

УДК 669.295: 539.143.6

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ

В.Г. Кириченко, А.И. Кирдин, А.В. Остапов

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
Институт высоких технологий,*

61108, г. Харьков, пр. Курчатова, 31, E-mail: kirichenko@pht.univer.kharkov.ua

Поступила в редакцию 2 января 2008 г.

Приведены результаты исследования структуры и фазового состава поверхности железосодержащих сплавов на основе циркония после термомеханической обработки и коррозионных испытаний в воде высоких параметров. Термомеханическая обработка с финишным изохронным отжигом в диапазоне температур 570-1070 К приводит к повышению концентрации интерметаллических фаз в поверхностном слое сплавов толщиной до 0,3 мкм. Повышение концентрации фаз зависит от состава сплавов. Увеличение содержания ниобия от 0,5% до 2,5% в тройном сплаве $Zr+0,31\%Fe+0,5\%Nb$ приводит к двукратному снижению концентрации интерметаллических фаз в поверхностном слое. Коррозия циркониевых сплавов в воде высоких параметров приводит к формированию гетерофазной оксидной пленки, содержащей железо в составе, как оксидных аморфных фаз, так и в составе интерметаллидов. Влияние электронной структуры примесей в цирконии проявляется в корреляции зависимостей коррозионной стойкости, атомного размера примесей, плотности состояний на уровне Ферми, энергии внедрения примесей и s-электронной плотности на ядрах ^{57}Fe от электроотрицательности примесей по Мидеме.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: цирконий, легирование, поверхность, электронная структура, коррозия.

Проблема разработки перспективных сплавов циркония обусловлена необходимостью повышения эксплуатационных характеристик изделий для активной зоны ядерных реакторов [1]. Сплавы циркония широко используются в ядерной энергетике в качестве конструкционных материалов оболочек тепловыделяющих элементов и труб каналов ядерных энергетических реакторов. Применяемые в настоящее время циркониевые сплавы с различными легирующими добавками (например, используемые в Украине, сплавы $Zr-1\%Nb$ и $Zr-2,5\%Nb$) обладают удовлетворительными механическими и прочностными характеристиками и достаточно высокой коррозионной стойкостью при температурах эксплуатации в диапазоне 570-590 К в коррозионно-активной перегретой водяной среде под высоким давлением (вода высоких параметров) и в условиях интенсивного нейтронного облучения.

Введение легирующих добавок в цирконий для повышения прочностных свойств приводит к образованию интерметаллидов. Механизмы влияния интерметаллидов на коррозионную стойкость циркониевых сплавов сложны и до конца не выяснены. Равномерное распределение по поверхности дисперсных частиц интерметаллидов может способствовать образованию пластичной оксидной пленки. Если легирующие элементы входят в состав ZrO_2 , то пленка является однофазной и упругие напряжения на границе металл-оксид определяются соотношением ионных радиусов легирующего элемента и циркония. При образовании собственных оксидов легирующих элементов и циркония оксидная пленка является гетерофазной и обладает ухудшенными защитными свойствами [2].

В различных подходах к разработке сплавов варьируют тип и состав легирующих элементов для получения требуемой прочности. Легирование циркония, в частности, выбор добавок, основан на представлениях теории Вагнера-Хауффе и предположении, что эти добавки легируют не только матрицу сплавов, но и окись циркония, являющуюся полупроводником n-типа, влияя тем самым на тип проводимости и сцепление окисной пленки с металлом. Но эта теория применима к плотной гомогенной окисной пленке, притом скорость окисления предполагается определяемой диффузией ионов и переносом электронов в пленке. Существует несколько причин изменения электронной составляющей электропроводности оксидной пленки на циркалоях. Одна из них связана с проводящими железосодержащими интерметаллидами под тонкой оксидной пленкой, образующейся на интерметаллидах.

Модель электрохимической коррозии сплавов учитывает как легирование ZrO_2 примесями, так и гетерофазность оксидного слоя. Положительное влияние добавок связывается с увеличением электронной проводимости приповерхностного слоя. Легирующие добавки увеличивают электронную проводимость диоксида циркония, интерметаллиды циркония с Fe, Cr и Ni дают пленки с высокой проводимостью. Перенос электронов локализован в выделениях интерметаллидов. При этом возможно туннелирование электронов через оксидную пленку. Кроме того, через оксидную пленку ионы Fe диффундируют к поверхности с образованием оксидов Fe_2O_4 и Fe_2O_3 . Электропроводность такого сложного барьерного слоя зависит от относительных толщин слоев оксидов. Если проводимость поверхности неоднородна, процессы переноса кислорода и рост оксида будут развиваться вблизи высокопроводящих включений. Этот эффект становится более значимым при увеличении расстояния между выделениями интерметаллидов.

Разработки циркониевых сплавов продолжаются для получения циркониевых сплавов с параметрами, пригодными для использования в высокотемпературных ядерных реакторах, работающих на перегретом паре. В

материалах 15-го симпозиума по проблемам циркония в ядерной промышленности приведены данные о формировании оксидного слоя на поверхности промышленного сплава Zr₉₀-4 (циркалой-4) после испытаний в автоклаве в деаэрированной воде при температуре 530 К, давлении 18 МПа и экспозиции 365 дней. В таких условиях образовалась оксидная пленка, состоящая из смеси кристаллической и аморфной оксидных фаз [3]. Как и в наших работах [4-12], посвященных исследованию начальной стадии коррозии бинарных и тройных сплавов на основе циркония с различными легирующими добавками, в [3] наблюдали объемные дефекты нанометрового масштаба, представляющие собой аморфные кластеры в оксидной пленке. В работах [7,12] при значительно меньших временах экспозиции и иных условиях коррозии на основе данных мессбауэровской спектроскопии эти кластеры были идентифицированы как мелкодисперсные выделения оксидных фаз с примесью α -⁵⁷Fe₂O₃. Авторами работы [3] наблюдаемые на микрофотографиях поперечных шлифов окисленных образцов небольшие участки на дне оксидной пленки с гладкой поверхностью вблизи границы оксид-металл были идентифицированы как поверхности аморфных фаз. Наблюдали зерна колонного типа и равноосные зерна размером меньше 0,1 мкм.

Кроме того, в упомянутых выше материалах симпозиума изложены задачи будущих исследований. Поскольку эволюция микроструктуры оксидных пленок является одним из основных процессов определяющим ход коррозионных явлений при испытаниях циркониевых сплавов, то необходимо детальное изучение эволюции микроструктуры оксидов для повышения коррозионной стойкости. В дальнейших исследованиях необходимо изучить эффекты влияния легирующих элементов на поверхностную энергию оксида циркония и эффекты влияния частиц вторых фаз в оксидных пленках на процессы конденсации вакансий и рост пор. На часть этих вопросов мы попытались ответить в работах [4,7,12]. Было обнаружено, что даже в бинарном сплаве Zr-1,07%Sn при окислении в атмосфере O₂ при температуре 550°C на начальной стадии роста оксидной пленки образуются мелкодисперсные частицы оксида SnO₂ в матрице ZrO₂.

Таким образом, как следует из приведенных выше данных, структура двойных, тройных и более сложных сплавов циркония, их фазовый состав, предварительная термомеханическая обработка, старение сплавов во многом определяют процессы взаимодействия с газами и коррозионную стойкость циркониевых сплавов в агрессивных средах. Поэтому детального изучения требуют вопросы, связанные с влиянием фазового состава сплава на структуру оксидной пленки с выяснением роли интерметаллических фаз в процессах взаимодействия сплавов с коррозионно-активными средами.

Целью настоящей работы является исследование структуры и фазового состава поверхности железосодержащих сплавов на основе циркония после термомеханической обработки и коррозионных испытаний в воде высоких параметров. Кроме того, в ней сделана попытка обнаружить связь между коррозионной стойкостью и электронной структурой легирующих добавок, выбрав в качестве основной характеристики электронной структуры электроотрицательность по Мидеме.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Сплавы на основе йодидного и кальцийтермического циркония готовили методом электронно-лучевой плавки. Сплавы на основе йодидного циркония (в скобках приведен условный номер сплава) имели состав: Zr+1%Sn (I), Zr+0,31%Fe+1%Sn (II), Zr+0,63%Fe (III), Zr+0,31%Fe+0,28%V (IV), Zr+0,31%Fe+0,5%Nb (V), Zr+0,31%Fe+1%Ta (VI), Zr+0,31%Fe+0,5%Mo (VIII). Сплавы на основе кальцийтермического циркония имели состав: Zr+0,5%Sn (IX), Zr+0,5%Sn+0,5%Nb (X), Zr+0,5%Sn+0,5%Nb+0,5%Fe (XI). Для сравнения испытывали также промышленные сплавы Э-110 (Zr+1%Nb) (XII) и Э-125 (Zr+2,5%Nb) (XIII). Слитки прокатывали с трехкратным промежуточным отжигом при 970 К в течение 3 часов в вакууме $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па в присутствии циркониевой губки. После этого образцы подвергали прокатке до толщины в диапазоне от 1 мм до 50 мкм при комнатной температуре со степенью обжатия около 90%. Деформированные фольги подвергали затем изохронному отжигу в течение 15 часов в интервале температур 570–1070 К. Процесс термообработки не содержал закалки из β -области, с целью однозначной идентификации образующихся в α -области фаз.

Использовали следующие методы исследования: рентгеноструктурный и рентгеноспектральный анализ, электронную микроскопию, мессбауэровскую спектроскопию в геометрии обратного рассеяния с регистрацией электронов внутренней конверсии (МСКЭ) и весовой метод. Рентгенографическое исследование сплавов проводили ионизационным методом на установке ДРОН 3.0 в Cu k_{α} -излучении. Для определения периодов решетки циркониевой матрицы сплавов снимали дифракционные профили (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (104), (004), (114), (105), (205), (006) отражений. Параметры решетки a и c определяли комбинированным методом графической экстраполяции и расчета. Для отожженных образцов точность в определении параметров решетки составляла $5 \cdot 10^{-4}$ Å. По выявленным линиям фаз определяли межплоскостные расстояния и оценивали степень искаженности кристаллических структур. Рентгеноструктурный анализ показал, что на всех этапах ТМО сплавов на основе циркония фазовый состав представлен только α -фазой.

С помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах ⁵⁷Fe в геометрии обратного рассеяния при регистрации электронов внутренней конверсии производили идентификацию железосодержащих фаз в исходном состоянии сплава и в процессе изохронного отжига. Это позволило определить фазовый состав в приповерхностном слое толщиной около 0,3 мкм. В настоящей работе для регистрации МСКЭ спектров обратного рассеяния

использовался проточный газовый пропорциональный детектор конверсионных электронов в сочетании с ядерным гамма-резонансным спектрометром ЯГРС-4М. Для послойного анализа поверхности сплавов с добавками ^{57}Fe использовали метод снятия угловых спектров под различными углами падения пучка γ -квантов с помощью газового проточного детектора с осью вращения в плоскости образца. Спектры обратного рассеяния сплавов циркония описывают распределение интерметаллических фаз в приповерхностных слоях толщиной до 3000 Å. Увеличение интенсивности спектров соответствует росту концентрации интерметаллических фаз в поверхностном слое глубиной до 1000–3000 Å. Это явление роста концентрации интерметаллических фаз в поверхностном слое было ранее обнаружено и исследовано в [13]. На этой методической базе в данной работе решается задача исследования коррозии сплавов циркония и перераспределения фаз в поверхностном слое.

Нормированная на концентрацию ^{57}Fe интегральная интенсивность спектра исходного образца соответствует однородному распределению включений и используется для расчета коэффициента сегрегации (обогащения) поверхностного слоя интерметаллическими включениями χ . Расчет χ проводили по формуле

$$\chi = (y/1-y)/(x/1-x), \quad (1)$$

где x - объемная концентрация изотопа ^{57}Fe ; y - поверхностная концентрация примеси ^{57}Fe .

Электронномикроскопические исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-200 с разрешающей способностью 15 Å при ускоряющем напряжении 125 кВ. Приготовление образцов для микроскопии (утонение фольг) проводили на приборе получения тонких фольг (ПТФ) путем электрополировки и химической полировки фольг. Рентгеноспектральный анализ поверхности сплавов циркония производили на спектрометре Camebax MBX 268.

Коррозионные испытания сплавов циркония в воде высоких параметров и в кислороде проводили на фольгах сплавов, предварительно отожженных при 970 К в течение 0,5 часа. Окисление подготовленных к испытаниям фольг производилось при 570 и 620 К в автоклаве в течение 5-150 часов в воде под давлением 168 атм. Толщина окисной пленки d на циркониевых сплавах по известному изменению массы образца (привесу Δp) оценивали по формуле:

$$d = \frac{\Delta p M}{m \rho} = 0,67 \Delta p \quad (2)$$

где M - молекулярный вес ZrO_2 , m - доля кислорода в ZrO_2 , $\rho = 5,7 \text{ г/см}^3$ - плотность ZrO_2 . На образцах с высокой коррозионной стойкостью формировалась плотная пленка черного цвета с высокой степенью адгезии к поверхности образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 приведены результаты электронномикроскопического и рентгеноспектрального анализа структуры образца сплава цирконий-железо-ниобий (V). По данным электронной микроскопии выделения вторых фаз в сплавах распределены равномерно в металлической матрице без выраженной тенденции сосредоточения их по границам зерен (рис.1а). Средний размер частиц вторых фаз в железосодержащих сплавах перед отжигом равен 100–200 Å. Отжиг при 970 К в течение 15 ч. приводит к увеличению размера частиц до 700–1100 Å. До температур ниже 720–770 К происходит возврат структурных свойств исследованных железосодержащих сплавов, на который при более высокой температуре отжига начинают накладываться процессы рекристаллизации циркониевой матрицы, рост интерметаллидов и фазовые превращения в них. По рентгеноспектральным данным (рис.1б-е) анализ элементов Fe, Nb, O и C по линии пересечения интерметаллического включения в поверхностном слое отожженных сплавов показывает, что неоднородность распределения элементов Fe и Nb в области включения за счет образования интерметаллидов $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{Fe}$ (1) и $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Fe}_2$ (2) сопровождается неоднородным распределением примесей внедрения C и O вблизи включений. Обнаруженный пик распределения примесей внедрения вблизи включений связан с упругими напряжениями в этой области и с особенностями структуры интерметаллических фаз.

Результаты рентгеноспектрального элементного анализа согласуются с рентгеноструктурными данными об изменении значений параметров решетки a и c циркониевой матрицы. Параметры решетки увеличиваются при повышении температуры отжига, растет также отношение c/a . Это можно связать с ростом средней концентрации кислорода в матрице циркония за счет рассасывания скоплений кислорода вблизи включений интерметаллических фаз в процессе их миграции, коагуляции и роста и поверхностной сегрегации при их взаимодействии с мигрирующими границами зерен. Подобные результаты были получены при исследовании опытно-промышленного сплава $\text{Zr}-1,3\%\text{Sn}-1\%\text{Nb}-0,4\%\text{Fe}-0,1\text{O}_2$ [13].

Наличие оксидной фазы в данном сплаве, наряду с интерметаллидами ZrFe_3 и $\text{Zr}(\text{NbFe})_2$, приводит в процессе холодной прокатки к выстраиванию выделений $\text{ZrO}_{0,35}$ вдоль определенных кристаллографических направлений. Оксидная фаза $\text{ZrO}_{0,35}$ имеет параметры элементарной ячейки этой фазы $d=0,565 \text{ нм}$, $c=0,520 \text{ нм}$ и объем $V=0,144 \text{ нм}^3$ и выделяется в виде упорядоченных доменов размером 3–5 нм. После рекристаллизационных отжигов происходит частичное объединение выделений $\text{ZrO}_{0,35}$ в скопления размером до 20 нм. Исследо-

вание активности поверхности показало, что атомы Zr преимущественно окислены, а химическая активность атомов Fe способствует этому, особенно на поверхности выделений.

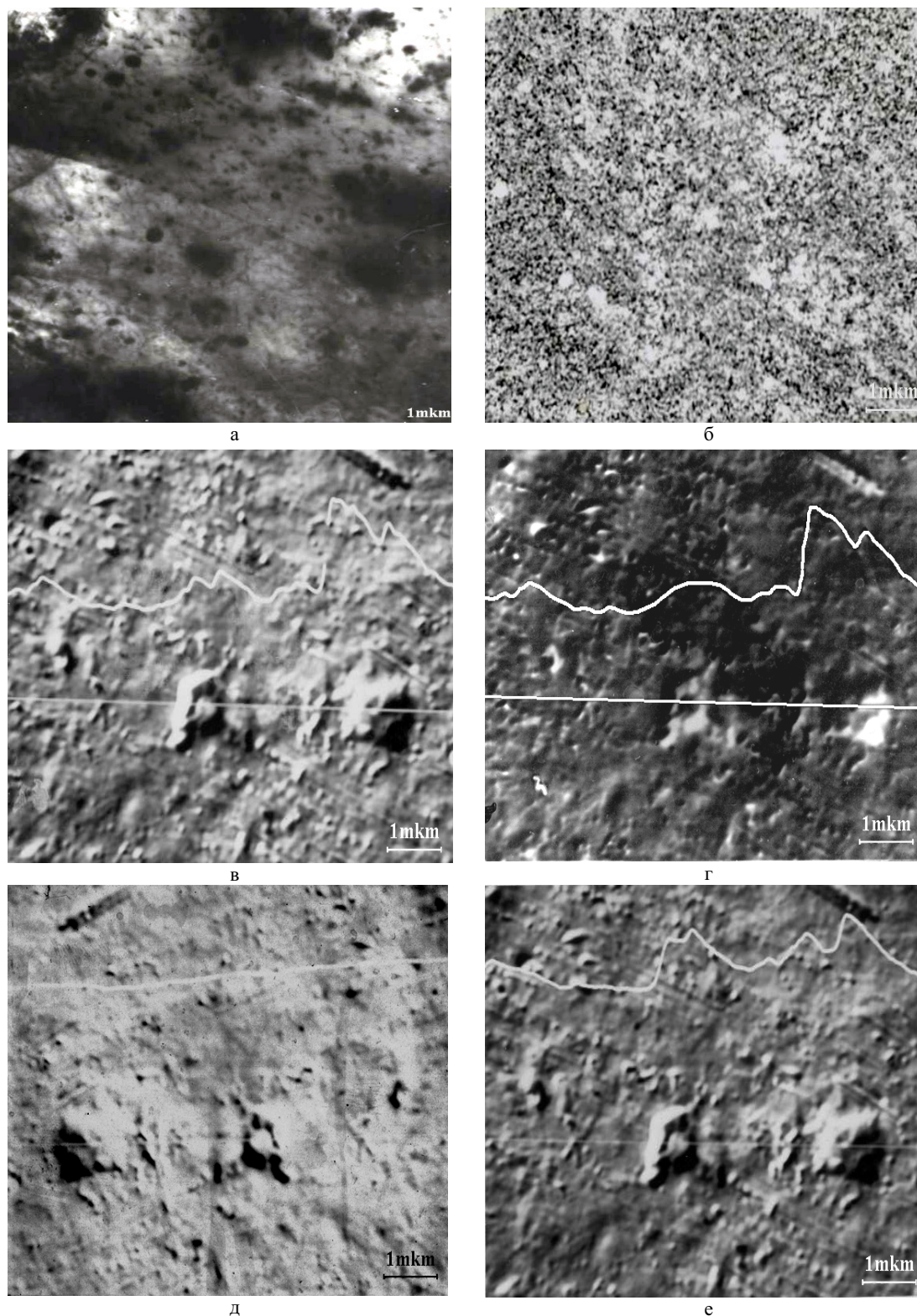


Рис. 1. Субструктура образца сплава цирконий – железо-ниобий (V):

- а) после отжига в вакууме при 870 К в течение 5 часов;
- б) изображение поверхности в рентгеновских лучах Fe;
- в) распределение Fe по сечению интерметаллических фаз (по линии сканирования);
- г) распределение Nb по сечению интерметаллических фаз (по линии сканирования);
- д) распределение O по сечению интерметаллических фаз (по линии сканирования);
- е) распределение C по сечению интерметаллических фаз (по линии сканирования).

В результате процесса сегрегации на поверхности образуется обогащенный примесями слой [14]. Этот процесс хорошо описывается теорией Мидемы [16]. Мидема предложил шкалу электроотрицательностей (μ) металлов и разработал модель, которая устанавливает связь энтальпии образования твердого раствора и сегрегационных эффектов с различиями в электроотрицательности и электронной плотности ρ_b . Это позволяет определить энергию связи атомов примеси с границами раздела в растворителе [16]. Модельные энтальпии сплавления вычисляются по формуле:

$$\Delta H_A^{\text{рас тв}} = \frac{-2V_A^{2/3}P(\Delta\Phi^*)^2}{(n_{ws}^A)^{-1/3} + (n_{ws}^B)^{-1/3}} + V_A^{2/3}Q_0(\Delta n_{ws}^{1/2})^2. \quad (3)$$

Здесь Φ^* - параметр электроотрицательности; n_{ws} - (полуэмпирический) параметр, представляющий электронную плотность на границе ячейки Вигнера-Зейтца в чистом металле, V - атомный объем компонентов А и В. Константы пропорциональности P и Q_0 имеют близкие значения для различных систем.

Для сплавов на основе циркония наблюдается периодичность в изменении энергий сегрегирования в зависимости от атомного номера для элементов различных групп. Результаты расчета по модели Мидемы качественно совпадают с экспериментальными данными по сегрегации [17]. Наименьшее значение энергии сегрегирования и, следовательно, и малую склонность к обогащению поверхностей раздела в твердых растворах в сплавах на основе циркония имеют элементы близкие к нему по строению внешних электронных уровней. Физический процесс укрупнения микроструктуры, высвобождения избыточной энергии поверхностей раздела и сегрегации частиц второй фазы на поверхности обусловлен более высокой растворимостью мелких частиц, имеющих большое отношение площади их поверхности к объему. Изменение равновесной растворимости вызвано увеличением химического потенциала $\Delta\mu$ выделившейся фазы.

При росте выделений, когда объемная диффузия является лимитирующим механизмом, обычно рассматривается простейшая модельная система, состоящая из двух сферических выделений, радиусы которых $r_1 < r_2$. Количество растворенных добавок возле выделений типа 1 будет больше, чем возле выделений типа 2. За счет этого возникает диффузионный поток от частиц типа 1 к частицам типа 2. Этот поток приводит к растворению мелких выделений и росту крупных. В случае кинетики роста, лимитируемого переносом атомов через поверхность раздела, объемная диффузия поддерживает концентрацию добавок в матрице почти постоянной. В подавляющем большинстве случаев кинетика роста контролируется объемной диффузией, то есть пограничные барьеры для роста отсутствуют. Ход процесса не лимитирован подвижностью межфазных границ. Формируются именно те метастабильные выделения, которые зарождаются и растут наиболее быстрым образом.

На рис.2 приведена трехмерная $C-T-t$ диаграмма миграции и сегрегации включений в сплаве Zr-0,51ат. %Fe-0,5ат. %Nb. Добавка ниобия в бинарный сплав Zr-0,51%Fe [18] существенно изменяет вид концентрационных зависимостей $C(T,t)$. Это проявляется в смещении начала роста концентрации в поверхностном слое в область более высоких температур и больших времен, а также в уменьшении концентрации Fe⁵⁷ в поверхностном слое. По данным МСКЭ и рентгеноспектральных исследований поверхностная сегрегация включений интерметаллических фаз была использована для расчета параметров миграции частиц включений фаз и миграции границ зерен по трехмерным диаграммам в координатах C (ат. % ⁵⁷Fe)- $T(K)$ - t (час). В сплавах системы Zr-Fe-Nb интенсивное развитие процесса сегрегации включений начинается с температур 870-900 К и времен термического отжига деформированных сплавов начиная с 5-10 мин.

На рис.3 приведена трехмерная $C-T-t$ диаграмма миграции и сегрегации включений в сплаве Zr-0,51ат. %Fe-2,5ат. %Nb. Увеличение содержания Nb до 2,5% приводит к существенному снижению интенсивности сегрегации железосодержащих включений в поверхностный слой, и, следовательно, к изменению динамики миграции включений. Неравномерность областей роста концентрации атомов железа в поверхностном слое, и следовательно неравномерность в развитии процесса сегрегации следует связывать со сменой механизмов миграции и торможения включений интерметаллидов. По нашим данным объемная концентрация включений достигает 3%, а поверхностная концентрация составляет 10-14%, что хорошо согласуется с данными [19].

В результате коррозионных испытаний в воде высоких параметров установлено, что коррозия сплавов приводит образованию черной оксидной пленки на основе ZrO₂ с добавками легирующих компонент, в частности, железа в окисленном состоянии. Параметры спектров МСКЭ исследованных сплавов соответствуют следующим положениям железа в оксидной пленке на основе ZrO₂: Fe³⁺ (узел I), и Fe²⁺ (узел II) в соотношении 4:1, при этом два узла ионов соответствуют тетраэдрическому и октаэдрическому положениям ионов железа в решетке ZrO₂ (рис.4). При увеличении времени окисления линии рассеяния соответствующие ионам Fe²⁺ исчезают, и в спектрах рассеяния остаются линии ионов Fe³⁺. Железо находится в окисле ZrO₂ в виде ионов Fe⁺² и Fe⁺³ с ионными радиусами 0,80 Å и 0,67 Å соответственно. По своим относительным размерам ионы Fe, замещая ионы Zr⁺⁴ (ионный радиус 0,82 Å) в решетке ZrO₂, должны делать ее более компактной, согласуя с решеткой металла. Но железо при окислении циркониевого слоя не только занимает в окисле циркония положения замещения, но и образует собственные окислы и гидриды. Коррозия является неоднородной из-за участия в ней интерметаллидов и границ зерен, появления трещин и пор в окисной пленке.

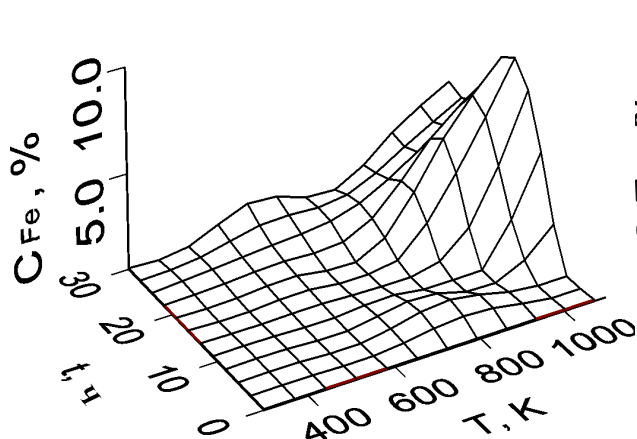


Рис.2. С–Т–t диаграмма миграции и сегрегации включений в сплаве Zr-0,51ат.%Fe-0,5ат.%Nb.

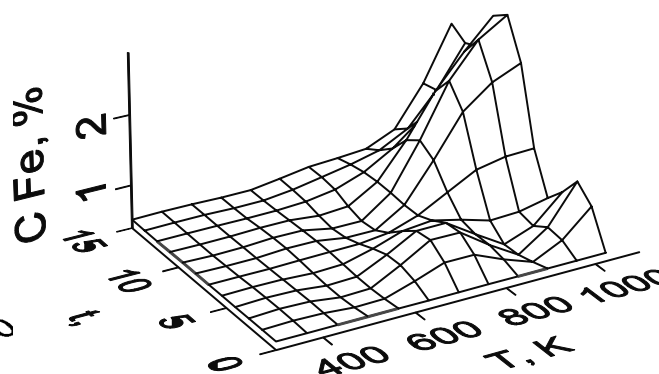


Рис.3. С–Т–t диаграмма миграции и сегрегации включений в сплаве Zr-0,51ат.%Fe-2,5ат.%Nb.

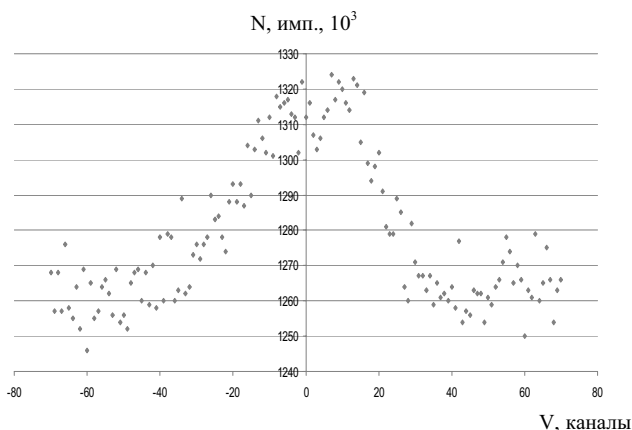


Рис.4. МСКЭ спектр окисленной поверхности сплава Zr-0,51ат.%Fe-0,5ат.%Nb.

Параметры спектров также близки к параметрам оксидов Fe_2O_3 и Fe_3O_4 в мелкодисперсном (аморфном) состоянии. Послойный анализ оксидной пленки (после коррозии в воде) путем последовательного металлического снятия слоев (шлифовка поверхности образцов) приводит к выводу об отсутствии других фаз в оксидной пленке (рис.5). Механизм миграции ионов кислорода и механизм локализованного электронного переноса в системе интерметаллид – оксид – вода высоких параметров определяют коррозионную стойкость. Существенными при этом могут быть процессы туннелирования электронов через потенциальный барьер на границе интерметаллид-оксид. Это требует дальнейшего исследования.

Представленные на рис.5 зависимости величины эффекта рассеяния на ядрах ^{57}Fe в фазах $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Fe}_2$ и ZrO_2 получены при послойном снятии поверхностных слоев окисленного образца сплава $\text{Zr}+0,5\%\text{Sn}+0,5\%\text{Nb}+0,5\%\text{Fe}$. Эти зависимости свидетельствуют об уменьшении содержания атомов железа в оксидной пленке в составе фазы ZrO_2 и симбатном росте содержания железа в поверхностном слое в составе исходной интерметаллической фазы $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Fe}_2$ при приближении к границе оксид-металл. Полученные результаты согласуются с результатами работы [20], в которой с помощью мессбауэровской спектроскопии в геометрии пропускания и рассеяния с регистрацией электронов конверсии выявлено неоднородное распределение атомов железа до глубины 1,5 мкм в оксидной пленке сложнолегированного циркониевого ZrFeCuW сплава, окисленного в атмосфере кислорода при температуре 500С. Обнаружено, что содержание атомов железа на поверхности оксидной пленки выше, чем в сплаве. В слоях глубиной до 0,3 мкм железо находится, в основном, в виде соединения $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и твердого раствора Fe^{3+} в ZrO_2 . С увеличением глубины слоя от поверхности оксидной пленки общее содержание атомов железа и относительное содержание $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, как и в нашем случае (рис.5), уменьшаются.

На рис.6 представлена зависимость величины изменения веса в результате коррозионных испытаний. Как и ожидалось, коррозионная стойкость сплавов системы Zr-Nb повышена. Однако, лабораторные испытания и испытания в реакторе демонстрируют различную коррозионную стойкость сплавов. Например, для необлученных сплавов Zr-0,5;1;2,5%Nb при коррозии в кислородсодержащей воде коррозионная стойкость с ростом количества ниобия ухудшается, а при облучении наблюдается обратная зависимость [21]. В [22] показано, что коррозия циркалоев общая (равномерная) и нодулярная (неравномерная) связаны с выделением и коагуляцией интерметаллических частиц, содержащих Fe, Cr и Ni. Равномерная коррозия наблюдается, когда процесс выделения интерметаллических частиц незавершен или происходит во время коррозионных испытаний. В нашем случае это сплав Zr+0,63%Fe (III), на поверхности которого, по-видимому, образуется слой интерметаллида достаточно высокой степени сплошности. В то же время нодулярная коррозия имеет место, когда выделения интерметаллических частиц в значительной степени коагулированы. Выделение интерметаллических частиц происходит, когда в сплаве содержание $(\text{Fe}+\text{Cr}) > 4 \cdot 10^{-4}\%$. Стехиометрия и кристаллическая структура интерме-

таллидов в циркало-2 и циркало-4 неодинаковы [22]. В циркало-2 наблюдают 2 типа интерметаллических частиц: 80% - частицы фазы $(\text{Fe,Cr})_2\text{Zr}$ (с соотношением атомных концентраций Fe к Cr в фазе равным 0,8) и 20% - частицы, содержащие Fe, Cr и Ni. В циркало-4 присутствуют только частицы с гексагональной кристаллической решеткой состава $(\text{Fe}_{16}\text{Cr})_2\text{Zr}$.

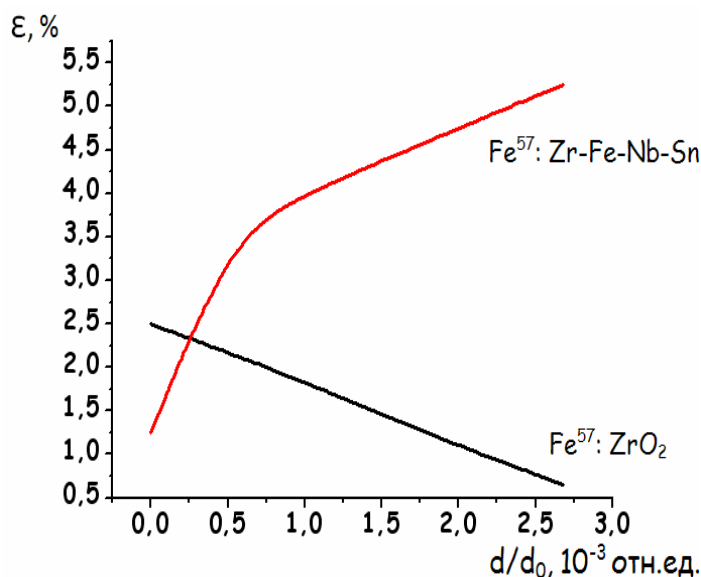


Рис.5. Зависимости величин эффекта рассеяния на ядрах ^{57}Fe в составе исходного интерметаллида и оксидной пленки в зависимости от глубины поверхностного слоя для сплава $\text{Zr}+0,5\%\text{Sn}+0,5\%\text{Nb}+0,5\%\text{Fe}$ (XI)

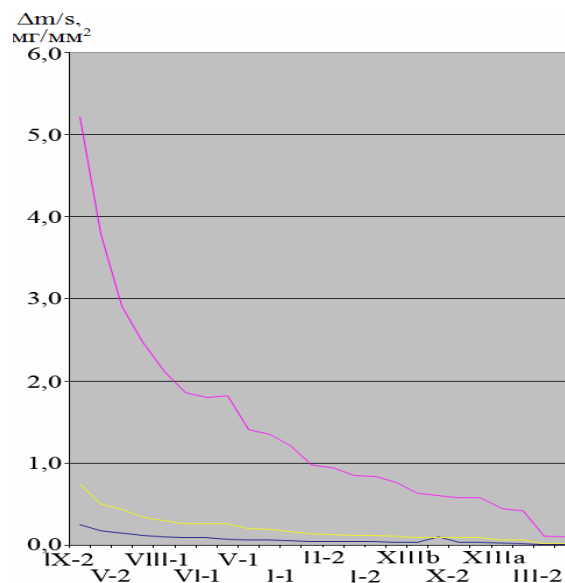


Рис.6. Зависимость привеса от состава сплавов после окисления при 670 К в течение различного времени. Нижняя кривая - 20 часов, средняя - 70 часов, верхняя - 150 часов. Обозначения сплавов см. в разделе «Методика экспериментальных исследований».

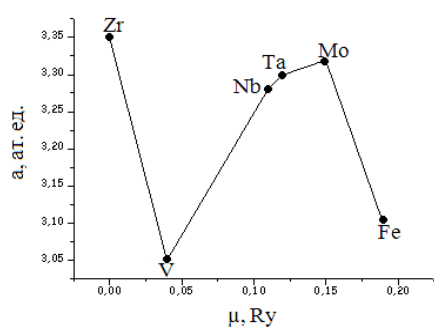
В нашем случае на ранней стадии коррозии формируется оксидный слой на основе ZrO_2 моноклинной модификации. Литературные данные о кристаллической структуре оксидного слоя весьма противоречивы, хотя они весьма важны для определения механизма, отвечающего за перелом кинетических кривых привеса. Как известно, рост оксидного слоя при коррозии циркония происходит на границе раздела металл-оксид за счет транспорта анионов кислорода через слой ZrO_2 , при этом перенос катионов циркония к поверхности практически не наблюдается. Так как оксид ZrO_2 существует в трех модификациях (моноклинная, тетрагональная и кубическая), то при их идентификации необходимо учитывать соотношения когерентности между этими структурами: $(001)_\text{M} // (110)_\text{T}$; $(001)_\text{M} // (200)_\text{C}$; $(200)_\text{C} // (110)_\text{T}$. По данным [3] на ранней стадии коррозии циркония и его сплавов наблюдается только моноклинная модификация ZrO_2 .

С одной точки зрения, в сплавах Zr при температурах вплоть до 520 К перелом кинетических кривых привеса не связан с растрескиванием, а скорее с развитием пористости оксидных пленок. К развитию пористости приводят процессы рекристаллизации. При этом, считают, что на начальной стадии оксидная пленка является тетрагональной модификацией ZrO_2 , стабилизированной напряжениями сжатия. Релаксация напряжений во внешних слоях приводит к ее превращению в моноклинную модификацию. Большие частицы интерметаллидов приводят к образованию пустот в пленке, поэтому их размеры должны быть < 1 мкм. При толщинах пленки 100-200 Å поверхность покрыта эпитаксиальными островками ZrO_2 , оксид становится сплошным при толщине 1000-2000 Å [22].

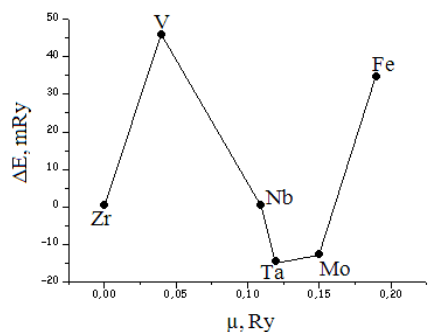
С другой стороны, в тонкой окисной пленке и на границе металл-окисел возникают сжимающие напряжения. Внешний слой подвержен растягивающим напряжениям. Трещины, образующиеся под действием этих напряжений, первопричина перелома кинетических кривых.

Таблица. Значения микроискажений $\langle \epsilon \rangle^{1/2} 10^3$ матрицы циркония и оксида после коррозии (H_2O , $T=570$ К, 150 час.)

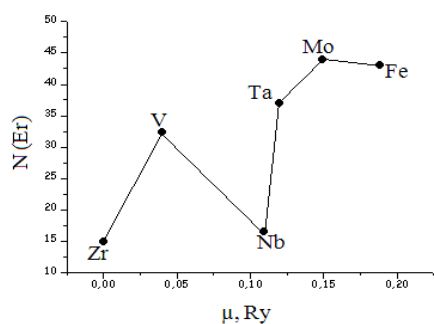
Микроискажения матрицы циркония и оксида	Zr+1%Sn (I)	Zr+0,63%Fe (III)	Zr+0,31%Fe+0,5%Nb (V)	Zr-1%Nb (XII)
$\langle \epsilon \rangle^{1/2} 10^3$ матрицы циркония,	8,02	7,56	6,56	6,93
$\langle \epsilon \rangle^{1/2} 10^3$ оксида ZrO_2	1,25	0,87	1,20	1,31



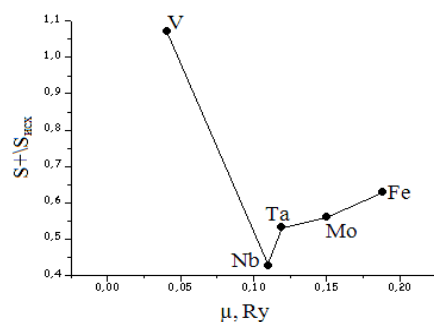
а



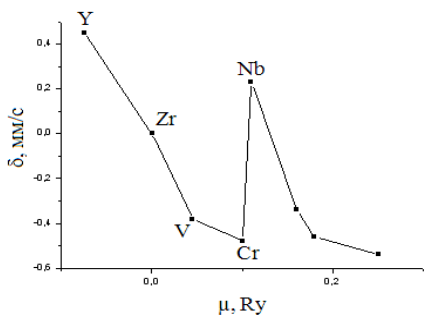
б



в



г



д

Рис.7. Зависимости от электроотрицательности: а) размера атомной сферы примеси; б) энергии внедрения; в) плотности состояний на уровне Ферми; г) толщину оксидного слоя; д) изомерного сдвига на ядрах ^{57}Fe в матрицах Zr и примесей

Легирование влияет на этот процесс, изменяя пластичность окисного слоя. В нашем случае это приводит к значительному различию микроискажений в оксидной пленке и в циркониевой матрице сплавов (табл.). Различие в величинах микроискажений увеличивается при росте температуры коррозионных испытаний до 620 К: микроискажения в циркониевой матрице снижаются, а в оксидном слое растут.

Как показано в [23] скорость равномерной коррозии значительно падала при среднем размере частиц 0,04—0,05 мкм, в то время как нодулярная коррозия резко возрастала, когда средний диаметр частиц > 0,06 мкм. Кристаллографическая решетка частиц изменялась от кубической к гексагональной в процессе α -отжига после β -заковки. По другим данным оксидная пленка состоит из микрокристаллов моноклинной ZrO_2 . Количество кубической ZrO_2 мало для сплавов с добавками Cu, Fe, Cr, Mo и больше для Al, Sn, Nb.

Особенностью циркониевых и титановых сплавов является полиморфное превращение ГПУ (α) \rightarrow ОЦК (β) и электронный фазовый переход [20], сопровождающийся аномалиями кинетических, упругих и высокочастотных свойств [24-27]. При этом надо учитывать реальную электронную структуру циркониевых сплавов.

В [28] выполнены расчеты электронной структуры примесей 3d-переходных металлов в ОЦК (β) и ГПУ (α) фазах Ti и Zr, а также 4d-переходных металлов в α - и β -фазах Zr с использованием самосогласованного метода функций Грина. Из вычисления разности энергий примесей в обеих фазах следует в полном согласии с экспериментом, что все перечисленные примеси являются β -стабилизаторами, то есть все примеси переходных металлов стабилизируют ОЦК фазу.

Для примесей Nb и Mo в ГПУ фазе Zr рассчитанная величина энергии внедрения имеет отрицательное значение, свидетельствующее о повышенной тенденции к сплавообразованию у данных элементов. Энергии внедрения ΔE большинства примесей 3d-металлов в Zr больше, чем в Ti, что коррелирует с экспериментальным фактом их меньшей растворимости в Zr, чем в Ti.

На рис.7(а-в) в зависимости от относительной электроотрицательности μ приведены следующие параметры электронной структуры примесей в α -Zr: атомный размер (а) примеси в α -Zr, энергия внедрения (ΔE) примеси в цирконий, плотность состояний ($N(E_F)$) на уровне Ферми примеси. Кроме того, на рис.7г приведены данные об относительном содержании оксидной железосодержащей фазы ($S^+/S_{\text{исх.}}$) в поверхностном слое сплавов, а на рис.7д - значения изомерного сдвига на ядрах ^{57}Fe в матрицах Zr и примесей.

Приведенные данные удовлетворительно согласуются между собой. Рассмотрим примеси Nb и V в цирконии. Для Nb получено минимальное значение параметра ($S^+/S_{\text{исх.}}$), характеризующего повышенную коррозионную стойкость, добавка V уменьшает коррозионную стойкость (рис.7г). Это хорошо согласуется с данными по электронной структуре примесей в цирконии.

В случае Nb повышенная коррозионная стойкость согласуется со значениями атомного размера, энергии внедрения, плотности состояний на уровне Ферми и значениями изомерного сдвига на ядрах ^{57}Fe , близкими к таким для атомов циркония в матрице α -Zr. В случае V пониженная коррозионная стойкость согласуется со значениями атомного размера, энергии внедрения, плотности состояний на уровне Ферми и значениями изомерного сдвига на ядрах ^{57}Fe , близкими к таким для атомов циркония в матрице α -Zr. В случае V пониженная коррозионная стойкость согласуется со значениями атомного размера, энергии внедрения, плотности состояний на уровне Ферми и значениями изомерного сдвига на ядрах ^{57}Fe , близкими к таким для атомов циркония в матрице α -Zr. В случае V пониженная коррозионная стойкость согласуется со значениями атомного размера, энергии внедрения, плотности состояний на уровне Ферми и значениями изомерного сдвига на ядрах ^{57}Fe , близкими к таким для атомов циркония в матрице α -Zr.

внедрения, большей плотностью состояний на уровне Ферми и меньшим значением изомерного сдвига, что отвечает большей s-электронной плотности на ядрах ^{57}Fe .

Анализ зависимости коррозионной стойкости циркониевых сплавов от относительной электроотрицательности μ легирующих добавок по Мидеме приводит к выводу, что коррозионная стойкость на начальной стадии окисления коррелирует как со значениями μ , так и с параметрами электронной структуры примесей в цирконии:

- значениями атомного размера примесей в $\alpha\text{-Zr}$
- поведением плотности состояний на уровне Ферми для добавок примесей при легировании циркония,
- изменением энергии внедрения примесей в цирконий;
- изомерным сдвигом на ядрах ^{57}Fe и со значениями s-электронной плотности на ядрах ^{57}Fe .

Коррозионная стойкость наиболее высока в случае сплава Zr-Fe-Nb-Sn, что соответствует среднему уровню сегрегации на поверхности интерметаллидов в сплаве, более однородному их распределению на поверхности и в объеме, уменьшению плотности состояний на уровне Ферми, минимальному значению энергии внедрения примесей в сплав, наибольшей близости атомных радиусов примеси в цирконии с радиусом циркония. Все эти факторы способствуют повышению тенденции к стабилизации β - фазы.

ВЫВОДЫ

В результате исследования структуры и фазового состава поверхности сплавов на основе циркония после термомеханической обработки обнаружено следующее.

- Финишный изохронный отжиг в диапазоне температур 570-1070 К приводит к повышению концентрации интерметаллических фаз в несколько раз в поверхностном слое толщиной до 0,3 мкм.
- Повышение концентрации фаз зависит от состава сплавов, так увеличение содержания ниобия от 0,5% до 2,5% в тройном сплаве Zr+0,31%Fe+0,5%Nb приводит к двукратному снижению концентрации интерметаллических фаз в поверхностном слое.
- Коррозия сплавов в воде высоких параметров приводит к формированию гетерофазной оксидной пленки, содержащей железо в составе как оксидных аморфных фаз, так и в составе интерметаллидов.
- Влияние электронной структуры примесей в цирконии проявляется в корреляции зависимостей коррозионной стойкости, атомного размера примесей, плотности состояний на уровне Ферми энергии внедрения примесей и s – электронной плотности на ядрах ^{57}Fe от электроотрицательности примесей по Мидеме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cox B. Mechanisms of zirconium alloy corrosion in nuclear reactors // The Journal of Corrosion Science and Engineering. -2003. -V.60l. - P.14.
2. Дуглас Д. Металловедение циркония. - М.:Атомиздат, 1975. - 215с.
3. Zhou Banglin, Li Qiang, Yao Meiyl et.all. Effect of Water Chemistry and Composition on Microstructural Evolution of Oxide on Zr-Alloys // 15th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry (June 25-28 2007, Sunriver, Oregon, USA). - Session 3. Corrosion. №17.
4. Чекин В.В., Кириченко В.Г., Яценко А.С., Великодный А.И., Петельгузов И.А. Исследование состояний олова при окислении сплава цирконий-олово // Физика металлов и металловедение. - 1976. - Т.41, № 4. - С.782-786.
5. Кириченко В.Г., Снурникова А.И., Чекин В.В. Структурно-фазовые превращения в сплаве Zr-Fe-Nb при термомеханической обработке // В сб. "Субструктурное упрочнение металлов и дифракционные методы исследования". Киев: Наукова думка, 1985. - С.172.
6. Игрушин В.В., Кириченко В.Г., Снурникова А.И., Чекин В.В. Исследование сложнолегированных сплавов циркония при термомеханической обработке и коррозии в воде // Тезисы докладов II Всесоюзного совещания по ядерно-спектроскопическим исследованиям сверхтонких взаимодействий, Грозный, 1987. - С.221.
7. Игрушин В.В., Кириченко В.Г., Коллеров Э.П., Мнев В.Н., Снурникова А.И., Чекин В.В. Структурно-фазовые превращения в сложнолегированных сплавах циркония // Известия АН СССР. - Сер. Металлы. - 1989. - №6. - С.956-959.
8. Кириченко В.Г., Игрушин В.В., Снурникова А.И. Влияние аморфизации оксидных фаз на дефектность окисленных сплавов на основе циркония // 2 Международ. школа-симпозиум «Эволюция дефектных структур в металлах и сплавах» - Барнаул, 1994. - С.212.
9. Кириченко В.Г. Мессбауэровская спектроскопия циркониевых сплавов с добавками Fe-57 и Sn-119 // Вопросы атомной науки и техники. Труды конфер. Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике, 1999. -С.102.
10. Кириченко В.Г., Куклин В.М., Великодный А.И., Игрушин В.В. Ядерная гамма-резонансная спектроскопия металлов, сплавов и неорганических материалов. // Труды 15-й международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, 10-15 июня 2002, Алушта, Крым. - С.352-353.
11. Кириченко В.Г., Петельгузов И.А.. Особенности влияния электронной структуры легирующих добавок на коррозионную стойкость сплавов циркония // Труды XVI Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, 6-11 сентября 2004, Алушта, Крым, XVI ICPRP. - С.174-175.
12. Кириченко В.Г., Петельгузов И.А., Кирдин А.И. Влияние легирования на стабильность микроструктуры и коррозионную стойкость циркониевых сплавов // Вісник Харківського національного університету, сер. фізична "Ядра, частинки, поля". - 2006. - №.732. -Вип.2/30/. - С.60-66.
13. Чекин В.В., Кириченко В.Г., Резниченко Э.А. Сверхтонкие взаимодействия и радиационные повреждения в металлах. - Киев: Вища школа, 1986. -136с.

14. Политика Т.М., Заводчиков С.Ю., Данилов В.И. О влиянии кислорода на структуру циркониевого сплава // Эволюция дефектных структур, Барнаул, 1998. -С.2.
15. Кириченко В.Г., Чекин В.В. Мессбауэровское исследование приповерхностной сегрегации в сплавах циркония // Взаимодействие мессбауэровского излучения с веществом. - М.: Изд-во МГУ, 1987. - С.18-21.
16. Miedema A.R. Cohesion in alloys-fundamentals of a semi-empirical model // Physica. - 1980. -Vol.100B. - P.1-28.
17. Кириченко В.Г. Поверхностная сегрегация и электронная структура интерметаллических фаз в сплавах циркония // Вопросы атомной науки и техники, сер.:Физика радиац. повреждений и радиац. материаловедение. -1998. - Вып. 3(69),4(70). - С.71-73.
18. Кириченко В.Г., Шкурюпатенко В.А. Особенности сегрегации примесных атомов Fe⁵⁷ в приповерхностных слоях деформированных бинарных сплавов цирконий-железо при отжиге // Вісник Харківського національного університету, сер. фізична "Ядра, частинки, поля" - 2001. - №.541. -В.4/16/. - С.93-95.
19. Zhang C.S., Li B., Norton P.R. The Segregation of Fe on the Zr Surface // Surf. Sci. - 1995. - Vol.338. -P.157-168.
20. Филиппов В.П., Батеев А.Б. Распределение атомов железа по толщине оксидной пленки циркониевого сплава //Физика и химия обработки материалов. - 2003. - №1. - С.53-55
21. Цыканов В.А., Финько А.Г., Самсонов Б.В. и др. Упрочнение и охрупчивание оболочечных сплавов циркония в условиях нейтронного облучения: Препринт/ НИИАР; №44. - Димитровград: 1979. - 24с.
22. Foster John P., Dougherty J., Burke M. G., Bates J. F., Worcester S. Influence of final recrystallization heat treatment on Zircaloy-4 strip corrosion // J. Nucl. Mater. -1990. -Vol.173, № 2. - P.164—178.
23. Cox D. Oxidation of Zirconium and Its Alloys // Adv. Corros. Sci.and Technol. -New-York-London.: Plenum Press. -1976. - Vol.5. -398p.
24. Maussner G., Ortlieb E., Weidinger H.-G. Basic properties of zirconium alloys with respect to mechanical and corrosion behaviour // Proc. Int. Conf. «Mater. Nucl. React. Core Appl.», Bristol, 27-29 Oct., 1987. -Vol.1. -London, 1987. -P.49-55.
25. Щербаков А.С., Кацнельсон М.И., Трефилов А.В. и др. Электронный фазовый переход и аномалии решеточных свойств в разупорядоченных титановых сплавах // Письма в ЖЭТФ. -1986. -Т.44, № 8. - С.393-396.
26. Katsnelson M.I., Shcherbakov H.S. High-resistivity alloys as highly correlated disordered system // Phil. Mag. B. -1982. -Vol.46, №4. -P.357-364.
27. Щербаков А.С., Кацнельсон М.И., Трефилов А.В. и др. Низкочастотная динамика в металлических сплавах: «сегнето-электрические» аномалии на конечных частотах // Письма в ЖЭТФ. -1987. -Т.46, № 9. - С.367-370.
28. Кацнельсон М.И., Трефилов А.В. Об электронных фазовых переходах, обусловленных корреляционными эффектами // Письма в ЖЭТФ. - 1984. - Т.40. - С.7.
29. Антропов В.П., Анисимов В.И., Кацнельсон М.И., Лихтенштейн А.И., Трефилов А.В. Электронная структура примесей переходных металлов в титане и цирконии // ФММ. - 1989. - Т.68. - Вып.5. -С.846-853.

THE INFLUENCE OF ELECTRONIC STRUCTURE OF DOPING ELEMENTS ON THE CORROSION OF ZIRCONIUM ALLOYS

V.G. Kirichenko, A.I. Kirdin, A.V. Ostapov

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

Investigations results of contained iron zirconium alloys surface structure and phase composition after thermal and mechanical treatment and corrosion in the high parameters water are presented. It is shown the thermal and mechanical treatment with final isochronous ageing in temperature range from 570 K to 1070 K leads to concentration growth of intermetallic phases in surface layers up to 0.3 μm depth. Concentration growth depends upon alloy composition. For example, Nb concentration increase from 0,5% to 2,5% in Zr+0.31%Fe+0.5%Nb alloy leads to twice decrease of intermetallic phases concentration in surface layer. Zirconium alloys corrosion in high parameters water leads to formation of heterogeneous phase oxide films which contained iron in oxide amorphous phases and in intermetallic phases. Effect of admixture electron structure appears as some dependences correlation such as admixtures atomic size, interstitial admixtures density of Fermi energy levels, ⁵⁷Fe nuclei s-electron density with Miedema's electronegativity.

KEY WORDS: zirconium, alloying, surface, segregation, electron structure, corrosion.

