

**ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ В. Н. КАРАЗИНА**

В. Г. Кириченко

Н. А. Азаренков



**ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ
СПЛАВОВ ЦИРКОНИЯ**

Харьков – 2012

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

В. Г. Кириченко

Н. А. Азаренков

**ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ
СПЛАВОВ ЦИРКОНИЯ**

*Учебное пособие для студентов старших курсов физических и
физико-технических специальностей, аспирантов и научных
работников*

Харьков – 2012

УДК 669.295:539.143.6

ББК 22.383

К-21

Утверждено к печати решением Ученого совета

Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина

(протокол № 2 от 25 февраля 2011 г.)

Рецензенты: С. Д. Лавриненко. Доктор физико-математических наук–
ННЦ «ХФТИ», В. И. Ткаченко. Доктор физико-математических наук–ННЦ
«ХФТИ»

К-21 Кириченко В. Г., Азаренков Н. А. Ядерно-физическое металловедение
сплавов циркония.- Х.:ХНУ имени В. Н. Каразина, 2012. - 405с.–209 ил.

ISBN 978-966-623-493-6

В пособии изложены основы нового раздела физического металловедения циркония – ядерно-физического металловедения сплавов циркония. В качестве ядерно-физического метода исследования сверхтонких взаимодействий применяли ядерный гамма–резонанс (эффект Мессбауэра). Приведены результаты ядерно-физического исследования сплавов циркония, подвергнутых комплексной термомеханической обработке, моделированию трансмутационных превращений, облучению и коррозии. Обсуждаются перспективы модифицирования поверхности твердых тел и структурно-фазовых превращений в сплавах циркония.

Для студентов старших курсов, аспирантов и научных работников.

© Харьковский национальный университет
имени В. Н. Каразина, 2012

© В. Г. Кириченко, Н. А. Азаренков 2012

© Дончик И. Н., макет обложки, 2012

СОДЕРЖАНИЕ

ГЛАВА 3. ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ФАЗЫ,	190
ТРАНСМУТАЦИЯ И СЕГРЕГАЦИЯ В СПЛАВАХ	
ЦИРКОНИЯ	
§ 3.1. Мессбауэровская спектроскопия сплавов циркония	193
§ 3.2. Структурно-фазовые превращения и идентификация фаз в сплавах на основе циркония	206
§ 3.3. Моделирование ядерных трансмутационных эффектов и их влияние на состав интерметаллидов в циркониевых сплавах	228
§ 3.4. Формирование интерметаллидов на поверхности сплавов циркония	243
§ 3.5. Процессы сегрегации и перенос заряда в цирконии, титане и гафнии	267
Литература	291

ГЛАВА 4.

ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ФАЗЫ, ТРАНСМУТАЦИЯ И СЕГРЕГАЦИЯ В СПЛАВАХ ЦИРКОНИЯ

В музыке нет ничего особенного.

*Надо просто ударять по
правильным клавишам
в правильное время-
а инструмент играет сам.
Иоганн Себастьян Бах*

Актуальной и важной задачей при проведении структурно-фазовых исследований твердых тел является создание новых методов и средств анализа и контроля металлов и сплавов для ядерной энергетики, а также современных методов диагностики состояния конструкционных материалов ядерной энергетики ВВЭР. Среди таких методов выделяются ядерно-физические методы исследования сверхтонких взаимодействий (СТВ) в твердых телах. Экспериментальные методы регистрации СТВ, в частности ядерный гамма-резонанс (эффект Мессбауэра), широко применяются при решении многих задач физики твердого тела и физического материаловедения, проблем физики радиационных явлений и реакторного материаловедения.

Радиационное материаловедение развивается в пространстве высоких технологий в условиях все более возрастающих жестких требований к эксплуатационным характеристикам конструкционных и топливных материалов атомной техники с минимизацией временного промежутка между разработкой нового материала и его использованием в ядерной энергетике. Поэтому особое значение и ценность приобретают уникальные методы исследований, такие как СТВ, позволяющие выбрать наиболее перспективные направления научно-технических разработок на основе анализа экспериментальных данных о ранних стадиях образования, формирования и эволюции радиационных дефектов.

Основным сдерживающим фактором в решении проблем безопасности действующих реакторов являются конструкционные материалы. Создание

оборудования атомных электрических станций требует использования различных конструкционных материалов (металлов, сплавов, неметаллов и керамик), продвинутых технологий изготовления и обработки, высокоточных методов контроля. Среди проблем реакторного материаловедения одной из основных является радиационное и коррозионное поведение циркониевых сплавов, используемых в качестве оболочек тепловыделяющих элементов и чехлов тепловыделяющих сборок [1; 2]. Цирконий и его сплавы обладают хорошей совместимостью с ядерным горючим, высокой пластичностью и свариваемостью. Циркониевые сплавы с различными легирующими добавками и используемые в Украине и России сплавы Э-110 (Zr-1%Nb) и Э-125 (Zr-2,5%Nb) обладают удовлетворительными механическими и прочностными характеристиками и высокой коррозионной стойкостью при эксплуатации в диапазоне температур 570–590 К. При повышении температуры эксплуатации, что выгодно для увеличения степени выгорания ядерного топлива, характеристики циркониевых сплавов существенно ухудшаются. Необходимо увеличение длительности эксплуатации циркониевых оболочек ТВЭЛов при повышенных маневренных условиях реакторной кампании и увеличение длительности кампании. На всех этапах ЯТЦ исключительно важна роль ядерных превращений (ядерных трансмутационных эффектов), протекающих в ядерном топливе и конструкционных материалах активной зоны ядерных реакторов и приводящих к модифицированию исходного состава и микроструктуры сплавов. Актуальной задачей является анализ трансмутационных эффектов и их последствий в сплавах циркония, как основного конструкционного материала оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) активной зоны ядерных реакторов на тепловых нейтронах.

Проблема конструкционных материалов для ядерной отрасли решается теоретическими и экспериментальными методами физики твердого тела, радиационного материаловедения, физики радиационных явлений. Для выявления новых физических закономерностей в процессах структурно-фазовых превращений циркониевых сплавов и взаимодействия сплавов с

излучением и коррозионно-активными средами использовали современные физические методы регистрации СТВ, в частности мессбауэровскую спектроскопию.

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. При этом возникает проблема исследования кинетики и последовательности фазовых превращений интерметаллических фаз в циркониевых сплавах. Один из самых эффективных ядерно-физических методов микроскопического анализа локального окружения атомов – исследование сверхтонких взаимодействий на ядрах атомов-зондов в матрицах металлических и неметаллических материалов ядерной энергетики. Наиболее информативным и эффективным методом исследования сверхтонких взаимодействий в твердых телах является эффект Мессбауэра (ядерный гамма-резонанс).

Метод ядерной гамма-резонансной спектроскопии на ядрах Fe^{57} и Sn^{119} обладает высокой чувствительностью и высоким энергетическим разрешением и эффективно применяется в геометриях пропускания и рассеяния для информативного и локального исследования электронных и магнитных свойств, динамики решетки, фазовых превращений и фазового состава в железо- и оловосодержащих материалах. Этот комплекс проблем, обусловленный применением ядерно-физических методов для регистрации сверхтонких взаимодействий (СТВ) в твердых телах, составляет, по нашему мнению, предмет ядерно-физического металловедения сплавов, сталей.

В связи с этим актуальна проблема ядерно-физического металловедения сплавов, в частности сплавов циркония, задачами которого является получение, описание и трактовка результатов экспериментальных ядерно-физических исследований структурно-фазовых превращений в сплавах циркония с

добавками железа, ниобия и других легирующих добавок, эффективно модифицирующих микроструктуру сплавов.

§ 3.1. Мессбауэровская спектроскопия сплавов циркония

*Ни один здравомыслящий человек
не будет танцевать.
Марк Туллий Цицерон*

Эффективным методом анализа фазового состава железосодержащих циркониевых сплавов является мессбауэровская спектроскопия на ядрах Fe^{57} в геометрии поглощения (в объеме сплава) и в геометрии обратного рассеяния конверсионных электронов (в поверхностных слоях толщиной $\sim 0,3$ мкм). Мессбауэровская спектроскопия на ядрах Fe^{57} широко применяется при исследовании электронной и магнитной структуры, фазового состава и структуры интерметаллических фаз сплавов циркония.

Наиболее полно мессбауэровским методом исследована двойная система Zr-Fe. Растворимость Fe в α -Zr составляет $(0,015 \pm 0,001)\%$. Вследствие столь малой растворимости, при легировании циркония в металлической матрице сплавов образуются выделения интерметаллических фаз сложного состава (размером 10-100 нм). В результате формируется микроструктура с мелкодисперсными выделениями твердых нанокристаллических частиц в металлической матрице. Ранее нами сообщалось об идентификации железосодержащих интерметаллических фаз в двойных, тройных и четверных сплавах циркония [3; 4], об обнаружении приповерхностной сегрегации интерметаллических включений в сплавах циркония [5; 6] и использовании этого эффекта для модификации поверхности сплавов с помощью ионного и лазерного облучения [7; 8]. В монокристаллах чистого циркония поверхностная сегрегация примеси железа была подтверждена авторами работы [9]. Более подробно проблема приповерхностной сегрегации в сплавах циркония рассмотрена в [10; 11].

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

На основе мессбауэровского исследования фазового состава сплавов системы Zr-Fe предложена модифицированная диаграмма состояния системы цирконий-железо [12] (рис. 3.1, 3.2).

В двойной системе Zr-Fe обнаружено 5 интерметаллических соединений: Zr_4Fe , Zr_3Fe , Zr_2Fe , $ZrFe_2$ и $ZrFe_3$.

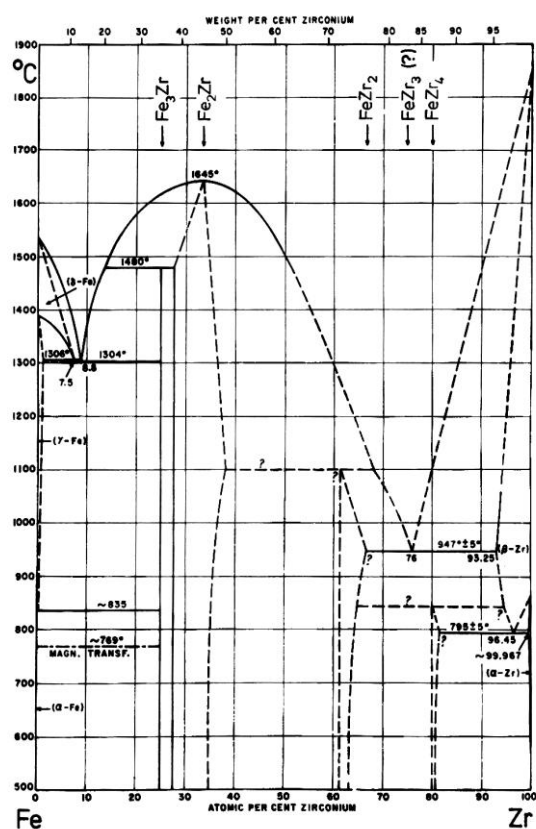


Рис. 3.1. Диаграмма состояния системы цирконий–железо

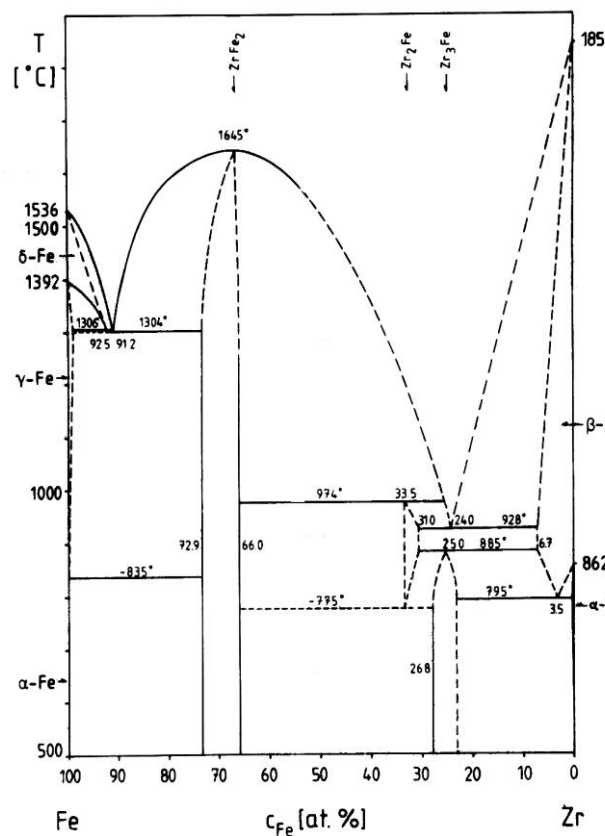


Рис. 3.2. Модифицированная диаграмма состояния системы цирконий—железо

Уточнено значение предела растворимости железа в α -цирконии при 713–943 К [13]. Растворимость Fe в α -Zr уменьшается от $(0,015 \pm 0,001)\%$ при (943 ± 10) К до $(0,004 \pm 0,001)\%$ при (713 ± 10) К.

При этом не подтверждено существование стабильных фаз Zr_4F и $ZrFe$

Ранее при исследовании процесса кристаллизации богатых цирконием аморфных сплавов указывалось на образование на ранней стадии кристаллизации сплава $Zr_{80}Fe_{20}$ метастабильной фазы α - Zr_4Fe с гексагональной структурой и параметрами кристаллической решетки $a=5,045$ Å и $c=3,121$ Å. При закалке сплава с концентрацией железа 20 % обнаружена и орторомбическая фаза β - Zr_4Fe с параметрами решетки $a=3,283$ Å, $b=3,553$ Å, $c=6,687$ Å. Метастабильная орторомбическая фаза β - Zr_4Fe была обнаружена также после лазерного облучения системы Fe-Zr. Стабильная при комнатной температуре фаза Zr_3Fe [14] образуется после высокотемпературного отжига (1100-1200 К) и имеет орторомбическую структуру типа Re_3B с $a=3,326$ Å, $b=10,988$ Å, $c=8,807$ Å. Атомы железа в структуре имеют только одно положение и 6 атомов Zr в качестве ближайших соседей (рис. 3.3).

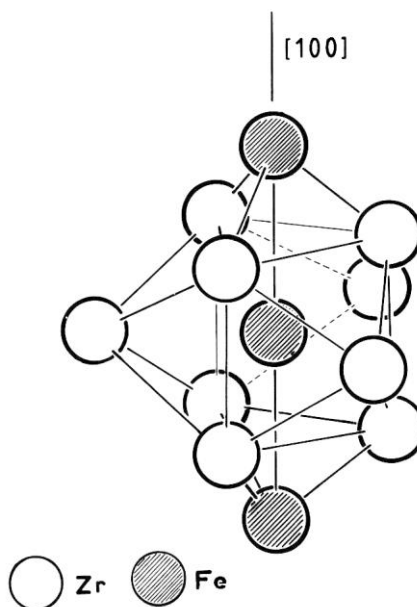


Рис. 3.3. Атомное окружение железа в Zr_3Fe

Фаза Zr_2Fe имеет структуру типа $CuAl_2$ (тетрагональную, типа C16) с параметрами кристаллической решетки $a=6,39 \text{ \AA}$, $c=5,60 \text{ \AA}$, $a/c=0,88$ (рис. 3.4). 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 имеют 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 [15]. В Zr_2Fe 2 атома железа и 8 атомов циркония образуют закрытую архимедовскую антипризму; а в Zr_3Fe ближайшие соседи образуют закрытую тригональную призму.

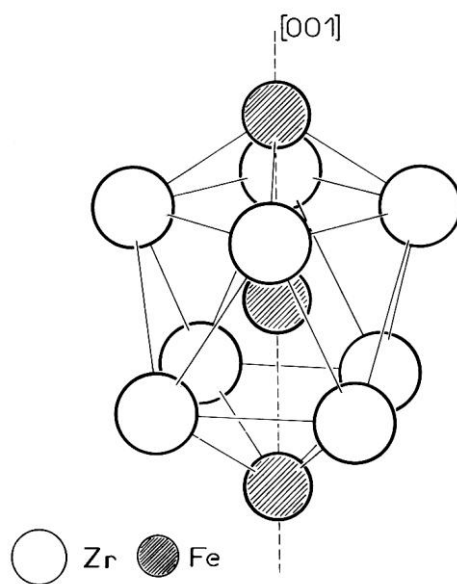


Рис. 3.4. Атомное окружение железа в фазе Zr_2Fe

Параметры мессбауэровских спектров фаз Zr_2Fe и Zr_3Fe близки, и различие в структуре двух фаз проявляется в спектрах, полученных при наложении на образец внешнего магнитного поля H_{BH} (рис. 3.5).

Различие в спектрах (при $H_{BH}=4,5 \text{ Тл}$) обусловлено противоположными знаками компонента ГЭП $V_{zz} = d^2v/dz^2$ и различными значениями параметра асимметрии $\eta = |V_{yy} - V_{xx}|/V_{zz}$. Для Zr_2Fe $\eta=0$, $eQV_{zz}/2=-0,72 \text{ мм/с}$, для Zr_3Fe

$\eta=0,6$ и $eQV_{zz}/2=0,80$ мм/с. Действительное квадрупольное расщепление при $H=0$ получим из выражения $\Delta = \frac{1}{2} \left| eQV_{zz} \sqrt{1 + \eta^2} \right|$.

Добавка в Zr_2Fe кислорода или азота стабилизирует структуру типа Ti_2Ni ($E9_3$) с ГЦК элементарной ячейкой, включающей 96 атомов, и параметром решетки $a=12,177$ Å [16]. Атомы кислорода связаны со структурными вакансиями, обозначаемыми как $\square$, и структуру фазы типа Ti_2Ni можно записать в виде $Zr_4Fe_2 \square_{1-x}O_x$. Диапазон оптимальных концентраций кислорода от 6 до 14 % ($0,4 \leq x \leq 1$), минимальное значение кислорода 6 % необходимо для стабилизации структуры, а при концентрации кислорода 14 % все узлы в структуре заполнены.

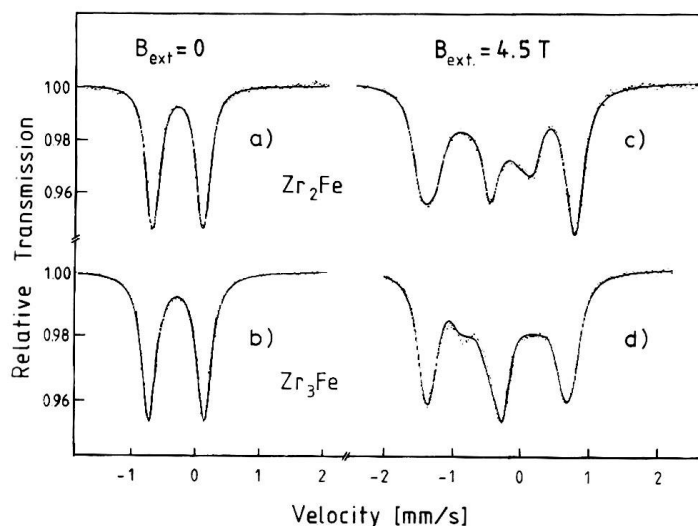


Рис. 3.5. Спектры поглощения фаз Zr_2Fe и Zr_3Fe во внешнем магнитном поле

Соединение $ZrFe_2$ ферромагнитно при 300 К ($T_C=630$ К) и обладает структурой типа C15, $a=7,073$ Å. Железо занимает одно кристаллографическое положение с 6 атомами Zr (удаленными на 2,93 Å) и 6 атомами Fe (удаленными на 2,49 Å) в качестве ближайших соседей (рис.3.6).

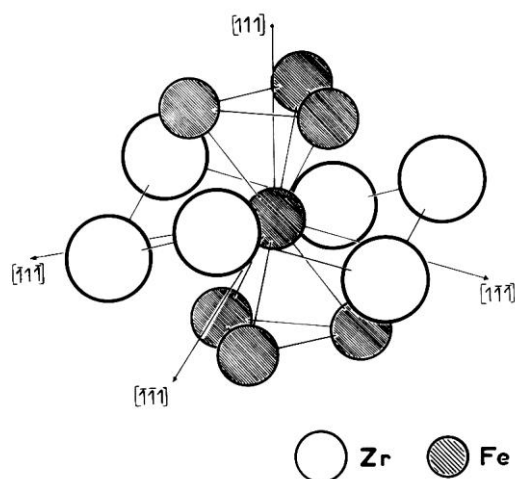


Рис. 3.6. Атомное окружение железа в ZrFe_2

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 $\text{Zr}_{34}\text{Fe}_{66}$ (рис. 3.7). Это обусловлено различием атомных размеров железа и циркония, за счет чего атомы циркония могут легко замещаться меньшими по размеру атомами железа.

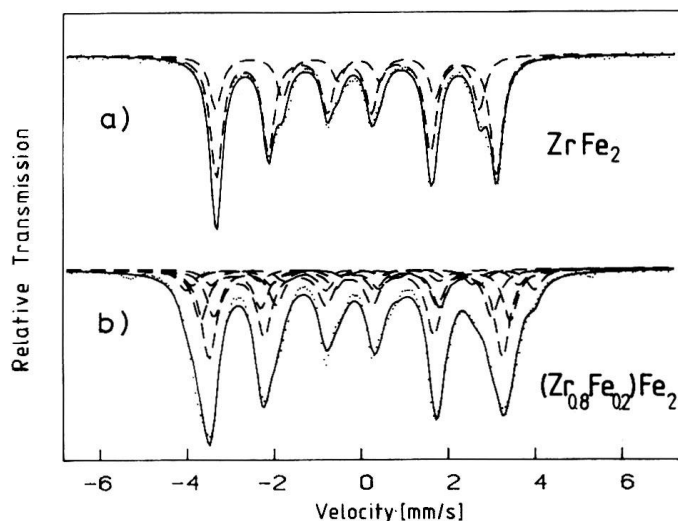


Рис. 3.7. Мессбауэровские спектры поглощения фаз $\text{Zr}_{27}\text{Fe}_{73}$ (a) и $\text{Zr}_{34}\text{Fe}_{66}$ (b)

Фаза ZrFe_3 , образующаяся по данным [17], при кристаллизации аморфного сплава $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$, $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ имеет структуру типа $\text{Fe}_3\text{N}_3\text{C}$ (0_{hn}^7) с параметром кристаллической решетки $a=11,691 \text{ \AA}$. Фаза ZrFe_3 ферромагнитна, значения

сверхтонких полей для различных узлов железа составляют от 180 до 220 кЭ. Но не исключена возможность отсутствия фазы ZrFe_3 , тем более что значение СТП для ZrFe_3 близки к значениям для ZrFe_2 , а сообщения о наблюдении фазы ZrFe_3 после высокотемпературного отжига могут быть основаны на наблюдении продуктов реакции сплава Zr-Fe с материалом тигля (Al_2O_3).

Экспериментальные значения изомерных сдвигов (ИС), квадрупольных расщеплений (КР) при $T=300$ К и сверхтонких магнитных полей на ядрах Fe^{57} (H) для интерметаллических соединений, аморфных, метастабильных и кристаллических фаз в сплавах систем Zr-Fe , Zr-Fe-M , Zr-Fe-H , Zr-Fe-O , исследованных ранее, приведены в [18].

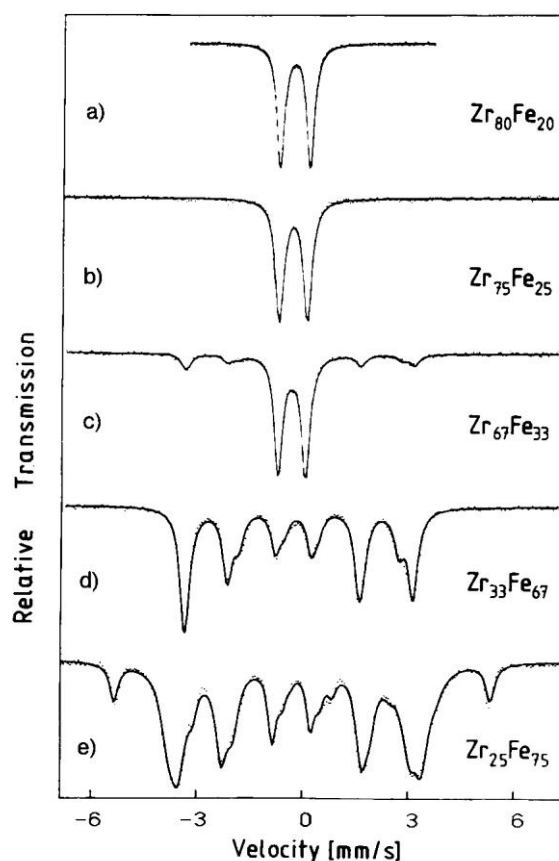


Рис. 3.8. Мессбауэровские спектры фаз в системе Zr-Fe стехиометрического состава после закалки и отжига, снятые при $T=300$ К.

Изомерные сдвиги приведены относительно $\alpha\text{-Fe}$ в соответствии с данными работы [19].

При исследовании процесса кристаллизации аморфных двойных сплавов цирконий–железо, полученных в основном закалкой из жидкой (реже осаждением из газовой) фазы, определены параметры СТВ аморфных, метастабильных и кристаллических фаз, образующихся в системе Zr–Fe при изменении содержания железа в пределах (0,2–92) % (рис. 3.8, 3.9).

Аморфные сплавы кристаллизуются по одному из следующих механизмов:

- 1) полиморфного превращения аморфной фазы в кристаллическую фазу того же состава;
- 2) эвтектической кристаллизации аморфной фазы с образованием двух кристаллических фаз;
- 3) первичной кристаллизации пересыщенного твердого раствора.

В зависимости от состава сплавов осуществимы все три механизма. Равновесная фаза формируется не напрямую, кристаллизация идет через метастабильные и/или стабильные микрокристаллические фазы. Кроме аморфных и кристаллических фаз, на ранних стадиях кристаллизации наблюдаются различные кристаллические метастабильные фазы.

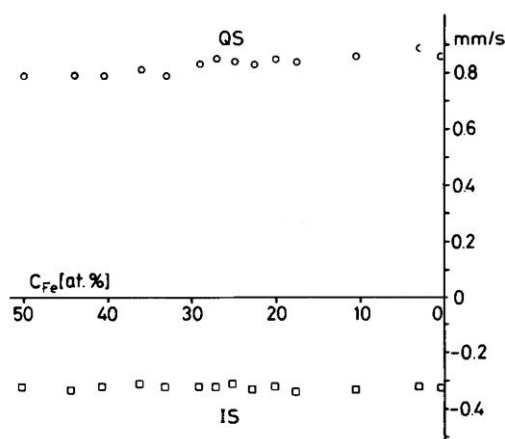


Рис. 3.9. Сверхтонкие параметры дублета спектров поглощения в зависимости от содержания железа в сплавах системы Zr–Fe

Процесс кристаллизации аморфных сплавов циркония является многоступенчатым и протекает в несколько стадий. Так, аморфный сплав $Zr_{67}Fe_{33}$ превращается в фазу Zr_2Fe со структурой Ti_2Ni . В более богатых цирконием сплавах вначале выделяются α -Zr и обогащенная железом ω -фаза,

превращаясь в Zr_2Fe при $T=670$ К. При дальнейшем повышении температуры отжига образуется кристаллическая фаза Zr_3Fe [20].

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

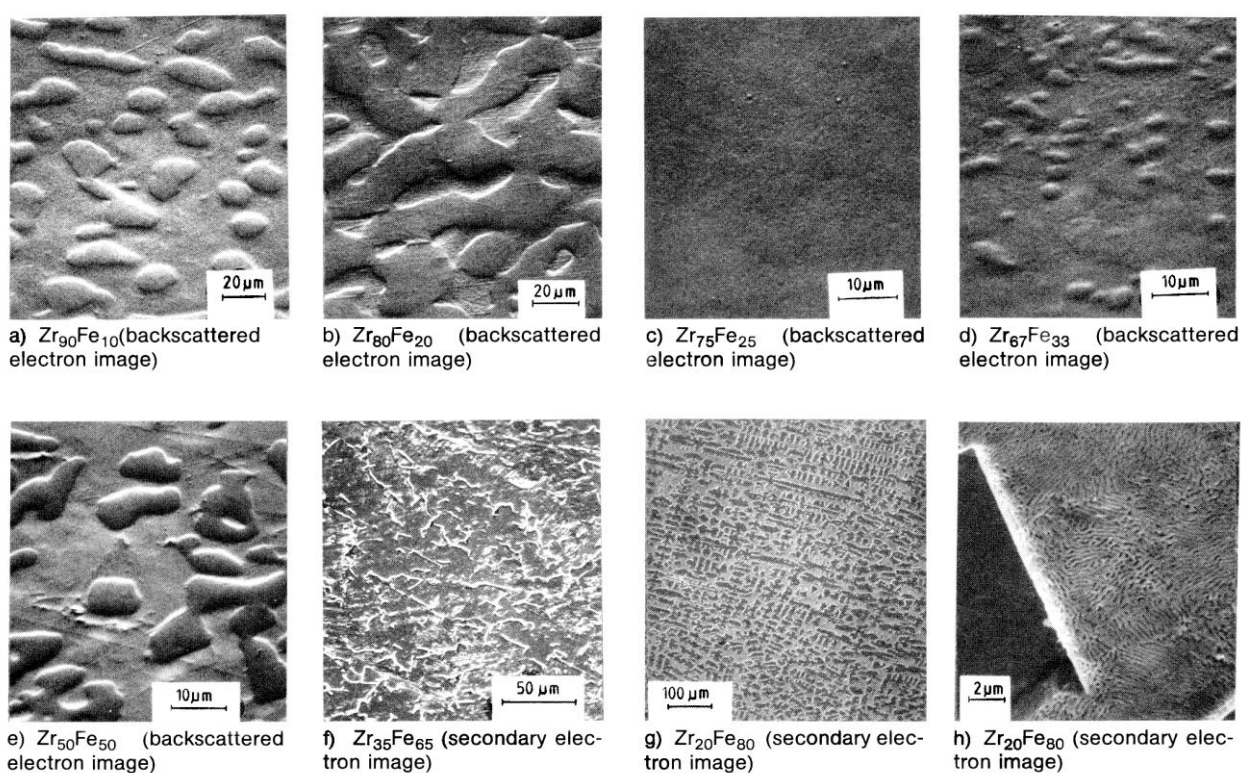


Рис. 3.10. РЭМ — микрофотографии поверхности сплавов системы $Zr-Fe$

Исследование аморфных сплавов систем $Zr-Fe$ тем более необходимо, что именно в этой системе получена аморфная фаза с помощью твердофазной аморфизации напыленных слоев железа и циркония. На первой стадии кристаллизация аморфных сплавов протекает через образование метастабильной ω -фазы. В случае сплава $Zr_{80}Fe_{20}$ метастабильной фазой после нагрева до 630 К является фаза $Zr_{76}Fe_{24}$. Эта фаза превращается при нагреве до

660 К в β -Zr₄Fe. При $T \geq 770$ К кристаллизация завершается и образуется смесь α -Zr и кристаллической фазы Zr₃Fe (рис.3.10).

