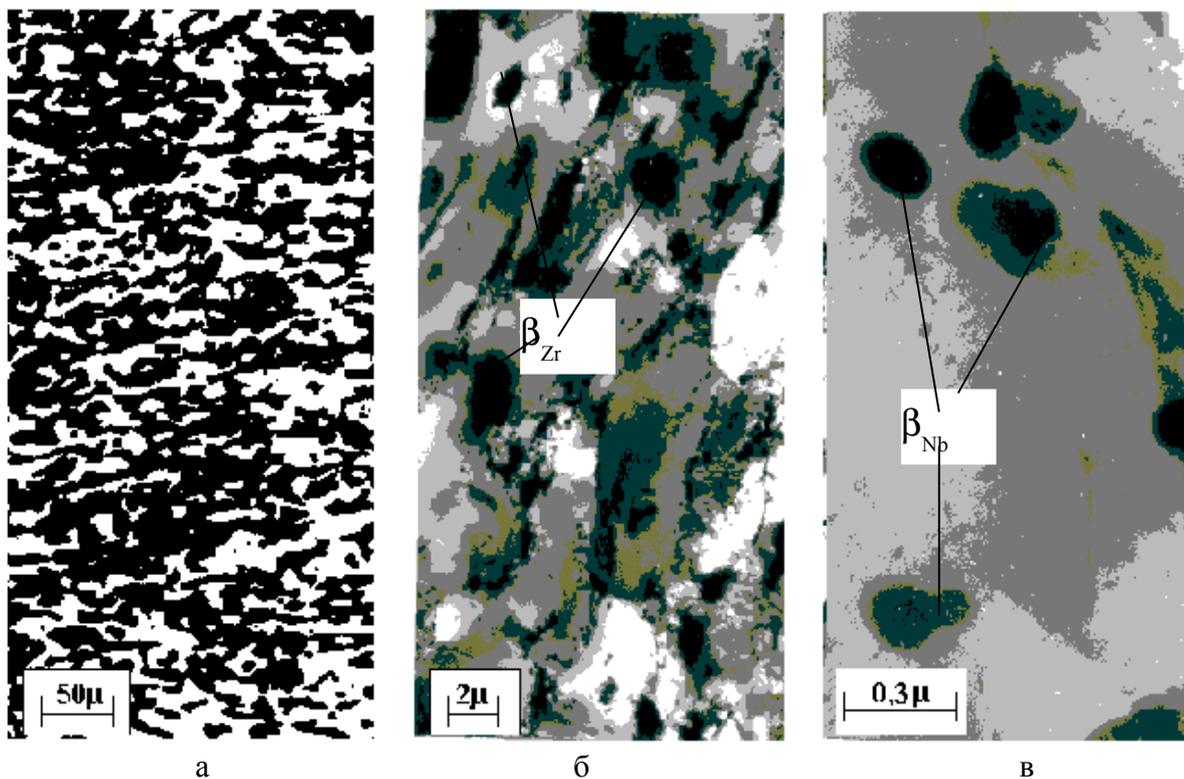
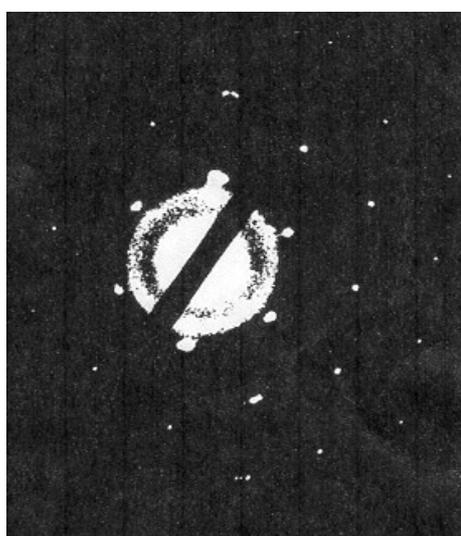
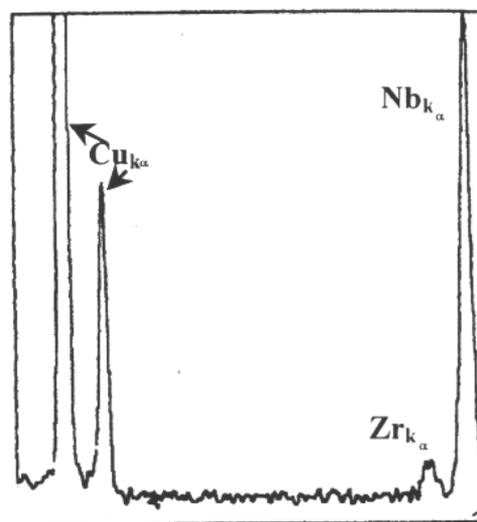


Рис.5. Микроструктура (а) и выделения β_{Zr} (б) и β_{Nb} (в) в материале канальных труб из сплава $Zr-2,5\%Nb$ в исходном состоянии



а



б

Рис. 6. Электронограмма (а) и рентгеновский спектр (б) от выделения β_{Nb} в сплаве $Zr-2,5\%Nb$

