

УДК 548.1:533.9

**СТРУКТУРА И КОАГУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ
ОКСИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В АЛЬФА-ЖЕЛЕЗЕ****В.Г. Кириченко, В.Н. Леонов***Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Институт высоких технологий
61108, г. Харьков, пр. Курчатова, 31
E-mail: val_kir48@mail.ru*

Received 20 January 2012, accepted 20 February 2012

Представлены результаты исследования структуры и фазового состава включений дисперсных оксидных частиц и коагуляции частиц оксидов иттрия, алюминия, циркония в модельной системе на основе карбонильного железа. Обнаруженные частицы оксидов распределены по размерам в широком интервале, элементный анализ по сечению частицы оксида иттрия дает состав $Y_2O_{2.73}$. Полученные распределение элементов и градиента концентрации по сечению комплексного оксида позволило определить характер агломерации частиц в металлической матрице.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: железо, наночастицы, оксиды, иттрий, структура, фазовый состав, коагуляция.

STRUCTURE AND COAGULATION OF DISPERSE OXIDE INCLUSIONS IN THE ALPHA-IRON**V.G. Kirichenko, V.N. Leonov***Kharkov Karazin National University, High Technology Institute
31 Kurchatov St., Kharkov, 61108, Ukraine*

The results of studying the structure and phase composition of dispersed oxide inclusions of particles and coagulation of yttrium, aluminum, zirconium particles oxides, in a model system based on carbonyl iron. The observed oxide particles distributed in size over a wide range and elemental analysis of the cross section of yttrium oxide particles gives $Y_2O_{2.73}$. The resulting distribution of elements and the concentration gradient over the cross section of complex oxide possible to determine the nature of the agglomeration of particles in a metal matrix.

KEY WORDS: iron, nanoparticles, oxide, yttrium, structure, phase composition, coagulation .

СТРУКТУРА І КОАГУЛЯЦІЯ ДИСПЕРСНИХ ОКСИДНИХ ВКЛЮЧЕНЬ У АЛЬФА-ЗАЛІЗІ**В.Г. Кіріченко, В.М. Леонов***Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, Інститут високих технологій
61108, м. Харків, пр. Курчатова, 31*

Представлені результати дослідження структури і фазового складу включень дисперсних оксидних частинок і коагуляції частинок оксидів ітрію, алюмінію, цирконію в модельній системі на основі карбонільного заліза. Виявлені частинки оксидів розподілені за розмірами в широкому інтервалі, елементний аналіз по перетину частки оксиду ітрію дав склад $Y_2O_{2.73}$. Отримані розподіли елементів та градієнта концентрації по перетину комплексного оксиду дозволили визначити характер агломерації частинок в металевій матриці.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: залізо, наночастинки, оксиди, ітрій, структура, фазовий склад, коагуляція.

Создание более совершенных ядерных реакторов требует модернизации конструкционных материалов, так как инновационные материалы являются необходимыми для эффективной работы реакторов поколения GEN-IV [1-6]. Системы GEN-IV нуждаются в высокоэффективных материалах оболочек ТВЭЛов, которые значительно повысят степень выгорания топлива. Дисперсно упрочненные оксидами (ДУО) ферритные стали, являются кандидатами для материалов оболочки, потому что они обладают высокими пределом ползучести и коррозионной стойкостью при температурах, превышающих 600 °С. Так как высокая эффективность изделий из ДУО сталей достигается равномерным распределением с высокой плотностью наночастиц оксида, то фазовая стабильность частиц в процессе работы является необходимым условием. В ферритных сталях, легирующими элементами являются алюминий, титан и цирконий, формирующие комплексные оксиды с оксидом иттрия. Проведенные исследования показали, что ДУО-стали при повышенных температурах ($\leq 700^{\circ}C$) обладают значительно меньшей ползучестью, повышенными прочностью, радиационной и коррозионной стойкостью по сравнению с обычными феррито - мартенситными сталями. Это позволяет рассматривать ДУО-стали в качестве перспективных конструкционных материалов для быстрых реакторов нового поколения и термоядерных установок.