При более низких концентрациях Fe сначала происходит кристаллизация α -Zr и появляется метастабильная фаза ω -Zr, что приводит к обогащению железом аморфной матрицы, которая полиморфно кристаллизуется в кубическую фазу Zr₂Fe.

Первичная кристаллизация сплавов Zr_{100-x}Fe_x может быть отделена от полиморфной кристаллизации только для богатых Zr сплавов с $x \leq 22$. Метастабильная кубическая фаза Zr₂Fe находится в виде выделений размером < 200 Å. Выше 670 К фаза Zr₇₆Fe₂₄ кристаллизуется в орторомбическую фазу Zr₃Fe.

При содержании Fe немного больше или меньше 24 ат.% Fe, в образце выпадают частицы α -Zr (или Zr₂Fe) (рис. 3.11). Температура кристаллизации в системе Zr_{100-x}Fe_x увеличивается с ростом x. Это происходит в соответствии с моделью, в которой скорость превращения в процессе кристаллизации связана с критическим значением вязкости $\eta_x = \eta_0 \left(\exp \frac{\Delta E_0}{S_C T_x} \right)$ и температура превращения

T_x пропорциональна энергии активации превращения ΔE_0 ; $T_x \propto \frac{\Delta E_0}{S_C}$.

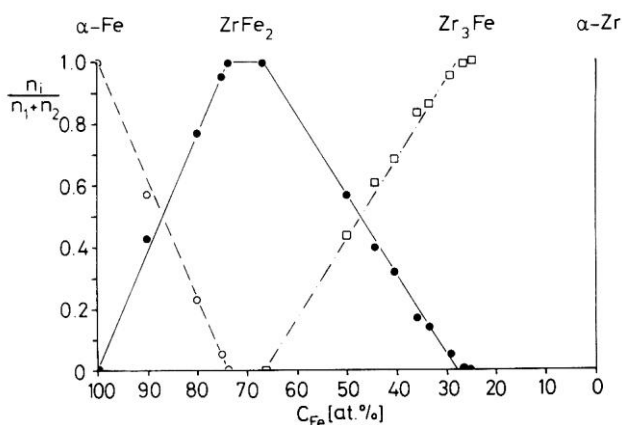


Рис. 3.11. Относительное содержание фаз в системе Zr-Fe

Если предположить, что конфигурационный член (энтропия) S_C не зависит от температуры вблизи T_x и имеет одно и то же значение для всех аморфных

сплавов, и если предположить далее, что энергия активации пропорциональна энтальпии H_X образования «дырки» (размера, равного размеру меньшего атома в системе $Al_{1-x}B_x$) то для значений T_X можно получить полуэмпирическое соотношение $T_X = 7,5\Delta H_X$. Здесь энтальпия образования «дырки» может быть рассчитана, как и энергия образования моновакансии, в рамках теории Мидемы [21]. Модель удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными для аморфных сплавов на основе Fe с Y, Tb, Zr, Hf, Ta, Th, Sn.

Значения энергии активации кристаллизации, полученные из значений температур кристаллизации, зависят от содержания железа. Магнитные свойства аморфных сплавов, приготовленных закалкой из газовой фазы, отличаются от свойств аморфных сплавов, полученных закалкой жидкой фазы (рис. 3.12). Это различие отражается в соответствующем различии изомерных сдвигов в сплавах.

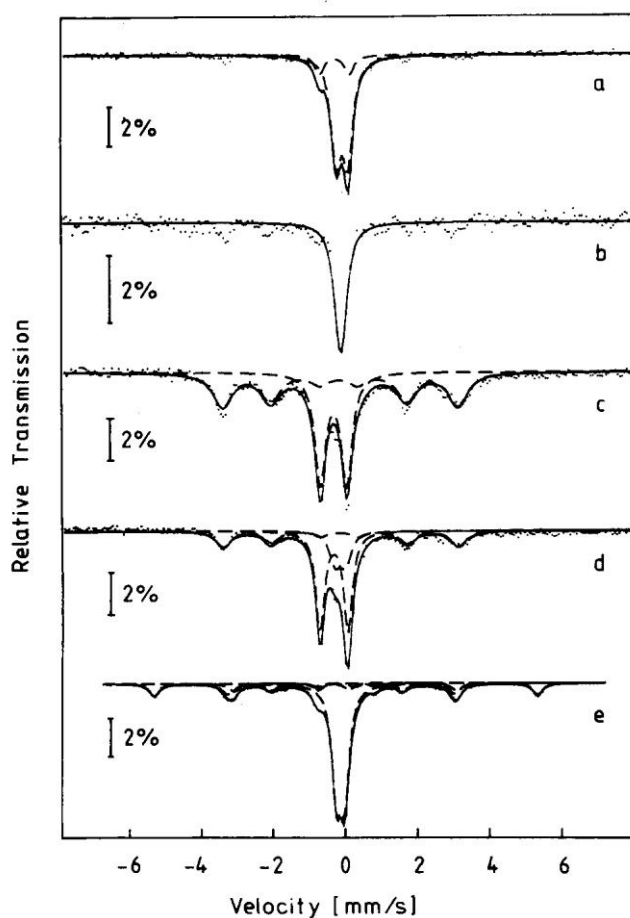


Рис. 3.12. Спектры поглощения сплавов системы Zr_2Fe после обработки в атмосфере кислорода (а), азота (б), углерода (с), бора (д) и в вакууме (е)

Величины ИС и КР для богатых цирконием аморфных сплавов $Zr_{100-x}Fe_x$ ($25 < x < 29$) при кристаллизации претерпевают существенные изменения, что свидетельствует о различии ближнего порядка в аморфном и метастабильном состоянии. Кристаллизация аморфных сплавов $Zr_{100-x}Fe_x$ ($20 < x < 35$) проходит в 3 или более стадий. $Zr_{67}Fe_{33}$ полиморфно кристаллизуется в Zr_2Fe с кубической структурой Ti_2Ni ($a=12,2 \text{ \AA}$) [22]. В аморфных сплавах $Zr_{100-x}Fe_x$ ($20 \leq x \leq 33$), полученных быстрой закалкой из расплава, обнаружено, что атомы Fe занимают 2 положения, которым соответствуют квадрупольные расщепления 0,55 мм/с (1) и 0,24 мм/с (2).

Концентрация узлов (1) уменьшается при увеличении концентрации $Fe \geq 33$ ат % и практически равна нулю вблизи 50 ат%. При $x < 33$ аморфные сплавы имеют кристаллоподобную структуру, состоящую из тригональных призм, аналогичных имеющимся в структуре орторомбической Zr_3Fe или кубической Zr_2Fe . При $x > 33$ структура сплавов изменяется, атомы Fe имеют окружение, подобное наблюдаемому в метастабильной фазе $ZrFe$, где возможно непосредственное соседство атомов Fe друг с другом. При исследовании аморфных и кристаллических сплавов Zr_2Fe и Zr_3Fe было показано, что в аморфных сплавах ближний химический порядок отсутствует, однако средние расстояния Fe близки к расстояниям между ближайшими соседями в кристаллических фазах. Положительный знак постоянной квадрупольного взаимодействия означает, что геометрическая конфигурация ближайшего окружения в аморфных сплавах близка к конфигурации атомов в тригональных призмах (как в случае Zr_3Fe).

По данным [23] в аморфных сплавах $Zr_{100-x}Fe_x$ ($20 \leq x \leq 43$) при $x < 33$ маленькие атомы Fe также находятся в больших порах между атомами Zr (структура модели Полка), причем атомы Fe не соседствуют друг с другом. При $x > 33$ атомы Fe могут соседствовать, концентрационная зависимость ИС и КР усиливается. В сплавах с 67–76 ат.% Zr при добавлении Co или Cu сплавы $Zr_{100-x}(Fe_{100-y}Co_y)_{0,01x}$ с $x=24, 33, 40$ и $Zr_{60}(Fe_{100-y}Cu_y)_{0,4}$ изомерный сдвиг не

меняется, а квадрупольное расщепление линейно возрастает с увеличением концентрации Co; при содержании $Zr < 60\%$ квадрупольное расщепление возрастает сильнее и увеличивается электронная плотность в позициях Fe.

Сверхтонкие взаимодействия на ядрах Fe^{57} были исследованы для квазиэвтектических составов системы $Zr_{100-x}Fe_x$ ($x=91$ и $x=25,5; 27; 28; 29$), полученных закалкой расплавов. Для Zr_9Fe_{91} определены распределения сверхтонких полей в диапазоне $6\text{ К} < T < 230\text{ К}$. Распределение имеет высокополевой пик и широкий хвост при малых полях [19]. Кристаллизация аморфного Zr_9Fe_{91} протекает по реакции $Zr_9Fe_{91} \rightarrow \alpha\text{-Fe} + ZrFe_3$.

При исследовании влияния внешнего магнитного поля на структуру мессбауэровского спектра поглощения парамагнитного $Zr_{76}Fe_{24}$ было определено, что форма спектра соответствует нормальному распределению квадрупольных расщеплений с положительным средним значением $\approx 0,6$ мм/с и средним параметром асимметрии $0,67 \pm 0,07$. Этот результат противоречит модели случайной плотной упаковки сфер (атомов) и указывает на существование ближнего порядка. Значительная асимметрия спектров богатых цирконием аморфных сплавов Zr-Fe, указывает на сильную корреляцию между ИС(δ), и КР(Δ). При расчете распределения квадрупольных расщеплений обычно используется линейная связь между δ и a именно $\delta = a\Delta + b$ (a , b , и полуширина Γ варьируются для достижения наилучшей подгонки).

На изменение характера ближнего порядка в аморфных сплавах $Zr_{100-x}Fe_x$ при $x < 40$ указывается и в работе [24]. Зависимость квадрупольного расщепления от x резко изменяется при увеличении концентрации циркония, а расчет с помощью различных моделей не согласуется с экспериментальными данными. Области с ближним порядком в аморфных пленках $Fe_{100-x}Zr_x$ с $x=12-29$ сходны с фазой Zr_2Fe . В сплавах Fe_xZr_{1-x} ($0,1 < x < 0,9$), полученных закалкой расплава на вращающемся диске при увеличении концентрации Fe, изомерный сдвиг линейно уменьшается.

Линейная концентрационная зависимость ИС свидетельствует, что упаковка атомов в аморфном сплаве Zr-Fe свободна от деформаций и ИС

обусловлен только внутриатомным и межатомным переносом электронов, что подтверждается и данными [25]. При анализе мессбауэровских данных для аморфного состояния предполагалась линейная связь между изомерным сдвигом и квадрупольным расщеплением. Хотя это предположение является достаточно произвольным, хорошая подгонка была получена для соотношения изменений КР и ИС $d\left(\frac{\Delta E_Q}{d\Phi}\right) = -0,8 \pm 0,1$. В том случае, если соотношение между ИС, КР и координационным числом Z в Zr можно экстраполировать к аморфному состоянию, среднее значение Z циркония вокруг Fe должно быть равно 7 ± 1 . Это свидетельствует о подобии ближайшего окружения атомов Fe в аморфном сплаве и метастабильной фазе Zr_3Fe .

§ 3.2. Структурно-фазовые превращения и идентификация фаз в сплавах на основе циркония

*Не так благотворна истина,
как зловредна ее видимость.
Франсуа де Ларошфуко*

В этом разделе приведены результаты экспериментального исследования с помощью ЯГР-спектроскопии процессов роста и коагуляции включений интерметаллических фаз при термическом отжиге деформированных сплавов в сплавах на основе циркония Zr-Fe-M (M=Sn, V, Cr, Nb, Cu, Ta, Mo), а также проанализирована кинетика фазовых превращений в интерметаллических фазах. Проведена однозначная идентификация интерметаллических фаз в сложнолегированных 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.

В сплавах на основе циркония при легировании набором элементов,

вследствие их малой растворимости, в матрице циркония выпадают выделения интерметаллических фаз, в результате чего формируется одна из наиболее важных металлических микроструктур – структура с дисперсным выделением твердых частиц в металлической матрице. При термомеханической обработке изменяются важные параметры, характеризующие выделения в матрице, – размер частиц и расстояния между ними. Любые факторы, увеличивающие расстояние между частицами, будут быстро снижать прочность термообработанного сплава. Важными процессами, дающими такой эффект, являются, во-первых, образование более стабильных выделений и, во-вторых, их укрупнение, обусловленное свободной энергией границы между выделением и матрицей. Удельная свободная энергия поверхности раздела выделений и металлической матрицы обычно имеет значения от 0,02 до 0,6 Дж/м². Наименьшие значения удельной энергии поверхности раздела характерны для полностью когерентных выделений с малым несовпадением решеток; у полностью некогерентных выделений энергия границ раздела значительно выше и сравнима с энергией большеугловых границ. Сплав, содержащий по объему 5 % выделений, удаленных друг от друга на 300 Å (100 b , где b – вектор Бюргерса), имеет около 10^{23} выделений на 1 м³ с общей площадью границ раздела 10^7 м²/м³. После проведения термообработки на дисперсионное упрочнение остается около 2 % первоначальных движущих сил, а при увеличении расстояния в 10 раз это значение снижается до 0,2%. Физический процесс укрупнения микроструктуры и высвобождения избыточной энергии поверхностей раздела обусловлен более высокой растворимостью мелких частиц, имеющих большое отношение площади их поверхности к объему.

С помощью эффекта Мессбауэра на ядрах Fe⁵⁷ при 4,2, 80 и 290 К произведена идентификация железосодержащих фаз, образующихся в богатых цирконием сплавах Zr-Fe-Me (Me=Sn, V, Cr, Mo, Nb, Ta), а также Zr-Fe, подвергнутых различной термообработке [26-29]. Содержание Fe и Me около 1 вес%.

Спектры поглощения при комнатной температуре сплавов системы Zr-Fe и

Zr-Fe-Me представлены дублетными спектрами.

В сплаве 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 $Zr(Fe,V)_2$, $Zr(Fe,Cr)_2$; в Zr-Fe-Mo в $(Zr, Mo)_2 Fe$ и $(Zr, Mo)Fe_2$; в Zr-Fe-Nb – в $(Zr, Nb)_2Fe$ и $(Zr, Nb)Fe_2$; в Zr-Fe-Ta – в $(Zr,Ta)Fe_2$. Влияние третьего элемента на локальное окружение атомов железа в цирконии связывается с особенностями процесса кристаллизации двойных и тройных сплавов на основе циркония.

Введение в цирконий некоторых комбинаций легирующих добавок способствует улучшению его механических свойств и коррозионной стойкости. Поиск оптимальных составов производится в основном эмпирически. Одной из причин такого подхода является отсутствие достаточных сведений о диаграммах состояния тройных и четверных сплавов на основе циркония с содержанием примесей до 1 вес%. Примерами комбинаций добавок являются Fe-V, Fe-Cu, Cu-V, Fe-V-Cu.

Так как концентрации примесей Fe и V в Zr составляли менее 1 вес%, то вследствие разбавленности сплава можно было считать, что коэффициенты распределения примесей Fe и V в тройном сплаве Zr-Fe-V не будут существенно различаться от коэффициентов двойных систем. Кристаллическая структура единственного в системе Zr-V интерметаллида ZrV_2 , обладающего кубической структурой типа C15, термодинамически более стабильна, чем структура типа C16, в которой кристаллизуется Zr_2Fe .

Фаза ZrV_2 образуется перитектической реакцией при 1500 К, а фазы Zr_4Fe и Zr_3Fe в системе Zr-Fe начинают формироваться таким же образом при 1150 и 1370 К соответственно. Полученные данные должны быть отнесены к промежуточной фазе, формирующейся на основе интерметаллида ZrV_2 , в котором часть атомов ванадия замещена атомами железа.

Введение ванадия и хрома в сплав Zr-Fe приводит к резкому изменению вида спектров: вместо дублета (рис. 3.13а) возникает одиночная уширенная линия (рис. 3.13б). Уменьшение градиента электрического поля на ядрах Fe^{57} указывает на образование фаз смешанного состава на основе ZrV_2 и $ZrCr_2$

соответственно. 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. Коэффициенты распределения примесей Fe и V между твердой и жидкой фазами в бинарных системах Zr-Fe и Zr-V при кристаллизации примерно равны (0,27 и 0,32 при 2133 К). Кристаллическая структура ZrV_2 и $ZrCr_2$ относится к типу C15 ($MgCu_2$) и, так как является кубической, то термодинамически более стабильна.

Температуры образования Zr_4Fe и Zr_3Fe ниже температур образования ZrV_2 и $ZrCr_2$. Понижение температуры эксперимента до 80 и 4,2 К уширяет спектр. Это уширение следует связать с кристаллографическими и магнитными переходами. Известно, что кубическая фаза ZrV_2 превращается в орторомбическую фазу при 121 К.

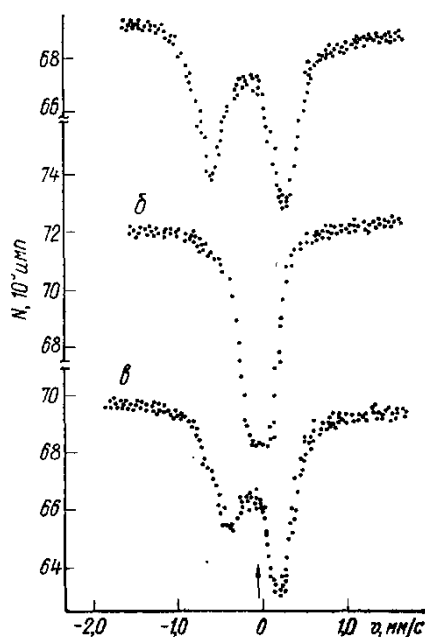


Рис. 3.13. Мессбауэровские спектры поглощения сплавов:

a - Zr-Fe; *б* - Zr-Fe-V; *в* - Zr-Fe-Mo

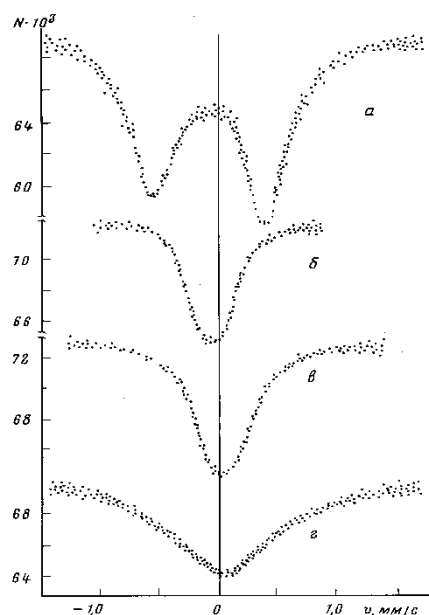


Рис. 3.14. Спектры поглощения образцов из отожженных сплавов Zr-Fe (а) и Zr-Fe-V (б – 290 К; в – 80 К; г – 4,2 К)

Отсюда, если в $Zr(Fe_xV_{1-x})_2$ происходят такие переходы, то на ядрах Fe^{59} ниже температур перехода должен расти градиент электрического поля и характеристические температуры кристаллографических и магнитных переходов должны зависеть от x .

При понижении температуры до 80 и 4,2 К спектр сплава Zr-Fe-Cr также уширяется, что может быть связано, как и для сплава Zr-Fe-V, с кристаллографическими и магнитными переходами (рис.3.14, 3.15). Влияние добавки Мо отличается от влияния V и Cr. Спектр после сплавления сильно уширен и имеет интенсивную правую компоненту.

После отжига более четко проявляется дублетная структура спектра, подобная спектру сплава Zr-Fe (рис. 3.13в), но имеет меньшее расщепление. По данным работы [30] в сплавах Zr-Fe-Mo в интервале температур 973-1273 К интерметаллиды представлены фазами $ZrMo_2$ и $ZrFe_2$, циркониевый угол составляет до 25 вес%(Mo+Fe).

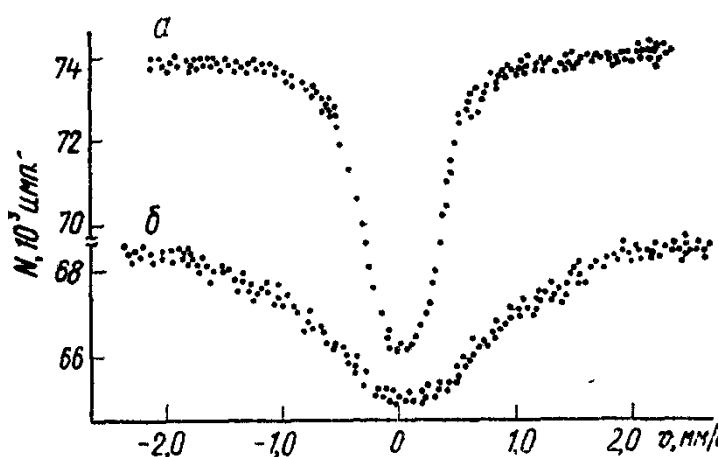


Рис. 3.15. Спектры поглощения отожженного сплава
Zr-Fe-Cr: *a* - 80 К, *б* - 4,2 К

Введение Nb в сплав Zr-Fe приводит к уширению линий и уменьшению расщепления дублета (рис. 3.16*a*). Отжиг существенно изменяет фазовый состав сплава: вместо дублетного спектра поглощения наблюдается одиночная уширенная линия (рис. 3.16*б*).

В богатых цирконием сплавах Zr-Fe-Nb, содержащих до 15 вес.%(Nb+Fe), в интервале 873–1373 К образуется фаза Zr_2Fe . Рентгеноструктурный и электронно-микроскопический анализ закаленных из β -области сплавов Zr-13%Nb-5%Fe также показали присутствие этой фазы [31]. Из вида представленных на рис. 3.15 спектров следует вывод о наличии этой фазы в α -области в заметном количестве.

С помощью эффекта Мессбауэра на ядрах Fe^{57} , рентгенографии и электронной микроскопии исследованы структурно-фазовые превращения в сплаве Zr-0,5%Nb-0,31%Fe при отжиге в интервале 573-973 К после прокатки при комнатной температуре со степенью обжатия 95 %. Легирование α -Zr ниобием и железом приводит к выделению интерметаллидов [26-27].

Изменения свойств, вызванные легированием и термомеханической обработкой, должны определяться взаимосвязанными структурно-фазовыми превращениями металлической матрицы и выделений. При отжиге происходят взаимосвязанные рост выделений (сопровожаемый фазовым превращением $1 \rightarrow 2$) и рекристаллизация. С помощью уравнения Остина – Риккета оценены

порядок реакции и энергия активации фазового превращения $1 \rightarrow 2$.

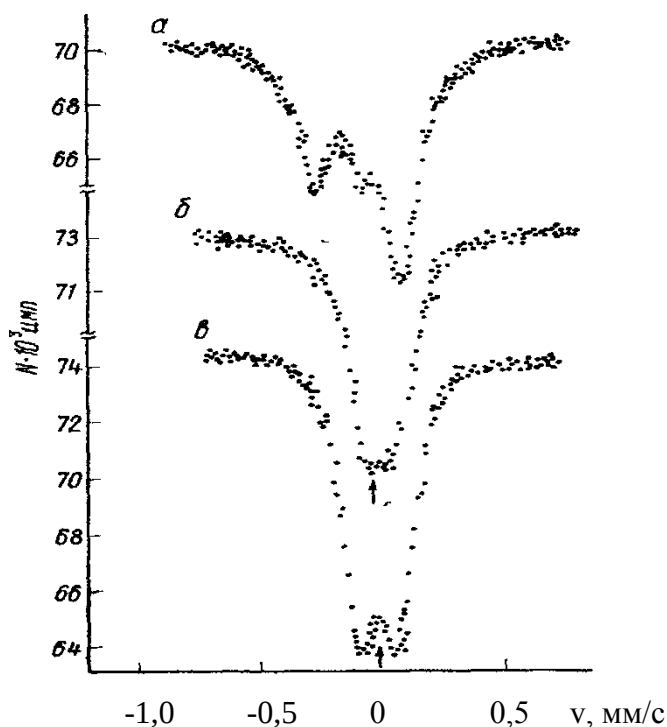


Рис. 3.16. Спектры поглощения сплавов Zr-Fe-Nb до отжига (α) и после отжига (β), Zr-Fe-Ta после отжига (γ)

Типичные мессбауэровские спектры представлены на рис. 3.17. Как в исходном деформированном состоянии (см. рис. 3.17а), так и после отжига при 970 К в течение 15 ч (рис. 3.17б), спектры являются несимметричными дублетами с уширенными линиями. Дальнейшая интерпретация спектров основана на результатах их разложения на два симметричных дублета. Дублет, интенсивность линий которого падала с ростом T , отнесен к фазе $(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$, а другой дублет, интенсивность линий которого при этом возрастала, к фазе $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$. 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. Поэтому 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 T , но за различное время (5 и 15 ч), позволяют оценить порядок реакции n и энергию активации E фазового превращения.

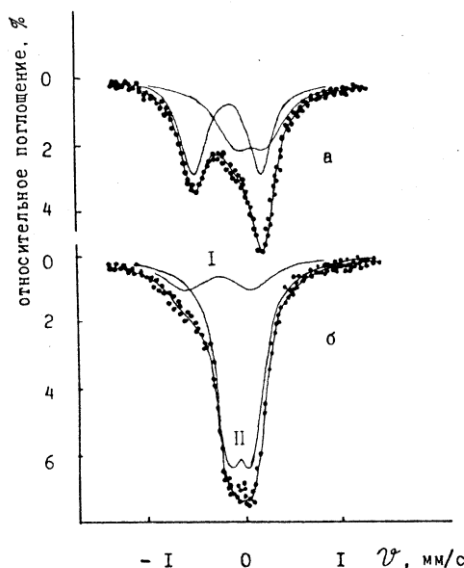


Рис. 3.17. Типичные спектры поглощения сплавов Zr-0,31вес.%Fe-Me для случая Me=0,5вес.%Nb после деформации (а) и отжига при 970 К в течение 15 ч. (б).

Экспериментальные данные обрабатывались с помощью уравнений Аврами, Джонсона – Мэла и Остина – Риккета. Наилучшая подгонка получилась, как и в работе [15], при использовании уравнения Остина – Риккета:

$$\frac{\xi}{1-\xi} = (At)^n, \quad (3.1)$$

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

При предположении простой экспоненциальной зависимости $A \sim \exp(-E/kT)$ из наклона графика Аррениуса (рис. 3.18) получается среднее значение энергии активации $E = (1,5 \pm 0,2)$ эВ. Оно меньше энергии активации диффузии примеси Fe в $\square$ -Zr (2,06 эВ), отнесенной к междоузельному механизму.

Меньшее значение энергии активации 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.

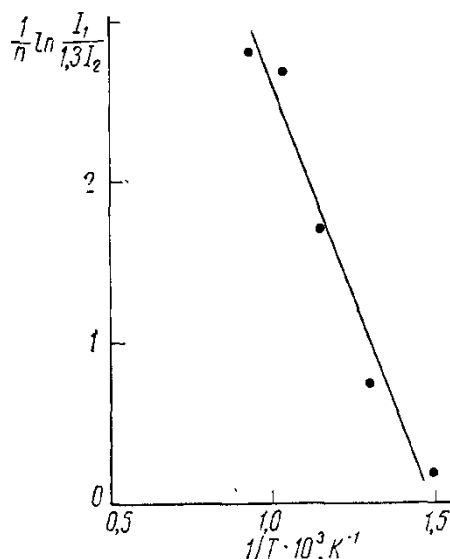


Рис. 3.18. Зависимость $\frac{1}{n} \ln \frac{I_1}{1.3 I_2}$ от обратной температуры для $t=15$ ч

Результаты изотермического отжига, полученные для объемных свойств образцов, анализировались с помощью уравнения Джонсона – Мэла. Из зависимостей $\ln(\ln(1/(1-x)))$ от $\ln t$ можно определить n и $\ln K$. В предположении $C = \exp(-Q/kT)$, (Q – энергия активации; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура отжига) на основании величин $\ln K$ для 770 К и 970 К можно оценить Q .