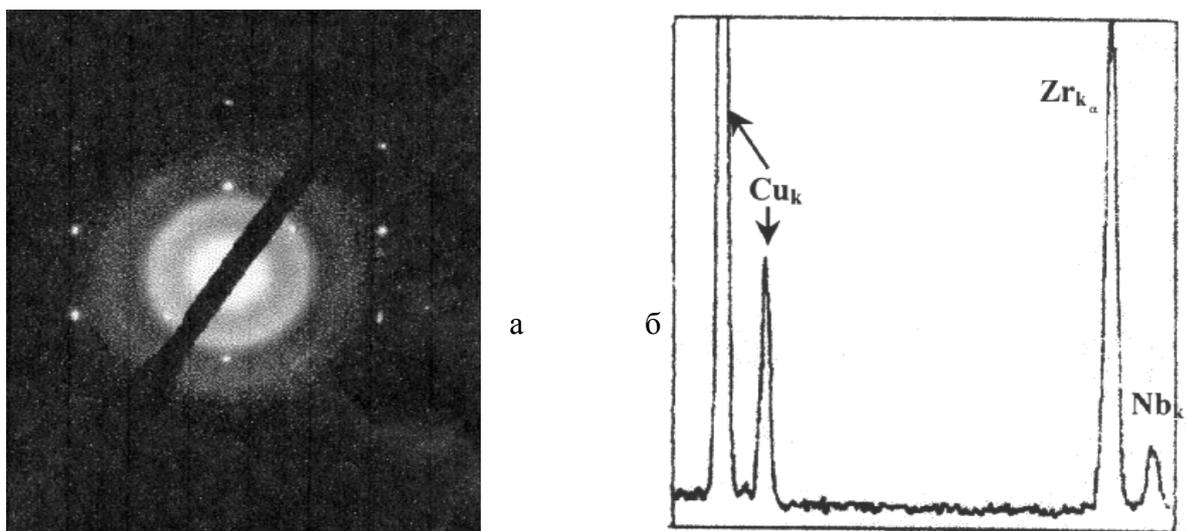


Рис. 7. Электронограмма (а) и рентгеновский спектр (б) от выделения β_{Zr} в сплаве Zr-2,5%Nb

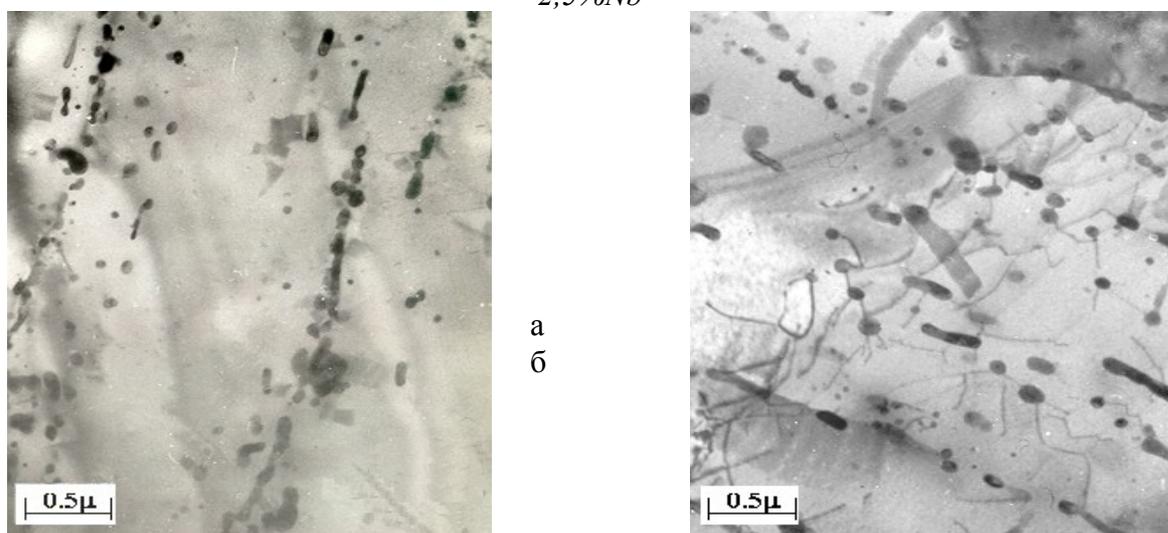


Рис.8. Микроструктура канальных труб из сплава Zr-2,5%Nb в исходном состоянии.
а - строчки выделений, б - дислокации

2.2. СВЧ закаленное состояние

Канальные трубы, подвергнутые СВЧ-закалке путем индукционного нагрева до 950°C с последующим охлаждением водяным душем, имеют однофазное α' -состояние. На оптическом снимке структуры СВЧ закаленного сплава Zr-2,5%Nb видны очень тонкие и короткие кристаллики α' -фазы длиной до 2 мкм (рис.9,а); матричное зерно β -фазы при металлографическом исследовании не разрешается. Границы области матричного β -зерна разрешаются только на уровне электронно-микроскопических исследований, согласно которым матричное зерно β -фазы имеет размер от 0,5 до 2 мкм (рис.9,б).

