

PACS: 61.80.Ba

THE FEATURES OF THE PHASE TRANSFORMATIONS IN INTERMETALLIC PHASES IN ZIRCONIUM ALLOYS

V.G. Kirichenko, R.S. Nestarenko, T.A. Kovalenko

*Kharkiv National Karazin University,
4 Svobody Sq., Kharkiv, 61022, Ukraine*

E-mail: val_kir48@mail.ru

Received December 25, 2015

On the basis of experimental data the analysis of phase changes in intermetallic phases in alloys on the basis of zirconium (Zr – 1,03 at.% Fe; Zr – 0,51 at.% Fe; Zr – 0,51 at.% Fe – M (M = Nb, Sn, Ta) is carried out. We used experimental techniques: Mössbauer spectroscopy on ^{57}Fe nuclei in backscattering geometry with the registration of the internal conversion electrons, X-ray analysis, X-ray diffraction and electron microscopy. As a result is found the interrelation between process of growth of inclusions of intermetallic phases and segregation of these phases. The growth of particles derived by phase transformation, recrystallization and interrelated. In our case the detected phase separation of two types, so iron is transferred from one phase to another at short diffusion paths. The kinetics growth of inclusions is not controlled by bulk diffusion, and a lower value of the activation energy of migration of iron atoms can be bound with existence of enhanced diffusion paths and interphase borders.

KEY WORDS: zirconium, alloys, phases, growth, segregation

ОСОБЛИВОСТІ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ В ІНТЕРМЕТАЛІЧНИХ ФАЗАХ В ЦИРКОНІЄВИХ СПЛАВАХ

В.Г. Кіріченко, Р.С. Нестаренко, Т.О. Коваленко

*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
61022, Харків, м. Свободи, 4*

На основі експериментальних даних проведено аналіз фазових перетворень в інтерметалічних фазах у сплавах на основі цирконію. Zr – 1,03 ат.% Fe; Zr – 0,51 ат.% Fe; Zr – 0,51 ат.% Fe – M (M = Nb, Sn, Ta). Використовували експериментальні методи: месбауерівська спектроскопія на ядрах ^{57}Fe в геометрії зворотного розсіювання з реєстрацією електронів внутрішньої конверсії, рентгеноспектральний аналіз, рентгеноструктурний аналіз і електронну мікроскопію. В результаті виявлено взаємозв'язок між процесами росту включень інтерметалічних фаз та сегрегацією цих фаз. Зростання частинок, що відбувається через фазовий перетворення, і рекристалізація взаємопов'язані. У нашому випадку виявлені виділення фаз двох типів, тому залізо переходить з однієї фази в іншу по коротким шляхах дифузії. Кінетика росту включень не контролюється об'ємною дифузією, та менші значення енергії активації міграції атомів заліза може бути пов'язане з наявністю шляхів прискореної дифузії та між фазними кордонами.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: цирконій, сплави, фази, зріст, сегрегація

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗАХ В ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВАХ

В.Г. Кириченко, Р.С. Нестаренко, Т.А. Коваленко

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
61022, Харьков, пл. Свободы, 4*

На основе экспериментальных данных проведен анализ фазовых превращений в интерметаллических фазах в сплавах на основе циркония: Zr – 1,03 ат.% Fe; Zr – 0,51 ат.% Fe; Zr – 0,51 ат.% Fe – M (M = Nb, Sn, Ta). Использовали экспериментальные методы: месбауэровскую спектроскопию на ядрах ^{57}Fe в геометрии обратного рассеяния с регистрацией электронов внутренней конверсии, рентгеноспектральный анализ, рентгеноструктурный анализ и электронную микроскопию. В результате обнаружена взаимосвязь между процессами роста включений интерметаллических фаз и сегрегацией этих фаз. Рост частиц, происходящий через фазовое превращение, и рекристаллизация взаимосвязаны. В нашем случае обнаружены выделения фаз двух типов, поэтому железо переходит из одной фазы в другую по коротким путям диффузии. Кинетика роста включений не контролируется объемной диффузией, и меньшее значение энергии активации миграции атомов железа на стоящем может быть связано с наличием путей ускоренной диффузии и межфазными границами.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: цирконий, сплавы, фазы, рост, сегрегация

При решении проблем использования ядерных материалов, ядерных и радиационных технологий в энергетике важное значение имеет исследование и разработка конструкционных материалов для активной зоны и корпусов ядерных реакторов. К ним относятся сплавы циркония, аустенитные хромоникелевые стали, ферритные стали, сплавы других металлов.