На рис. 3.19 представлены такие зависимости для сплава Zr-0,5%Nb-0,31%Fe. Видно, что кинетика фазового превращения $1 \rightarrow 2$ при обеих температурах отжига протекает через две стадии. Первая (a) относится к малым временам отжига (0,2–3 ч) для 770 К и 0,2–1 ч для 970 К, вторая (b) – к более длительным.

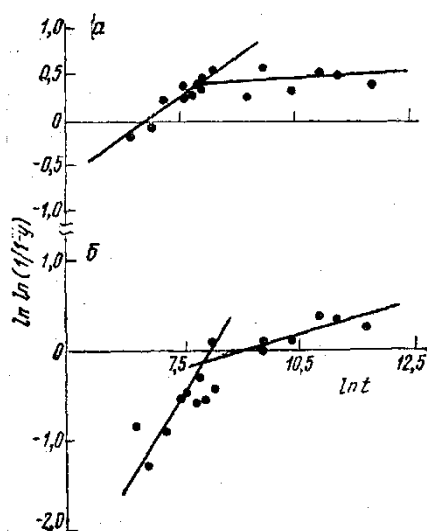


Рис. 3.19. Зависимости $\ln(\ln f)$ от $\ln t$ для температур изотермического отжига 770 К (вверху) и 970 К (внизу)

Обозначая индексами a и b порядок реакции n и энергию активации Q для первой и второй стадии, соответственно изображенному на рис. 3.15, получаем следующие значения параметров:

$n_a=0,77$, $\ln K_a = -8,8$, $n_b=0,15$, $\ln K_b = -8$ при 770 К; $n_a=0,3$, $\ln K_a = -7$, $n_b=0,06$, $\ln K_b = -4,2$ при 970 К. В интервале 770–970 К $Q_a=(0,5\pm 0,1)$ эВ, $Q_b=(1,3\pm 0,2)$ эВ. Увеличение концентрации Nb до 1 и 2,5 % 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 %, соответственно, тогда как при 0,5 %Nb $x=43$ %), а также к ускорению превращения 1→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→2 на первой стадии, характеризующееся $Q_a=0,5$ 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→2 в сплаве Zr-0,5%Nb-0,31%Fe, определенной с помощью уравнения Остина-Риккета по данным изохронного отжига $(1,5\pm 0,2)$ эВ [32]. Величина Q_b существенно меньше энергии активации диффузии примеси Fe в $\square$ -Zr (2,06 эВ [5]), что можно объяснить более сильным влиянием кратчайших путей

диффузии в сложнолегированном сплаве по сравнению с разбавленным бинарным сплавом Zr-Fe.

Малая растворимость Fe в α -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-0,5%Nb-0,31%Fe (рис. 3.20).

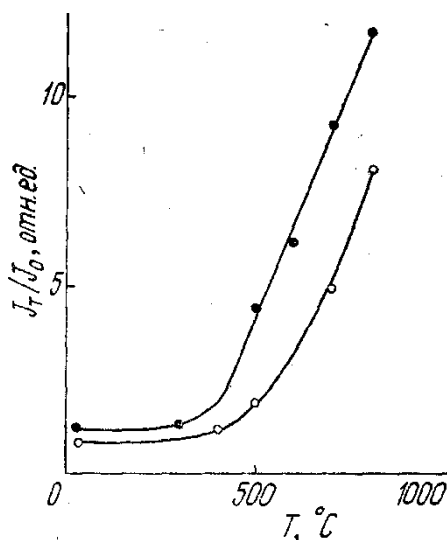


Рис. 3.20. Зависимости коэффициента сегрегации от температуры отжига

Видно, что в том же температурном интервале, в котором происходит рекристаллизация циркониевой матрицы и фазовое превращение 1→2, идет и возрастание количества железа в приповерхностном слое.

Таким образом, при использовании общих закономерностей формирования интерметаллических фаз в сплавах на основе циркония, а также фазовых превращений при ТМО, набора легирующих добавок, включающего в себя 3d-переходные металлы: V, Cr и Fe, переходные 4d-металлы: Nb и Mo; и Ta, относящийся к 5d-периоду, получены следующие результаты.

Термомеханическая обработка, 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.

Вернемся к мессбауэровским спектрам, представленным на рис. 3.17. Спектры поглощения на ядрах Fe^{57} являются уширенными дублетами. Ранее нами в работе [4] была произведена идентификация железосодержащих фаз в тройных сплавах циркония. Обработка спектров заключалась в разложении их на два дублета. Дублеты с большей величиной квадрупольного расщепления были отнесены к фазам $(\text{Zr}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{Fe}$ (1), дублеты с меньшими значениями расщепления – к фазам $(\text{Zr}_x\text{M}_{1-x})\text{Fe}_2$ (2) в тройных сплавах с $\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{Cu}$. В сплаве Zr-Fe-V и Zr-Fe-Cr выпадает только по одной интерметаллической фазе: $\text{Zr}(\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ и $\text{Zr}(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ соответственно.

При отжиге (изохронном и изотермическом в диапазоне температур $T=573\text{--}1073\text{ K}$ и диапазоне времен $0,4\text{--}30\text{ ч}$), протекает фазовое превращение $1\rightarrow 2$, о чем свидетельствует падение интенсивности линий 1 дублета с ростом температуры и рост интенсивности линий другого дублета с меньшим значением квадрупольного расщепления (рис. 3.21). Фазовые превращения $1\rightarrow 2$ в железосодержащих интерметаллических включениях в исследованных сплавах (с добавками Nb, Ta, Mo, Cu, Cr) начинают интенсивно развиваться при температурах $T>673\text{ K}$. Об этом можно судить по температурным зависимостям интенсивностей мессбауэровских спектров поглощения фаз 1 и 2, когда происходит рост частиц выделений и рекристаллизация циркониевой матрицы (рис. 3.21).

Напомним, что по данным раздела 3.1 на ранней стадии кристаллизации сплава $\text{Zr}_{80}\text{Fe}_{20}$ образуется метастабильная фаза $\alpha\text{-Zr}_4\text{Fe}$ с гексагональной структурой и параметрами кристаллической решетки, при закалке сплава с концентрацией железа 20% обнаружена орторомбическая фаза $\beta\text{-Zr}_4\text{Fe}$.

Стабильная при комнатной температуре фаза Zr_3Fe имеет орторомбическую структуру типа Re_3B . Фаза Zr_2Fe имеет структуру типа $CuAl_2$ (тетрагональную, типа C16) с параметрами кристаллической решетки $a=6,39 \text{ \AA}$, $c=5,60 \text{ \AA}$ (табл. 3.1).

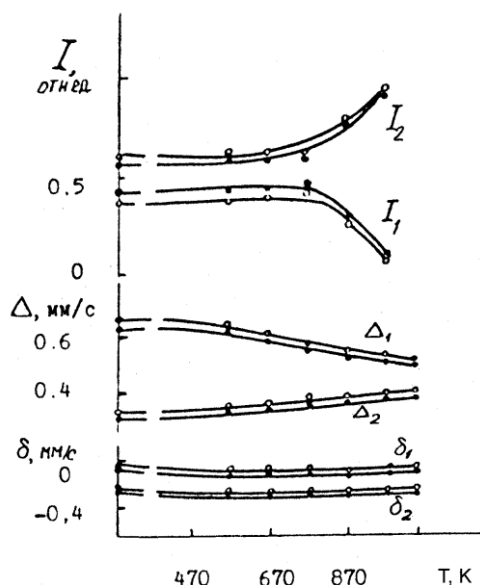


Рис. 3.21. Зависимости параметров спектров сплавов $Zr-0,31\text{вес}\%Fe-M$ ($M=0,5\text{вес}\%Mo$ — •; $1\text{вес}\%Ta$ — о) от температуры отжига

По рентгеновским данным для йодидного циркония (отжиг 770 К, 15 часов) получили значения параметров решетки $a=3,2291 \text{ \AA}$ и $c=5,1463 \text{ \AA}$ и $c/a=1,5937$. Отношение параметров решетки c/a металлической фазы сплавов до отжига меньше, чем чистого $\alpha-Zr$. С отжигом величина c/a начинает расти, достигая значения, характерного для йодидного циркония. При этом наблюдается резкое сужение рентгеновских линий. Более высокие значения полуширин для деформированных образцов сплава по сравнению с йодидным цирконием говорят о дополнительном упрочнении сплава включениями.

Рентгеноструктурные исследования субструктуры сплавов, использующие в качестве субструктурных характеристик размеры блоков когерентного рассеяния и значения искажений второго рода в направлении $\langle 0001 \rangle$,

свидетельствуют о возврате свойств деформированных сплавов при изохронном отжиге в диапазоне $T=673\div 723$ К.

При отжиге размер блоков увеличивается от 250–400 Å до 500–1500 Å и происходит снятие искажений. Приблизительно при 720 К протекает первичная рекристаллизация.

Таблица 3.1. Мессбауэровские параметры основных фаз в бинарной системе Zr-Fe [16]

Фаза	Изомерный сдвиг, мм/с	Квадрупольное расщепление, мм/с	Состав, ат%Fe
ZrFe ₂ (типа C15)	- 0,22(1)	0,46(1)	67
Zr ₂ Fe(типа CuAl ₂)	- 0,31(1)	0,75(1)	33
Zr ₂ Fe(типа Ti ₂ Ni)	- 0,12(1)	0,30(1)	33
Zr ₃ Fe	- 0,33(1)	0,91(1)	25
α -Zr ₄ Fe	- 0,34(1)	0,85(1)	20
β -Zr ₄ Fe	- 0,3(1)	0,75(1)	20
ZrFe	- 0,15(1)	0,32(1)	0,02
ZrFe	0,04(1)	-	0,02

Зависимости от температуры отжига размеров блоков когерентного рассеяния D и микроискажений $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ в направлении (0001), полученные по данным рентгеноструктурного анализа, практически не отличаются для различных сплавов. На рис. 3.22 приведены результаты рентгеноструктурного анализа для деформированных фольг йодидного α -Zr и сплавов Zr+0,31%Fe, Zr+0,31%Fe+0,5%Nb.

Присутствие интерметаллидов сказывается в том, что для α -Zr зависимость D лежит выше, а зависимость $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ – ниже, чем для сплавов (рис. 3.22). Ускорение роста блоков когерентного рассеяния начинается в интервале 670–770 К. Снятие искажений происходит равномерно во всем температурном интервале. Кривая полуширины рентгеновских рефлексов циркониевой матрицы лежит выше аналогичной кривой для α -Zr вплоть до температуры отжига 870 К.

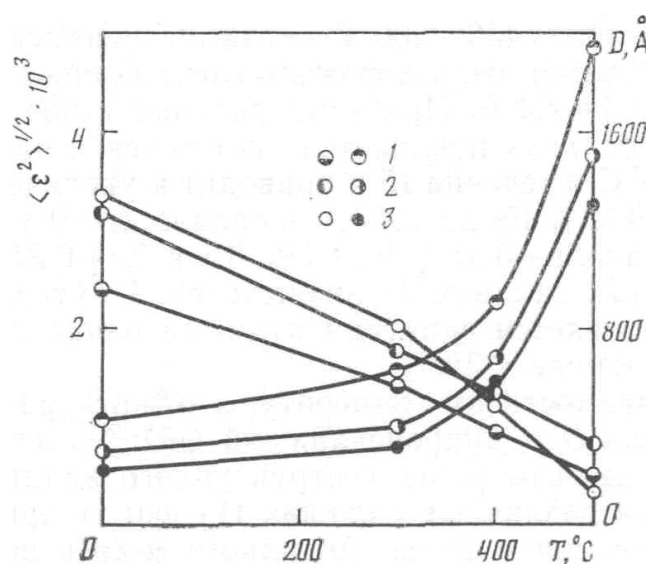


Рис. 3.22. Температурные зависимости размеров блоков когерентного рассеяния D и микронапряжений $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ для деформированных фольг α -Zr (1) и сплавов Zr+0,31%Fe (2) и Zr+0,31%Fe+0,5%Nb (3)

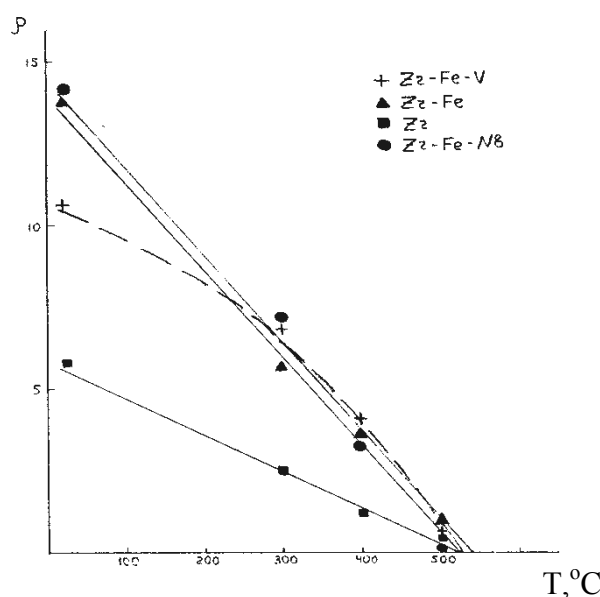


Рис. 3.23. Изменение плотности дислокации с температурой отжига

Зависимости плотности дислокаций от температуры отжига также значительно различаются для сплавов и чистого циркония (рис. 3.23). В целом эти данные указывают на упрочнение металлической матрицы интерметаллидами и постепенное уменьшение их влияния с повышением температуры отжига.

По данным электронной микроскопии выделения вторых фаз в деформированных сплавах распределены равномерно в металлической матрице

без выраженной тенденции их сосредоточения по границам зерен (рис. 3.24, 3.25).

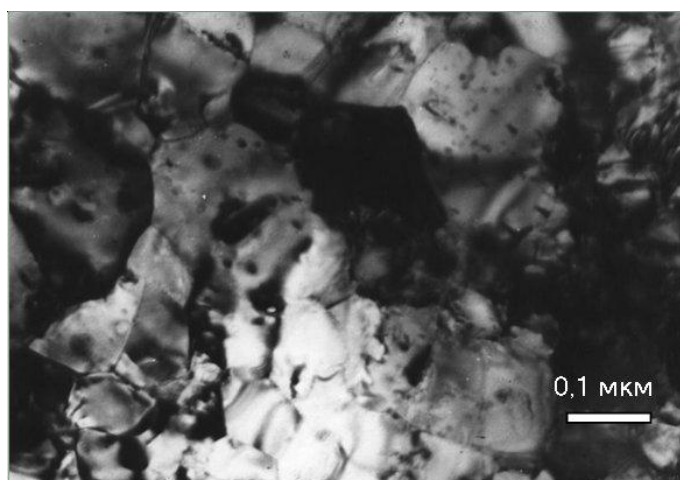


Рис. 3.24. Структура Zr-0,51%Fe-0,5%Nb после отжига при 770 К в течение 5 ч

Размеры зерен до температур отжига 720–770 К остаются неизменными (1–5 мкм). Средний размер частиц вторых фаз в железосодержащих сплавах перед отжигом равен 100–200 Å. При температурах выше 670–770 К в железосодержащих сплавах начинается рост зерен и частиц выделений.

Так, отжиг при 970 К в течение 15 ч приводит к увеличению размера частиц в сплаве Zr+0,63%Fe до 1100 Å, в сплаве Zr+0,31%Fe+0,5%Nb – до 600 Å, в сплавах Zr+0,31%Fe+1%Sn и Zr+0,31%Fe+0,28%V – до 700 Å.

По электронномикроскопическим данным наблюдается аномальный рост зерен и субзерен циркониевой матрицы сплавов, начиная с температуры $T=720$ К. Средний размер включений, составляющий в деформированных сплавах 100–200 Å, возрастает при отжиге в 3–4 раза, а средние расстояния между включениями от значений 300–400 Å возрастают в 3–5 раз в зависимости от состава сплава. В двойных сплавах Zr-Sn выделений интерметаллидов не обнаружено, что объясняется занятием атомами олова положений примеси замещения в матрице α -Zr.

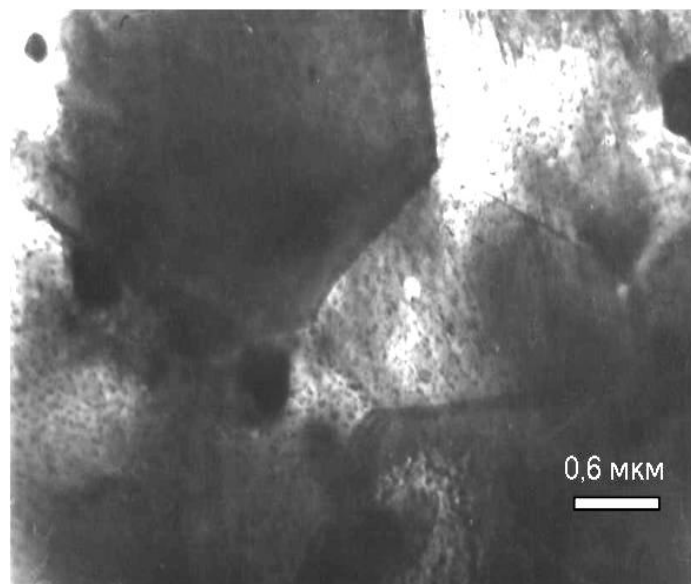


Рис. 3.25. Структура Zr-0,51%Fe-0,5%Nb после отжига при 970 К, 15 ч

Ранее, при анализе мессбауэровских данных для аморфного состояния, предполагалась линейная связь между изомерным сдвигом и квадрупольным расщеплением. Указанное существование линейного соотношения побудило нас построить зависимость квадрупольного расщепления от изомерного сдвига на ядрах Fe^{57} в кристаллических и аморфных (в том числе и метастабильных) фазах системы цирконий–железо (рис. 3.26).

Хотя это казалось достаточно произвольным предположением, ранее хорошая подгонка была получена для аморфных фаз в виде соотношения изменений КР (ΔE_Q) и ИС (δ):
$$d\left(\frac{\Delta E_Q}{d\delta}\right) = -0,8 \pm 0,1.$$

Данные для метастабильных и аморфных фаз взяты из литературных источников, ссылки приведены в [4]. Видно, что зависимости действительно носят линейный характер с различным наклоном для кристаллических, метастабильных и аморфных фаз.

Сведения о соотношении между Δ и δ необходимы для компьютерной обработки мессбауэровских спектров интерметаллических фаз. Сопоставление этих соотношений полезно при анализе локальных окружений узлов Fe в этих фазах. Подгонка к линейным зависимостям данных, представленных на рис. 3.26, 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 $\Delta = -2,87\delta - 0,2$.

Полученные зависимости позволяют проводить корректную обработку экспериментальных данных и способствуют надежной идентификации фаз в кристаллических и аморфных сплавах циркония.

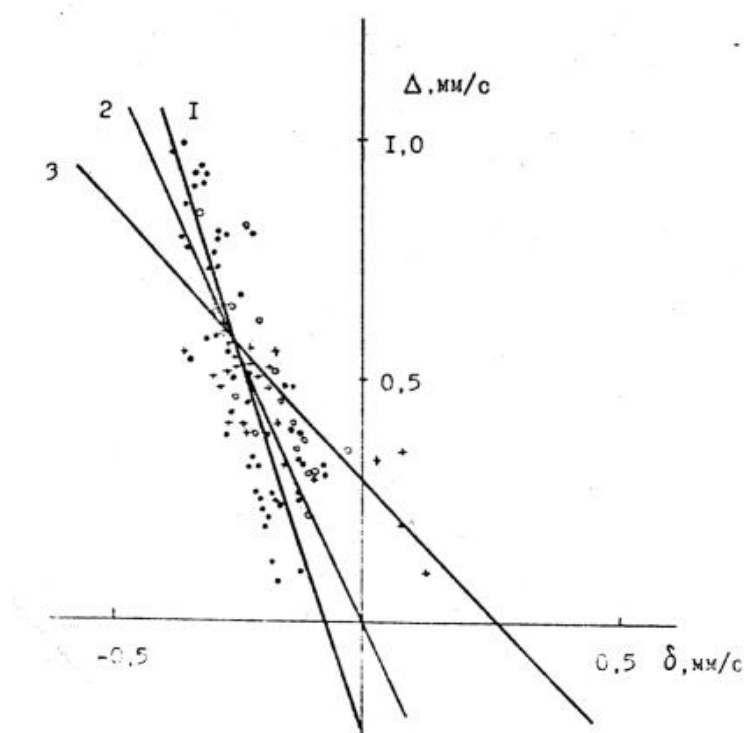


Рис. 3.26. Соотношение между квадрупольным расщеплением Δ и изомерным сдвигом δ для кристаллических (1), метастабильных (2) и аморфных (3) фаз в сплавах циркония

Параметры мессбауэровских спектров фаз Zr_2Fe и Zr_3Fe близки, и различие в структуре двух фаз проявляется на диаграмме (рис. 3.27). Экспериментальные значения изомерных сдвигов (ИС) и квадрупольных расщеплений (КР) 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.

При содержании циркония более 0,33 ат% атомы Fe могут соседствовать, концентрационная зависимость ИС и КР усиливается. При содержании циркония менее 60 ат% квадрупольное расщепление возрастает сильнее и увеличивается электронная плотность в позициях Fe. Значительная асимметрия спектров богатых цирконием сплавов Zr-Fe, как и в [17], указывает на сильную корреляцию между δ и Δ . При расчете распределения квадрупольных расщеплений обычно используется линейная связь между δ и Δ , а именно $\delta = a\Delta + b$. Зависимость квадрупольного расщепления от концентрации C резко изменяется при увеличении концентрации циркония.

По экспериментальным данным и параметрам сверхтонких взаимодействий (СТВ) в сплаве Zr-Fe, а также по данным раздела 3.1 составлена база данных экспериментальных значений изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений в зависимости от содержания компонентов сплава.

Иллюстрацией созданной базы данных является построенная на основе наших экспериментальных и литературных данных трехмерная 3D диаграмма в координатах C - δ - Δ (концентрация – изомерный сдвиг – квадрупольное расщепление), полученная подгонкой данных с помощью программы Harvard 2.0 (рис. 3.27).

Наблюдаемые изменения в профиле фазовой поверхности («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. Использование диаграммы позволяет определять структуру интерметаллических фаз, образующихся при кристаллизации, аморфизации, наводороживании и окислении сплавов циркония с добавками железа.

Наблюдаемые провалы на поверхности в области малых концентраций железа (от 0 до 10 ат%) связаны с атомами железа в твердом растворе на основе циркония (ИС=0,05 мм/с, КР=0) и двумя фазами α -Zr₄Fe с гексагональной структурой и β -Zr₄Fe с орторомбической структурой, отличающихся

изомерным сдвигом и квадрупольным расщеплением. Остальные фазы системы также представлены на диаграмме. Такая диаграмма с применением компьютерной техники «Сплайн» построена нами впервые и позволяет наглядно продемонстрировать весь набор интерметаллических фаз в бинарной системе Zr-Fe, а именно: Zr_4Fe , Zr_3Fe , Zr_2Fe , $ZrFe_2$. В системе Zr-Fe интерметаллическим фазам отвечают «провалы» на диаграмме (рис. 3.27) с различающимся наклоном стенок диаграммы. Крутизна наклона, по всей видимости, соответствует размерному диапазону стехиометрического состава фаз.

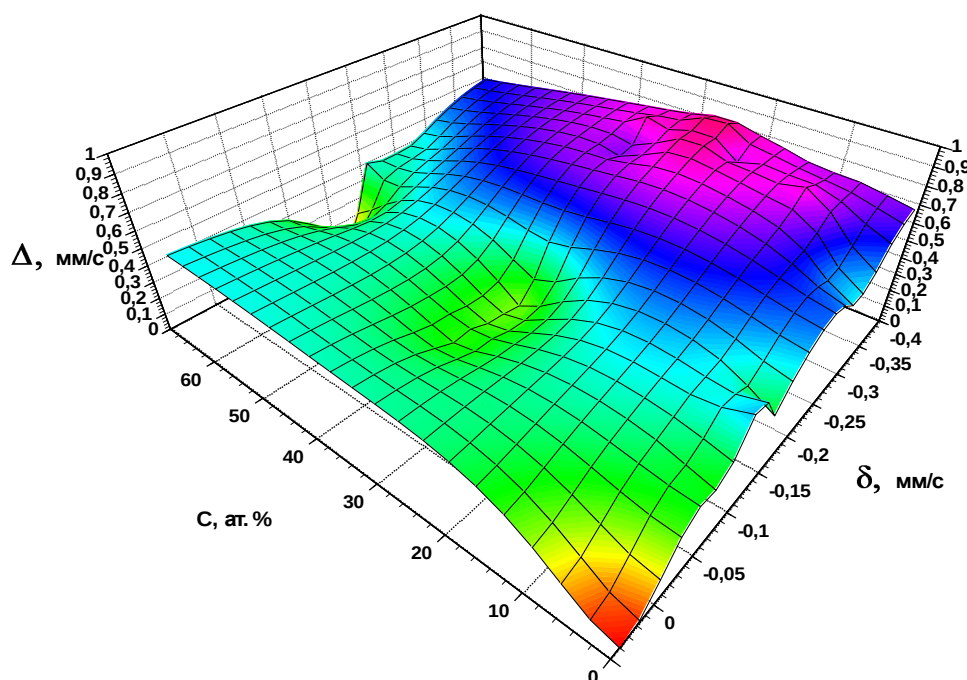


Рис. 3.27. 3D диаграмма в координатах C - δ - Δ для богатых цирконием сплавов $Zr_{1-x}Fe$

Таким образом, на основе созданной базы данных можно проводить идентификацию фаз в сплавах системы Zr-Fe с большей точностью и надежностью. Постоянное пополнение базы данных новыми результатами экспериментальных мессбауэровских исследований позволит объяснить особенности комплексного взаимодействия интерметаллических фаз в сплавах циркония.

§ 3.3. Моделирование ядерных трансмутационных эффектов и их влияние на состав интерметаллидов в циркониевых сплавах

*Когда неумолимо стронций
Раскалывает шар земной?
Андрей Алдан-Семенов*

Изложим основы металловедческого моделирования ядерных трансмутационных эффектов в сплавах циркония. В качестве модельных исходных сплавов используем 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.

Как отмечалось выше, создание и развитие мощной, эффективной и безопасной энергетики многих развитых стран мира, в том числе и Украины, практически невозможно без использования ядерной энергии. Ядерная энергетика базируется на многоотраслевой промышленности страны и включается в замкнутый или незамкнутый ядерный топливный цикл (ЯТЦ). При этом особое внимание уделяется проблеме конструкционных материалов ядерных реакторов [32–34].

На всех этапах полного или неполного ЯТЦ исключительно важна роль ядерных превращений или ядерных трансмутационных эффектов, протекающих в ядерном топливе и конструкционных материалах активной зоны ядерных реакторов и приводящих к необратимым процессам, в частности к

модифицированию исходного состава и микроструктуры сплавов. При ядерных превращениях протекают ядерные реакции различных типов. Ядерные реакции под действием нейтронов в большинстве случаев протекают с поглощением энергии Q . Для реакций (n, p) у большинства ядер значение Q невелико (кроме H^3 и N^{14}). Для ядерных реакций (n, α) , в случае лёгких ядер энергия Q также невелика (Li^6 и B^{10}). В ядерных превращениях особое место занимает реакция деления тяжелых ядер, которая сопровождается выделением большого количества энергии и лежит в основе ядерных реакторов деления на медленных нейтронах. Для медленных нейтронов основной процесс ядерных превращений – радиационный захват нейтрона ядрами в реакции (n, γ) . Кроме того, имеют место ядерные реакции, протекающие под действием заряженных частиц с высокой энергией: протонов, α -частиц, дейтронов, ионов.

Особенно важен анализ трансмутационных эффектов и их последствий в сплавах циркония как основного конструкционного материала оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) активной зоны ядерных реакторов на тепловых нейтронах. Циркониевые сплавы с различными легирующими добавками (табл. 3.2), и используемые в Украине и России сплавы Э-110 (Zr-1%Nb) и Э-125 (Zr-2,5%Nb) обладают удовлетворительными механическими и прочностными характеристиками.

