

В. Г. Кириченко

ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

СПЛАВОВ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

ГЛАВА 1



Харьков – 2015

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ,
ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ В. Н. КАРАЗИНА**

В. Г. Кириченко

ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

СПЛАВОВ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

ГЛАВА 1

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Харьков – 2015

УДК 669.295:539.143

ББК 22.383

К-21

*Утверждено к печати решением Ученого совета
Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина*

Рецензенты: С. Д. Лавриненко, доктор физико-математических наук—ННЦ «ХФТИ»

АА. Пархоменко, доктор физико-математических наук—ННЦ «ХФТИ»

**21 Кириченко В. Г. ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ
СПЛАВОВ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ. ГЛАВА 1**

-Х.:ХНУ имени В. Н. Каразина, 2015. - 469 с.—209 ил.

ISBN 978-966-623-493-6

В монографии изложены результаты исследований в области радиационного материаловедения, на основе уникальных ядерно-физических методов исследования СТВ в твердых телах. Приведены данные о кинетике и механизмах фазовых превращений в сплавах циркония и сталях, подвергнутых комплексной термомеханической обработке, облучению и коррозии. Изложены результаты анализа трансмутационных эффектов в сплавах циркония. Обнаруженная впервые приповерхностная сегрегация интерметаллических включений позволяет на микроскопическом уровне понять и изучить роль выделений и механизмы и пути повышения радиационной и коррозионной стойкости циркониевых сплавов. конструкционных материалов. Основные результаты можно использовать при анализе свойств широкого класса современных

© Харьковский национальный университет
имени В. Н. Каразина, 2015

© В. Г. Кириченко, 2015

© Дончик И. Н., макет обложки, 2015

СОДЕРЖАНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1.	ПРОБЛЕМЫ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЯ СПЛАВОВ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ	11
1.1.	Структура сплавов циркония	11
1.2.	Некоторые свойства циркония	20
1.3.	Структура и свойства сплавов циркония	22
1.3.1.	Влияние легирования на свойства Zr	22
1.3.2.	Влияние коррозии на свойства сплавов Zr	29
1.3.3.	Влияние облучения на свойства сплавов Zr	38
1.4.	Стали в реакторном материаловедении	47
1.5	Мессбауэровская спектроскопия сплавов циркония	53
1.6	Выводы	62

ВВЕДЕНИЕ

Основой ядерной энергетики стали достижения квантовой и ядерной физики, материаловедения и металловедения [1-3]. АЭС в Украине генерируют около 50% электроэнергии и по «Энергетической стратегии» Украины [4-5] должны поддерживать этот уровень до 2030 г., при этом считается целесообразным продолжение строительства в Украине легководяных реакторов под давлением [6]. Для развитых стран важно глобальное технологическое лидерство при использовании ядерных технологий. Практическая ценность ядерной энергетики определяется не только низкой себестоимостью и высокой рентабельностью выработки электроэнергии, но и созданием отрасли – ядерного топливного цикла. Экономическая и техническая целесообразность развития ядерной энергетики основана на эффективности ЯТЦ [7, 8]. Проблема создание замкнутого ЯТЦ в Украине является предметом дискуссий, хотя многие компоненты цикла уже созданы, и поэтому необходимо проведение интенсивных фундаментальных и прикладных исследований в этой области. Использование АЭС значительно снижает выбросы CO_2 в атмосферу, способствует введению экологически чистых энергозамещающих мощностей, удешевлению производства энергозатратной продукции. Более подробно эти вопросы обсуждены в [1].

Физика радиационных явлений и радиационное материаловедение, расчёт и конструирование ядерных энергетических установок, физика прочности, радиохимия, космические технологии, модификация материалов радиоактивным излучением, – вот далеко не полный перечень проблем современного металловедения в атомной промышленности [9-11]. Металловедение, изучая связь химического состава и структуры металлов и сплавов с их разнообразными свойствами, разрабатывает методы оптимального изменения структуры и состава металлов материалов с целью повышения комплекса эксплуатационных характеристик конструкций. Это решается на основе разработки фундаментальных принципов легирования, фазовых

превращений, особенностей формирования дислокационной структуры и физических основ прочности и пластичности металлов и сплавов. Это явилось научной основой создания новых классов высокопрочных радиационностойких и коррозионностойких сплавов ядерной энергетики.

Строение и свойства макроскопического материала определяется иерархией его структуры и разными уровнями организации при переходе от атомного масштаба к наноскопическому масштабу, далее – к микроскопическому и макроскопическому масштабу. Плодотворны поиск принципиально новых материалов и технологий и проведение фундаментальных исследований, позволяющих разрабатывать и конструировать реакторные материалы, начиная с физического и компьютерного моделирования на атомарном уровне и завершая разработкой наноструктурных материалов в ядерной энергетике [12 - 14].

Особое место в ядерной энергетике и ядерной промышленности занимает проблема создания и модернизации конструкционных материалов с оптимальной микроструктурой и высокими эксплуатационными свойствами [15]. К конструкционным материалам активной зоны ядерных реакторов принадлежат, прежде всего, циркониевые сплавы и стали. Циркониевые сплавы с различными легирующими добавками обладают высокими механическими и прочностными характеристиками, высокой коррозионной стойкостью при эксплуатации в воде высоких параметров в условиях интенсивного нейтронного облучения. Использование сплавов на основе циркония будет продолжаться и в новых типах реакторов при повышенных температурах эксплуатации тепловыделяющих элементов с целью увеличения степени выгорания ядерного топлива и длительности эксплуатации циркониевых оболочек в маневренных условиях реакторной кампании.

Практическая важность циркония и его сплавов в ядерных технологиях и реакторостроении вызвала значительное число фундаментальных и прикладных исследований сплавов циркония, что привело к уникальному многообразию литературных данных по структуре, фазовым превращениям, облучению и

коррозии сплавов. В классических трудах Б. Ластмана, Д. Дугласа, Ф. Керца, Г. Д. Миллера, А. С. Займовского и работах многих других исследователей [16-31] обобщены экспериментальные данные и изложены основы физического металловедения циркония и его сплавов. Среди реализованных задач и достижений в области циркониевой металлургии и металловедения циркония можно выделить создание технологий производства прецизионных реакторных и конструкционных материалов на основе циркония для оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) действующих и разрабатываемых реакторов атомных электростанций, что позволяет увеличить срок службы и повысить безопасность атомных электростанций.

Открытие и развитие новых экспериментальных методов исследования сверхтонких взаимодействий (СТВ) в твердых телах, таких как эффект Мессбауэра, ядерный магнитный резонанс, ядерный квадрупольный резонанс, метод возмущенных угловых корреляций, способствовало формированию современного научного направления – ядерно-физические методы регистрации и исследования СТВ в твердых телах, в частности, в металлах и сплавах.

Наиболее информативным и эффективным методом исследования СТВ в твердых телах является эффект Мессбауэра (ЭМ), или ядерный гамма-резонанс (ЯГР). Метод ядерной гамма-резонансной спектроскопии (ЯГРС) на ядрах Fe^{57} и Sn^{119} обладает высокой чувствительностью и высоким энергетическим разрешением. Систематическое применение в металловедении ядерно-физических методов для регистрации СТВ в твердых телах составляет предмет нового направления в металловедении - ядерно-физического металловедения сплавов [32-39].

В связи с этим, актуальна проблема развития ядерно-физического металловедения сплавов циркония и сталей, задачами которого, в частности, является получение, описание и трактовка результатов экспериментальных ядерных гамма - резонансных исследований структурно-фазовых превращений в сплавах циркония с добавками железа, ниобия и других легирующих добавок, эффективно модифицирующих микроструктуру сплавов. Создание

перспективных циркониевых сплавов основано на поиске оптимальных комбинаций и концентраций добавок элементов для комплексного легирования циркония, а также разработке оптимизирующих физико-механические свойства сплавов режимов термомеханической обработки.

Применение ядерно-физических методов исследования сплавов привело к существенному расширению мультидиапазона исследований и многомасштабного моделирования (включая макро-, микро-, - мезо-, и наноструктуру) металлов и сплавов. Это повысило информативность и точность анализа структурно-фазовых превращений, моделирования и формирования многомасштабных структур в сплавах, и позволило для сплавов циркония, как и для ряда других сплавов переходных металлов [40, 41], сформулировать и сформировать новый раздел в физическом металловедении циркония – ядерно-физическое металловедение циркония и его сплавов [42-44].

В монографии изложены результаты исследований в области радиационного материаловедения, которое развивается в пространстве высоких технологий в условиях все более возрастающих жестких требований к эксплуатационным характеристикам конструкционных и топливных материалов атомной техники с минимизацией временного промежутка между разработкой нового материала и его использованием в ядерной энергетике на основе создания уникальных ядерно-физических методов исследования СТВ в твердых телах [45-56]. В работах [57-71] получены экспериментальные данные о кинетике и механизмах фазовых превращений интерметаллических фаз в сплавах на основе циркония, подвергнутых комплексной термомеханической обработке, облучению и коррозии.

Изложены результаты анализа трансмутационных эффектов и их последствий в сплавах циркония, как основного конструкционного материала оболочек ТВЭЛов АЗ ЯР на тепловых нейтронах. Кроме того, на всех этапах ЯТЦ исключительно важна роль ядерных трансмутационных эффектов, протекающих в конструкционных материалах АЗ ЯР и приводящих к модифицированию исходного состава и микроструктуры сплавов.

Приведены результаты исследования циркониевых сплавов с различными легирующими добавками после облучения, коррозии и окисления в различных средах для достижения удовлетворительных характеристик и высокой коррозионной стойкости при повышении температуры эксплуатации для увеличения степени выгорания ядерного топлива.

Решены проблемы идентификации структурно-фазового состояния основных компонент производства железосодержащих конструкционных материалов - железорудного металлургического сырья и продуктов на различных стадиях металлургического передела железных руд - железорудных и металлизированных окатышей, металлического железа различной чистоты, серого и модифицированного чугунов, аустенитных сталей. Эта проблема важна также в связи с наличием значительных железорудных запасов в Украине и отсутствием передовых технологий прямого получения железа.

В монографии изложены практически важные результаты о стабильности работы изделий из циркониевых сплавов типа Zr -Nb в активной зоне ядерных реакторов после трансмутации $Zr \rightarrow Mo$, $Nb \rightarrow Mo$ не только за счет подрамерности образующихся атомов, но и более высокой температурой эвтектики в системе Zr-Mo и формированием после трансмутации фазы смешанного состава $(Zr_{1-x}Mo_x)_2Fe$.

Обнаруженная впервые приповерхностная сегрегация интерметаллических включений позволяет на микроскопическом уровне понять и изучить роль выделений и механизмы и пути повышения радиационной и коррозионной стойкости циркониевых сплавов.

Исследование радиационно-стимулированных изменений структурно-фазового состояния циркониевых сплавов и анализ модифицирующего воздействия на приповерхностные слои полезно и необходимо для обоснованного и целенаправленного выбора типа и вида обработки поверхности с целью повышения коррозионной и радиационной стойкости, а также для прогнозирования изменения свойств материала при воздействии облучения и коррозии.

Основные результаты получены при ядерно-физическом исследовании СТВ в твердых телах, в основном с помощью эффекта Мессбауэра. Полученные результаты и ядерно-физические данные имеют самостоятельное практическое значение, позволяющее непосредственно использовать их при анализе свойств широкого класса современных конструкционных материалов. Результаты работы существенно развивают современные представления о механизмах структурно-фазовых превращений, происходящих при облучении и коррозии твердых тел.

За последние годы в результате многочисленных исследований сформировалось новое научное направление - ядерно-физическое металловедение сплавов, в более широком смысле - ядерно-физическое материаловедение твердых кристаллических и аморфных тел, различных конструкционных материалов.

Разработанные физические основы модификации поверхности циркониевых сплавов позволили решить ряд прикладных задач. Практическое значение для разработки материалов электронной и оборонной промышленности имеет цикл исследований с применением методов СТВ и других ядерно-физических методик исследования структурно-фазовых превращений в оловосодержащих печатных платах, тонких пленках феррит-гранатов, высоковольтных керамиках и выходных окнах для синхротронного излучения и т. д. Кроме того, разработан новый тип гироскопического устройства, использующего эффект Мессбауэра.

Результаты исследований важны для развития современных представлений физики твердого тела о структуре и физических свойствах. Они могут быть как основой для проведения дальнейших экспериментов и их интерпретации, а также для непосредственного использования в работах теоретического и прикладного характера.

Следует указать, что список литературы приведен в главк 8.

ГЛАВА 1. ПРОБЛЕМЫ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЯ СПЛАВОВ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

В ядерной энергетике и ядерной промышленности очень важна проблема модернизации топливных и конструкционных материалов для активной зоны ядерных реакторов. К конструкционным материалам ядерных реакторов принадлежат циркониевые сплавы, аустенитные, ферритные, ферритно-мартенситные и другие сорта сталей и сплавов, графит и углеродные материалы. Наибольшие проблемы при разработке реакторных материалов инновационных ядерных реакторов IV поколения связаны с конструкционными материалами [92]. Для всех новых реакторов требуются высокотемпературные материалы с оптимальной радиационной стойкостью [93-95], например, дисперсионно-упрочненные стали (ДУО-стали) [96-98]. Эти исследования требуют дальнейшего развития [99].

В связи с этим одной из задач является развитие фундаментальных и прикладных исследований в области радиационного материаловедения и радиационных технологий. При проведении таких исследований важной задачей является создание новых методов анализа и контроля материалов, и радиационных повреждений, основанных, например, на регистрации СТВ в твердых телах с помощью эффекта Мессбауэра [10-12]. Рассмотрим основные свойства наиболее важных ядерных конструкционных материалов – сплавов на основе циркония и сталей.

1.1. Структура циркония

Цирконий и его сплавы широко исследуются начиная с 50-х годов XIX века (см., например, [16-31]). Общее число публикаций перевалило за 40000. В 1789 г. немецкий химик Мартин Генрих Клапрот обнаружил новый элемент, который он назвал цирконием (Zirconium). Цирконий (Zr) – серебристо-белый металл с характерным золотистым блеском (рис. 1.1). Цирконий –

единственный металл с высокой температурой плавления ($T_{пл}=2125\text{ K}$), у которого сечение поглощения тепловых нейтронов мало ($\sigma = 0,185\text{ барн}$). Эта особенность в сочетании с хорошей совместимостью с ядерным горючим и высокими технологическими свойствами (деформируемостью и свариваемостью) сделало цирконий основным материалом для ядерных реакторов на тепловых нейтронах, допускающих значительную степень выгорания [28]. Циркониевые сплавы применяются для изготовления оболочек ТВЭЛов и других деталей активной зоны реакторов. В реакторах канального типа применение циркония снижает поглощение нейтронов по сравнению с каналами, из нержавеющей стали [29]. Свойства циркония приведены в табл. 1.1.



Рис. 1.1. Макрофотография слитка йодидного циркония

Известно пять природных изотопов циркония: ^{90}Zr (51,46%), ^{91}Zr (11,23%), ^{92}Zr (17,11%), ^{94}Zr (17,4%), ^{96}Zr (2,8%). Основной вклад в σ вносит изотоп с массовым числом 91, ($\sigma = 1,58\text{ барн}$). Zr проявляет степени окисления +4 (валентность IV), +3, +2 и +1 (валентности III, II и I). Радиус атома Zr – 0,160 нм, в различных узлах радиус иона Zr^{4+} 0,073 нм (координационное число 4), 0,086 нм (координационное число 6) и 0,098 нм (координационное число 8).

Цирконий существует в двух модификациях в зависимости от температуры. Ниже 1136 К устойчива гексагональная плотноупакованная α – модификация с параметрами элементарной ячейки $a=0,3231$ нм, $c=0,5146$ нм (рис. 1.2) [100, 101]. Пространственная группа $P6_3/mmc$ ($D_{6h}4$). Правила кристаллофизической установки для гексагональной сингонии – ось X_1 – $[2110]$; ось X_2 – $[0110]$ [102]. Низкотемпературная модификация циркония α – Zr описывается точечной группой (классом) – $P6/mmm$. Плотность α -циркония при 293 К – $6,5$ г/см³, рентгеновская плотность – $6,531$ г/см³.

Таблица 1.1. Физические свойства циркония

Группа периодической системы Менделеева	IV
Атомный номер	40
Атомная масса М	91,224±0,02
Конфигурация внешней электронной оболочки атома	4d ² 5s ²
Атомный радиус	1,58Å
Плотность, ρ , α -Zr β -Zr	6,49 кг/дм ³ (253К) 6,51 кг/дм ³ (273К). 6,36 кг/дм ³ (1136 К)
Энергия связи E	6,316 эВ/атом
Теплота превращения α - β	2,98±0,25 кДж/моль
Теплота плавления T	19,3 кДж/моль
Теплота сублимации	523 кДж/моль
Удельная теплоемкость θ	291К
Электроотрицательность	1,5
Температура аллотропического превращения T _{α-β}	1135К
Кристаллическая решетка α -Zr β -Zr	ГПУ ОЦК
Температура плавления T	2125К
Температура кипения T	4650К
Параметры решетки β -Zr	$a=3,2317\text{Å}$, $c=5,1476\text{Å}$ (302К) $a=3,62\text{Å}$ (1140К)
Отношение параметров решетки α -Zr, c/a	1,5928
При давлении $p > 6,08$ ГПа образуется ω -фаза с гексагональной структурой $a=5,036\text{Å}$, $c=3,109\text{Å}$	
Температурный коэффициент линейного расширения	$7,36 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ вдоль оси \underline{b} $4,15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \perp$ оси \underline{b} (300К)
Коэффициент теплопроводности	20,93Вт/(мК) (253-323К)
Адиабатический коэффициент упругой жесткости монокристалла при 298К	$C_{11}=143,68, C_{12}=73,04, C_{13}=65,88,$ $C_{33}=165,17, C_{44}=32,14$, ГПа
Модуль всестороннего сжатия	35,31-127,14 ГПа
Модуль Юнга	94,06-97,1 ГПа (298К)
Модуль сдвига	34,34 -36,13 ГПа (298К)
Коэффициент Пуассона	0,3317-0,38 ГПа
Предел прочности при растяжении	0,245-0,265 ГПа (отн.удлин. 20-25%)
Предел текучести	0,074-0,090 ГПа

Температура рекристаллизации Т	435К
Поверхностное натяжение при Т плавления	1,48 Дж/м ²
Коэффициент самодиффузии при Т плавления	3,4·10 ⁻¹⁴ м ² /с
Диаметр поперечного сечения поглощения тепловых нейтронов с E<0,1 МэВ	0,185 барн
Модуль всестороннего сжатия электронного газа	23,1 ГПа при 4К
Коэффициент электронной теплопроводности	2,772-2,798 мДж/мольК ²
Удельное электрическое сопротивление α-Zr β-Zr	415 нОм·м (298) 1427 нОм·м при 1427К
Температурный коэффициент электрического сопротивления	0,004К ⁻¹ (273-373К)
Постоянная Холла	+2,27·10 ⁻¹¹ м ³ /Кл при 300К
Коэффициент термо-ЭДС	2мкВ/К при 300К
Работа выхода электронов из поликристалла β-Zr	4,0эВ
Температура Т _{крит.} перехода в сверхпроводящее состояние	0,61(±0,5)К
Критическое значение магнитного поля разрушения сверхпроводящего состояния Н _{крит.}	47Э
Парамагнитная молярная восприимчивость	+129·10 ⁻⁶ ед.СГС
Ядерный магнитный момент S1 _{Zr}	1.298 ед. ядерного магнетона

Выше 1136 К устойчива кубическая объемно-центрированная β-модификация циркония с параметром решетки $a=0,361$ нм (рис. 1.3). Пространственная группа высокотемпературной модификации циркония β-фазы (Im3m). Правила кристаллографической установки для кубической сингонии – ось X1 \parallel [100]; ось X2 \parallel [010]; ось X3 \parallel [001].

