

УДК 669.295: 539.

ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ СПЛАВОВ ЦИРКОНИЯ**В.Г. Кириченко¹, А.И. Кирдин²**¹Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Институт высоких технологий,
61108, г. Харьков, пр. Курчатова, 31. E-mail: kirichenko@pht.univer.kharkov.ua²Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», 61108, г. Харьков, ул. Академическая, 1.

Поступила в редакцию 22 мая 2008 г.

Рассмотрены основы ядерно-физического металловедения сплавов циркония с помощью ядерного гамма-резонанса (эффекта Мессбауэра). Приведены результаты исследования сверхтонких взаимодействий и фазовых превращений в сплавах циркония, подвергнутых комплексной термомеханической обработке, облучению и коррозии. Изложены основы металловедческого моделирования ядерных трансмутационных эффектов в сплавах циркония. Микроструктура тройных сплавов, моделирующих трансмутационные явления, отличается от микроструктуры исходных сплавов и определяется механизмами кристаллизации двойных и тройных сплавов на основе циркония. Ансамбли частиц интерметаллидов, образовавшихся в сплавах после термомеханической обработки с финишным изохронным отжигом в диапазоне температур 570-1070 К, характеризуются различным типом связи с циркониевой матрицей и повышенной концентрацией интерметаллических фаз в поверхностном слое толщиной до 0,3 мкм. Полученные трехмерная диаграмма «концентрация - изомерный сдвиг - квадрупольное расщепление» и зависимости между величинами изомерного сдвига и квадрупольного расщепления позволяют проводить корректную обработку экспериментальных данных и надежно идентифицировать фазы в кристаллических и аморфных сплавах циркония. Обнаружена высокая подвижность частиц интерметаллических фаз в сплавах циркония. Коррозия циркониевых сплавов в воде высоких параметров приводит к формированию гетерофазной оксидной пленки, содержащей железо, и в составе оксидных аморфных фаз, и в составе интерметаллидов. Влияние электронной структуры примесей в цирконии на структурно-фазовые превращения проявляется в переносе заряда и электронной плотности при формировании интерметаллических фаз и в корреляции зависимостей коэффициента сегрегации, параметров сверхтонких взаимодействий, коррозионной стойкости и энергии внедрения примесей от электроотрицательности примесей по Мидеме.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ядерно-физические методы, сверхтонкие взаимодействия, эффект Мессбауэра, цирконий, легирование, поверхность, электронная структура, облучение, коррозия.

На пороге третьего тысячелетия очевидно, что XXI век будет веком ядерной энергетики, основой которой стали открытия и достижения квантовой и ядерной физики, материаловедения и металловедения [1, 2]. Безопасная ядерная энергетика, безусловно, возможна, и атомные электростанции (АЭС) уже сейчас экологически безопаснее во многих отношениях, чем электростанции на органическом топливе. Развитие энергетики Украины невозможно без использования ядерной энергии. АЭС в Украине генерируют более 50% электроэнергии. АЭС Украины должны поддерживать этот уровень, и до 2030 года необходимо ввести в действие около 20 энергоблоков, при этом целесообразно строительство легководяных реакторов под давлением [3]. Существует потенциальная возможность продления эксплуатации действующих блоков при соответствующей модернизации оборудования АЭС. Ядерная энергетика включает добычу и обогащение ядерного топлива, производство конструкционных материалов и тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) для активной зоны ядерных реакторов, выгорание топлива в активной зоне ядерных реакторов и производство электроэнергии, переработку отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), регенерацию, удаление и захоронение радиоактивных отходов (РАО). Эта многоотраслевая цепочка составляет замкнутый ядерный топливный цикл (ЯТЦ). Экономическая и техническая целесообразность развития ядерной энергетики основана на эффективности ЯТЦ. Реально в Украине создание замкнутого ЯТЦ является дискуссионным, хотя многие элементы цикла существуют, и поэтому необходимо проведение интенсивных фундаментальных и прикладных исследований в этой области.

Особое место в ядерной энергетике и ядерной промышленности занимает проблема создания и модернизации конструкционных материалов для активной зоны ядерных реакторов. К конструкционным материалам активной зоны ядерных реакторов принадлежат, прежде всего, циркониевые сплавы [4]. Циркониевые сплавы с различными легирующими добавками (например, используемые в Украине и России сплавы Zr-1%Nb и Zr-2,5%Nb) обладают высокими механическими и прочностными характеристиками, высокой коррозионной стойкостью при эксплуатации в диапазоне температур 570-590 К 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 ТВЭЛов с целью увеличения выгорания ядерного топлива. Кроме того, необходимо увеличение длительности эксплуатации циркониевых оболочек в маневренных условиях реакторной кампании.

Среди приоритетных направлений развития ядерных технологий необходимо выделить следующие проблемы:

- технологии делящихся и радиоактивных материалов;
- радиационные технологии;
- технологии переработки ОЯТ и обращения с РАО;
- разработка поглощающих элементов.

Это позволит в обозримом будущем осуществить следующее:

- создать реакторы повышенной безопасности с увеличением ресурса работы активных зон в 1,5-2 раза;
- осуществить замкнутый топливный цикл ядерной энергетики;
- повысить безопасность реакторов атомных электростанций;
- достигнуть повышения глубины выгорания топлива в энергетических реакторах;
- создать новые материалы с быстрым спадом наведенной активности и материалы, обладающие повышенной радиационной стойкостью и увеличенным сроком службы (до 60 лет) с обеспечением экологической безопасности конструкций ядерных энергетических установок;
- обеспечить экологически безопасные и эффективные способы переработки ОЯТ;
- обеспечить безопасное захоронение РАО.

Среди реализованных задач можно выделить создание технологий производства реакторных и конструкционных материалов на основе циркония для оболочек ТВЭЛов действующих и разрабатываемых реакторов АЭС, что позволяет увеличить срок службы и повысить безопасность АЭС.

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. В связи с этим, особую актуальность приобретают исследования кинетики фазовых превращений интерметаллических фаз в циркониевых сплавах с помощью ядерно-физических методов. Ядерно-физические методы находят широкое техническое и технологическое применение в таких областях как атомная энергетика, реакторное материаловедение, медицина, биология, экология. Одна из эффективных реализаций ядерно-физических методов для микроскопического анализа локального окружения атомов – это исследование сверхтонких взаимодействий (СТВ) на ядрах атомов-зондов в матрицах металлических и неметаллических материалов для решения многих задач физики твердого тела, физики радиационных повреждений, физического и реакторного материаловедения, ядерной энергетики.

СТВ – это взаимодействия ядерной подсистемы с электронной подсистемой в конденсированных средах. Значительный научный и прикладной интерес вызывает изучение СТВ в конструкционных материалах ядерной энергетики в связи с проблемой повышения радиационной и коррозионной стойкости материалов, таких как сплавы циркония, ванадия, железа и никеля, аустенитные и ферритные коррозионно-стойкие стали, керамические и неорганические материалы. Получаемая посредством СТВ информация специфична тем, что она характеризует локальные свойства твердых тел, поскольку сведения дает система ядер, взаимодействующая с окружающей их электронной и спиновой плотностью в твердом теле. Применение ядерно-физических методов для регистрации СТВ в твердых телах составляет предмет исследований ядерно-физического металловедения сплавов [5]. Цель работы – изучение методами ядерно-физического металловедения сложнолегированных сплавов циркония с эффективно модифицирующими микроструктуру добавками железа, ниобия и других металлов.

ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РЕГИСТРАЦИИ СТВ В МЕТАЛЛАХ

Регистрация и изучение СТВ в твердых телах осуществляется с помощью ядерно-физических методов. Это ядерный гамма-резонанс (ЯГР) или эффект Мессбауэра, ядерный магнитный резонанс, электронный парамагнитный резонанс, ядерный квадрупольный резонанс, метод возмущенных угловых корреляций, метод электрон-позитронной аннигиляции, метод ориентированных ядер и ряда других. Данные методы изучения СТВ являются достоверными источниками информации о следующих характеристиках твердых тел: спиновая и электронная плотности в твердых телах; локальное окружение ядер-зондов; динамика кристаллической решетки; структурные и фазовые превращения в конденсированных средах; диффузионные и миграционные процессы в условиях внешних воздействий (облучение, коррозия, давление); магнитные явления в твердых телах.

СТВ можно разделить на электрическое монопольное, электрическое квадрупольное и магнитное дипольное взаимодействие. В случае наблюдения ЯГР первое взаимодействие проявляется в виде изомерного сдвига мессбауэровских спектров, характеризующего зарядовую электронную плотность в области ядра $|\psi(0)|^2$. Второе обусловлено тензором градиента электрического поля в области ядра. Для расчета $|\psi(0)|^2$ и полного градиента электрического поля в металлических кристаллах нужны детальные сведения о s , p и d волновых функциях электронов и самосогласованный учет взаимного влияния внутриатомных и межатомных электронных взаимодействий. Магнитное СТВ является суммой нескольких вкладов, определяемых взаимодействием магнитного момента ядра со спиновой электронной плотностью электронов проводимости, орбитальными моментами электронов, спиновой электронной плотностью электронов собственного ионного остова. Более подробно методические основы применения ядерно-физических методов регистрации СТВ описаны в [5, 6].

Наиболее информативным и эффективным методом исследования сверхтонких взаимодействий в твердых телах является ЯГР. Метод ЯГР спектроскопии на ядрах ^{57}Fe и ^{119}Sn обладает высокой чувствительностью и высоким энергетическим разрешением и эффективно применяется в геометриях пропускания и рассеяния для локального исследования электронных и магнитных свойств, динамики решетки, фазовых превращений и фазового состава как в объеме, так и в приповерхностных слоях глубиной до 0,1 мкм в железосодержащих и оловосодержащих материалах. ЯГР успешно используется при изучении электронной и магнитной структуры, фазового состава и кристаллической структуры сплавов циркония.

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА. ПРИГОТОВЛЕНИЕ, ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА, ОБЛУЧЕНИЕ, КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ СПЛАВОВ ЦИРКОНИЯ

В металловедческом исследовании сплавов на основе циркония применяли такие эффективные методы исследования структуры и свойств твердых тел как ЯГР спектроскопия на ядрах ^{57}Fe и ^{119}Sn в геометрии пропускания, мессбауэровская спектроскопия конверсионных электронов в геометрии обратного рассеяния (МСКЭ), рентгеноструктурный фазовый анализ, рентгеноспектральный анализ, резерфордовское обратное рассеяние, просвечивающая и растровая электронная микроскопия, металлография с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии; измерение параметров коррозии материалов, методы дифференциального термического анализа. Для выявления общих закономерностей формирования интерметаллических фаз в сплавах, а также фазовых превращений при термомеханической обработке (ТМО), использовали набор легирующих добавок, включающий в себя 3d-переходные металлы: V, Cr, Fe и Cu; 4d- переходные металлы: Nb и Mo; относящийся к 5d-периоду Ta. Сплавы на основе йодидного и кальцийтермического циркония были приготовлены методом электроннолучевой плавки в вакууме. Состав сплавов приведен в таблице 1.

Табл. 1. Состав сплавов циркония

№ п/п	Состав сплава (вес. %)	№ п/п	Состав сплава (вес. %)
1	Zr-1% Sn	10	Zr-0,31% Fe-0,3% Mo
2	Zr-1% Sn-0,31% Fe	11	Zr-0,31% Fe-0,5% Mo
3	Zr-0,63% Fe	12	Zr-0,31% Fe-1% Ta
4	Zr-0,31% Fe	13	Zr-0,31% Fe-0,3% Cu
5	Zr-0,31% Fe-0,3% V	14	Zr-0,31% Fe-0,3% V-0,3% Cu
6	Zr-0,31% Fe-0,3% Cr	15	Zr-0,31% Fe-1% Mb-1% Cu
7	Zr-0,31% Fe-0,5% Nb	16	Zr-0,5% Fe-1% Mb-0,5% Sn
8	Zr-0,31% Fe-1% Nb	17	Zr-0,5% Nb
9	Zr-0,31% Fe-2,5% Nb	18	Zr-0,5% Sn-0,5% Nb

Добавки олова и железа были обогащены стабильными изотопами ^{57}Fe и ^{119}Sn до 85%. Применяли ванадий марки ВЗЛ-1, медь - особой чистоты класса ВЗ, чистота Cr - 99,85%, Nb - 99,85, Mo - 99,7%, Ta - 99,7%. Были приготовлены несколько серий сплавов. После электроннолучевой плавки шихты производили напильвание слитков для изготовления порошковых ЯГР поглотителей (вес слитков составлял от 10 до 30 г в зависимости от серии). Слитки затем подвергали гомогенизирующему отжигу в вакууме $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па в течение 50 часов при 973 К (в присутствии циркониевых опилок и стружек в качестве геттера).

На всех этапах ТМО проводили мессбауэровское и рентгенографическое исследование сплавов. ЯГР спектры поглощения регистрировали с помощью ядерного гамма-резонансного спектрометра ЯГРС-4М. Для регистрации спектров поглощения при $T=80$ К и $T=4,2$ К образцы помещали в криостат типа Р-118. Источник γ -квантов ^{57}Co в матрице Cr находился при комнатной температуре. С помощью МСКЭ производили идентификацию железосодержащих фаз в исходном состоянии сплава и в процессе изохронного отжига. Это позволило определить фазовый состав в приповерхностном слое толщиной около 0,3 мкм. Для регистрации МСКЭ спектров обратного рассеяния использовали проточный газовый пропорциональный детектор конверсионных электронов в сочетании с ЯГР спектрометром. Для послойного анализа поверхности сплавов с добавками ^{57}Fe использовали метод снятия угловых спектров под различными углами падения пучка γ -квантов с помощью газового проточного детектора с осью вращения в плоскости образца. Спектры обратного рассеяния сплавов циркония описывают распределение интерметаллических фаз в приповерхностных слоях толщиной до 3000 Å. Увеличение интенсивности спектров соответствует росту концентрации интерметаллических фаз в поверхностном слое глубиной до 1000-3000 Å. Это явление роста концентрации интерметаллических фаз в поверхностном слое было обнаружено нами ранее [7].

Нормированная на концентрацию ^{57}Fe интегральная интенсивность спектра исходного образца соответствует однородному распределению включений и используется для расчета коэффициента сегрегации (обогащения) χ поверхностного слоя интерметаллическими включениями. Расчет χ проводили по формуле:

$$\chi = (y/1-y)/(x/1-x), \quad (1)$$

где x - объемная концентрация изотопа ^{57}Fe ; y - поверхностная концентрация примеси ^{57}Fe .

Рентгенографическое исследование сплавов проводили ионизационным и фотографическим методами на установке ДРОН-3,0 и УРС-50ИМ в $\text{Cu } k_{\alpha}$ и $\text{Cr } k_{\alpha}$ излучении. Рентгеноспектральный анализ поверхности отожженных образцов сплавов циркония производили на спектрометре Camebax MBX 268. Электронномикроскопические исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-200 с разрешающей способностью 15 Å при ускоряющем напряжении 125 кВ. Анализ поверхности образцов сплавов циркония производили с помощью микроскопа JEOL JSM-840.

Применяли широкий спектр внешних воздействий: термическая и механическая обработка в различных сочетаниях и последовательности; окисление и коррозионные испытания в газовых и жидких средах; облучение тяжелыми ионами, электронами, импульсным лазерным излучением. Для исследования влияния ионной им-

плантации проводили облучение сплавов ионами Fe^{4+} при $T = 300 \text{ K}$ в вакууме на ускорителе тяжелых ионов. После облучения проводили изохронный отжиг в вакууме и снимали ЯГР спектры рассеяния после каждого шага отжига. Для расчета профилей повреждений и концентрационных профилей в поверхностном слое циркония и сплавов использовали компьютерную программу SRIM-2003.