Таким образом, при создании нанодисперсных материалов конструкционного и функционального назначения необходимо учитывать, что эти материалы должны удовлетворять таким требованиям:

- иметь низкую ползучесть при температурах до 970 К и стабильность размеров, долговечность ~9 лет;
- обладать высокой радиационной стойкостью к нейтронному облучению. Доза облучения: ~250 сна;
- обеспечить радиационную стойкость материала оболочки при повышенных характеристиках жаропрочности;
- иметь высокие механические свойства: высокий предел прочности >300 МПа при 970 К, предел длительной прочности >120 МПа за 10 000 ч при 970 К, относительное удлинение >1%;

- обладать высоким сопротивлением коррозии по отношению к теплоносителям при повышенных температурах и иметь химическую совместимость с топливом;
- в контакте с топливом и потоком натрия иметь высокую химическую совместимость.

Для управления характеристиками ДУО-сталей, повышения их стабильности и воспроизводимости свойств необходимо установление механизмов взаимодействия оксидных частиц с дислокациями и другими дефектами, изучение поведения наночастиц на границе раздела частица-матрица, исследование образования нанокластеров и их влияния на процессы деформации.

Наличие легирующих элементов в сталях способно привести к изменению влияния наночастиц на основе оксидов иттрия, алюминия, титана, циркония на свойства сталей за счет взаимодействия нанодисперсных частиц внутри многокомпонентной матрицы с атомами матрицы.

Целью данной работы являлось исследование структуры и фазового состава модельных систем дисперсных оксидных частиц в матрице альфа-железа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для приготовления модельных систем методами механического смешивания, прессования и вакуумной плавки использовали высокочистое мелкодисперсное порошковое карбонильное железо и наночастицы (размером 50-100 нм) оксидов иттрия, алюминия и циркония. Металлографический анализ проводили с помощью металлографического оптического микроскопа МИМ-8. Анализ поверхности образцов производили с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-840 и электронно-ионного сканирующего микроскопа Quanta 3D.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены общий вид микроструктуры с включениями и элементный состав включения в модельной системе «ферритная матрица - альфа-железо» - «частицы оксида иттрия» после сплавления в вакууме.

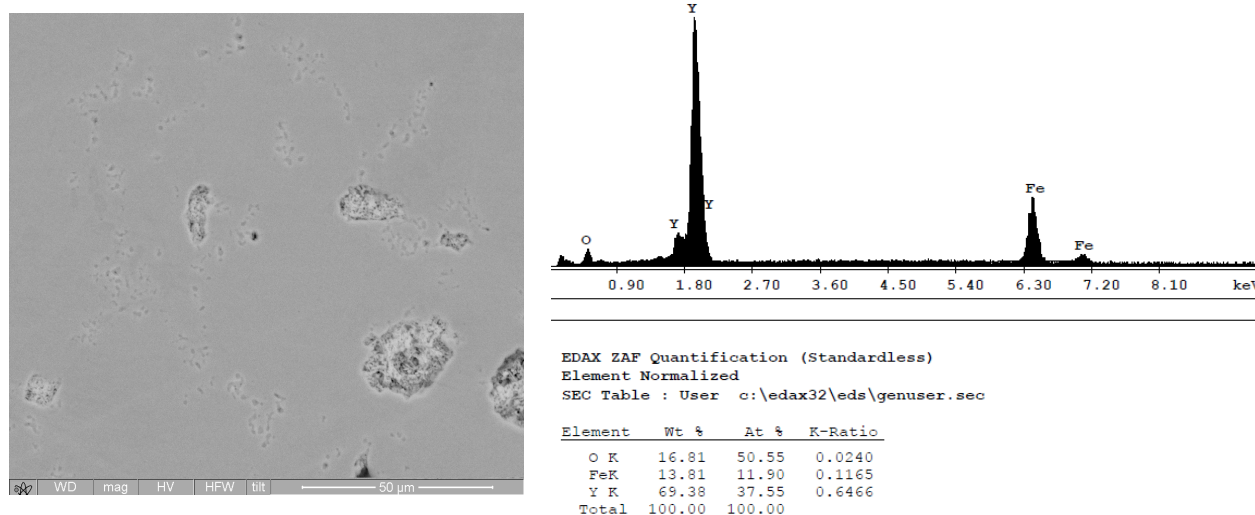


Рис. 1. Микроструктура (слева) и элементный состав (справа) модельной системы «ферритная матрица - альфа-железо» - «частицы оксида иттрия»

Микроструктура системы представлена набором включений оксидов в ферритной матрице в широком размерном диапазоне – от долей и единиц микрон до 10-20 мкм. Наличие кроме наноразмерных включений крупных включений свидетельствует о значительной коагуляции наночастиц при высокой температуре обработки, но подобные процессы агломерации наночастиц при формировании микроструктуры ферритных ДУО сталей могут происходить и при более низких температурах обработки.