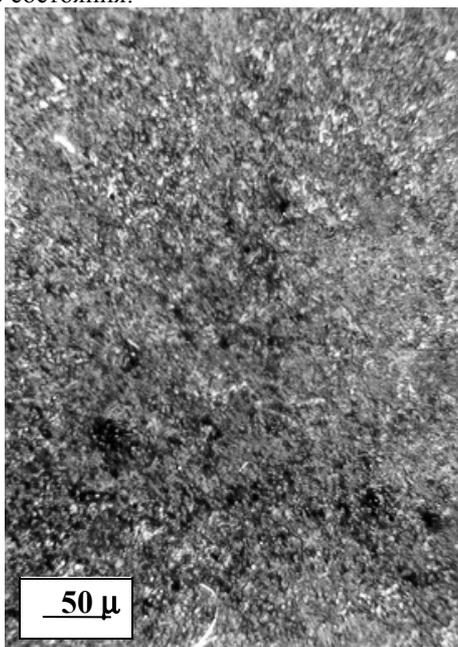
Основная структурная составляющая СВЧ закаленного сплава Zr-2,5%Nb пластины α' -фазы. Ширина пластин от 0,1 до 0,3 мкм (в основном около 0,2 мкм); их длина 0,5...2 мкм.

Плотность дислокаций в СВЧ закаленном сплаве Zr-2,5% Nb составляет $(3...4)\cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$; распределение дислокаций однородное (см. рис.9,г).

Характерная особенность структуры α' -пластин СВЧ закаленного сплава Zr-2,5%Nb - многочисленные двойники (см. рис.9,в). Ширина двойниковых прослоек в $\{10\bar{1}1\}$ пластинах α' -фазы составляет 30...40 нм, их плотность 11 ± 4 на длине 1 мкм, плоскость двойникования $\{10\bar{1}1\}$, обычно в каждой из пластин действует только одна система двойникования и параллельные двойники пересекают все тело зерен от границы до границы (см. рис.9,в). Значительно реже встречаются зерна, в которых действует две системы двойникования; в этом случае двойники одной из систем начинают свое развитие на границе зерна, а завершают часто при встрече с двойником второй системы (при встрече один из двойников обычно прекращает свое развитие) (см. рис.9,в).

Результаты микроструктурных исследований исходных и СВЧ закаленных канальных труб из сплава Zr-2,5%Nb свидетельствуют, что СВЧ-закалка путем индукционного нагрева до 950°C с

последующим охлаждением водяным душем приводит к следующим изменениям их структурно-фазового состояния:



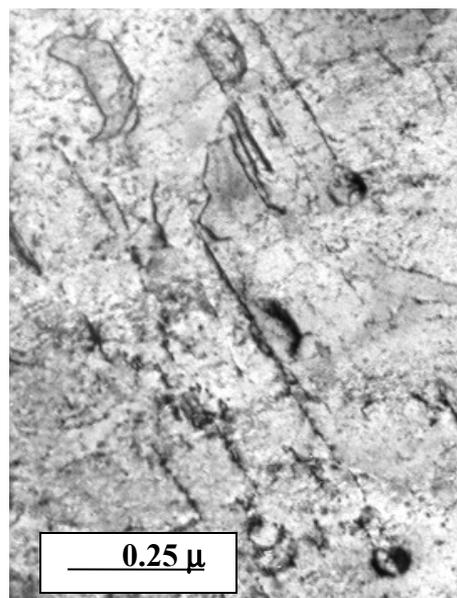
а



б



в



г

Рис. 9. Структура СВЧ закаленного сплава Zr-2,5%; а - металлографический снимок;

б - электронно-микроскопическое изображение; в - двойники; г - дислокации

- фазовое состояние изменяется от трехфазного ($\alpha_{Zr} + \beta_{Zr} + \beta_{Nb}$) в исходном материале до однофазного (α') в закаленном;
- форма зерен изменяется от цилиндрической (α_{Zr}) в исходном материале до пластинчатой (α') в закаленном;
- происходит интенсивное диспергирование структуры (размер α_{Zr} в исходном материале $(3...7) \times (10...15)$ мкм, в СВЧ закаленном - длина пластин α' -фазы не превышает 1...2 мкм);
- плотность дислокаций увеличивается от $5 \cdot 10^8$ см⁻² в исходном материале до $(3...4) \cdot 10^9$ см⁻² в закаленном;
- появляется новый элемент дефектной структуры - многочисленные двойники превращения.

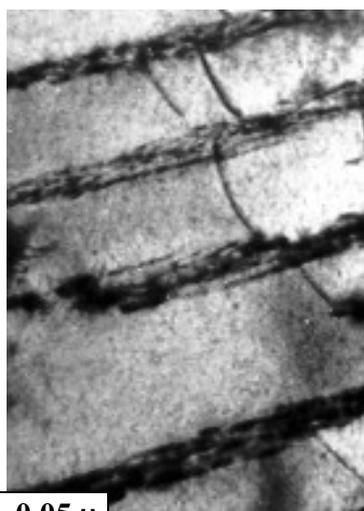
СВЧ закаленный сплав Zr-2,5%Nb находится в метастабильном состоянии. В этом состоянии материал не пригоден для использования в реакторостроении. Достаточно сказать, что скорость коррозии СВЧ закаленных сплавов Zr-Nb на три порядка превосходит скорость их коррозии в равновесном состоянии [18]. В то же время однофазное α' -состояние может быть использовано как исходное при создании оптимального структурно-фазового состояния сплава Zr-2,5%Nb посредством проведения последующей термической обработки. Поэтому большой интерес представляют результаты исследований эволюции α' -состояния СВЧ закаленного сплава Zr-2,5%Nb при отжиге. Для определения зависимости структурно-фазового состояния СВЧ закаленного сплава Zr-2,5%Nb от температуры последующего отжига проведено исследование микроструктуры СВЧ закаленных образцов, и затем отожженных в течение 24 ч при разных температурах: 400; 450; 500; 540°C (рис.10,а-г).