Для исследования влияния импульсного лазерного облучения использовали импульсное лазерное излучение лазера АИГ: Nd^{3+} (энергия в импульсе 4-5 Дж, длительность импульса 30-50 нс). Осаждение тонких слоев Fe^{57} на поверхность чистого циркония проводили с использованием лазера АИГ: Nd^{3+} меньшей мощности с длительностью импульса 30 нс. Коррозионные испытания сплавов циркония в воде высоких параметров и в кислороде проводили на фольгах сплавов, предварительно отожженных при 970 K в течение 0,5 часа. Окисление подготовленных к испытаниям фольг производили при 570 и 620 K в автоклаве в воде под давлением 168 атм. Обработку экспериментальных данных проводили на компьютерах с применением следующего программного обеспечения: DISTRIBUTION P(QS) и P(IS) - DISTR1 для обработки спектров рассеяния; Harvard Chart XL 2,0; Mathematica 4.2.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ ЦИРКОНИЯ ПРИ КОМПЛЕКСНОМ ВНЕШНЕМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Диаграмма состояния сплавов цирконий-железо. Наиболее полно методом ЯГР исследована двойная система Zr-Fe. Растворимость Fe в α -цирконии составляет $(0,015 \pm 0,001)\%$. Вследствие столь малой растворимости, при легировании циркония в металлической матрице образуются выделения интерметаллических фаз сложного состава (размером 10 – 100 нм). В результате формируется одна из наиболее важных металлических микроструктур - структура с дисперсным выделением твердых частиц в металлической матрице. На основе мессбауэровского исследования фазового состава сплавов системы Zr-Fe предложена модифицированная диаграмма состояния системы цирконий-железо [8] (рис. 1, 2).

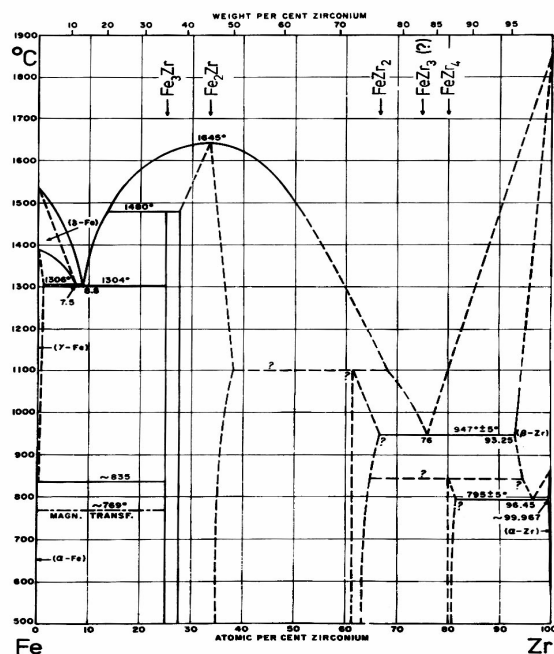


Рис.1. Диаграмма состояния системы цирконий-железо

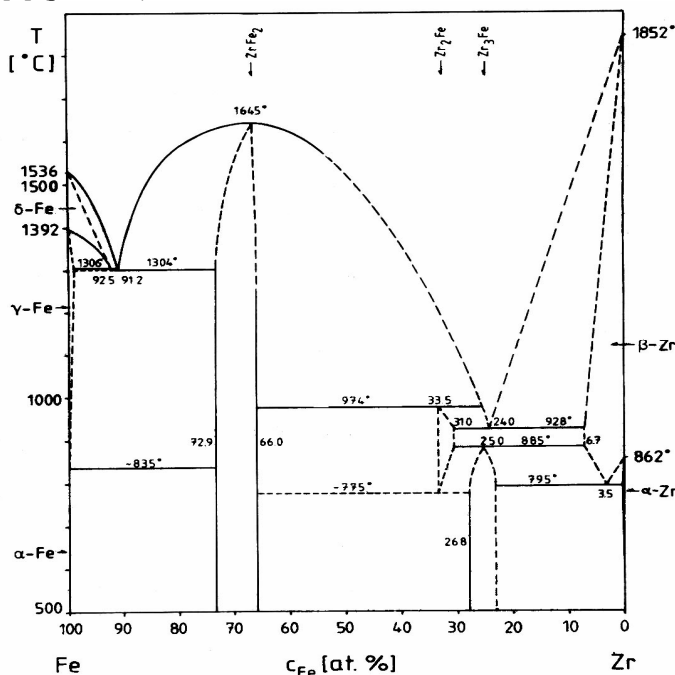
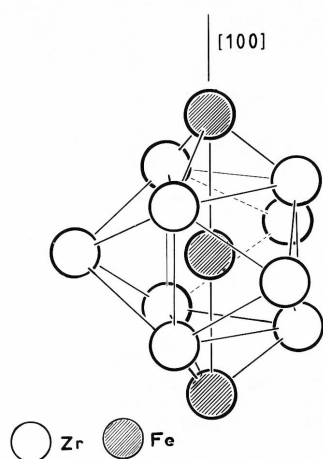
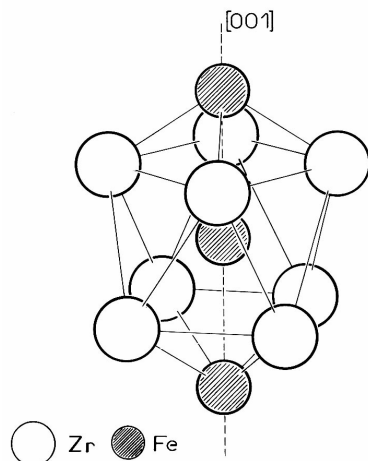
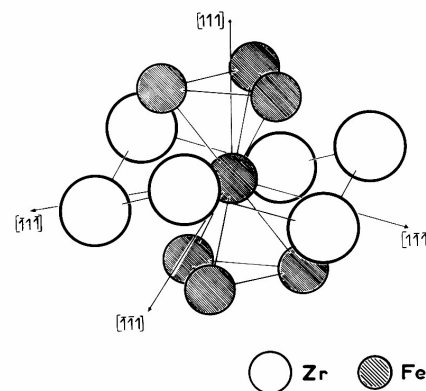


Рис.2. Модифицированная диаграмма состояния системы Zr-Fe

В двойной системе Zr-Fe обнаружено 5 интерметаллических соединений: Zr_4Fe , Zr_3Fe , Zr_2Fe , ZrFe_2 и ZrFe_3 . Уточнено значение предела растворимости железа в α -Zr при 713-943 K. Растворимость Fe в α -Zr уменьшается от $(0,015 \pm 0,001)\%$ при $(943 \pm 10) \text{ K}$ до $(0,004 \pm 0,001)\%$ при $(713 \pm 10) \text{ K}$ [9]. При этом не подтверждено существование фаз Zr_4Fe и ZrFe_3 как стабильных. Ранее при исследовании процесса кристаллизации богатых цирконием аморфных сплавов указывалось на образование на ранней стадии кристаллизации сплава $\text{Zr}_{80}\text{Fe}_{20}$ метастабильной фазы α - Zr_4Fe с гексагональной структурой и параметрами кристаллической решетки $a=5,045 \text{ \AA}$ и $c=3,121 \text{ \AA}$. При закалке сплава с концентрацией железа 20% обнаружена и орторомбическая фаза β - Zr_4Fe с параметрами решетки $a=3,283 \text{ \AA}$, $b=3,553 \text{ \AA}$, $c=6,687 \text{ \AA}$. Стабильная при комнатной температуре фаза Zr_3Fe [10] образуется после высокотемпературного отжига ($1100-1200^\circ\text{K}$) и имеет орторомбическую структуру типа Re_3B с $a=3,326 \text{ \AA}$, $b=10,988 \text{ \AA}$, $c=8,807 \text{ \AA}$. Атомы железа в структуре имеют только одно положение и 6 атомов циркония в качестве ближайших соседей (рис. 3).

Фаза Zr_2Fe имеет структуру типа CuAl_2 (тетрагональная, типа C16) с параметрами кристаллической решетки $a=6,39 \text{ \AA}$, $c=5,60 \text{ \AA}$, $a/c = 0,88$ (рис. 4). В этой структуре только одно положение атомов Fe с 8 атомами Zr (удаленными на $2,75 \text{ \AA}$) и 2 атомами Fe (удаленными на $2,80 \text{ \AA}$) в качестве ближайших соседей. Атомы Zr име-

ют ближайшими соседями 11 атомов Zr и 4 атома Fe. 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. В Zr_2Fe 2 атома железа и 8 атомов циркония образуют закрытую архимедовскую антипризму; а в Zr_3Fe ближайшие соседи образуют закрытую тригональную призму. Параметры ЯГР 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. Для Zr_2Fe $\eta=0$, $eQV_{zz}/2=-0,72 \text{ мм/с}$, для Zr_3Fe $\eta=0,6$ и $eQV_{zz}/2=0,80 \text{ мм/с}$. Добавка в Zr_2Fe кислорода или азота стабилизирует структуру типа Ti_2Ni с ГЦК элементарной ячейкой, включающей 96 атомов, и параметром решетки $a=12,177 \text{ \AA}$ [11, 12].

Рис.3. Атомное окружение Fe в Zr_3Fe Рис.4. Атомное окружение Fe в Zr_2Fe Рис.5. Атомное окружение Fe в ZrFe_2

Соединение ZrFe_2 ферромагнитно при 300 К ($T_c=630 \text{ К}$) и обладает структурой типа C15, $a=7,073 \text{ \AA}$. Железо занимает одно кристаллографическое положение с 6 атомами Zr (удаленными на $2,93 \text{ \AA}$) и 6 атомами Fe (удаленными на $2,49 \text{ \AA}$) в качестве ближайших соседей (рис. 5). Атомы Zr ближайшими соседями имеют 4 атома Zr ($3,06 \text{ \AA}$) и 12 атомов Fe ($2,99 \text{ \AA}$). Область гомогенности ZrFe_2 смещена относительно “стехиометрического” состава $\text{Zr}_{33}\text{Fe}_{67}$ и простирается от $\text{Zr}_{27}\text{Fe}_{73}$ до $\text{Zr}_{34}\text{Fe}_{66}$. Это обусловлено различием атомных размеров железа и циркония, за счет чего атомы циркония могут легко замещаться меньшими по размеру атомами железа.

Идентификация интерметаллических фаз в сплавах циркония. В сплавах на основе циркония при легировании набором элементов, вследствие их малой растворимости в матрице циркония выпадают выделения интерметаллических фаз. Ранее мы сообщали об идентификации железосодержащих интерметаллических фаз в двойных, тройных и четверных сплавах циркония [12-16]. С помощью эффекта Мессбауэра на ядрах ^{57}Fe при 4,2, 80 и 290 К произведена идентификация железосодержащих фаз, образующихся в богатых цирконием сплавах Zr-Fe-M (M=Sn, V, Cr, Mo, Nb, Ta), а также Zr-Fe, подвергнутых различной термообработке. Спектры поглощения при комнатной температуре сплавов системы Zr-Fe представлены дублетными спектрами (рис. 6,7). В Zr-Fe основная часть атомов железа связана в фазах Zr_2Fe и Zr_3Fe , в Zr-Fe-V и Zr-Fe-Cr соответственно в фазах смешанного состава $\text{Zr}(\text{Fe},\text{V})_2$, $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$, в Zr-Fe-Mo в $(\text{Zr},\text{Mo})_2\text{Fe}$ и $(\text{Zr},\text{Mo})\text{Fe}_2$, в Zr-Fe-Nb - в $(\text{Zr},\text{Nb})_2\text{Fe}$ и $(\text{Zr},\text{Nb})\text{Fe}_2$, в Zr-Fe-Ta - в $(\text{Zr},\text{Ta})\text{Fe}_2$. Влияние третьего элемента на локальное окружение атомов железа в цирконии связывается с особенностями процесса кристаллизации двойных и тройных сплавов на основе циркония.

При анализе мессбауэровских данных для аморфного состояния предполагали линейную связь между изомерным сдвигом δ и квадрупольным расщеплением Δ , а именно, $\delta=a\Delta+b$, где a и b - константы. Зависимость квадрупольного расщепления от концентрации C резко изменяется при увеличении концентрации циркония. Указанное существование линейного соотношения побудило нас построить зависимость квадрупольного расщепления от изомерного сдвига на ядрах ^{57}Fe в кристаллических и аморфных (в том числе и метастабильных) фазах системы цирконий-железо (рис. 8). Видно, что зависимости действительно носят линейный характер с различным наклоном для кристаллических, метастабильных и аморфных фаз. Подгонка к линейным зависимостям данных, представленных на рис. 8, проводилась по методу наименьших квадратов. В результате было получено, что для аморфного состояния $\Delta=-0,8\delta+0,3$; для кристаллических метастабильных фаз $\Delta=-2,2\delta$; и для кристаллических стабильных фаз $\Delta=-2,87\delta-0,2$. Значительная асимметрия спектров богатых цирконием сплавов Zr-Fe указывает на сильную корреляцию между δ и Δ . Сопоставление этих соотношений полезно при анализе локальных окружений узлов Fe в этих фазах. Полученные зависимости позволяют проводить корректную обработку экспериментальных данных и способствуют надежной идентификации фаз в кристаллических и аморфных сплавах циркония.

По экспериментальным данным и параметрам сверхтонких взаимодействий (СТВ) в сплаве Zr-Fe составлена база данных экспериментальных значений изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений в зависимости от содержания компонентов сплава. Иллюстрацией базы данных является построенная на основе экспериментальных данных трехмерная 3D-диаграмма в координатах $C-\delta-\Delta$ (концентрация - изомерный сдвиг -

квадрупольное расщепление), полученная подгонкой данных с помощью программы Harvard 2.0 (рис. 9). Экспериментальные значения изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений для перечисленных фаз, измеренные при температуре $T=300$ К, введены в диаграмму в виде набора данных для различных концентраций железа. Изомерные сдвиги приведены относительно α -Fe. Параметры мессбауэровских спектров фаз Zr_2Fe и Zr_3Fe близки и различие в структуре двух фаз проявляется на диаграмме.

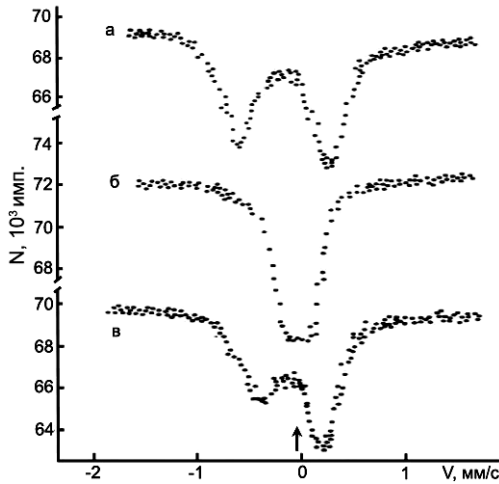


Рис. 6. Мессбауэровские спектры поглощения сплавов:
а – Zr-Fe; б – Zr-Fe-V; в – Zr-Fe-Mo.

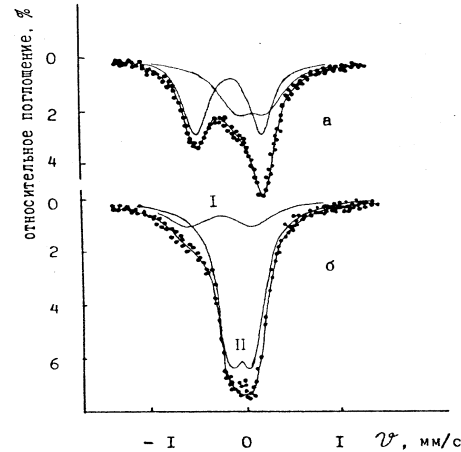


Рис. 7. Спектры поглощения сплава Zr-0,31%Fe-0,5%Nb
а - после деформации, б - после отжига при 970 К в течение 15 час.