Значительное влияние на эксплуатационные свойства и характеристики сплавов на основе циркония и изделий из них оказывают фазовые превращения и сегрегационные процессы (увеличение концентрации одного из компонент сплава по сравнению с равновесной) на поверхности, в областях концентрации напряжений. Важными задачами являются изучение механизмов эволюции микроструктуры и структурно-фазового состояния сплавов, исследование термически активированных и радиационно-стимулированных структурно-фазовых

превращений в сплавах, изучение структуры фаз и перераспределения легирующих элементов. Интерметаллиды и границы зерен являются местами локализованной коррозии. Поэтому коррозионная стойкость сплавов в целом определяется не только фазовым составом, дисперсностью и равномерностью распределения по поверхности частиц интерметаллидов, но и микроструктурой металлической матрицы. Процессы возврата и рекристаллизации сложнелегированных сплавов на основе циркония изучены недостаточно. Поэтому важным является определение температурных интервалов как относительной стабильности структурно-фазового состояния деформированных железосодержащих сплавов на основе α -Zr, так и температур начала рекристаллизации.

Целью работы является исследование и анализ влияния последствий фазовых превращений в интерметаллических фазах, образующихся в сплавах на основе циркония, на создание оптимальной микроструктуры сплавов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для проведения исследования были изготовлены сплавы: Zr – 1,03 ат.% Fe; Zr – 0,51 ат.% Fe ; Zr – 0,51 ат.% Fe – M (M = Nb, Sn, Ta). Методика их приготовления описана в [8-9]. Использовалась мессбауэровская спектроскопия на ядрах ^{57}Fe в геометрии обратного рассеяния с регистрацией электронов внутренней конверсии (МСКЭ). Рентгеноспектральный анализ поверхности отожженных образцов сплавов циркония производили на спектрометре «Самбах MBX 268». Рентгенографическое исследование сплавов проводили на установке ДРОН-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. 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 и «Quanta 3D».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим последовательно результаты исследования процессов фазовых превращений, сегрегации включений интерметаллических фаз и роста включений.

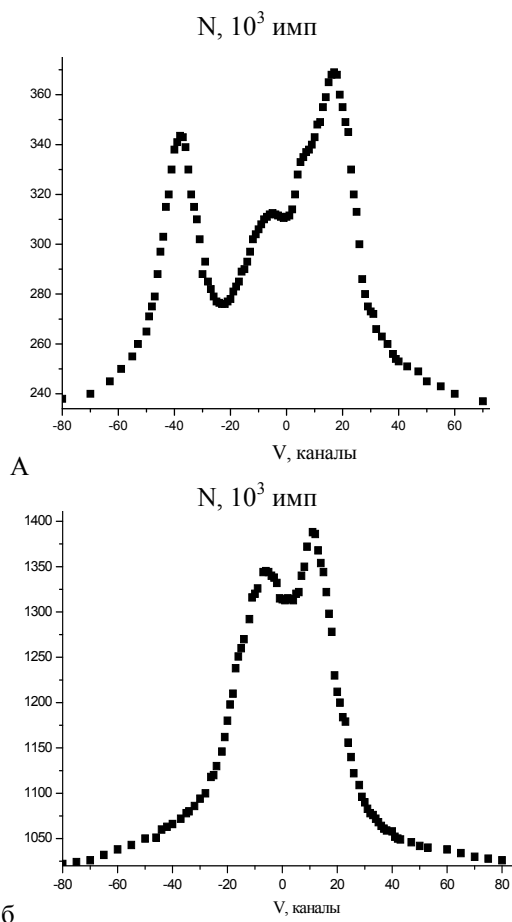


Рис. 1. МСКЭ спектры рассеяния сплава Zr-0,51 ат. %Fe-0,5 ат. %Nb после отжига при 770 К (а) и при 970 К (б)