Таблица 3.2. Состав используемых и перспективных сплавов на основе циркония

Состав сплава (вес%)	Циркалой -1	Циркалой-2	Циркалой-3			Циркалой-4	Безникелевый циркалой-2	Ожент	Сплав 635
			а						
Sn	2,5	1,5 (1,2-1,7)	0,025	0,5	0,50	1,5 (1,2-1,7)	1,5 (1,2-1,7)	0,5	1,3
Fe	-	0,12(0,07-0,2)	0,025	0,4	0,20	0,15	0,20(0,18-0,24)	0,1	0,4
Cr	-	0,1(0,05-0,15)				0,1(0,07-0,13)	0,1(0,05-0,15)		
Ni		0,05(0,03-0,08)			0,20	0,1	0,007	0,1	
Fe+Cr+Ni	-	(0,18-0,38)						0,2	0,4
Nb	-	-	-			-	-	0,1	1,0
O	-	0,1-0,14	-			0,04-0,1	0,1-0,14		0,07-0,1

Эти сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью при эксплуатации в диапазоне температур 570–590 К в условиях интенсивного

нейтронного облучения и коррозионноактивной перегретой водяной среды под высоким давлением (вода высоких параметров). При повышении температуры эксплуатации, что выгодно для увеличения степени выгорания ядерного топлива, характеристики циркониевых сплавов существенно ухудшаются. Кроме того, существует необходимость увеличения длительности эксплуатации циркониевых оболочек ТВЭЛов при повышенных маневренных условиях реакторной кампании и увеличения длительности кампании, что требует уточнения состава легирующих элементов и повышенного контроля технологических примесей в сплавах циркония.

Одним из путей создания перспективных циркониевых сплавов является поиск новых оптимальных комбинаций (и концентраций) легирующих элементов для комплексного легирования циркония, а также разработка режимов термомеханической обработки (ТМО), оптимизирующих физико-механические свойства сплавов, и модификация поверхности сплавов с помощью внешних воздействий. В конечном итоге в результате таких процедур должно быть обеспечено структурно-фазовое состояние сплава и, соответственно, изделия, оптимального для его длительной работы в условиях повышенной температуры, коррозионноактивной среды и интенсивного нейтронного облучения. При разработке и модифицировании сплавов циркония с заранее заданными свойствами и надежным прогнозированием поведения этих сплавов в условиях эксплуатации возникает целый ряд проблем как фундаментального, так и прикладного, технического характера.

Большинство химических элементов, используемых для легирования циркония, обладают малой растворимостью в α -Zr (кроме ниобия), что практически всегда приводит к образованию в металлической матрице сплавов интерметаллических включений сложной структуры и разнообразного состава. В разделе 3.2 приведены экспериментальные данные о кинетике и механизмах фазовых превращений интерметаллических фаз в металлических многокомпонентных сплавах и модельные представления о закономерностях образования, формирования, эволюции и сегрегации фаз. Однородное

распределение легирующих добавок в виде частиц (размером 10–30 нм) интерметаллических включений в матрице циркония повышает механические свойства циркония и его сплавов. Коррозионная и радиационная стойкость сплавов циркония зависит от стойкости самих интерметаллических фаз, их распределения в матрице сплавов и степени когерентности связи частиц интерметаллидов с циркониевой матрицей сплавов. Кроме проблемы оптимального легирования циркония в металловедении циркониевых сплавов, важна проблема температурной, фазовой и радиационной стабильности микроструктуры сплавов, так как очевидно, что выход за границы стабильности сплавов в процессе их эксплуатации может привести к возникновению аварийных ситуаций.

Увеличение срока эксплуатации циркониевых ТВЭЛов приводит к более длительному их облучению. Это требует необходимости учета ядерных превращений (ядерных реакций трансмутации), 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. Поэтому при увеличении длительности реакторной кампании радиационные процессы в конструкционных материалах активной зоны будут протекать более интенсивно, так как жесткость энергетического спектра нейтронов возрастает при увеличении обогащения топлива.

В качестве исходных компонентов циркониевых конструкционных материалов используют прежде всего цирконий, затем ниобий, далее Cr, Fe и Ni (см. табл. 3.2). 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 [35; 36]. 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. Металловедческое моделирование трансмутационных процессов проводили на ряде модифицированных сплавов на основе циркония с добавками молибдена, ванадия, меди и тантала, приготовленных с помощью электронно-лучевой плавки. Такой подход полностью оправдан, так как считается, что трансмутация ядер легирующих элементов Cr , Fe , Ni , не влияет на микроструктуру сплавов циркония, и ранее было рассмотрено влияние

трансмутационных процессов за счет изменения только размерного фактора и возможного изменения состава поверхностного слоя выделений в сплавах на основе циркония.

Исследование структуры и фазового состава модельных сплавов проведено с помощью ядерной гамма-резонансной спектроскопии (ЯГР). Как мы уже указывали выше, ЯГР, или эффект Мессбауэра – один из наиболее информативных методов ядерно-физических исследований – широко применяется при изучении радиационного и коррозионного воздействия на структурно-фазовое состояние циркония и его сплавов. Очень важно, что мессбауэровские исследования циркониевых сплавов, легированных изотопами Fe^{57} и Sn^{119} , позволили изучить процессы фазообразования и формирования интерметаллидов, фазовых превращений и сегрегации фаз, исследовать диффузию легирующих элементов и миграцию интерметаллических фаз в сложнолегированных сплавах циркония. Таким образом, создана значительная информационная база по металловедению сплавов циркония, что позволяет проводить полномасштабное моделирование трансмутационных эффектов.

Приведем значения допустимых технологических добавок в йодидном цирконии.

Таблица 3.3 Добавки в йодидном цирконии

Элемент	Hf	Nb	Fe	Ti	Ni	Mo	Ca	Sn	Al	Cu
Состав (мас%)	0,05	0,03	0,02	0,02	0,01	0,007	<0,01	<0,01	0,005	0,004
Элемент	C		O ₂		Si		N ₂		B	
Состав (мас%)	0,02		0,02		0,006		0,005		0,00005	

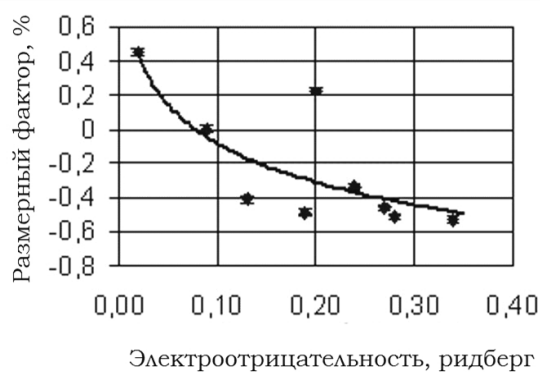
На основе йодидного циркония методом электронно-лучевой плавки в вакууме были изготовлены сплавы, состав которых приведен в таблице 3.4.

Таблица 3.4. Состав исследованных сплавов на основе циркония

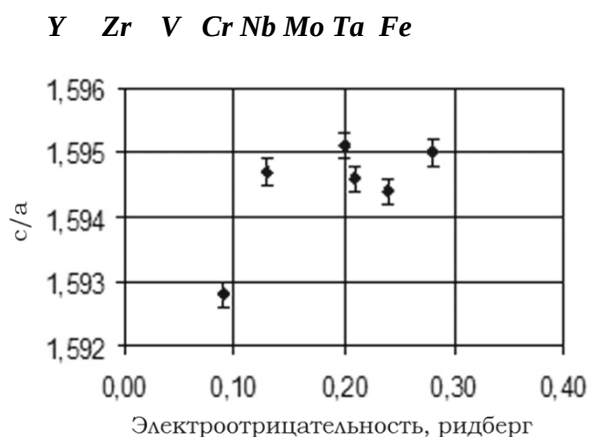
Сплав	Fe, ат. %	Nb, ат. %	Cr, ат. %	Mo, ат. %	V, ат. %	Cu, ат. %	Ta, ат. %	Hf, %
Zr-0,51Fe	0,51	0,03		0,007		0,005		0,03
Zr-1,03Fe	1,03	0,03		0,007		0,005		0,03
Zr-0,51Fe-0,5Nb	0,51	0,5		0,007		0,005		0,03
Zr-0,51Fe-1Nb	0,51	1,0		0,007		0,005		0,03

Zr-0,51Fe-2,5Nb	0,51	2,5		0,007		0,005		0,03
Zr-0,51Fe-0,5Cr	0,51	0,03	0,5	0,007		0,005		0,03
Zr-0,51Fe-0,5Mo	0,51	0,03		0,5		0,005		0,03
Zr-0,51Fe-0,28V	0,51	0,03		0,007	0,28	0,005		0,03
Zr-0,51Fe- 0,28V- 0,6Cu	0,51	0,03		0,007	0,28	0,6		0,03
Zr-0,51Fe-0,8Ta	0,51	0,03		0,007		0,005	0,8	0,03

Среди этих элементов необходимо выделить Nb, Fe, Hf, Cu, Ni, Ti, Mo вследствие их технологической важности для свойств сплава. В цирконии, который получен другими методами, состав технологических добавок может быть другим. Добавки железа были обогащены стабильным изотопом Fe^{57} до 85 %. Использовали ванадий марки ВЭЛ-1, Cr – чистотой 99,85 %, Nb – 99,85 %, Mo – 99,7 %, Ta – 99,7 %.



а



б

Рис. 3.28. Зависимости размерного фактора (а) и экспериментальных значений c/a (б) от рассчитанных показателей электроотрицательности примесей в цирконии

В бинарных сплавах циркония с добавками V, Cr, Mo существует только одна промежуточная фаза $ZrMe_2$, а растворимость Me в α -Zr при комнатной температуре слишком мала.

С другой стороны растворимость Nb и Ta в α -Zr при комнатной температуре мала, но вследствие малого отличия атомных радиусов Zr, Nb и Ta существует непрерывный ряд твердых растворов Zr с Nb и Ta в α -области [37]. Эти факты хорошо иллюстрируются данными рисунка 3.28, на котором в одной и той же последовательности приведены значения размерного фактора и отношения c/a в зависимости от величин относительной электроотрицательности циркония (согласно шкале Мидеми [38]) и легирующих добавок. Такой подход оказался плодотворным при анализе мессбауэровских и структурных данных в сплавах циркония [39]. Полученные данные (рис. 3.28) демонстрируют качественную зависимость уменьшения эллипсоидальной деформации электронных оболочек атомов циркония (при росте c/a) сравнительно с уменьшением относительного размерного фактора $\Delta V/V$.

Используем предложенную выше схему моделирования трансмутационных эффектов. Взаимодействие с тепловыми нейтронами и ядерные превращения сплавов определяются индивидуальными характеристиками изотопов элементов, входящих в состав сплавов циркония. В частности, в случае сплавов циркония продуктами ядерных превращений являются следующие химические элементы:

- для циркония Zr – это Mo (объемный размерный фактор $\Delta V/V$ по отношению к Zr равен -0,34), а также Y (+0,448), Sr (+0,426); в наибольшем количестве образуется Mo (150-160 p.p.m. за 6 лет облучения в реакторе ВВЭР-1000 в зависимости от состава сплава);

- для ниобия Nb (+0,22) – это Mo (-0,34), Y(+0,448), Zr (0); в наибольшем количестве образуется также Mo (4-9 p.p.m. в тех же условиях);

- для олова Sn (-0,037), – это In (-0,055), Sb (+0,019), Te (-0,372);

- для Fe (-0,512) – это Mn (-0,464), Co (-0,512);

- для хрома (-0,488) – это V (-0,413), Mn (-0,464) и Fe (-0,512);
- в случае Ni (-0,533) – это Co (-0,512), Fe (-0,512), Cu (-0,488);
- в случае V (-0,413) – это Cr (-0,488); в случае Si – это S, P, появление тантала возможно в результате трансмутации гафния, всегда содержащегося в цирконии.

Содержание остальных добавок (кроме Mo), образовавшихся в результате трансмутации, составляет единицы и доли р.р.т. Рассмотрим два ряда сплавов на основе циркония, приведенных в табл. 3.5: исходный ряд и модифицированный ряд сплавов.

С металловедческой точки зрения тройные сплавы циркония Zr-Fe-M, представленные в табл. 3.5, можно разделить на две группы, характеризующиеся сходными чертами диаграмм состояния бинарных систем Zr-Me в каждой группе. Первую группу образуют сплавы с добавками V, Cr, Mo. В бинарных сплавах циркония с этими металлами имеется только одна промежуточная фаза $ZrMe_2$. Температура образования фазы $ZrMe_2$ повышается в последовательности V, Cr, Mo. По мере увеличения температуры плавления металла добавки соответственно растут и температура образования эвтектики.

Таблица 3.5. 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

Тройные сплавы, содержащие Nb или Ta, образуют вторую группу. Растворимость Nb и Ta в α -Zr при комнатной температуре мала, но из-за близости атомных радиусов Zr, Nb и Ta существует непрерывный ряд твердых растворов Zr с Nb и Ta в β -области.

В рассматриваемых сплавах при их формировании и трансмутации в принципе могут реализоваться три случая. Во-первых, независимо друг от друга могут образовываться интерметаллиды систем Zr-Fe и Zr-Me. Во-вторых, возможно формирование интерметаллидов смешанного состава, содержащих Zr, Fe и Me. И наконец, не исключено выпадение интерметаллидов бинарной системы Fe-Me. На рис. 3.29–3.30 представлены мессбауэровские спектры поглощения циркониевых сплавов.

Спектр сплава Zr-Fe при комнатной температуре является дублетом с более интенсивной правой компонентой (рис. 3.29а). 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.

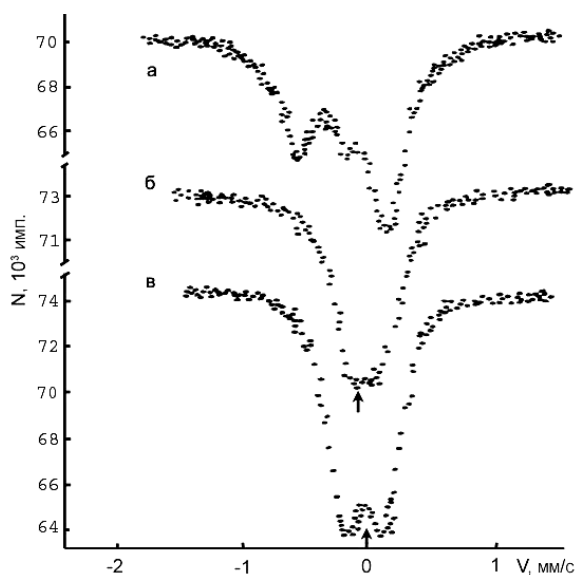


Рис. 3.29. Спектры поглощения сплавов: а) Zr-1,03%Fe, б) Zr-0,51%Fe-0,5%Cr, в) Zr-0,51%Fe-0,5%Mo

Положение спектра δ и величина расщепления Δ близки к соответствующим значениям спектра, отнесенного к интерметаллиду Zr_3Fe .

Как указывалось выше, в α -области богатых цирконием сплавов $Zr-Fe$ могут образовываться интерметаллиды Zr_2Fe , Zr_3Fe и Zr_4Fe . Фаза Zr_2Fe кристаллизуется в структуре C16 (типа $CuAl_2$) и имеет тетрагональную структуру с параметрами кристаллической решетки $a=6,39 \text{ \AA}$, $c=5,60 \text{ \AA}$. Примесь кислорода стабилизирует фазу Zr_2Fe со структурой типа Ti_2Ni . Стабильная при комнатной температуре фаза Zr_3Fe образуется после высокотемпературного отжига (1100–1200 K) и имеет орторомбическую структуру типа Re_3V со значениями параметров $a=3,326 \text{ \AA}$, $b=10,988 \text{ \AA}$, $c=8,807 \text{ \AA}$. На ранней стадии кристаллизации сплава $Zr_{80}Fe_{20}$ образуется метастабильная фаза $\alpha-Zr_4Fe$ 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 $\beta-Zr_4Fe$ с параметрами решетки $a=3,283 \text{ \AA}$, $b=3,553 \text{ \AA}$, $c=6,687 \text{ \AA}$. Метастабильная орторомбическая фаза $\beta-Zr_4Fe$ была обнаружена также после лазерного облучения системы $Fe-Zr$ [40]. Так как локальное окружение атомов железа в этих фазах некубическое, то их спектры должны характеризоваться квадрупольным расщеплением или уширением.

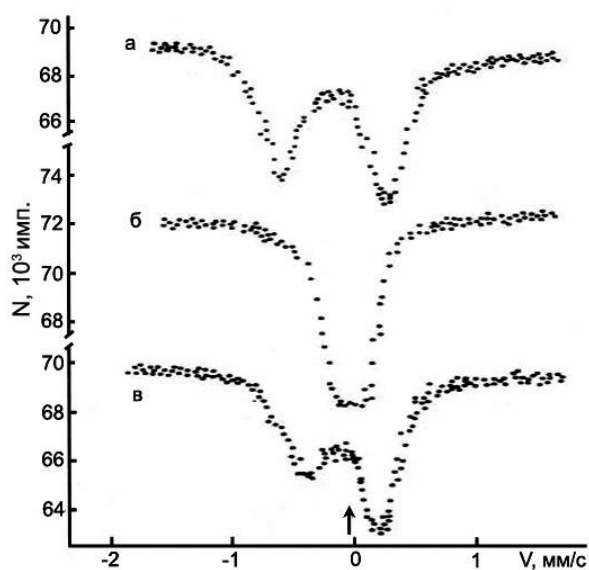


Рис. 3.30. Спектры поглощения сплавов систем: а) $Zr-Fe$; б) $Zr-Fe-Nb$: после отжига (970 K, 5 ч); в) $Zr-Fe-Ta$ (после отжига 970 K, 5 ч)

Параметры спектра (рис. 3.29а) характерны для фазы Zr_3Fe с добавкой Zr_2Fe и $\beta-Zr_4Fe$.

Введение ванадия и хрома в сплав Zr-Fe приводит к резкому изменению вида спектра: вместо дублета возникает одиночная уширенная линия (рис. 3.29б). Уменьшение градиента электрического поля на ядрах Fe^{57} указывает на образование фаз смешанного состава на основе ZrV_2 и $ZrCr_2$ соответственно.

Применим результаты по идентификации интерметаллических фаз в тройных сплавах на основе циркония к моделированию трансмутационных эффектов. Следуя изложенным в разделе 3.2 доводам о преимущественном формировании этих фаз, укажем, что образованию 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. Вследствие разбавленности сплавов можно считать, что коэффициенты распределения примесей Fe и V в тройном сплаве Zr-Fe-V не будут существенно отличаться от коэффициентов двойных систем. Коэффициенты распределения примесей Fe и V между твердой и жидкой фазами в бинарных системах Zr-Fe и Zr-V при кристаллизации примерно равны (соответственно, 0,27 и 0,32 при 2133 К). Кристаллическая структура единственного в системе Zr-V интерметаллида ZrV_2 , обладающего кубической структурой типа C15, термодинамически более стабильна, чем структура типа C16, в которой кристаллизуется Zr_2Fe .

Кристаллическая структура фаз ZrV_2 и $ZrCr_2$ относится к типу C15 ($MgCu_2$) и, так как является кубической, термодинамически более стабильна. Температуры образования фаз Zr_4Fe и Zr_3Fe лежат ниже температур образования ZrV_2 и $ZrCr_2$. Фаза ZrV_2 образуется перитектической реакцией при 1500 К, а фазы Zr_4Fe и Zr_3Fe в системе Zr-Fe начинают формироваться таким же образом при 1150 К и 1370 К соответственно [4]. Таким образом, формируется фаза на основе интерметаллидов ZrV_2 и $ZrCr_2$ с замещением части атомов ванадия или хрома атомами железа.

Понижение температуры образцов до 80 и 4,2 К уширяет спектр сплава Zr-Fe-V (рис. 3.31). Это уширение обусловлено кристаллографическими и магнитными переходами. Известно, что кубическая фаза ZrV_2 превращается в орторомбическую при 121 К. Поэтому, если в $Zr(Fe_xV_{1-x})_2$ происходят такие переходы, то на ядрах Fe^{57} ниже температуры перехода должен появляться градиент электрического поля, а характеристические температуры переходов должны зависеть от x . При понижении температуры до 80 и 4,2 К спектр сплава Zr-Fe-Cr также уширяется, что может быть связано с протекающими в этом диапазоне температур, как и для сплавов Zr-Fe-V, кристаллографическими и магнитными переходами в выделениях фазы $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$ (рис. 3.31).

Так как атомные радиусы Fe, V, Cr близки, то поэтому 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 интенсивную правую компоненту.

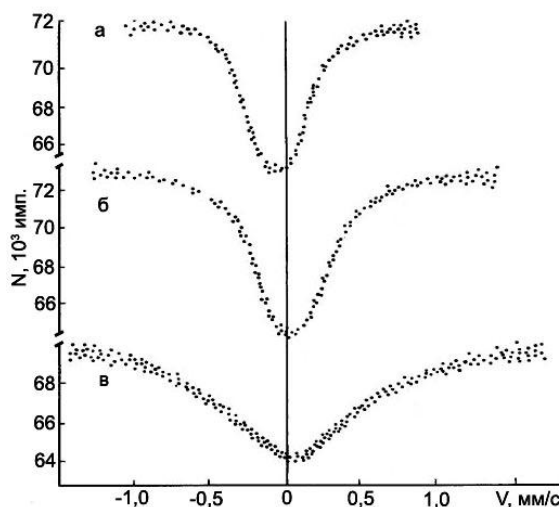


Рис. 3.31. Спектры поглощения сплава Zr-Fe-V. а) 300 К, б) 80 К, в) 4,2 К

После отжига более четко проявляется дублетная структура спектра (рис. 3.29в), подобная спектру сплава Zr-Fe (рис. 3.29а), но спектр имеет меньшее расщепление. В сплавах Zr-Fe-Mo в интервале температур 973–1273 К интерметаллиды представлены фазами $ZrMo_2$ и $ZrFe_2$, циркониевый угол включает до 25 вес%(Mo+Fe).

Размытая форма спектров поглощения, характерная для сплавов Zr-0,51%Fe-0,3%Mo и Zr-0,51%Fe-0,5%Mo до отжига, связана с неоднородностью структуры и состава образующихся после сплавления интерметаллидов, что приводит к широкому набору локальных окружений ядер Fe^{57} . Отжиг способствует перераспределению атомов Fe и Mo, в результате которого, видимо, происходит распад на фазу $(Zr_{1-x}Mo_x)_2Fe$ с растворенными в ней атомами Mo, замещающими атомы Zr, и на фазу $ZrMo_2$. Вывод о наличии в фазе Zr_2Fe атомов Mo следует из меньшей, по сравнению со сплавом Zr-Fe, величины расщепления. Анизотропия интенсивностей линий дублета сплавов Zr-Fe-Mo указывает на присутствие еще хотя бы одного соединения. Замещение атомами Fe атомов Zr или Mo в $ZrMo_2$ маловероятно из-за неблагоприятных размерных факторов, поэтому таким соединением может быть фаза Лавеса $(Zr_xMo_{1-x})Fe_2$.

Соединение $(Zr_xMo_{1-x})Fe_2$ имеет структуру типа C15 для $x > 0,75$ и типа C14 для $x < 0,5$. Температуры Кюри лежат выше 300 К для $x > 0,5$. Спектр фазы $MoFe_2$ со структурой типа C14 характеризуется при комнатной температуре сдвигом, близким к сдвигу фаз WFe_2 и $NbFe_2$, и небольшим квадрупольным расщеплением (около 0,45 мм/с при комнатной температуре), приводящим лишь к уширению спектров.

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 $(Zr_{1-x}Mo_x)Fe$. Разный характер влияния добавки Mo и добавок V и Cr на формирование интерметаллидов в сплаве Zr-Fe следует связать с размерным фактором.

Введение Nb в сплав Zr-Fe приводит к уширению линий и уменьшению расщепления дублета (рис. 3.30а). Отжиг существенно изменяет фазовый состав сплава: вместо дублетного спектра поглощения наблюдается одиночная уширенная линия (рис. 3.30б). Как и в случае сплава Zr-Fe-Mo, следует предположить присутствие выделений фазы смешанного состава $(Zr_xNb_{1-x})Fe_2$, учитывая сильную асимметрию интенсивностей компонент дублета. Эта фаза имеет структуру типа C15 для $x > 0,65$ и структуру типа C14 для $x < 0,55$. Она ферромагнитна для больших x , причем, если $x > 0,7$, то температура Кюри выше 300 К [41]. Изомерный сдвиг $(Zr_xNb_{1-x})Fe_2$ и квадрупольное расщепление для структур C15 и C14 при комнатной температуре не зависят от состава (постоянные квадрупольного взаимодействия, соответственно равны 0,7 и 0,9 мм/с). Таким образом, в сплавах Zr-Fe-Nb в α -области формируются фазы типа $(Zr, Nb)_2Fe$ и $(Zr, Nb)Fe_2$.

Спектр поглощения сплава Zr-Fe-Ta до отжига размыт. Отжиг приводит к сужению спектра, причем проявляется небольшое квадрупольное расщепление (рис. 3.30в). По аналогии со сплавом Zr-Fe-Nb и в этом случае также можно предположить наличие по крайней мере двух железосодержащих фаз, одна из которых кристаллизуется на основе соединения Zr_2Fe (она распадается при отжиге, как и в случае сплава Zr-Fe-Nb), а вторая – на основе $TaFe_2$, а именно – $(Zr, Ta)_2Fe$ и $(Zr, Ta)Fe_2$.

Как отмечалось выше (3.2.), по данным электронной микроскопии выделения вторых фаз в деформированных сплавах распределены равномерно в металлической матрице (рис. 3.24, 3.25). Средний размер частиц интерметаллидов во всех деформированных сплавах перед отжигом составлял 100–200 Å. При температурах выше 670 К в сплавах начинается рост зерен (в среднем от 1–5 мкм до 50 мкм) и частиц выделений. Так, отжиг при 970 К в течение 15 ч приводит к увеличению размера частиц в сплаве Zr-1,02%Fe до 1100 Å, в сплаве Zr-0,51%Fe-0,5%Nb – до 600 Å, в сплаве Zr-0,51%Fe-0,51%V – до 700 Å. С точки зрения анализа изменения микроструктуры исходных сплавов, приведенных в табл. 3.5, при их возможной модификации в

результате ядерной трансмутации последовательность влияния легирующих добавок может быть иной, но картина формирования микроструктуры от этого не изменяется.

Радиационная стойкость циркониевых сплавов во многом определяется радиационной стойкостью фаз, входящих в состав 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 распадаться, атомы будут выходить за пределы выделения. Разупорядочению и аморфизации подвергаются внешняя область выделения и прилегающая к выделению область матрицы.

Возможно, вследствие повышенной концентрации легирующих элементов в образующейся оксидной пленке на циркониевых сплавах при работе ТВЭЛов с учетом симбатного 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 подразмерных атомов Mo из Zr и Nb. Распределение атомов после трансмутации является случайным и равномерным в объеме сплава в процессе облучения.

На основе анализа полученных результатов видно, что возможны различные варианты образования фаз с включением трансмутационных атомов в модифицированных сплавах. Эволюция микроструктуры модифицированных сплавов, по сравнению с исходными сплавами, 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 подрамерностью образующихся атомов Mo ($-0,344$), что ограничивает рост межузельных 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 $(Zr_{1-x}Mo_x)_2Fe$.

Перспективные сплавы циркония с добавками хрома, не только используются, но и разрабатываются в программах подобных «SCANUC»[34]. 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 типа $Cr \rightarrow V$ фазы $Zr(Fe_xV_{1-x})_2$ очень близки друг к другу, что играет свою роль и после трансмутации при дальнейшем облучении, например, $V \rightarrow Cr$. Малое различие в объемных размерных факторах атомов исходных легирующих элементов Cr , Fe , Ni и образующихся после трансмутации атомов V , Mn , Co и Cu не влияет на эволюцию микроструктуры сплавов циркония после облучения. Однако при анализе влияния процессов трансмутации на микроструктуру сплавов следует учитывать особенности кристаллизации двойных сплавов на основе циркония с добавками хрома и ванадия.

В дальнейшем необходимо проведение детальных исследований влияния изменения элементного и фазового состава на микроструктуру сплавов в процессе имитационных экспериментов по облучению и при анализе коррозии

сплавов в агрессивных средах, в частности в воде высоких параметров. Эти направления должны входить в новую схему исследований последствий эффекта ядерной трансмутации компонент циркониевых сплавов.

Таким образом, микроструктура тройных сплавов, моделирующих трансмутационные явления, отличается от микроструктуры исходных сплавов и определяется механизмами кристаллизации двойных и тройных сплавов на основе циркония и особенностями фазообразования.

Кристаллическая структура и тип исходных и образовавшихся после трансмутации интерметаллидов различаются. Ансамбли частиц интерметаллидов в исходных сплавах разного состава и сплавах, образовавшихся после трансмутации, характеризуются различным типом связи с циркониевой матрицей. Исходные и моделирующие сплавы характеризуются различным поведением при имитационном облучении сплавов, что подтверждено результатами работ [42–44].

Необходимо учитывать электронную структуру химических элементов, легирующих цирконий, состав и концентрацию технологических примесей в сплавах при полном анализе влияния процессов трансмутации на эволюцию микроструктуры сплавов циркония под облучением.

§ 3.4. Формирование интерметаллидов на поверхности сплавов циркония

*Кто делает то, что сможет,
делает то, что должен.
Мадам де Скюдери*

В этом разделе приведены результаты исследования с помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах Fe^{57} структуры и фазового состава интерметаллических фаз на поверхности сплавов циркония.