В результате проведенных исследований (см. рис.10,а,б) установлено, что отжиг при температурах 400 и 450°C в течение 24 ч не

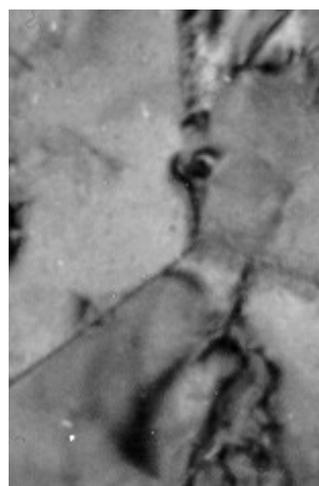
приводит к каким-либо заметным изменениям структуры сплава Zr-2,5%Nb - плотность дислокаций не меняется, двойники не исчезают, выделения второй фазы не образуются (сохраняется однофазное интенсивно сдвойникованное α' -состояние).

Микроструктура сплава Zr-2,5%Nb, подвергнутого СВЧ-закалке, а затем отожженного при 500°C в течение 24 ч характеризуется очень высокой концентрацией (до 10^{17} см^{-3}), очень мелких выделений, проявляемых на изображении микроструктуры (см. рис.10,в) как многочисленные "черные" точки или иглы. Распределение выделений имеет ряд особенностей:

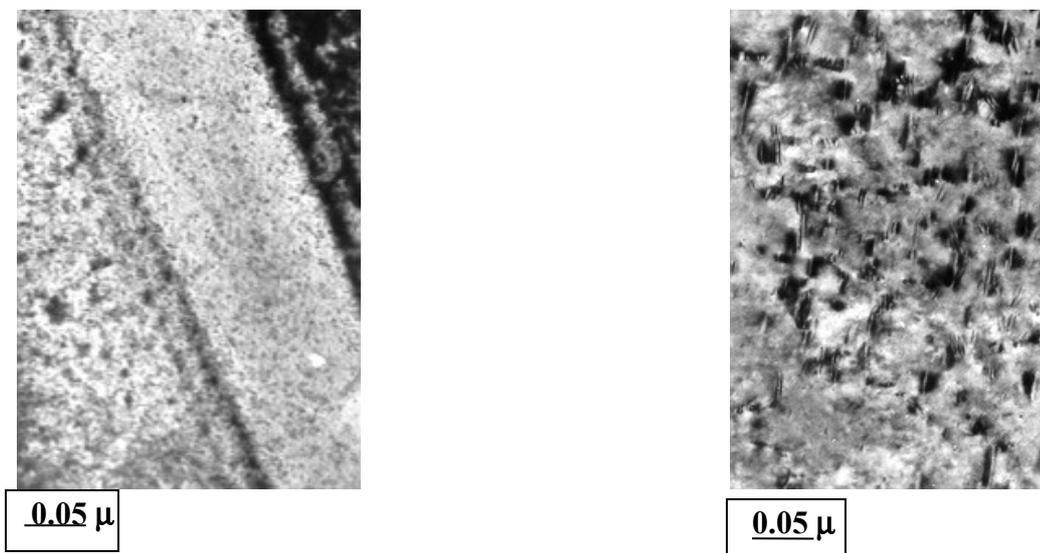
- высокая плотность выделений на границах пластин α' -фазы и двойников, а также в центре тела зерен (в пространстве между двойниками);
- области, обедненные выделениями, вблизи границ двойников (рис.11);
- на границах пластин α' -фазы выделения значительно крупнее, чем в зернах и имеют глобулярную форму.



а



б



В

Г

Рис.10. Микроструктура сплава Zr -2,5%Nb, СВЧ закаленного и затем отожженного в течение 24 ч при разных температурах: а - 400 °С; б - 450 °С; в - 500 °С; г - 540 °С



Рис.11. Пространственное распределение выделений в сплаве Zr -2,5%Nb, СВЧ закаленного и затем отожженного при 500 °С в течение 24 ч; обедненные выделениями зоны вдоль границ двойников и тонкие двойники, в которых нет выделений

При этом чем шире полоса между двойниковыми прослойками, тем больше область с высокой концентрацией выделений; в теле узких двойниковых прослоек концентрация выделений либо значительно ниже, либо выделения вообще отсутствуют (см. рис.11). Налицо все признаки сегрегационного расслоения.

С повышением температуры отжига до 520...540 °С степень сегрегационного расслоения возрастает, размер выделений увеличивается; не только на границах α' -пластин, но и на границах двойников; морфология выделений приобретает характерные черты: β_{Nb} -выделения на границах зерен и двойников обычно имеют глобулярную форму, в то

время как в теле зерен выделения имеют форму дисков или игл.