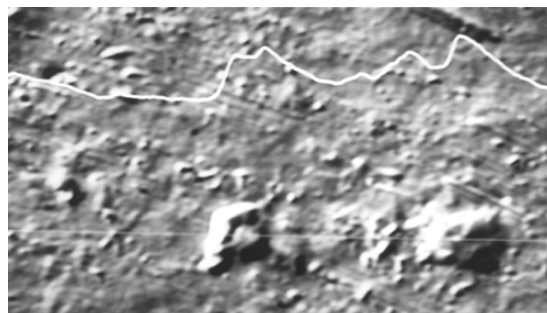


Рис. 2. Микрофотография по рентгеноспектральным данным поверхности образца сплава цирконий - железо после отжига в вакууме при 870 К в течение 5 часов. Распределение железа по линии сканирования 800^x

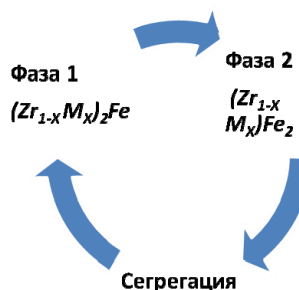


Рис. 3. Схема фазовых превращений

Обработка спектров заключалась в разложении их на два дублета (рис. 1). По рентгеноспектральным данным наблюдается возрастание количества железа в приповерхностном слое (рис. 2).

Влияние третьего элемента на локальное окружение атомов железа в цирконии по месбауэровским данным связывается с особенностями процесса кристаллизации двойных и тройных сплавов на основе циркония (таблица). Приведенные результаты позволили предложить схему фазовых превращений в сплавах (рис. 3).

В тройных сплавах с $M=Nb, Ta, Mo, Cu$ и четверном сплаве с добавками Nb, Sn, Fe дублеты с большей величиной квадрупольного расщепления были отнесены к фазам $(Zr_{1-x}M_x)_2Fe$ (фаза 1), дублеты с меньшими значениями расщепления – к фазам типа $(Zr_xM_{1-x})Fe_2$ (фаза 2). При отжиге (изохронном и изотермическом в диапазоне температур $T = 573-1073$ К и диапазоне времен 0,4–30 ч), протекает фазовое превращение фаза 1 → фаза 2, о чем свидетельствует падение интенсивности линий дублета фазы 1с ростом температуры и рост интенсивности линий другого дублета с меньшим значением квадрупольного расщепления (рис. 1).

Фазовые превращения 1→2 в железосодержащих интерметаллических включениях в исследованных сплавах (с добавками Nb, Ta, Mo, Cu, Cr) начинают интенсивно развиваться при температурах $T > 670$ К.