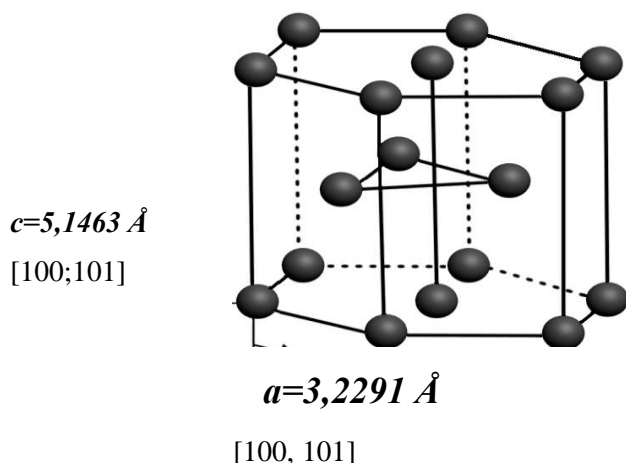


Рис. 1.2. Элементарная ячейка ГПУ α-фазы циркония

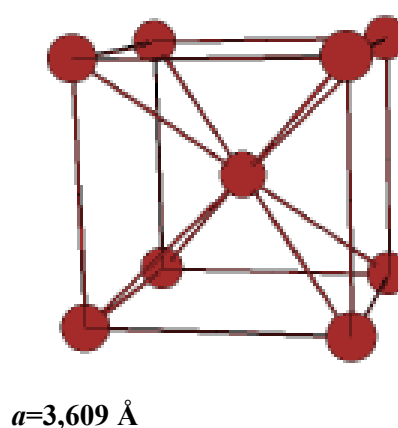


Рис. 1.3. Элементарная ячейка ОЦК β-фазы циркония

Для металлов подгруппы IVB значения $c/a < 1,633$ (идельного) (Ti $c/a=1,588$, Zr $c/a=1,593$ и Hf $c/a=1,581$) [103]. Физической причиной образования гексагональных плотноупакованных упаковок и отклонения значений c/a от идеального (рис.1.4) является деформация сферических валентных s -орбиталей (внешних s -оболочек) за счет небольшого сжатия (на 0,7-4%) вдоль оси c или растяжения на 13,5-15,6 % у Zn и Cd ($c/a > 1,633$) [103].

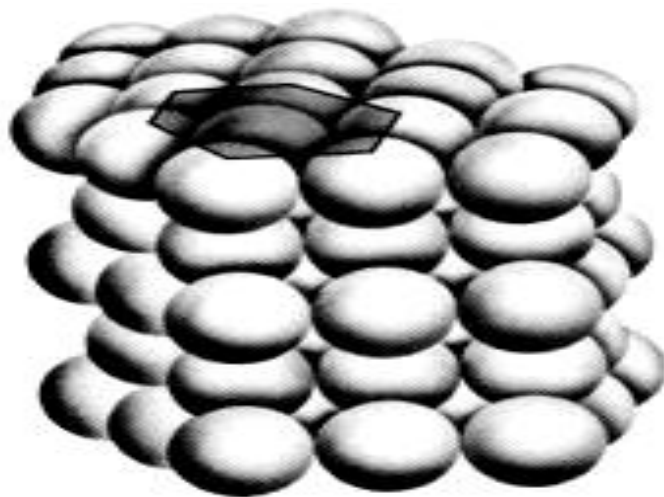


Рис. 1.4. Гексагональная плотная упаковка сфероидов для металлов с $c/a < 1,633$

Сплюснутые вдоль оси c s -оболочки слабее перекрываются в шести направлениях $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, лежащих в плотноупакованных плоскостях (0001), и сильнее перекрываются в шести направлениях (1120). Деформация сферических s -орбиталей обусловлена такими причинами. Возбуждение и повышение энергии s -электронов, например, вследствие повышения температуры; возбуждение и увеличение длины пары орбиталей основной p^6 -или d^6 -оболочки, что приводит к растяжению s -оболочки изнутри вдоль оси c , или двух пар орбиталей $p^6(d^6)$ -оболочки. Это эквивалентно сжатию сферической s -оболочки вдоль оси c , как в случае циркония. В этом случае должна возрастать s -электронная плотность в области расположения ядра атома, что приводит к уменьшению изомерного сдвига на ядрах Fe^{57} (при замещении циркония железом) по сравнению с ОЦК решеткой $\alpha\text{-Fe}$ [32].

Деформация внешней сферической *s*-оболочки с расположенными внутри нее валентными *d*-орбиталями, перекрытие которых ведет к образованию гибридных *s-d* металлических связей. Это должно приводить к уменьшению экранирования *s*-электронной плотности *d*-электронами, последующему увеличению *s*-электронной плотности в области расположения ядра атома циркония, что также должно приводить к уменьшению изомерного сдвига на ядрах Fe^{57} .

Таким образом, актуальной остается задача анализа электронной структуры циркония и его сплавов.

Аллотропия циркония и его сплавов исследована подробно, (например, [104-111]) и тесно связана с ростом кристаллов. Кристаллический пруток йодидного циркония выращивают осаждением металла в сосуде, содержащем пары йодидного циркония (рис. 1.5). Температура осаждения более 1270 К. Кристаллический пруток, полученный методом йодидного рафинирования, имеет грани, каждая из которых параллельна осям решетки с шестью (6) сторонами под углом в 60° (рис.1.1) или четырьмя (4) сторонами под углом 90° . Эти плоскости эквиваленты кристаллографии α -фазы.

Возможно, при высоких температурах они являются плоскостями $\{110\}$ ОЦК решетки.



Рис. 1.5. Участок поверхности прутка йодидного циркония с четырьмя гранями

Исходя из этого, ориентационное соотношение для $\beta \rightarrow \alpha$ фазового превращения таково: одна из шести плоскостей $\{110\}$ β -структуры становится (0001) плоскостью α -структуры, в то время как одно из $\langle 111 \rangle$ направлений в β -структуре становится одним из $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ направлений в α -структуре [104].

В зависимости от температуры и давления в цирконии реализуются три основных фазовых состояния: низкотемпературная аллотропическая модификация циркония (α -фаза) с ГПУ-структурой (плотность упаковки 0,7405), высокотемпературная модификация циркония (β -фаза) с ОЦК (0,6802), фаза высокого давления (ω -фаза) с простой гексагональной решеткой (0,6046) (табл.1.2, рис. 1.6) [112–116].

Таблица 1.2. Геометрические параметры трёх модификаций циркония

Модификация	Тип решетки	Пространственная группа	Число атомов на ячейку	Параметры решетки
β	ОЦК - $A2$	$Im\bar{3}m$	2	$a_0=0,361$ нм, (1143 К)
α	ГПУ - $A3$	$P6_3/mmc$	6	$a_0=0,3231$ нм, $c_0=0,5148$ нм, $c_0/a_0=1,593$; (298 К)
ω	ПГ- A_f	$P6/mmm$	3	$a=\sqrt{2a_0}$, $c=\sqrt{3a_0}/2$ (a_0 - параметр β -фазы)

Критическое давление $\alpha \rightarrow \omega$ -превращения при гидростатическом сжатии при комнатной температуре около 4 ГПа. Критическое давление $\omega \rightarrow \beta$ -превращения при гидростатическом сжатии при комнатной температуре около 30 ГПа. При фазовом превращении $\beta \rightarrow \alpha$ соблюдается ориентационное соотношение Бюргерса: $\{011\}_\beta \parallel (0001)_\alpha$ и $\langle \bar{1}11 \rangle_\beta \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$ [113]. Зарождающаяся α -фаза имеет форму пластин (плоскость габитуса α -пластин с некоторым разбросом близка к $\{111\}_\beta$). Превращение $\beta \rightarrow \alpha$ (α') в цирконии представлено как смещение плоскостей $\{110\}$ в направлении $[110]$ с сопутствующим поворотом решетки вокруг $[\bar{1}10]$ и формированием шести направлений $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ в

гексагональной решетке. При $\beta \rightarrow \alpha$ превращении удельный объем циркония увеличивается на $\sim(0,6-0,67) \%$.

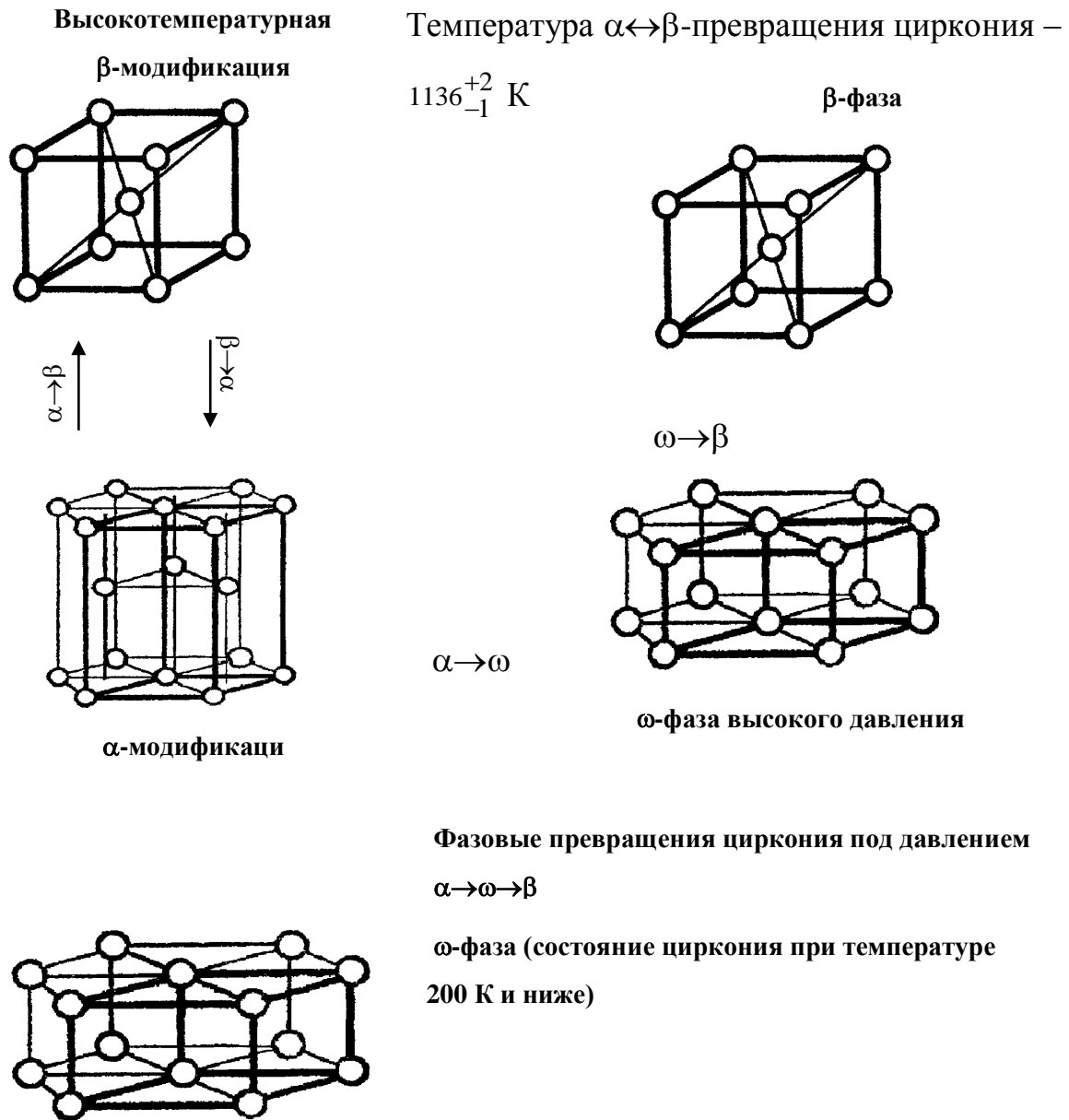


Рис. 1. 6. Фазовые превращения в Zr в зависимости от давления и температуры

На рис. 1.7 показана ОЦК - решетка с выделенной в ней искаженной гексагональной ячейкой. В случае идеальной ГПУ-решетки размеры гексагональной ячейки могут быть приведены в соответствие с β -фазой сжатием приблизительно на 10 % вдоль направления $[100]_\beta$, которое превращается в $[2\bar{1}10]_\alpha$, расширения приблизительно на 10 % вдоль $[01\bar{1}]_\beta$, которое превращается в $[01\bar{1}0]_\alpha$, и расширения на 2 % вдоль $[011]_\beta$, которое

превращается в $[0001]_\alpha$. Кроме того, в дополнение к чистому сдвигу требуются повороты с осью перпендикулярно плоскости $(011)_\beta$. Поворот отклоняет направление $[100]_\beta$ приблизительно на 3° от направления $[2\bar{1}10]_\alpha$. При фазовом превращении $\beta \rightarrow \omega$ в сплавах соблюдается ориентационное соотношение Багаряцкого: $\{111\}_\beta \parallel \{0001\}_\omega$ и $\langle 1\bar{1}0 \rangle_\beta \parallel \langle 1\bar{2}10 \rangle_\omega$ (рис. 1.8). Превращение $\beta \rightarrow \omega$ в циркониевых сплавах может происходить путем кооперативного смещения плоскостей $\{112\}$ в направлении $[111]$.

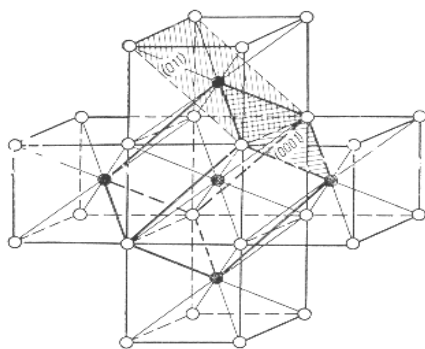


Рис. 1.7. Положения атомов циркония в α -фазе по отношению к атомам в β -фазе

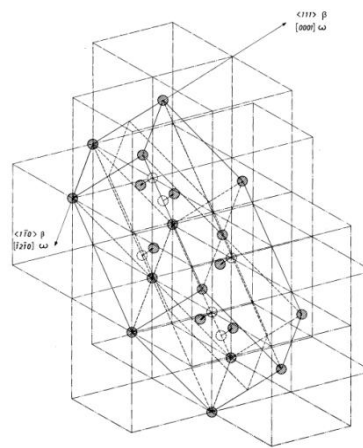


Рис. 1.8. Ориентационное соотношение $\beta \rightarrow \omega$ в циркониевых сплавах

Деформация смещения в каждом пакете из трех плоскостей: 0 , $+0,093[111]$ и $-0,093[111]$. Превращение $\beta \rightarrow \omega$ требует незначительного смещения атомов и не требует поворота. Деформация решетки при превращении увеличивается в последовательности $\beta \rightarrow \omega$, $\beta \rightarrow \alpha$. Общим, как для $\beta \rightarrow \alpha$, так и для $\beta \rightarrow \omega$ превращения является форма зарождающейся фазы. Образующиеся в β -фазе как α -кристаллы, так и ω -кристаллы исходно имеют форму пластин с изменением удельного объема сплавов. В сплавах Zr-Nb, при закалке можно зафиксировать набор метастабильных состояний: α' , β и ω . В сплаве Zr-Nb (8 вес%) при превращении $\beta \rightarrow \alpha$ удельный объем сплава увеличивается на $\cong +1,2 \cdot 10\%$, в то время как при превращении $\beta \rightarrow \omega$ удельный объем уменьшается

на $\cong -0,13$ %. Поэтому важен анализ отношения c/a и ориентационных соотношений в проблеме определения интервалов $\beta \rightarrow \alpha$ превращения.

\

1.2. Некоторые свойства циркония

Цирконий – химически активный элемент с большим сродством к кислороду, азоту и водороду. При нормальных условиях Zr образует поверхностную оксидную пленку ZrO_2 , начиная с 670-770 К реагирует с кислородом: $Zr + O_2 = ZrO_2$. С азотом при 670 К образует нитрид циркония: $2Zr + N_2 = 2ZrN$. Тетрагалогениды циркония образуются при 470–670 К.

Чистый Zr имеет высокую пластичность. Показателем пластичности может служить отношение K/G (K – модуль объемной упругости, G – модуль сдвига) (табл. 1.3). Пластичность металла зависит от размера зерен, условий испытаний – температуры, скорости деформации. Примеси кислорода, азота, углерода, водорода снижают пластичность, твердость и прочность на разрыв.

Таблица 1.3. Пластичность Zr

G, кГ/мм ²	K, кГ/мм ²	K/G	Коэффициент Пуассона	Удлинение, %
3570	9100	2,58	0,33	40

Скольжение происходит вдоль плоскостей гексагональной призмы $\{10\bar{1}0\}$ (призматическое скольжение). Главному направлению скольжения отвечает вектор Бюргерса $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ [113]. С повышением температуры отношение c/a возрастает и появляется тенденция к базисному скольжению. Система базисного скольжения активно действует только при высоких температурах, например в Zr в условиях растяжения при температуре выше 1120К, его дополняет пирамидальное скольжение, кроме того, в деформации участвуют как двойники [116].

Цирконий имеет коэффициент теплопроводности ($5,8 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹), близкий к коэффициенту теплопроводности аустенитной коррозионностойкой стали

($17,5 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$). Но, тем не менее, на сварной шов цирконий - сталь кроме напряжений за счет давления, действуют напряжения, обусловленные различием коэффициентов теплового расширения циркония и стали.

Большой атомный радиус (0,160 нм) свидетельствует о слабой межатомной связи в цирконии. Это подтверждается низкими значениями энергии активации самодиффузии: 87–122 кДж/моль для α -Zr и 279 кДж/моль для β -Zr при температуре выше 1473 К. В цирконии коэффициент самодиффузии вдоль оси c меньше, чем в базисной плоскости ($D_c/D=0,6$). Атомы циркония в α -цирконии имеют относительно низкую диффузионную подвижность. При переходе от α -к β -цирконии коэффициент самодиффузии резко возрастает и ускоряются процессы, связанные с диффузией - рост зерен, диффузионная ползучесть [118]. Так как, ионный радиус атомов циркония ($r_a=0,079$ нм) мал по сравнению с параметром решетки ($a=0,32291$ Å), то для многих из легирующих элементов α -Zr является матрицей с высокой миграционной способностью. К таким элементам относятся железо, никель, хром, кобальт.

Несмотря на высокую температуру плавления, цирконий обладает низкими прочностными свойствами. Так, у йодидного циркония при комнатной температуре $\sigma_b=20 \div 25$ кгс/мм 2 , $\sigma_t=8 \div 13$ кгс/мм 2 , $\delta=36 \div 48\%$. При нагреве кратковременная прочность циркония существенно снижается – примерно в два раза при 620 К. Высокая, даже при комнатной температуре, пластичность в сочетании с небольшим пределом текучести обеспечивает высокую деформируемость циркония. Ползучесть в начальный период характеризуется значительной мгновенной деформацией. Предел ползучести йодидного циркония при 570 и 620 К составляет, соответственно, 6 кгс/мм 2 и 5 кгс/мм 2 . Присутствие в цирконии примесей внедрения приводит к повышению пределов прочности и текучести и снижению пластичности, особенно при невысокой температуре. Так, при увеличении содержания кислорода в йодидном цирконии от 0,02 до 0,15% σ_b возрастает в $\approx 1,5$ раза, а δ снижается в 3 раза. Резко снижает пластичность циркония примесь азота (в 2-3 раза интенсивнее, чем кислород).

Модуль упругости, характеризующий прочность межатомной связи, у циркония также низок. При комнатной температуре он равен ~ 100 ГПа. При повышении температуры модуль упругости уменьшается и при 1070 К достигает 59 ГПа. Это свидетельствует, как и для всех полиморфных металлов, об ослаблении межатомной связи при температуре полиморфного превращения [115]. Текстура прокатки для Zr представлена полюсными фигурами для полюсов (0002) и $\{10\bar{1}0\}$ так как формируется текстура с зоной преимущественной ориентацией полюсов (0001), отклоненной на угол $\sim \pm(20...40)^\circ$ от нормального направления к поперечному направлению (ПН), при этом полюса $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ выстроены вдоль направления прокатки [117].

Удельное электросопротивление α -циркония ρ достаточно велико, зависит от концентрации примесей и до 670 К растет линейно, а затем отклоняется от линейной пропорционально температуре. Электросопротивление при $\alpha \rightarrow \beta$ превращении уменьшается скачком, составляющим 10-15 $\mu\text{Ом}\cdot\text{см}$ [119]. Превращения в цирконии, как $\alpha \rightarrow \beta$ при нагреве, так и $\beta \rightarrow \alpha$ при охлаждении, проходят до конца. С ростом содержания примесей расширяется интервал $\alpha \rightarrow \beta$ превращения. Для сплавов существует двухфазная область ($\alpha + \beta$) в интервале от $T_{\alpha/\alpha+\beta}$ до $T_{\alpha+\beta/\beta}$. Недостаточная жаропрочность циркония отчасти устраняется легированием. Это значит, что необходим анализ процессов легирования, диффузии и фазовых превращений в сплавах на основе циркония.

1.3. Структура и свойства сплавов циркония

1.3.1. Влияние легирования на свойства Zr

Сплавы циркония и процессы их формирования широко исследуются с применением различных методов, например [119-126]. Циркониевые сплавы с уникально малым поперечным сечением захвата тепловых нейтронов (0,18 барн) обладают высокой радиационной и коррозионной стойкостью. Основной проблемой циркониевых сплавов является радиационный рост и радиационная ползучесть вследствие анизотропии α -циркония. Используемые сплавы

циркония (Э-110, Э-125, Э-635, Zry-2, Zry-4, M5, ZIRLO) различаются радиационным ростом, радиационной ползучестью, коррозионной стойкостью, высокотемпературной прочностью [127]. Характерной особенностью циркониевых сплавов российского производства является присутствие ниобия, что отличается от других сплавов с добавками олова, железа, хрома, никеля. Сплавы на основе системы Zr-Nb характеризуются повышенной прочностью основанной на гетерогенной структуре состоящей из α -твердого раствора с включениями дисперсных частиц β_{Nb} . Обычно радиационные характеристики Zr- сплавов определяются поведением структурных компонент сплавов. В сплаве Zr-1%Nb в основном - дислокациями, выделениями в сплаве Zr-2.5%Nb и отожженным твердым раствором в сплаве Э-635. При облучении в реакторе до доз выше 15 сна наблюдается формирование дислокационных петель типа $\langle c \rangle [0001]$ в микроструктуре сплава Э-110, что коррелирует с началом стадии укоренного радиационного роста. По данным имитационных экспериментов повышение концентрации кислорода до 0,19% ведет к подавлению генерации петель $\langle c \rangle$ - типа и сдвигу стадии ускоренного радиационного роста до более высоких доз [128]. Сплав Э-110М (Zr, 1% Nb, 0.1% Fe, 0.12% O) с повышенным содержанием железа и кислорода демонстрирует повышенное сопротивление ползучести и низкий радиационный рост. Сплав Э-125 специально разработан для канальных труб реакторов типа РБМК, «Candu» с требованием минимальной скорости диаметральной ползучести (не более $1-1.5 \cdot 10^{-5} \text{ \%}/\text{ч}$), что достигается за счет высокой плотности выделений $\beta\text{-Nb}$ ($6 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$). Сплав Э-635 с повышенной радиационной стойкостью демонстрирует достижение высоких концентраций петель $\langle c \rangle$ типа, ответственных за радиационный рост при высоких значениях дозовой нагрузки ($>50 \text{ сна}$), что практически не достигается в коммерческих реакторах.

Рассмотрим некоторые диаграммы состояния, типичные для двойных сплавов циркония (рис.1.9). Неограниченно растворимы в α - и β -Zr его аналоги и соседи по подгруппе – титан и гафний (рис.1.9а). Из тугоплавких металлов Va и VIa подгрупп с ОЦК- решеткой ниобий и тантал неограниченно

растворимы в изоморфной β -фазе циркония. Атомные радиусы Nb и Ta отличаются от циркония не более чем на 10 %; остальные тугоплавкие металлы, для которых это различие составляет 12-17 %, ограниченно растворимы как в α -Zr, так и в β -Zr. Структура диаграмм состояния изменяется от сравнительно простой – с монотектоидом (ниобий и тантал) – до более сложной с эвтектикой, эвтектоидом и промежуточными соединениями, такими как Zr V₂; Zr Cr₂; Zr Mo₂; Zr W₂ (рис. 1.9 б, в).

Рис. 1.9. Типы двойных диаграмм состояния сплавов циркония с переходными металлами (а, б, в) и элементами главных подгрупп (г, д)

Диаграммы состояния сложной структуры описывают сплавы циркония и с другими переходными металлами (Mn, Re, Fe, Co, Ni) с атомным радиусом меньшим, чем у циркония на 15–25 %. Элементы главных подгрупп III-VI групп периодической системы образуют с цирконием диаграммы состояния либо перитектоидного типа (рис. 1.9 г), либо перитектического типа (рис. 1.9 д). Эти диаграммы характеризуются повышением температуры полиморфного превращения циркония и наличием большого числа промежуточных фаз. Например, в системе Zr-Al девять таких фаз. Легирование повышает прочность циркония в широком диапазоне температур, но коррозионная стойкость – снижается

В присутствии небольшого количества неметаллических или металлических примесей образуются игольчатые структуры α -фазы (обычно обозначаемые α' -фазами). Зафиксировать β -модификацию циркония при комнатной температуре можно только путем легирования значительным количеством элементов, стабилизирующих β -фазу, обладающих большой растворимостью в β -Zr и параметрами решетки близкими к параметру β -Zr. К таким элементам относятся Nb, Mo, Ta. При введении в сплав относительно небольших количеств указанных элементов или некоторых других (например, V, Re) сплавы, закаленные из β -области приобретают структуру метастабильной ω -фазы являющейся переходной между β - и α -фазами. Процесс этот сложен и может осуществляться путем превращения как $\beta \rightarrow \alpha$, так и $\beta \rightarrow \omega \rightarrow \alpha$. Последовательность процессов при распаде метастабильной β -фазы ниже 773-798K можно описать схемой : $\beta_0 \rightarrow \beta_{\text{п}} + \omega \rightarrow \beta_{\text{п}} + \omega + \alpha \rightarrow \beta_{\text{р}} + \alpha$, где β_0 , $\beta_{\text{п}}$ и $\beta_{\text{р}}$ - β -фазы исходного, промежуточного и равновесного составов. Легирование ниобием повышает эксплуатационные и физико-механические свойства сплавов Zr– Nb. На рис. 1.10 представлена диаграмма состояния Zr-Nb.

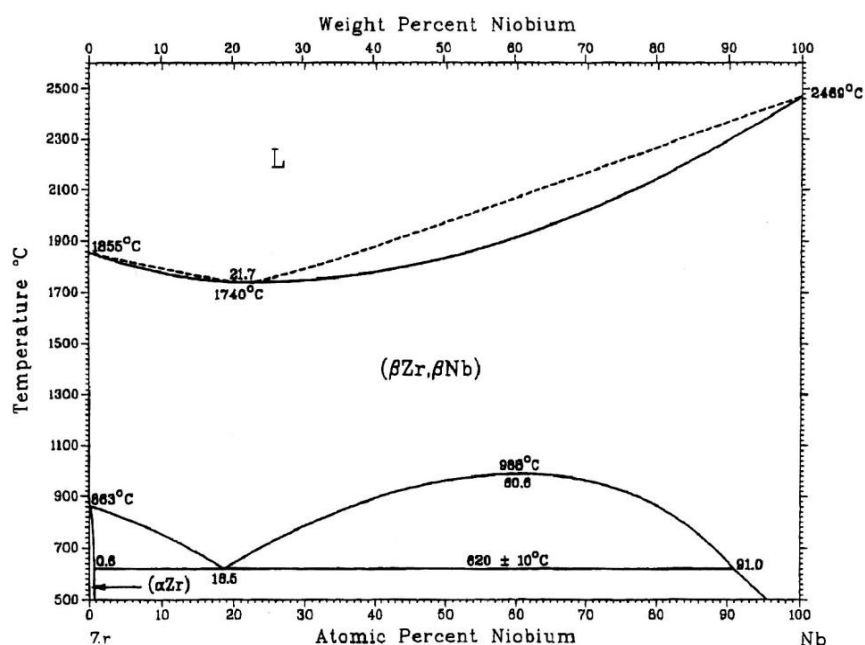


Рис. 1. 10. Диаграмма состояния сплава Zr-Nb

При охлаждении из области β -фазы возникают неравновесные структуры. Закаленные сплавы со структурой α' при отпуске распадаются и в α -области представлены в виде $\alpha' \rightarrow \alpha_{\text{Zr}} + \beta_{\text{Nb}}$. При 823 К β -фаза переходит в $\beta_0 \rightarrow \alpha_{\text{Zr}} + \beta_{\text{Nb}}$. Упрочнение при легировании циркония ниобием при 293 К достигает максимума при концентрациях 3–8 % Nb (рис. 1.11). При 773 К максимальное упрочнение наблюдается в сплавах с 3–5 % Nb. Возрастание прочности обусловлено мартенситным превращением β -твердого раствора в α' -фазу, а при более высокой концентрации Nb – ω -фазы. С ростом содержания ниобия фиксируется все большее количество β - фазы и прочность снижается. При длительных испытаниях жаропрочность сплавов циркония с ниобием имеет сложную зависимость от состава (рис.1.12).

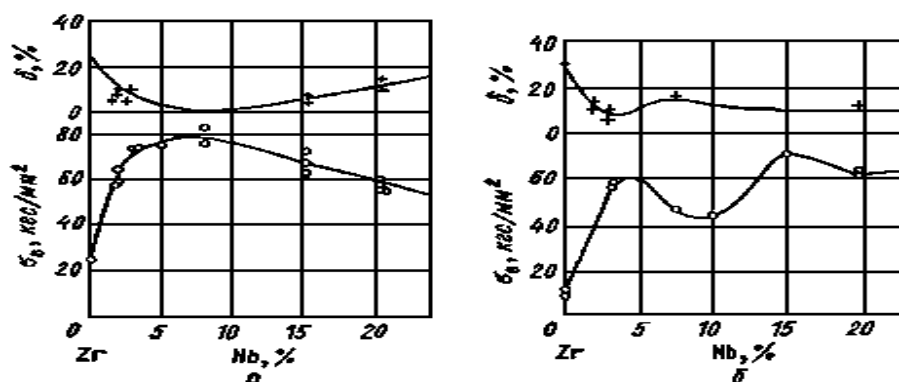


Рис. 1.11. Механические свойства сплавов системы Zr-Nb:

- а) холоднокатаный лист, отожженный при 1025 К в течение 1,5 ч ,
- б) закалка из β -области и отпуск при 773 К, 24ч ,

Минимальной скоростью ползучести при 673–773 К обладают сплавы с 3–5 % Nb (содержание ниобия превышает предельную растворимость в α -Zr). Повышение длительной прочности этих сплавов связано с наличием гетерогенной структуры, состоящей из α -твердого раствора с включениями дисперсных частиц β_{Nb} .

На рис. 1.13 представлена диаграмма состояния системы Zr-Sn. В этой системе наблюдаются низкие значения кратковременной прочности, чем в

сплавах Zr-Nb. Повышение прочности и соответствующее снижение пластичности в сплавах системы Zr-Sn обусловлено наличием гетерогенной структуры, состоящей из металлической матрицы на основе α -фазы и интерметаллидной фазы Zr_4Sn .

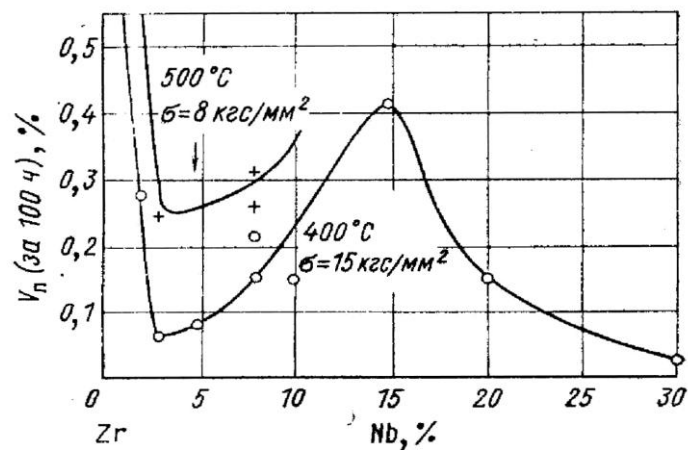


Рис. 1.12. Скорость ползучести сплавов Zr-Nb после закалки из β -области

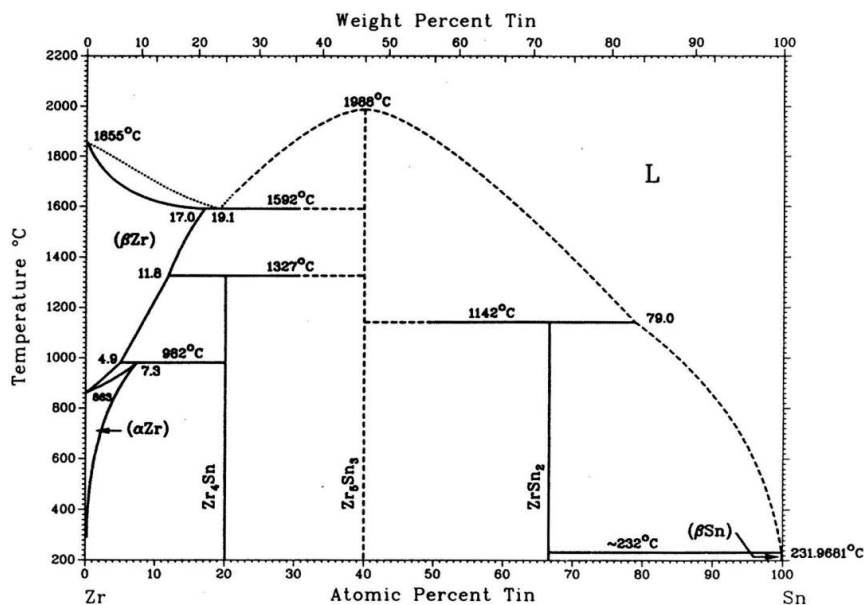


Рис. 1.13. Диаграмма состояния системы Zr-Sn

Количество последней возрастает по мере увеличения концентрации олова. Значительное снижение скорости ползучести во время длительных испытаний (673–823 К) обеспечивается при концентрациях олова больше 1-2 %; увеличение сопротивления деформации в этом случае связано с присутствием большего количества включений интерметаллида Zr_4Sn .

Также сопротивление ползучести циркония повышается при 773 К благодаря упрочнению либо за счет формирования включений β - твердого раствора в сплавах Zr-Nb; Zr-Ta, либо за счет выделения мелкодисперсных интерметаллидов в сплавах Zr-Fe; Zr-Sn Zr-Cr; Zr-Mo; Zr-Al.

Наиболее широко в энергетических реакторах эксплуатируются сплавы циркалой-4 и Zirlo (USA), сплавы Э-110 и Э-635(Россия) и M5 (France) [129-132]. В странах, использующих реакторы типа ВВЭР и РБМК, используются сплавы Zr-1%Nb и Zr-2.5%Nb.

В табл. 1.4 приведены составы широко используемых в реакторостроении сплавов циркония. Наличие двухфазного состояния ($\alpha+\beta$) и однофазного β - состояния приводит к перераспределению легирующих элементов и примесей между этими фазами. В технологической схеме производства циркониевых сплавов необходимо учитывать, что длительное пребывание циркониевых сплавов в двухфазной области приводит к неоднородному распределению легирующих элементов и примесей.

Табл. 1.4. Состав используемых и перспективных сплавов на основе циркония

Сплав	Состав сплава (вес.%)								
	Nb	Sn	Fe	Cr	Ni	C	O	N	S
Zr иодидный	-	-	$\leq 3 \cdot 10^{-2}$	$\leq 2 \cdot 10^{-2}$	$\leq 2 \cdot 10^{-2}$	$\leq 8 \cdot 10^{-3}$	$\leq 5 \cdot 10^{-2}$	$\leq 5 \cdot 10^{-3}$	-
Zr электролитический	-	-	$\leq 5 \cdot 10^{-2}$	$\leq 3 \cdot 10^{-2}$	$\leq 8 \cdot 10^{-3}$	$\leq 2 \cdot 10^{-2}$	$\leq 10^{-1}$	$\leq 6 \cdot 10^{-3}$	-
Э-110 (СССР,1958)	0.9-1.1	-	$\leq 0,05$	-	-	$\leq 2 \cdot 10^{-2}$	$\leq 0,099$	$\leq 6 \cdot 10^{-3}$	-
Э-125 (СССР,1958)	2.4-2.7	-	$\leq 0,05$	-	-	$\leq 2 \cdot 10^{-2}$	$\leq 0,099$	$\leq 8 \cdot 10^{-3}$	-
Циркалой-1		2,5							
Циркалой-2	-	1,5	(0.07-	(0,07-	0.070,03-	$\leq 2.7 \cdot 1$	0,09-	$\leq 8 \cdot 10^{-3}$	-

(Zry-2, USA, 1952)		(1.2-1.7)	0.2)	0,2)0,19	0,08)	0 ⁻²	0,13	³	
Безникелевый циркалой – 2		1,5 (1,2-1,7)	0,20 (0,18-0,24)	0,1 (0,05-0,15)	0,007		0,1-0,14		
Циркалой - 3 а		0,25	0,25						
б		0,50	0,40		0,20				
с		0,50	0,20						
Оженил-0,5	~0.1	~0,50	~0.1	-	~0.1	-	-	-	-
Циркалой-4 (Zry-4, USA, 1952)	-	1,5 1.2-1.7	0.18-0.24	0.07-0.13	-	$\leq 2.7 \cdot 10^{-2}$	-0,04-0,1	$\leq 8 \cdot 10^{-3}$	-
Э-635 (Россия, 1971)	0.9-1.1	1,1-1,3	0.3-0.4	-	-	$\leq 2 \cdot 10^{-2}$	0,05-0,12	$\leq 6 \cdot 10^{-3}$	-
Zirlo	0.9-1.1	0.9-1.1	0.09-0.11	-	-	$\leq 2.7 \cdot 10^{-2}$	-	-	-
Оженил-0,5	~0.1	~0.25	~0.1	-	~0.1	-	-	-	-
M5	0.8-1.2	-	0.015-0.06	-	-	0.0025-0.012	0.09-0.18	-	≤ 0.0035

При создании жаропрочных сплавов циркония необходимо принимать во внимание не только структурный фактор – гетерогенность структуры и дисперсность упрочняющих фаз, но и свойства самих упрочняющих фаз. Интерметаллиды циркония (Zr_4Sn ; $ZrCr_2$; $ZrFe_2$ и др.) - соединения с микротвердостью выше циркония (рис. 1.14).

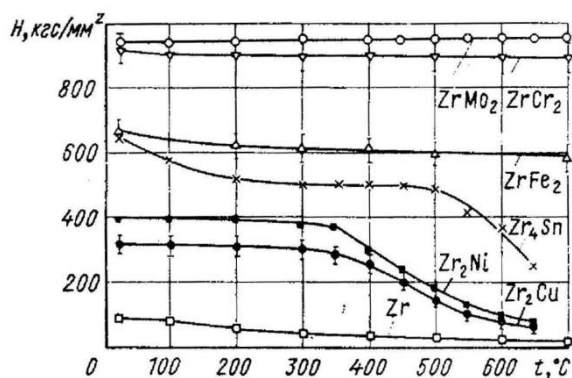


Рис. 1.14. Зависимости микротвердости интерметаллидов от температуры

\\Максимальной микротвердостью до 970 К обладают интерметаллиды $ZrMo_2$ и $ZrCr_2$, более низкую микротвердость имеют интерметаллиды $ZrFe_2$ и Zr_4Sn , причем интерметаллид Zr_4Sn при температуре более 720-770 К начинает

заметно разупрочняться. Для интерметаллидов характерно сочетание ковалентной и металлической связей.

Наблюдаемое разупрочнение интерметаллидов Zr_4Sn , Zr_2Ni и Zr_2Cu связано с более значительным ростом доли металлического типа связи при увеличении температуры. Наиболее высоки жаропрочные параметры в случае упрочняющих интерметаллидов $ZrMo_2$ и $ZrCr_2$.

Таким образом, важной задачей является исследование процессов фазообразования и формирования интерметаллидов в сплавах циркония сложного состава.

1.3.2. Влияние коррозии на свойства сплавов Zr

Влияние примесей и легирующих элементов на окисление циркония широко исследовано, разнообразно по последствиям вследствие различия в структуре и чистоте материала и различных условий коррозионных испытаний (например, [133-145]). Наиболее высокой стойкостью обладает чистый цирконий, и легирование его различными элементами приводит к увеличению скорости коррозии. С увеличением содержания кислорода до 1 % и более скорость окисления заметно возрастает. Присутствие азота существенно уменьшает коррозионную стойкость циркониевых сплавов, что связано с анионными вакансиями в ZrO_2 и образованием ZrN , нерастворимым в ZrO_2 . Нитрид ZrN располагается по границам кристаллитов ZrO_2 , увеличивая миграцию кислорода к металлу. Влияние водорода на коррозионные процессы основано на взаимодействии циркония с водой с выделением водорода. Водород в α -Zr практически не растворяется, образует гидриды циркония ZrH_2 . Гидриды разрушают оксидную пленку и ускоряют коррозию.

Установление механизма влияния легирующих элементов и примесей на процесс коррозии проводится на основе теории Вагнера – Хауффе, с помощью которой можно объяснить некоторые эффекты [138, 139]. Эта теория применима к плотной гомогенной окисной пленке. Она предполагает, что объемная диффузия реагирующих ионов или перенос электронов через

растущую пленку определяет скорость реакции окисления. За основу теории берется вакансионный механизм диффузии, согласно которому на концентрацию вакансий в оксидах и их электропроводность влияет введение ионов с иной валентностью, чем основной металл или кислород. Введение в ZrO_2 , ионов большей или меньшей валентности, чем Zr^{4+} , будет уменьшать или увеличивать концентрацию анионных вакансий и снижать или повышать скорость коррозии. Важным условием применимости теории Вагнера – Хауффе к конкретным системам является растворимость легирующего элемента в решетке двуокиси циркония, чему удовлетворяет сравнительно небольшое число оксидов.

Наиболее широко используют в практике создания коррозионностойких сплавов циркония такие легирующие элементы: Nb, Sn, Fe, Cr, Cu, Mo, Ni.

Ниобий повышает прочностные характеристики циркониевых сплавов и стабилизирует их коррозионную стойкость, нейтрализуя действие вредных примесей. Коррозия сплавов системы Zr-Nb в кислороде, воде и паре на начальной стадии соответствует параболическому закону роста окисной пленки; последующая стадия окисления следует по линейному закону. Сплав Zr+2,5% Nb, обладая значительно лучшими прочностными свойствами по сравнению со сплавом Zr+1% Nb, имеет меньшую коррозионную стойкость. Несмотря на широкие исследования процессов коррозии сплавов системы Zr-Nb, в настоящее время не существует стройной теории, объясняющей механизм влияния ниобия на процесс окисления циркония. Предполагается, что в процессе окисления в пленке двуокиси циркония возможно присутствие ниобия или в виде Nb_2O_5 , или в виде соединения $6ZrO_2 \cdot Nb_2O_5$, которые, располагаясь по границам кристаллов двуокиси циркония, способствуют «залечиванию» дефектов защитной пленки.

К таким дефектам относятся латеральные трещины, неоднородность распределения кислорода по пленке, точечные дефекты и т.п. При повышенном давлении и температуре привес при окислении описывается эмпирическим

уравнением вида: $\Delta m_n = K_n t^n$, где: Δm_n – изменение массы на единицу площади до наступления перелома, мг; t – время; K_n – константа скорости; n – порядок реакции. Наступление перелома связано с превращением плотно прилегающей пленки черного цвета $ZrO_{1,998}$ в белый диоксид циркония ZrO_2 , не обладающий защитными свойствами. С увеличением толщины оксидной пленки наблюдается резкий переход от параболического к линейному закону роста оксидной пленки – явление перелома [141-147] изменения массы образцов из циркониевого сплава Э110 (Zr+1%Nb) (рис. 1.15-1.17).

Проводить сравнение сплавов циркония следует по таким параметрам: эволюция микроструктуры, радиационный рост, рост оксидного слоя, наводораживание, дефектность (рис. 1.18) и существенная неоднородность распределения кислорода по оксидному слою (рис. 1.19) [148].

Наблюдается четкая корреляция между нанотвердостью и профилем концентрации кислорода в очень однородном и стабильном оксидном слое с параллельными слоями.

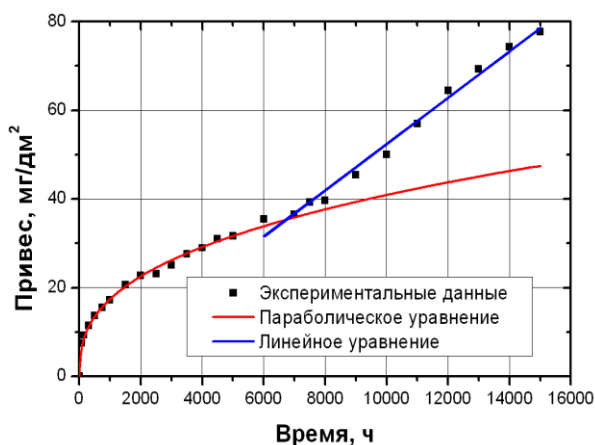


Рис.1.15. Зависимость привеса циркониевого сплава Zr+1%Nb от времени

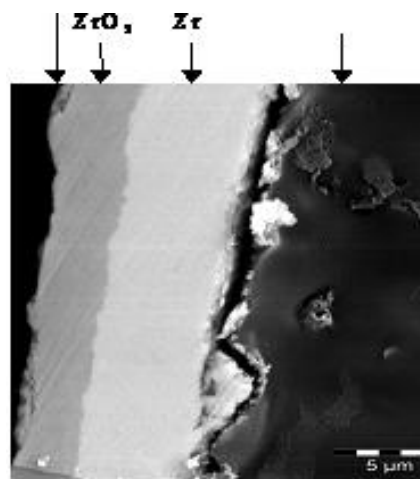


Рис. 1.16. Оксидная пленка на цирконии

Трещины распределены периодически, во внешнем слое с периодом 2,5 мкм, во внутреннем слое – 3 мкм, с очень стабильной границей металл/оксид

толщиной не более 0,5 мкм. Олово отрицательно влияет на коррозионную стойкость циркония в воде и паре с увеличением скорости коррозии после образования окисной пленки определенной толщины. Скорость коррозии возрастает с увеличением концентрации олова.

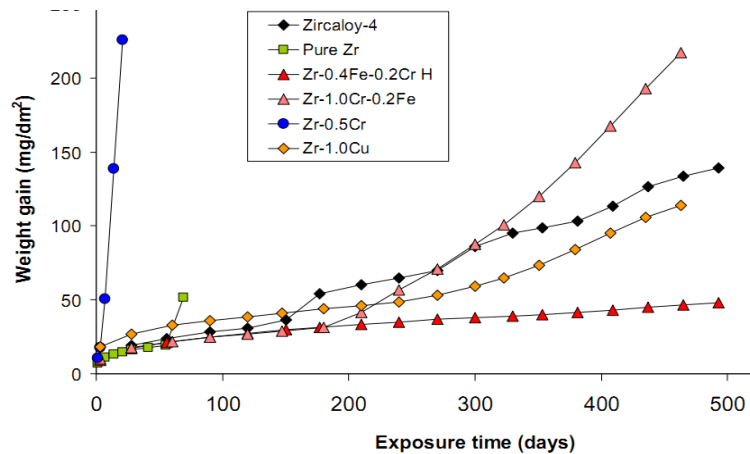


Рис. 1.17. Результаты коррозионных испытаний при 360 С в воде [141]

Однако для циркалоя-2 скорость окисления остается допустимой для использования его в течение достаточно длительного времени.

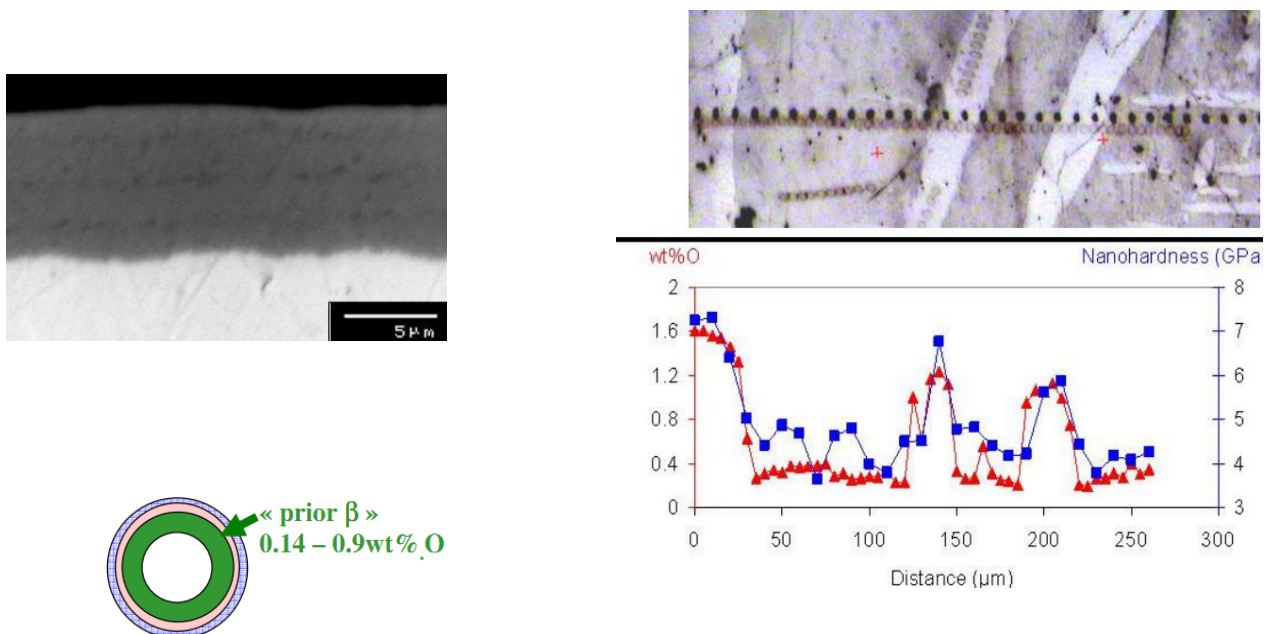


Рис. 1.18. Латеральные периодические слои на трубке сплава Циркалой-4

Рис. 1.19. Корреляция между нанотвердостью и профилем концентрации кислорода в циркало-

С другой стороны, способность олова блокировать действие вредных примесей, особенно азота, является одной из причин применения его в качестве легирующего элемента. Положительное влияние олова на коррозионную стойкость циркония, содержащего азот, по-видимому, объясняется возможностью образования двухфазной пленки ($\text{ZrO}_2\text{-SnO}_2$). При 2 % Sn в сплаве допустимо содержание до 0,006 % N.

Микроструктура окисленных образцов состоит из трех зон: оксид – ZrO_2 ; субоксидная зона – $\alpha\text{-Zr(O)}$; внутренний экс- β -слой (рис. 1.20).

На макроуровне экс- β -слой представляет собой плетение пластинчатой фазы. На микроуровне экс- β -слой состоит из светлых продолговатых удлиненных пдастин $\alpha\text{-Zr}$ и темных прослоек $\beta\text{-Zr}$ вдоль их границ. Пластины $\alpha\text{-Zr}$ и темные прослойки $\beta\text{-Zr}$ локализованы между границами исходных β -зерен, экс- β -слой имеет выделения первично пластинчатой фазы [149].\

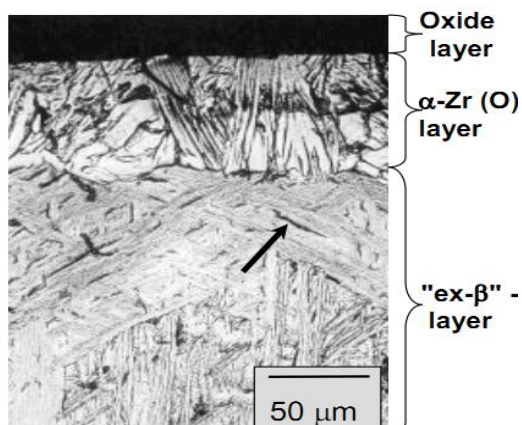


Рис. 1.20. Структура оксидного слоя

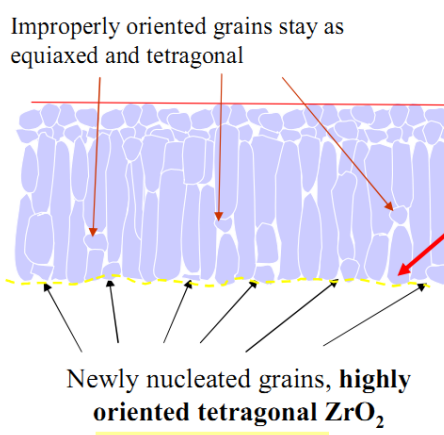


Рис. 1.21 . Схема роста оксидного слоя

Применение железа, хрома, меди, молибдена и никеля в качестве легирующих элементов основано главным образом на эмпирических данных. Железо оказывает упрочняющее воздействие на сплавы за счет образования интерметаллидов и в концентрации 0,12-0,5% уменьшает влияние олова на

коррозию. Хром также стабилизирует коррозионную стойкость циркониевых сплавов. Испытания бинарных сплавов показали их неплохую стойкость в паре при содержании хрома до 1,5 %. Отмечается, что сплавы, легированные медью недостаточно коррозионно стойки до 573–673 К. Однако эти же сплавы представляют интерес при более высокой температуре, когда образуются толстые и плотные защитные окисные пленки. При многокомпонентном легировании молибден может оказывать положительное влияние как на прочностные свойства, так и на коррозионную стойкость. В последнее время было показано, что никель способствует адсорбции водорода циркониевыми сплавами при коррозии в воде и вызывает охрупчивание – повышение хрупкости сплавов. Введение железа в двойные сплавы Zr-Ni снижает поглощение водорода, поэтому были предложены тройные сплавы Zr-Fe-Ni. Следует рассмотреть механизмы образования оксидной пленки на начальной стадии окисления. В отличие от последовательности полиморфных превращений в системе Zr-O (моноклинная – тетрагональная - кубическая фазы) при окислении циркония вначале образуется тетрагональная фаза в последовательности тетрагональная фаза → моноклинная фаза. Это различие объясняется размерным фактором (табл. 1.5) (рис. 1. 22) [150, 151].

Таблица. 1.5. Кристаллографические параметры фаз в системе Zr-O

Параметры	Кубическая	Тетрагональная	Моноклинная
Постоянные решетки (Å)	a = 5.083	a = b = 3.584	a = 5.147 c = 5.170 b = 5.198 c = 5.314 $\beta = 99.21^\circ$
Пространственная группа	Fm3m	P42 /nmc	P21/c
Расстояния Zr-O в [ZrO ₂]	2.28 ± 0.00	2.260 ± 0.208	2.160 ± 0.085

При росте оксида в защитном слое на начальной стадии оксид формируется на маленьких зернах и имеет высокий процент тетрагональной фазы, оксид произвольно ориентирован. Далее, зерна с преимущественной

ориентацией превращаются в моноклинную фазу и растут как колонны. Столбчатые зерна становятся длиннее, небольшие разориентации вызывают напряжения, которые останавливают рост столбчатых зерен. Начинается ренуклеация маленьких зерен, вначале высокоориентированных тетрагональных зерен, превращающихся в столбчатые моноклинные зерна при размере >30 нм (рис. 1.23). Межслойная фаза позволяет упорядочить рост оксида при условии выполнения ориентационных соотношений $(10\bar{1}0)_{Zr} // (002)_t // (020)_m$ и $(0001)_{\alpha-Zr} // (200)_M$ [152].

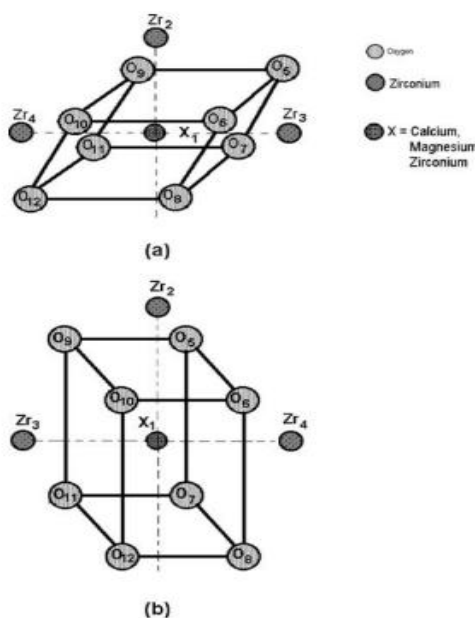


Рис.1.22. Структуры тетрагональной (вверху) и моноклинной (внизу) фаз в системе Zr-O

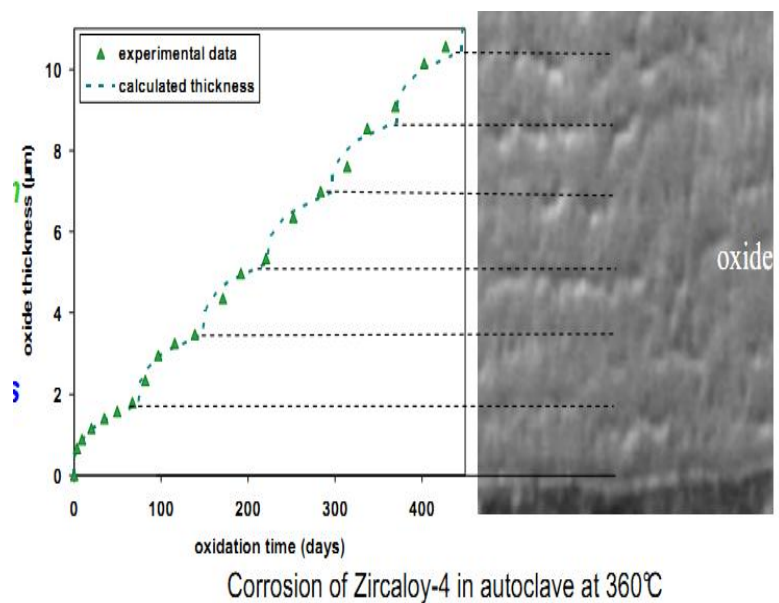


Рис. 1.23. Кинетическая кривая окисления циркалоя - 4 на фоне оксидного слоя с латеральными слоями тетрагональной и моноклинной фаз

Результаты исследований водной коррозии сплавов циркония, как правило, сходятся в выводе о роли барьерного слоя оксидной пленки на цирконии в процессе коррозии [153]. Определение барьерного слоя как прилегающей к металлу плотной беспористой части оксидной пленки предполагает, что скорость определяющей стадией коррозии является диффузия (или миграция)

ионов кислорода (или металла) по междоузлиям твердого оксида под действием градиента химического или электрохимического потенциала. При окислении циркония показатель Пиллинга–Бедворса $V_{\text{ZrO}_2} / V_{\text{Zr}} = 1.56$, что объясняет возникновение значительных механических напряжений в оксидной пленке. По ранним данным [19] при достижении привеса $\sim 40 \text{ мг/дм}^2$ в оксидной пленке на нелегированном цирконии напряжения приводят к растрескиванию и уменьшению барьерного слоя. Процесс увеличения толщины барьерного слоя и последующего растрескивания повторяется многократно.

Феноменологическое описание кинетики коррозии в автоклаве, например циркалоя-4, показывает, что по данным металлографии периодически повторяется диффузионный рост оксида. Переход связан с появлением латеральных трещин в оксидном слое за счет больших напряжений в оксиде. Модель включает рост по диффузионному закону окисления $s^3 = kt$ [154].

Механизмы влияния интерметаллидов на коррозионную стойкость циркониевых сплавов сложны и до конца не выяснены. Равномерное распределение по поверхности дисперсных частиц интерметаллидов способствует образованию оксидной пленки одинаковой толщины. 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. Положительное влияние интерметаллидов на стойкость к коррозии обусловлено увеличением электронной проводимости приповерхностного слоя с равномерным ростом оксидной пленки. Кроме того, легирующие добавки (если они являются примесями замещения в ZrO_2) увеличивают электронную проводимость диоксида циркония, не изменяя ионной проводимости. Электропроводность приповерхностного слоя зависит не только от интерметаллидов, но и от толщины и состава гетерофазной пленки ZrO_2 и оксидов легирующих элементов.

Коррозионная стойкость сплавов в целом определяется не только фазовым составом, дисперсностью и равномерность распределения по поверхности частиц интерметаллидов, но и микроструктурой металлической матрицы.

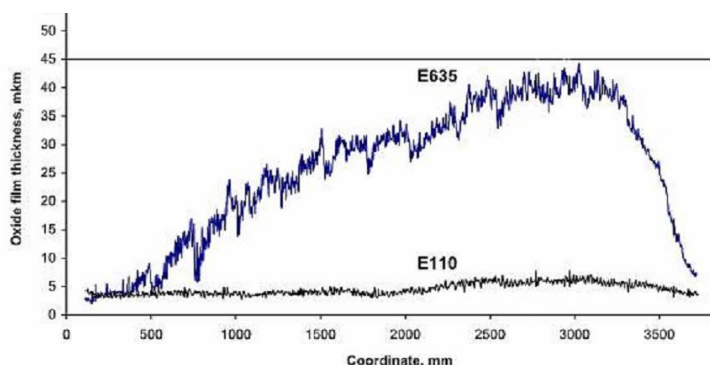


Рис. 1.24. Толщина окисной пленки по длине ТВЭЛа после трех циклов кампании (35-40 МВт/кг U) на сплаве Э-635 и сплавае Э-110

Об этом свидетельствуют данные по толщине окисной пленки по длине ТВЭЛа после трех циклов кампании (35-40 МВт/кг U), согласно которым толщина слоя на сплаве Э-635 (40-50- мкм) больше, чем для сплава Э-110 (5-10 мкм) (рис. 1.24). Сравнение коррозионной стойкости сплавов в зависимости от выгорания топлива показало, что наиболее стойким является сплав Э-125 (рис. 1.25)

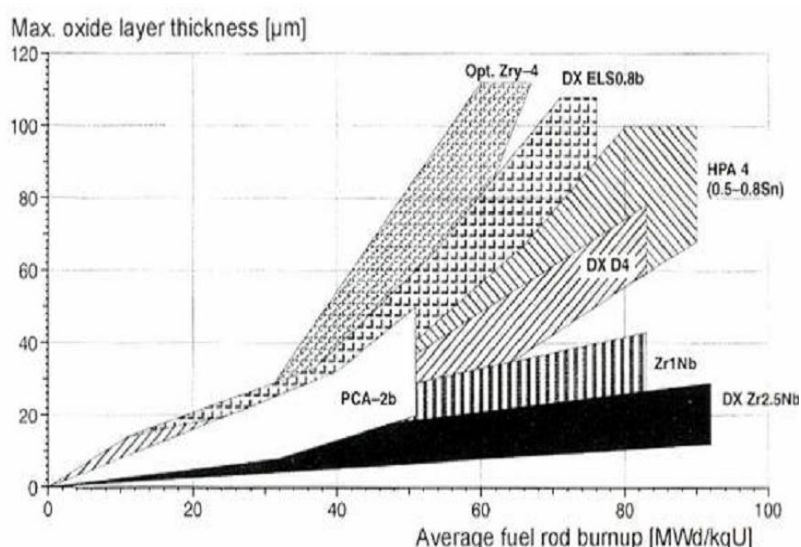


Рис. 1.25. Коррозионное поведение современных сплавов в зависимости от степени выгорания топлива

Приведенные данные свидетельствуют о необходимости дальнейших исследований взаимодействия легирующих элементов с ZrO_2 и определения механизма влияния легирующих элементов на коррозионную стойкость циркониевых сплавов.

1.3.3. Влияние облучения на свойства сплавов Zr

Радиационное воздействие на циркониевые сплавы значительно и включает целый ряд обратимых и необратимых процессов - смещений и образования кластеров дефектов, дислокационных петель, радиационно-стимулированных диффузии и превращения фаз, трансмутации элементов и т.д. Основные эффекты при эксплуатации циркониевых сплавов это - радиационный рост и радиационная ползучесть, обусловленные анизотропией α - циркония.

Этим эффектам посвящено большое число работ (например, [155-181]). Нейтронное облучение повышает кратковременную прочность циркония и его сплавов и снижает пластичность, вызывая охрупчивание [155, 156]. В чистом Zr и в его сплавах облучение приводит к образованию петель a -типа. Образуются как межузельные, так и вакансионные петли, относительное количество петель каждого вида определяется температурой облучения и наличием других микроструктурных особенностей (границы зерен, сетка дислокаций, петли с c -компонентой и т.д). Возрастает предел текучести.

Упрочнение материала происходит за счет за счет образования призматических вакансионных и межузельных петель (рис. 1.26, 1.27).

Сплавы Zr-Nb после облучения нейтронами структурно стабильны и не механические свойства значительно не изменяются. Повышение температуры закалки сплава Zr+2,5%Nb с 1150 К [(α + β)-область] до 1233–1273 К (β -область) приводит к росту охрупчивания. Облучение ускоряет ползучесть в циркониевых сплавах. Облучение быстрыми нейтронами ($3 \cdot 10^{18}$ н/(см²; $E > 1$ МэВ) увеличивает скорость ползучести холоднодеформированных труб из Zr+2,5%Nb и циркалоя-2 в 3 и 10 раз, соответственно. Конфигурации

межузельных атомов после облучения, каскадная эффективность повреждения, диффузия точечных дефектов, эволюция радиационных повреждений, дифференциальная анизотропия диффузии межузельных атомов и вакансий, радиационный рост циркония, радиационная ползучесть могут характеризоваться различными параметрами, в частности, отношением c/a , энергией смещения атомов из узлов решетки E_d и т.п.

Дислокационные петли в ГПУ кристаллах формируются на наиболее плотно упакованных плоскостях. В табл. 1.6 представлены значения энергии смещения атомов для Zr. Анализ дает восемь конфигураций межузельных атомов в ГПУ-металлах: базисная октаэдрическая (B_O), базисный краудион (B_C), базисная гантель (D_B), базисная тетраэдрическая (B_T), октаэдрическая (O), тетраэдрическая (T), небазисный краудион (C_N) и небазисная гантель (D_C) (рис.1.26). Методом молекулярной динамики проведена оценка энергии образования конфигураций межузельных атомов в Zr, она равна 3,76 эВ для базисной гантели (D_B), 3,77 эВ для базисного краудиона (B_C), 3,97 эВ для базисной октаэдрической (B_O) и 4,00 эВ для небазисного краудиона (C_N).

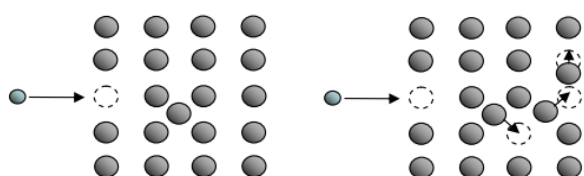


Рис. 1.26. Схема нейтронного облучения

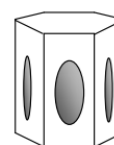
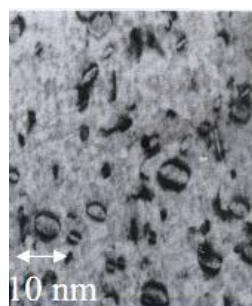


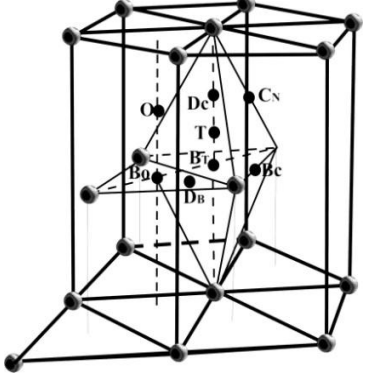
Рис. 1.27. Призматические вакансионные и межузельные петли

Энергия формирования вакансий в Zr, согласно оценке, равна 1,79 эВ [157].

В [158] с помощью диффузионных измерений и электронно-позитронной аннигиляции определены энергии формирования ($>1,23$ эВ) и энергии миграции

($>0,95$ эВ) вакансий в α -Zr. Различие в поведении металлов под облучением проявляется в эволюции дислокационных петель.

Таблица 1.6. Энергия смещения атомов Zr в зависимости от ориентации

Ориентация	Энергия смещения, E_d , эВ	
[0001]	$25,5 \pm 0,5$	
$\langle 11\bar{2}3 \rangle$	$24,0 \pm 0,5$	
$\langle 10\bar{1}0 \rangle$	$24,5 \pm 1,0$	
$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	$27,5 \pm 1,0$	Рис. 1.28. Конфигурации межузельных атомов в ГПУ-решетке

Особенность Zr – развитие двух систем дислокационных петель на призматических плоскостях, где зарождаются и растут межузельные и вакансионные петли. Соотношение концентрации межузельных и вакансионных петель зависит от температуры облучения: при низких температурах преобладает межузельная составляющая, при высоких – вакансионная. Кроме дислокационных петель a -типа ($b = \frac{1}{3} \langle 11\bar{2}0 \rangle$) в присутствии примесей или напряжений, образуются петли на базисных плоскостях с c -компонентой.

В облученных Zr и циркониевых сплавах базисные дислокационные петли имеют вакансионную природу, образуются при относительно высокой дозе, их образованию и росту способствует присутствие примесей и наличие напряжений. В основном вектор Бюргерса базисных петель в цирконии $b = \frac{1}{6} \langle 20\bar{2}3 \rangle$, реже $b = \frac{1}{2} \langle 0001 \rangle$. Основные данные о микроструктуре облученных сплавов собраны в табл. 1.7.