Вследствие малой растворимости легирующих добавок при легировании циркония в металлической матрице сплавов образуются нанокристаллические выделения интерметаллических фаз сложного состава (размером 10–100 нм). При этом формируется микроструктура сплава с выделениями твердых нанокристаллических частиц в металлической матрице. Одним из ядерно-физических методов анализа фазового состава циркониевых сплавов является мессбауэровская спектроскопия на ядрах Fe^{57} . Метод ядерной гамма-резонансной спектроскопии на ядрах Fe^{57} и Sn^{119} обладает высокой чувствительностью (до 10^{14} ат/см³) и высоким энергетическим разрешением и эффективно применяется в геометриях пропускания и рассеяния для информативного и локального исследования электронных и магнитных свойств, динамики решетки, фазовых превращений и фазового состава в железо- и оловосодержащих материалах как в объеме, так и в приповерхностных слоях глубиной до 0,1 мкм. Актуальна задача исследования влияния легирующих добавок на образование фаз и фазовые превращения в сплавах циркония с добавками железа, в которых формируется набор включений интерметаллических фаз, эффективно модифицирующих микроструктуру и поверхность сплавов [4, 45–47].

С помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах Fe^{57} в геометрии обратного рассеяния с регистрацией конверсионных электронов (МСКЭ) в поверхностных слоях сплава Zr-Fe^{57} 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 [48].

На рис. 3.32 приведен МСКЭ спектр рассеяния образца сплава $\text{Zr-1,03at\%Fe}$ после отжига при 970 К в течение 1 ч. Параметры спектра характерны для фазы Zr_3Fe с небольшой добавкой фазы $\beta\text{-Zr}_4\text{Fe}$.

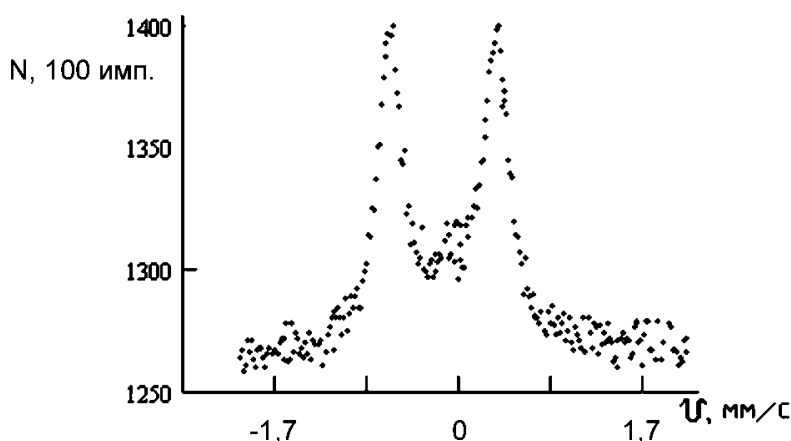


Рис. 3.32. Мессбауэровский спектр сплава Zr-1,03 ат%Fe после отжига при 970 К в течение 1 ч

Поверхностная сегрегация интерметаллических фаз 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.

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.

По рентгеноспектральным данным распределение элементов Fe, O, C по линии пересечения интерметаллического включения в поверхностном слое отожженных сплавов Zr-Fe неоднородно и повышение концентрации Fe в области включения, оказавшегося на поверхности сплава за счет сегрегации интерметаллидов в поверхностный слой, сопровождается неоднородным распределением примесей внедрения вблизи одного из включений, обнаруженных на поверхности сплава в течение 5 ч сплава Zr-0,63вес.%Fe (рис. 3.33–3.35).

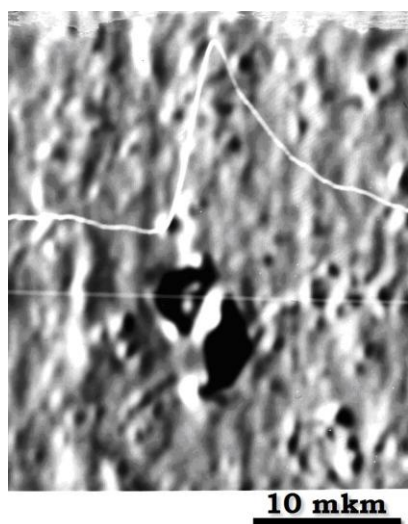


Рис. 3.33. Распределение Fe по линии сканирования поверхности отожженного при 970 К в течение 5 ч сплава Zr-1,03ат% Fe

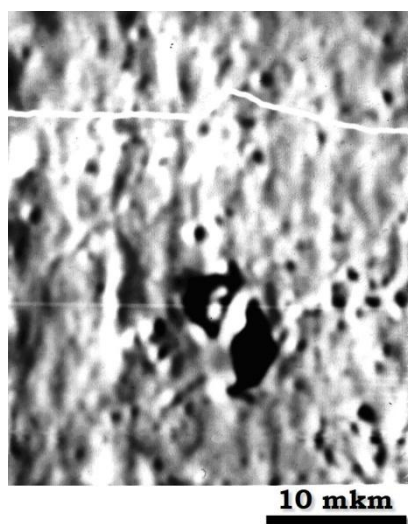


Рис. 3.34. Распределение О по линии сканирования поверхности сплава Zr-1,03ат%Fe, отожженного при 970 К

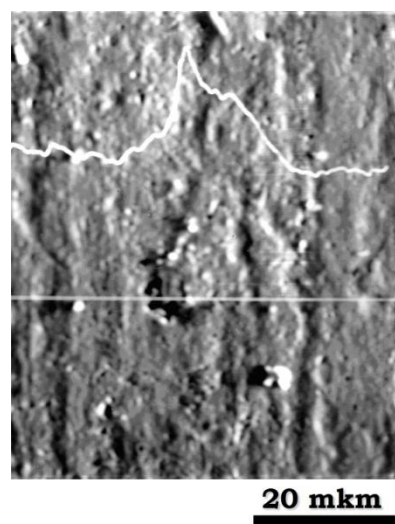


Рис. 3.35. Рентгеновский спектр Fe на поверхности образца сплава Zr-1,03ат%Fe вдоль линии сканирования

Пик распределения примесей внедрения вблизи включений связан как с упругими напряжениями в этой области, так и с особенностями структуры интерметаллических фаз. Обращает на себя внимание поведение примеси кислорода в процессе отжига и, следовательно, в процессе миграции включений интерметаллических фаз (рис. 3.34). Пик содержания кислорода в области вблизи включения уменьшается при повышении температуры отжига сплава Zr-Fe.

На рис. 3.35 представлен рентгеновский спектр поверхности образца сплава Zr-1,03ат%Fe вдоль линии сканирования по поверхности отожженного образца. Видно, что при сканировании поверхности отожженного при 870 К образца сплава Zr-1,03ат%Fe вдоль линии сканирования наблюдается резкий пик интенсивности железа. Это свидетельствует об образовании в поверхностном слое глубиной до 1 мкм крупных включений железосодержащих фаз.

Размер включения в случае рис. 3.33 составляет около 0,5 мкм. Фазовый состав таких включений определялся с помощью метода МСКЭ. Исходный

спектр соответствует номинальному содержанию интерметаллических фаз в сплавах Zr-0,51ат%Fe и Zr-1,03ат%Fe на поверхности и в объеме материала в отсутствие сегрегационных процессов.

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. Нормированная на концентрацию Fe^{57} интегральная интенсивность спектра исходного образца соответствует однородному распределению включений и используется для расчета коэффициента сегрегации (обогащения) поверхностного слоя интерметаллическими включениями – χ . Расчет χ проводили по формуле (3.2): $\chi = \frac{y^{1-y}}{x^{1-x}}$, где x – объемная концентрация изотопа Fe^{57} ; y – поверхностная концентрация примеси Fe^{57} в составе интерметаллических фаз в слое до 3000 Å. Расчет концентрации C_{Fe} проводили по формуле: $C_{\text{Fe}} = C_{\text{исх}} \cdot \chi$. Величина $C_{\text{исх}}$ – поверхностная концентрация в слое до 3000 Å примеси Fe^{57} в составе исходной интерметаллической фазы. Анализ экспериментальных данных целесообразно проводить с привлечением эффективной 3D методики «Сплайн» сглаживания данных. Для описания поверхностной сегрегации включений интерметаллических фаз экспериментальные данные представлены в виде трехмерных диаграмм в координатах C - T - t , где C – концентрация атомов Fe^{57} , входящих в состав интерметаллической фазы, T – температура отжига, t – время отжига. Такая диаграмма позволяет определить области структурной и фазовой устойчивости сплавов циркония, положение границы между различными структурно-фазовыми состояниями, а также параметры стабильности микроструктуры сплавов. Диаграммы позволяют также наглядно продемонстрировать кинетику сегрегации в сплавах.

Анализ C - T - t диаграмм для сплавов Zr-Fe позволяет выявить область максимального роста концентрации атомов Fe^{57} в температурном диапазоне 800-900 К и времени отжига 3-8 часов (рис. 3.36-3.37).

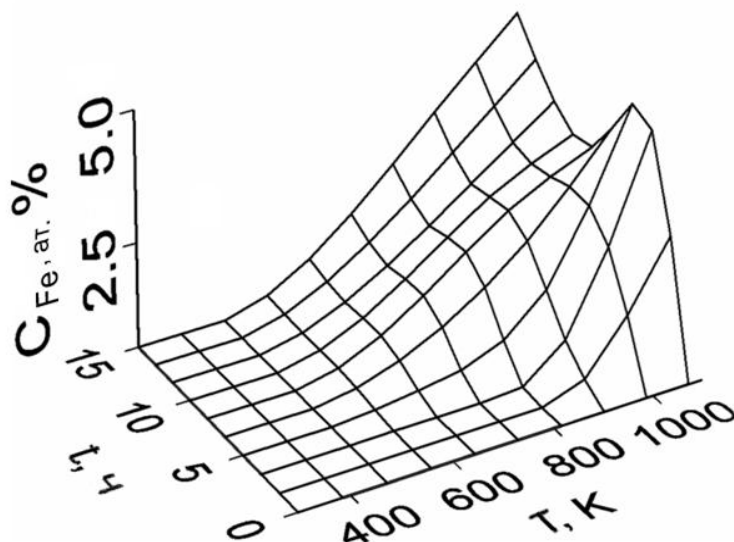


Рис. 3.36. Диаграмма $C(\text{ат\%Fe})-T-t$ для сплава $\text{Zr-0,51ат\% Fe}$, демонстрирующая сегрегацию железа в поверхностном слое 0,3 мкм при отжиге деформированного сплава

Процессы миграции включений в сплавах $\text{Zr-0,51ат\%Fe}$ и $\text{Zr-1,03ат\%Fe}$ обусловлены сегрегацией частиц фаз в поверхностном слое толщиной около 0,1 мкм. Приповерхностная сегрегация проявляется в резком, начиная с температур отжига 773 К, увеличении в несколько раз экспериментальных значений величины эффекта рассеяния ξ спектров МСКЭ, значит и концентрации C атомов Fe^{57} , входящих в состав интерметаллических фаз, в слое глубиной 3000 Å. По экспериментальным данным эффекта рассеяния ξ рассчитаны значения концентрации C атомов Fe^{57} в составе интерметаллических фаз в поверхностном слое. Подобную неравномерность в развитии процесса сегрегации следует связывать со сменой механизмов миграции включений. В [49] приведены результаты исследования сегрегации на поверхности монокристалла сплава $\text{Zr-0,06\%Fe}$. При отжиге на поверхности наблюдается два процесса: преципитация и сегрегация. В процессе сегрегации при 800 К наблюдается максимум образования сверхструктуры (1x2).

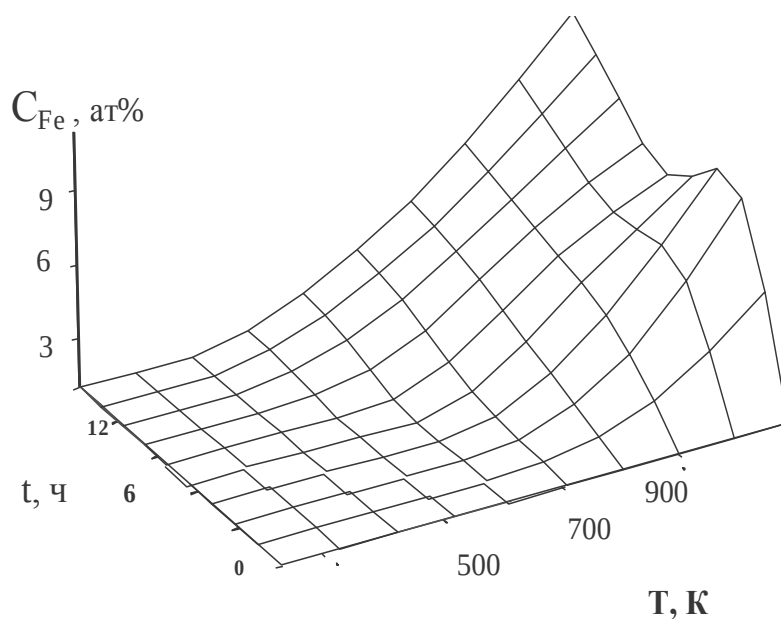


Рис. 3.37. Диаграмма сегрегации железа или C-T-t диаграмма поверхностной сегрегации атомов Fe^{57} в сплаве $\text{Zr-1,03at\%Fe}$

В приближении Аррениуса для процесса поверхностной сегрегации получены значения эффективной энергии активации, оказавшиеся близкими для исследованных сплавов и равными 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 [50].

Пластическая деформация отожженных железосодержащих сплавов приводит к уменьшению интенсивности спектров рассеяния МСКЭ на ядрах Fe^{57} (рис. 3.38). Такое уменьшение интенсивности спектров может быть обусловлено как уменьшением доли интерметаллических включений в приповерхностном слое, так и, в меньшей степени, уменьшением величин фактора Дебая–Валлера. Уменьшение величин фактора Дебая–Валлера может быть вызвано измельчением частиц интерметаллидов при перерезании выделений, образующимися при деформации поверхностного слоя дислокациями. Эти результаты удовлетворительно согласуются с данными по движению интерметаллидов в сплавах циркония при импульсном лазерном облучении поверхности.

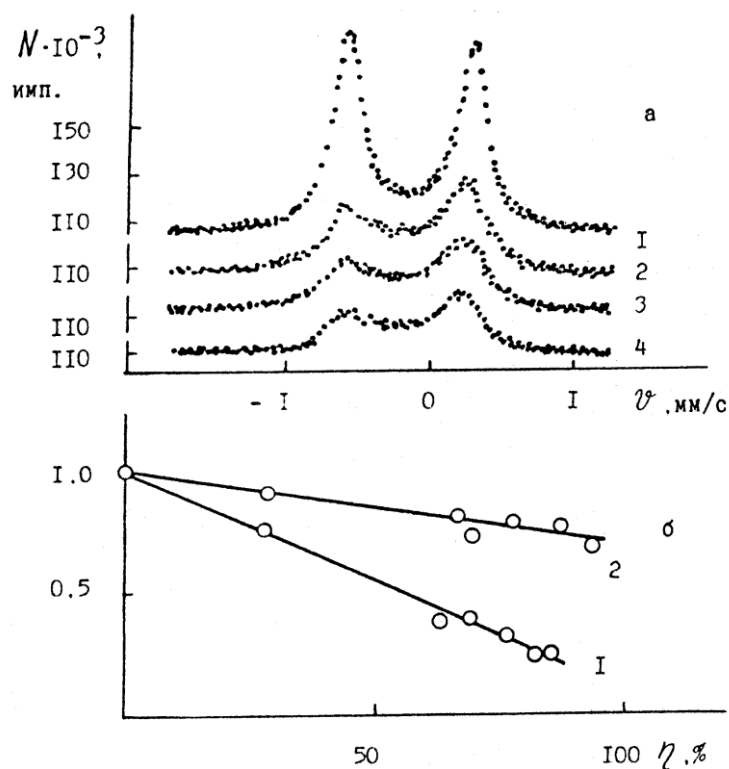


Рис. 3.38. Спектры сплава Zr-0,63вес.%Fe после отжига (1) и прокатки со степенью обжата 62 % (2), 78 % (3), 88 % (4) — (а). Зависимости интенсивности спектров от степени обжата для сплавов Zr-0,63 вес.%Fe (1) и Zr-0,31вес.%Fe-1вес.%Ta (2) — (б)

По данным МСКЭ и рентгеноспектральных исследований, обнаруженная нами ранее [47-49] поверхностная сегрегация включений интерметаллических фаз была использована для расчета параметров миграции частиц включений фаз по диаграммам в координатах $C(\text{ат}\% \text{Fe}^{57}) - t$. Эти зависимости для различных температур отжига приведены на рис. 3.39, где представлены типичные зависимости кинетики миграции атомов железа в составе интерметаллических фаз, полученные для различных температур отжига деформированного сплава, в данном случае сплава Zr-0,51ат%Fe. Максимальное значение скорости миграции включений интерметаллических фаз в поверхностный слой, оцененное по таким кривым, составляет $v=10^{-9}$ м/с. Сравнение этих данных со значениями скоростей миграции границ зерен

подтверждает предположение о переносе интерметаллических фаз в поверхностный слой при перемещении границ зерен.

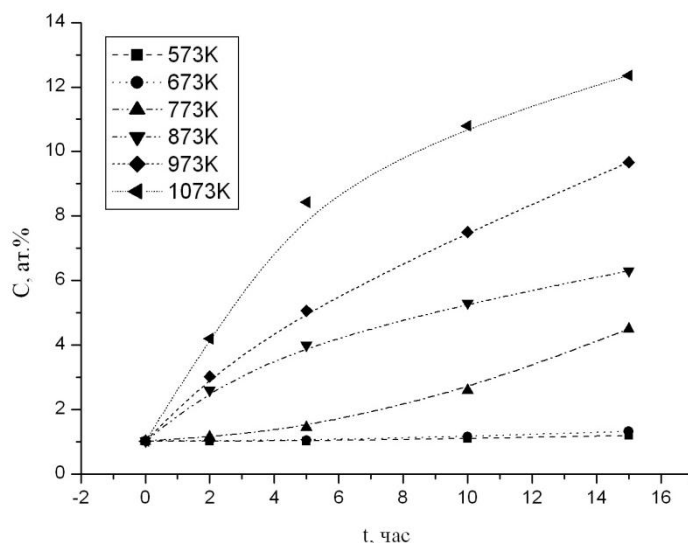


Рис. 3.39. Зависимость концентрации атомов железа в зависимости от времени отжига деформированного сплава Zr-0,51 ат.% Fe для разных температур отжига

Подвижность границ зерен M можно оценить из выражения для скорости движения включений

$$v = M \cdot \Delta F, \quad (3.3)$$

где ΔF – движущая сила процесса (в том числе запасенная энергия пластической деформации). Максимальное значение скорости миграции V частиц интерметаллических включений по данным рис. 3.39 в поверхностный слой составляет от $5 \cdot 10^{-10}$ до $5 \cdot 10^{-9}$ м/с в зависимости от температуры отжига. Тогда оценка подвижности M изменяется в пределах 10^{-15} - 10^{-16} м⁴/(Дж с) для различных режимов термической обработки деформированных сплавов. 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.

Сегрегация Fe к поверхности монокристалла сплава Zr-0,06%Fe привела к образованию выделений фаз, занимающих около 15 % площади поверхности, с формированием фазы Zr_3Fe . Около 70 % атомов Fe занимают первый атомный слой. Данные по Оже-спектроскопии для энергии активации сегрегации дают значение 1,96 эВ, что соответствует параметрам объемной диффузии [49].

Эти результаты хорошо совпадают с нашими данными, полученными для поликристаллических сплавов [51]. Обогащение объема поверхностного слоя до значения 12ат%Fe соответствует участку площади поверхности, занимаемой выделениями фаз около 15 %. Логичным является и заключение об объемном характере диффузии в случае монокристалла [49] в отличие от поликристаллов, для которых миграция включений связана с миграцией границ зерен.

Таким образом, изохронный отжиг сплавов Zr-0,51ат%Fe и Zr-1,03ат%Fe в диапазоне температур 573–1073 К приводит к стабилизации кристаллической структуры интерметаллидов в сплавах. При изохронном отжиге в диапазоне 370–970 К наблюдается переход атомов железа в фазу Zr_3Fe . Обнаружена высокая подвижность частиц интерметаллических фаз в бинарных сплавах системы цирконий–железо. Малая растворимость Fe в α -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 и выделениях. Содержание железосодержащих фаз в приповерхностном слое, как видно из рис. 3.38, можно с помощью отжига увеличить в несколько раз.

Вторую наиболее важную в прикладном плане группу сплавов составляют тройные сплавы Zr-0,51%Fe-0,5%Nb; Zr-0,51%Fe-1%Nb; Zr-0,51%Fe-2,5%Nb, а также четверные Zr-0,51%Fe-0,5%Cu-1%Nb (на основе йодидного Zr) и сплав типа «635» (Zr-Fe-Nb-Sn на основе кальцийтермического Zr).

Проведенная нами ранее [4] идентификация фаз в сплавах системы Zr-Fe-Nb подтверждается результатами работ [52–54]. При всех температурах в

диапазоне T (970–1270 K) в сплавах с содержанием 0,1-0,5 мас% Fe и 2,5 мас% Nb формируется тройное соединение состава (в мас%) $Zr_{46}Nb_{36}Fe_{18}$, имеющее гексагональную структуру с периодами решетки $a=0,54$ нм, $b=0,88$ нм, пространственную группу PC_3/mmc . Fe имеет систематическое влияние на фазовые равновесия в домонотектоидной области и играет роль стабилизатора β -фазы. В [54] было обнаружено тройное соединение состава $(Zr+(8-10)ат\%Nb+(36-38) ат\%Fe)$.

Как указывалось выше, выделения в исходном состоянии распределены в основном по объему зерен циркониевой матрицы. До отжига средний размер выделений в сплавах с добавками ниобия составлял 100-200 Å, расстояние между ними 300–400 Å. После отжига при 970 K средний размер выделений достиг 600 Å, а расстояние между ними – 1200 Å. Скорость роста выделений резко увеличивается, начиная с $T=770$ K. Согласно рентгенографическим данным, отношение параметров решетки c/a металлической фазы до отжига меньше, чем для чистого α -Zr – 1,5898 и 1,5914 соответственно. По литературным данным, для α -Zr отношение $c/a=1,5991$ [4]. С ростом температуры отжига величина c/a начинает расти, достигая значения, характерного для йодидного циркония. Напомним, идеальное соотношение для ГПУ-структуры $c/a=1,633$, что на 1 % отличается от значения «золотого сечения», равного первому числу Фибоначчи 1,618. Второе число Фибоначчи близко к значению c/a для ω -фазы.

Физический процесс укрупнения микроструктуры и высвобождения избыточной энергии поверхностей раздела обусловлен более высокой растворимостью мелких частиц, имеющих большое отношение площади их поверхности к объему. Изменение равновесной растворимости вызвано увеличением химического потенциала $\Delta\mu$ выделившейся фазы. При переходе малого количества фазы (dn молей) состава C_0 из выделения с плоской границей в выделение радиусом r с приростом химического потенциала $\Delta\mu$ свободная энергия увеличивается на $dF=\Delta\mu dn$. При росте выделений, когда объемная диффузия является лимитирующим механизмом, обычно

рассматривается простейшая модельная система, состоящая из двух сферических выделений, радиусы которых $r_1 < r_2$. Количество растворенных добавок возле выделений типа 1 будет больше, чем у выделений типа 2. За счет этого возникает диффузионный поток от частиц типа 1 к частицам типа 2. Этот поток приводит к растворению мелких выделений и росту крупных. В случае кинетики роста, лимитируемого переносом атомов через поверхность раздела, объемная диффузия поддерживает концентрацию добавок в матрице почти постоянной.

Этот случай реализуется в сплавах циркония с добавками железа и ниобия. Легирование α -Zr ниобием и железом приводит к выделению интерметаллидов $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{Fe}$ (1) и $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Fe}_2$ (2). При отжиге наблюдаются рост выделений (сопровожаемый фазовым превращением $1 \rightarrow 2$) и рекристаллизация. Движущей силой переноса атомов через поверхность раздела является разность химических потенциалов двух фаз $\Delta\mu$. Схема роста выделений в случае циркониевых сплавов, когда само исходное выделение малого размера состоит из двух, по крайней мере, фаз: нестабильной (1) и стабильной (2) – включает в себя дополнительную межфазную границу раздела. При предположении простой экспоненциальной зависимости относительного содержания стабильной и нестабильной фаз во включениях $A \sim \exp(-E/kT)$ по наклону графика Аррениуса (зависимости $\ln A$ от $1/T$) было получено среднее значение энергии активации процесса $E = (1,5 \pm 0,2)$ эВ (k – постоянная Больцмана). Оно меньше значения энергии активации диффузии примеси Fe в α -Zr (2,06 эВ), отнесенной к междоузельному механизму [4]. 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 путей ускоренной диффузии, обусловленных межфазными границами [55, 56] и более развитых границ зерен.

Кинетика фазового превращения $1 \rightarrow 2$ при отжиге протекает через две стадии. Первая (а) относится к малым временам отжига (0,2–3 ч) для 500 и 0,2–

1 ч для 700 С, вторая (б) – к более длительным. Увеличение концентрации Nb до 1 и 2,5 % приводит к более высокому содержанию фазы 2 в исходном состоянии по сравнению со сплавом Zr-0,5%Nb-0,31% Fe, а также к ускорению превращения 1→2. В сплавах с содержанием Nb 1 и 2,5 % первая стадия изотермического отжига практически отсутствует. Превращение 1→2 на первой стадии может быть связано с диффузией железа по границам зерен и межфазным границам, а также с миграцией этих границ. Легирование циркония ниобием приводит к изменению фазового состава железосодержащих интерметаллидов в объеме сплавов [9, 10]. Таким образом, процессы и механизмы роста интерметаллических включений на начальной стадии модификации нанокристаллических включений связаны с явлением приповерхностной сегрегации железосодержащих интерметаллидов.

По рентгеноспектральным данным, анализ элементов С, О, Fe, Zr по линии пересечения интерметаллического включения в поверхностном слое отожженных сплавов показывает, что неоднородность распределения элементов Zr и Fe в области включения за счет образования интерметаллидов сопровождается неоднородным распределением примесей внедрения С и О вблизи включения (рис. 3.40). Пик распределения примесей внедрения вблизи включений связан как с упругими напряжениями в этой области, так и с особенностями структуры интерметаллических фаз. Обращает внимание поведение примеси кислорода в процессе отжига и, следовательно, в процессе миграции включений интерметаллических фаз. Пик содержания кислорода в области вблизи включения уменьшается при повышении температуры отжига сплава Zr-1,03at%Fe. Результаты рентгеноспектрального элементного анализа согласуются с рентгеноструктурными данными об изменении значений параметров решетки *a* и *c* циркониевой матрицы в процессе термического отжига. Параметры решетки увеличиваются при повышении температуры отжига. Это можно связать с увеличением средней концентрации кислорода в матрице циркония за счет рассасывания скоплений кислорода вблизи включений интерметаллических фаз в процессе их миграции, коагуляции и

роста, а также поверхностной сегрегации при их взаимодействии с мигрирующими границами зерен.

Интегральная интенсивность спектра исходного образца, нормированная на концентрацию атомов Fe^{57} , соответствует однородному распределению включений и используется для расчета коэффициента сегрегации χ .

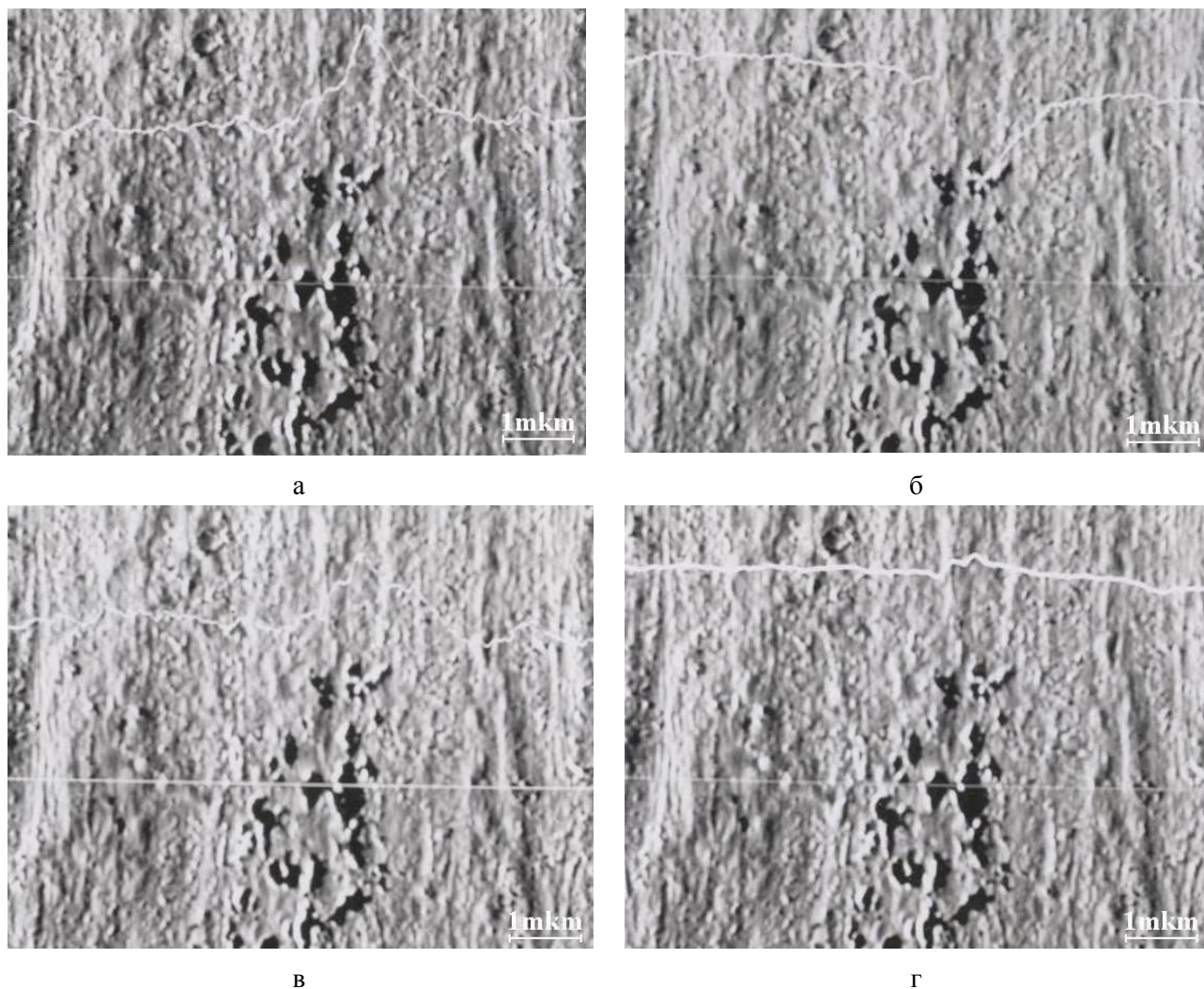


Рис. 3.40. Распределение C – (а), Zr – (б), Fe – (в), O – (г) по линии пересечения интерметаллического включения в поверхностном слое отожженного сплава

По данным МСКЭ и рентгеноспектральных исследований, обнаруженная ранее в тройных сплавах [3] поверхностная сегрегация включений интерметаллических фаз была использована для расчета параметров миграции частиц включений фаз и миграции границ зерен по построенным трехмерным диаграммам в координатах $C(\text{at}\% \text{Fe}^{57})-T(\text{K})-t$.