Таблица

Месбауэровские параметры основных фаз в системах $Zr-Fe_x$				
Группа сплавов	Сплав	Расшифрованные фазы Фаза	Изомерный сдвиг, мм/с	Квадрупольное расщепление, мм/с
Группа 1				
Бинарный сплав цирконий - железо	Zr-0,51 ат.% Fe Zr-1,03 ат.% Fe	Zr_3Fe	-0,33(1)	0,97(1)
		Zr_2Fe (типа $CuAl_2$)	-0,31(1)	0,56(1)
Тройной сплав	Zr-Fe-Sn	Zr_3Fe Zr_2Fe (типа $CuAl_2$)	-0,35 -0,15	0,85 0,56
Группа 2				
Тройной сплав Zr-Fe-3d M	Zr-0,51 ат.% Fe 0,5 ат.% Cr	$Zr(V_{1-x}Fe_x)_2$	-0,18	0,24
		$Zr(Cr_{1-x}Fe_x)_2$	-0,19	0,30(1)
		$(Zr_{1-x}Cu_x)_2Fe$ $(Zr_{1-x}Cu_x)Fe_2$ $Zr(V_{1-x}Fe_x)_2$	-0,26 -0,11 -0,17	0,7 0,25 0,2
Четверной сплав	Zr-Fe-V-Cu			
Группа 3				
Тройной сплав Zr-Fe-4d M	Zr-Fe-Mo	$(Zr_{1-x}Mo_x)_2Fe$	-0,28	0,68
		$(Zr_{1-x}Mo_x)Fe_2$	-0,19	0,24
Четверной сплав	Zr-0,51 ат.% Fe- Nb(0,5;1,0;2,5%) Zr-Fe-Sn-Nb	$(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$	-0,30	0,61
		$(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$	-0,19	0,27
		$(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$	-0,27	0,55
		$(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$	-0,16	0,28
Группа 4				
Тройной сплав Zr-Fe-5d M	Zr-0,51 ат.% Fe- 0,8 ат.% Ta	$(Zr_{1-x}Ta_x)_2Fe$	-0,32	0,75(1)
		$(Zr_{1-x}Ta_x)Fe_2$	-0,15	0,30

По данным [9] в сплавах $Zr-Fe-Mo$ в интервале температур 973-1273 К интерметаллиды представлены фазами $ZrMo_2$ и $ZrFe_2$. В нашем случае это фазы $(Zr_{1-x}Mo_x)_2Fe$ и $(Zr_{1-x}Mo_x)Fe_2$. В богатых цирконием сплавах $Zr-Fe-Nb$, содержащих до 15 вес.%(Nb+Fe), в интервале 873–1373 К образуется фаза Zr_2Fe [10]. В нашем случае в α -области сплавов присутствуют фазы $(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$ (фаза 1) и $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$ (фаза 2). На рис. 4 приведена зависимость c/a от температуры отжига сплава $Zr-Fe-Nb$. Рост c/a с увеличением температуры отжига и одно-временным переходом атомов железа из фазы $(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$ в растущую фазу $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$ возможно связан с преимущественной ориентацией растущей фазы по оси c .

В двухфазных интерметаллидах (таблица, группы 4-6) при протекании фазовых превращений 1 → 2 и процессов сегрегации по схеме (рис. 3) выделения не имеют пограничного слоя на границе выделения - матрица. В случае сплавов без протекания фазовых превращений и в условиях ограничения роста частиц интерметаллидов (таблица, группы 2, 3) можно, видимо, использовать модель Аубауэра [ссылки 37, 39 в 12], в рамках которой вводится пограничный слой толщиной D (рис. 5а). Степень упорядочения от центра выделения к периферии снижается медленно, а в слое приграничной сферы – быстро в слое толщиной T_r (рис. 5б).

В соответствии с этим по мере увеличения размеров частицы упругая энергия растет как $(\Delta V)^2$. Однако в процессе роста выделений площадь их поверхности и, следовательно, поверхностная энергия уменьшаются. Поэтому, следует учитывать следующие факторы: удельный объем играет активную роль; диффузия является контролирующим процессом; большинство межфазных границ подвижны. Кроме того, следует учитывать наличие субструктуры, ускоряющей процесс роста; условия стабильности дисперсной системы - 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.