Таблица 1.7. Влияние облучения на структуру и свойства сплавов циркония

Материал	Флюенс	Структура	Примечания
Zr	74.5 сна	Дислокационные петли a и c типа -в зерне Zr	Петли c -типа в базисных плоскостях [010]. Отмечается повышенная стабильность петель c -типа при отжиге [160]
Э110	-	Размер частиц β_2 -ниобиевой фазы ~ 50 нм, концентрация $\sim 3.10^{14}\text{см}^{-2}$	Плотность дислокаций до облучения составляет $6-7 \times 10^{10}\text{см}^{-2}$
Э110	30 сна	Дислокационные петли $\langle a \rangle$ -типа и упорядоченные петли $\langle c \rangle$ -типа. Плотность петель $\langle a \rangle$ -типа составляет $\sim 3.10^{15}\text{см}^{-3}$, средний размер ~ 10 нм	Выделения β_2 -Nb и карбиды (Zr, Nb) не изменились по сравнению с исходным состоянием. Плотность дислокаций $\langle c \rangle$ -типа $\sim 3.10^{10}\text{см}^{-2}$, $\langle a \rangle$ -типа $\sim 3.10^{10}\text{см}^{-2}$.
Э110	49.7 сна330-355°C [3],	Дислокационные петли a и c -типа как в чистом Zr. Перераспределение Nb в β -Nb фазе. С 80% после облучения снизилось до 55%. Размер частиц β -Nb в облученном сплаве (58нм) больше, чем в необлученном (48нм).	В дополнение к шаровидным (глобулярным) β -Nb частицам, в необлученном сплаве, облучение до высоких доз приводит к появлению в зерне мелкодисперсных, когерентных, некогерентных пластинчатых и частиц, распределенных в ряды.
Э-125	-	α -циркониевая матрица и β_1 -циркониевая фаза. (Размер 92%Zr-8%Nb), β_2 -Nb фазы (7%Zr-93%Nb) от 0,02 до 0,4 мкм
Э-125	37,5сна	Крупные включения β_1 -циркониевой фазы. По границам β_1 - циркониевой фазы аморфизированные прослойки вследствие радиационного растворении β -Nb фазы.	Снижение числа дислокационных петель a - типа, формирование дислокационной сетки. Для дислокаций c - типа наблюдается упорядочение. Плотность дислокаций c - типа выше, чем при меньшем флюенсе, и выше a - типа.
Э635	-	Частицы Zr (Nb, Fe) ₂ с ГПУ - решеткой и параметрами $a=0.53$ нм и $c=0.87$ нм.	Плотность выделений β -Nb с ОЦК - решеткой и дислокаций незначительна
Э635	26 сна	Частицы радиационно-индуцированной фазы, когерентно с матрицей, размером $d \cong 22$ нм, и плотностью $\cong 1,5 \times 10^{15}\text{см}^{-3}$. В этих выделениях исчезло железо, остался цирконий и ниобий, в соотношении 2:1. Фаза имеет ОЦК $a=0,33$ нм, это β_1 -Zr.	Размер петель a - типа ($d \cong 12$ нм), концентрация $6 \cdot 10^{15}\text{см}^{-3}$. Упорядочение петель, выстраивание в {0001}.
Э635	59 сна	Стадия ускоренного роста не	Петли a - типа выстроены в ряды

		происходит до-50 сна. Частицы второй фазы влияют на формирование петель с-типа в облученных сплавах Э110 и Э635	в направлении [010] [3] Расстояние между рядами 20нм. Петли с с-компонентой имеют длину 125нм и плотность $3,5 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$.
циркалой-2 циркалой-4	-	α -циркониевая матрица +твердый раствор олова. Железо и хром в виде выделений $\text{Zr}(\text{Cr}, \text{Fe})_2$. Ni (только в циркалое-2) – $\text{Zr}_2(\text{Ni}, \text{Fe})$. [14].	Размеры частиц 0,1-1мкм. Концентрация обоих типов выделений $1,7 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ Отожженный материал равноосные зерна размером от 15 до 30мкм. Плотность дислокаций колеблется от $0,1 \times 10^{14}$ до 1×10^{14}
Циркалой-2 и циркалой-4	$D=0.15 \text{ сна}$ $T=577^\circ\text{C}$ $T=800^\circ\text{C}$;	В Zr петли с-типа имеют большой размер, и в отличие от петель а-типа, они термически устойчивы [8]. Петли с-типа управляют механизмом радиационного роста Zr при высоких повреждающих дозах. Диаметр петель а- типа при 77°C менее 5нм, а при температуре 307°C составляет порядка 10-20нм. с- петлей после облучения до флюенса 3 сна, $T=77^\circ\text{C}$, не обнаружено. Плотность дислокационных петель а-типа возрастает от $0,1 \times 10^{14}$ до 1×10^{14} после облучения, $D=1.5 \text{ сна}$, $T=77^\circ\text{C}$. [8, 11, 12], Высокая скорость радиационного роста коррелирует с появлением с-дислокаций в структуре сплава.	Вакансии – преференциально распределены на с-дислокациях с межузельными атомами, диффундирующих в направлении с-оси [161, 163]. При потере когерентности вакансии перемещаются к вакансионным петлям, увеличивая радиационный рост материала. Различие между чистым цирконием и его сплавами проявляется в том, что вакансионные петли в сплавах не являются термически устойчивыми. Вакансионные петли отжигаются после нагревания в течение одного часа при 450°C , мелкодисперсная фаза, при данных условиях не отжигается.
Рекристаллизованный циркалой	1,25сна	Стадия насыщения радиационного роста величиной порядка 0,1% , после облучения до этого флюенса	Радиационный рост чувствителен к температуре облучения при 353-616К, максимален при 573К; Проявления радиационного роста полностью исчезают после отжига выше 673К.
Циркалой после холодной деформации		Радиационный рост линейно нарастает с дозой и с увеличением степени холодной деформации;	Проявления радиационного роста при отжиге уменьшаются только частично.

Э635	$13,5 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$ (~72 сна).	Набор легирующих элементов (<i>Nb</i> , <i>Sn</i> , <i>Fe</i>) сплава гарантирует слабую зависимость деформации радиационного роста от флюенса. Образуется небольшое количество ($<1,5 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$) радиационно-индуцированной мелкодисперсной фазы $\beta\text{-Nb}$ размером около 5 нм [170-180].	Формируется структура в виде дислокационных петель <i>a</i> - и (<i>c+a</i>)- типов, небольшое число дислокаций <i>c</i> -типа вблизи частиц. Частицы фазы Лавеса $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$ (ГПУ) трансформируются в частицы $\beta\text{-Nb}$ (ОЦК) за счет выхода атомов железа в матрицу.
------	--	--	--

Небазисные *c*-компонентные дислокационные петли образуются при облучении в циркалоях, и в меньшей степени, в Zr низкой чистоты. Эти петли – межузельные, имеют вектор Бюргерса $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}3 \rangle$. Они залегают на пирамидальных $\{10\bar{1}1\}$ плоскостях. Доза облучения, требуемая для потери когерентности выделений, с появлением петель *c*-типа, значительно выше в сплаве Э635, чем в сплавах Zr- Nb. Атомы железа, которые обогащают матрицу за счет их включения в выделения второй фазы, важны в этом процессе. Границы стабильности можно расширить путем отжига сплава после облучения до инициирования ускорения радиационного роста.

В циркалое интерметаллические выделения $\text{Zr}(\text{Cr}, \text{Fe})_2$ и $\text{Zr}(\text{Ni}, \text{Fe})_2$ при облучении аморфизируются. Аморфное превращение наблюдается даже при низких флюенсах ($<0,5 \text{ сна}$). Количественный анализ показывает, что в аморфной зоне уменьшается концентрация железа. Подчеркнем, что облучение сплава Э-635 не влияет существенно на уровень сегрегации Nb и Fe на границах $\alpha\text{-}\alpha$ и $\alpha\text{-}\beta$ [174-182]. Основные композиционные изменения, в процессе облучения, обусловлены снижением концентрации Fe в «замороженной» β_{Zr} – фазе. В то же время железо обнаружено в α - матрице облученного образца. В матрице сплава после облучения повышается содержание железа и снижается (вплоть до нуля) количество ниобия. Отсутствие большого количества *c*-компонентных дислокаций коррелирует с

низкими значениями размерных изменений исследуемых объектов. Облучение приводит к потокам разноименных дефектов с предпочтением для межузельных атомов, которые взаимодействуют со стоками - дислокациями, кластерами, выделениями, границами зерен. Однако, радиационно-индуцированных мелкодисперсных частиц в сплаве Э635 значительно меньше, чем у более склонного к радиационному росту сплава Э110 [101]. Наличие механических напряжений способствует появлению мелкодисперсных частиц в сплаве Э635 при меньших флюенсах нейтронов. Закономерности радиационной повреждаемости элементов конструкции ТВС при эксплуатации в активной зоне ВВЭР-1000 полностью соответствуют процессам, происходящим в образцах из сплава Э635 в результате облучения в реакторе БОР-60 при сравнимых температурах. Облучение нейтронами может существенно увеличить окисление некоторых циркониевых сплавов в воде, паре, углекислом газе. Для сплавов Zr-Nb предварительная обработка в автоклаве для создания защитной окисной пленки способствует уменьшению окисления в реакторных условиях.

В работе [173] показано, что цирконий и циркониевые сплавы относятся к материалам, не подверженным интенсивному развитию пористости при работе в АЗ реактора. Немногочисленные данные свидетельствуют, что поры в цирконии и циркониевых сплавах формируют ряды, параллельные плоскости (0001); огранка – поры обычно имеют огранку с гранями, параллельными $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}1\}$ и (0001). К другим радиационным эффектам в сплавах циркония относятся поведение вторых фаз в циркониевых сплавах под облучением, процессы радиационно-индуцированной кластеризации межузлий, эффекты ядерной трансмутации

Корпорация «ТВЭЛ» разработала оптимизированные сплавы Э110 (E110M) и Э635 (NSF), состав которых приведен на рис.1.29. На рис. 1.29 приведены также запатентованные составы сплавов «М5», «Zirlo». Эти сплавы и их модернизированные аналоги позволят поднять степень обогащения топлива по урану-235 свыше 5% и увеличить глубину выгорания до 65

МВт×сут/кг U. Главной целью модернизации циркониевых сплавов является создание технология оболочек ТВЭЛов, гарантирующая полное отсутствие дефектных ТВЭЛов. Это стратегия «zero defect». Компания «Westinghouse» продвигает оптимизированный сплав «Zirlo» («Optimized Zirlo»), состоящий из циркония ниобия, олова, железа. Глубина выгорания топлива: 63,4 - 65,3 МВт×сут/кг.

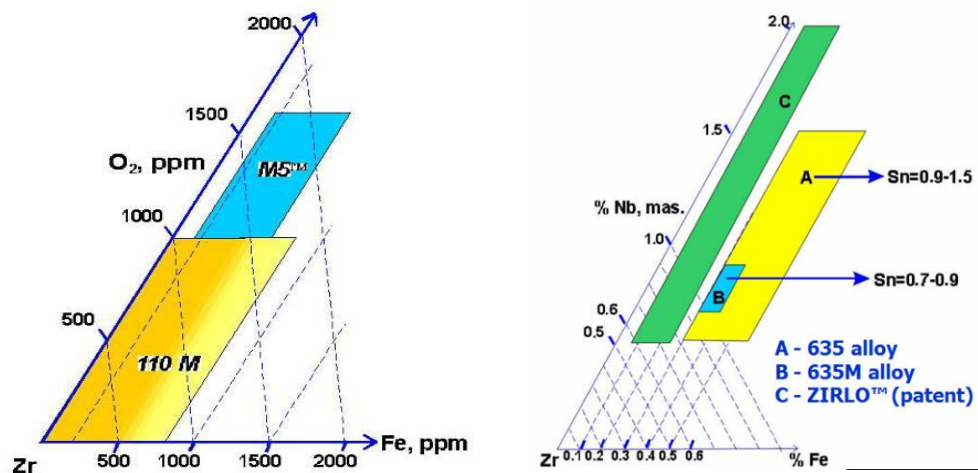


Рис. 1. 29. Zr угол [Zr-O-Fe] для сплава Э110 (слева) и Zr угол [Zr-Nb-Fe] для сплава Э635(справа)

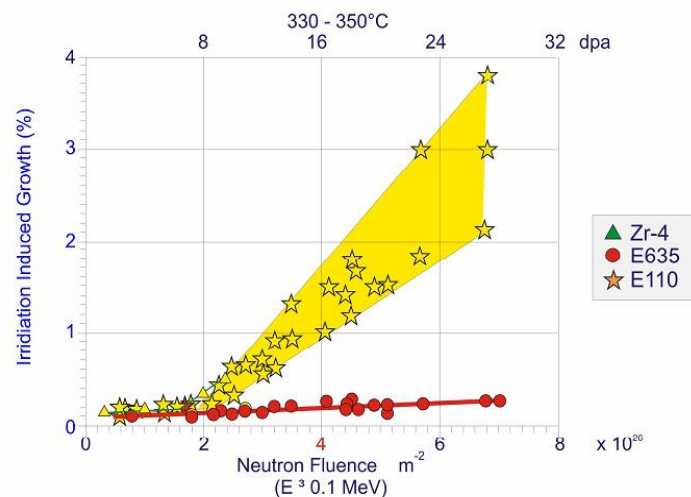


Рис. 1.30. Зависимости радиационного роста циркония-4, сплавов Э-635 и Э-110 от флюенса нейтронов [179]

Успешный сплав «М5», в котором отсутствует олово, входит 1% ниобия и добавки кислорода, железа и технологической серы. Как показывают данные

рис. 1.30, наилучшие результаты получены для сплава Э-635, т.е. наименьшей склонностью к радиационному росту обладает этот сплав. Приведенные результаты указывают на актуальность исследования и анализ причин различной радиационной стойкости комплексных сплавов циркония.

1.4. Стали в реакторном материаловедении

Создание более совершенных конструкционных материалов, продление срока работы действующих реакторов, контроль и надежность сварных швов корпусов реакторов и проблема захоронения РАО [180-187] диктуют рост исследований в реакторном материаловедении, в частности в металловедении сталей – аустенитных, ферритных, дисперсно-упрочненных оксидами, корпусных и т.п.

Приведем краткие сведения об основных типах и микроструктуре сталей, используемых в реакторном материаловедении (табл. 1.8) [15, 180].

Структурно-фазовое состояние аустенитных коррозионно-стойких сталей, и его изменения, включающие фазовые превращения, модифицирование структуры, выпадение вторых фаз и т. п., во многом определяют эксплуатационные свойства и конструкции в условиях воздействия термических, механических, радиационных нагрузок, а также коррозионно-активных сред. Анализ этих вопросов посвящено большое количество монографий, обзоров, статей [188-202]. Отличительным признаком коррозионно-стойких хромоникелевых сталей является формирование структуры γ – твердого раствора (аустенита) с г.ц.к. кристаллической решеткой, возникающей в результате введения в железо хрома (18-25%) и никеля (8-30%). Изучение процессов образования и взаимодействия радиационных и деформационных дефектов в сталях (типа 12X18H10T и 08X16H111M3Б) важно для понимания механизмов структурно-фазовых превращений с целью прогнозирования процессов, происходящих в активной зоне ядерных реакторов.

Деформация аустенитных сталей дает ячеистую структуру с размером ячеек 1-2 мкм, декорированных мелкими частицами выделений. Плотность дислокаций в стенках ячеек $\sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$, внутри ячеек $\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$. Характерны гетерогенное распределение двойников и дефектов упаковки, гомогенное распределение ячеек с высокой плотностью дислокаций в стенках.

В ферритных сталях с ОЦК структурой микроструктура меняется в зависимости от состава и термомеханической обработки, приводящей к получению феррита и отпущенного мартенсита с различной исходной структурой. Дислокационные сегменты в зернах феррита расположены однородно с когерентными выделениями структуры M_2X плотностью $5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$.

Основными компонентами феррито-мартенситных сталей являются $\alpha\text{-Fe}$ и $\alpha\text{-Cr}$. Микроструктура дисперсно-упрочненных сплавов МА957 представляет удлиненные зерна, поры и частицы (Al_2O_3) микронного размера [206]. Исходная структура чистого $\alpha\text{-Fe}$ после отжига состояла из почти сферических ферритных зерен диаметром 20- 30 мкм, в которых плотность дислокаций составляла $3\text{-}5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$.

Таблица 1.8 Основные типы микроструктуры сталей

Класс сталей	Назначение и свойства	Обеспечение требуемых свойств	Примечания
Аустенитные коррозионно-стойкие хромоникелевые стали	<ul style="list-style-type: none"> ✚ Оболочки элементов, материал внутрикорпусных устройств. ✚ жаропрочность ✚ упрочнение ✚ низкий уровень межкристаллитной коррозии ✚ низкая диффузия по границам зерен ✚ деформируемость сталей при высокой температуре ✚ высокие прочность, пластичность, радиационная и коррозионная 	<ul style="list-style-type: none"> ✚ Мо, W повышают жаропрочность путем легирования твердого раствора ✚ Nb, Ti, V повышают жаропрочность путем упрочнения твердого раствора и создания высокодисперсных упрочняющих фаз - карбидов, карбонитридов, интерметаллидов и уменьшают склонность к межкристаллитной коррозии ✚ В и У замедляют диффузию на границах 	<p>Методами обработки сталей являются аустенизация и последующая холодная деформация</p> <p>Результат повышение прочности и пластичности, радиационной и коррозионной стойкости [202].</p>

	стойкость	зерен, ✚ Мишметалл (Ce, La, Nd, Sm, Pr, Pm) улучшают деформируемость сталей при высокой температуре, ✚ Ti, Al повышают жаропрочность высокоэффективной упрочняющей γ' - фазой Ni_3 (Ti, Al).	
Ферритно-мартенситные стали	Приоритетные кандидатные материалы реакторов следующих поколений. Высокие радиационные характеристики и коррозионная стойкость хромистых сталей делают их основными конструкционными материалами реакторов 4-го поколения.	✚ Cr увеличивает устойчивость аустенита. Стали оптимальны при содержании феррита <15%. ✚ C – стимулирует все фазовые превращения. ✚ Si, Al для повышения жаростойкости. ✚ Mo, W V повышают жаропрочность ✚ Ni, Nb, Ta, N уменьшают склонность к росту зерна при нагреве, повышают стойкость сварных соединений к межкристаллитной коррозии ✚ Ni повышает прокаливаемость, улучшает фазовый состав стали, снижает δ - феррит	Ферритные стали, содержащие 9-12%Cr, используются в нормализованном и отпущенном состояниях [203]. Целью является получение мелкозернистой структуры и высоких механических свойств. По содержанию Cr и C 3 группы: 1 – стали мартенситного класса, до 10% Cr (%C-0.15-0.25%); 2 – стали ферритно-мартенситного класса, 10-13% Cr (0.1-0.4%C); 3 – стали ферритного - класса, > 13%Cr. Стали, содержащие от 6 до 10% Cr и легированные 2-3% Si – сильхромы с повышенной твердостью и низким износом
Дисперсно-упрочненные оксидами ферритные стали	Наиболее перспективные материалы для оболочек ТВС быстрых реакторов, первой стенки ТЯР, для следующих поколений реакторов	Наночастицы оксида титана (TiO_2) и/или иттрия (Y_2O_3) приводят к повышению жаропрочности	Высокое сопротивление распуханию достигается дисперсным упрочнением. [203, 204].
Малоуглеродистые низколегированные стали феррито-перлитного класса	Корпусные стали	Высокое сопротивление хрупкому разрушению, стабильность механических характеристик при значительных тепловых нагрузках. Сталь 15Х2НМФА	Mo – упрочняет ферритную фазу V – основной карбидообразующий элемент Cr – в количестве 1-3% обеспечивает равномерность механических свойств и жаропрочность. Mo предотвращает

			отпускную хрупкость Ni улучшает прокаливаемость путем замедления распада аустенита, упрочняет ферритную составляющую перлитной структуры [205].
--	--	--	---

Исходная структура дисперсноупрочненной ферритной стали 1DK представляет собой удлиненные зерна вдоль аксиального направления. Оксидные частицы распределяются равномерно в ферритной матрице. Возвращаясь к хромоникелевым сталям, отметим, что нежелательно появление в структуре как α -, так и σ - фазы (системы Fe-Cr, Fe-V, Fe-Mo, Fe-W). Наиболее чувствительными к выделению σ – фазы являются стали, состав которых приближается к областям с гетерогенной структурой ($\gamma + \sigma$) и ($\gamma + \alpha + \sigma$). И в том и другом случае снижаются жаропрочные характеристики – длительная прочность, предел ползучести, релаксационная стойкость. Состав некоторых аустенитных сталей, используемых в активных зонах ядерных реакторов, приведен в таблице 1.9 [180].

