УДК 539.2/6

ТВЕРДОФАЗНОЕ СМАЧИВАНИЕ НА ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН В СИСТЕМЕ Zr–Nb

© 2012 г. А. С. Горнакова¹, Б. Б. Страумал^{1, 2}, А. Л. Петелин², А. Б. Страумал^{1, 2}

E-mail: alenahas@issp.ac.ru

Исследована микроструктура поликристаллических сплавов Zr—Nb с содержанием ниобия 1, 2.5, 4 и 8 мас. % в температурном интервале от 620 до 840°C. Было обнаружено, что в зависимости от температуры отжига и энергии границы зерен Zr/Zr вторая твердая фаза (β-Nb) образует либо цепочку отдельных линзоподобных включений, либо непрерывные однородные прослойки на границах зерен в цирконии. Было показано, что, чем больше количество второй твердой фазы, тем ниже лежит кажущаяся температуры окончания зернограничного смачивания. Построена модель, объясняющая зависимость температуры зернограничного смачивания от количества смачивающей фазы. Было определено, что в сплавах Zr—Nb не происходит полное смачивание всех границ зерен в цирконии второй твердой фазой.

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы цирконий-ниобий широко используются в современном реакторном машиностроении. Их поведение при термомеханической обработке и последующее изменение свойств во время эксплуатации (коррозия, гидридное охрупчивание) зависят от морфологии фаз α-Zr и β-Zr (β-Nb), поэтому для достижения оптимальной эффективности реакторных материалов необходимо знать соответствующие фазовые диаграммы и особенности фазовых превращений. Это относится как к объемным диаграммам и превращениям, так и к зернограничным превращениям. Недавно было обнаружено, что в целом ряде систем могут происходить так называемые зернограничные фазовые переходы смачивания. Выше некоторой температуры (температура зернограничного фазового перехода смачивания) на границах зерен могут образовываться равновесные прослойки второй фазы (расплава или второй твердой фазы), которые отделяют зерна первой фазы друг от друга. Такие зернограничные фазовые превращения сильно изменяют как микроструктуру, так и свойства двухфазных материалов. Образование термодинамически равновесных прослоек второй фазы выше температуры зернограничного фазового перехода смачивания изменяет механические свойства материала (может приводить как к сверхпластичности, так и к охрупчиванию материала), влияет на коррозионную стойкость, диффузионную проницаемость, рекристаллизацию и рост зерен, электрическое сопротивление материала и т.д. Особенно важны

в этом смысле недавно обнаруженные зернограничные фазовые переходы смачивания второй твердой фазой. В частности, они происходят в таких технологически важных системах, как железо-углерод, алюминий-цинк, алюминий-магний и т.д.

Сплавы на основе циркония широко используются в атомной технике для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов [1]. Наиболее широко в этих целях используются сплавы Zr-2.5 мас. % Nb. Эти сплавы применяются и в сочетании с другими легирующими компонентами, такими как железо [2, 3], олово [4], хром [5, 6], медь [7]. Эти элементы могут использоваться и в различных сочетаниях друг с другом [8, 9]. Изделия из сплавов цирконий-ниобий получают в основном с помощью механической экструзии в двухфазной области, где в равновесии находятся две твердые фазы α -Zr и β -Zr (β -Nb) [10]. Mexaнические свойства материала при деформации сильно зависят от его структуры и морфологии составляющих фаз. Свойства сплавов цирконийниобий во время эксплуатации определяются процессами деградации: а) образованием гидридов в объеме материала [11] за счет диффузии водорода через защитный слой оксидов [10]; б) коррозией [12]; в) ползучестью [13]. Все эти процессы деградации тоже определяются морфологией фаз, составляющих материал.

Недавно было обнаружено принципиально новое явление: фазовые переходы смачивания границ зерен прослойками второй твердой фазы [14, 15]. Оно состоит в том, что в двухфазных областях фазовых диаграмм вторая твердая фаза может располагаться по границам зерен первой как в виде равновесных тонких или толстых прослоек, так и в виде отдельных линзовидных частиц. Морфология второй фазы определяется соотно-



¹ Учреждение Российской академии наук Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка.

² Научно-исследовательский технический университет "МИСиС", Москва.

шением энергий границ зерен и межфазных границ и может зависеть как от температуры, так и от давления или концентрации легирующих элементов.

Фундаментальные сведения о расположении линий таких зернограничных превращений на традиционных объемных фазовых диаграммах можно использовать в прикладных целях для целенаправленного изменения свойств двухфазных материалов. Так, например, данные о зернограничных фазовых превращениях смачивания второй твердой фазой в настоящее время начинают использовать для улучшения технологий производства малоуглеродистых феррито-перлитных сталей для трубопроводов и заэвтектоидных сталей с высоким содержание углерода.

Совсем недавно было получено первое недвусмысленное свидетельство о том, что зернограничные фазовые переходы "смачивания твердой фазой" или обволакивания, действительно существуют [14, 16]. В прямых экспериментах на поликристаллах Zn-5 мас. % Аl было показано, что ниже некоторой температуры T_{WS} твердая фаза (Al) на границах зерен цинка имеет форму индивидуальных изолированных частиц [14, 16]. При температурах выше T_{WS} в поликристалле появляются границы зерен Zn/Zn, на которых фаза (Al) имеет форму непрерывной прослойки. С ростом температуры доля таких границ в поликристалле Zn/Zn постоянно увеличивается. Зернограничное фазовое превращение "смачивания твердой фазой" обратимо. Если образцы, уже отожженные ниже T_{WS} , повторно отжечь выше T_{WS} , то отдельные частицы (Al) на границах зерен быстро сливаются между собой, образуя непрерывный слой. И наоборот, если образцы, уже отожженные выше T_{ws} , повторно отжечь ниже T_{WS} , то непрерывная прослойка (Al) на границах разбивается на отдельные частицы. Аналогичный зернограничный фазовый переход от неполного смачивания второй твердой фазой к полному наблюдался и в системах алюминий-магний [17, 18] и кобальт-медь [19].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования микроструктуры методом индукционного плавления в вакууме были приготовлены сплавы Zr-1 мас. % Nb, Zr-2.5 мас. % Nb, Zr-4 мас. % Nb и Zr-8 мас. % Nb. Из полученных стержней были нарезаны шайбы толщиной 5 мм. Затем поликристаллические образцы запаивались в кварцевые ампулы (остаточное давление $P = 4 \cdot 10^{-4}$ Па) и отжигались в двухфазной области объемной фазовой диаграммы Zr-Nb, продолжительность отжига составила 720 ч. На рис. 1 представлена объемная фазовая диаграмма Zr-Nb, здесь же выделена часть фазовой





Рис. 1. *а* – Объемная фазовая диаграмма Zr–Nb; *б* – часть фазовой диаграммы Zr–Nb, с черными кружками, соответствующими температурам отжига.

диаграммы Zr—Nb, на которой кружками отмечены температуры отжигов исследуемых сплавов. После закалки в воду микроструктуру поликристаллических образцов исследовали с помощью оптического и сканирующего электронного микроскопов: сканирующий микроскоп "Tescan Vega TS5130 MM Oxford Instruments", позволяющий произвести фазовый анализ, и оптический микроскоп "Neophot-32" с камерой "10 Mpix Canon Digital Rebel XT".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены оптические микрофотографии сплава Zr–1 мас. % Nb для четырех температур отжига: 750, 780, 810 и 840°С. Видно, что с увеличением температуры отжига доля смоченных ГЗ растет. По серии микрофотографий, сделанных для каждой температуры отжига, проводился подсчет доли полностью смоченных ГЗ. Полностью смоченными считались границы зерен, на которых прослойка второй фазы непрерывно проходила от одного тройного стыка границ до другого.

8*



Рис. 2. Оптические микрофотографии поликристаллических образцов Zr–1 мас. % Nb: $a - T = 750^{\circ}$ С; $b - T = 780^{\circ}$ С; $b - T = 810^{\circ}$ С; $c - T = 840^{\circ}$ С, отжиг производился в течение 624, 573, 271 и 668 ч соответственно.

Результаты расчетов представлены на рис. 3. T_{ES} – температура эвтектоидного превращения. Для всех исследованных сплавов Zr–1 мас. % Nb, Zr–2.5 мас. % Nb, Zr–4 мас. % Nb и Zr–8 мас. % Nb экстраполяцией были определены температуры $T_{WS0} = 770^{\circ}$ С, 660°С, 655°С и 635°С соответ-



Рис. 3. Температурная зависимость доли смоченных ГЗ для сплавов Zr-1 мас. % Nb, Zr-2.5 мас. % Nb, Zr-4 мас. % Nb и Zr-8 мас. % Nb.

ственно. T_{WS0} — это температура, при которой доля полностью смоченных ГЗ в сплаве равна нулю. В результате было показано, что в данной системе происходит зернограничный фазовый переход смачивания границ Zr/Zr второй твердой фазой (Nb).

Также мы наблюдали, что с увеличением доли второй компоненты зависимости Zr-1 мас. % Nb, Zr-2.5 мас. % Nb, Zr-4 мас. % Nb и Zr-8 мас. % Nb смещаются в область более низких температур. Следовательно, чем больше второй компоненты, тем ниже температура перехода от неполного смачивания границ Zr/Zr второй твердой фазой (Nb) к полному. Таким образом, получается, что изменение концентрации (Nb) при одной и той же температуре отжига влияет на энергию границ зерен Zr/Zr, что невозможно.

В то же время известно, что при изменении концентрации компонентов в двухфазной области изменяется количественное соотношение фаз. Количество фаз в двухфазной области рассчитывается по "правилу отрезков". Из сказанного выше может показаться, что количество второй твердой фазы (Nb) влияет на формирование структуры при фазовом переходе смачивания. На самом деле при увеличении количества второй фазы линзоподобным образованиям и прослой-

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 76 № 1 2012



Рис. 4. Модель, демонстрирующая смыкания прослоек второй твердой фазы с ненулевыми контактными углами при увеличении количества смачивающей фазы.

кам этой фазы энергетически выгоднее "растекаться" вдоль границе зерен, а не расширять ее. При некотором критическом увеличении количества второй твердой фазы (Nb) наступает "смыкание" прослоек с ненулевыми контактными углами. Как следствие, мы фиксируем зернограничный фазовый переход смачивания при значительно более низкой температуре, чем реальная температура окончания фазового перехода смачивания.

На рис. 4 представлена модель "смыкания" прослоек второй твердой фазы с ненулевыми контактными углами смачивания при увеличении количества данной фазы. Достоверно судить о протекании фазового перехода смачивания в системе Zr–Nb можно только по точкам от сплава Zr–1 мас. % Nb, так как в нем доля границ Zr/Zr, смоченных второй твердой фазой (Nb).

Результирующие выводы: в системе Zr—Nb авторы наблюдали зернограничный твердофазный переход смачивания; 100% смачивание границ зерен в исследованных сплавах не происходит; и с увеличением доли второй твердой фазы температура T_{WS0} смещается в область более низких температур.

Авторы благодарят за финансовую поддержку РФФИ, проект № 09-02-00294.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Бескоровайный Н.М., Калин Б.А., Платонов П.А., Чернов И.И. Конструкционные материалы ядерных реакторов. М.: Энергоатомиздат, 1995. 704 с.
- Kim H.G., Park J.-Y., Jeong Y.-H. // J. Nucl. Mater. 2005. V. 345. P. 1.
- Ramos C., Saragovi C., Granovsky M.S. // J. Nucl. Mater. 2007. V. 366. P. 198.
- Chakravartty J.K., Kapoor R., Banerjee S., Prasad Y.V.R.K. // J. Nucl. Mater. 2007. V. 362. P. 75
- González R.O., Gribaudo L.M. // J. Nucl. Mater. 2005. V. 342. P. 14.
- 6. *Baek J.-H., Jeong Y.-H.* // J. Nucl. Mater. 2007. V. 361. P. 30.
- Kim H.-G., Kim Y.-H., Choi B.-K., Jeong Y.-H. // J. Nucl. Mater. 2007. V. 359. P. 268.
- Liu W., Li Q., Zhou B., Yan Q., Yao M. // J. Nucl. Mater. 2005. V. 341. P. 97.
- Park J.-Y., Choi B.-K., Jeong Y.-H., Jung Y.-H. // J. Nucl. Mater. 2005. V. 340. P. 237.
- Nam C., Lin J., Li H., Szpunar J.A., Holt R. // J. Nucl. Mater. 2006. V. 353. P. 135.
- 11. Kim S.-S. // J. Nucl. Mater. 2006. V. 349. P. 83.
- Park J.-Y., Choi B.-K., Yoo S.J., Jeong Y.H. // J. Nucl. Mater. 2007. V. 366. P. 59.
- Kim Y.-S., Im K.-S., Cheong Y.-M., Ahn S.-B. // J. Nucl. Mater. 2006. V. 346. P. 120.
- 14. López G.A., Mittemeijer E.J., Straumal B.B. // Acta. Mater. 2004. V. 52. P. 4537.
- 15. Страумал Б.Б. Фазовые переходы на границах зерен. М.: Наука, 2003. 327 с.
- 16. *Страумал Б.Б., Горнакова А.С., Лопес Г. //* Изв. РАН Сер. физ. 2005. Т. 69. № 9. Р. 1312.
- Straumal B.B., Baretzky B., Kogtenkova O.A. et al. // J. Mater. Sci. 2010. V. 45. P. 2057.
- 18. Страумал Б.Б., Горнакова А.С., Мазилкин А.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73. № 9. Р. 1265.
- Straumal B.B., Kogtenkova O.A., Straumal A.B. et al. // J. Mater. Sci. 2010. V. 45. P. 4271.