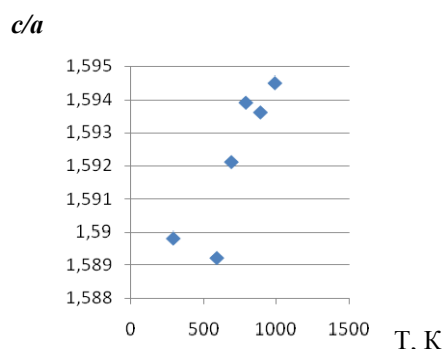


Рис. 4. Зависимость c/a от температуры отжига сплава Zr-Fe-Nb

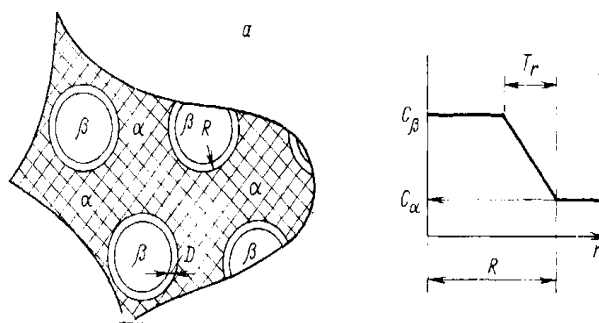


Рис. 5. Модель Аубаэра для объяснения сопротивления росту когерентных упорядоченных β -выделений в α -матрице (а) (вокруг каждого выделения есть слой толщиной D в котором порядок и состав изменяются до матричных значений); (б) изменение концентрации вокруг β -выделения в слое толщиной T_r [12]

Рост частиц, происходящий через фазовое превращение, и рекристаллизация взаимосвязаны. Железо не уходит в матрицу циркония, так как растворимость его при 600 °С не выше 0,02%. Поэтому трактовка перераспределения железа, предложенная в [11], вызывает вопросы, связанные с предположением об уходе железа из выделений вторых фаз. В нашем случае обнаружены выделения фаз двух типов, поэтому железо переходит из одной фазы в другую по коротким путям диффузии.

Это подтверждается оценкой эффективной энергии активации миграции атомов железа из фазы 1 в фазу 2. Экспериментальные данные обрабатывались с помощью уравнения Остина-Риккета $\xi / (1 - \xi) = (A t)^n$, где ξ – доля общего количества атомов железа, связанных в фазе 1; A – постоянная, зависящая от температуры T ; t – время отжига. Величина n оказалась равной 0,3 при 770 К и 0,44 при 970 К, что близко к теоретической величине 1/3, предсказываемой для диффузионного роста частиц.

Из теории Лифшица-Слезова-Вагнера [12] следует, что

$$A = R^2 / 9\gamma^2 V_m D (T/C_e)^2 (C_0 - C_e)^3 \quad (1)$$

Однако если удельный объем частиц f_v не является пренебрежимо малым, радиус выделения нельзя рассматривать как пренебрежимо малую часть расстояния между частицами. Арделл [12] ввел некоторые упрощения и получил уравнение, отличающееся от уравнения роста выделения среднего радиуса R только параметром k_m , который является функцией только удельного объема выделений:

$$\bar{r}_t^{-3} - \bar{r}_0^{-3} = k_m \frac{8}{9} \frac{D \sigma V_m C_\alpha (\infty) t}{RT} \quad (2)$$

Такая модификация весьма существенна: если k_m равно 1 в соотношении Лифшица-Слезова-Вагнера при нулевом удельном объеме выделений, то при удельном объеме в 1% k_m увеличивается до 2, при 7% – до 5 и составит 10 при 25%. При увеличении удельных объемов скорость роста выделений возрастает [12].

По рентгеноспектральным данным в том же температурном интервале, в котором происходит рекристаллизация циркониевой матрицы и фазовое превращение $1 \rightarrow 2$, идет и возрастание количества железа в приповерхностном слое (рис. 2). Кинетика роста контролируется объемной диффузией, а ход процесса не лимитирован подвижностью межфазовых границ. Если это верно, то начальный рост выделений из пересыщенного твердого раствора должен также проходить по диффузионному механизму и не зависеть от подвижности границ.

В нашем случае это не выполняется. При предположении простой экспоненциальной зависимости $A \sim \exp(-E/kT)$ из наклона графика Аррениуса для всех сплавов получается среднее значение энергии активации $E = (1,5 \pm 0,2)$ эВ. Оно меньше энергии активации диффузии примеси Fe в α -Zr (2,06 эВ), отнесенной к междоузельному механизму. Меньшее значение энергии активации E в настоящем случае может быть связано с наличием путей ускоренной диффузии, обусловленных межзеренными и межфазными границами.

ВЫВОДЫ

В результате анализа фазовых превращений в интерметаллидах, образующихся в сплавах на основе циркония, обнаружена связь между процессами роста включений интерметаллических фаз и поверхностной сегрегацией этих фаз.

Рост частиц, происходящий через фазовое превращение, и рекристаллизация взаимосвязаны. Железо не уходит в матрицу циркония, так как растворимость его при 600 °С не выше 0,02%. В нашем случае обнаружены

выделения фаз двух типов, поэтому железо переходит из одной фазы в другую по коротким путям диффузии. Кинетика роста включений не контролируется объемной диффузией, и меньшее значение энергии активации миграции атомов железа в настоящем может быть связано с наличием путей ускоренной диффузии, межзеренными и межфазными границами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clark R.J.H., Bradley D.C., Thornton P. The chemistry of titanium, zirconium and hafnium. – Oxford, 1975. – 434p.
2. Nekhamkin L.G. Metallurgiya tsirkoniya i gafniya. – M.: 1979. – 324 p.
3. Gupta K.P. The Nb-Ni-Zr System (Niobium-Nickel-Zirconium) // Journal of Phase Equilibria. – 2000. – Vol. 21. – No. 5. – P. 485–493.
4. Cox B., Kritsky V.G., Lemaignan C., Polley V., Ritchie I.G., Ruhmann H., Shishov V.N., Bibilashvili Yu.K., Nikulina A.V. IAEA-TECDOC-996, Waterside Corrosion of Zirconium Alloys in Nuclear Power Plants, Vienna: IAEA, 1998. – 313 p.
5. Shikov A.K., Nikulin A.D., Nikulina V.A. i dr. Sovremennoe sostoyanie i perspektivy razvitiya proizvodstva tsirkoniya i ego splavov i izdeliy iz nih // Fizika i khimiya obrabotki materialov. – 2001. – No. 6. – S.5–14.
6. Azhazha V.M., V'yugov P.N., Lavrinenko S.D., Lindt K.A., Mukhachev A.P., Pilipenko N.N. Tsirkoniy i ego splavy: tekhnologii proizvodstva, oblasti primeneniya: Obzor // Khar'kov: NNTs KhFTI. – 1998. – 89 s.
7. Solonin M.I., Reshetnikov F.G., Nikulina V.A. New Construction Materials for Active Zone in Nuclear Power Plants // Nucl. Mater. – 2004. – Vol.25. – P.12–14.
8. Kirichenko V.G., Kirdin A.I. Yaderno-fizicheskoe metallovedenie splavov tsirkoniya // The Journal of Kharkiv National University, physical series “Nuclei, Particles, Fields”. – 2008. – No.823. – Iss.3(39). – S.25-45.
9. Khan Ashraf Z., Shapiro E.S., Antoshin G.V., Erivanskaya L.A., Lunin V.V., Minachev Kh.M. Issledovanie sostava poverkhnosti i sostoyanie komponentov v intermetallidakh $ZrMo_2$, ZrW_2 i gidridah $ZrMo_2H_{0,8}$ $ZrMo_2H_{1,8}$ // Poverkhnost'. Fizika, khimiya, mekhanika. – 1985. – No.1. – S. 68–73.
10. Alekseeva Z.M., Korotkova N.V. Izotermicheskie secheniya diagrammy sostoyaniya Zr-Fe-Nb v intervale temperatur 1600-850°C // Metally. – 1989. – No.1. – S. 199–205.
11. Shishov V.N., Peregud M.M., Nikulina A.V., Pimenov Yu.V., Kobylansky G.P., Novoselov A.E., Ostrovsky Z.E., Obukhov A.V. Influence of Structure- phase State of Nb Containing Zr Alloys on Irradiation Induced Growth // 14 International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTMSTP 1467. – 2006. – P.666 – 685.
12. Martin Dzh., Doerti R. Stabil'nost' mikrostruktury metallicheskih system. – M.: – Atomizdat, 1978. – 280s.