Значительную опасность для сталей представляют различные виды коррозионного воздействия. К ним относятся: равномерная общая коррозия; коррозионное растрескивание в условиях действия напряжений с образованием сквозных трещин; межкристаллитная коррозия - окисление преимущественно по границам зерен сплава с потерей механической прочности; питтинговая коррозия - поражение металла на отдельных микроучастках поверхности с перфорацией изделий; щелевая коррозия; ножевая коррозия ; селективное вытравливание из сплавов определенных компонентов, что приводит к снижению прочности.

Высокая коррозионная стойкость аустенитных хромоникелевых нержавеющей сталей обусловлена способностью сталей пассивироваться. Большой вклад в исследование начальных стадий коррозии сталей, нес метод мессбауэровской спектроскопии на конверсионных электронах [55, 64, 207].

Таблица 1.9. Состав аустенитных сталей

Сталь	Содержание элементов, % по массе*											
	Ni	Cr	Mo	C	Ti	Nb	Si	V	P	S	Mn	др.
08X18H10T, Россия	9.0- 11.0	17.0- 19.0	-	0.07 - 0.1	$\geq 5 \times C$, до 0.8	-	≤ 0.80	-	≤ 0.025	≤ 0.01 5	1.0- 2.0	-
09X16H15M3Б Россия	14.0- 16.0	15.0- 17.0	2.5- 3.0	≤ 0.0 9	-	0.8-0.9	≤ 0.8	-	-	-	≤ 0.8	-
X16H15M2Г2ТФР (ЧС-68), Россия	14.0- 15.5	15.5- 17.0	1.9- 2.5	0.06 - 0.08	0.2- 0.5	-	0.3- 0.6	0.1- 0.3	0.014	0.004	1.1- 2.0	B ≤ 0.005
08X16H11M3, Россия	10.0- 12.0	15.0- 17.0	2.0- 2.5	0.06 - 0.08	≤ 0.1	-	0.4- 0.8	-	-	≤ 0.02	1.0- 1.7	Cu ≤ 0.25
06X16H15M3Б, Россия	15.0- 16.0	15.0- 16.0	2.7- 3.2	0.04 - 0.06	≤ 0.05	≤ 0.9	≤ 0.4	-	≤ 0.01 5	≤ 0.01	0.4- 0.8	Cu ≤ 0.05
X16H15M3БР (ЭП-172), Россия	14.5- 16.0	15.0- 17.0	2.5- 3.0	0.04 - 0.07	-	0.35-0.9 Nb/C= 0.12	0.3- 0.6	-	≤ 0.02	-	0.5- 0.9	B ≤ 0.008 Ca 0.15
X16H19M2Г2ФБ ТР (ЭК-164), Россия	18.0- 19.5	15.0- 16.5	2.0- 3.0	0.05 - 0.08	0.25- 0.50	0.1-0.4	0.3- 0.6	0.15	-	-	1.5- 2.0	B ≤ 0.005 Ca 0.15
AISI 316, США	10.0- 14.0	16.0- 18.0	2.0- 3.0	≤ 0.0 8	-	-	≤ 1.0	-	-	-	≤ 2.0	B 0.0002
AISI 304, США	8.0- 12.0	18.0- 20.0	-	≤ 0.0 8	-	-	≤ 1.0	-	-	-	≤ 2.0	
AISI 321, США	9.0- 12.0	17.0- 19.0	-	≤ 0.0 8	$\geq 5 \times C$	-	≤ 1.0	-	-	-	≤ 2.0	
D9, США	14.0- 16.0	14.0	1.4- 2.3	-	0.2- 0.35	-	0.8- 1.0	-	-	-	1.8- 2.3	-
FV-548, Англия	11.5- 12.0	16.0- 17.0	1.4- 1.5	-	-	0.9-1.0	0.3- 0.4	-	-	-	1.1- 1.2	-
15/15Ti, Франция	14.5- 15.0	14.5- 15.0	1.3- 1.5	-	0.45- 0.5	-	0.5	-	0.007	-	1.4- 1.6	B 0.0065
15/15Si, Франция	14.5- 15.0	14.5- 15.0	1.3- 1.5	-	0.5	-	0.085	-	0.007	-	1.3- 1.5	B 0.004
1.4981, Германия	15.5- 16.0	15.5- 16.0	1.6- 1.8	-	0.4- 0.5	0.7-0.85	0.45	-	-	-	1.3- 1.4	-
ЭК-99, Украина	15.0- 16.0	15.0- 16.0	2.0- 2.5	-	0.2- 0.4	-	0.2- 0.4	-	0.010	-	0.9- 1.3	B ≤ 0.005
X13H13Г3ТЗ, Украина	13.0	13.3	2.0	0.01	2.2	-	0.47	0.35	0.005	0.006	2.7	Zr 0.16
PNC 316, Япония	13.8	16.5	2.5	-	0.098	0.07	0.93	-	0.031	-	1.78	B 0.0044

В частности, большое внимание уделяется $\gamma \rightarrow \alpha$ превращению, протекающему в аустенитных сталях при механическом и радиационном воздействии, причем механизм этого превращения различен. Аустенитные коррозионно-стойкие стали типа 18-10, содержащие в среднем 18%Cr и 10%Ni (такие как 12X18H10T, 12X18H9T и т.п.). Они характеризуются однородной структурой аустенита (после закалки от 1320 K) с размером зерна, зависящим от температуры нагрева и времени выдержки при аустенизации. Увеличение времени выдержки при 920K стали 12X18H10T приводит к выделению σ - фазы и карбида $(\text{Ti,Ni})_6\text{C}$. При более высоких температурах начинается растворение карбидов. Холодная пластическая деформация приводит к частичному мартенситному $\gamma \rightarrow \alpha$ превращению, зависящему от содержания никеля в стали. Количество мартенсита после $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения и механические свойства зависят от степени холодной пластической деформации. Нагрев при 473-673K вызывает обратное $\alpha \rightarrow \gamma$ превращение с уменьшением твердости сталей.

Кинетика $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения зависит также от размера зерна отожженного аустенита в исходном состоянии. В крупнозернистом аустените зародыши феррита образуются на границах двойников отжига и имеют пластинчатую форму. Уменьшение размера зерна аустенита ускоряет $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение, к этому же приводит и увеличение степени предварительной деформации аустенита. При первичной рекристаллизации граница зерна движется от зерна с низкой плотностью дислокаций в сторону зерна с более высокой их плотностью. Движущей силой вторичной и третичной рекристаллизации является уменьшение удельной поверхностной энергии границ зерен [207].

Модифицирование сплавов и сталей редкоземельными металлами (РЗМ) упрочняет сплавы, повышается их жаропрочность, увеличивается сопротивление сталей коррозионному растрескиванию, повышается их стойкость против высокотемпературной газовой коррозии [182]. Улучшение свойств сплавов и сталей при модифицировании связано с рафинированием зерна, повышением адгезии оксидных пленок, выделением дисперсных частиц

1.5. Мессбауэровская спектроскопия сплавов циркония

Мессбауэровская спектроскопия на ядрах Fe^{57} и Sn^{119} широко применяется при исследовании электронной и магнитной структуры, фазового состава и структуры интерметаллических фаз, процессов аморфизации, кристаллизации и упорядочения сплавов циркония, как в кристаллическом, так и аморфном состояниях, при изучении влияния облучения, наводороживания и коррозии на свойства циркониевых сплавов.

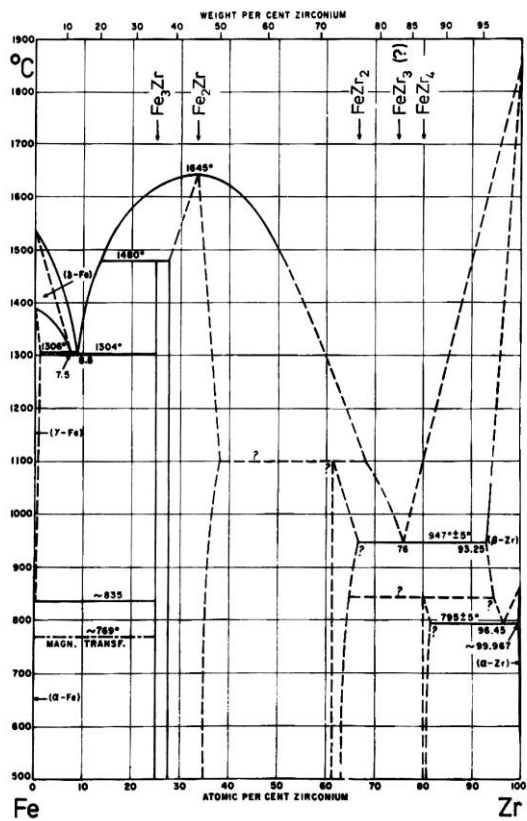


Рис. 1.31. Диаграмма состояния системы цирконий–железо

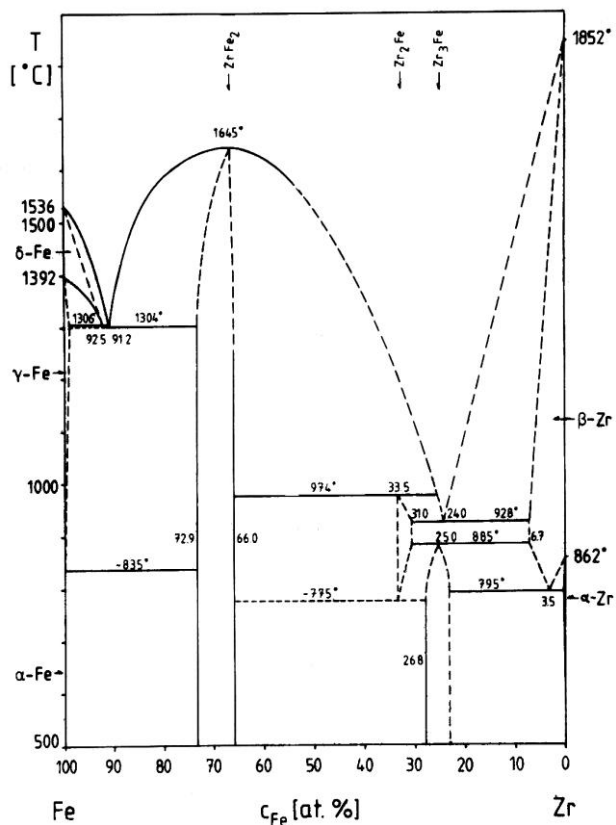


Рис. 1.32. Модифицированная диаграмма состояния системы цирконий–железо

Наиболее полно мессбауэровским методом исследована двойная система Zr-Fe. Растворимость Fe в α -Zr составляет $(0,015 \pm 0,001)\%$. Вследствие столь

малой растворимости, при легировании циркония в металлической матрице сплавов образуются выделения интерметаллических фаз сложного состава (размером 10-100 нм). На основе мессбауэровского исследования сплавов системы Zr-Fe предложена модифицированная диаграмма состояния системы цирконий-железо [209] (рис. 1.31, 1.32). В двойной системе Zr-Fe обнаружено 5 интерметаллических соединений: Zr_4Fe , Zr_3Fe , Zr_2Fe , $ZrFe_2$ и $ZrFe_3$ [210, 211]. Предел растворимости Fe в α -Zr уменьшается от $(0,015 \pm 0,001)\%$ при (943 ± 10) К до $(0,004 \pm 0,001)\%$ при (713 ± 10) К [212].

Ранее при исследовании процесса кристаллизации богатых цирконием аморфных сплавов указывалось на образование на ранней стадии кристаллизации сплава $Zr_{80}Fe_{20}$ метастабильной фазы α - Zr_4Fe с гексагональной структурой и параметрами кристаллической решетки $a=5,045$ Å и $c=3,121$ Å.

При закалке сплава с концентрацией железа 20 % обнаружена и орторомбическая фаза β - Zr_4Fe с параметрами решетки $a=3,283$ Å, $b=3,553$ Å, $c=6,687$ Å. Метастабильная орторомбическая фаза β - Zr_4Fe была обнаружена также после лазерного облучения системы Fe-Zr. Стабильная при комнатной температуре фаза Zr_3Fe [211] образуется после высокотемпературного отжига (1100-1200 К) и имеет орторомбическую структуру типа Re_3B с $a=3,326$ Å, $b=10,988$ Å, $c=8,807$ Å. Атомы железа в структуре имеют только одно положение и 6 атомов Zr в качестве ближайших соседей (рис. 1.33) [213-215].

Фаза Zr_2Fe имеет структуру типа $CuAl_2$ (тетрагональную, типа C16) с параметрами кристаллической решетки $a=6,39$ Å, $c=5,60$ Å, $a/c=0,88$ (рис. 3.4). В этой структуре только одно положение атомов Fe с 8 атомами Zr (удаленными на 2,75 Å) и 2 атомами Fe (удаленными на 2,80 Å) в качестве ближайших соседей. Атомы Zr имеют ближайшими соседями 11 атомов Zr и 4 атома Fe.

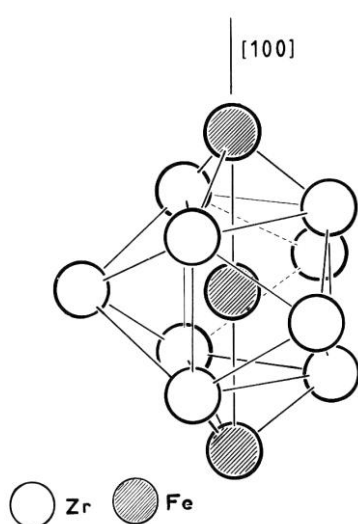


Рис. 1.33. Атомное окружение
железа в Zr_3Fe

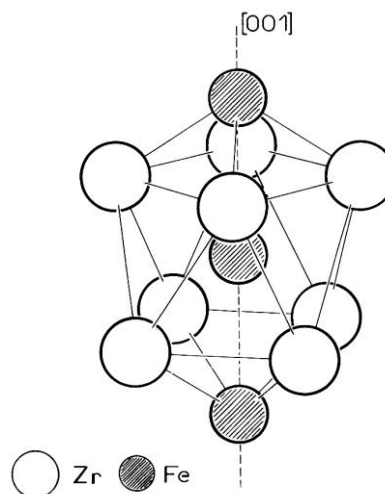


Рис. 1.34. Атомное окружение
железа в фазе Zr_2Fe

Расстояние между атомами Fe-Zr ($2,75 \text{ \AA}$) меньше, чем сумма металлических радиусов ($2,87 \text{ \AA}$), что указывает на значительное, относящееся к притяжению, взаимодействие между разноименными атомами [15]. В Zr_2Fe 2 атома железа и 8 атомов циркония образуют закрытую архимедовскую антипризму; а в Zr_3Fe ближайшие соседи образуют закрытую тригональную призму (рис. 1.33, 1.34)

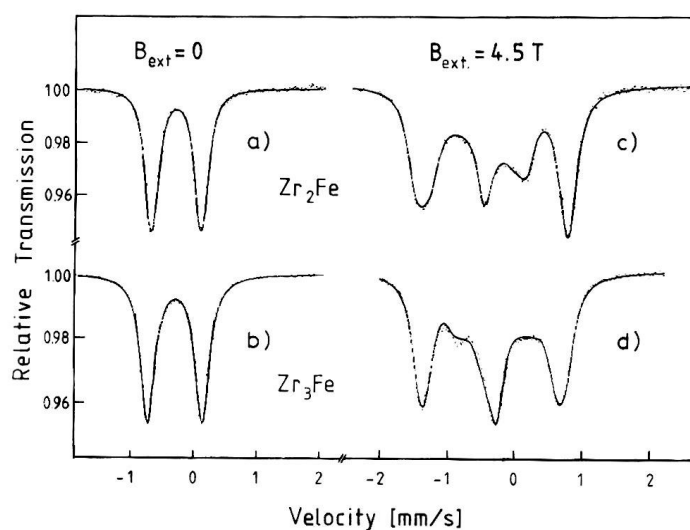


Рис. 1.35. Спектры поглощения фаз Zr_2Fe и Zr_3Fe во внешнем магнитном поле

Параметры мессбауэровских спектров фаз Zr_2Fe и Zr_3Fe близки, и различие в структуре двух фаз проявляется в спектрах, полученных при наложении на образец внешнего магнитного поля H_{BH} (рис. 1.35). Различие в спектрах (при $H_{BH} = 4,5$ Тл) обусловлено противоположными знаками компонента ГЭП $V_{zz} = d^2v/dz^2$ и различными значениями параметра асимметрии $\eta = |V_{yy} - V_{xx}|/V_{zz}$. Для Zr_2Fe $\eta=0$, $eQV_{zz}/2=-0,72$ мм/с, для Zr_3Fe $\eta=0,6$ и $eQV_{zz}/2=0,80$ мм/с.

Действительное квадрупольное расщепление при $H=0$ получим из выражения $\Delta = \frac{1}{2} \left| eQV_{zz} \sqrt{1 + \eta^2/3} \right|$. Добавка в Zr_2Fe кислорода или азота стабилизирует структуру типа Ti_2Ni ($E9_3$) с ГЦК элементарной ячейкой, включающей 96 атомов, и параметром решетки $a=12,177$ Å [216]. Атомы кислорода связаны со структурными вакансиями, обозначаемыми как \square , и структуру фазы типа Ti_2Ni можно записать в виде $Zr_4Fe_2 \square_{1-x}O_x$. Диапазон оптимальных концентраций кислорода от 6 до 14 % ($0,4 \leq x \leq 1$), для стабилизации структуры необходимо содержание кислорода 6 %, а при концентрации кислорода 14 % все узлы в структуре заполнены.

Соединение $ZrFe_2$ ферромагнитно при 300 К ($T_C=630$ К) и обладает структурой типа C15, $a=7,073$ Å. Железо занимает одно кристаллографическое положение с 6 атомами Zr (удаленными на 2,93 Å) и 6 атомами Fe (удаленными на 2,49 Å) в качестве ближайших соседей (рис.1.36) [216].

Атомы Zr ближайшими соседями имеют 4 атома Zr (3,06 Å) и 12 атомов Fe (2,99 Å). Область гомогенности $ZrFe_2$ смещена относительно «стехиометрического» состава $Zr_{33}Fe_{67}$ и простирается от $Zr_{27}Fe_{73}$ до $Zr_{34}Fe_{66}$ (рис. 1.37). Это обусловлено различием атомных размеров железа и циркония, за счет чего атомы циркония могут легко замещаться меньшими по размеру атомами железа.

Фаза $ZrFe_3$, образующаяся по данным [217], при кристаллизации аморфного сплава $Fe_{90}Zr_{10}$, $Fe_{91}Zr_9$ имеет структуру типа Fe_3N_3C (O_{hn}^7) с параметром кристаллической решетки $a=11,691$ Å. Фаза $ZrFe_3$ ферромагнитна и

значения сверхтонких полей для различных узлов железа составляют от 180 до 220 кЭ.