Наблюдаемые изменения в профиле фазовой поверхности диаграммы («впадины» и «возвышенности»), связаны с характерными особенностями диаграммы состояния бинарного сплава Zr-Fe. К ним относятся области стехиометрии интерметаллических фаз, ширина этих областей, количество этих фаз. В системе Zr-Fe интерметаллическим фазам отвечают «провалы» на диаграмме (рис. 9) с наклоном стенок, крутизна которого, по всей видимости, соответствует размерному диапазону стехиометрического состава фаз. Наблюдаемые провалы на поверхности диаграммы в области малых концентраций железа от 0 до 10 ат.% связаны с атомами железа в твердом растворе на основе циркония ($\delta=0,05$ мм/с, $\Delta=0$), и двумя фазами α -Zr₄Fe с гексагональной структурой и β -Zr₄Fe с орторомбической структурой, отличающимися изомерным сдвигом и квадрупольным расщеплением. При содержании Zr более 33 ат.% атомы Fe могут соседствовать, концентрационная зависимость δ и Δ усиливается. При содержании Zr менее 60 ат.% квадрупольное расщепление возрастает сильнее и увеличивается электронная плотность в позициях Fe. Остальные фазы системы также представлены на диаграмме.

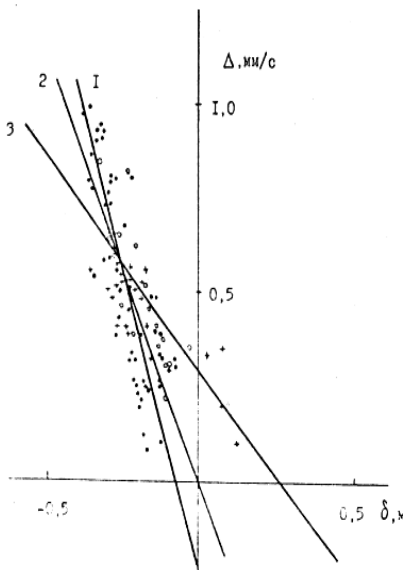


Рис. 8. Связь между квадрупольным расщеплением Δ и изомерным сдвигом δ в сплавах для фаз с различным типом структуры: 1 – кристаллическая, 2 – метастабильная, 3 – аморфная.

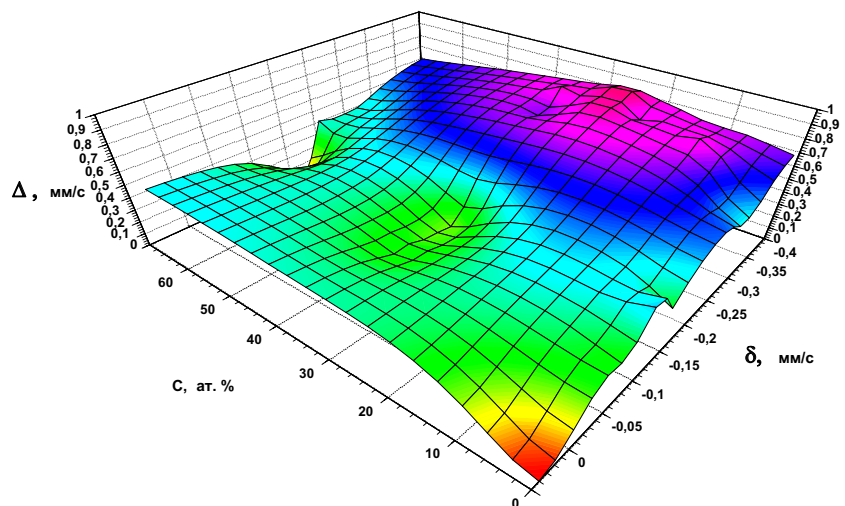


Рис. 9. Диаграмма
«концентрация C - изомерный сдвиг δ - квадрупольное расщепление Δ »
для богатых цирконием сплавов $Zr_{1-x}Fe_x$.

Такая диаграмма с применением компьютерной техники spline-обработки позволяет наглядно продемонстрировать весь набор фаз в системе Zr-Fe, а именно: Zr_4Fe , Zr_3Fe , Zr_2Fe , $ZrFe_2$. На основе созданной базы данных можно проводить идентификацию фаз в сплавах системы Zr-Fe с большей точностью и надежностью. Использование диаграммы позволяет определять структуру интерметаллических фаз, образующихся при кристаллизации, аморфизации, наводороживании и окислении сплавов циркония с добавками железа. Постоянное пополнение базы данных новыми результатами экспериментальных мессбауэровских исследований позволит обнаружить и объяснить особенности комплексного взаимодействия интерметаллических фаз в сплавах циркония.

Моделирование ядерных трансмутационных эффектов и их влияние на состав интерметаллидов в циркониевых сплавах. На всех этапах ЯТЦ исключительно важна роль ядерных превращений или ядерных трансмутационных эффектов, протекающих в конструкционных материалах активной зоны ядерных реакторов и приводящих к необратимым процессам, в частности, к модифицированию исходного состава и микроструктуры сплавов. Для медленных нейтронов основной процесс ядерных превращений - радиационный захват нейтрона ядрами в реакции (n, γ) . Особенно важен анализ трансмутационных эффектов и их последствий в сплавах циркония, как основного конструкционного материала оболочек ТВЭЛов активной зоны ядерных реакторов на тепловых нейтронах. Кроме проблемы повышения температуры эксплуатации, что выгодно для увеличения степени выгорания ядерного топлива, существует необходимость увеличения длительности эксплуатации циркониевых оболочек ТВЭЛов при маневренных условиях реакторной кампании и увеличения длительности кампании, что требует контроля легирующих элементов и технологических примесей в сплавах циркония.

Длительное облучение требует обязательного учета ядерных превращений, при которых в процессе нейтронного облучения в условиях эксплуатации сплавов металлическая матрица Zr, легирующие добавки (Nb, Sn, Ni, Fe, Cr), технологические примеси (O, Si, S, H) превращаются в химические элементы, отсутствующие в исходных сплавах до облучения. Образование химических элементов при ядерной трансмутации является результатом радиационного захвата тепловых и замедляющихся нейтронов и зависит от концентрации исходных элементов, потока нейтронов, сечений ядерных реакций, времени облучения и степени обогащения топлива. В качестве исходных компонентов циркониевых конструкционных материалов рассматривают прежде всего цирконий, затем ниобий, далее Cr, Fe и Ni. При взаимодействии с тепловыми нейтронами протекающие в циркониевых сплавах трансмутационные ядерные реакции на ядрах циркония и легирующих элементов приводят к образованию набора новых элементов, таких как ванадий, марганец, кобальт, медь, молибден. Эти элементы практически отсутствуют в исходных сплавах.

Основная идея предлагаемого способа моделирования трансмутационных эффектов заключается в следующем [17]. На основе данных, полученных при идентификации интерметаллических фаз в сплавах на основе циркония, оказывается возможным проведение моделирования и исследования трансмутационных эффектов с использованием различных модельных рядов нерадиоактивных циркониевых сплавов. В качестве исходного ряда следует выбрать сплавы с добавками химических элементов, соответствующих набору элементов, представленных в материале ТВЭЛов (циркониевых или, скажем, стальных, алюминиевых и т.п.) в начале реакторной кампании. Следующий ряд должен представлять набор нерадиоактивных сплавов с легирующими добавками химических элементов, появляющихся в результате ядерных трансмутационных эффектов. Увеличивая число таких рядов с симбатным изменением химического и фазового состава приготовленных в одних и тех же условиях сплавов или сталей, получаем практически неограниченные возможности моделирования и анализа влияния ядерных трансмутационных эффектов на структуру и эволюцию микроструктуры и состава интерметаллических фаз в сплавах, например, на основе циркония.

Рассмотрим основы проведения ядерно-физического исследования и металловедческого моделирования трансмутационных эффектов в сплавах циркония. В качестве модельных исходных сплавов использованы сплавы на основе циркония с добавками железа, ниобия и хрома. В случае сплавов циркония продуктами ядерных превращений являются следующие химические элементы: для циркония – это Mo (объемный размерный фактор $\Delta V/V$ по отношению к Zr равен -0,34), Y (+0,448), Sr (+0,426); в наибольшем количестве образуется Mo (150-160 p.p.m. за 6 лет облучения в реакторе ВВЭР-1000); для ниобия (+0,22) – это Mo (-0,34), Y (+0,448), Zr (0); в наибольшем количестве образуется также Mo (4-9 p.p.m.); для железа (-0,512) – это Mn (-0,464), Co (-0,512); для хрома (-0,488) – это V (-0,413), Mn (-0,464) и Fe (-0,512); для никеля (-0,533) – это Co (-0,512), Fe (-0,512), Cu (-0,488); для ванадия (-0,413) – это Cr (-0,488); появление тантала возможно в результате трансмутации гафния, всегда содержащегося в цирконии.

Рассмотрим исходный ряд и модифицированный ряд сплавов (табл. 2). С металловедческой точки зрения тройные сплавы циркония Zr-Fe-M, представленные в табл. 2, можно разделить на две группы, характеризующиеся сходными чертами диаграмм состояния бинарных систем Zr-M в каждой группе. Первую группу образуют сплавы с добавками V, Cr, Mo. В бинарных сплавах циркония с этими металлами имеется только одна промежуточная фаза ZrM_2 , а растворимость M в α -Zr при комнатной температуре ничтожно мала. Температура образования фазы ZrM_2 повышается в последовательности V, Cr, Mo. По мере увеличения температуры плавления металла добавки, соответственно, растет и температура образования эвтектики. Тройные сплавы, содержащие Nb или Ta, образуют вторую группу. Растворимость Nb и Ta в α -Zr при комнатной температуре мала, но существует непрерывный ряд твердых растворов Zr с Nb и Ta в β -области. В рассматриваемых сплавах в прин-

ципе могут реализоваться три случая. Во-первых, независимо друг от друга могут образовываться интерметаллиды систем Zr-Fe и Zr-M. Во-вторых, возможно формирование интерметаллидов смешанного состава, содержащих Zr, Fe и M. И, наконец, не исключено выпадение интерметаллидов бинарной системы Fe-M.

Табл. 2. Выбранные для моделирования трансмутационных эффектов исходный и модифицированный ряды сплавов на основе циркония

Исходный ряд сплавов на основе циркония	Выбранные ядерные превращения	Размерный эффект по отношению к Zr, $(\Delta V/V)_{ат}$	Модифицированный ряд сплавов, моделирующий трансмутационные эффекты
Zr-0,51%Fe	Zr \rightarrow Mo	Zr (0), Fe (-0,512)	Zr-0,51%Fe-0,3%Mo
Zr-1,03%Fe	Zr \rightarrow Mo	Zr (0), Fe (-0,512)	Zr-0,51%Fe-0,5%Mo
Zr-0,51%Fe-0,5%Nb Zr-0,51%Fe-1,0%Nb	Zr \rightarrow Mo, Nb \rightarrow Mo	Mo (-0,34), Nb (+0,22)	Zr-0,51%Fe-0,3%Mo Zr-0,51%Fe-0,5%Mo
Zr-0,51%Fe-0,5%Cr	Zr \rightarrow Mo, Cr \rightarrow V, Cr \rightarrow Fe	Mo (-0,34), Cr (-0,488), V (-0,413)	Zr-0,51%Fe-0,3%Mo, Zr-1,03%Fe, Zr-0,51%Fe-0,5%V
Zr-0,51%Fe-0,5%V	Zr \rightarrow Mo, V \rightarrow Cr	Mo (-0,34), V (-0,413), Cr (-0,488)	Zr-0,51%Fe-0,3%Mo Zr-0,51%Fe-0,5%Cr

На рис. 10 представлены мессбауэровские спектры поглощения циркониевых сплавов. Спектр сплава Zr-Fe при комнатной температуре является дублетом с более интенсивным правым компонентом как для фольг, так и для порошков (рис.10-а). Отжиг уменьшает асимметрию интенсивностей линий дублета, но полного выравнивания интенсивностей не происходит. Общий вид спектра и асимметрия интенсивностей компонент дублета сохраняются и при понижении температуры до 80 и 4,2 К. Положение спектра δ и величина расщепления Δ близки к соответствующим значениям спектра, отнесенного к интерметаллиду Zr_3Fe . Введение ванадия и хрома в сплав Zr-Fe приводит к резкому изменению вида спектра: вместо дублета возникает одиночная уширенная линия (рис. 11-а). Уменьшение градиента электрического поля на ядрах ^{57}Fe указывает на образование фаз смешанного состава на основе ZrV_2 и $ZrCr_2$. Преимущественному формированию этих фаз благоприятствуют следующие факторы. Линии ликвидуса в системах Zr-V и Zr-Cr лежат выше соответствующей линии в системе Zr-Fe для богатых цирконием сплавов. Кристаллическая структура ZrV_2 и $ZrCr_2$ относится к типу C15 ($MgCu_2$), и так как является кубической, то термодинамически более стабильна, чем структура типа C16, в которой кристаллизуется Zr_2Fe . Температуры образования фаз Zr_4Fe и Zr_3Fe лежат ниже температур образования ZrV_2 и $ZrCr_2$. Фаза ZrV_2 образуется перитектической реакцией при 1230°C, а фазы Zr_4Fe и Zr_3Fe в системе Zr-Fe начинают формироваться таким же образом при 880 и 1100°C, соответственно [16]. Таким образом, формируется фаза на основе интерметаллидов ZrV_2 и $ZrCr_2$ с замещением части атомов ванадия или хрома атомами железа.

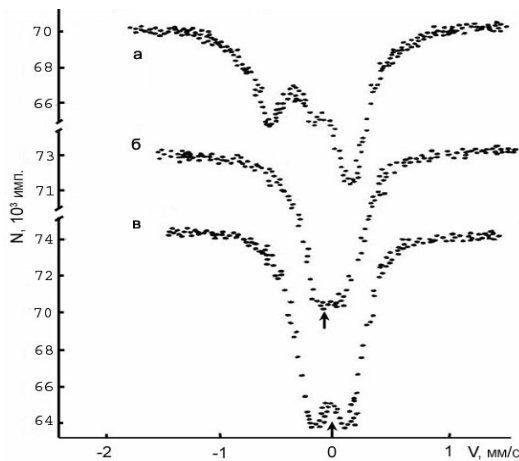


Рис. 10. Спектры поглощения сплавов:
а - Zr-1,03%Fe; б - Zr-0,51%Fe-0,5%Cr;
в - Zr-0,51%Fe-0,5%Mo.

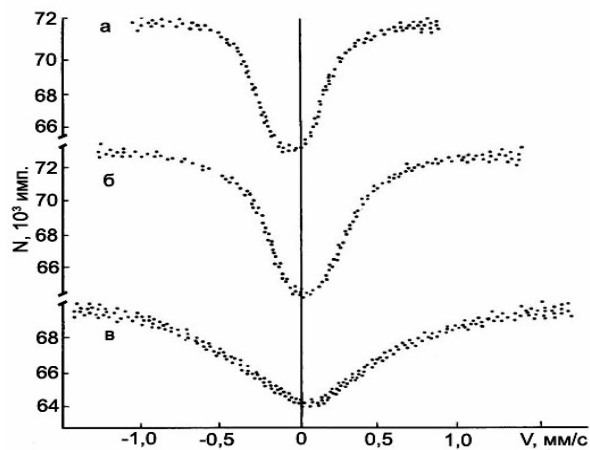


Рис. 11. Спектры поглощения отожженного сплава Zr-Fe-V.
а - 300 К, б - 80 К, в - 4,2 К.