По данным микрорентгеноспектрального анализа выделения в СВЧ закаленном, а затем отожженном сплаве Zr-2,5%Nb представляют собой β_{Nb} -фазу.

На рис.12,а-е представлена эволюция выделений при температуре 530 °С со временем. На ранних стадиях (5...10 ч) происходит предпочтительное зарождение выделений на границах зерен и двойников, а также на дислокациях. С увеличением времени до 20 ч формируется две отличающиеся по морфологии (зависящей от расположения) системы выделений:

- глобулярные на границах зерен и двойников;

- дискообразные и иглообразные с полугогерентной межфазной границей в теле зерен.

С увеличением времени отжига от 20 до 100 ч сохраняется достигнутое за 20 ч отжига различие зернограницных и внутризеренных выделений по морфологии; при этом концентрация выделений практически не изменяется, наблюдается их рост. При 530°C с отжигом вплоть до 100 ч выделения β_{Nb} сохраняют полугогерентное сопряжение с матрицей (см. рис.12,е).

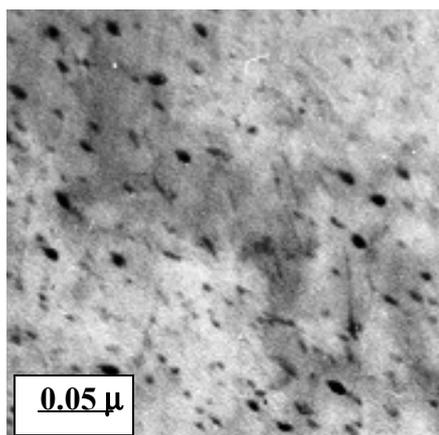
Для уточнения формы выделений и определения их химического состава с образца сплава Zr-2,5%Nb, подвергнутого СВЧ-закалке, а затем отожженного при 530°C в течение 100 ч, были приготовлены угольные реплики с экстрагированными частицами второй фазы (рис.13,а,б). Как видно на рис.13,б внутризеренные выделения имеют форму дисков, многие из которых эллиптические. По данным микрорентгеноспектрального анализа как глобулярные выделения на границах зерен и двойников, так и дискообразные выделения в теле зерен имеют одинаковый химический состав: 3...8%Zr остальное Nb.

В присутствии двойников в СВЧ термообработанном сплаве процесс пластической деформации приводит вначале к изгибу двойников, как это видно на снимке микроструктуры СВЧ термообработанного сплава Zr-2,5%Nb, деформированного путем прокатки при комнатной температуре на 10%, а с увеличением степени деформации до 50% и к частичному разрушению двойников (рис.14,а,б).

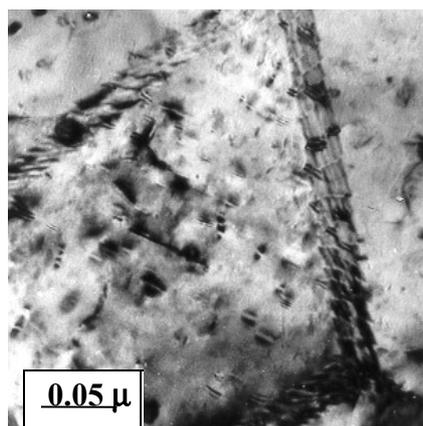
Повышение температуры отжига вплоть до 580°C и (или) увеличение длительности отжига при фиксированной температуре приводит к увеличению размера частиц β_{Nb} -фазы и изменению их концентрации (рис.15).

Отжиг СВЧ закаленного сплава Zr-2,5%Nb при температурах вплоть до 540°C в течение 100 ч не приводит к заметному уменьшению плотности дислокаций и исчезновению двойников.

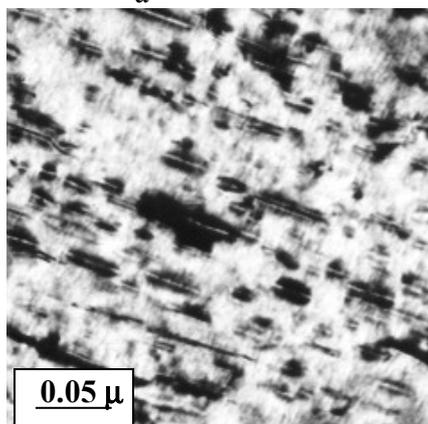
К интенсивному отжигу двойников превращения в СВЧ закаленном сплаве Zr-2,5%Nb приводит отжиг при температуре 570...580°C. Выдержка при этих температурах в течение 5 ч приводит к уменьшению плотности двойников; за время 10 ч процесс отжига двойников полностью завершается (рис.16,а,б).