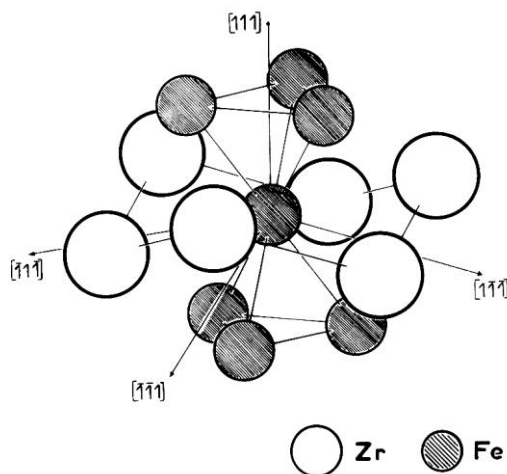


Рис. 1.36. Атомное окружение железа в ZrFe_2

Ранее нами сообщалось об идентификации железосодержащих интерметаллических фаз в двойных, тройных и четверных сплавах циркония [60; 64], об обнаружении приповерхностной сегрегации интерметаллических включений в сплавах циркония [66; 70] и использовании этого эффекта для модификации поверхности сплавов с помощью ионного и лазерного облучения [70]. В монокристаллах чистого циркония поверхностная сегрегация примеси железа была подтверждена авторами работы [218]. Экспериментальные значения изомерных сдвигов (ИС), квадрупольных расщеплений (КР) при $T=300$ К и сверхтонких магнитных полей на ядрах Fe^{57} (H) для интерметаллических соединений, аморфных, метастабильных и кристаллических фаз в сплавах систем Zr-Fe , Zr-Fe-M , Zr-Fe-H , Zr-Fe-O , исследованных ранее, приведены в [70].

При исследовании процесса кристаллизации аморфных двойных сплавов цирконий–железо, полученных в основном закалкой из жидкой (реже осаждением из газовой) фазы, определены параметры СТВ аморфных, метастабильных и кристаллических фаз, образующихся в системе Zr-Fe при изменении содержания железа в пределах (0,2–92) % (рис. 1.38, 1.39) [219]. Процесс кристаллизации аморфных сплавов циркония является

многоступенчатым и протекает в несколько стадий. Так, аморфный сплав $Zr_{67}Fe_{33}$ превращается в фазу Zr_2Fe со структурой Ti_2Ni . В более богатых цирконием сплавах вначале выделяются α -Zr и обогащенная железом ω -фаза, превращаясь в Zr_2Fe при $T=670$ К. При дальнейшем повышении температуры отжига образуется кристаллическая фаза Zr_3Fe [220].

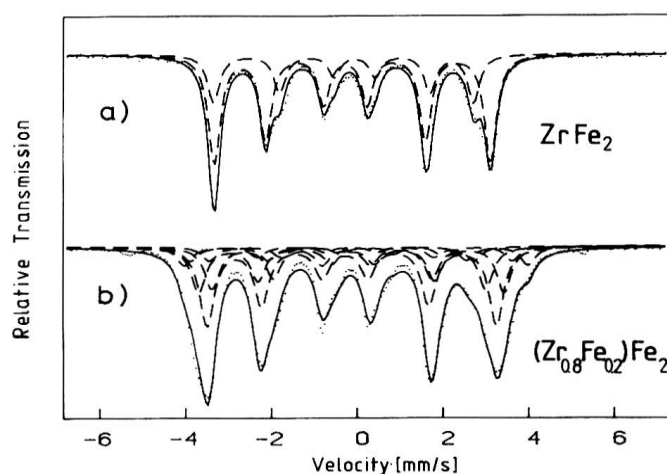


Рис. 1.37. Мессбауэровские спектры поглощения фаз $Zr_{27}Fe_{73}$ (a) и $Zr_{34}Fe_{66}$ (b)

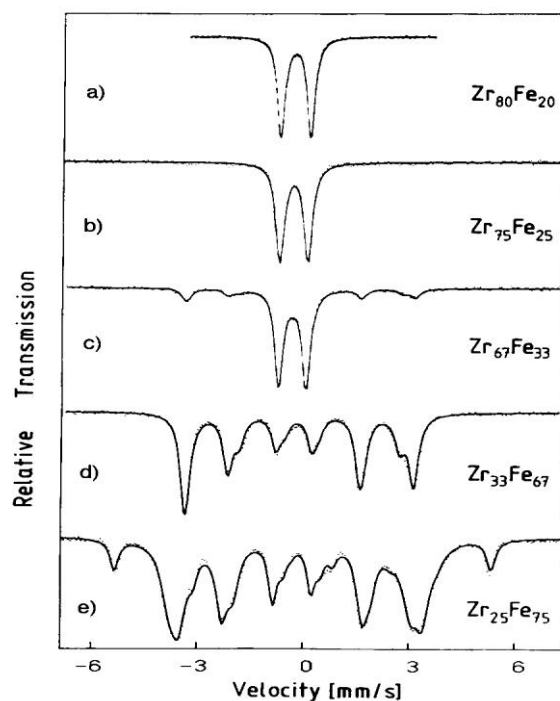


Рис. 1.38. Мессбауэровские спектры фаз в системе Zr–Fe стехиометрического состава после закалки и отжига, снятые при $T=300$ К.

При кристаллизации аморфного сплава $Zr_{100-x}Fe_x$ $25,5 < x < 29$ после распада метастабильной фазы Zr_3Fe образуется смесь кристаллических фаз Zr_3Fe (со структурой Re_2B) и Zr_2Fe со структурой Ti_2Ni , причем количество последней увеличивается с ростом x . Ближайшее окружение атомов железа в кристаллической фазе $Zr_2Ni(Fe)$ со структурой $CuAl_2$ после кристаллизации аморфного сплава $Zr_{65-x}Ni_xFe_5$, состоит из атомов циркония, как и в фазе Zr_2Fe (со структурой $CuAl_2$).

Исследование аморфных сплавов систем $Zr-Fe$ тем более необходимо, что именно в этой системе получена аморфная фаза с помощью твердофазной аморфизации напыленных слоев железа и циркония. На первой стадии кристаллизации аморфных сплавов протекает через образование метастабильной ω -фазы.

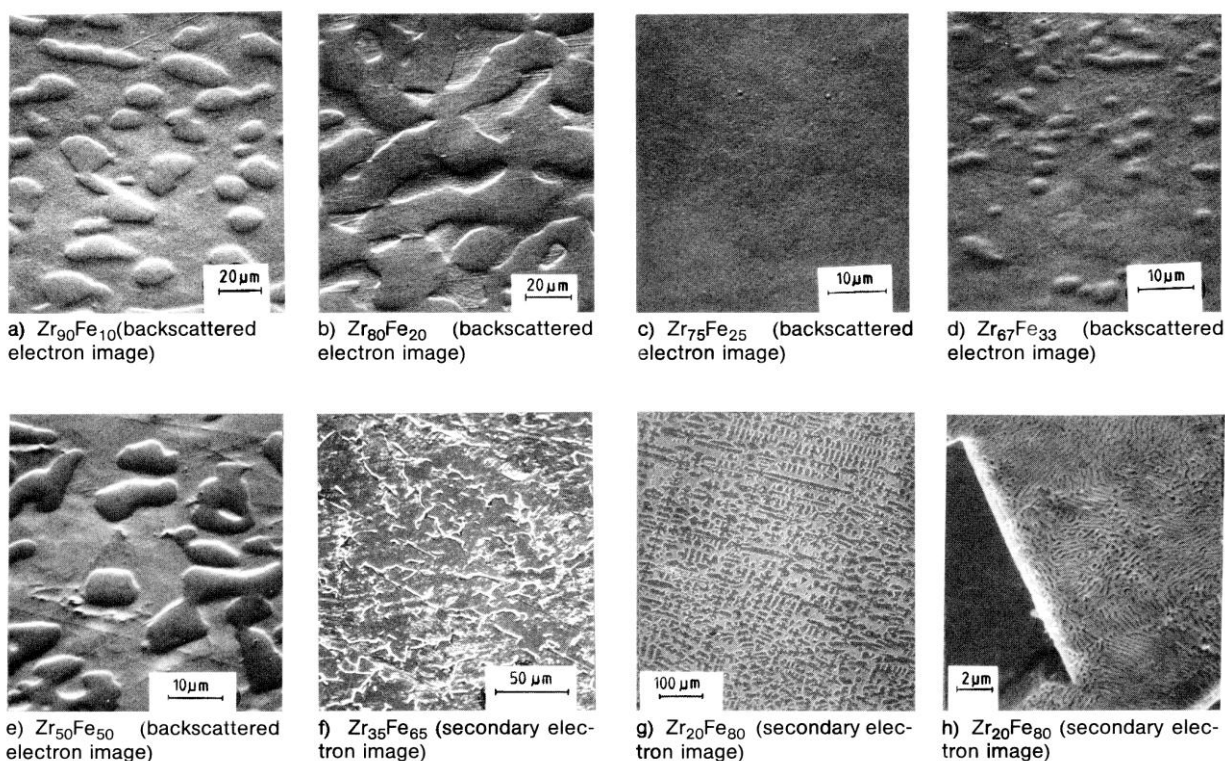


Рис. 1.39. РЭМ – микрофотографии поверхности сплавов системы $Zr-Fe$

В случае сплава $Zr_{80}Fe_{20}$ метастабильной фазой после нагрева до 630 К является фаза $Zr_{76}Fe_{24}$. Эта фаза превращается при нагреве до 660 К в β - Zr_4Fe . При $T \geq 770$ К кристаллизация завершается и образуется смесь α -Zr и кристаллической фазы Zr_3Fe (рис.1.39). При более низких концентрациях Fe сначала происходит кристаллизация α -Zr.

Появляется метастабильная фаза ω -Zr, что приводит к обогащению железом аморфной матрицы, которая полиморфно кристаллизуется в кубическую фазу Zr_2Fe . Первичная кристаллизация сплавов $Zr_{100-x}Fe_x$ может быть отделена от полиморфной кристаллизации только для богатых Zr сплавов с $x \leq 22$.

Метастабильная кубическая фаза Zr_2Fe находится в виде выделений размером < 200 Å. Выше 670 К фаза $Zr_{76}Fe_{24}$ кристаллизуется в орторомбическую фазу Zr_3Fe .

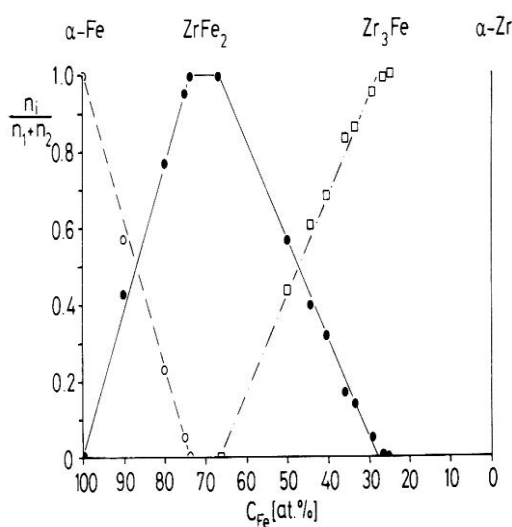


Рис. 1.40. Относительное содержание фаз в системе Zr-Fe

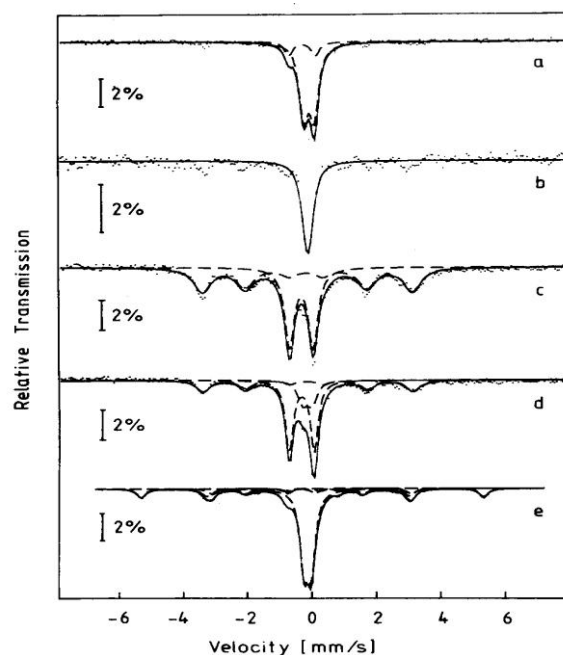


Рис. 1.41. Спектры поглощения сплавов системы Zr_2Fe после обработки в атмосфере кислорода (а), азота (б), углерода (с), бора (д) и в вакууме (е)

При содержании Fe немного больше или меньше 24 ат.% Fe, в образце выпадают частицы α -Zr (или Zr_2Fe) (рис. 1.40). Температура кристаллизации в системе $Zr_{100-x}Fe_x$ увеличивается с ростом x .

Модель удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными для аморфных сплавов на основе Fe с Y, Tb, Zr, Hf, Ta, Sn. Магнитные свойства аморфных сплавов, приготовленных закалкой из газовой фазы, отличаются от свойств аморфных сплавов, полученных закалкой жидкой фазы (рис. 1.41).

Это различие отражается в соответствующем различии изомерных сдвигов в сплавах. Величины ИС и КР для богатых цирконием аморфных сплавов $Zr_{100-x}Fe_x$ ($25 < x < 29$) при кристаллизации претерпевают существенные изменения, что свидетельствует о различии ближнего порядка в аморфном и метастабильном состоянии. В аморфных сплавах $Zr_{100-x}Fe_x$ ($20 \leq x \leq 33$), полученных быстрой закалкой из расплава, обнаружено, что атомы Fe занимают 2 положения, которым соответствуют квадрупольные расщепления 0,55 мм/с (1) и 0,24 мм/с (2). Концентрация узлов (1) уменьшается при увеличении концентрации $Fe \geq 33$ ат. % и практически равна нулю вблизи 50 ат. %. При $x < 33$ аморфные сплавы имеют кристаллоподобную структуру, состоящую из тригональных призм, аналогичных имеющимся в структуре орторомбической Zr_3Fe или кубической Zr_2Fe . При $x > 33$ структура сплавов изменяется, атомы Fe имеют окружение, подобное наблюдаемому в метастабильной фазе $ZrFe$, где возможно непосредственное соседство атомов Fe друг с другом.

При исследовании аморфных и кристаллических сплавов Zr_2Fe и Zr_3Fe было показано, что в аморфных сплавах ближний химический порядок отсутствует, однако средние расстояния Fe близки к расстояниям между ближайшими соседями в кристаллических фазах. Положительный знак квадрупольного взаимодействия означает, что геометрическая конфигурация ближайшего окружения в аморфных сплавах близка к конфигурации атомов в тригональных призмах (как в случае Zr_3Fe).

По данным [223] в аморфных сплавах $Zr_{100-x}Fe_x$ ($20 \leq x \leq 43$) при $x < 33$ маленькие атомы Fe также находятся в больших порах между атомами Zr

(структура модели Полка), причем атомы Fe не соседствуют друг с другом. При $x > 33$ атомы Fe могут соседствовать, концентрационная зависимость ИС и КР усиливается. Сверхтонкие взаимодействия на ядрах Fe^{57} были исследованы для квазиэвтектических составов системы $Zr_{100-x}Fe_x$ ($x=91$ и $x=25,5; 27; 28; 29$), полученных закалкой расплавов. Для Zr_9Fe_{91} определены распределения сверхтонких полей в диапазоне $6\text{ К} < T < 230\text{ К}$. Распределение имеет высокополевой пик и широкий хвост при малых полях [219]. Кристаллизация аморфного Zr_9Fe_{91} протекает по реакции $Zr_9Fe_{91} \rightarrow \alpha\text{-Fe} + ZrFe_3$.

При исследовании влияния внешнего магнитного поля на структуру мессбауэровского спектра поглощения парамагнитного $Zr_{76}Fe_{24}$ было определено, что форма спектра соответствует нормальному распределению квадрупольных расщеплений с положительным средним значением $\approx 0,6$ мм/с и средним параметром асимметрии $0,67 \pm 0,07$. Этот результат противоречит модели случайной плотной упаковки сфер (атомов) и указывает на существование ближнего порядка. На изменение характера ближнего порядка в аморфных сплавах $Zr_{100-x}Fe_x$ при $x < 40$ указывается и в работе [223]. Наличие областей с ближним порядком в тонких аморфных пленках $Fe_{100-x}Zr_x$ с $x=12, 20, 29$ сходным с ближним порядком в фазе Zr_2Fe и плотноупакованной (ГЦК или ГПУ) модификации Fe. Исследованию многих важных вопросов металловедения циркония посвящены как ранние работы [224-226] так и некоторые работы последнего десятилетия [227-231], что только подтверждает актуальность развития ядерно-физических методов в металловедении сплавов и сталей ядерной энергетики.

1.6. Выводы

Для исследования перспективных циркониевых сплавов необходим поиск новых методов анализа комбинаций и концентраций легирующих элементов в сплавах циркония. Актуальна разработка режимов термомеханической обработки (ТМО), оптимизирующих физико-механические свойства сплавов и модификация поверхности сплавов с помощью внешних воздействий для

обеспечения надежной и длительной работы в условиях повышенной температуры, коррозионно-активной среды и интенсивного нейтронного облучения. Радиационное материаловедение развивается в условиях жестких требований к эксплуатационным характеристикам конструкционных материалов ядерной энергетики. Поэтому особое значение и ценность приобретают ядерно-физические методы исследований, позволяющие проведение научно-технических разработок на основе анализа экспериментальных данных о ранних стадиях образования, формирования и эволюции микро- и наноструктуры материалов.

В последние годы разработаны новые методы обработки материалов концентрированными потоками энергии (лазерными, электронными, ионными импульсам, ударными волнами). Для их анализа необходимо дальнейшее развитие ядерно-физических методов в металловедении. Актуально исследование и анализ причин различной радиационной стойкости комплексных сплавов циркония. Приведенные данные свидетельствуют о необходимости дальнейших исследований взаимодействия легирующих элементов с ZrO_2 и определения механизма влияния легирующих элементов на коррозионную стойкость циркониевых сплавов.

Актуально исследования структуры и фазового состава поверхностных слоев сталей после импульсного лазерного и ионного облучения, γ - облучения. Актуальна проблема исследования взаимодействия жидкометаллических теплоносителей с аустенитными коррозионностойкими сталями.