На рис. 3.41 приведена трехмерная (C - T - t) диаграмма для сегрегации включений в сплаве Zr-0,51ат%Fe-0,5ат%Nb.

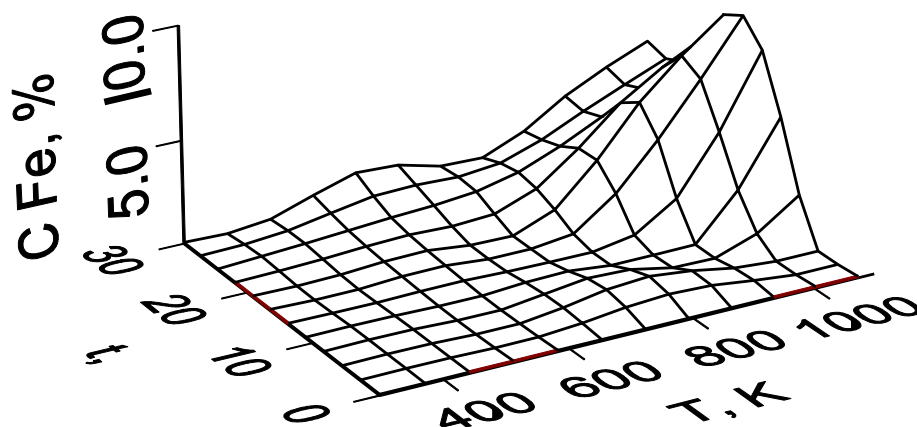


Рис. 3.41. C - T - t диаграмма для сплава Zr-0,31ат.%Fe-0,5ат.%Nb

Приповерхностная сегрегация проявляется в резком, начиная с температур отжига 773 К, увеличении в несколько раз величины эффекта рассеяния спектров МСКЭ. В сплавах системы Zr-Fe-Nb интенсивное развитие процесса сегрегации включений начинается с температур 870-900 К и времен отжига деформированных сплавов начиная с 5–10 мин.

Добавка ниобия в бинарный сплав Zr-0,51%Fe существенно изменяет вид концентрационных зависимостей $C(T, t)$. Это проявляется в смещении начала роста концентрации в поверхностном слое в область более высоких температур и больших времен, а также в уменьшении концентрации Fe^{57} в поверхностном слое. Сегрегация включений интерметаллических фаз была использована для расчета параметров миграции частиц включений в сплаве Zr-0,51%Fe-0,5ат%Nb (рис. 3.42).

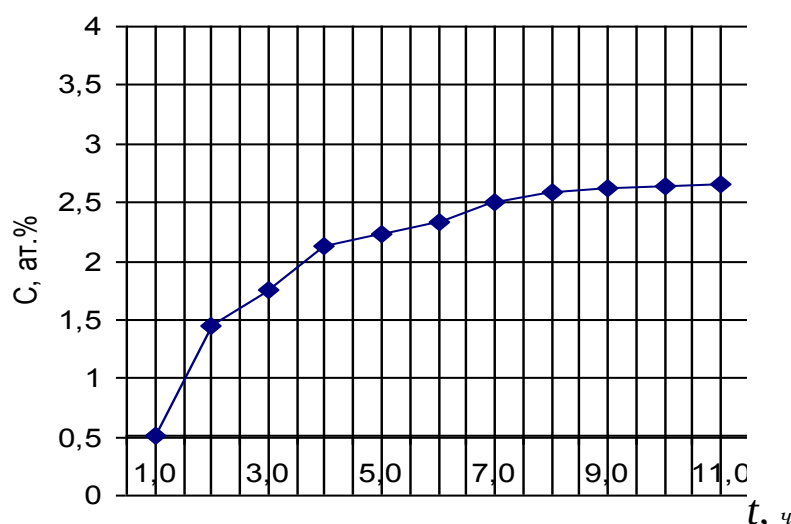


Рис. 3.42. Зависимость концентрации атомов Fe^{57} в поверхностном слое деформированного сплава $\text{Zr-0,51\%Fe-0,5ат\%Nb}$ от времени отжига при 973 К

Максимальное значение скорости миграции интерметаллических фаз в поверхностный слой, оцененное по таким кривым, для исследованных сплавов составляет $V=10^{-9}\text{--}5\cdot 10^{-10}$ м/с. Сравнение этих данных со значениями скоростей миграции границ зёрен подтверждает предположение о переносе интерметаллических фаз в поверхностный слой при перемещении границ зерен. Подвижность M границ зёрен можно оценить из выражения (3.3). Тогда оценка подвижности M изменяется в пределах $10^{-12}\text{--}10^{-16}$ м⁴/Дж·с для различных режимов термической обработки деформированных сплавов. С другой стороны, динамика миграции включений в процессе их сегрегации в сплаве $\text{Zr-0,51ат\%Fe-0,5ат\%Nb}$ удовлетворительно согласуется с результатами анализа миграции включений в бинарном сплаве Zr-Fe (0,51ат% и 1,03ат%).

Выделения в сплавах Zr-Fe-Nb распределены в основном по объёму зерен циркониевой матрицы. С увеличением температуры и длительности отжига происходит рост зерен и частиц выделений. До отжига средний размер выделений составлял 100–200 Å, расстояние между ними 300–400 Å.

После отжига в течение 15 ч при 970 К средний размер выделений достиг 600 Å, а расстояние между ними – 1200 Å. Скорость роста выделений резко увеличивается, начиная с $T=770$ К.

Увеличение содержания Nb в сплаве Zr-0,51ат. %Fe-Nb до 1 и 2,5 % (рис. 3.43, 3.44) приводит к существенному снижению интенсивности сегрегации включений в поверхностный слой и, следовательно, изменению динамики миграции включений, в данном случае сплава цирконий – железо. Как отмечалось выше, движение включений в твердых телах экспериментально исследовано в основном на неметаллических материалах [57], а в металлах это явление долгое время считалось исключительно редким и не имеющим практического значения. Подобная картина формирования 3D диаграмм характерна и для сплавов типа «635» Zr-Fe-Nb-Sn (рис. 3.45).

Однако в работах [58; 59] показано, что диффузионное движение кристаллических частиц интерметаллидов и окислов совместно с границами зерен (ГЗ) в циркониевых и промышленных дисперсно-упрочненных никелевых сплавах является процессом, определяющим необратимую деградацию микроструктуры при ползучести и, как следствие, стимулирующим ускоренное образование и рост пор.

Таким образом, динамика миграции и сегрегации мелкодисперсных частиц железосодержащих интерметаллических включений в поверхностные слои деформированных тройных сплавов с добавками ниобия при их термическом отжиге в диапазоне температур 570–1070 К обусловлена высокой подвижностью границ зерен в циркониевой матрице, тесно связана с процессами коагуляции частиц и их миграцией по межзеренным границам при термическом отжиге и сопровождается изменением степени когерентности связи интерметаллических фаз с циркониевой матрицей сплавов.

Напомним, что в следующую группу входят сплавы с добавками ванадия. Введение V приводит к образованию фазы на основе ZrV_2 , а именно $Zr(V_{1-x}Fe_x)_2$. К этой группе можно отнести и сплавы с добавками Cu и Cr, а также четверной сплав Zr-0,51%Fe-0,5%Sn-0,5%V. С одной стороны, общим для них является то, что в этих сплавах формируются тройные фазы $Zr(M_{1-x}Fe_x)_2$ и в процессе отжига наблюдается рост частиц включений интерметаллических фаз.

С другой стороны, в сплавах Zr-Fe-V и Zr-Fe-Cu-V практически не наблюдается интенсивной сегрегации включений интерметаллических фаз в поверхностных слоях.

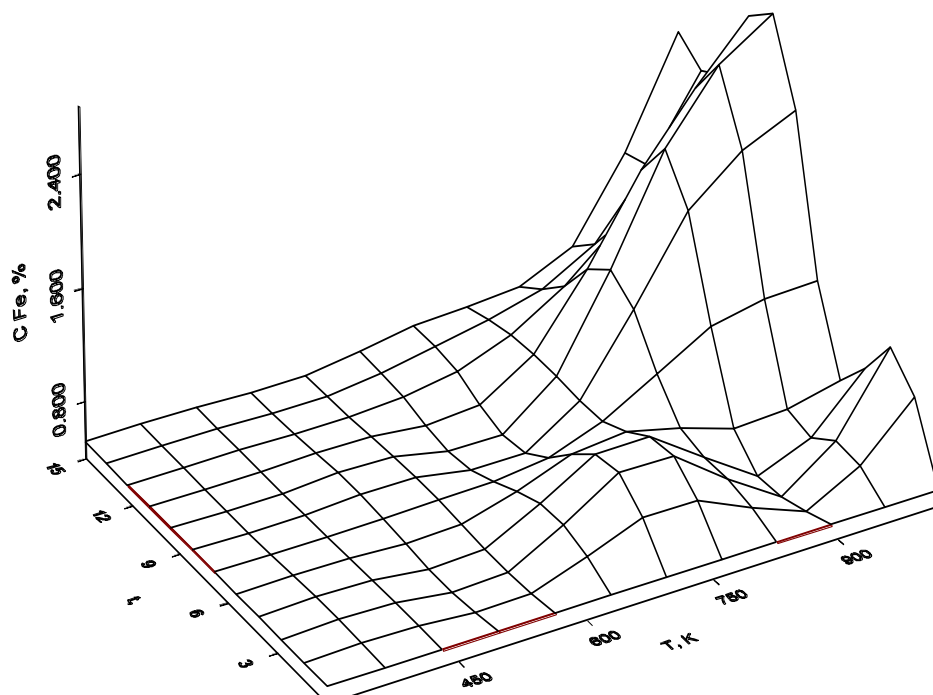


Рис. 3.43. Трехмерная (C-T-t) диаграмма для миграции включений в сплаве
Zr-0,51ат.%Fe-1ат.%Nb

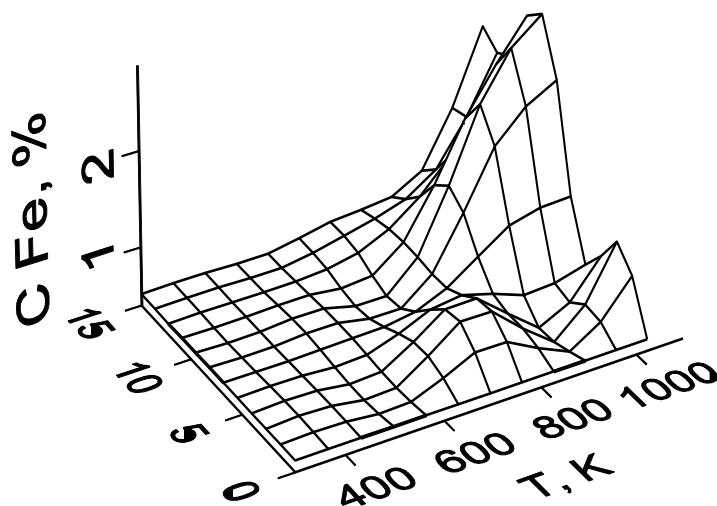


Рис. 3.44. Трехмерная (C-T-t) диаграмма для миграции включений в сплаве
Zr-0,51ат.%Fe-2,5ат.%Nb

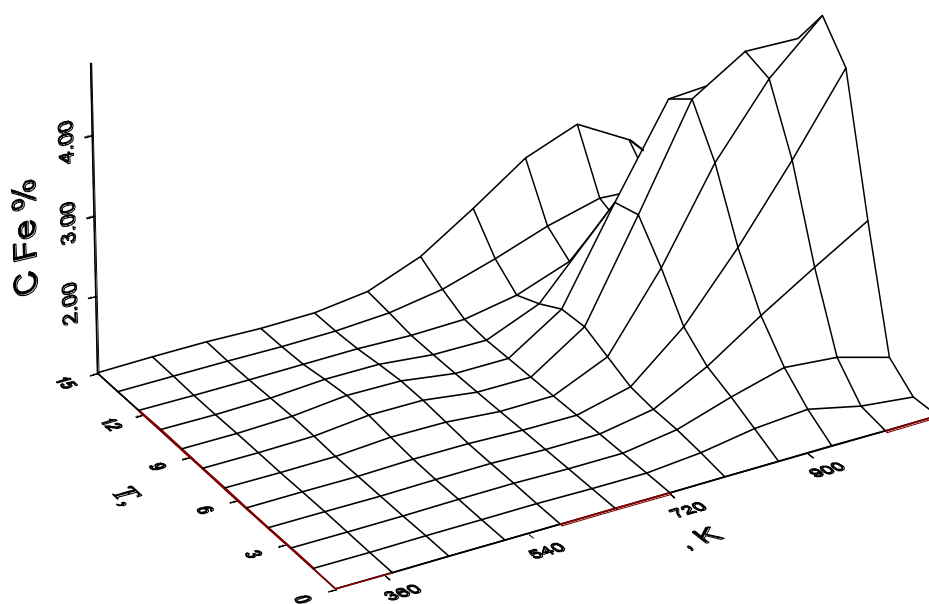


Рис. 3.45. Диаграмма (C-T-t) для сплава цирконий–железо–ниобий–олово

Это может быть обусловлено особенностями формирования единственной кристаллической структуры фаз на основе ZrV_2 . При $T > 127$ К фаза ZrV_2 имеет высокотемпературную кубическую структуру с параметром $a = 7,453$ Å. Выбор ванадия для дополнительного легирования циркония обусловлен тем, что при введении ванадия структура интерметаллических фаз и процессы фазообразования существенно отличаются от таковых при введении легирующих добавок других переходных металлов [5].

Особенности фазообразования в бинарных сплавах Zr-V в наибольшей мере по сравнению с другими металлами могут сказаться на интенсивности развития процесса сегрегации интерметаллических включений при термическом отжиге сплавов системы Zr-Fe-V. Результаты рентгеноструктурного исследования чистого йодидного циркония и сплава Zr-0,31вес.%Fe-0,28вес.%V приведены в таблице 3.6. Эти данные свидетельствуют, что, начиная с довольно низких температур (570 К) термического отжига деформированных материалов наблюдаются существенные изменения как параметров элементарной ячейки циркониевой матрицы, так и субструктурных характеристик матрицы циркония.

Напомним, что температура эксплуатации циркониевых сплавов в активной зоне ядерных реакторов составляет 570–590 К.

Таблица 3.6. Рентгеноструктурные данные для чистого циркония и сплава цирконий-железо-ванадий в зависимости от температуры отжига

Обработка →	Деформация		Отжиг (570 К)		Отжиг (670 К)		Отжиг (770 К)	
Параметры	Zr	Zr-Fe-V	Zr	Zr-Fe-V	Zr	Zr-Fe-V	Zr	Zr--Fe-V
a, Å	3,2288	3,2416	3,2294	3,2334	3,2294	3,2302	3,2291	3,2300
c, Å	5,1450	5,1468	5,1457	5,1468	5,1459	5,1464	5,1463	5,1461
c/a	1,5935	1,5877	1,5934	1,5918	1,5934	1,5932	1,5937	1,5932
D, Å	420	320	630	380	800	450	2300	900
$\langle \epsilon \rangle^{1/2} \cdot 10^3$	2,24	3,11	1,45	2,30	1,01	1,54	0,54	0,45
$\rho \cdot 10^{-10}, \text{см}^{-2}$	5,81	10,70	2,51	6,70	1,24	3,75	0,26	0,55

Процессы миграции включений в сплаве Zr-0,31вес%Fe-0,28вес%V отсутствуют и не приводят к сегрегации частиц интерметаллических фаз в поверхностном слое толщиной около 0,1 мкм. Исходный спектр соответствует номинальному содержанию интерметаллической фазы $\text{Zr}(\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ в сплаве на поверхности и в объеме материала в отсутствие процессов миграции.

На рис.3.46 приведена (C-T-t) диаграмма, позволяющая наглядно продемонстрировать кинетику сегрегации в сплаве Zr-0,31вес.%Fe-0,28вес.%V. Анализ диаграммы (C-T-t) для сплава Zr-Fe-V позволяет выявить область умеренного значения роста концентрации атомов Fe^{57} в температурном диапазоне 600–900 К при временах отжига 3–8 час. Подобную неравномерность в развитии процесса сегрегации следует связывать со сменой механизмов миграции включений.

Как видно из данных рис. 3.46 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 Zr-Fe значение $\chi > 10$ [58].

Как было показано ранее [58], степень обогащения поверхностного слоя и полученная зависимость коэффициентов сегрегации χ объясняется особенностями коагуляции частиц интерметаллических фаз и изменением степени когерентности выделений относительно матрицы циркониевых сплавов.

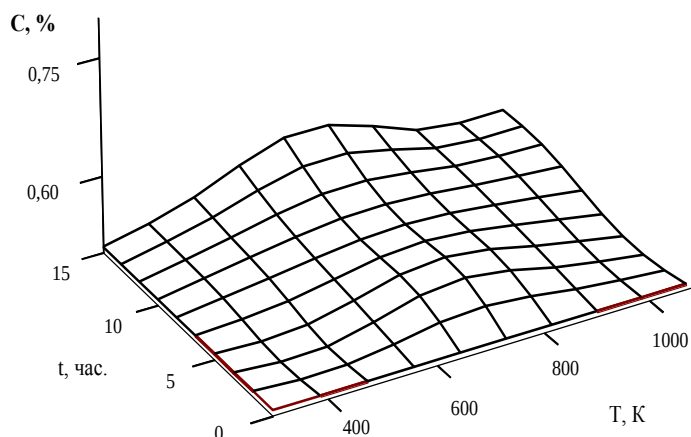


Рис. 3.46. Диаграмма в координатах (C-T-t) распределения железа в составе интерметаллида в поверхностном слое сплава Zr-Fe-V

Добавки Cu и Cr приводят к формированию набора фаз некубической структуры, которые в процессе отжига и миграции претерпевают фазовые превращения, что и может быть причиной сегрегации включений в поверхностном слое.

Теоретический анализ данной проблемы основан на двух моделях [60]. По модели I [3, 60] сохранение сплошности материала на поверхности раздела частица–матрица при движении частицы достигается за счет самосогласованного диффузионного переноса атомов матрицы от лобовой части поверхности частицы к хвостовой и скольжением частицы по поверхности раздела.

Предполагается, что последнее осуществляется достаточно легко и не лимитирует скорость процесса. В рамках этой модели выражение для скорости движения в случае переноса по объему матрицы имеет вид

$$V_1 = \frac{3}{2\pi} \mu \frac{D^* \omega}{kT} \frac{f_D}{r^3}, \quad (3.4)$$

где μ – коэффициент порядка единицы, зависящий от формы частицы и структуры границы; D^* – коэффициент самодиффузии атомов матрицы; ω – атомный объем; f_D – движущая сила; r – радиус частицы.

По модели II движение частицы осуществляется за счет диффузионного переноса как атомов матрицы, так и атомов частицы. При этом решетка частицы остается неподвижной относительно решетки матрицы, а для сохранения сплошности материала необходимо согласование диффузионных потоков. В рамках модели II скорость миграции частицы бинарного химического соединения описывается уравнениями:

$$V_2 = \frac{3}{2\pi} \frac{\Omega^2}{\alpha^2 r^3} C_0^{-\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{-1}} K_e^{\alpha-1} B_a f_D, \quad C_0 \gg C_0^*, \quad (3.5)$$

$$V_2 = \frac{3}{2\pi} \frac{\Omega^2}{\beta^3 r^3} C_0 B_0 f_D, \quad C_0 \leq C_0^*. \quad (3.6)$$

Здесь Ω – объем молекулы $A_\alpha O_\beta$; C_0 – концентрация элемента O в твердом растворе матрицы; B_a и B_o – подвижность атомов A и O в матрице; K_e – константа равновесия реакции образования частицы $A_\alpha O_\beta$ из растворенных в матрице элементов. Величина C_0 определяется соотношением

$$C_0^* = \left(\frac{\beta B_a}{\alpha B_0} \right)^{\frac{\alpha}{\alpha+\beta}} K_e^{\alpha+\beta}, \quad (3.7)$$

где $K_e = \exp\left(\frac{\Delta F}{kT}\right)$ – константа равновесия образования соединения $A_\alpha O_\beta$ из элементов, растворенных в матрице; ΔF – свободная энергия этой реакции.

Анализ экспериментальных данных по движению аморфных и жидких частиц окислов в меди [57] и сопоставление их с теорией [23] не позволяют отдать предпочтение ни одной из рассмотренных моделей. Изучение закономерностей движения кристаллических включений показало, что движение комплексов границы–частицы вполне удовлетворительно описывается теориями, учитывающими накопление и коалесценцию частиц на

границах. При этом было обнаружено, что в сплавах с достаточно высоким содержанием поверхностно-активных примесей, приводящих к снижению поверхностной энергии на частицах с размерами выше некоторого критического (r^*), до начала их совместного движения с границами образуются поры. В этом случае частица движется внутри поры со скоростью, соответствующей оценке по модели I.

Таким образом, совокупность экспериментальных данных, полученных ранее [3, 36] и в настоящей работе, позволяет предложить модель движения частиц совместно с ГЗ в дисперсно-упрочненных сплавах. Прежде всего отметим тот факт, что в зависимости от чистоты материала движение частиц может описываться моделью I либо II, при этом $V_1 \gg V_2$. Критическим условием наблюдения движения кристаллических частиц является возможность образования на них пор.

Величина критического радиуса зависит от концентрации поверхностно-активных примесей, которые, как известно, существенно изменяют значение удельных поверхностных энергий. В случае движения частиц совместно с ГЗ в дисперсно-упрочненных сплавах будут иметь место накопление и коалесценция частиц на ГЗ и, как следствие, торможение миграции. Если на границу действует движущая сила F и она уравнивается силой сопротивления со стороны частиц, равной $n_0 f_d$ (n_0 – число частиц на единицу площади границы, f_d – сила, действующая на одну частицу), то $f_d = F/n_0$ [60]. При захвате мигрирующей границей зерна (ГЗ) частиц, находящихся в объеме зерна, плотность частиц на границе будет увеличиваться со временем и скорость миграции комплекса «граница-частица» будет уменьшаться.

Этот вывод подтверждается диаграммами (С-Т- t) практически для всех исследованных сплавов и проявляется в резком спаде интенсивности сегрегации при больших временах и высоких температурах.

Обнаруженная поверхностная сегрегация интерметаллических фаз является, по всей видимости, результатом сложного процесса увлечения частиц

второй фазы движущимися границами зерен. При больших движущих силах за счет релаксации запасенной энергии пластической деформации или химической свободной энергии частицы второй фазы пересекаются движущимися границами зерен. Когда движущая сила равна или меньше сопротивления движению границы со стороны выделений второй фазы, движение границы становится возможным лишь в случае, если выделения могут быть «увлечены» границами.

В этом случае не происходит увеличения площади границы, связанного с огибанием границей выделений или включений. Результаты можно сравнить с данными тщательного экспериментального исследования модельных медных сплавов с дисперсными выделениями B_2O_3 , GeO_2 , SiO_2 и Al_2O_3 [57]. Образцы локально деформировались индентором твердомера и отжигались при различной температуре. Это приводило к образованию в сильнодеформированной области вблизи укола новых зерен, которые затем росли от укола в сторону менее деформированных областей металла. Распределение частиц второй фазы на большей части пути мигрирующих границ оставалось неизменным, кроме последней области шириной 2 μm , где все частицы были смещены вперед движущейся границей. Вблизи укола возникает именно такая картина: запасенная энергия деформации достаточна, чтобы границы преодолели сопротивление со стороны выделений, но, когда эти две силы уравниваются, мигрирующие границы увлекают за собой частицы второй фазы. Атомы матрицы по мере движения частицы должны перемещаться из области перед движущимся выделением в область, расположенную за ним. Теоретически предсказанная подвижность частиц, контролируемая поверхностной диффузией, оказывается выше наблюдаемой подвижности при рассматриваемых размерах частиц и температуре. Лишь частицы B_2O_3 имеют предсказанную теорией подвижность во всем температурном интервале, частицы GeO_2 – только при повышенной температуре. Подвижность частиц SiO_2 едва приближается к ожидаемой при наибольших из рассматриваемых значениях температуры, в то время как

частицы Al_2O_3 имеют чрезвычайно низкую подвижность во всем температурном интервале. Эти расхождения обусловлены различиями в текучести оксидов: частицы B_2O_3 находятся в жидком состоянии при всех рассмотренных значениях температуры, тогда как при пониженной температуре частицы GeO_2 становятся вязкими, SiO_2 – стекловидными, а Al_2O_3 – кристаллическими. Текучесть этих оксидов обуславливает перемещение атомов металла (меди) из фронтальной зоны выделений в область, расположенную сразу за ними.

При изучении процессов и механизмов роста интерметаллических включений возникает проблема исследования и анализа начальной стадии модификации нанокристаллических включений, связанной с явлением приповерхностной сегрегации железосодержащих интерметаллидов.

Как отмечалось выше, движение включений в твердых телах экспериментально исследовано в основном на неметаллических материалах [57], а в металлах это явление долгое время считалось исключительно редким и не имеющим практического значения. Однако в работах [3, 37] показано, что диффузионное движение кристаллических частиц интерметаллидов границами зерен (ГЗ) в циркониевых сплавах является процессом, определяющим необратимую деградацию микроструктуры при ползучести и, как следствие, стимулирующим ускоренное образование и рост пор.

§ 3.5. Процессы сегрегации в сплавах циркония, титане и гафнии

Облака плывут, облака...

Александр Галич

При разработке новых перспективных сплавов циркония интересной задачей является прогнозирование эксплуатационных параметров циркониевых сплавов на основе исследования стабильности микроструктуры и анализа процессов сегрегации легирующих добавок при термомеханической и химической обработке, коррозии и облучении. Значительное внимание при

этом уделяется исследованиям структурно-фазовых превращений в тонких поверхностных слоях (до 1000 Å) с использованием ядерно-физических методов регистрации сверхтонких взаимодействий (СТВ) на ядрах-зондах, введенных в изучаемые сплавы. В данном разделе изложены основы использования теории Мидеми образования сплавов и сегрегации в них и анализ сегрегации интерметаллических включений в тонких поверхностных слоях циркониевых сплавов при термомеханической обработке. Для этого необходимо получение представительных экспериментальных данных с помощью МСКЭ, их компьютерный анализ с применением разработанных программ обработки данных.

Взаимодействие примесей с поверхностями раздела в твердых телах (т. е. с межфазными, межкристаллитными границами и внешними поверхностями) с необходимостью приводит к перераспределению примесей между объемом материала и его поверхностью. Основную роль при этом играет физический процесс, при котором первоначально однородное распределение примесей с объемной концентрацией C_0 становится неоднородным вследствие их сегрегации (либо десегрегации) вблизи границ раздела.

Движение макроскопических включений в твердых телах экспериментально исследовано в основном на неметаллических материалах: ионных и молекулярных кристаллах (лед, нафталин). В металлах это явление долгое время считалось исключительно редким и не имеющим практического значения. Однако диффузионные движения кристаллических частиц окислов совместно с границами зерен (ГЗ) в дисперсно-упрочненных никелевых сплавах с частицами (HfO_2 , ThO_2 , ZrO_2 и др.) является процессом, определяющим необратимую деградацию микроструктуры при ползучести и, как следствие, стимулирующим ускоренное образование и рост пор.

