

МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ НАВОДОРАЖИВАНИЯ НА СОСТОЯНИЕ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА В ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВАХ

А. Б. Батеев, В. П. Филиппов, В. А. Идалов, Ю. А. Лауэр

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва
VPFilippov@mephi.ru

Выявлены изменения состояния атомов железа в двойном и четверном (Zr-Fe-Cu-W) циркониевых сплавах при наводороживании до концентраций атомов водорода $H/Zr = 0,8-1,85$ при температурах 700–750 °С.

Введение

Коррозионные испытания циркониевых сплавов в пароводяной среде приводят к образованию оксидной пленки ZrO_2 на поверхности образцов сплавов. Многочисленные исследования показали, что состав этих пленок содержит фазы и соединения легирующих элементов и в процессе коррозии происходит перераспределение легирующих элементов между этими фазами. Имеется ряд предположений о взаимосвязи коррозионной стойкости сплавов с перераспределением легирующих элементов в оксидных пленках. Однако до конца не ясно является ли причиной хорошей коррозионной стойкости сплавов образование в оксидных пленках определенных фаз, содержащих легирующие элементы, или образование фаз легирующих элементов является следствием коррозионных свойств сплавов. Кроме того, идентификация структурного и фазового состава мелких выделений (несколько нанометров) в пленках даже двойных сплавов является очень трудоемкой задачей, не говоря уже о тройных и четверных. В тех случаях, когда в качестве легирующих элементов используются железо и олово для идентификации состояния атомов легирующих элементов удачно применяется мессбауэровская спектроскопия, имеющая очень высокую селективную чувствительность по этим элементам. При испытаниях сплавов в пароводяной среде некоторые исследователи неоднократно упоминали об образовании гидридных соединений в оксидных пленках. Образование гидридных соединений должно влиять на состояние атомов легирующих элементов, например, железа.

Ранее методом мессбауэровской спектроскопии исследовано влияние наводороживания на состояние атомов железа в соединениях $ZrFe_2$, $Zr_{68}Fe_{34}$, $Zr_{75}Fe_{25}$, в сплаве $Zr_4Fe_2O_{0,6}$ и в сплаве $Zr_{99,6}Fe_{0,4}$ [1, 2]. Главными результатами мессбауэровских исследований являются следующие факты: 1) пренебрежимо малый захват водорода соединением $ZrFe_2$; 2) наличие тенденции распада соединений Zr-Fe в циркониевом углу на $ZrFe_2$ и ZrH_2 ; 3) образование гидридов, содержащих атомы циркония и железа, при температурах гидрирования 400 °С и ниже до комнатной. Взаимодействие водорода с циркониевым

сплавом зависит как от температуры наводороживания, так и от состава сплава. Снижение температуры гидрирования ниже 400 °С, а так же наличие кислорода в соединении типа Zr_2Fe приводит к возникновению парамагнитных фаз, содержащих одновременно все легирующие элементы. Однако отсутствуют данные о влиянии водорода на состояние атомов железа при их малых концентрациях и при наличии в сплаве других легирующих элементов, а так же при частичном гидрировании.

Целью работы является выяснение влияния атомов водорода на состояние атомов железа в фольгах двойного сплава $Zr-1,2\% Fe$ и сложнoleгированного сплава $Zr-1,2\% Fe-0,8\% Cu-0,64\% W$, подвергнутых гидрированию до разных концентраций водорода.

Подготовка образцов

Для плавки образцов использовали иодидный цирконий, железо с обогащением 95 % по изотопу ^{57}Fe , технически чистые медь и вольфрам. Плавки проведены в электродуговой печи в атмосфере очищенного аргона. Были проведены не менее пяти переплавок. Далее выплавленные образцы сплавов подвергались ковке, горячей прокатке в медной оболочке при 750 °С до толщины 2,7 мм и далее холодной прокатке с промежуточными отжигами до толщин 20–40 мкм. Насыщение водородом образцов сплавов циркония проводили следующим образом. Образцы вырезались в виде пластинок размером $10 \cdot 10 \text{ мм}^2$. С целью предотвращения гофрирования фольги в процессе гидрирования, заготовленные фольги помещали между пластинами из молибдена, которые скреплялись винтами. Такие сборки загружали в вакуумный аппарат, откачиваемый до 10^{-2} мм рт. ст., и засыпали гетером (порошок циркония) для предотвращения окисления поверхности в процессе гидрирования.