Данные по элементному составу включений дают следующую формулу оксида иттрия: $Y_2 O_{2,73}$, что свидетельствует об уходе атомов кислорода либо в пограничный слой включения – матрица, либо в матрицу вследствие высокой подвижности кислорода или восстановительного характера процессов при получении данной системы. Средняя интенсивность спектральных линий связана со средней концентрацией элементов соотношением, характерным для каждого элемента, поэтому в дальнейшем рассмотрении использовался исходный массив экспериментальных данных, характеризующих распределение элементов по поперечному сечению достаточно крупной частицы комплексного оксида (рис. 2). Как видно из рисунка в частице увеличивается концентрация алюминия и иттрия - основных компонент комплексного оксида и уменьшается концентрация железа. Изменение концентрации элементов, кроме элемента матрицы – железа, является достаточно неоднородным. Распределение концентрации железа по сечению включения можно уточнить с помощью построения 3D - диаграммы центральной части включения (рис. 3). Наблюдаемые значения распределения железа по полости включения имеют складчатую структуру, что, по-видимому, связано с наличием границ в комплексном включении между частицами составляющими крупное включение.

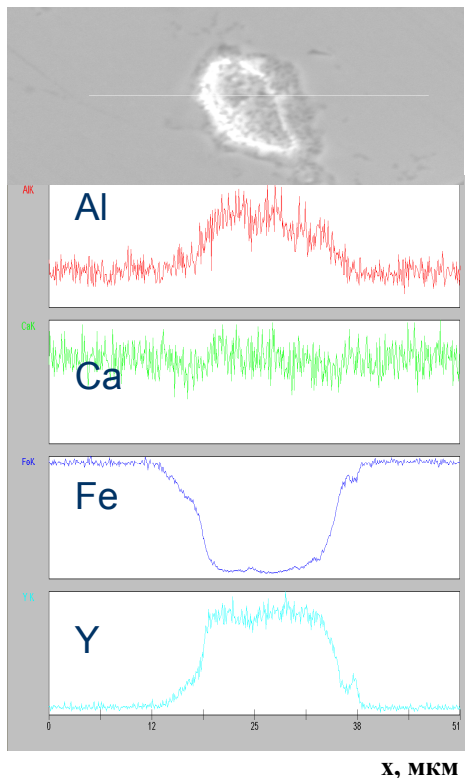


Рис. 2. Распределение элементов по поперечному сечению оксидного включения

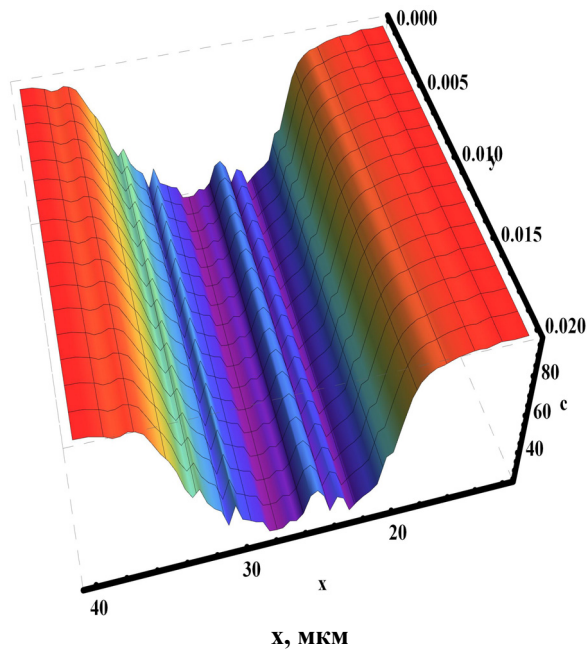


Рис. 3. 3D - диаграмма распределения концентрации железа в центральной части оксидного включения

Характер изменения концентрации элементов по поперечному сечению включения целесообразно уточнить путем определения градиента концентрации по поперечному сечению включения оксида (рис. 4).