В общих чертах процесс сегрегации выглядит следующим образом. На примеси, находящиеся в непосредственной близости от границы, действует сила притяжения к границе $F(z) = -dU/dz$. Конкретная зависимость энергии взаимодействия $U(z)$ от координаты (отсчитываемой по нормали к

поверхности) определяется типом примеси, материалами граничных сред и физико-геометрическими параметрами границы. Действие силы приводит к формированию диффузионного потока примесей по направлению к границе. Если на самой границе не происходит испарения или химической реакции, то на границе образуется обогащенный примесями слой.

Если поверхностная энергия чистого вещества меньше по сравнению с металлом-растворителем, то элемент склонен к обогащению им границ зерен и поверхности. Мидема предложил модель, в которой устанавливается связь между энтальпией образования раствора и сегрегационными эффектами с различиями в электроотрицательности и электронной плотности на границах ячеек Вигнера–Зейтца компонента сплава [23]. Эта теория позволяет определить энергию связи атомов примеси с границами раздела в сплаве следующим образом: $E = FH - P\left(\Phi_A - \gamma_B\right)S_A$, где F и P – универсальные эмпирические коэффициенты в модели Мидемы $F=0,23$; $P=1,58$; γ_A, γ_B – удельные поверхностные энергии растворенного элемента A и растворителя B; H – теплота смешения; S_a – площадь, занимаемая одним атомом растворителя. Мидема предложил следующее выражение для теплоты образования бинарного сплава и энергии сегрегирования:

$$\Delta H = P \frac{V_A^{2/3}}{n^{-1/3}} \left[-\Phi^2 + \frac{Q}{P} \left(\Delta n^{1/3} \right)^2 \right], \quad (3.8)$$

$$E = F \left(P \frac{V_A^{2/3}}{n^{-1/3}} \left[-\Delta \Phi^2 + Q/P \Delta n^{1/3 \ 2} - P \gamma_A - \gamma_B S_a \right] \right), \quad (3.9)$$

где Φ – химический потенциал, n – электронная плотность, V – молярный объем. Путем подстановки значений параметров модели для бинарного сплава цирконий–железо можно убедиться в сегрегации примеси железа в цирконии по границам зерен и на поверхности. Подобные расчеты проведены также для

сплавов титан–железо и гафний–железо и показали, что сегрегация примеси железа возможна и в этих сплавах.

В работах [3, 4, 36–38] обнаружена и исследована сегрегация примеси Fe⁵⁷ в бинарных, тройных и четверных сплавах на основе циркония после пластической деформации и комплексного изохронного и изотермического отжига. В [4] показано, что кинетика миграции и сегрегации мелкодисперсных частиц железосодержащих интерметаллических включений в поверхностные слои деформированных двойных сплавов Zr-Fe 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.

В этой связи представляется интересным выяснение влияния изменения структуры сплавов в процессе деформации и отжига и дополнительного легирования циркония добавками переходных металлов на процессы сегрегации интерметаллических включений в приповерхностных слоях сплавов на основе циркония.

Например, путем подстановки значений параметров модели для сплава Zr-Fe-V можно убедиться в том, что меньшее по сравнению с железом значение электроотрицательности для ванадия (соответственно, 0,05 и 0,19 Rd относительно циркония) приводит к подавлению сегрегационных процессов. Этот результат качественно согласуется с приведенными выше экспериментальными данными.

Мидема [23] предложил условия эмпирической формулы для теплоты образования биметаллических сплавов:

$$\Delta H = \left[p(\Delta\phi^*)^2 + S(\Delta\rho_b^{1/s})^2 \right] f(c), \quad (3.10)$$

где ρ_b – электронная плотность на границе атомной ячейки; ϕ^* – параметр электроотрицательности (приблизительно равный работе выхода e^-) и Δ – знак

разности (для двух металлов). Это позволяет идентифицировать и разделить электрохимический вклад и вклад от переноса заряда при образовании сплава. Рассмотрим только вклад от электроотрицательности ($\Delta \phi^*$) в образование двойного сплава металлов А и В сплава и процесс переноса заряда. Расчет проводится в три стадии:

1. Рассматриваются чистые металлы А и В с атомными объемами V_A и V_B в условиях сжатия или растяжения для удовлетворения 2 условий:

а) Равенства средних электронных плотностей ρ на поверхности ячейки

Вигнера–Зейтца (WS) $\rho_{b,A}^p = \rho_{b,B}^p$;

б) Суперпозиции атомных объемов в сплаве $V_{\text{сплава}} = 1/2(V_A^p + V_B^p)$.

Для данного $V_{\text{сплава}}$ эти условия однозначно определяют приготовленные ячейки. Для данного металла в этом приближении существует однозначное соответствие между атомным объемом и электронной плотностью на границе сферы Вигнера–Зейтца (WS). Упругая энергия на атом для преобразования металла в сплаве

$$E_{el} = \left(\frac{1}{4} V_a X_a\right) V_a^p - V_a^2 + \left(\frac{1}{4} V_b X_b\right) V_b^a - V_b^2, \quad (3.11)$$

где X_a и X_b – сжимаемости.

2. Обрезаются атомные ячейки двух металлов и подгоняются в сплаве, оставляя электронную плотность неизменной внутри каждой ячейки. В этот момент электронные распределения не являются основными распределениями сплава, а значения электронного химического потенциала μ_a , μ_b в ячейках А и В различны.

3. Вследствие того, что μ_a не равно μ_b электронный заряд будет переноситься от ячейки с большим μ к ячейке с меньшим μ . В [61] показано, что электрохимическая энергия на атом ограничена переносом заряда Q:

$$E_{el} = \frac{-Q(\mu_a - \mu_b)}{4}. \quad (3.12)$$

Определим $\mu(\vec{r})$, как: $\mu(\vec{r}) = \frac{\partial E[\rho]}{\partial \rho(\vec{r})}$. Следует учитывать два факта:

1) $E[\square]$ – это нелокальный функционал электронной плотности;

2) Атомные окружения в А-ячейке в сплаве и в чистом А металле различны. Основные поправки $\Delta\bar{\mu}_a$ и $\Delta\bar{\mu}_b$ в $\bar{\mu}_a$ и $\bar{\mu}_b$ имеют форму потенциала Маделунга.

Тогда уравнение (3.12) превращается в выражение

$$E_{el} = \frac{-Q(\bar{\mu}_a - \bar{\mu}_b)}{4} - \frac{\sum_{i \neq j} Q^2}{r_{ij}}. \quad (3.13)$$

При этом полезна следующая интерпретация: E_{el} определяется электрохимическими потенциалами чистых «приготовленных» металлов $\bar{\mu}_a$ и $\bar{\mu}_b$ и содержит член Маделунга, который зависит от структуры и степени порядка.

Рассмотрим электронный химический потенциал и электроотрицательность. Вследствие того, что $\bar{\mu}_a$ и $\bar{\mu}_b$ являются критическими параметрами, определяющими перенос заряда и электрохимическую энергию, проводится сравнение кривых $\mu=\mu(\rho_v)$ для различных металлов. Для приготовленных ячеек с обычной ρ_v можно рационализировать перенос заряда в сплавах и дать теоретическое обоснование для эмпирических шкал электроотрицательности.

Функция $\mu=\mu(\rho_v)$ для каждого металла конструируется из следующих двух функций: 1) $\mu=\mu(R)$, где R – радиус ячейки Вигнера–Зейтца; 2) $R=R(\rho_v)$.

Рассмотрим вторую функцию с помощью модифицированного метода Томаса–Ферми–Дирака, который дает простой и точный путь для получения электронной плотности в атомной ячейке для любого радиуса ячейки Вигнера–Зейтца металла, и электронную плотность на границе ячейки. Нужно знать электронные конфигурации. Заметим, что:

1) для данного R плотность ρ_v больше для 4d металлов;

2) в каждой серии для данного R плотность ρ_v значительно уменьшается при увеличении атомного номера.

Это происходит потому, что при увеличении числа d-электронов локализация волновых d-функций возрастает. Т. к. электронные конфигурации

для каждого металла выбирались для равновесного состояния, то кривые менее реальны для R вдали от равновесных значений. Рассмотрим вторую функцию $\mu=\mu(R)$. Для данного R: $\mu=E_F-V_C=E_F-V_0+V_{XC}$; E_F – энергия Ферми; V_C – средний кулоновский потенциал на границе ячейки, т. е. средний потенциал на границе ячейки V_0 минус обменно-корреляционный вклад V_{XC} . Результаты расчетов приведены в таблицах 3.7 и 3.8.

Таблица 3.7. Электрическая плотность на грани ячейки
[эл/(ат.ед)³]

Zr	0,020
V	0,025
Cu	0,028
Nb	0,029
Ta	0,030
Mn	0,033
Cr	0,035
Fe	0,036
Ni	0,036
Mo	0,038
W	0,037

Таблица 3.8. Значения разности электронного химического потенциала $\mu-\mu(Sc)$, [Rd]

Sc	0,00	Ce	0,26
Y	0,02	Mn	0,27
Ti	0,07	Fe	0,28
Zr	0,09	Tc	0,33
V	0,13	Ag	0,33
Cd	0,15	Ni	0,34
Zn	0,18	Co	0,35
Cr	0,19	Pd	0,42
Nb	0,20	Ru	0,45
W	0,21	Ir	0,46
Ta	0,21	Au	0,46
Mo	0,24	Rh	0,48
		Pt	0,50

Модельные энтальпии сплавления вычисляются по формуле

$$\Delta H_A^{раствор} = \frac{-2V_A^{2/3} P \Delta \Phi^*}{n_{ws}^A^{-1/3} + n_{ws}^B^{-1/3}} + V_A^{2/3} Q_0 \Delta n_{ws}^{1/2} \quad (3.14)$$

Здесь Φ^* – параметр электроотрицательности; n_{ws} – полуэмпирический параметр, представляющий электронную плотность на границе ячейки Вигнера–Зейтца в чистом металле. Константы пропорциональности P и Q имеют близкие значения для различных систем.

Эти данные необходимы для расчета коэффициентов сегрегации примесей в цирконии. Термодинамической характеристикой, описывающей взаимодействие разнородных атомов в твердом растворе, является теплота смещения. Мидема с соавторами предложил модель, которая устанавливает

связь энтальпии образования раствора и сегрегационных эффектов с различиями в электроотрицательности и электронной плотности на границах ячеек Вигнера–Зейтца рассматриваемых элементов, что позволяет определить энергию связи атомов примеси с границами раздела в растворителе [62].

Как известно, термодинамическим стимулом образования равновесных сегрегаций является понижение избыточной энергии границ зерен и свободных поверхностей. Одним из критериев, определяющих склонность элемента к обогащению им поверхности или границ, является меньшая по сравнению с цирконием поверхностная энергия чистого металла-примеси. Энергию сегрегирования в этом случае принимают равной разности избыточных поверхностных энергий чистых компонент на один атом, занимающий площадь S_A :

$$E_c = -\epsilon_A - \gamma_{Zr} S_A. \quad (3.15)$$

Энергия сегрегирования определяется разностью полных энергий системы в двух состояниях: когда растворенный атом находится в объеме матрицы и на поверхности. При этом следует учитывать и взаимодействия атомов примеси с атомами циркония. Термодинамической характеристикой, описывающей взаимодействие разнородных атомов, является теплота смешения H . В рамках модели Мидемы, описанной выше, энергия сегрегации определяется по формуле

$$E_c = FH - P\epsilon_A - \gamma_{Zr} S_A, \quad (3.16)$$

где F и P – универсальные эмпирические коэффициенты, позволяющие применить теорию Мидемы для термодинамического описания поверхностей раздела.

Ранее нами в работе [37], используя соотношения Мидемы, были рассчитаны значения E для 50 элементов в сплавах на основе циркония. Результаты расчета приведены на рис. 3.47.

Наблюдается периодичность в изменении энергий сегрегирования в зависимости от атомного номера для элементов различных групп. Результаты

расчета по модели Мидемы качественно совпадают с экспериментальными данными по сегрегации. Наименьшее значение энергии сегрегирования, а следовательно, и малую склонность к обогащению поверхностей раздела в твердых растворах в сплавах на основе циркония имеют элементы близкие к нему по строению внешних электронных уровней. Немонотонный характер изменения E_c от порядкового номера элемента коррелирует с изменением числа валентных электронов.

Полученные данные послужили основанием для расчета сегрегации примесей в металлах подгруппы циркония – Ti и Hf. Нейтронно-физические, механические и химические свойства циркония, гафния и титана позволяют широко применять их в атомной технике и промышленности.

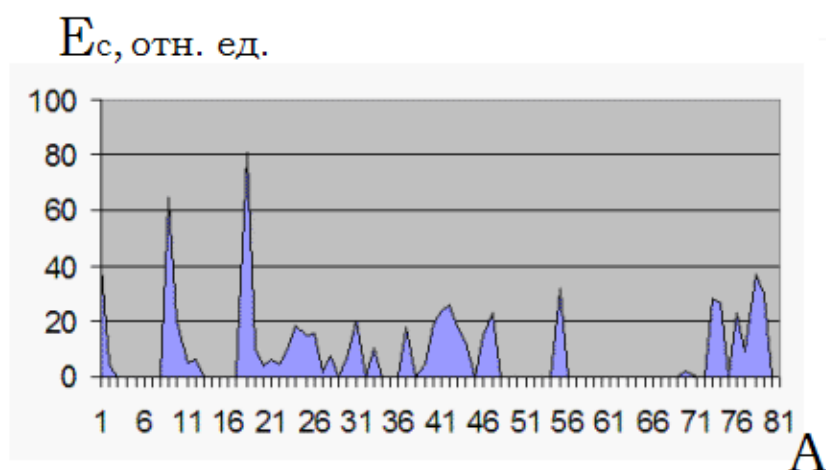


Рис. 3. 47. Зависимость энергии сегрегирования примесей в цирконии от атомного номера примеси

Приведем результаты расчетов энергии сегрегации 44 элементов в сплавах на основе титана и гафния. Данные, иллюстрирующие возможную сегрегацию примесей в титане и гафнии, приведены на рис. 3.48.

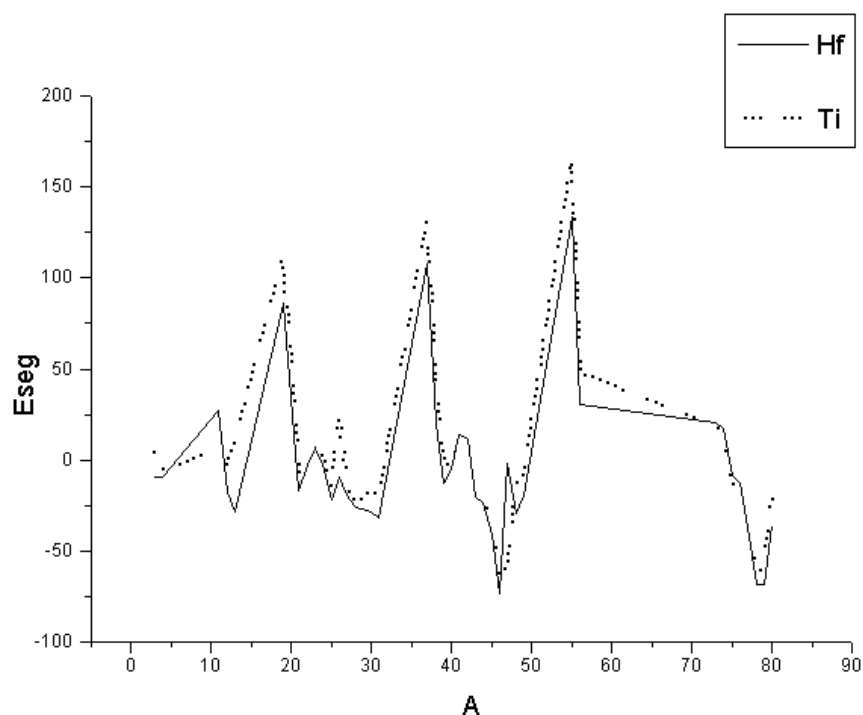


Рис. 3.48. Зависимость энергии сегрегации примесей в Ti и Hf от атомного номера

Для расчетов использовались соотношения Мидемы [36]. Как и ранее считаем, что на примеси, находящиеся вблизи от границы зерна, действует сила притяжения к границе $F(Z) = -dU/dZ$. Действие этой силы приводит к формированию диффузионного потока примесей по направлению к границе. Если на границе не существует таких процессов, как испарение или химическая реакция, то на ней образуется обогащенный примесями слой, который порождает противоположный поток примесей по направлению от границы.

Термодинамическим стимулом образования сегрегаций является понижение избыточной энергии границ зерен, происходящее при равновесной межкристаллитной адсорбции. Если поверхностная энергия чистого вещества меньше по сравнению с металлом-растворителем, то элемент склонен к обогащению им границ зерен. В этом случае за энергию сегрегирования принимают разность избыточных поверхностных энергий чистых компонентов А и В, приходящуюся на один адсорбирующийся атом (3.15). В результате проведенных расчетов установлена зависимость энергии сегрегации от атомного номера элемента А.

Атомами-сегрегантами в сплавах на основе титана могут являться – Li, Na, Al, V, Cr, Fe, Nb, Mo, La, Ta, W, Ca; на основе гафния – сильнее сегрегируют Na, V, Sr, Mo, Ba, Ta, W, Ca. Наименьшее значение энергии сегрегирования, следовательно, и малую склонность к обогащению зерен в твердых растворах имеют элементы близкие к атомам металлической матрицы по строению внешних электронных уровней.

χ , отн.ед.

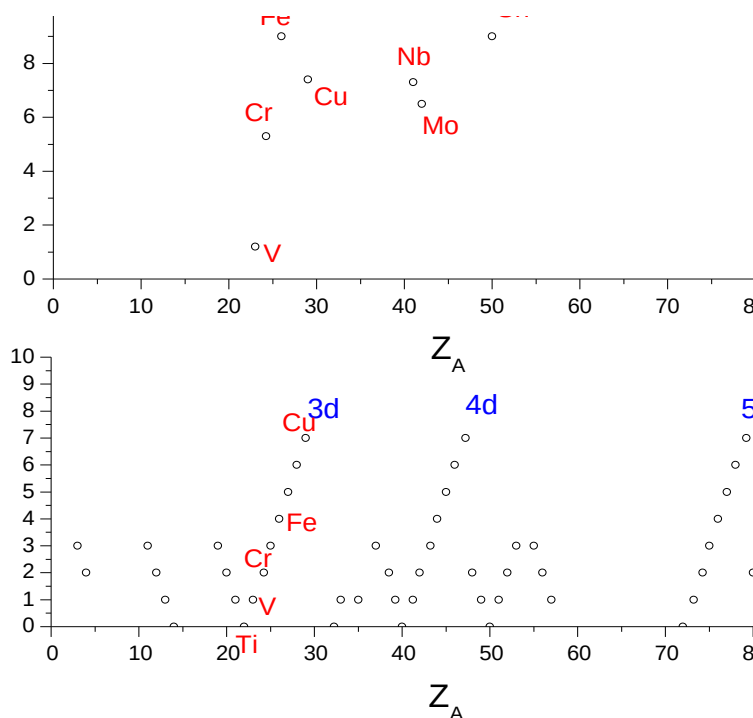


Рис. 3.49. Сравнение экспериментальных данных для коэффициента сегрегации χ примесей в цирконии (вверху) с изменением числа валентных электронов в зависимости от атомного номера добавки

Сравним результаты расчета энергии сегрегации 50 элементов в цирконии с экспериментальными данными по сегрегации интерметаллических включений в тонких поверхностных слоях циркониевых сплавов (рис. 3.49). В сплавах на основе циркония сегрегация примесей Cr, Fe, Cu, Nb, Mo, Ta, входящих в состав интерметаллических включений, т. е. наблюдение обогащения ими тонких поверхностных слоев (до 3000 Å), подтверждена экспериментальными

данными, полученными с помощью мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов [3].

Результаты расчета по модели Мидемы качественно совпадают с экспериментальными данными по сегрегации. При этом для элементов-добавок 3d-периода наблюдается хорошее совпадение расчетных данных с экспериментальными значениями, полученными нами с помощью метода МСКЭ. Наименьшее значение энергии сегрегирования, следовательно, и малую склонность к обогащению зерен в твердых растворах имеют элементы близкие к атомам металлической матрицы по строению внешних электронных уровней. Физические процессы высвобождения избыточной энергии поверхностей раздела, укрупнения микроструктуры и сегрегации частиц второй фазы на поверхности обусловлен более высокой растворимостью мелких частиц, имеющих большое отношение площади их поверхности к объему.

Изменение равновесной растворимости вызвано увеличением химического потенциала $\Delta\mu$ выделившейся фазы. 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. Динамика миграции включений в процессе их сегрегации в сплаве Zr-0,51at%Fe-0,5at%Nb удовлетворительно согласуется с результатами анализа миграции включений в бинарном сплаве Zr-Fe [62]. Увеличение содержания Nb до 2,5 % приводит к существенному снижению интенсивности сегрегации включений в поверхностный слой и, следовательно, к изменению динамики миграции включений.

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-0,31вес%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 двухъямного межатомного потенциала, описывающего взаимодействие атомов в объеме интерметаллида и на поверхности включения, подобно потенциалу, приведенному в [63]. Термодинамической характеристикой, описывающей взаимодействие разнородных атомов в сплавах, является теплота смешения. В модели Мидемы устанавливается связь энтальпии образования сплава с различиями в электроотрицательностях и электронной плотности на границах ячеек Вигнера–Зейтца рассматриваемых элементов.

Разработанная теория в приложении к равновесной межкуристаллитной адсорбции (РМА) 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 [64].

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 [65] 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 Fe^{57} в

железосодержащих интерметаллидах сплавов Zr-0,31вес.%Fe-M с относительными значениями $\Delta\mu$ приведено на рис. 3.50.

На рис. 3.51 представлены значения относительного увеличения концентрации атомов Fe, определенного экспериментально коэффициента сегрегации χ в поверхностном слое сплавов Zr-0,31вес.%Fe, Zr-0,63вес.%Fe и Zr-0,31вес.%Fe-M и значений квадрупольного расщепления для Fe^{57} в составе фаз в поверхностных слоях сплавов в зависимости от относительной электроотрицательности в последовательности Zr, V, Cr, Nb, Ta, Mo, Cu, Fe.

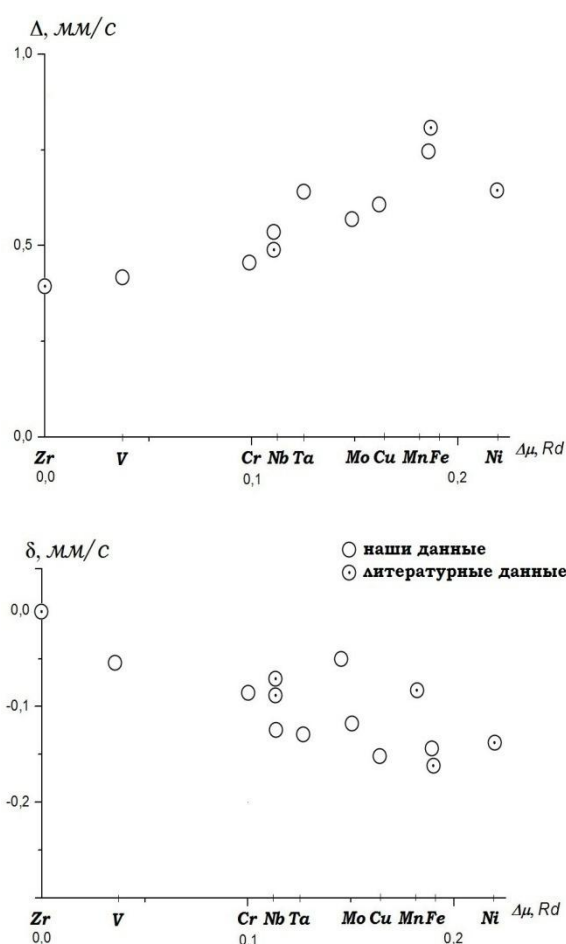


Рис. 3.50. Корреляционная зависимость между параметрами спектров тройных фаз и относительной электроотрицательностью

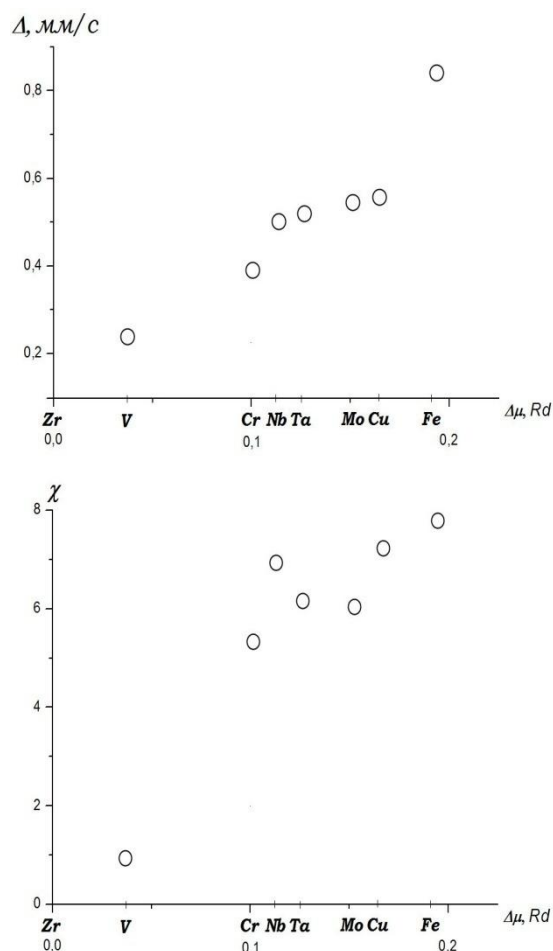


Рис. 3.51. Зависимость степени обогащения поверхностного слоя Fe и квадрупольного расщепления для фаз от электроотрицательности

Значения $\Delta\mu$ – это разница электроотрицательностей Zr и M. С ростом относительной электроотрицательности изомерный сдвиг уменьшается, что свидетельствует об увеличении s-электронной плотности на ядрах Fe^{57} 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 М в последовательности Zr, V, Cr, Nb, Ta, Mo, Cu, Fe, Ni. Эти данные хорошо коррелируют с результатами, описывающими электронный перенос в фазах.

На рис. 3.52 представлены зависимости степени обогащения поверхностного слоя от относительной электроотрицательности добавок по Мидеме. В рамках модели образования сплавов и интерметаллических соединений Мидемы для образования сплава следует уравнивать электронные плотности на границе ячеек Вигнера–Зейтца с одновременным учетом эффектов переноса заряда между ячейками металла матрицы (в нашем случае – циркония) и набором легирующих добавок, входящих в состав интерметаллических фаз.

Процессам сегрегации соответствуют достаточно низкие энергии активации (1,1–1,2 эВ) миграции включений в поверхностный слой, что обусловлено взаимодействием с движущимися при отжиге границами зерен сплавов [4].

С определенными ограничениями полученная зависимость коэффициентов сегрегации χ объясняется с помощью анализа экспериментальных данных в виде их графического представления зависимости χ и Δ (квадрупольного расщепления) от разности электроотрицательности $\Delta\mu$, определенной в рамках теории Мидемы. Для этого были определены значения $\Delta\mu = \mu(\text{Me}) - \mu(\text{Zr})$. Значения μ приведены в таблице 3.9 и составляют значения от 0 до 0,3 относительно циркония для исследованных добавок.

Результаты такого анализа были представлены на рис. 3.50–3.52, из которых видно, что при добавлении V сегрегация интерметаллических фаз в сплавах практически отсутствует, а в последовательности Cr, Nb, Mo, Ta, Cu, Fe

немонотонно возрастает, что коррелирует с возрастанием квадрупольного расщепления.