Наводороживание проводили при температуре 700–750 °С при постепенном наращивании давления водорода в аппарате до заданного значения с последующим выдерживанием в течение 3–4 ч. Содержание водорода определялось методом вакуумной экстракции. Так как образцы фольг были малы для выполнения анализа, то определялось содержание водорода в засыпке, и это значение принималось за содержание в исследуемых фольгах.

При скорости подачи водорода в камеру $10 \text{ см}^3/\text{ч}$ на 1 г загрузки до давления 1–2 атмосферы образцы получались без трещин, а содержание водорода соответствовало составу $H/Zr = 1,85$. Для получения образцов с меньшим содержанием водорода использовались меньшие, чем $10 \text{ см}^3/\text{ч}$, скорости подачи газа до давлений, меньших, чем атмосферное. После наводороживания в образце бинарного сплава содержание водорода соответствовало составу $ZrH_{1,85}$. Образцы четверного сплава имели состав $ZrH_{0,4}$, $ZrH_{0,8}$, $ZrH_{1,2}$, $ZrH_{1,6}$, $ZrH_{1,85}$. Образцы имели матовый цвет без видимых трещин на поверхности. Они обладали высокой хрупкостью и легко ломались при небольшой их деформации. Полученные образцы служили поглотителями в месбауэровских исследованиях.

Мессбауэровские исследования

Мессбауэровские исследования проводились при комнатной температуре. Использованы источники $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$ и $^{57}\text{Co}(\text{Ro})$. Проведены исследования сразу после гидрирования и на одном образце через 20 лет, как в режиме пропускания, так и в режиме регистрации электронов конверсии, с целью выяснения изменения фазового состава приповерхностных слоев. Изомерные сдвиги приведены относительно центра линий $\alpha\text{-Fe}$. В качестве примера спектры приведены на рис. 1–3.

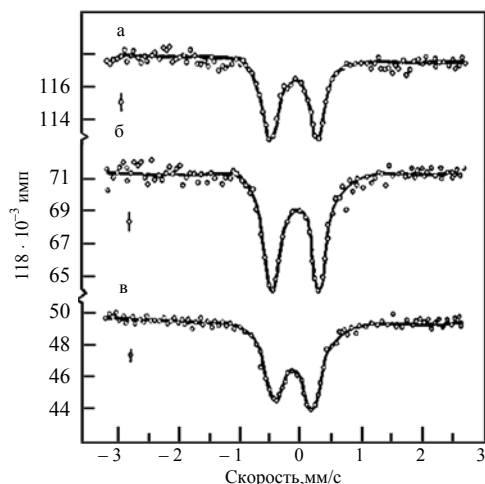


Рис. 1. Мессбауэровские спектры: а) сплава $\text{Zr} + 24 \text{ мас. \% Fe}$; б) сплава $\text{Zr} + 1,21 \text{ мас. \% Fe}$; в) сплава $\text{Zr} + 1,21 \text{ мас. \% Fe} + 0,81 \text{ мас. \% Cu} + 0,41 \text{ мас. \% W}$

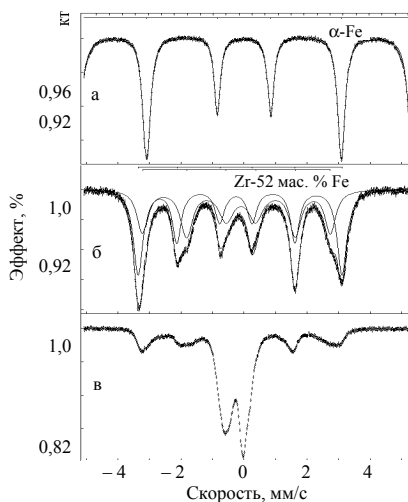


Рис. 2. Мессбауэровские спектры: а) $\alpha\text{-Fe}$; б) сплава Zr-52 мас. \% Fe ; в) четверного сплава, наводороженного до концентрации $\text{H/Zr} = 0,8$ через 20 лет