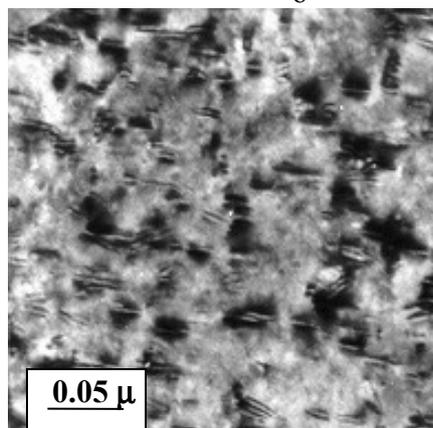
а



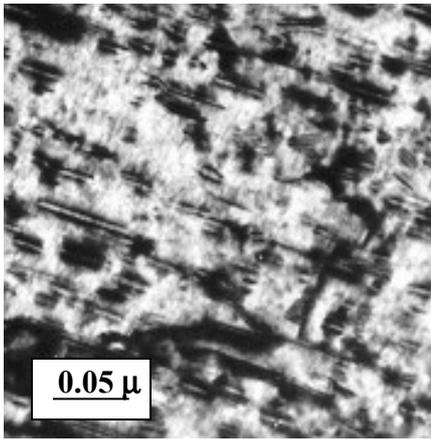
б



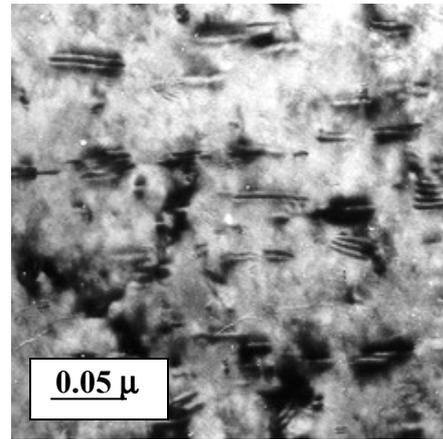
в



г



д



е

Рис.12. Эволюция выделений β_{Nb} в сплаве $Zr-2,5\%Nb$ в процессе отжига при температуре $530^\circ C$: а - 5 ч, б - 10 ч, в - 20 ч, г - 30 ч, д - 50 ч, е - 100 ч

2.3. Текстура

На рис.17,а,б представлены обратные полюсные фигуры для канальных труб (КТ) из сплава $Zr-2,5\%Nb$ в исходном состоянии и СВЧ термообработанном в трех ортогональных направлениях: L - продольном, T - тангенциальном и R - радиальном. В исходном состоянии канальные трубы характеризуются высокой степенью кристаллографической анизотропии; в осевом направлении труб формируется сильно выраженная текстура с направлением полюсов $[10\bar{1}1]$; в

терминах индекса роста G_x степень выраженности осевой текстуры канальных труб равна 0,887. В тангенциальном и радиальном направлениях формируется текстура типа $[0002]$, при этом концентрация полюсов $[0002]$ вдоль тангенциального направления канальных труб несколько выше, чем вдоль радиального. СВЧ-термообработка разрушает исходную текстуру и приводит к формированию квазиизотропного состояния.



а



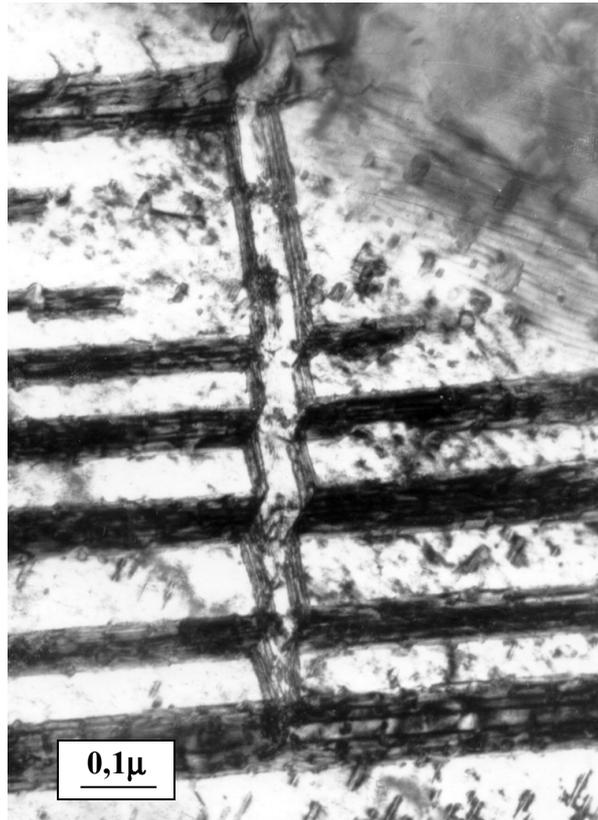
б

Рис.13. Выделения в β -закаленном и отожженном в течение 100 ч при $530^\circ C$ в сплаве $Zr-2,5\%Nb$:

а - глобулярные выделения на границах α -фазы и игольчатые выделения в теле зерен, б - дискообразные выделения в объеме зерен



а



б

Рис.14. Микроструктура СВЧ термообработанного сплава Zr-2,5%Nb, деформированного на 10% (а) и 50% (б) путем прокатки. Изгиб и разрушение двойников при деформации

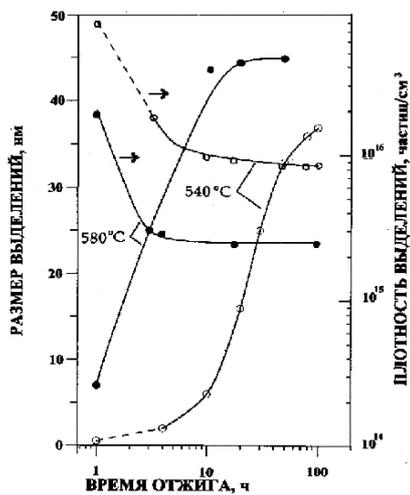


Рис.15. Изменение размера и плотности выделений в процессе отжига СВЧ закаленного сплава Zr-2,5%Nb при температурах 540 и 580°C [17]