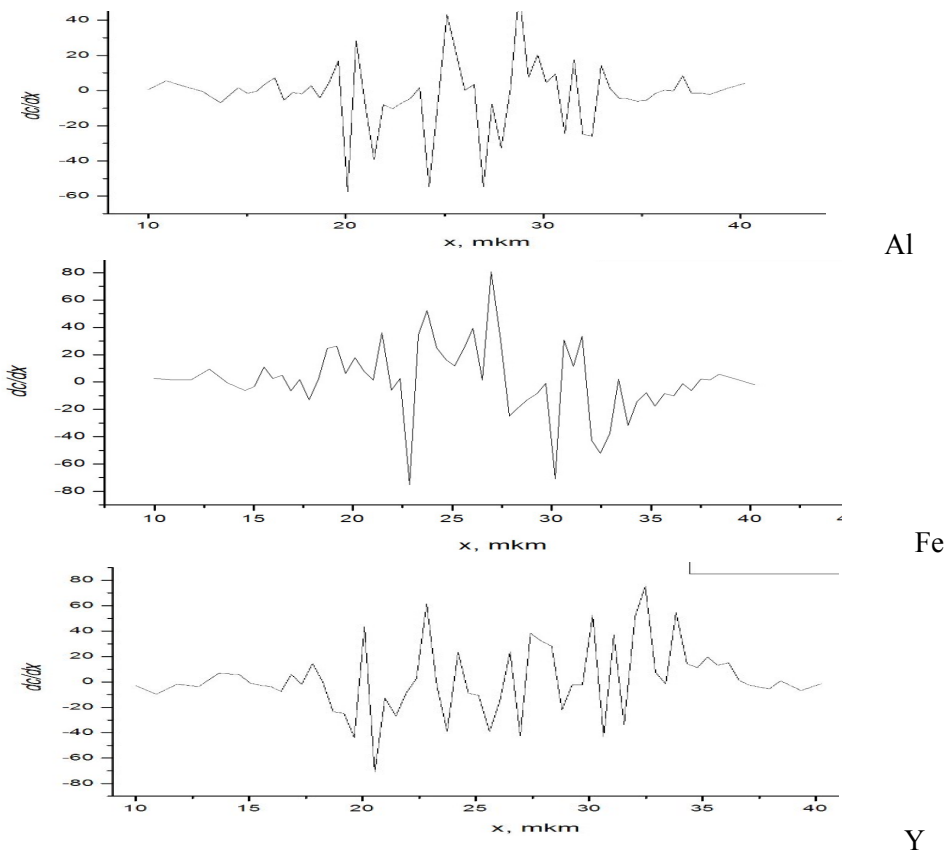


Рис. 4. Производные функций распределения элементов по сечению оксидного включения

Коэффициент диффузии связан с энергией активации по формуле Аррениуса только в простейшем случае, при этом не все параметры можно определить в нашем случае. Поэтому на основе распределения рис. 2 пред-

ставим данные для градиента концентрации элементов по поперечному сечению включения.

В качестве градиента концентрации используем простое соотношение: $dc/dx = c_i - c_j / x_i - x_j$ для пар ближайших точек в распределениях рис. 3. Полученные значения градиента концентрации (рис. 4) имеют резкие пики и разрывы подтверждающие наличие значительного числа мелких частиц в крупном комплексном включении. Повысить точность определения границ наночастиц и определить грубый механизм коагуляции наночастиц по агломерированному включению можно с помощью программной обработки (рис. 5).

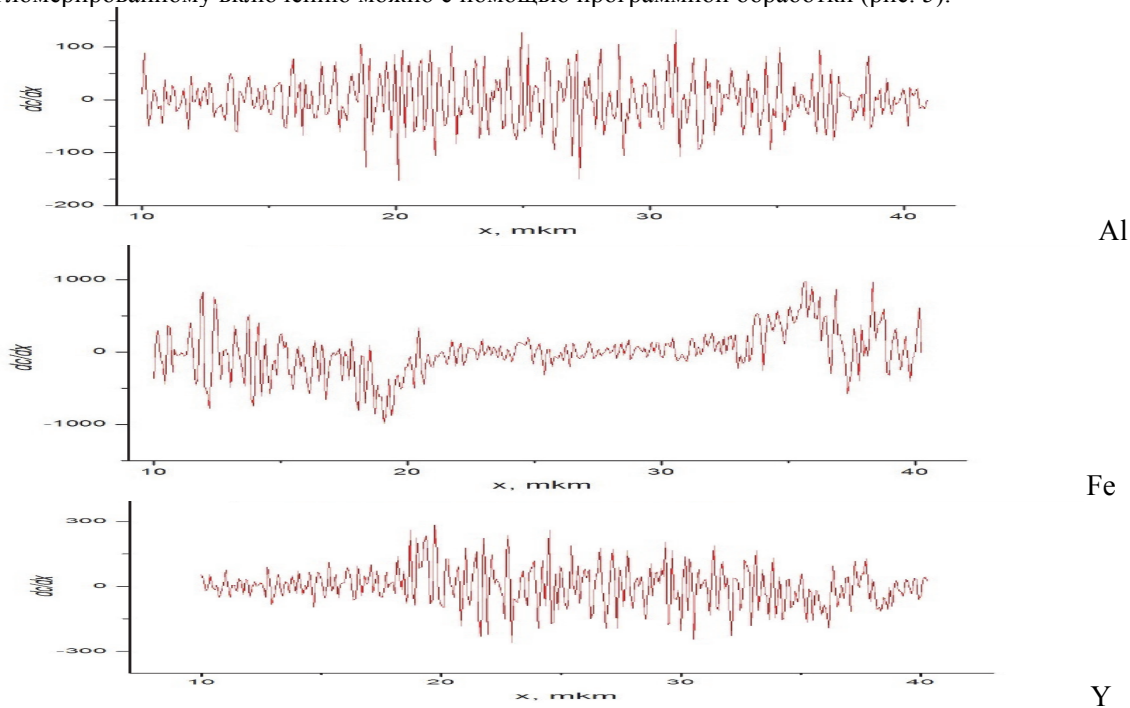


Рис. 5. Уточненные программной обработки градиенты распределения элементов по сечению включения

Уточненные значения градиентов распределения элементов по сечению включения свидетельствуют о симбатном поведении концентраций основного металла матрицы – железа и компонент комплексного оксида по сечению включения, что может говорить об участии атомов железа в процессе агломерации нанооксидных частиц (свыше 50) и позволит определить диффузионные параметры компонент в процессе коагуляции частиц.

ВЫВОДЫ

В результате исследования структуры и фазового состава включений дисперсных оксидных частиц и коагуляции частиц комплексных оксидов иттрия и алюминия в модельной системе на основе карбонильного железа обнаружено, что частицы оксидов распределены по размерам в широком интервале, элементный анализ по сечению частицы оксида иттрия дает состав $Y_2O_{2,73}$. Полученные распределения элементов и градиента концентрации по сечению относительно крупного комплексного оксида позволили определить характер агломерации частиц в металлической матрице, обусловленный наличием значительного числа сильно связанных (с участием атомов железа) исходных нанооксидных частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ivanova I.I., Demidik A.N. Ferritnye dispersno-uprochnennye stali dlya goryachey zony reaktorov na bystrykh neytronakh // Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya: Fizika radiatsionnykh povrezhdeniy i radiatsionnoe materialovedenie. - 2001. - №4(80). - S. 65-68
2. Ageev V.S., Nikitina A.A., Sagaradze V.V., Safronov B.V., Chukanov A.P., Tsvelev V.V. Ispol'zovanie metodov metallurgii raspylennykh i bystrozakalennykh poroshkov dlya izgotovleniya obolochek TVElov iz dispersno-uprochnennykh oksidami (DUO) zharoprochnykh ferritno-martensitnykh staley // Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya: Fizika radiatsionnykh povrezhdeniy i radiatsionnoe materialovedenie. - 2007. - №. 2(90). - S. 134-141.
3. Okuda T., Fujiwara M. Dispersion behaviour of oxide particles in mechanically alloyed ODS steel // Journal of Materials Science Letters. - 1995. - Vol. 14. - P. 1600-1603.
4. Mukhopadhyay D.K.H., Roes F.F., Gelles D.S. Development of oxide dispersion strengthened ferritic steel for fusion // J.Nucl.Mat. - 1998. - Vol. 258-263. - P. 1209-1215.
5. Azarenkov N.A., Voevodin V.N., Kirichenko V.G., Kovtun G.P. Perspektivy primeneniya nanostrukturnykh materialov v atomnoy energetike // Visnyk Kharkivs'kogo natsional'nogo universitetu imeni. V.N. Karazina, seriya fizychna "Yadra, chastynky, polya". - 2010. - №887. - Vyp.1(45). - S. 4-24.
6. Hsiung L., Fluss M., Tumey S., Marian J., Kimura A., Willaime F., Serruys Y. Materials Modeling in Nuclear Energy Environment: State of Art and Beyond // SMoRE CRP, PARIS. May 31 to June 4, 2010.