Понижение температуры образцов до 80 и 4,2 К уширяет спектр сплава Zr-Fe-V (рис. 11-б,в). Это уширение обусловлено кристаллографическими и магнитными переходами. Известно, что кубическая фаза ZrV_2 превращается в орторомбическую при 121 К. Отсюда, если в $Zr(Fe_xV_{1-x})_2$ происходят такие переходы, то на ядрах ^{57}Fe ниже температуры перехода должен появляться градиент электрического поля, а характеристические температуры переходов должны зависеть от x . Спектр сплава Zr-Fe-Cr (рис. 10-б) также уширяется при понижении температуры до 80 и 4,2 К, что может быть связано с протекающими в этом диапазоне температур, кристаллографическими и магнитными переходами в выделениях фазы $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$.

Так как атомные радиусы Fe, V, Cr близки, наблюдается формирование фаз $Zr(Fe_xV_{1-x})_2$ и $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$ с замещением атомами Fe атомов V и Cr в фазах ZrV_2 и $ZrCr_2$. Отметим меньшую эффективную валентность V по сравнению с Cr. С другой стороны, хотя эффективные валентности Cr и Mo близки, сильное различие размеров их атомов приводит к образованию фаз с замещением атомов Zr атомами Mo. Поэтому влияние добавки Mo отличается от влияния V и Cr. Спектр, снятый сразу после сплавления, сильно уширен и имеет интенсивный правый компонент. После отжига более четко проявляется дублетная структура спектра (рис. 10-в), подобная спектру сплава Zr-Fe (рис. 10-а), но спектр имеет меньшее расщепление. Таким образом, учитывая фазовый состав тройной системы Zr-Fe-Mo в β -области, можно считать, что в α -области железосодержащие фазы представлены соединениями $(Zr_{1-x}Mo_x)_2Fe$ и $(Zr_{1-x}Mo_x)_2Fe$. Разный характер влияния добавки Mo и добавок V и Cr на формирование интерметаллидов в сплаве Zr-Fe следует связать с размерным фактором.

Радиационная стойкость циркониевых сплавов во многом определяется радиационной стойкостью фаз, входящих в состава интерметаллических выделений и прочностью связи этих выделений с матрицей. Это обусловлено тем, что в результате ядерной реакции (n, γ) образуются ядра отдачи с более высоким массовым числом. Средняя энергия атомов отдачи 100-500 эВ. Вероятность существования таких дефектов близка к 1. Вероятность P ухода атомов после ядерной реакции из выделения примерно равна $P=3\lambda/(4r)$, где λ - полный пробег атомов отдачи в веществе матрицы, r - радиус выделения. Профиль распределения атомов будет расслаиваться, атомы будут выходить за пределы выделения. Возможно, вследствие повышенной концентрации легирующих элементов в образующейся оксидной пленке на циркониевых сплавах при работе ТВЭЛов, с учетом понижения концентрации добавок в матрице сплавов, может наблюдаться снижение сопротивления ползучести сплавов. Принято считать, что работоспособность сплавов, например, сплава Zr-Nb, в котором стабилизирующим элементом в матрице является ниобий, определяется наличием примесей и трансмутационным образованием под-размерных атомов Mo из Zr и Nb. Распределение атомов после трансмутации является случайным и равномерным в объеме сплава в процессе облучения.

Однако, на основе полученных результатов, видно, что возможны различные варианты образования соединений и фаз с включением трансмутационных атомов в модифицированных сплавах. Эволюция микро-структуры таких сплавов по сравнению с исходными приводит к неравномерному и неоднородному формированию выделений другого состава и структуры. В Zr-Fe основная часть атомов железа связана в фазе Zr_3Fe и Zr_2Fe ; в Zr-Fe-V и Zr-Fe-Cr, соответственно, в фазах смешанного состава $Zr(Fe,V)_2$, $Zr(Fe,Cr)_2$; в Zr-Fe-Mo - в $(Zr,Mo)_2Fe$ и $(Zr,Mo)Fe_2$; в Zr-Fe-Nb - в $(Zr,Nb)_2Fe$ и $(Zr,Nb)Fe_2$; в Zr-Fe-Ta - в $(Zr,Ta)_2Fe$ и $(Zr,Ta)Fe_2$. Влияние третьего элемента на локальное окружение атомов железа в сплавах цирконий-железо обусловлено особенностями процесса кристаллизации двойных и тройных сплавов на основе циркония.

Стабильность работы изделий из циркониевых сплавов в активной зоне ядерных реакторов после трансмутации $Zr \rightarrow Mo$, $Nb \rightarrow Mo$ объясняется не только подразмерностью образующихся атомов Mo (-0,344), что ограничивает рост межзубельных петель в сплавах циркония и, возможно, приводит к соответствующему понижению ползучести, но и более высокой температурой эвтектики в системе Zr-Mo и формированием после трансмутации, пусть даже в малом (но большом, относительно других трансмутировавших элементов) количестве фазы смешанного состава $(Zr_{1-x}Mo_x)_2Fe$. Перспективность сплавов циркония с добавками хрома возможно объясняется тем, что структура и поведение в широком диапазоне температур фазы $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$ и образующейся после возможной трансмутации ($Cr \rightarrow V$) фазы $Zr(Fe_xV_{1-x})_2$ очень близки друг к другу, что играет свою роль и после трансмутации при дальнейшем облучении, например, $V \rightarrow Cr$. Таким образом, при анализе влияния процессов трансмутации на микроструктуру сплавов следует учитывать особенности кристаллизации двойных сплавов на основе циркония с добавками хрома и ванадия. Поэтому, кроме малого различия в объемных размерных факторах атомов исходных легирующих элементов Cr, Fe, Ni, и образующихся после трансмутации атомов V, Mn, Co и Cu, что слабо влияет на эволюцию микроструктуры сплавов циркония, после облучения возникает существенный фактор различия процессов кристаллизации двойных сплавов на основе циркония с добавками молибдена, ниобия, хрома и ванадия, который следует учитывать при анализе процессов трансмутации.

Фазовые превращения в железосодержащих интерметаллидах сплавов циркония. Как отмечалось выше, для выявления общих закономерностей фазовых превращений интерметаллических фаз в сплавах циркония при ТМО, в работе использовали набор легирующих добавок, включающий в себя 3d-переходные металлы: V, Cr и Fe, переходные 4d-металлы: Nb и Mo и относящийся к 5d-периоду Ta. ТМО, включающая в себя прокатку гомогенизированных слитков с промежуточными отжигами, пластическую деформацию полученных пластин с последующим отжигом, приводит как к изменениям субструктуры α -Zr матрицы сплавов, так и к фазовым превращениям в интерметаллических фазах и росту частиц интерметаллидов [18-21].

Спектры поглощения на ядрах ^{57}Fe являются уширенными дублетами (рис. 7). Ранее нами в работе [12] была произведена идентификация железосодержащих фаз в тройных сплавах циркония. Обработка спектров (рис. 7) заключалась в разложении их на два дублета. Дублеты с большей величиной квадрупольного расщепления были отнесены к фазам $(Zr_{1-x}M_x)_2Fe$ (1), дублеты с меньшими значениями расщепления - к фазам $(Zr_xM_{1-x})Fe_2$ (2) в тройных сплавах с $M = Nb, Ta, Mo, Cu$. В сплаве Zr-Fe-V выпадает одна фаза $Zr(V_{1-x}Fe_x)_2$.

При отжиге (изохронном и изотермическом в диапазоне температур $T=573-1073$ К и диапазоне времен -

0,4-30 час.), протекает фазовое превращение 1→2, о чем свидетельствует падение интенсивности линий 1 дублета с ростом температуры и рост интенсивности линий другого дублета с меньшим значением квадрупольного расщепления (рис. 7). Фазовые превращения 1→2 в железосодержащих интерметаллических включениях в исследованных сплавах (с добавками Nb, Ta, Mo, Cu, Cr) начинают интенсивно развиваться при температурах $T > 673$ К, судя по температурным зависимостям интенсивностей мессбауэровских спектров поглощения фаз 1 и 2, т.е. когда происходит рост частиц выделений и рекристаллизация циркониевой матрицы (рис. 12). При структурно-фазовых превращениях в сплаве Zr-0,5%Nb-0,31%Fe отжиге в интервале 573–973 К происходят взаимосвязанные рост выделений (сопровождается фазовым превращением 1→2) и рекристаллизация. С помощью уравнения Остина-Риккета оценены порядок реакции и энергия активации фазового превращения 1→2.

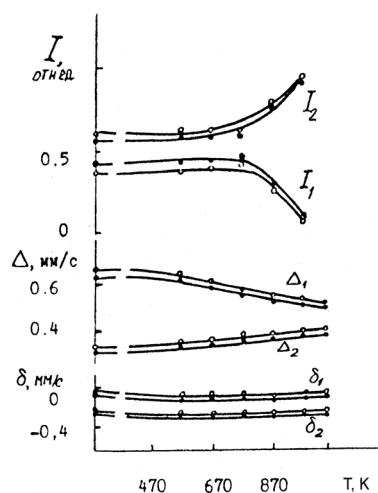


Рис.12. Зависимости параметров спектров сплавов Zr-0,31 вес.%Fe-M от температуры отжига
(1 - M=0,5вес.%Mo; 2 - M=1вес.%Ta)

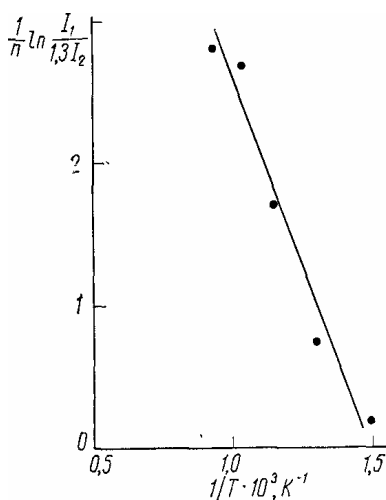


Рис. 13. Зависимость величины $\frac{1}{n} \ln \frac{I_1}{I_2}$ от обратной температуры при $t=15$ час.

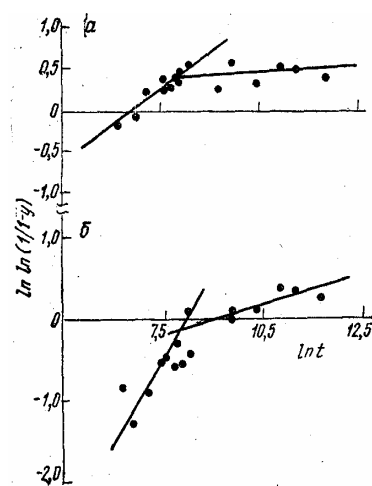


Рис. 14. Зависимости между величинами $\ln \ln(1/(1-y))$ и $\ln t$.
а - $T=770$ К,
б - $T=970$ К.

Изменения свойств, вызванные легированием и термомеханической обработкой, должны определяться взаимосвязанными структурно-фазовыми превращениями металлической матрицы и выделений. Дальнейшая интерпретация спектров основана на результатах их разложения на два симметричных дублета. Дублет, интенсивность линий которого падала с ростом температуры, отнесен к фазе $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{Fe}$, а другой дублет, интенсивность линий которого при этом возрастала, - к фазе $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Fe}_2$. Было установлено, что фазовое превращение начинает интенсивно развиваться, судя по температурным зависимостям относительных интенсивностей линий при $T > 670$ К, то есть, тогда, когда по мере роста частиц выделений начинается рекристаллизация металлической фазы. Отсюда рост частиц, происходящий через фазовое превращение, и рекристаллизация взаимосвязаны. Определенные из интенсивностей дублетов доли общего количества атомов железа в фазах 1 и 2 для фольг, отожженных при одинаковой температуре, но различном времени (5 и 15 ч), позволяют оценить порядок реакции n и энергию активации E фазового превращения. Экспериментальные данные обрабатывались с помощью уравнений Аврами, Джонсона-Мэла и Остина-Риккета. Наилучшая подгонка получена при использовании уравнения Остина-Риккета:

$$\frac{\xi}{1-\xi} = (At)^n, \quad (2)$$

где ξ — доля общего количества атомов железа, связанных в фазе 1; A — постоянная, зависящая от абсолютной температуры отжига T ; t — время отжига. Величина n оказалась равной 0,3 при $T=770$ К и 0,44 при $T=970$ К, что близко к теоретической величине $n=1/3$, предсказываемой для диффузионного роста частиц.

При предположении простой экспоненциальной зависимости $A \sim \exp(-E/kT)$ из наклона графика Аррениуса (рис. 13) получили среднее значение энергии активации $E=(1,5 \pm 0,2)$ эВ. Оно меньше энергии активации диффузии примеси Fe в α -Zr (2,06 эВ), отнесенной к междоузельному механизму. Меньшее значение E в настоящем случае может быть связано с ускорением объемной диффузии в многокомпонентном сплаве из-за более высокой концентрации равновесных вакансий по сравнению с разбавленным бинарным сплавом, а также наличием путей ускоренной диффузии, обусловленных межзеренными и межфазными границами.

Результаты изотермического отжига, полученные для объемных свойств образцов, анализировали с помощью уравнения Джонсона-Мэла:

$$y = 1 - \exp(-Kt)^n, \quad (3)$$

где y — доля фазы, претерпевающей фазовое превращение 1→2; K — константа скорости реакции; t — время; n — порядок реакции. Из зависимостей $\ln \ln(1/(1-y))$ от $\ln t$ можно определить величины n и $\ln K$. В предположении $K \sim \exp(-Q/kT)$, где Q — энергия активации; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура отжига, на

основании значений величин $\ln K$ для $T=770$ К и $T=970$ К можно оценить значение Q .

На рис. 14 представлены такие зависимости для сплава $Zr-0,5\%Nb-0,31\%Fe(dtc\%)$. Видно, что кинетика фазового превращения $1 \rightarrow 2$ при обеих температурах отжига протекает в две стадии. Первая стадия (а) относится к малым временам отжига: 0,2-3 час. для $T=770$ К и 0,2-1 час. для $T=970$ К, вторая стадия (б) - к более длительным. Увеличение концентрации Nb до 1 и 2,5%(dтс/%) приводит к более высокому содержанию фазы 2 в исходном состоянии по сравнению со сплавом $Zr-0,5\%Nb-0,31\%Fe$ ($x=70\%$ и 80% при 1% и 2,5%, тогда как при 0,5%Nb $x=43\%$), а также к ускорению превращения $1 \rightarrow 2$. В сплавах с содержанием Nb 1% и 2,5% первая стадия изотермического отжига практически отсутствует. Изменение содержания Nb не сказывается на Q_b .

Превращение $1 \rightarrow 2$ на первой стадии, характеризуемое $Q_a=0,5$ эВ, может быть связано с диффузией железа по границам зерен и межфазным границам, а также с миграцией этих границ. Значение $Q_b=1,3$ эВ с точностью до ошибки эксперимента совпадает с энергией активации фазового превращения $1 \rightarrow 2$ в сплаве $Zr-0,5\%Nb-0,31\%Fe$, определенной с помощью уравнения Остина-Риккетта по данным изохронного отжига ($1,5 \pm 0,2$) эВ [4]. Величина Q_b существенно меньше энергии активации диффузии примеси Fe в $\alpha-Zr$ (2,06 эВ [6]), что можно объяснить более сильным влиянием кратчайших путей диффузии в сложнолегированном сплаве по сравнению с разбавленным бинарным сплавом $Zr-Fe$. Малая растворимость Fe в $\alpha-Zr$ и сильное различие размеров атомов Fe и Zr благоприятствуют сегрегации Fe на границах зерен и внешней поверхности. Сегрегация может, в частности, происходить путем увлечения выделений движущимися границами при росте зерен матрицы. Пренебрегая различием факторов Дебая-Валлера, сегрегацию на поверхности можно охарактеризовать отношением площадей спектров рассеяния до и после отжига при температуре T для сплава $Zr-0,31\%Fe-0,5\%Nb$ (рис. 15). Видно, что в том же температурном интервале, в котором происходит рекристаллизация циркониевой матрицы и фазовое превращение $1 \rightarrow 2$, идет и возрастание количества железа в приповерхностном слое.

Сегрегация интерметаллических фаз в сплавах циркония. Ранее была обнаружена приповерхностная сегрегация интерметаллических включений в сплавах циркония [8, 22-25] и использовании этого эффекта для модификации поверхности сплавов с помощью ионного и лазерного облучения [26-27]. В монокристаллах чистого циркония поверхностная сегрегация примеси железа была подтверждена авторами работы [28]. С помощью МСКЭ на ядрах ^{57}Fe в поверхностных слоях (толщиной 0,3 мкм) сплава $Zr-^{57}Fe$ в исходном состоянии обнаружена композиционная неоднородность включений интерметаллических фаз. При изохронном отжиге в диапазоне температур 570-1070 К обнаружена высокая подвижность нанокристаллических частиц железосодержащих интерметаллических включений в направлении градиента температур к поверхности сплава. При отжиге в диапазоне 770-970 К происходит формирование кристаллической фазы Zr_3Fe в условиях высокой подвижности атомов железа. Приблизительно при 720 К протекает первичная рекристаллизация. Приповерхностная сегрегация проявляется, начиная с температур отжига 650-700 К, в резком увеличении в несколько раз величины эффекта рассеяния ϵ спектров МСКЭ, а значит и содержания железа, входящего в состав виде интерметаллидов в поверхностном слое толщиной до 0,3 мкм (рис. 16). Пластическая деформация отожженных железосодержащих сплавов (рис. 17) приводит к уменьшению интенсивности спектров рассеяния МСКЭ на ядрах ^{57}Fe , что может быть обусловлено как уменьшением доли интерметаллических включений в приповерхностном слое, так и, в меньшей степени, уменьшением величины фактора Дебая-Валлера, вызванным измельчением частиц интерметаллидов при перерезании выделений дислокациями.

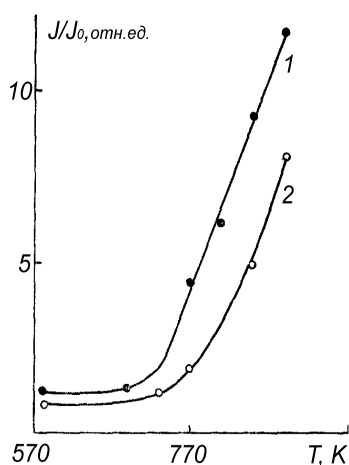


Рис. 15. Зависимости коэффициента сегрегации от температуры отжига сплавов $Zr-0,31\%Fe-0,5\%Nb$ для разных времен отжига t :
1 - $t=15$ часов, 2 - $t=5$ часов.

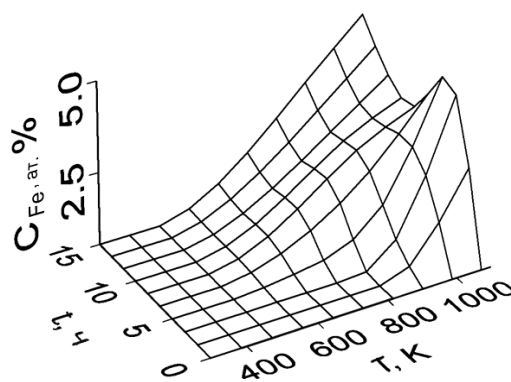


Рис. 16. Диаграмма $C(ат.\%Fe) - T - t$ для сплава $Zr-0,31\text{вес.\%}Fe$, демонстрирующая сегрегацию железа в поверхностном слое толщиной 0,3 мкм при отжиге деформированного сплава.

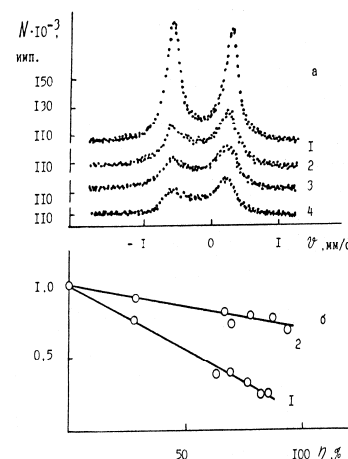


Рис. 17. МСКЭ-спектры и их интенсивности. а - МСКЭ-спектры сплава $Zr-Fe$ после отжига (1) и деформации с обжатием 62% (2), 78% (3), 88% (4). б - Зависимости интенсивности спектров рассеяния от степени обжатия для сплавов $Zr-Fe$ (1) и $Zr-Fe-Ta$ (2).

По рентгеноспектральным данным распределение элементов Zr, Fe, O, C по линии пересечения интерметаллического включения в поверхностном слое отожженных сплавов Zr-Fe неоднородно, и повышение концентрации Fe в области включения на поверхности сплава за счет сегрегации интерметаллидов в поверхностный слой (рис. 18, 19), сопровождается неоднородным распределением примесей внедрения вблизи включения. Неравномерность в развитии процесса сегрегации следует связывать со сменой механизмов миграции включений.

Как известно, сегрегация, в том числе, межкристаллитная адсорбция одного или нескольких компонентов твердого раствора наблюдается во многих поликристаллических материалах [14]. При этом концентрация элементов в сегрегациях может во много раз превышать их объемное содержание. Для того, чтобы проанализировать поведение компонентов твердого раствора при межкристаллитной адсорбции в сплавах, необходимо выяснить физическую природу различной активности элементов по отношению к границам зерен в двухкомпонентных твердых растворах. Термодинамическим стимулом образования равновесных сегрегаций является понижение избыточной энергии при межкристаллитной адсорбции. Взаимодействие примесных атомов с границами зерен обусловлено упругим и химическим факторами, связанными с искажениями кристаллической решетки растворителя и особенностями межатомных взаимодействий. Одним из критериев, определяющих склонность элемента к обогащению им границ зерен, является меньшая, по сравнению с металлом-растворителем, поверхностная энергия чистого вещества. Полученные результаты описывают такое взаимодействие в условиях одновременной коагуляции частиц интерметаллических фаз при отжиге деформированных сплавов, сегрегации к поверхности за счет движения границ зерен при обнаруженном аномальном росте размера зерен и субзерен. Возможно, это связано с эффектами электронного d-переноса в интерметаллических фазах, образующихся в сплавах циркония при комплексном легировании.



Рис. 18. Распределение Zr по линии сканирования поверхности сплава Zr-1,03 ат. %Fe после отжига.



Рис. 19. Распределение Fe по линии сканирования поверхности сплава Zr- Zr-1,03 ат. %Fe после отжига

Результаты анализа спектров МСКЭ свидетельствуют о приповерхностной сегрегации железосодержащих интерметаллических фаз при отжиге деформированных сплавов всех составов, кроме сплава Zr-Fe-V. Введение добавки ванадия приводит к подавлению процесса сегрегации в тройном сплаве по сравнению с бинарным сплавом Zr-Fe. Коэффициент сегрегации χ для тройного сплава не превышает 2, тогда как в бинарном сплаве $\chi > 10$ [22].

Перенос плотности d-электронов в интерметаллидах сплавов. Интересной особенностью фазообразования в тройных сплавах на основе циркония является проявление переноса плотности d-электронов в интерметаллидах сплавов Zr-0,31%Fe-M. Для богатых цирконием бинарных сплавов Zr-M в интерметаллидных фазах основную роль играет межатомное взаимодействие ближайших соседей Zr-M. Легирование разбавленных сплавов Zr-Fe добавками переходных металлов изменяет локальное окружение атомов Fe и приводит к формированию указанного выше набора интерметаллидных фаз. Это свидетельствует о сильном межатомном взаимодействии атомов переходных металлов друг с другом и с атомами циркония, что может быть обусловлено наличием двухатомного межатомного потенциала, описывающего взаимодействие атомов в объеме интерметаллида и на поверхности включения, подобно потенциалу, приведенному в [29]. Термодинамической характеристикой, описывающей взаимодействие разнородных атомов в сплавах, является теплота смешения. Мидема с соавторами предложил модель, которая устанавливает связь энтальпии образования сплава и сегрегационных эффектов с различиями в электроотрицательностях и электронной плотности на границах ячеек Вигнера-Зейтца рассматриваемых элементов.

Разработанная теория в приложении к равновесной межкристаллитной адсорбции позволяет определить энергию связи атомов примеси с границами раздела в растворителе. Модель Мидемы, первоначально примененная для учета теплоты образования твердых интерметаллических соединений, была распространена на описание энтальпий образования двухатомных интерметаллических молекул [29]. В отношении двухатомных молекул эффекты взаимодействия, которые имеют место при контакте поверхности между несходными атомами, будут обусловлены различием в электронной плотности на границе ячейки двух металлов. Такая трактовка была применена к теплоте смешения жидких сплавов двух металлов и теплоте образования интерметаллических соединений, включая, по крайней мере, один переходной металл. На основе подобных представлений в работе

[29] был проведен расчет переноса электронного заряда между атомами компонентов бинарных сплавов с использованием химических потенциалов чистых металлов при условии равенства электронной плотности на границах атомных ячеек. Такой расчет дает возможность построить шкалу электроотрицательности μ металлов.

Сопоставление изомерных сдвигов δ , взятых относительно α -Fe, и квадрупольных расщеплений Δ для ядер ^{57}Fe в железосодержащих интерметаллидах сплавов Zr-0,31вес.%Fe-M с относительными значениями $\Delta\mu$ приведено на рис. 20. Значения $\Delta\mu$ – это разница электротрицательностей Zr и M. С ростом относительной электроотрицательности изомерный сдвиг уменьшается, что свидетельствует об увеличении s -электронной плотности на ядрах ^{57}Fe в этих фазах. Квадрупольное расщепление при этом растет, что говорит об увеличении степени отклонения симметрии решетки фаз от кубической. Эти результаты могут свидетельствовать об увеличении заселенности d -состояний ионов Fe в фазах. Кроме того, возможно, это связано с переносом заряда в тройных интерметаллидах от атомов циркония к атомам M в последовательности Zr, V, Cr, Nb, Ta, Mo, Cu, Fe, Ni. На рис. 21 представлены значения χ – относительного увеличения концентрации атомов Fe в поверхностном слое сплавов Zr-0,31вес.%Fe, Zr-0,63вес.%Fe и Zr-0,31вес.%Fe-M и значения квадрупольного расщепления для ^{57}Fe в составе фаз в поверхностных слоях сплавов в зависимости от относительной электроотрицательности в последовательности Zr, V, Cr, Nb, Ta, Mo, Cu, Fe. Эти данные хорошо коррелируют с результатами, описывающими электронный перенос в фазах.

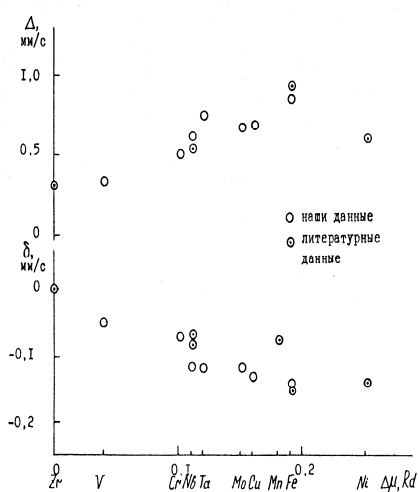


Рис. 20. Корреляционная зависимость между параметрами спектров тройных фаз и относительной электроотрицательностью.

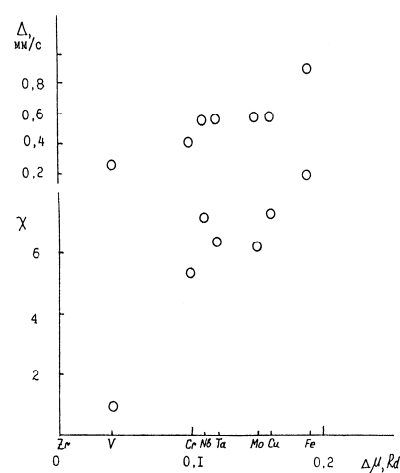


Рис. 21. Зависимость степени обогащения поверхностного слоя Fe и квадрупольного расщепления для поверхностных фаз от относительной электроотрицательности

Миграция интерметаллических фаз в сплавах циркония. Процессы миграции включений в сплавах Zr-0,51ат%Fe и Zr-1,03ат%Fe обусловлены сегрегацией частиц фаз в поверхностном слое толщиной около 0,1 мкм. На рис. 22, 23 представлена типичная зависимость кинетики железа в составе интерметаллических фаз, полученная при отжиге деформированных сплавов, в данном случае сплава Zr-1,03ат%Fe. Максимальное значение скорости V миграции интерметаллических фаз в поверхностный слой, оцененное по таким кривым, для исследованных сплавов составляет $v=10^{-9}$ м/с. Подвижность M границ зерен можно оценить из выражения:

$$v = M \cdot \Delta F, \quad (4)$$

где ΔF – движущая сила процесса (в том числе запасенная энергия пластической деформации). Тогда оценка подвижности M изменяется в пределах 10^{-15} – 10^{-16} м⁴/(Дж с) для различных режимов термической обработки деформированных сплавов.

В приближении Аррениуса для процесса поверхностной сегрегации получены значения эффективной энергии активации, оказавшиеся близкими для исследованных сплавов (0,5–0,7 эВ). Такие значения энергии активации характерны для процессов, обусловленных миграцией границ зерен в поликристаллических материалах и диффузией атомов примесей по межфазным границам и свободной поверхности [30].

Максимальное значение скорости миграции V частиц интерметаллических включений по данным рис. 23 поверхностный слой составляет от $5 \cdot 10^{-10}$ до $5 \cdot 10^{-9}$ м/с в зависимости от температуры отжига [21, 24]. Сравнение этих данных со значениями скоростей миграции границ зерен подтверждает предположение о переносе интерметаллических фаз в поверхностный слой при перемещении границ зерен. Изменение характера выпуклости кривых в диапазоне температур от 573 до 773 К связано с изменением характера взаимодействия включений с границами зерен. На начальной стадии отжига частицы включений тормозятся многочисленными границами зерен с размером от 1 до 10 мкм. При дальнейшем отжиге границы зерен могут, как увлекаться движущимися частицами, так и переставать быть стопорами за счет роста зерен до значений около 50 мкм. Сравнение этих данных со значениями скоростей миграции границ зерен подтверждает предположение о переносе частиц интерметаллических фаз в поверхностный слой при движении границ зерен.

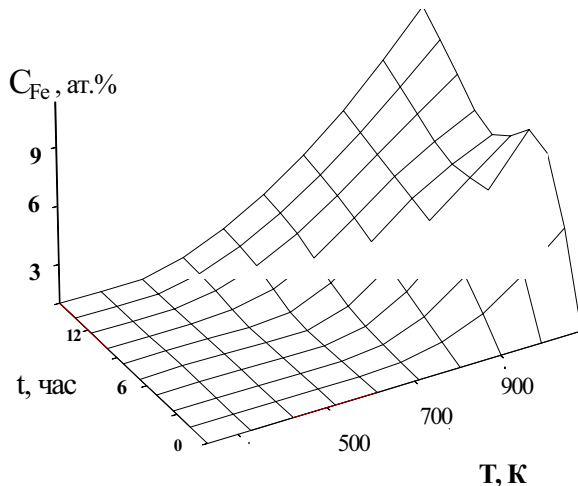


Рис.22. Диаграмма сегрегации железа или C-T-t диаграмма поверхностной сегрегации атомов ^{57}Fe в сплаве Zr-1,03at\%Fe .

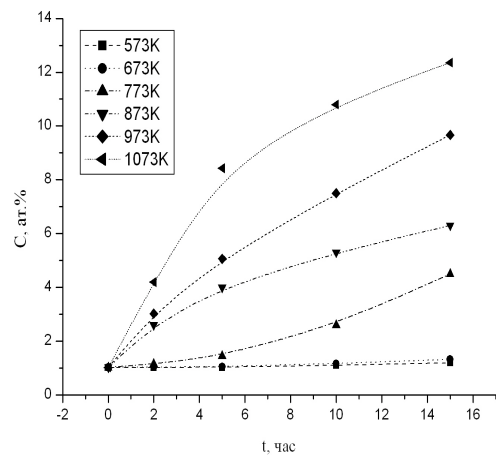


Рис. 23. Зависимость концентрации атомов железа в сплаве Zr-1,03at\%Fe в зависимости от времени отжига для разных температур

Влияние ионного облучения на структуру интерметаллидов в сплаве $\text{Zr-}^{57}\text{Fe}$. Имитационные эксперименты, включающие мощное электронное и гамма-облучение, ионное облучение используются для предварительного отбора наиболее перспективных материалов и частичного предсказания результатов реакторных испытаний. Так, при ионном облучении радиационные повреждения создаются в поверхностном слое глубиной 1000\AA . Эффективным методом анализа поверхностных слоев является МСКЭ. Рассмотрим методические принципы применения и экспериментальные результаты, полученные с помощью МСКЭ при исследовании изменения структуры и фазового состава интерметаллических нанокристаллических фаз в поверхностных слоях сплава цирконий-железо после ионного облучения и изотермического отжига [19,31-34].

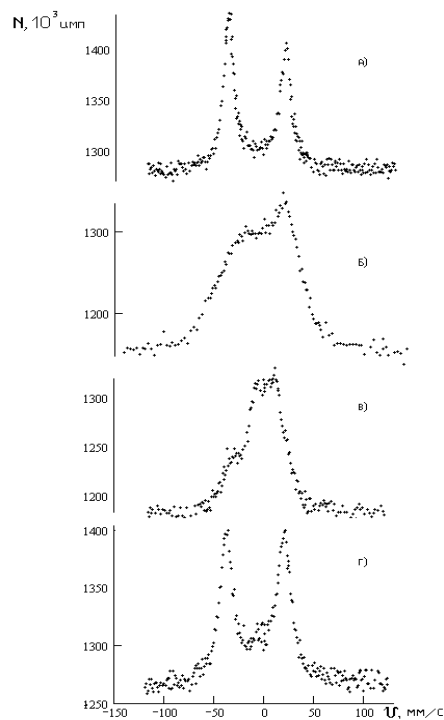


Рис.24. Мессбауэровские спектры сплава Zr-0,63\%Fe : а - после отжига; б - после облучения; в - облученная сторона после отжига при 370 K ; г - облученная сторона после отжига при 970 K .

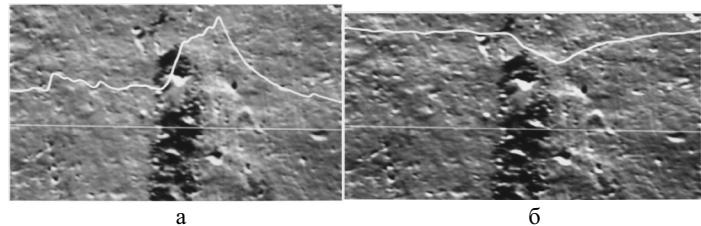


Рис. 25. Микрофотографии поверхности образца сплава Zr-0,63\%Fe с интерметаллическим включением после отжига при 1070 K в течение 5 часов ($\times 800$). а - распределение Fe по линии сканирования по поперечному сечению включения, б - распределение Zr по линии сканирования по поперечному сечению включения.

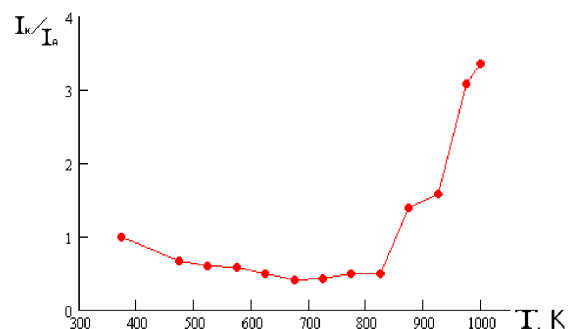


Рис.26. Зависимость относительного содержания кристаллической фазы в поверхностном слое облученной стороны сплава Zr_3Fe от температуры изохронного отжига.

Фаза Zr_3Fe однозначно идентифицирована с помощью мессбауэровской спектроскопии в геометрии обратного рассеяния (рис. 24-а). На рис. 25 представлены результаты рентгеноспектрального анализа поверхности отожженного образца сплава Zr-0,63\%Fe для обнаруженного на поверхности сплава интерметаллического включения, которые свидетельствуют о возможности прямого наблюдения распределения циркония и железа,

соотношение которых в интерметаллическом включении примерно соответствует составу фазы Zr_3Fe .

Термическая обработка позволяет достигать концентрации атомов-информаторов Fe от 2 до 6,5% в приповерхностном слое по сравнению с 0,3-0,6% в исходном состоянии без существенного изменения концентрации углерода по сечению интерметаллида. Гомогенизирующий отжиг предназначен для получения в сплаве однородной структуры. Назначение холодной пластической деформации – получение мелкодисперсной структуры, в которой облегчается миграция ядер-информаторов в приповерхностный слой при последующем изохронном отжиге. Параметры обработки образцов на этих этапах ТМО (степень деформации 90-98%, отжиг при 770-1070 К в течение 1-20 час.) выбраны из расчета получения концентрации ядер-информаторов в пределах 2,5-6,5%. При других значениях параметров обработки не достигается требуемая концентрация. Сегрегация интерметаллических включений в приповерхностном слое может оказывать существенное влияние на радиационную стойкость циркониевых сплавов. Для введения радиационных повреждений образцы облучали ионами Fe^{4+} .

Облучение ионами Fe^{4+} при $T=300$ К дозой $2 \cdot 10^{17}$ см⁻² сплавов Zr-0,31%Fe, Zr-0,63%Fe приводит к значительному изменению фазового состава интерметаллидов в приповерхностном слое сплавов. На рис. 24 приведены мессбауэровские спектры сплава Zr-0,63%Fe облученной и необлученной сторон фольги, а также спектры облученной стороны после отжига. Ионное облучение сплава привело к аморфизации интерметаллической фазы Zr_3Fe и переходу атомов Fe в метастабильную фазу $Zr_{76}Fe_{24}$. Изохронный отжиг приводит к обратному превращению – распаду аморфной фазы через формирование на промежуточном этапе в диапазоне температур отжига 720-820 К метастабильной фазы $m-Zr_3Fe$ и переходу атомов Fe в кристаллическую фазу Zr_3Fe со структурой типа Re_3B . Зависимость относительного содержания кристаллической фазы Zr_3Fe от температуры отжига сплава Zr-0,63%Fe приведена на рис. 26. В предположении экспоненциальной зависимости прироста фазы Zr_3Fe от энергии активации на заключительной стадии процесса роста кристаллической фазы была получена линейная зависимость $\ln x$ (где x – прирост фазы Zr_3Fe) от обратной абсолютной температуры отжига. С учетом значения для порядка реакции отжига $n=1$, что является достаточно корректным предположением [27], получено значение энергии активации процесса перехода атомов железа из метастабильной в кристаллическую фазу Zr_3Fe при изохронном отжиге в диапазоне 770-970 К, равное $(1,2 \pm 0,2)$ эВ. Это значение с точностью до указанной ошибки эксперимента совпадает с энергией активации, характерной для миграции железа в циркониевых сплавах по межфазным и межзеренным границам. Процесс кристаллизации характеризуется образованием зародышей, растущих до наноразмеров. Таким образом, возможно регулирование как относительного содержания интерметаллических нанокристаллических фаз в поверхностных слоях сплавов (толщиной до 3000 Å), так и степени кристалличности этих фаз за счет проведения предварительной ТМО, ионного облучения и последующего изохронного отжига.

Влияние импульсного лазерного облучения на структуру поверхностных слоев циркониевых сплавов. Дальнейшее использование циркониевых ТВЭЛов обуславливает необходимость исследования структурно-фазового состояния сплавов циркония в условиях воздействия лазерной импульсной обработки поверхности сплавов для проведения импульсного отжига поверхности изделий.

Исследованы структура и фазовый состав поверхности циркониевых сплавов после импульсной лазерной обработки и лазерного импульсного напыления тонких пленок на поверхность циркония [35]. Для решения этих задач использовалась МСКЭ на ядрах ^{57}Fe в сочетании с растровой электронной микроскопией. При проведении экспериментов по лазерному импульсному облучению сплавов циркония отмечены следующие особенности. Образуется широкий набор интерметаллических фаз, наблюдается процесс аморфизации фаз. При облучении на поверхности сплава цирконий-железо образуются сложные структуры, обусловленные расплавлением поверхностного слоя и возможным ударным нагружением образцов сплава при лазерном воздействии. Микроструктуры облученного участка отожженного сплава Zr-0,63%Fe представлены на рис. 27.

Интересным эффектом после облучения является появление на поверхности сплава ступенчатых образований волнового типа, наблюдаемые при анализе микроструктуры облученных участков. По данным МСКЭ, позволяющей анализировать поверхностные слои глубиной до 3000 Å, поведение деформированных сплавов с мелкозернистой структурой при лазерном облучении, а также сплавов до температур отжига 500 К (в условиях относительной стабильности исходной мелкозернистой структуры), существенно отличается от результатов лазерного воздействия на отожженные при более высоких температурах сплавы, а именно – концентрация интерметаллидов в поверхностных слоях при облучении отожженных сплавов увеличивается по сравнению с уменьшением их концентрации при облучении деформированных сплавов. В деформированных сплавах наблюдаются последствия импульсного отжига как циркониевой матрицы, так и интерметаллических фаз.

Кроме того, за счет наличия в деформированных сплавах исходной мелкозернистой структуры при импульсном лазерном воздействии наблюдается движение включений интерметаллических фаз в объем образцов сплавов, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности линий интерметаллических фаз на облученной стороне (рис. 28-б) по сравнению с необлученной стороной (рис. 28-а). В исходном состоянии до облучения интенсивности спектров рассеяния обеих сторон были одинаковы.

Лазерное импульсное облучение отожженных сплавов циркония напротив приводит к почти двукратному увеличению интенсивности спектров рассеяния, что и дает в результате рост коэффициента сегрегации после лазерного облучения для сплава цирконий-железо-ниобий. Наблюдаемые эффекты при облучении сплавов свя-

заны с быстрым остыванием поверхности сплавов и градиентом температуры, направленным к поверхности и обеспечивающим движение и рост включений в поверхностном слое. В случае деформированных сплавов этого не происходит по причине преобладающего влияния на протекающие процессы значительной мелкозернистости структуры сплавов и мелкодисперсности включений в деформированных сплавах.

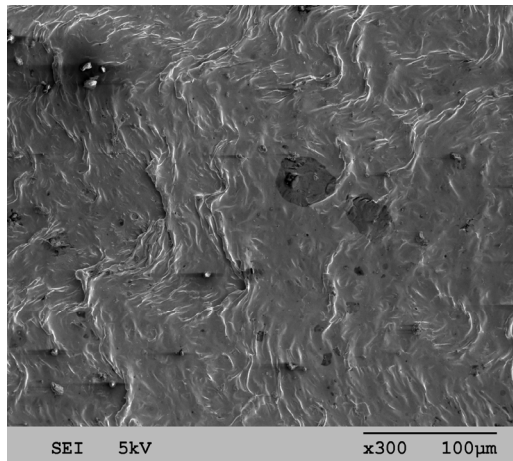


Рис. 27. Облученный участок поверхности сплава цирконий-железо, демонстрирующий эффекты волнового течения материала под воздействием движения зоны оплавления

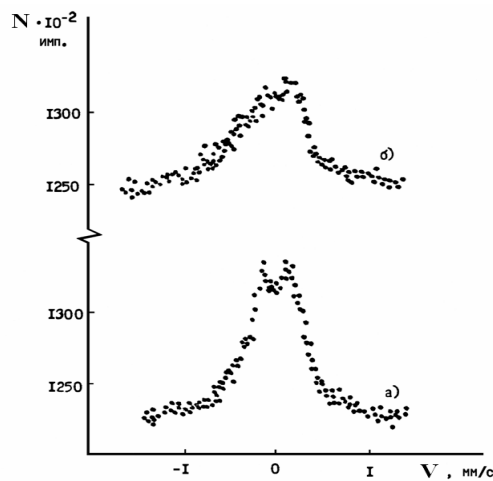


Рис. 28. Спектры рассеяния поверхности деформированного неотожженного сплава Zr-0,5%Sn-0,5%Nb-0,5%Fe: а - необлученная сторона, б - облученная сторона.

Лазерная импульсная обработка циркониевых сплавов позволяет регулировать концентрацию интерметаллидов в поверхностном слое (глубиной до 0,3 мкм) сплавов. Формирование поверхностного слоя сплавов происходит в результате плавления слоя и перераспределения компонентов при последующем охлаждении из жидкофазного состояния со скоростью примерно 10^6 К/с в поверхностном слое толщиной до 7000 Å.

Влияние легирования на коррозионную стойкость циркониевых сплавов. По данным МСКЭ и рентгеноспектральных исследований поверхностная сегрегация включений интерметаллических фаз была использована для расчета параметров миграции частиц включений фаз и миграции границ зерен по трехмерным диаграммам в координатах $C(\text{ат.}\%^{57}\text{Fe})$ - $T(\text{K})$ - t (час). В сплавах системы Zr-Fe-Nb интенсивное развитие процесса сегрегации включений начинается с температур 870-900 К и времен термического отжига деформированных сплавов начиная с 5-10 мин. На рис. 29,30 приведены трехмерные C - T - t диаграммы миграции и сегрегации включений в сплавах Zr-0,51 ат. %Fe-0,5 ат. %Nb и Zr-0,51 ат. %Fe-2,5 ат. %Nb. Увеличение содержания Nb до 2,5% приводит к существенному снижению интенсивности сегрегации железосодержащих включений в поверхностный слой, и, следовательно, к изменению динамики миграции включений. Неравномерность областей роста концентрации атомов железа в поверхностном слое, и следовательно неравномерность в развитии процесса сегрегации следует связывать со сменой механизмов миграции и торможения включений интерметаллидов. По нашим данным объемная концентрация включений достигает 3%, а поверхностная концентрация составляет 10-14%, что хорошо согласуется в данными [28].

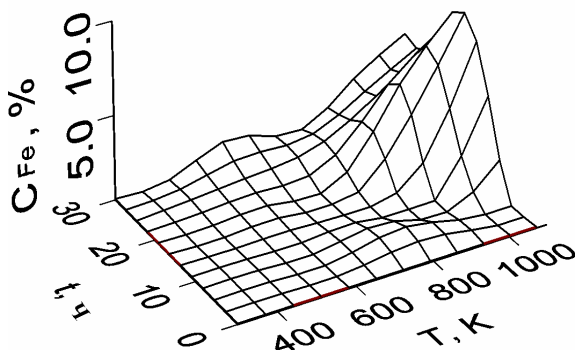


Рис. 29. C - T - t диаграмма миграции и сегрегации включений в сплаве Zr-0,51 ат. %Fe-0,5 ат. %Nb.

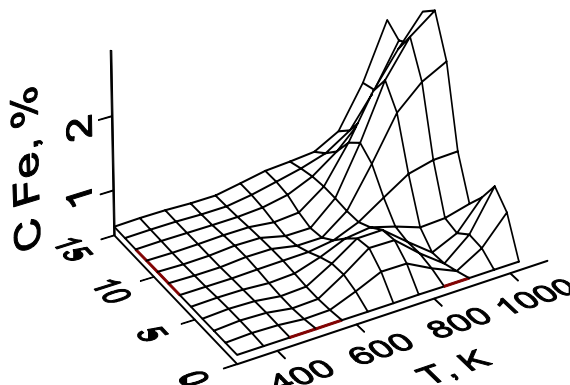


Рис. 30. C - T - t диаграмма миграции и сегрегации включений в сплаве Zr-0,51 ат. %Fe-2,5 ат. %Nb.

В результате коррозионных испытаний в кислороде и воде высоких параметров установлено, что коррозия сплавов приводит образованию оксидной пленки на основе ZrO_2 с добавками легирующих компонент, в частности, олова и железа в окисленном состоянии [36-38].

Коррозия циркониевых сплавов в воде при 300 и 350 °C в течение 150 час. приводит к образованию окисной пленки, состоящей по данным рентгеноструктурного анализа из ZrO_2 . На рис. 31 представлены МСКЭ спектры сплава $Zr-0,5\%Fe-1\%Nb-0,5\%Sn$ в исходном перед окислением состоянии и после коррозии в воде в течение 15 и 150 час. Исходный спектр интерметаллида до отжига состоит из линий фаз типа $(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$ (1) и (2). При отжиге наблюдаются рост выделений (сопровожаемый фазовым превращением 1 \rightarrow 2) и рекристаллизация циркониевой матрицы. Видно, что спектр интерметаллида $(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$ замещается уширенным дублетом с другими значениями изомерного сдвига δ и квадрупольного расщепления Δ . Спектры рассеяния (рис. 31) поверхности сплава $Zr-0,5\%Fe-1\%Nb-0,5\%Sn$ свидетельствуют о том, что на ранних стадиях окисления в воде при толщинах оксидной пленки 0,3-0,5 мкм, кроме исходных железосодержащих интерметаллических фаз в приповерхностном слое оксидной пленки образуются ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Параметры спектров МСКЭ исследованных сплавов соответствуют следующим положениям железа в оксидной пленке на основе ZrO_2 : Fe^{3+} (узел I), и Fe^{2+} (узел II) в соотношении 4:1, при этом два узла ионов соответствуют тетраэдрическому и октаэдрическому положениям ионов железа в решетке ZrO_2 . При увеличении времени окисления линии рассеяния соответствующие ионам Fe^{2+} исчезают, и в спектрах рассеяния остаются линии ионов Fe^{3+} . Железо находится в окисле ZrO_2 в виде ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} с ионными радиусами 0,80 Å и 0,67 Å соответственно. По своим относительным размерам ионы Fe, замещая ионы Zr^{4+} (ионный радиус 0,82 Å) в решетке ZrO_2 , должны делать ее более компактной, согласуя с решеткой металла. Но железо при окислении циркониевого слоя не только занимает в окисле циркония положения замещения, но и образует собственные окислы и гидриды. Коррозия является неоднородной из-за участия в ней интерметаллидов и границ зерен, появления трещин и пор в окисной пленке. Величины эффекта рассеяния на ядрах ^{57}Fe в фазах $(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$ и ZrO_2 , полученные при послойном снятии поверхностных слоев окисленного сплава $Zr-0,5\%Sn-0,5\%Nb-0,5\%Fe$, свидетельствуют об уменьшении содержания атомов железа в оксидной пленке в составе фазы ZrO_2 и увеличении содержания железа в составе интерметаллической фазы $(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$ на границе оксид-металл. МСКЭ спектры на ядрах ^{119}Sn указывают на наличие атомов олова в твердом растворе замещения в Zr в исходных сплавах и переходе атомов олова в соединение SnO_2 при коррозии сплавов в воде и кислороде.

На рис. 32 представлена зависимость квадрупольного расщепления от изомерного сдвига. В нашем случае взяты значения квадрупольного расщепления и изомерного сдвига для мелкодисперсных железосодержащих фаз. В кристаллических железосодержащих оксидных фазах значения изомерных сдвигов для ионов Fe^{3+} составляют в тетраэдрических положениях 0,2-0,4 мм/с, в октаэдрических – 0,4-0,6 мм/с. Значения квадрупольного расщепления лежат в диапазоне 0,3-1,0 мм/с. Для ионов Fe^{2+} значения изомерного сдвига составляют в тетраэдрических положениях 0,81-1,1 мм/с, в октаэдрических – 1,1-1,4 мм/с. Исследование взаимосвязи коррозии циркониевых сплавов с фазовым составом окисных пленок с помощью эффекта Мессбауэра показало, что сопротивление коррозии сплавов циркония возрастает с ростом содержания ионов железа в оксидных пленках. При этом образуется широкий набор железосодержащих фаз в оксидных пленках: FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 и твердый раствор ионов железа в ZrO_2 , т.е. оксидные пленки на сплавах существенно гетерофазны, а ионы железа в диоксиде циркония занимают положения внедрения октаэдрической и тетраэдрической симметрии.

Коррозионная стойкость сплавов системы Zr-Nb повышена. Однако, лабораторные испытания и испытания в реакторе демонстрируют различную коррозионную стойкость сплавов. Например, для необлученных сплавов $Zr-0,5;1;2,5\%Nb$ при коррозии в кислородсодержащей воде коррозионная стойкость с ростом количества ниобия ухудшается, а при облучении наблюдается обратная зависимость [39]. В [40] показано, что коррозия циркалоев общая (равномерная), нодулярная (неравномерная) связаны с выделением и коагуляцией интерметаллических частиц, содержащих Fe, Cr и Ni. Равномерная коррозия наблюдается, когда процесс выделения интерметаллических частиц незавершен или происходит во время коррозионных испытаний. В нашем случае это сплав $Zr+0,63\%Fe$ (III), на поверхности которого, по-видимому, образуется слой интерметаллида достаточно высокой степени сплошности. В то же время нодулярная коррозия имеет место, когда выделения интерметаллических частиц в значительной степени коагулированы. Выделение интерметаллических частиц происходит, когда в сплаве содержание $(Fe+Cr)$ больше $4 \cdot 10^{-4}\%$.

Наряду с повышением коррозионной стойкости, высокая концентрация ионов железа в оксидной пленке ZrO_2 может приводить к обеднению циркониевой матрицы сплавов добавками при формировании оксидной пленки и к понижению механических свойств циркониевой матрицы сплавов в процессе эксплуатации, в частности, к росту ползучести сплавов циркония. В нашем случае на ранней стадии коррозии формируется оксидный слой на основе ZrO_2 моноклинной модификации. Релаксация напряжений во внешних слоях приводит к ее превращению в моноклинную модификацию. Большие частицы интерметаллидов приводят к образованию пустот в пленке, поэтому их размеры должны быть меньше 1 мкм. При толщинах пленки 100-200 Å поверхность покрыта эпитаксиальными островками ZrO_2 , оксид становится сплошным при толщине 1000-2000 Å [40]. Стехиометрия и кристаллическая структура интерметаллидов в циркалоев-2 и циркалоев-4 неодинаковы [40]. В циркалоев-2 наблюдают 2 типа интерметаллических частиц: 80% - частицы фазы $(Fe,Cr)_2Zr$ (с соотношением атомных концентраций Fe к Cr в фазе равным 0,8) и 20% - частицы, содержащие Fe, Cr и Ni. В циркалоев-4 присутствуют только частицы с гексагональной кристаллической решеткой состава $(Fe_{16}Cr)_2Zr$.

С другой стороны, в тонкой окисной пленке и на границе металл-окисел возникают сжимающие напряже-

ния. Внешний слой подвержен растягивающим напряжениям. Трещины, образующиеся под действием этих напряжений, - первопричина перелома кинетических кривых. Легирование влияет на этот процесс, изменяя пластичность окисного слоя. В нашем случае это приводит к значительному различию микроискажений в оксидной пленке и в циркониевой матрице сплавов.

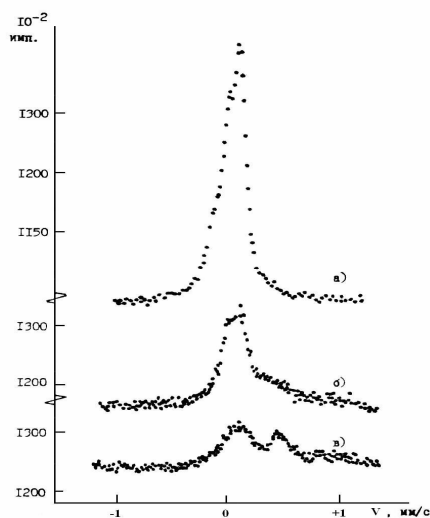


Рис. 31. МСКЭ спектры рассеяния поверхности сплава Zr-0,5%Fe-1%Nb-0,5%Sn:
а - после отжига при 970 К 0,5 час.; б - коррозия в H_2O при 620 К 15 час.; в - коррозия в H_2O при 620 К 150 час.

В сплавах на основе йодидного и кальциетермического циркония впервые нами была обнаружена поверхностной сегрегация интерметаллических железосодержащих включений с оцененной эффективной энергией активации 0,5-0,7 эВ [24]. Как было показано выше, степень обогащения поверхностного слоя, т.е. коэффициенты сегрегации интерметаллических включений в сплавах циркония коррелируют со значениями электроотрицательности легирующих добавок по Миедеме, взятой относительно α -циркония в последовательности V, Cr, Nb, Mo, Ta, Cu, Fe [16]. Таким образом, возможна взаимосвязь коррозионной стойкости с относительной электроотрицательностью легирующих добавок в указанной последовательности относительно α -циркония.

Анализ зависимости коррозионной стойкости циркониевых сплавов от относительной электроотрицательности μ легирующих добавок по Мидеме приводит к выводу, что коррозионная стойкость на начальной стадии окисления коррелирует как со значениями μ , так и с параметрами электронной структуры примесей в цирконии. Коррозионная стойкость наиболее высока в случае сплава Zr-Fe-Nb-Sn, что соответствует среднему уровню сегрегации на поверхности интерметаллидов в сплаве, более однородному их распределению на поверхности и в объеме, уменьшению плотности состояний на уровне Ферми, минимальному значению энергии внедрения примесей в сплав, наибольшей близости атомных радиусов примеси в цирконии с радиусом Zr. Все эти факторы способствуют повышению тенденции к стабилизации β -фазы [41].

ВЫВОДЫ

В работе изложены основные результаты, полученные при ядерно-физическом исследовании сплавов циркония. В сплавах на основе циркония Zr-Fe-M (M=Sn, V, Cr, Nb, Cu, Ta, Mo) с помощью ЯГР-спектроскопии экспериментально исследованы процессы роста и коагуляции включений интерметаллических фаз при термическом отжиге деформированных сплавов, а также проанализирована кинетика фазовых превращений в интерметаллических фазах. Проведена однозначная идентификация интерметаллических фаз в сложнoleгированных сплавах Zr (тройных, четверных) и исследована последовательность фазовых превращений при термомеханической обработке (ТМО). Определены характерные энергии активации объемных и поверхностных превращений, исследованы процессы взаимодействия субструктуры матрицы и включений второй фазы при ТМО.

Изложены основы металловедческого моделирования ядерных трансмутационных эффектов в сплавах циркония. В качестве модельных исходных сплавов использованы сплавы на основе циркония с добавками железа, ниобия и хрома, молибдена, ванадия, меди и тантала, приготовленных с помощью электроннолучевой плавки. Микроструктура тройных сплавов, моделирующих трансмутационные явления, отличается от микроструктуры исходных сплавов и определяется механизмами кристаллизации двойных и тройных сплавов на основе циркония. Кристаллическая структура и тип исходных и образовавшихся после трансмутации интерметаллидов различны. Ансамбли частиц интерметаллидов в различных исходных сплавах и сплавах, образовавшихся после трансмутации, характеризуются различным типом связи с циркониевой матрицей. Таким образом, изохронный отжиг сплавов Zr-0,51ат.%Fe и Zr-1,03ат.%Fe, Zr-0,63%Fe в диапазоне температур 573-1073 К при-

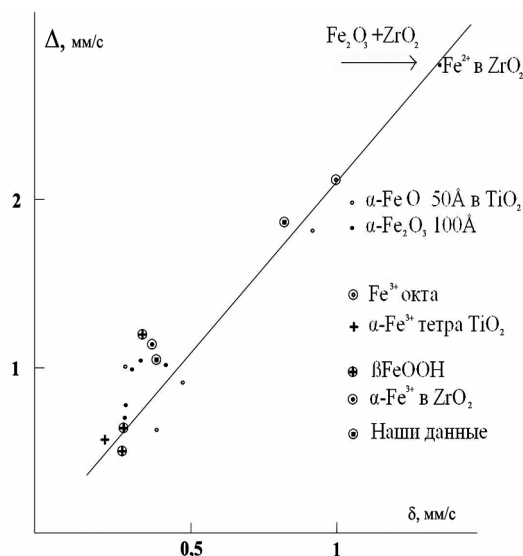


Рис. 32. Зависимость квадрупольного расщепления от изомерного сдвига спектров ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в различных оксидных фазах.
Подгонка по методу наименьших квадратов.

водит к стабилизации кристаллической структуры интерметаллидов в сплавах. При изохронном отжиге в диапазоне температур 370–970 К наблюдается переход атомов железа в фазу Zr_3Fe со структурой типа $CuAl_2$. Полученные в работе трехмерная диаграмма в координатах $C-\delta-\Delta$ и аналитические зависимости δ от Δ позволяют проводить корректную обработку экспериментальных данных и способствуют идентификации фаз в кристаллических и аморфных сплавах циркония.

Обнаружена высокая подвижность частиц интерметаллических фаз в бинарных сплавах цирконий-железо. В исходном состоянии обнаружена композиционная и структурная неоднородность поверхностных слоев сплава. Причиной этого является миграция нанокристаллических частиц железосодержащих интерметаллических включений в поверхностные слои сплава при термическом отжиге в диапазоне температур 570–1070 К. Кинетика миграции и сегрегации мелкодисперсных частиц железосодержащих интерметаллических включений в поверхностные слои деформированных двойных сплавов при их термическом отжиге в диапазоне температур 570–1070 К обусловлена высокой подвижностью границ зерен в циркониевой матрице. Кинетика сегрегации примеси железа тесно связана с процессами коагуляции и миграции частиц по межзеренным границам при термическом отжиге и, возможно, сопровождается изменением степени когерентности связи интерметаллических фаз с циркониевой матрицей сплавов. Расчеты в рамках модели Мидемы подтверждают экспериментально обнаруженную сегрегацию примеси железа в цирконии. Процессы миграции включений в сплавах $Zr-0,51\text{ ат.}\%Fe$ и $Zr-1,03\text{ ат.}\%Fe$ обусловлены сегрегацией частиц фаз в поверхностном слое толщиной около 0,1 мкм.

Проведено исследование структуры и фазового состава поверхностных слоев сплава $Zr-Fe^{57}$ в исходном отожженном состоянии и после облучения тяжелыми ионами. Облучение ионами Fe^{4+} сплавов $Zr-0,31\% Fe$ и $Zr-0,63\% Fe$ при температуре 300 К до флюенса $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ приводит к значительному изменению фазового состава интерметаллидов в приповерхностном слое сплавов. Облучение сопровождается переходом атомов железа из кристаллической фазы Zr_3Fe в аморфную фазу. При изохронном отжиге в диапазоне 370–970 К происходит кристаллизация аморфных интерметаллических включений и переход атомов железа в кристаллическую фазу Zr_3Fe с исходной структурой.

Проведено исследование изменения структуры и фазового состава поверхностных слоев тройных сплавов $Zr-Fe-Nb$ после облучения тяжелыми ионами. В исходном состоянии обнаружена композиционная неоднородность поверхностных слоев сплава, обусловленная миграцией нанокристаллических частиц железосодержащих интерметаллических включений в поверхностные слои сплава при термическом отжиге в диапазоне 570–1070 К. Облучение ионами Fe^{4+} сплава $Zr-0,31\%Fe-0,5\%Nb$ при 300 К до флюенса $2 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$ приводит к изменению фазового состава интерметаллидов в приповерхностном слое сплавов глубиной до 0,3 мкм. Облучение сопровождается переходом атомов железа из кристаллической фазы $(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$ в фазу $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$ и в аморфную фазу. При изохронном отжиге в диапазоне 370–970 К на облученной поверхности сплава наблюдается обратный переход атомов железа в метастабильную фазу $(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$. Начиная с температуры 470 К, на необлученной поверхности завершается формирование интерметаллических включений и переход атомов железа в стабильную фазу $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$.

После облучения импульсом лазера длительностью 50 нс и энергией в импульсе до 5 Дж обнаружено изменение структуры и фазового состава поверхности железосодержащих сплавов на основе циркония. На поверхности сплавов в центре облученного пятна наблюдаются ступенчато-волновые формирования и небольшие (до 5–10 мкм) капли расплавленного металла, образование которых обусловлено, по всей видимости, развитием неустойчивости на границе раздела расплав – лазерная эрозионная плазма. В области включений интерметаллических фаз наблюдается релаксация напряжений, связанная с процессами быстрого охлаждения поверхности сплавов. На пограничных участках наблюдается образование дендритных структур при быстром охлаждении поверхности сплава. Изменение фазового состава поверхностного слоя обусловлено различным характером движения включений железосодержащих фаз при лазерном облучении: от поверхности вглубь деформированных сплавов и из глубины к поверхности в случае отожженных сплавов. Лазерная импульсная обработка циркониевых сплавов позволяет регулировать концентрацию интерметаллидов в поверхностном слое (глубиной до 0,3 мкм) сплавов. Формирование поверхностного слоя сплавов происходит в результате плавления слоя и перераспределения компонентов при последующем охлаждении из жидкофазного состояния со скоростью примерно 10^6 К/с в поверхностном слое толщиной до 7000 Å.

С помощью мессбауэровской спектроскопии и рентгеновского анализа проведено экспериментальное исследование фазового состава и структуры сплавов на основе циркония с добавками железа, олова, ниобия и ванадия в условиях относительной стабильности микроструктуры сплавов и после коррозии в воде высоких параметров и кислороде. Обнаружена существенная гетерофазность оксидной пленки на сплавах циркония, которая состоит из диоксида циркония с ионами железа в октаэдрическом и тетраэдрическом положении и железосодержащих оксидных фаз. Состав пленки меняется в зависимости от вида агрессивной среды, температуры и времени выдержки. Повышенная концентрация ионов железа в оксидной пленке обусловлена миграцией интерметаллических включений и повышением их концентрации в поверхностных слоях сплавов при термическом отжиге деформированных сплавов. Коррозия сплавов в воде высоких параметров приводит к формированию гетерофазной оксидной пленки, содержащей железо в составе как оксидных аморфных фаз, так и в составе интерметаллидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воеводин В.Н., Неклюдов И.М. Эволюция структурного состояния и радиационная стойкость конструкционных материалов. - Киев: Наукова думка, 2006. - 376 с.
2. Феоктистов Л.П. Безопасность - ключевой момент возрождения ядерной энергетики // УФН. - 1993. - Т.163, №8. - С.89-102.
3. Исаев А.Н. Перспективы развития ядерной энергетики - реакторы средней и малой мощности // Атомная техника за рубежом. - 2007. - №2. - С.3-9.
4. Дуглас Д. Металловедение циркония. - М.: Атомиздат, 1975. - 395с.
5. Азаренков Н.А., Кириченко В.Г. Ядерно-физические методы в радиационном материаловедении. - Харьков: Издательство ХНУ, 2008. - 148 с.
6. Чекин В.В., Кириченко В.Г., Резниченко Э.А. Сверхтонкие взаимодействия и радиационные повреждения в металлах. - Харьков: Вища школа, 1986. - 136 с.
7. Кириченко В.Г., Чекин В.В. Мессбауэровское исследование приповерхностной сегрегации в сплавах циркония // Взаимодействие мессбауэровского излучения с веществом. - М.: Изд-во МГУ. - 1987. - С.18-21.
8. Vincze I., Woude van der F. Correlation between amorphous and metastable crystalline alloys // J. Non-Cryst. Solids. - 1980. - Vol.42, №1-3. - P.499-508.
9. Stupel M.M., Weiss B.Z. Determination of Fe solubility in α -Zr by Mossbauer spectroscopy // Scr. met. - 1985. - Vol.19, №6. - P.739-740.
10. Aubertin F., Gonser U., Campbell S.J., Wagner H.-G. An Appraisal of the Phases of the Zirconium-Iron System // Z. Metallk. - 1985. - Bd.75. - H.4. - P.237-244.
11. Maurer M., Frieds J.M. and Sanchez J.P. Local structure of amorphous and crystalline FeZr_x ($x=2,3$) phases: Mossbauer spectroscopy and EXAFS investigations // J. Phys. F. Metal. Phys. - 1985. - Vol.15, №7. - P.1449-1465.
12. Игрушин В.В., Кириченко В.Г., Петельгузов И.А., Чекин В.В. Взаимодействие добавок ванадия и меди с примесными атомами железа в α -Zr // Известия АН СССР. Сер. Металлы. - 1982. - №1. - С. 87-90.
13. Игрушин В.В., Кириченко В.Г., Петельгузов И.А., Чекин В.В. Влияние добавок Sn, V, Cr, Mo, Nb, и Ta на локальное окружение примесных атомов Fe в α -Zr // Физика металлов и металловедение. - 1983. - Т.55, №6. - С.1143-1149.
14. Кириченко В.Г., Снурникова А.И., Чекин В.В. Структурно-фазовые превращения при термомеханической обработке α -Zr, легированного Nb и Fe // Физика металлов и металловедение. - 1985. - Т.59, №5. - С.943-946.
15. Игрушин В.В., Кириченко В.Г., Чекин В.В., Петельгузов И.А. Кинетика фазового превращения железосодержащих интерметаллидов при отжиге α -Zr, легированного Nb и Fe // Физика металлов и металловедение. - 1988. - Т.65, №1. - С.137-140.
16. Кириченко В.Г. Структурно-фазовые превращения в сложнолегированных сплавах циркония при термомеханической обработке, облучении и коррозии: Дис... канд. ф.-м. наук. - Харьков, 1989. - 209с.
17. Кириченко В.Г., Кирдин А.И. Моделирование ядерных трансмутационных эффектов и их влияние на состав интерметаллидов в циркониевых сплавах // Вісник ХНУ. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". - 2006. - №744. - Вип.3(3). - С.66-74.
18. Игрушин В.В., Кириченко В.Г., Чекин В.В. Фазовые превращения при отжиге в деформированных железосодержащих сплавах на основе α -Zr // Вопросы применения ядерных излучений. - М.: МИФИ, 1991. - С.119-123.
19. Кириченко В.Г. Фазовые превращения в деформированных сплавах на основе α -Zr при отжиге и облучении в вакууме // Труды 3 Междунар. симпозиума "Вакуум. Технологии и оборудование". - Т.2. - Харьков. - 1999. - С.323-325.
20. Кириченко В.Г., Руденко П.Л., Снурникова А.И., Третьяков М.В. Модификация нанокристаллических включений интерметаллидов в сплаве $\text{Zr-}^{57}\text{Fe}$ при легировании ниобием // Вісник ХНУ. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". - 2003. - №601. - Вип.2(22). - С. 98-102.
21. Кириченко В.Г., Кирдин А.И. Особенности образования интерметаллидов в сплавах Zr-Fe^{57} -М ($\text{M}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Cu}, \text{Ta}$) // Вісник ХНУ. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". - 2006. - №721. - Вип. 1(29). - С.67-72.
22. Кириченко В.Г. Поверхностная сегрегация и электронная структура интерметаллических фаз в сплавах циркония // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиац. повреждений и радиац. материаловедение. - 1998. - Вып.3(69)-4(70). - С.71-73.
23. Кириченко В.Г. Влияние легирующих элементов на поверхностную сегрегацию и структуру интерметаллических фаз в сплавах циркония // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиац. повреждений и радиац. материаловедение. - 1999. - Вып.1(73)-2(74). - С.101-106.
24. Кириченко В.Г., Руденко П.Л., Снурникова А.И. Исследование миграции и сегрегации включений интерметаллических фаз в сплавах циркония для ядерных реакторов // Вісник Харківського університету. Серія фізична "Ядра, частинки, поля". - 2000. - № 469. - Вип.1(9). - С.78-80.
25. Кириченко В.Г., Снурникова А.И. Влияние ванадия на сегрегацию примесных атомов Fe^{57} в приповерхностных слоях сплавов на основе циркония // Вісник ХНУ. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". - 2002. - №569. - Вип.3(19). - С.94-96.
26. Способ подготовки образцов сплавов циркония к исследованию радиационных повреждений: А.с. 1253279 СССР, МКИ G01N1/28 / Кириченко В.Г. (СССР). - Заявка №3825806/22-02(1534600).
27. Кириченко В.Г. Исследование структурно-фазовых превращений в поверхностных слоях сплавов циркония при импульсном лазерном воздействии // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. - 1998. - Вып.6(7)-7(8). - С.181-185.
28. Zhang C.S., Li B., Norton P.R.. The Segregation of Fe on the Zr Surface // Surf. Sci. - 1995. - Vol.338. - P.157-168.
29. Miedema A.R. Cohesion in alloys-fundamentals of a semi-empirical model // Physica. - 1980. - Vol.100B. - P.1-28.
30. Кириченко В.Г., Кирдин А.И. Фазовый состав и миграция включений интерметаллидов в сплаве Zr-Fe^{57} // Вісник ХНУ. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". - 2005. - №710. - Вип.3(28). - С.78-84.
31. Кириченко В.Г., Прысь А.Л. Аморфизация нанокристаллических включений интерметаллидов в сплаве Zr-Fe^{57} при ионном облучении // Вісник ХНУ. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". - 2004. - №619. - Вип.1(23). - С.105-109.

32. Кириченко В.Г., Кирдин А.И., Прысь А.Л., Харченко О.В. Влияние ионного облучения на стабильность включений интерметаллидов в сплаве Zr-V-Fe⁵⁷ // Вісник ХНУ. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". -2004. - № 642. - Вип.3(25). - С.65-69.
33. Кириченко В.Г., Кирдин А.И. Влияние ионного облучения на структуру нанокристаллических фаз в сплаве Zr- Fe⁵⁷ с добавками ниобия // Вісник ХНУ. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". -2005. - № 664. - Вип.2(27). - С.79-82.
34. Кириченко В.Г., Азаренков Н.А., Литовченко С.В. Влияние ионного облучения на нанокристаллические включения интерметаллидов в сплаве ZrFe⁵⁷ // Труды XVII Международного совещания «Радиационная физика твёрдого тела». (г. Севастополь, 9-14 июля 2007). – Москва. – 2007. - С.619-624.
35. Кириченко В.Г., Кирдин А.И., Коваленко Т.В., Остапов А.В. Влияние импульсного лазерного облучения на структуру поверхностных слоев циркониевых сплавов. // Вісник ХНУ. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". - 2007. - №.777. - Вип.2(34). - С.41-50.
36. Чекин В.В., Кириченко В.Г., Яценко А.С., Великодний А.И., Петельгузов И.А. Исследование состояний олова при окислении сплава цирконий-олово // Физика металлов и металловедение. - 1976. - Т.41, № 4. - С.782-786.
37. Игрушин В.В., Кириченко В.Г., Коллеров Э.П., Мнев В.Н., Снурникова А.И., Чекин В.В. Структурно-фазовые превращения в сложнелегированных сплавах циркония // Известия АН СССР. Сер. Металлы. - 1989. - №6. - С.956-959.
38. Кириченко В.Г., Петельгузов И.А., Кирдин А.И. Влияние легирования на стабильность микроструктуры и коррозионную стойкость циркониевых сплавов // Вісник ХНУ. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". – 2006. - №.732. - Вип.2/30/. - С.60-66.
39. Cox B. Mechanisms of zirconium alloy corrosion in nuclear reactors // The Journal of Corrosion Science and Engineering. - 2003. - Vol.6. - P.14.
40. Zhou Banghin, Li Qiang, Yao Meiye e.a. Effect of Water Chemistry and Composition on Microstructural Evolution of Oxide on Zr-Alloys // 15th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry (June 25-28 2007, Sunriver, Oregon, USA). - Session 3. Corrosion. #17. (<http://www.astm.org/jai>).
41. Кириченко В.Г., Кирдин А.И., Остапов А.В. Влияние электронной структуры легирующих добавок на коррозионную стойкость циркониевых сплавов. // Вісник ХНУ. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". - 2008. - №794. - Вип.1(37). - С.41-50.

NUCLEAR-PHYSICAL METALLOGRAPHY OF ZIRCONIUM ALLOYS

V.G. Kirichenko¹, A.I. Kirdin²

¹ Kharkov National University, High Technology Institute, Physical and Technical Department
31, Kurchatov St., Kharkov, 61108, Ukraine. E-mail: kirichenko@pht.univer.kharkov.ua

² National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology"
1, Academicheskaya St., Kharkov, Ukraine, 61108

The principles of nuclear-physical metallurgy of zirconium alloys by using nuclear gamma resonance (Mössbauer effect) were considered. The results of nuclear-physical investigations of hyperfine interactions and phase transformations in zirconium alloys under complex thermomechanical treatment, irradiation and corrosion were described. The results of physical metallurgy simulation of nuclear transmutation effects in zirconium alloys were stated. The microstructure of simulated transmutation effects ternary alloys differs from microstructure of source alloys and it is determined by crystallization modes of binary and ternary zirconium alloys. The ensembles of intermetallic particles formed after thermal and mechanical treatment with final isochronous ageing in temperature range from 570 K to 1070 K are characterized by different connection type with zirconium matrix and increased intermetallic phases concentration in surface layers with depth up to 0,3µm. The obtained concentration–isomer shift–quadrupole splitting 3D-diagram and isomer shift dependences on quadrupole splitting enabled experimental data correct handling and surely identify the phases in crystalline and amorphous zirconium alloys. High mobility of phase intermetallic particles in zirconium matrix are revealed. Zirconium alloys corrosion in high parameters water leads to formation of heterogeneous phase oxide films contained iron in oxide amorphous phases and in intermetallic phases. Admixture electron structure in zirconium effect on structure and phase transformations appears as transference of charge and electron density during intermetallic phases forming and as correlation of segregation factor, corrosion stability and admixture implantation energy dependences on Miedema's electronegativity.

KEY WORDS: nuclear-physical methods, hyperfine interactions, Mössbauer effect, zirconium, alloying, surface, electron structure, irradiation, corrosion.