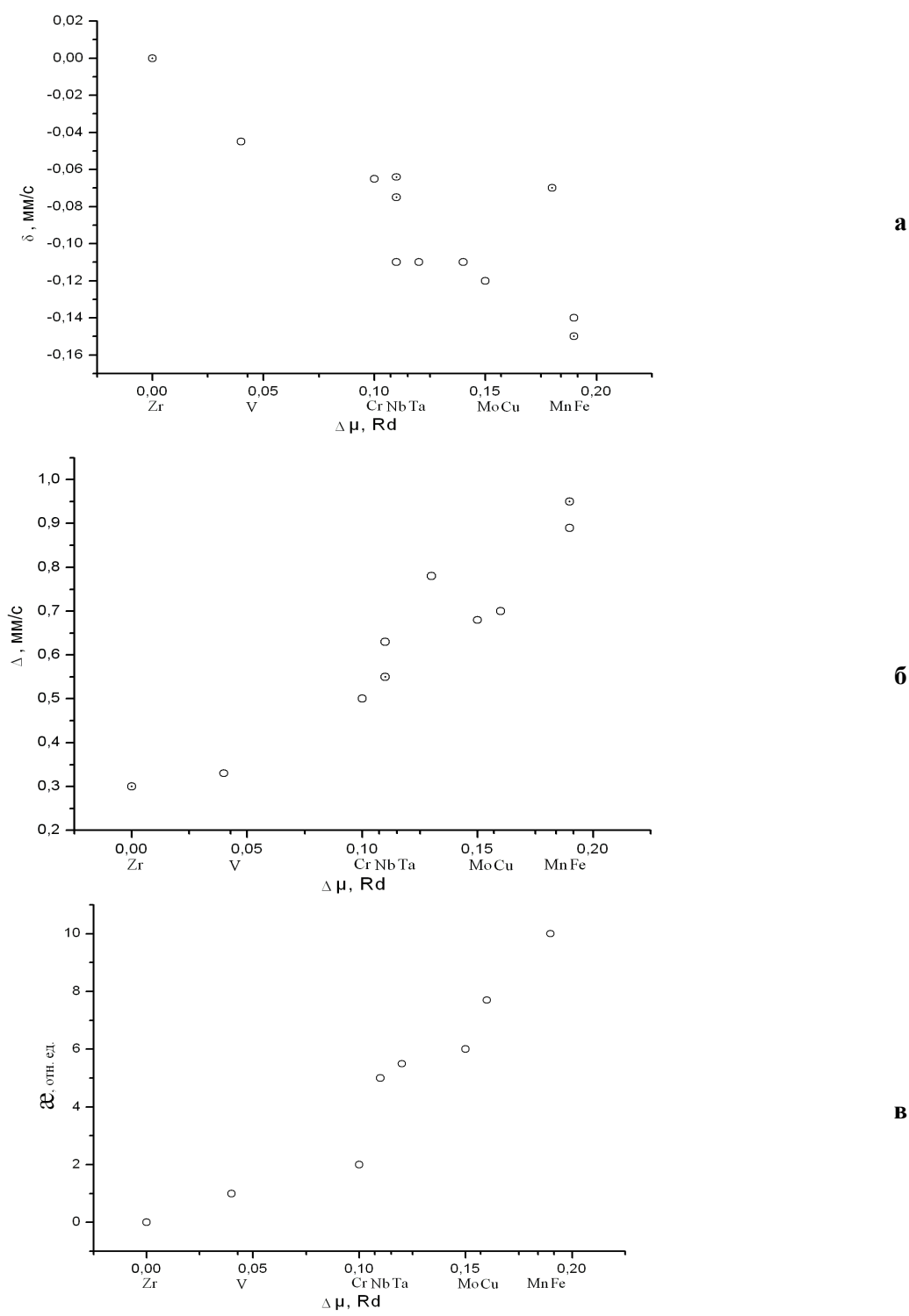


Рис. 3.52. Зависимость изомерного сдвига (а), квадрупольного расщепления (б), степени сегрегации (в) в Zr-Fe⁵⁷-М от электроотрицательности μ относительно Zr

Квадрупольное расщепление на ядрах Fe⁵⁷ характеризует отклонение кристаллической структуры фаз от кубической.

Следовательно, учитывая возможность близких, сдвигового характера, ориентационных соотношений между ГПУ- и ГЦК-структурами при анализе фазовых превращений поверхностная сегрегация в тройных и четвертных сплавах циркония может быть связана со степенью когерентности выделений относительно матриц циркониевых сплавов. Это можно проиллюстрировать подобными друг другу зависимостями изомерного сдвига на ядрах Fe^{57} и относительного атомного объема легирующих добавок в сегрегирующих фазах от относительной электроотрицательности по шкале Мидеми (рис. 3.53).

Легирование добавками переходных металлов разбавленных сплавов Zr-Fe изменяет локальное окружение атомов Fe и приводит к формированию указанного выше набора интерметаллидных фаз. Это объясняется сильным межатомным взаимодействием атомов добавок друг с другом и с атомами циркония, что может быть описано двухъямным межатомным потенциалом. Такой потенциал описывает взаимодействие атомов в объеме интерметаллида и на поверхности включения, подобно потенциалу, приведенному в [66].

Таблица 3.9. Сопоставление относительной электроотрицательности и изменения объема примесей относительно циркония

Элементы	$\mu\text{-}\mu(\text{Zr})$	$\Delta V/V$
Sc	-0,09	
Sr		+1,426
Y	-0,07	+0,448
Sb		+0,019
Ti	-0,02	
Zr	0	0
In		-0,055
Te		-0,372
V	0,04	-0,413
Cd	0,06	
Zn	0,09	
Cr	0,10	-0,488
Cu		-0,488
Nb	0,11	+0,22
W	0,12	
Ta	0,12	
Mo	0,15	-0,344
Ce	0,17	
Mn	0,18	-0,464
Fe	0,19	-0,512
Tc	0,24	
Ag	0,24	
Ni	0,25	-0,533
Co	0,26	-0,512

Pd	0,33	
Ru	0,36	
Ir	0,37	
Au	0,37	
Rh	0,39	
Pt	0,41	
Sn		-0,037

Легирование добавками переходных металлов разбавленных сплавов Zr-Fe изменяет локальное окружение атомов Fe и приводит к формированию указанного выше набора интерметаллидных фаз. Это объясняется сильным межатомным взаимодействием атомов добавок друг с другом и с атомами циркония, что может быть описано двухъямным межатомным потенциалом. Такой потенциал описывает взаимодействие атомов в объеме интерметаллида и на поверхности включения, подобно потенциалу, приведенному в [66].

Таким образом, обнаружен перенос заряда в тройных интерметаллидах от атомов циркония к атомам М в последовательности *Zr, V, Cr, Nb, Ta, Mo, Cu, Fe, Ni*.

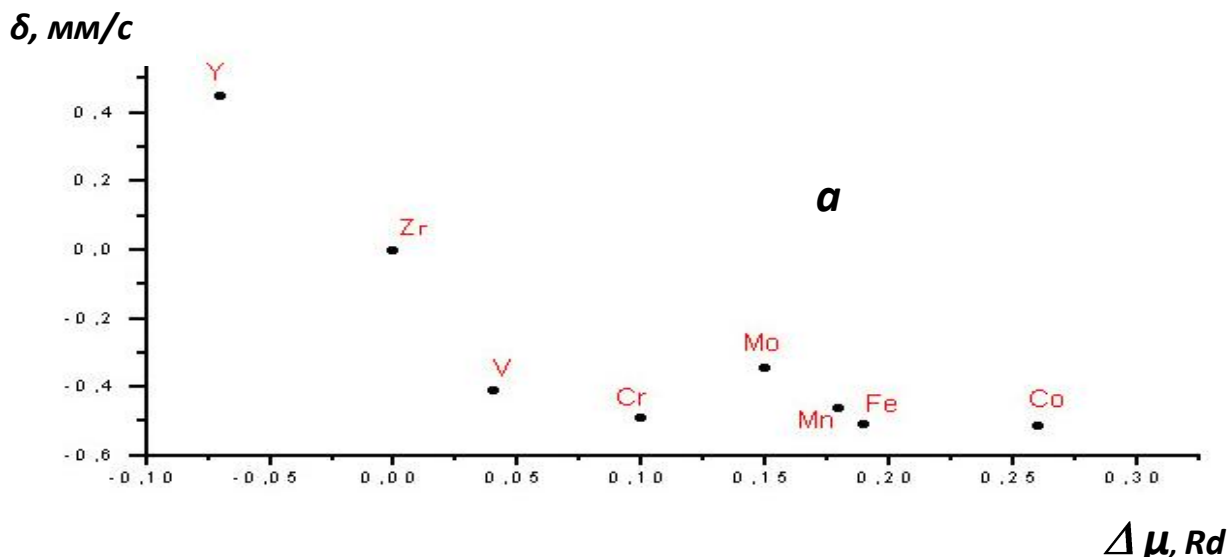


Рис. 3.53. Зависимость изомерного сдвига на ядрах Fe^{57} (*a*) и изменения атомного объема металлов относительно циркония (*b*) от относительной электроотрицательности

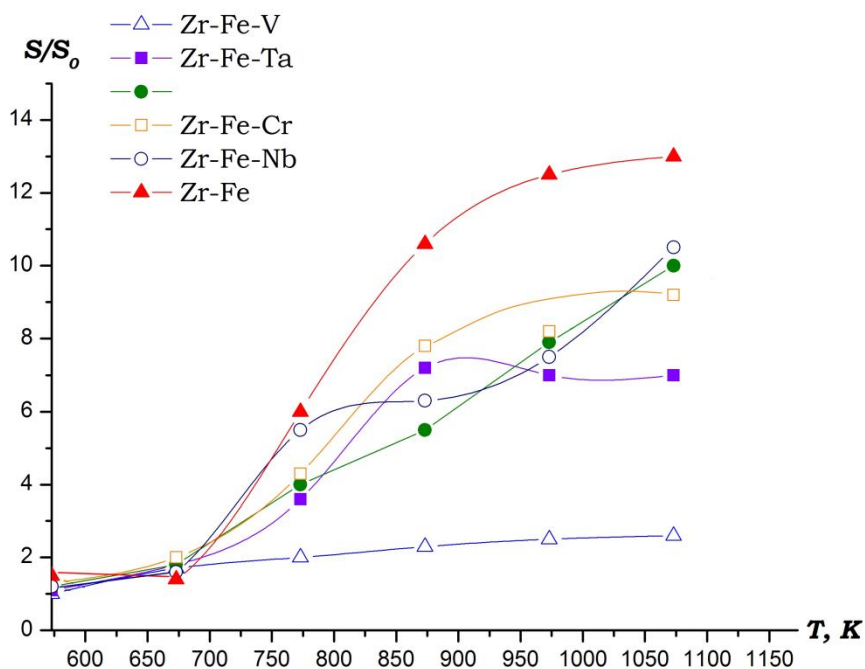


Рис. 3.54. Зависимости коэффициентов поверхностной сегрегации в сплавах циркония от температуры отжига

Как было показано ранее, степень обогащения поверхностного слоя, т. е. коэффициенты сегрегации интерметаллических включений в сплавах циркония, коррелируют со значениями электроотрицательности легирующих добавок по Мидеме, взятой относительно α -циркония. Приведем обработанные экспериментальные данные для сплавов Zr-Fe-Me в виде зависимостей коэффициентов обогащения поверхностного слоя от температуры отжига деформированных сплавов (рис. 3.54).

Видно, что для сплавов Zr-Fe-V сегрегационные поверхностные процессы не происходят. Зависимость коэффициентов сегрегации χ от температуры отжига можно попробовать объяснить с привлечением теории Мидемы.

Как известно, сегрегация, в том числе межкристаллитная адсорбция одного или нескольких компонентов твердого раствора, наблюдается во многих поликристаллических материалах. При этом концентрация элементов в сегрегациях может во много раз превышать их объемное содержание.

Для того чтобы проанализировать поведение компонентов твердого раствора при этом 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 адсорбции. Взаимодействие примесных атомов с границами зерен обусловлено упругим и химическим факторами, связанными с искажениями кристаллической решетки растворителя и особенностями межатомных взаимодействий. 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 на основе циркония при комплексном легировании.

Если скорость процесса контролируется диффузией, то у поверхности, где происходит плавление твердой фазы, количество растворенного элемента должно составлять $(C_1 - k_0 C_1)$, здесь k_0 – коэффициент распределения, равный отношению концентраций элементов в твердой и жидкой фазах, C_1 – концентрация растворенного элемента. Тогда скорость миграции v равна

$$v = DG \left[C_1 - k_0 \right] m, \quad (3.17)$$

где D – коэффициент диффузии; $G = \frac{dT}{dz}$ – градиент температуры в выбранном направлении; $m = \frac{dT}{dC}$ – наклон линии ликвидуса и не зависит от размера и формы частицы. При определяющей роли поверхностной диффузии скорость миграции составит

$$v = 2\delta D_s Q_s G \left[T^2 r \right], \quad (3.18)$$

где δ – толщина поверхностного слоя; D_s – коэффициент поверхностной диффузии; Q_s – теплота переноса на 1 атом; r – радиус включения.

Анализ процесса сегрегации с помощью уравнения (3.17) затруднен, т. к. есть, по крайней мере два параметра трудно определяемых для тройных систем:

коэффициент диффузии и теплота переноса. Поэтому в данной работе предпринята попытка сугубо качественно определить тенденции процесса сегрегации в тройных сплавах путем рассмотрения квазибинарных разбавленных систем на основе циркония. Как известно, термодинамическим стимулом образования равновесных сегрегаций является понижение избыточной энергии границ зерен и свободных поверхностей.

Хорошо известно, что в неметаллических кристаллах наблюдается явление движения чужеродного макроскопического включения, причем вдоль его следа кристалл остается сплошным [67–69]. Включения могут быть самыми разнообразными: это и твердые частицы инородного вещества, и жидкие капли, и полые поры, и заполненные газом полости. Это явление широко распространено в природе, изучается в разных областях науки и активно используется в технике.

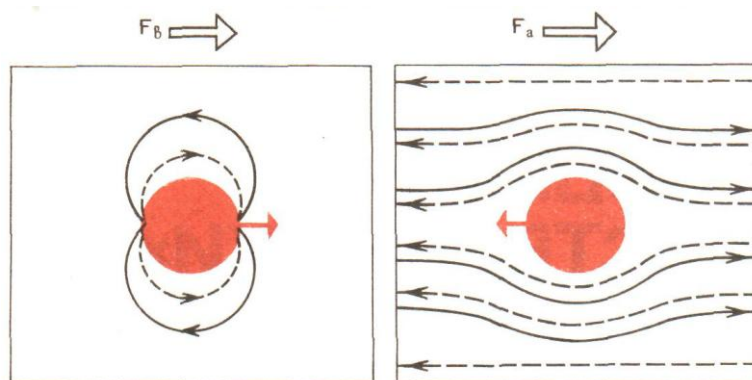


Рис. 3.55. Движение включения в кристалле под влиянием сил F_b (слева) и F_a (справа). Черными пунктирными стрелками показаны траектории вакансий возле включения (цветной кружок), сплошными — атомов кристалла, большими — самого включения

Есть два различных типа сил, поддерживающих это движение с преодолением сопротивления среды F_b и F_a (рис. 3.55). Сила F_b приложена непосредственно к включению. В монокристалле сила F_b возникает, например, если включение, в отличие от самого кристалла, ферромагнитно и на него действует магнитное поле; в поликристалле — если включение расположено на

подвижной границе между зернами или связано с движущейся дислокацией. Включение, движущееся под влиянием силы F_b , вызывает диффузионное перемещение атомов кристалла главным образом около траектории движения.

Движение включения в кристалле под влиянием силы F_b происходит, когда регулярные атомы решетки могут мигрировать, замещая очередную вакансию, в условиях когда сжатие кристалла понижает, а растяжение – повышает концентрацию вакансий в нем. При этом под действием силы F_b у передней границы твердого включения (радиусом R) создаются сжимающие напряжения, а у обратной – растягивающие. При этом у передней границы концентрация вакансий понизится и станет меньше равновесной, а у тыльной повысится и окажется больше равновесной. Разность этих концентраций вызовет диффузию вакансий к передней поверхности включения, а атомов кристалла – соответственно, к тыльной, т. е. включение начнет двигаться с некоторой скоростью v . Например, в кристалле меди при температуре 1300 К включение радиусом $10^{-5} - 10^{-6}$ м под действием силы $3 \cdot 10^{-5}$ Н станет двигаться со скоростью $3 \cdot 10^{-9}$ м/с.

Эта оценка удовлетворительно согласуется с полученными нами данными по миграции включений интерметаллических фаз в сплавах циркония [62].

Сила другого типа F_a приложена к атомам кристалла. Такая сила появляется в силовом поле, например поле напряжений. Эти поля вынуждают атомы направленно перемещаться во всем объеме кристалла. В непосредственной близости от включения атомы огибают его. Поскольку при этом атомы переходят с атомных слоев кристалла, расположенных перед включением, на слои, находящиеся позади него, это и означает, что включение смещается как целое по отношению к кристаллической решетке.

Для эффективной силы F_a , определяющей скорость включения объемом V , справедлива примерная оценка: $F_a \cong f_a \cdot V / \omega$ (f_a – сила, действующая на атом со стороны поля, ω – объем, приходящийся на один атом кристалла), т. е. чем больше включение, тем большая сила на него действует. Две разные по

происхождению силы приводят к одному и тому же результату: включение как целое движется в кристалле.

Контролирующим механизмом движения включения является отрыв атомов от одной атомной плоскости, находящейся у лобовой поверхности включения, и их присоединение к другой плоскости, расположенной у его обратной поверхности. Различаются только зависимости v от R , а зависимость v от F_b остается неизменной: $v \sim F_b$.

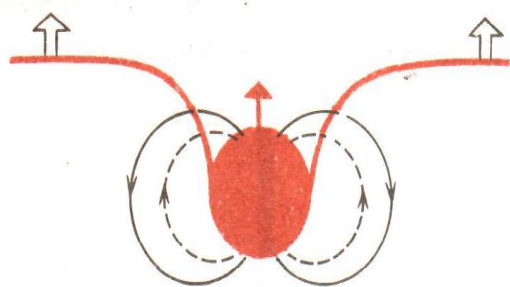


Рис. 3.56. Движение включения (кружок) с границей между зернами поликристалла.

Полые стрелки — направление сил, вызывающих движение границы (жирная линия), пунктирные и сплошные — потоки вакансий и атомов

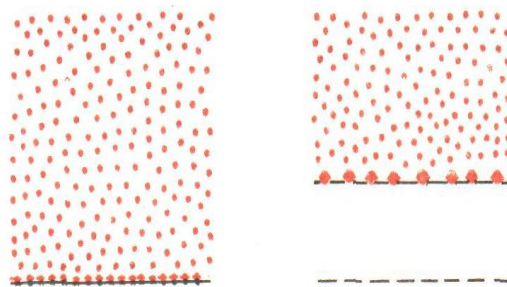


Рис. 3.57. Схема, иллюстрирующая укрупнение включений, которые перемещаются вместе с движущейся границей. За границей (жирная линия) остается зона, свободная от включений

После превышения предельной величины силы движение включения определяется уже пластичностью кристалла, а не рассмотренным выше диффузионным механизмом переноса массы. Для многих кристаллов эта величина составляет около $3 \cdot 10^{-4} H$.

Граница увлекает включение, попавшее на движущуюся границу между зернами в поликристалле, так как включению «выгодно» оставаться на границе, ибо при этом ее площадь уменьшается, а значит, понижается и связанная с ней поверхностная энергия. Например, значение силы, удерживающей на границе включение радиусом $10^{-5} м$ (при величине удельной поверхностной энергии около $0,3 Дж/м^2$), составляет примерно $10^{-5} H$. В результате граница увлечет за собой это включение и иные подобные, встретившиеся по пути.

Этот процесс отчетливо проявляется в порошковой металлургии, в частности при спекании пористых материалов: поры и заполненные газом полости, увлекаемые границей, сталкиваются и объединяются, резко меняя структуру материала. Во внешнем поле, как отмечалось, на атомы кристалла действует сила f_a . Она порождает диффузионный поток, который, встретив включение, не прерывается, а «обтекает» его. При этом скорость включения по-прежнему пропорциональна силе.

Рассмотрим, как движется жидкое включение в неоднородном тепловом поле, где $f_a \cong \Theta \cdot \Delta T / T$ (ΔT - градиент температуры, Θ - теплота, переносимая при диффузии, вызванной этим градиентом). На границе, отделяющей включение от неоднородно нагретого кристалла, есть более нагретый и противоположный ему менее нагретый участки. Вблизи первого кристалл будет растворяться, так что атомы, попавшие в раствор, заполняющий включение, станут диффундировать по направлению ко второму участку и осаждаться на нем. Поток вещества на пути от горячего участка поверхности к холодному приходится преодолевать три барьера.

Во-первых, атомы кристалла должны покинуть горячую поверхность кристалла и перейти в раствор, преодолев граничный барьер включение-матрица кристалла; во-вторых, уже в твердом растворе им предстоит продиффундировать к холодной поверхности, преодолев диффузионный барьер; и наконец – адсорбироваться на холодной поверхности, преодолев граничный барьер матрица кристалла-включение.

Преодоление этих барьеров происходит самосогласованно, так что поток вещества не прерывается и вещество нигде не накапливается. В зависимости от типа барьера различной оказывается связь размера включения R с его скоростью v . В случае граничных барьеров скорость $v \sim R$. Для диффузионных барьеров v от R не зависит. Конечно, пропорциональность v и R сохраняется лишь до некоторого значения R^* . При $R > R^*$ определяющим всегда оказывается диффузионный барьер.

Литература

1. Wyatt L. M. Materials of construction for steam power plant / L. M. Wyatt. – London: Elsevier Applied Science Publishers, 1976. – 312 p.
2. Енергетична стратегія України на період до 2030 року та дальшу перспективу. Міністерство палива та енергетики України. Національна академія наук України. Стратегія розвитку ядерної енергетики [Електронний ресурс]. – Режим доступу <http://www.atom.gov.ua/nngc/esu2030/chapter4>. 2006.
3. Кириченко В. Г. Мессбауэровское исследование приповерхностной сегрегации в сплавах циркония / В. Г. Кириченко, В. В. Чекин // Сб. "Взаимодействие мессбауэровского излучения с веществом". – М.: Изд-во МГУ, 1987. – С. 18–21.
4. Кириченко В. Г. Структурно-фазовые превращения в сложнолегированных сплавах циркония при термомеханической обработке, облучении и коррозии: дис. канд. физ.-мат. наук / Кириченко Валерий Григорьевич. – Харьков: ХГУ, 1989. – 209 с.
5. Взаимодействие добавок ванадия и меди с примесными атомами железа в α -Zr / [Игрушин В. В., Кириченко В. Г., Петельгузов И. А., Чекин В. В.] // Известия АН СССР. Сер. Металлы. – 1982. – № 1. – С. 87–90.
6. Влияние добавок Sn, V, Cr, Mo, Nb, и Ta на локальное окружение примесных атомов Fe в α – Zr / [Игрушин В. В., Кириченко В. Г., Петельгузов И. А., Чекин В. В.] // Физика металлов и металловедение. – 1983. – Т. 55. № 6. – С. 1143–1149.
7. Vincze I. Correlation between amorphous and metastable crystalline alloys / I. Vincze, F. van der Woude // J.Non-Cryst.Solids. – 1980. – v. 42, N. 1-3. – P. 499–508.
8. An Appraisal of the Phases of the Zirconium-Iron System / [Aubertin F., Gonser U., Campbell S. J., Wagner H.-G.] // Z.Metallk. – 1985. – Bd. 75. N. 4. – P. 237–244.
9. Maurer M. Local structure of amorphous and crystalline FeZr_x ($x=2,3$) phases: Mossbauer spectroscopy and EXAFS investigations / Maurer M., Frieds J. M. and Sanchez J. P. // J.Phys. F. Vttal. Phys. – 1985.-v. 15, N. 7. – P. 1449–1465.

10. Perovic A. The promonotectoid region of the Nb-Zr System / A. Perovic, G. C. Weutherly // J. Phase Equilibria. – 1997. – 18, N 3. – P. 245–248.
11. Zirconium and its applications in the nuclear industry / [M. Armand, D. Charouet, R. Syre and R. Tricot] // Mater et Techn. – 1997. – V. 65, N 9-10. – P. 579–593.
12. Свечников В. Н. Промежуточные фазы в системе железо-цирконий / Свечников В. Н., Пан В. М., Спектор А. Ц. // Журнал неорганич. химии. – 1963. – Т. 8. № 9 – С. 2118–2123.
13. Stupel M. M. Determination of Fe solubility in α -Zr by Mossbauer spectroscopy/ M. M. Stupel, B. Z. Weiss // Scr.met. – 1985. – v. 19, N. 6. – P. 739–740.
14. Rhines F. N. The zirconium-iron system / F. N. Rhines, R. W. R. W. Gould // Advan. X-ray Anal. – 1963. – V. 6. – P. 62–73.
15. Investigation of the ferromagnetic order in a crystalline Fe₂Zr alloy / Congiu F. et al. // J. Magn. Magn. Mater. – 2004. – V. 272–276. – P. 1123–1125.
16. Vincze I. Local structure of amorphous Zr₃Fe / I. Vincze, F. van der Woude // Solid State Comm. – 1981. – V. 37. – P. 567–570.
17. Aubertin F. An appraisal of the phases of the Zirconium-Iron system / Aubertin F., Gonser U., Campbell S. // Z. Metallkunde. – 1985. – Bd. 76. № 4. – S. 237–244.
18. Matcovic T. The study of the Zr-Fe system / Matcovic T., Kesic-Racan M., Matcovic P. // Metalurgija. – 1986. – V. 25. № 3. – P. 87–91.
19. Sawiski J. A. Mossbauer spectroscopy of iron implanted and doped in ZrO₂ / Sawiski J. A., Marest G. B., Julian S. R. // Nucl. Instr. Meth. – 1988. – B. 32. – P. 79–85.
20. Русаков В. С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем / В. С. Русаков – Алматы: ОПНИ ИЯФ НЯЦ РК, 2000. – 431 с.
21. Miedema A. R. Cohesion in alloys-fundamentals of a semi-empirical model / A. R. Miedema // Physica. – 1980. – V. 100B. – P. 1–28.
22. Mossbauer study of the amorphous alloy Zr₁₀₀ – xFe_x / [Ghafari M., Gonser U., Wagner H. G., Naka M.] // Nucl. Instr. Meth. – 1982. – V. 199. – P. 197–201.

23. Kadyrzhanov K. K. Thermal stabilization of phase and structural state in binary lamellar metallic systems / Kadyrzhanov K. K., Rusakov V. S., Turkebaev T. E. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2006. – V. 18. – P. 4113–4126.
24. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3 т. / Н. П. Лякишев – М.: Машиностроение, 1997. – 586 с.
25. Кириченко В. Г. Мессбауэровские данные для Fe-57 в сплавах циркония / В. Г. Кириченко, В. В. Чекин // Применение мессб. спектроскопии в материаловедении. – Ижевск, 1989. – С. 57.
26. Кириченко В. Г. Структурно-фазовые превращения при термомеханической обработке α -Zr, легированного Nb и Fe / Кириченко В. Г., Снурникова А. И., Чекин В. В. // Физика металлов и металловедение. – 1985. – Т. 59. № 5. – С. 943–946.
27. Кинетика фазового превращения железосодержащих интерметаллидов при отжиге α -Zr, легированного Nb и Fe / [Игрушин В. В., Кириченко В. Г., Чекин В. В., Петельгузов И. А.] // Физика металлов и металловедение. – 1988. – Т. 65. №1. – С. 137–140.
28. Модификация нанокристаллических включений интерметаллидов в сплаве Zr - ^{57}Fe при легировании ниобием / [Кириченко В. Г., Руденко П. Л., Снурникова А. И., Третьяков М. В.] // Вісник Харківського національного університету. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". – 2003. – Вип. 2/22. – С. 98–102.
29. Кириченко В. Г. Особенности образования интерметаллидов в сплавах Zr - Fe^{57} - М (М=V, Cr, Nb, Mo, Cu, Ta) / В. Г. Кириченко, А. И. Кирдин // Вісник Харківського національного університету. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". – 2006. – № 721. Вип. 1/29/. – С. 65–81.
30. Исследование состава поверхности и состояние компонентов в интерметаллидах ZrMo_2 , ZrW_2 и гидридах $\text{ZrMo}_2\text{H}_{0,8}$, $\text{ZrMo}_2\text{H}_{1,8}$ / Хан Ашраф З., Шапиро Е. С., Антошин Г. В., Эриванская Л. А., Лунин В. В., Миначев Х. М. // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1985. – №1. – С. 68–73.
31. Алексеева З. М. Изотермические сечения диаграммы состояния Zr-Fe-Nb

- в интервале температур 1600-850 С / З. М. Алексеева, Н. В. Короткова // Металлы. – 1989. – №1. – С. 199–205.
32. Справочник по ядерной энерготехнологии / [Ф. Ран, А. Адамантиадес, Дж. Кентон, Ч. Браун]. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 752 с.
33. Герасимов А. С. Справочник по образованию нуклидов в ядерных реакторах / Герасимов А. С., Зарицкая Т. С., Рубик А. П. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 575 с.
34. SCANUK: A collaborative programme to develop new zirconium cladding alloys / [Tyzack C., Hurst P., Slattery G. e.a.] // J.Nucl.Maret. – 1977. – V. 66. – N 1/2. – P. 163 – 186.
35. Кириченко В. Г. Моделирование ядерных трансмутационных эффектов и их влияние на состав интерметаллидов в циркониевых сплавах / В. Г. Кириченко, А. И. Кирдин // Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна. Сер. фізична, "Ядра, частинки, поля". – 2006. – №. 744. Вип. 3(3). – С. 66–74.
36. Моделирование влияния ядерных трансмутационных эффектов на состав интерметаллидов в циркониевых сплавах: труды XVIII Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. 08-13 сентября 2008, Алушта, Крым. / [Азаренков Н. А., Воеводин В. Н., Кириченко В. Г., Литовченко С. В.] – XVIII ICPRP – С. 79–80.
37. Игрушин В. В. Фазовые превращения при отжиге в деформированных железосодержащих сплавах на основе α -Zr / В. В. Игрушин, В. Г. Кириченко, В. В. Чекин // Вопросы применения ядерных излучений. – М.: МИФИ, 1991. – С. 119–123.
38. Модификация нанокристаллических включений интерметаллидов в сплаве Zr-⁵⁷Fe при легировании ниобием / [Кириченко В. Г., Руденко П. Л., Снурникова А. И., Третьяков М. В.] // Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна. Сер. фізична, "Ядра, частинки, поля". – 2003. – № 601. Вип. 2(22). – С. 98–102.
39. Кириченко В. