

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 621.039.53

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ ИЗ β -ОБЛАСТИ НА ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВЕ Zr–2.5Nb

© 2024 г. В. Ю. Янков^{a, b}, В. И. Пастухов^{a, b}, М. А. Зорина^a, С. В. Соловьева^{a, b},
А. А. Редикульцев^a, М. Л. Лобанов^{a, c, *}

^aУральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^bАО Институт реакторных материалов, а/я 29, Заречный,
Свердловская область, 624250 Россия

^cИнститут физики металлов имени М. Н. Михеева УроРАН,
ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: m.l.lobanov@urfu.ru

Поступила в редакцию 22.04.2024 г.

После доработки 10.07.2024 г.

Принята к публикации 21.07.2024 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии, включающей ориентационный анализ с использованием дифракции обратнорассеянных электронов, исследованы морфологические и кристаллографические особенности двухфазных $\alpha+\beta$ -состояний в сплаве Zr–2.5Nb, сформированных при охлаждении из β -области с различными скоростями охлаждения (“вода”, “воздух”, “печь”). При кристаллографическом анализе помимо ориентационных карт (EBSD) были использованы спектры разориентаций межкристаллитных и межфазных границ, а также восстановление высокотемпературных β -зерен по ориентационным соотношениям Бюргерса. Показано, что при существенных различиях в морфологических особенностях структурных состояний, обусловленных скоростями охлаждения, кристаллографически наблюдается практически одна и та же картина: полное совпадение спектров разориентаций межкристаллитных (α'/α' и α/α) и межфазных (α'/β и α/β)-границ. Рентгеновский анализ не зафиксировал наличие в структуре сплава β -фазы при закалке в воду, но показал ее заметное количество при меньших скоростях охлаждения. При этом химический состав β -фазы является близким к точке невариантного превращения (~ 20 ат. % Nb). Сделано предположение, что при всех скоростях охлаждения фазовые превращения реализуются по одному и тому же механизму – сдвиговая перестройка решетки ОЦК+ГПУ, сопровождающаяся направленными перескоками отдельных атомов. Подтверждено, что наблюдающаяся β -фаза является не сохраненной из высокотемпературной области, а выделившейся в процессе фазовых превращений по механизму сдвиг-тасовка на сформированных ранее α'/α' - или α/α -границах.

Ключевые слова: сплав Zr–2.5Nb, фазовые $\beta\leftrightarrow\alpha$ -превращения, сканирующая электронная микроскопия, ориентационная микроскопия (EBSD)

DOI: 10.31857/S0015323024100107, EDN: JEYHDE

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе циркония являются основными материалами для конструкционных и функциональных изделий, используемых в агрессивных условиях активной зоны реакторов на тепловых нейтронах. Их применение в атомной энергетике обусловлено оптимальными химическими и физико-механическими свойствами, в частности, низким сечением захвата тепловых нейтронов, а также хорошей коррози-

онной стойкостью в воде и пароводяной среде [1–6]. Помимо атомной промышленности цирконий и сплавы на его основе находят широкое применение в химической промышленности и медицине [7–10].

В настоящее время выделяют несколько проблем, возникающих в циркониевых сплавах, в частности, в сплаве с 2.5 мас. % Nb (Zr–2.5Nb) во время эксплуатации в активной зоне тепловых ядерных реакторов: радиационный рост и

термическую ползучесть [11–13], низкую коррозионную стойкость в пароводяной смеси в условиях повышенных температур [14–16] и высокую склонность к наводороживанию, приводящую к образованию гидридных фаз и, соответственно, к охрупчиванию [17–19]. Указанные проблемы в циркониевых сплавах имеют тесную взаимосвязь с исходным структурно-фазовым состоянием материала в момент начала его эксплуатации [11, 15, 19].

Формирование структурно-фазового состояния при изготовлении изделий из циркониевых сплавов для ядерных реакторов предполагает многократные и разнообразные процессы деформационной, термодформационной и термической обработок, в том числе нагрев в двух $(\alpha+\beta)$ - или однофазную β - области с последующим охлаждением при различных скоростях [20–24]. В результате происходит частичная или полная перекристаллизация сплава за счет $\alpha\rightarrow\beta\rightarrow\alpha(\alpha')$ -превращения по сдвиговому или диффузионно-контролируемому механизмам [22–28]. На практике в сплаве Zr–2.5Nb по окончании технологических операций могут реализовываться различные структурно-фазовые состояния, включающие пластины мартенсита α' -фазы [1–3, 22–24], крупные пластины α -фазы в виде корзиночного плетения с дисперсными выделениями β -фазы, между пластинами [2–4, 25–28], равноосные зерна α -фазы с мелкодисперсными выделениями β_{Nb} -фазы [4–6, 22–24].

Феноменологическая модель протекания мартенситного превращения, включающая элементы кристаллографического описания и основанная на механизме, предложенном Бюргерсом [29], приведена в работах [30, 31]. Мартенситное превращение протекает со скоростью распространения звука в материале и приводит к образованию метастабильной α' -фазы.

В работах [31–33] методами молекулярно-динамического моделирования показано, что ОЦК–ГПУ-переход в цирконии не является диффузионно-контролируемым, т. е. проходит со скоростью порядка скорости звука в две стадии: стадия более медленного развития неустойчивости длинноволновых акустических фононов и стадия быстрого развития неустойчивости коротковолновых фононов.

Важно отметить, что независимо от механизма превращения (сдвигового или диффузионно-контролируемого) ориентационное соотношение (ОС) Бюргерса: $\{110\}\beta\|\{0001\}\alpha$, $\langle 111 \rangle\beta\|\langle 11\bar{2}0 \rangle\alpha$ практически всегда выполняется [1, 29, 34–36].

Реализация в соответствии с ОС многовариантного $\beta\rightarrow\alpha'(\alpha)$ -превращения (1 ориентировка β -фазы превращается в 12 ориентировок $\alpha'(\alpha)$ -

фазы, расположенных в пространстве ориентаций достаточно равномерно) не предполагает возникновения кристаллографической текстуры. При этом формирование кристаллографической текстуры в исходном текстурованном материале в результате двойной фазовой перекристаллизации $\alpha\rightarrow\beta$ ($1_{\alpha}\rightarrow 6_{\beta}$, при нагреве) и $\beta\rightarrow\alpha'(\alpha)$ ($6_{\beta}\rightarrow 6\times 12=48_{\alpha}$, при охлаждении) является известным фактом. Возможный механизм сохранения текстуры показан в [37, 38]. Также факт структурно-текстурной наследственности при многократной фазовой перекристаллизации был хорошо продемонстрирован на примере сплава Ti–6Al–4V [37]. В работах [39–41] подобные факты текстурной наследственности в сталях и бронзах объяснены формированием зародышей новой фазы на кристаллографически упорядоченных границах, близких к границам решетки совпадающих узлов (PCY), например, $\Sigma 3$, $\Sigma 33$ и др. Такие границы формируются в материале в результате предшествующей его деформации (между стабильными деформационными ориентировками) или в результате фазовых превращений, реализующихся в соответствии с ОС.

Понимание кристаллографических закономерностей возникновения локальных текстурных состояний в материале совместно с информацией о фазовом составе, форме и размерах зерен при фазовых превращениях в процессе термических обработок является основой для проектирования структуры материала или изделия для различных применений.

Настоящая работа посвящена изучению особенностей фазового $\beta\rightarrow\alpha(\alpha')$ -превращения в сплаве Zr–2.5Nb после охлаждения из высокотемпературной однофазной области с различными скоростями.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы прямоугольной формы ($3.3\times 5.0\times 4.0$ мм) из сплава Zr–2.5Nb, вырезанные из трубной заготовки, нагревали до температуры 930°C с последующей выдержкой в течение 30 мин для полной гомогенизации в однофазной β -области. Охлаждение материала производили в различных средах: в воде ($>100^{\circ}\text{C}/\text{c}$), на воздухе ($\sim 15^{\circ}\text{C}/\text{c}$) и в печи ($\sim 0.1^{\circ}\text{C}/\text{c}$).

Исследования проводили на прямоугольных пластинах, вырезанных по плоскости, образованной осью и радиусом трубы, в нормальном направлении к оси трубы.

Образцы для ориентационных исследований с использованием дифракции обратнорассеянных электронов (electron back scatter diffrac-

tion – EBSD) готовили на установке двухструйной электрополировки Twin Jet (Fischione) в электролите 90% CH_3COOH + 10% HClO_4 при напряжении 22–25 В и пониженной температуре. Сканирующую электронную микроскопию выполняли при 20 кВ на TESCAN Mira3 LMU, оснащенный Nordlys Nano EBSD. Шаг сканирования составлял 0.2 мкм. Погрешность определения ориентации кристаллической решетки не превышала $\pm 1^\circ$ (в среднем $\pm 0.5^\circ$).

Реконструкцию высокотемпературной исходной β -фазы проводили с помощью программы AZtech Crystals. В работах [42–46] представлены методы восстановления высокотемпературной фазы по кристаллографическим характеристикам мартенситной структуры (разориентации соседних реек мартенсита) при помощи EBSD. Возможность восстановления обусловлена кооперативной перестройкой конфигураций атомов при сдвиговых превращениях, где связь между исходной структурой и продуктами превращения прослеживается через ОС. Выполнение ОС приводит к появлению в новой структуре специальных строго определенных разориентаций, по наличию и количеству которых может быть проведено восстановление ориентации зерен родительской фазы [42]. Точность методов ограничивается количеством анализируемых элементов (пикселей) и, соответственно, временем вычислений [45]. При восстановлении β -зерна точность выполнения ОС Бюргера составляла величину менее 10° .

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре D8 ADVANCE в излучении $\text{Cu K}\alpha$. Нагартованной слой удаляли электрохимическим травлением. Качественный фазовый анализ дифрактограмм проводили в программном обеспечении (ПО) DIFFRAC.EVA. Количественную оценку объемной доли фаз проводили по результатам обработки дифракционных картин в ПО DIFFRAC.TOPAS по соотношению интегральной интенсивности линий выбранной фазы относительно общей интенсивности. Погрешность измерения для объемной доли α - и β -фаз составила $\pm 1.0\%$.

Параметры кристаллической решетки α_{Zr} -фазы определяли по дифракционным максимумам {006} ($2\theta \sim 127^\circ$) и {205} ($2\theta \sim 136^\circ$). Погрешность измерения для параметра “ a ” составила менее ± 0.0001 нм, для параметра “ c ” – ± 0.0001 нм.

Также по уширению (B) дифракционных максимумов {006} и {205} определяли уровень микронапряжений для α_{Zr} -фазы. Погрешность для величины микронапряжений составила $\pm 10\%$.

Параметр кристаллической решетки β_{Zr} -фазы был рассчитан по дифракционным максимумам

{110}, {200}, {211}, {220}, {310}, {222} с использованием функции Нельсона–Райли [47]:

$$\phi(\theta) = \frac{1}{2} \times \left(\frac{\cos^2 \theta}{\theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} \right), \quad (1)$$

где $\phi(\theta)$ – функция экстраполяции Нельсона–Райли, θ – угол между падающим лучом и кристаллографической плоскостью. Погрешность измерения параметра решетки β_{Zr} -фазы составила менее ± 0.0001 нм.

Содержание Nb в β_{Zr} -фазе ($C_{\text{Nb-}\beta}$) оценивали по изменению параметра решетки a_β по формуле [47–50]:

$$C_{\text{Nb-}\beta} = (a_{\text{Zr}} - a_\beta) / (a_{\text{Zr}} - a_{\text{Nb}}) \times 100 \text{ ат.}\%, \quad (2)$$

где a_{Zr} – параметр решетки нелегированного β -Zr, равный 0,3590 нм, a_β – параметр решетки экспериментально полученной β -фазы, a_{Nb} – параметр решетки Nb, равный 0.3303 нм. Параметры решетки для чистых элементов взяты из коммерческого программного обеспечения в виде базы данных для рентгеноструктурного анализа Powder Diffraction File версии 2.0, 2023 года.

Абсолютная погрешность для содержания Nb в β -фазе составила менее ± 0.4 ат. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ равновесной фазовой диаграммы Zr–Nb для сплава Zr–2.5Nb при бесконечно медленном охлаждении из β -области [2, 5, 6] показывает следующую последовательность изменения фазового состояния материала. При температуре начала полиморфного превращения ($T_{\text{пп}}$) 830–840°C начинается выделение кристаллитов α_{Zr} -фазы с постепенным замещением β_{Zr} -фазы. Охлаждение в двухфазной $\alpha+\beta$ -области до температуры невариантного превращения ($T_{\text{н}}$) приводит к обогащению оставшейся β_{Zr} -фазы по Nb до значения, соответствующего точке невариантного превращения (около 18.5 мас. %). При достижении температуры 620–630°C происходит невариантное превращение обогащенной β_{Zr} -фазы в смесь α_{Zr} - и β_{Nb} -фаз. Содержание Nb в последней составляет более 90 мас. %.

Исходное структурное состояние образцов до термической обработки характеризовалось наличием зерен α_{Zr} -фазы, несколько вытянутых в направлении деформации, кристаллитов $\alpha(\alpha')_{\text{Zr}}$ -фазы пластинчатой морфологии, а также светлыми прослойками, вероятно β_{Zr} -фазы (рис. 1а, 1б). Представленная микроструктура сплава Zr–2.5Nb соответствует его горячей деформации в $\alpha+\beta$ -области с последующим сравнительно медленным охлаждением [5, 6].

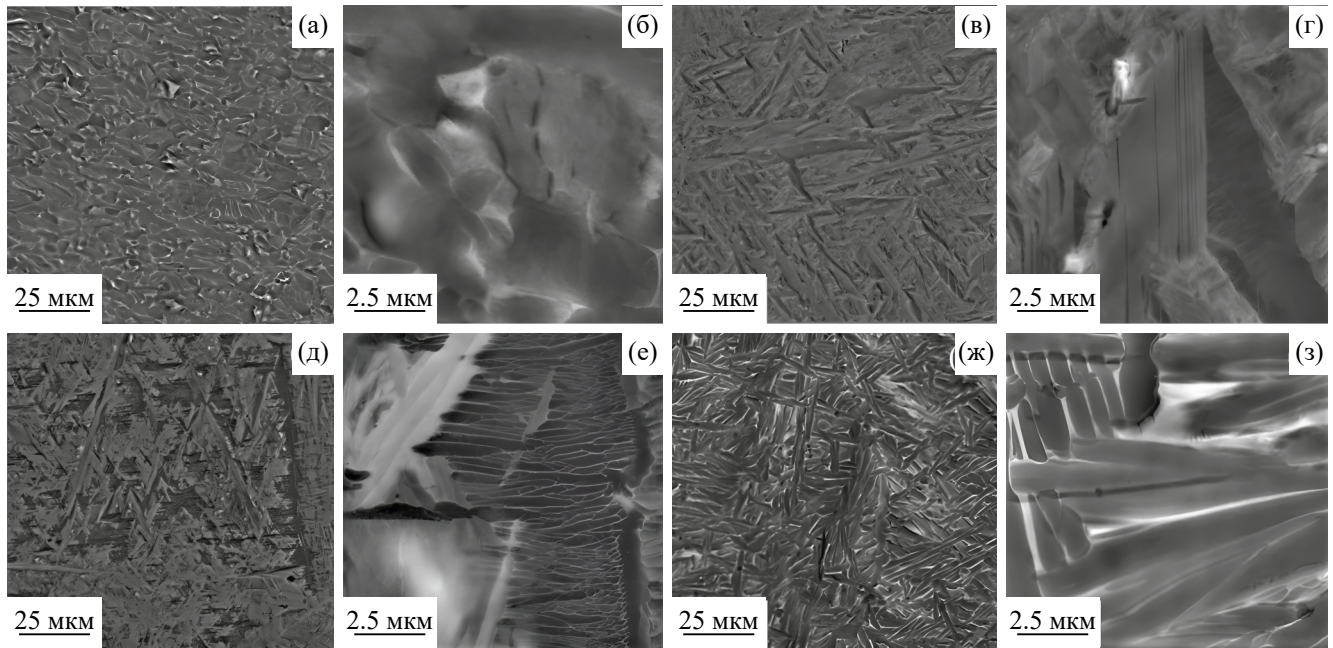


Рис. 1. Микроструктура сплава Zr–2.5Nb в исходном состоянии и после различных режимов охлаждения (СЭМ, отраженные электроны): а, б – исходное состояние; в, г – охлаждение в воде; д, е – на воздухе; ж, з – в печи.

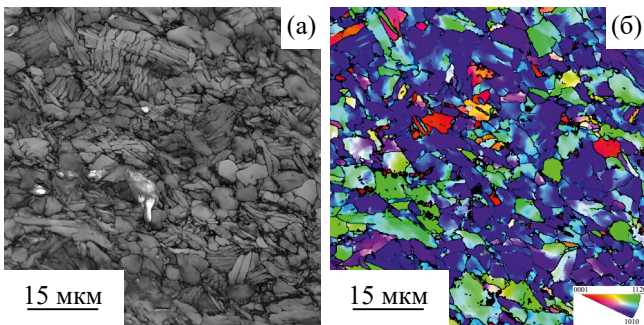


Рис. 2. Ориентационный анализ исходного состояния сплава Zr–2.5Nb: а – контраст в обратнорассеянных электронах; б – карта основных ориентаций в цветах обратной полюсной фигуры.

Микроструктуры образцов, охлажденных с различной скоростью из высокотемпературной β -области, имеют как общие черты, так и значительные отличия (рис. 1в–1з). Наибольшее сходство наблюдается между образцами, охлажденными в воде и на воздухе. Структура указанных образцов состоит из отдельных крупных и наборов дисперсных пластин α' (α)-фазы, иногда характеризующихся заостренным основанием (рис. 1в–1е). В образце, охлаждение которого проходило на воздухе, между пластинами α' (α)-фазы наблюдались тонкие светлые прослойки, схожие с теми, что фиксировались в исходной микроструктуре (рис. 1е). Структурное состояние образца, охлажденного в печи, характеризовалось крупными пластинами α -фазы с

близкими размерами и более гладкими границами в основании, а также хорошо видимыми прослойками второй фазы, предположительно β_{Zr} -фазы (рис. 1ж, 1з).

Проведенный ориентационный анализ (EBSD) показал, что в исходном состоянии наблюдалась структура, состоящая из зерен α_{Zr} -фазы, вытянутых вдоль направления деформации и кристаллитов пластинчатой морфологии близких размеров и ориентации, а также межзеренных прослоек с ОЦК-решеткой – β_{Zr} -фаза (рис. 1а, б; рис. 2). Интересно отметить, что некоторые крупные зерна α -фазы, т. е. области, имеющие одну ориентацию (рис. 2б), на изображении в обратно рассеянных электронах характеризуются наличием полосового контраста, соответствующего рельефу поверхности в виде набора пластин, который предполагает сдвиговой характер происхождения указанных зерен (рис. 2а).

Результаты практически полного (до 99%) восстановления высокотемпературной структуры ОЦК-фазы с использованием ОС Бюргера, характеризующейся близким размером зерен для всех термических обработок, однозначно подтверждают наличие доминирующей сдвиговой составляющей в механизмах фазовых превращений при всех скоростях охлаждения (рис. 3а, 3г, 3ж). Следует отметить различия в морфологии границ зерен после разных видов охлаждения образцов. Границы зерен после охлаждения в печи по сравнению с границами, зафиксированными после более высоких скоро-

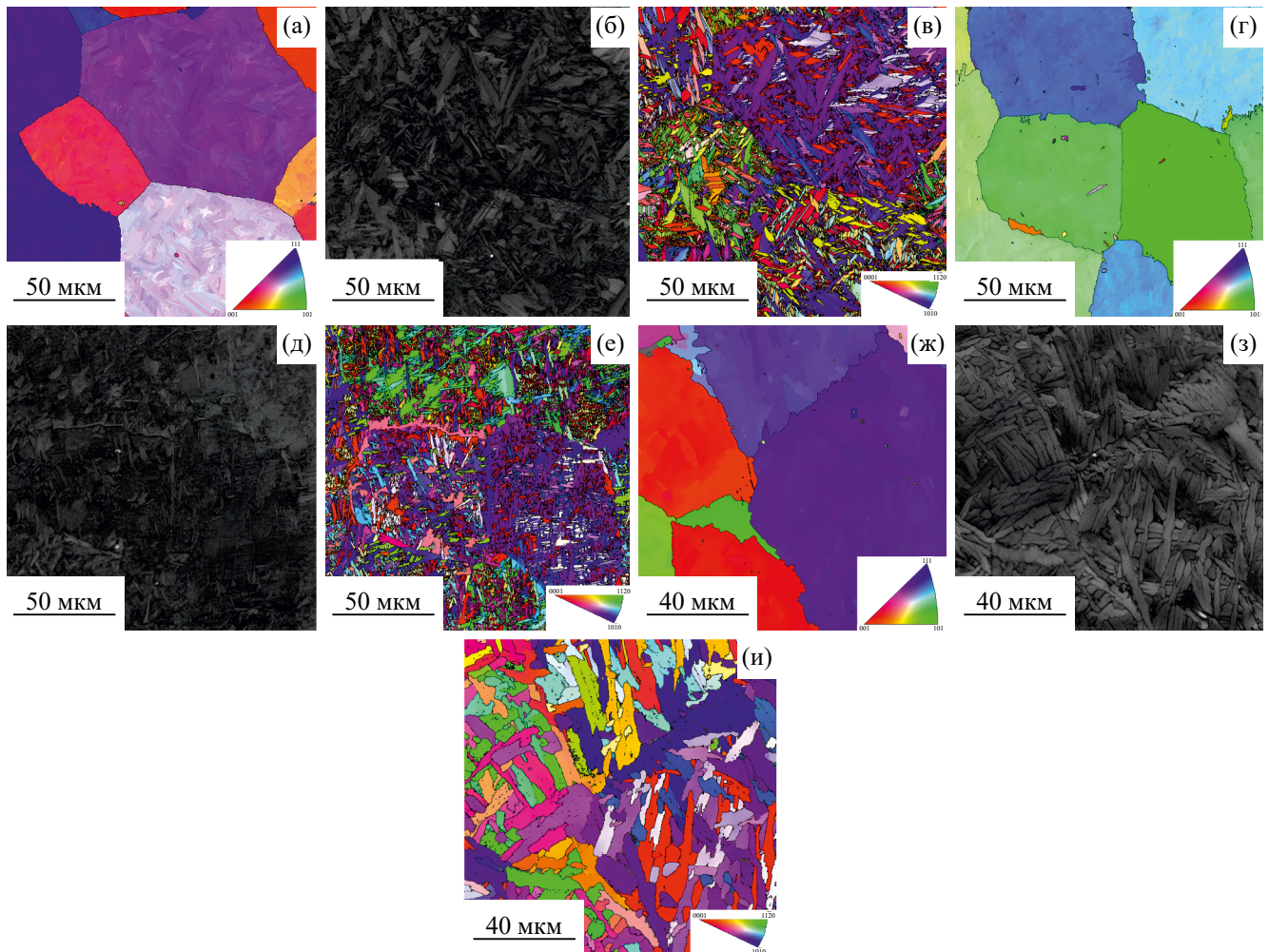


Рис. 3. Ориентационный анализ структуры сплава Zr–2.5Nb после различных режимов охлаждения: реконструкция высокотемпературных зерен β -фазы (а, г, ж), контраст дифракции обратнорассеянных электронов (б, д, з), карты основных ориентаций кристаллитов α -фазы (в, е, и); а, б, в – вода; г, д, е – воздух; ж, з, и – печь.

стей охлаждения, характеризуются более неравновесным состоянием – не являются плоскими (извилистые, зубчатые).

Охлаждение в воде привело к формированию крупных отдельных пластин α'_{Zr} -фазы шириной до 10–15 мкм и длиной, достигающей половины размера зерна бывшей высокотемпературной β -фазы (~50 мкм), а также мелкодисперсных ламелей α'_{Zr} -фазы, образующих пакеты (рис. 3б, 3в). Для образца, прошедшего охлаждение на воздухе, наблюдалось более равномерное распределение пластин α'_{Zr} -фазы по размерам (рис. 3д, 3е). Стоит отметить наличие крупных прослоек одной ориентации α'_{Zr} -фазы по границам бывшего высокотемпературного зерна β -фазы.

Локальный кристаллографический анализ для этих видов охлаждения показал, что в крупных ламелях α'_{Zr} -фазы наблюдаются дополнительные высокоугловые границы, формирующие колонии α'_{Zr} -фазы одинаковой ориентации, напоминаю-

щие по морфологии двойники. Часть пластин из таких колоний характеризуется углами разориентации близкими к 60° вокруг оси a_α и может быть классифицирована как двойники типа $\{10\bar{1}1\}$. Остальные пластины той же колонии характеризуются наличием углов разориентаций $\sim 85^\circ$ вокруг оси a_α и может быть классифицирована как двойники типа $\{10\bar{1}2\}$. Исходя из анализа полученной микроструктуры после охлаждения в воде и на воздухе можно сделать предположение, что между температурой начала $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения ($T_{\text{ни}}$) и $T_{\text{н}}$ образовывались α' -колонии, состоящие из относительно крупных чередующихся α' -ламелей с двойниковой разориентацией и более дисперсных пластин α'_{Zr} -фазы. Одновременное образование двойников разного типа, по-видимому, связано с компенсацией упругих напряжений при фазовом превращении $\beta \rightarrow \alpha'_{Zr}$ [33].

Образец после охлаждения в печи характеризуется наличием так называемой структу-

ры “корзиночного плетения” [1, 2] в виде “наслаивающихся” друг на друга пластин α_{Zr} -фазы с прослойками ОЦК-фазы, вероятно β_{Zr} -фазы, по их границам, (рис. 3з, и). Размеры всех пластин α_{Zr} -фазы значительно меньше размера высокотемпературного родительского зерна β -фазы. Это свидетельствует о том, что местами зарождения α -пластин во внутренних объемах высокотемпературного зерна β -фазы являются уже раннее сформированные ламели α_{Zr} -фазы, зарождение которых в свою очередь происходит на границах высокотемпературной фазы.

Для всех скоростей охлаждения в спектрах разориентаций межкристаллитных границ $\alpha'(\alpha)$ -фазы наблюдаются интенсивные максимумы на углах близких к 60° и 90° , а также менее значительные пики на углах около 10° , 30° и 73° . Наличие в спектрах сложного составного пика на 60° , а также пиков на 10° и 90° полностью соответствует теоретически рассчитанным [51] и экспериментально подтвержденным [52, 53] ГПУ-структурам, образовавшимся при ОЦК→ГПУ-превращении по сдвиговому механизму в соответствии с ОС Бюргерса. Важно отметить, что все границы между $\alpha'(\alpha)$ -кристаллитами, находящиеся внутри исходных β -зерен, практически точно соответствуют “бюргеровским” границам (отклонение меньше 1°).

Ориентационный анализ (EBSD) во всех исследуемых образцах позволил выявить наличие β -фазы: при охлаждении в воде не более 0.2 об. %, на воздухе не более 0.3 об. %, в печи не более 2.4 об. %. Следует отметить, что результаты ориентационного фазового анализа малых областей, находящихся на стыке кристаллитов основной фазы, т.е. в наиболее трудно идентифицируемых местах, не могут быть использованы для достоверного определения объемной доли дисперсных выделений. Однако с учетом того, что при ориентационном анализе при любых процедурах обработки изображений не возникают “новые” ориентировки, данные EBSD могут быть использованы для анализа взаимных разориентаций между соседствующими фазовыми составляющими.

Для всех образцов наблюдаются качественно схожие спектры угловых отклонений межфазных границ $\beta/\alpha'(\alpha)$ от “бюргеровских” разориентаций (рис. 4). Во всех спектрах наблюдаются пики на углах 0° , $\sim 30^\circ$, $\sim 35^\circ$, $\sim 42^\circ$. Пик на 42° соответствует ситуации, когда ориентации соседствующих кристаллитов $\alpha'(\alpha)$ - и β -фаз в углах Эйлера практически совпадают. Данная ситуация, по всей видимости, является ошибочной, возникающей при использовании преобразования Хафа. В случае ошибочной идентификации фазы $\alpha'(\alpha)$ вместо β или наоборот между кристаллита-

ми $\alpha'(\alpha)$ - и β -фаз должны возникать отклонения от точного ОС на углы $\sim 45^\circ$, соответствующие минимальным разориентациям описываемым ОС. В работе [54] показаны подобные ошибочные случаи определения отдельных выделений фаз и их ориентаций при проведении методом EBSD γ/α -фазового анализа в сталях.

Одной из вероятных причин появления наблюдаемых отклонений межфазных границ $\beta/\alpha'(\alpha)$ от “бюргеровских” разориентаций (рис. 4) является наличие большой сдвиговой компоненты деформации при фазовых превращениях, которая приводит к переориентации как $\alpha'(\alpha)$ -, так и зерен β -фазы и повышению плотности дислокаций в них. Это приводит к отклонениям от точных ОС Бюргерса, а также к возможности ошибочной идентификации фаз, дающей дискретный набор разориентировок. Действительно, при большой скорости охлаждения (вода, воздух) спектры отклонений от ОС Бюргерса имеют максимальное искажение. При медленном охлаждении ОС Бюргерса выполняются практически точно (рис. 4е).

Рентгеновский фазовый анализ образцов сплава Zr–2.5Nb в целом подтвердил результаты ориентационной микроскопии (рис. 5, табл. 1). В случае образца, охлажденного в воде, наличие β_{Zr} -фазы не выявлено (рис. 5б). Важно отметить значительные расхождения в параметрах решетки α' -фазы в образцах, закаленных в воду, и α -фазы в образцах, охлажденных с печью. Очевидно, расхождения в параметрах решетки свидетельствует о наличии в α' -фазе при сдвиговом превращении термодинамически неравновесной концентрации атомов Nb и микронапряжений (табл. 1).

При охлаждении образцов на воздухе и в печи наблюдается двухфазное $\alpha+\beta$ -состояние. Доля β_{Zr} -фазы в сплаве для указанных образцов показывает сильную зависимость количества ОЦК-фазы от скорости охлаждения. Содержание Nb в β_{Zr} -фазе варьируется от 18.8 до 26.4 ат. % и близко по составу к точке невариантного превращения, по сравнению с концентрацией Nb в β_{Nb} -фазе, формирующейся в результате невариантного превращения (~ 90 ат. %) в соответствии с равновесной диаграммой состояния. По всей видимости в процессе охлаждения ниже $T_{\text{ниж}}$ идет выделение α -пластин в существующих зернах β -фазы. Вблизи температуры $T_{\text{н}}$ из оставшейся β -фазы происходит образование смеси α - и β_{Zr} -фаз, при этом в случае более медленного охлаждения (в печи) происходит дальнейшее обогащение ОЦК-фазы по Nb до ~ 26 ат. %. Результаты настоящей работы по скоростям охлаждения в воде и в печи практически повторяют результаты, полученные в [28].

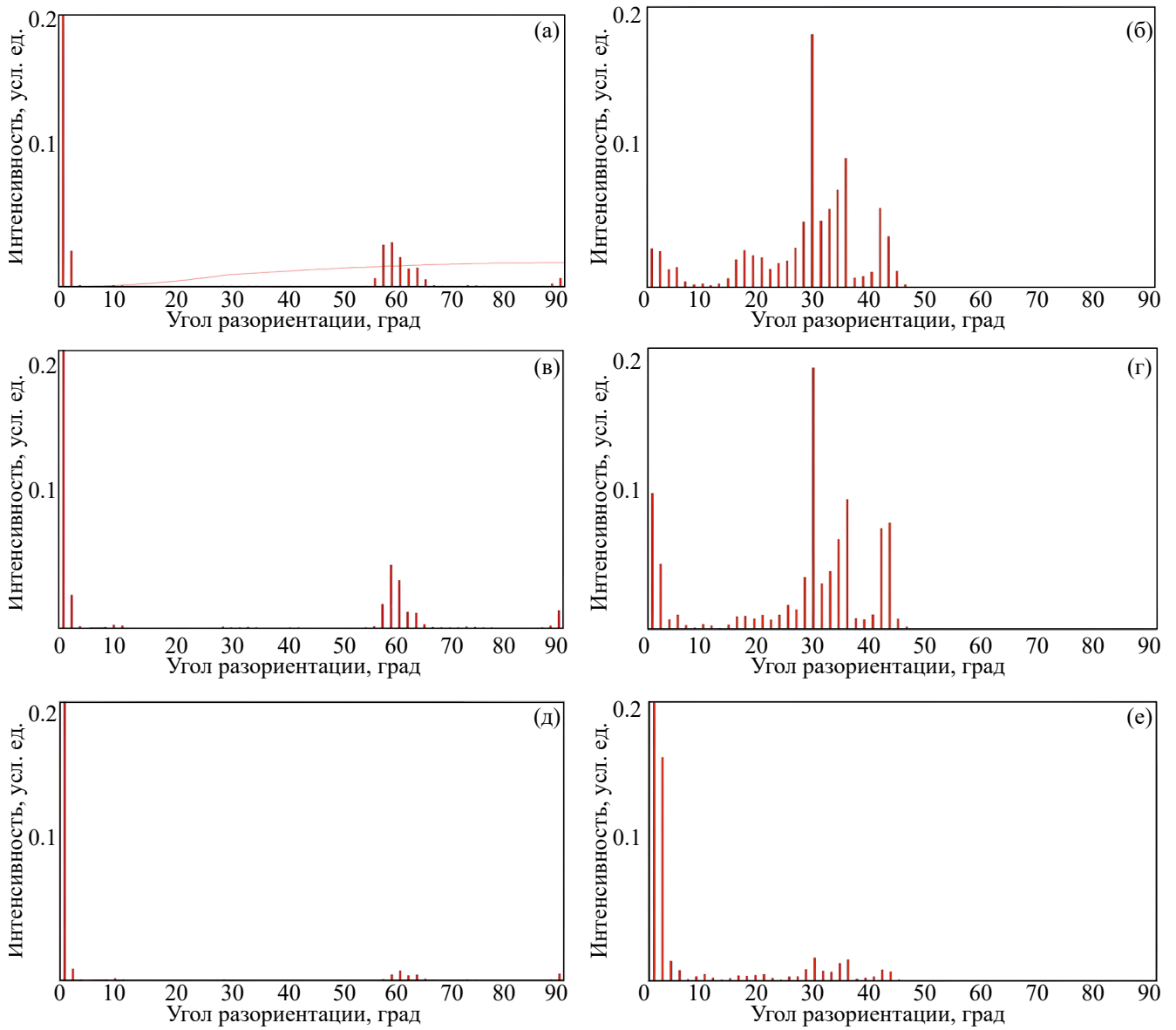


Рис. 4. Спектры углов разориентаций кристаллитов α' (α)-фазы (а, в, д) и углов отклонений межфазных границ α' (α)/ β от ОС Бюргерса (б, г, е): а, б – после охлаждения в воде; в, г – после охлаждения на воздухе; д, е – после охлаждения в печи.

Таблица 1. Результаты рентгеноструктурного анализа

Образец	Параметр решетки α_{Zr} -фазы, нм		Параметр решетки β_{Zr} -фазы, нм	Микронапряжения, угл. мин.		Содержание фаз, об. %		Содержание Nb в β_{Zr} -фазе, ат. %
	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	$B_{205}(136^\circ)$	$B_{006}(127^\circ)$	α_{Zr} -фаза	β_{Zr} -фаза	
Исходный	0.3228	0.5146	0.3520	77±8	76±8	97.5±0.2	2.5±0.2	24.4±0.4
После охлаждения в воде	0.3223	0.5146	—	79±8	77±8	100	—	—
После охлаждения на воздухе	0.3232	0.5149	0.3536	58±6	74±8	96.0±0.2	4.0±0.2	18.8±0.4
После охлаждения в печи	0.3233	0.5150	0.3514	25±3	31±3	89.1±0.6	10.9±0.6	26.5±0.4

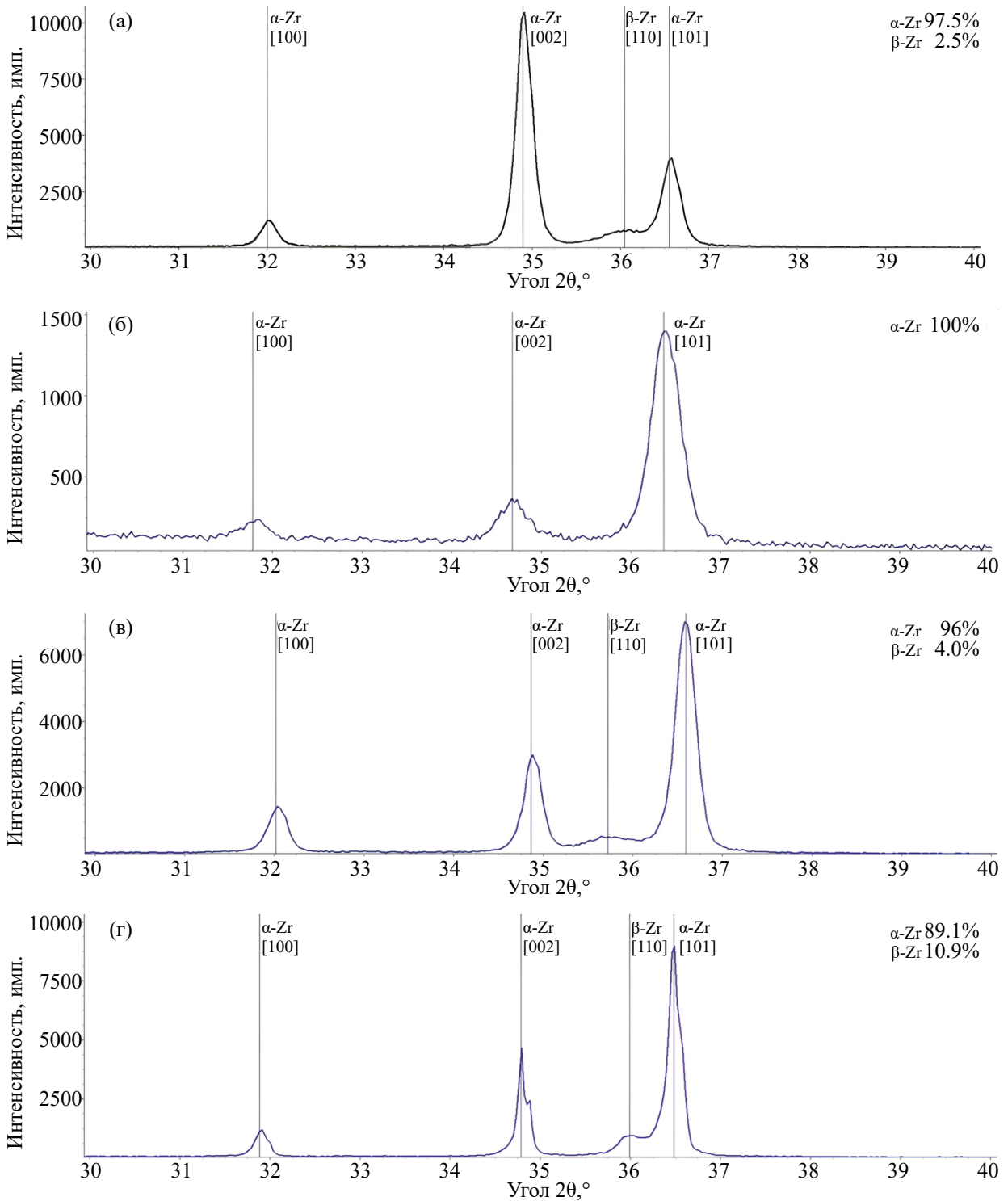


Рис. 5. Дифрактограммы образцов сплава Zr–2.5Nb после различных режимов охлаждения: а – в исходном состоянии; б – в воде; в – на воздухе; г – в печи.

Результаты проведенных исследований позволяют предложить следующий механизм формирования структуры в сплаве Zr–2.5Nb вне зависимости от скорости охлаждения. При охлаждении в момент достижения системой T_{III} в β -твердом

растворе начинается выделение первых (наиболее крупных) пластин α' (α)-фазы по механизму сдвиговой перестройки ОЦК→ГПУ-решетки, дополненной направленными перескоками атомов. Очевидно, что трансформация кристалли-

ческой решетки сопровождается выделением энергии, т. е. локальная область вокруг пластины разогревается, приблизительно до температуры $\leq T_{\text{min}}$. Если время пребывания при повышенной температуре данной локальной области материала оказывается достаточным для развития диффузионных процессов, то происходит некоторое перераспределение Nb между $\alpha'(\alpha)$ - и β -фазами.

Дальнейшее быстрое охлаждение системы приводит к образованию вторичных и даже третичных пластин α' -фазы, местами зарождения которых являются границы ранее выделенных пластин. Очевидно, что при достаточности времени также возможно перераспределение Nb между α' - и β -фазами.

В случае сравнительно медленного охлаждения системы α -фаза образуется в виде пакетов, состоящих из крупных пластин близких ориентаций, разориентация между которыми составляет не более 10° . Данные пакеты растут до столкновения друг с другом.

Границы между кристаллитами $\alpha'(\alpha)$ -фазы, образовавшимися в пределах одного β -зерна, являются кристаллографически обусловленными, соответствующими ОС Бюргерса. По своей структуре такие границы соответствуют “кристаллической решетке” исходной β -фазы. Поскольку система находится в области между T_{min} и T_n , предполагающей равновесие между α - и β -фазами на данных границах происходит формирование вторичной β_{II} -фазы по механизму сдвиговой перестройки ГПУ→ОЦК-решетки, дополненной направленными перескоками атомов. При этом β_{II} -фаза должна находиться с обоими α -соседями в Бюргеровских разориентациях, то есть соответствовать исходной ориентации β -фазы, поскольку последняя является единственной, удовлетворяющей данному условию. Процесс должен идти с поглощением тепла, т. е. при возникновении вторичной β -фазы (β_{II}) система локально понижает свою температуру стремясь к T_n . Очевидно, что процесс макропревращений $\beta \rightarrow \alpha'(\alpha) \rightarrow \beta_{\text{II}}$ заканчивается при температуре T_n практически в изотермических условиях. В случае достаточности времени β_{II} -фаза за счет диффузионного перераспределения элементов приобретает состав точки невариантного превращения. Таким образом, наблюдающаяся β -фаза является не сохраненной из высокотемпературной области, а выделенной в процессе фазовых превращений по сдвиговому механизму на сформированных ранее α'/α' - или α/α -границах.

ВЫВОДЫ

Показано, что при существенных различиях в морфологических особенностях структурных

состояний, обусловленных скоростями охлаждения, кристаллографически наблюдается практически одна и та же картина: полное совпадение спектров разориентаций межкристаллитных (α'/α' и α/α) и межфазных (α'/β и α/β)-границ.

Показано, что с понижением скорости охлаждения в структуре сплава наблюдается увеличение количества β -фазы, химического состава близкого к точке невариантного превращения (~ 20 ат. % Nb).

Сделано предположение, что при всех скоростях охлаждения фазовые превращения реализуются по одному и тому же механизму – сдвиговая перестройка решетки ОЦК→ГПУ, сопровождающаяся направленными перескоками отдельных атомов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00615, <https://rscf.ru/project/23-29-00615/>.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добромислов А.В., Талуц Н.И. Структура циркония и его сплавов. Екатеринбург, 1997. 230 с.
2. Дуглас Д. Металловедение циркония. М.: Атомиздат, 1975. 250 с.
3. Займовский А.С., Никулина А.В., Решетников Н.Г. Циркониевые сплавы в ядерной энергетике. М.: Энергоатомиздат, 1994. 256 с.
4. Тарараева Е.М., Муравьева Л.С., Иванов О.С. Строение и свойства сплавов для атомной энергетике. М.: Наука, 1973. 138 с.
5. Шебалдов П.В., Никулина А.В., Агеенкова Л.Е., Кожевникова Н.В. Структура и свойства сплавов циркония с ниобием. М.: ВНИИНМ, 1977. 44 с.
6. Никулина А.В., Решетников Н.Г., Шебалдов П.В. Технология изготовления канальных труб из сплава Zr-2,5%Nb, установленных в реакторах РБМК // Вопр. атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы. 1990. Вып. 2(36). С. 46–53.
7. Ou P., Zhang T., Wang J., Li C., Shao C., Ruan J. Bone response in vivo of Ti-45Zr alloy as dental implant material // J. Mater. Sci.: Materials in Medicine. 2022. V. 33. P. 47.
8. Mehjabeen A., Song T., Xu W., Tang H.P., Qian M. Zirconium Alloys for Orthopaedic and Dental Applications // Advanced Eng. Mater. 2018. V. 20. P. 1800207.
9. Tang J., Yang H., Qian B., Zheng Y. TWIP-assisted Zr alloys for medical applications: Design strategy, mechanical properties and first biocompatibility assessment // J. Mater. Technol. 2023. V. 184. P. 32–42.
10. Chopra D., Jayasree A., Guo T., Gulati K. Advancing dental implants: Bioactive and therapeutic modifications of zirconia // Bioactive Mater. 2022. V. 13. P. 161–178.

11. *Adamson R.B., Coleman C.E., Griffiths M.* Irradiation Creep and Growth of Zirconium Alloys: A Critical Review // *J. Nucl. Mater.* 2019. V. 521. P. 167–244.
12. *Idress Y., Yao Z., Kirk M.A., Daymond M.R.* In situ study of defect accumulation in zirconium under heavy ion irradiation // *J. Nucl. Mater.* 2013. V. 433. P. 95–107.
13. *Warwick R.A., Rhys T., Boleininger M., Zilahi G.* Dislocation density transients and saturation in irradiated zirconium // *Intern. J. of Plasticity.* 2024. V. 164. P. 103590.
14. *Белозерова А.Р., Белозеров С.В., Шамардин В.К.* К вопросу моделирования эффектов ядерной трансмутации при исследовании физических свойств циркониевых сплавов // *ФММ.* 2020. Т. 121. № 6. С. 564–575.
15. *Yagnik S., Garde A.* Zirconium alloys for LWR fuel cladding and core internals // *Structural Alloys for Nucl. Energy Appl.* 2019. P. 247–291.
16. *Betova I., Vojinovic M., Karastoyanov V.* Long-Term Oxidation of Zirconium Alloy in Simulated Nuclear Reactor Primary Coolant – Experiments and Modeling // *Materials.* 2023. V. 16. P. 2577.
17. *Gajowicz G., Bartmanski M., Majkowska-Marzec B.* Hydrogen Embrittlement and Oxide Layer Effect in the Cathodically Charged Zircaloy-2 // *Materials.* 2020. V. 13. P. 1913.
18. *Jia Y.J., Han W.Z.* Mechanisms of Hydride Nucleation, Growth, Reorientation, and Embrittlement in Zirconium: A Review // *Materials.* 2023. V. 16. P. 2419.
19. *Motta A.T., Capolungo L., Chen L.Q., Cinbiz M.N., Daymond M.R., Koss D.A., Lacroix E.* Hydrogen in zirconium alloys: A review // *J. Nucl. Mater.* 2019. V. 518. P. 440–460.
20. *Исаенкова М.Г., Перлович Ю.А., Фесенко В.А., Крымская О.А., Крапивка Н.А.* Закономерности рекристаллизации прокатанных моно- и поликристаллов циркония и сплава Zr-1% Nb // *ФММ.* 2014. Т. 115. № 8. С. 807–815.
21. *Isaenkova M., Krymskaya O., Klyukova K., Bogomolova A.* Regularities of Changes in the Structure of Different Phases of Deformed Zirconium Alloys as a Result of Raising the Annealing Temperature According to Texture Analysis Data // *Metals.* 2023. V. 13. P. 1784.
22. *Некрасова Г.А., Парфенов Б.Г., Пиляев А.С.* Производство циркониевых труб для оболочек твэлов за рубежом. М.: ЦНИИАтоминформ, 1976. 102 с.
23. *Пиляев А.С., Клытина Г.П., Семенова Л.В.* Цирконий в атомной промышленности. Выпуск 7. М.: ЦНИИАтоминформ, 1981. 64 с.
24. *Bickel G.A., Griffiths M., Douchant A., Douglas S., Woo O.T., Buyers A.* Improved Zr-2.5Nb pressure tubes for reduced diametral strain in advanced CANDU reactors // *American Society for Testing and Materials. Zirconium in the Nuclear Industry.* 2010. V. 1529. P. 327–348.
25. *Рогачев С.О., Рожнов А.Б., Никулин С.А., Рыбальченко О.В., Горшенков М.В., Чжен В.Г., Добаткин С.В.* Влияние режимов кручения под высоким давлением на структуру и упрочнение сплава Zr-1% Nb // *ФММ.* 2016. Т. 117. № 4. С. 385–391.
26. *Holzer R., Kaden W.* Development, and preset status of zircaloy cladding technology for pressurized water reactors in the Federal Republic of Germany. In: *Physical metallurgy of reactor fuel elements.* London, 1975. P. 180.
27. *Tyzack G., Hurst P.* SCANUK: a collaborative programme to develop new zirconium cladding alloys // *J. Nucl. Mater.* 1977. V. 66. P. 163–186.
28. *Lobanov M.L., Yarkov V. Yu., Pastukhov V.I.* The Effect of Cooling Rate on Crystallographic Features of Phase Transformations in Zr-2.5Nb // *Materials.* 2023. V. 16. P. 3758.
29. *Burgers W.G.* On the Process of Transition of the Cubic-Body-Centered Modification into the Hexagonal-Close-Packed Modification of Zirconium // *Physica.* 1934. V. 1. P. 561–586.
30. *Кириченко В.Г., Азаренков Н.А.* Ядерно-физическое металловедение сплавов циркония. Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2012. 122 с.
31. *Горностырев Ю.Н., Кацнельсон М.И., Кузнецов А.Р., Трефилов А.В.* Моделирование мартенситных превращений в кристаллах бcc Zr с дислокациями различных типов // *ФММ.* 2001. Т. 91. № 3. С. 244–251.
32. *Morris J.R., Ho K.M.* Molecular dynamic simulation of a homogeneous bcc \rightarrow hcp transition // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 63. P. 224116.
33. *Gornostyrev Yu.N., Katsnelson M.I., Kuznetsov A.R.* Modeling of Martensitic Transformations in a Crystal with Different Types of Dislocations in Bcc-Zr // *JETPh Lett.* 1999. V. 70. P. 380–384.
34. *Liang S.H., Li J.H., Liu B.X.* Solid-State Amorphization of an Immiscible Nb–Zr System Simulated by Molecular Dynamics // *Comput. Mater. Sci.* 2008. V. 42. P. 550–557.
35. *Heiming A., Petry W., Trampenau J., Alba M., Herzig C., Schober H.R., Vogl G.* Phonon Dispersion of the Bcc Phase of Group-IV Metals. II. Bcc Zirconium, a Model Case of Dynamical Precursors of Martensitic Transitions // *Phys. Rev. B. Condens. Matter.* 1991. V. 43. P. 10948.
36. *Blank V.D., Kulnitskiy B.A.* The Habit Plane of Martensite at BCC-HCP Phase Transformation // *Scr. Mater.* 1997. V. 37. P. 373–376.
37. *Davis A.E., Donoghue J., Kennedy J.R., Byres N., Prangnell P.B.* In-Situ Observation of Single Variant α Colony Formation in Ti-6Al-4V // *Acta Mater.* 2021. V. 220. P. 117315.
38. *Tomida T., Vogel S.C., Onuki Y., Sato S.* Texture Memory in Hexagonal Metals and Its Mechanism // *Metals (Basel).* 2021. V. 11. P. 1653.
39. *Лобанов М.Л., Пастухов В.И., Редикутьцев А.А.* Влияние специальных границ на $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение в аустенитной нержавеющей стали // *ФММ.* 2021. Т. 122. № 4. С. 424–430.
40. *Lobanov M.L., Zorina M.A., Reznik P.L., Pastukhov V.I., Redikultsev A.A., Danilov S.V.* Specific Features of Crystallographic Texture Formation in BCC-

- FCC Transformation in Extruded Brass // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 882. P. 160231.
41. *Nolze G.* Tetragonality mapping of martensite in a high-carbon steel by EBSD // *Mater. Character.* 2021. V. 175. P. 111040.
 42. *Zisman A.* Extraction of prior grain boundaries from interfaces of martensite based on particular statistics for inter-variant disorientations // *Letters Mater.* 2018. V. 8. P. 436–441.
 43. *Cluff S.* Crystallographic Reconstruction of Parent Austenite Twin Boundaries in a Lath Martensitic Steel / IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. IOP Publishing, 2018. V. 375. P. 012012.
 44. *Gomes E., Kestens L.A.I.* Fully automated orientation relationship calculation and prior austenite reconstruction by random walk clustering // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. IOP Publishing, 2015. V. 82. P. 012059.
 45. *Huang C.-Y., Ni H.-C., Yen H.-W.* New protocol for orientation reconstruction from martensite to austenite in steels // *Materiala.* 2020. V. 9. P. 100554.
 46. *Christian J.W.* The Theory of Transformations in Metals and Alloys. Pergamon. 2002. P. 1216.
 47. *Горелук С.С., Скаков Ю.А., Распоргуев Л.Н.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ.: Учеб. Пособие для вузов. М.: МИСИС, 2002. 360 с.
 48. *Dobromyslov A.V., Taluts N.I., Kazantseva N.V., Kozlov E.A.* Formation of adiabatic shear bands and instability of plastic flow in Zr and Zr-Nb alloys in spherical stress waves // *Scripta. Mater.* 2000. V. 42. P. 61–71.
 49. *Добромислов А.В.* Определение границ области существования метастабильной ω -фазы в сплавах титана и циркония // *ФММ.* 2023. Т. 124. № 12. С. 1220–1229.
 50. *Рыкова Е.А., Хунджуа А.Г.* Количественный фазовый анализ при исследовании распада β -твердого раствора в ряде сплавов на основе титана и циркония // *Вестник Московского ун-та.* 2004. № 2. С. 34–37.
 51. *Van Bohemen S.M.C., Kamp A., Petrov R.H., Kestens L.A.I., Sietsma J.* Nucleation and Variant Selection of Secondary α Plates in a β Ti Alloy // *Acta Mater.* 2008. V. 56. P. 5907–5914.
 52. *Shi R., Dixit V., Viswanathan G.B., Fraser H.L., Wang Y.* Experimental Assessment of Variant Selection Rules for Grain Boundary α in Titanium Alloys // *Acta Mater.* 2016. V. 102. P. 197–211.
 53. *Farabi E., Tari V., Hodgson P.D., Rohrer G.S., Beladi H.* The Role of Phase Transformation Mechanism on the Grain Boundary Network in a Commercially Pure Titanium // *Mater. Character.* 2020. V. 169. P. 110640.
 54. *Lobanov M.L., Zorina M.A., Karabanalov M.S., Urtsev V.N., Redikultsev A.A.* Phase Transformation Crystallography in Pipeline HSLA Steel after TMCP // *Metals.* 2023. V. 13. P. 1121.

INFLUENCE OF COOLING RATE FROM THE β -REGION ON PHASE TRANSFORMATIONS IN THE Zr–2.5Nb ALLOY

V. Yu Yarkov^{1,2}, V. I. Pastukhov^{1,2}, M. A. Zorina¹, S. V. Soloveva^{1,2},
A. A. Redikultsev¹, and M. L. Lobanov^{1,3,*}

¹Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia

²JSC “Institute of Nuclear Materials”, Zarechny, Sverdlovsk region, 624250 Russia

³Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

*e-mail: m.l.lobanov@urfu.ru

The morphological and crystallographic features of two-phase $\alpha+\beta$ -states in the Zr–2.5Nb alloy formed during cooling from the β -region at different cooling rates (“water”, “air”, “furnace”) were studied using X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy, including orientation analysis using electron backscatter diffraction. In addition to orientation maps (EBSD), the crystallographic analysis used spectra of misorientations of intercrystallite and interphase boundaries, as well as the restoration of high-temperature β -grains using Burgers orientation relationships. It is shown that with significant differences in the morphological features of the structural states caused by the cooling rates, almost the same picture is observed crystallographically: complete coincidence of the spectra of misorientations of intercrystallite (α'/α' and α/α) and interphase (α'/β and α/β) boundaries. X-ray analysis did not record the presence of the β -phase in the alloy structure upon quenching in water, but showed its noticeable amount at lower cooling rates. In this case, the chemical composition of the β -phase is close to the point of invariant transformation (~ 20 at. % Nb). An assumption is made that at all cooling rates, phase transformations are realized by the same mechanism – shear rearrangement of the bcc \leftrightarrow hcp lattice, accompanied by directed jumps of individual atoms. It has been confirmed that the observed β -phase is not retained from the high-temperature region, but is released during phase transformations by the shift-shuffling mechanism at previously formed α'/α' - or α/α -boundaries.

Keywords: Zr–2.5Nb alloy, $\beta \leftrightarrow \alpha$ phase transformations, scanning electron microscopy, orientation microscopy (EBSD)