В исходных образцах сплавов железо находится в виде интерметаллидных соединений, а спектры (рис. 1) представляют собой линии квадрупольного расщепления с изомерным сдвигом $IS = (-0,32 \pm 0,03) \text{ мм/с}$ и квадрупольным расщеплением $QS = (0,84 \pm 0,09) \text{ мм/с}$ для двойного сплава и $QS = (0,64 : 0,74) \text{ мм/с}$ для четверного сплава, которые соответствуют параметрам интерметаллидного соединения Zr_3Fe в этих сплавах с включениями атомов дополнительных легирующих элементов как Cu , W [3]. При насыщении водородом вид спектров меняется в зависимости от концентрации водорода и состава сплава. На рис. 3 приведены спектры обоих сплавов, насыщенных водородом до состава $\text{ZrH}_{1,85}$. На рис. 3, а–е видно, что по мере роста концентрации водорода вид спектров меняется. Уменьшается доля парамагнитной фазы, представленной линиями квадрупольного расщепления в центре спектра и растет доля магнитной части, представленной линиями сверхтонкого магнитного расщепления. Причем по мере роста концентрации линии сверхтонкого магнитного расщепления становятся не только более широкими, но и сдвигаются к центру спектра. При наибольшей концентрации водорода спектр наводороженного образца двойного сплава

представляет собой линии квадрупольного расщепления ($IS = 0,10 \pm 0,05$ мм/с, $QS = 0,25 \pm 0,05$ мм/с). Эти параметры спектра соответствуют согласно работе [2] Zr-Fe гидриду.

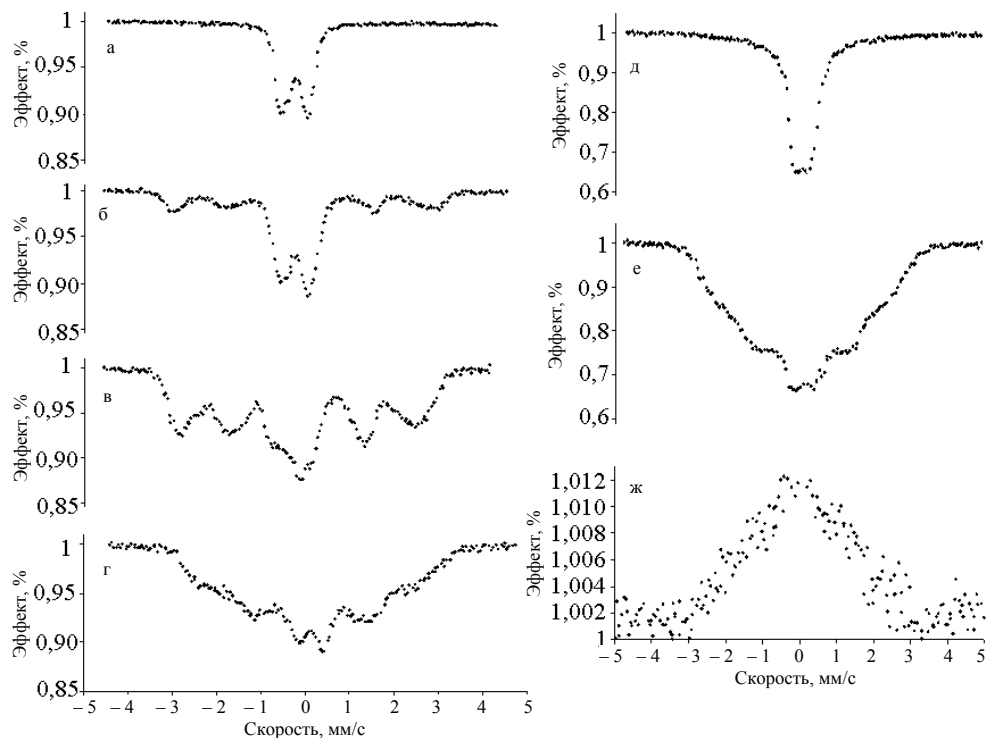


Рис. 3. Мессбауэровские спектры наводороженных образцов четверного сплава до концентраций водорода, соответствующих атомному соотношению H/Zr: а) 0,4; б) 0,8; в) 1,4; г) 1,6; е) 1,85; ж) 1,85 в режиме регистрации конверсионных электронов; д) двойного сплава 1,85

Однако в работе [3] такое состояние объясняется возникновением твердого раствора железа в гидридах ZrH. Состояние четверного сплава при этой же концентрации водорода существенно отличается от двойного сплава. На рис. 3,е видно, что кроме парамагнитной фазы имеется большая доля магнитной фазы, представленной непрерывным распределением линий сверхтонкого магнитного расщепления. Принимая во внимание, что образцы сплавов подвергались идентичным обработкам, эти различия можно объяснить только наличием дополнительного легирования. Таким образом, присутствие в сплавах атомов меди и вольфрама оказывают существенное влияние на взаимодействие водорода со сплавом и его элементами, в частности с железом. На этом же рис. 3,ж, представлен спектр, полученный с поверхностного слоя $\sim 0,3$ мкм методом конверсионной электронной мессбауэровской спектроскопии (КЭМС). Сопоставляя вид спектров рис. 3,е,ж можно утверждать, что они практически идентичны в пределах погрешности измерения. Это означает, что при взаимодействии образца с воздухом в его поверхностных слоях не происходит изменений фазового состава, то есть нет взаимодействия с кислородом или азотом.

Что касается интерпретации линий сверхтонкого расщепления магнитных фаз, проявляющихся на всех спектрах четверного сплава и двойного сплава [3], то в литературе имеются разные объяснения. В работе [3] выдвигается предположение, что образуются твердые растворы железа в гидридах ZrH и ZrH_2 . Различный вид спектров образцов сплавов с разным составом при одинаковой концентрации водорода объясняется влиянием дополнительных легирующих элементов. В работах [1, 2, 4] для сплавов с большими концентрациями железа обсуждается возможность образования частиц интерметаллического соединения $ZrFe_2$, причем их содержание зависит от температуры наводороживания и от концентрации водорода. Обоснованием выводов в работе [2] служит то, что при низких концентрациях водорода, согласно магнитным измерениям, образец является магнитным и при этом наблюдаются линии сверхтонкого магнитного расщепления. В работах [1, 2, 4] спектры сравниваются со спектром соединения $ZrFe_2$ и совпадение параметров спектров изучаемых образцов с параметрами спектров этого соединения служит основой вывода, что в процессе наводороживания происходит преобразование интерметаллида Zr_3Fe в $ZrFe_2$. В нашей работе получен спектр образца сплава по составу близкого к стехиометрическому составу $ZrFe_2$ (рис. 2, б) и спектр образца четверного сплава с концентрацией водорода $Zr/H = 0,8$ (рис. 2, в) после длительного хранения на воздухе при комнатной температуре. Анализ параметров этих спектров, а так же спектров, полученных сразу после наводороживания (рис. 3, б, в, г, е), позволяет сделать вывод, что в образцах при наводороживании возникают частицы, имеющие спектры по своим параметрам и виду близкие к параметрам соединения $ZrFe_2$. В работе [4] приводится спектр этого соединения, которое соответствует стехиометрическому составу. Спектр обрабатывался системой двух шестилинеек со слабо разрешенными линиями. В настоящей работе обработать спектр (рис. 2, б) по такой модели с удовлетворительным среднеквадратичным отклонением не удавалось. На рисунке приводятся линии двух систем магнитного расщепления. Обработка спектра образца сплава $Zr-Fe-Cu-W$, наводороженного до состава $ZrH_{0,8}$ (рис. 2, в) и имеющего линии по положению очень близкие к линиям соединения $ZrFe_2$, так же не приводит к удовлетворительным результатам. В работе [5] подобные явления объясняются наличием неоднородности локального окружения, приводящей к изменению параметров сверхтонкого взаимодействия. Анализ спектров одного и того же образца ($ZrH_{1,85}$) (рис. 2, в, рис. 3, б) приводит к предположению, что в процессе выдержки при комнатной температуре произошел переход части атомов железа из немагнитного состояния в парамагнитное, что следует из относительного возрастания интенсивности линий квадрупольного расщепления и уменьшения интенсивности линий сверхтонкого магнитного расщепления.

Таким образом, при наводороживании циркониевых сплавов происходят сложные процессы фазовых превращений, которые зависят как от температуры и длительности наводороживания, так и от состава сплавов. Для понимания этих процессов необходимы комплексные исследования, включающие рентгеноструктурный анализ и электронную микроскопию.

Выводы

1. Исследовано изменение состояния атомов железа в образцах сложнoleгированного циркониевого сплава (Zr-1,2 вес. % Fe-0,8 вес. % Cu-0,64 вес. % W) и двойного сплава (Zr + 1,21 вес. % Fe) при разных концентрациях насыщения водородом, соответствующих атомному соотношению H/Zr: от 0,4 до 1,85 после наводороживания и для образца с 0,8 через 20 лет.

2. Выяснено, что состояние атомов железа в образцах двойного (Zr-1,2 % Fe) и четверного (Zr-1,2 % Fe-0,8 % Cu-0,64 % W) сплавов после наводороживания зависят от ряда факторов.

В двойном сплаве при содержании водорода 1,85H/Zr образуется только парамагнитная фаза, вероятно являющаяся гидридом, и содержащая атомы Zr, Fe и H. Определение параметров мессбауровского спектра данной фазы позволит использовать значения данных параметров при расшифровке спектров оксидных пленок и возможно в дальнейшем поможет подтвердить или опровергнуть наличие гидридных фаз в оксидных пленках циркониевых сплавов.

В четверном сплаве кроме парамагнитной фазы имеются магнитные фазы с непрерывным распределением магнитных полей на ядрах атомов железа от значений соответствующих стехиометрическому соединению $ZrFe_2$ до более малых значений, вызванных по-видимому, как наличием размерного фактора частиц образовавшихся магнитных фаз, так и наличием легирующих элементов Cu и W атомы которых могут находиться в ближайшем окружении атомов железа в кристаллической решетке.

3. Показано, что в процессе хранения при комнатной температуре происходит преобразование одного вида фаз в другой вид, а именно для образца с содержанием водорода $H/Zr = 0,8$ относительное содержание магнитных фаз, предположительно $ZrFe_2$, уменьшается, а содержание парамагнитной фазы Zr-Fe-Cu-W-H возрастает, что свидетельствует о возможности диффузионных процессов при комнатной температуре и преобразование одних фаз в другие.

Список литературы

1. Aubertin F., Gonzer U., Campbell S. J. Hydrogen in Zr-Fe alloys: Mössbauer effect study // *Less.-Common Met.* 1984. Vol. 101. P. 437–440.
2. Aubertin F., Gonzer U., Campbell S. J. Hydride formation by zirconium-iron alloys and phase $Zr_4Fe_2O_{0,6}$ // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1984. Vol. 14. P. 2213–2223.
3. Бабикова Ю. Ф., Грузин П. Л., Иванов А. В. и др. Применение метода ЯГР для исследования перераспределения атомов железа в циркониевом сплаве при коррозии // *Атомная энергия.* 1975. Т. 38. Вып. 3. С. 138–143.
4. Aubertin F., Gonzer U., Stewart J. et. al. An appraisal of the phases of the zirconium-iron system // *Z. Metallk.* 1985. Vol. 76, N 4. P. 237–244.
5. Мессбауэровская спектроскопия замороженных растворов / Под ред. А. Вергеша, Д. Нады. Пер. Ю. Д. Перфильева. М.: Мир, 1998.