а



б

Рис. 16. Микроструктура сплава Zr-2,5%Nb, СВЧ закаленного и отожженного при $T=570^{\circ}\text{C}$ в течение 5 ч (а) (при этих условиях двойники начинают отжигаться) и 10 ч (б) (отжиг привел к исчезновению двойников)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенной работы определена критическая скорость нагрева, превышающая $100^{\circ}\text{C}/\text{с}$, которая обеспечивает возникновение в закаленном сплаве Zr-2,5%Nb квазиизотропного состояния и мелкозернистой структуры с величиной зерна ~ 1 мкм. Меньшие скорости нагрева приводят к возникновению крупнозернистой структуры с величиной зерна ~ 100 мкм и текстуры термообработки, определяемой соотношениями Бюргера. Определен также интервал температур β -фазы, от которого производится закалка - $940\dots 960^{\circ}\text{C}$ с учетом перегрева сплава при данной скорости нагрева и фактического содержания кислорода в

сплаве. Оптимизированы параметры старения сплава после β -закалки, обеспечивающие высокую плотность выделений равновесной β -ниобиевой фазы $\sim 10^{16}$ см $^{-3}$ в матрице металла ($T = 540\dots 560^{\circ}\text{C}$, $t = 50\dots 100$ ч). При соблюдении указанных параметров отжига в сплаве не наблюдается изменения конфигурации и размера зерен, исчезновения двойников и заметного уменьшения плотности дислокаций, созданных СВЧ-обработкой.

Следует заметить, что подобной структуры не наблюдается ни в одном из известных и используемых сплавов циркония - Zr-1%Nb, циркалой-2 и 4, Zirloy, сплав 635 и др.

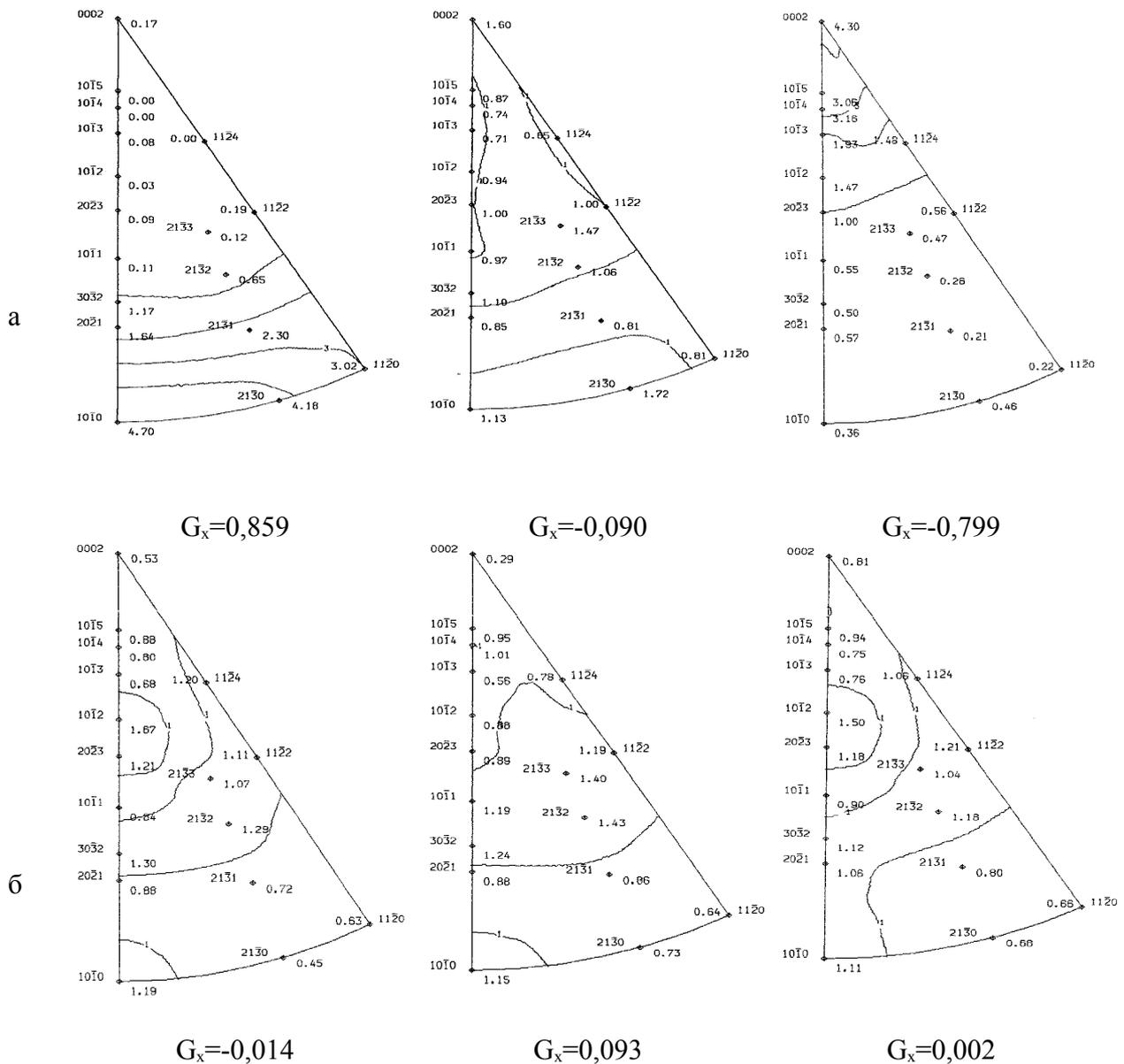


Рис. 17. Обратные полюсные фигуры и индексы роста G_x в трех ортогональных направлениях: L - осевом, T - тангенциальном, R - радиальном канальных труб из:
 а - серийного сплава $Zr-2,5\%Nb$;
 б - после его СВЧ-термообработки и отжига при $T=550^\circ C$, $t=100$ ч

ЛИТЕРАТУРА

1. А.И. Стукалов Создание радиационно-стойких структур в циркониевых сплавах // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1998, вып. 3(69),4(70), с.64-65.
2. А.И. Стукалов. Коррозионная стойкость СВЧ термообработанных канальных труб из сплава $Zr-2,5\%Nb$ // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1998, вып.6(72), с.68-72.
3. В.Ф. Зеленский, А.И. Стукалов, И.М. Неклюдов и др. Скоростная высокочастотная термообработка и радиационный рост циркониевых сплавов // *Труды Международной конференции по радиационному материаловедению. Алушта, 22 - 25 мая 1990 г.* Харьков: ХФТИ, 1990, т.4, с.55-64.
4. В.Ф. Зеленский, А.И. Стукалов, И.М. Неклюдов и др. Воздействие облучения на деформацию и механические свойства СВЧ обработанных циркониевых сплавов // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1996, вып.1(64), с.39-50.
5. V. Fidleris. The creep strength of quenched and aged $Zr-2.5wt.Nb$ alloys // *J. Nucl. Mater.* 1974, v.54, №2, p.199-211.

6. I.T. Bethune Mrs., C.D. Williams. The $\alpha/\alpha+\beta$ boundary in Zr-Nb system. // *J. Nucl. Mater.* 1969, v.29, №1, p.129-132.
7. C.E.L. Hunt, P. Niessen. The effect of oxygen on the equilibrium $\beta/\alpha+\beta$ transformation temperature of zirconium-niobium alloys // *J. Nucl. Mater.* 1970, v.35, №1, p.134-136.
8. А.С. Займовский, А.В. Никулина, Р.Г. Решетников. Циркониевые сплавы в ядерной энергетике. М.: «Энергоатомиздат», 1994, с.1-256.
9. *Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants*. Eds. B. Cox, V.G. Kritsky, C. Lemaignan et.al. Vienna: IAEA (IAEA – TECDOC – 996), 1998, p.1-313.
10. Д. Дуглас. *Металловедение циркония*. М.: «Атомиздат», 1975, с.1-360.
11. А.С. Займовский. Циркониевые сплавы в атомной энергетике // *Атомная энергия*. 1978, т.45, №6, с.430-432.
12. К.-N. Choo, S.-I. Pyun, Y.-S. Kim. Oxidation and hydrogen uptake of Zr based Nb alloys at 400°C under 10MPa H₂O steam atmosphere // *J. Nucl. Mater.* 1995, v.226, №1-2, p.9-14.
13. K. Dey, R.N. Singh, R. Tewari, D. Srivastava, S. Banerjee. Metastability of the β -phase in Zr-rich Zr-Nb phase // *J. Nucl. Mater.* 1995, v.224, №2, p.146-157.
14. R. Piotrkowski, G. Vigna, S.E. Bermudez, E.A. Garcia. Carbides precipitated from the melt in a Zr-2.5Nb alloy // *J. Nucl. Mater.* 1992, v.195, №3, p.265-276.
15. R. Kishore, R.N. Singh, G.K. Dey, T.K. Sinha. Age hardening of cold-worked Zr-2.5wt.% Nb pressure tube alloy // *J. Nucl. Mater.* 1992, v.187, №1, p.70-73.
16. R.G. Fleck, R.A. Holt, V. Perovic, J. Tadros. Effects of temperature and neutron fluency on Irradiation growth of Zr- 2,5 %Nb // *J. Nucl. Mater.* 1988, v.159, compl, p.75-85.
17. А.И. Стукалов, В.М. Грицина, Т.П. Черняева, В.Н. Воеводин, Л.С. Ожигов, Н.И. Рагулина, В.И. Савченко, Д.Г. Малыгин. *Воздействие СВЧ-термообработки на структурно-фазовое состояние и механические свойства сплава Zr-2,5 % Nb*. Препринт. ХФТИ 99 -1. Харьков: ННЦ ХФТИ, 1999, с.1-56.
18. К. Тизак, П. Херст, Г. Слеттери, Ф. Траузе, А. Горлик, Р. Сумерлинг, А. Штутгард, К. Видем, Л. Лунде, М. Уоррен, Е. Тольксдорф, П. Таркпе, Дж. Фостен. Объединенная программа разработки циркониевых сплавов для оболочек твэлов // *Атомная техника за рубежом*. 1978, №1, с.22-35.

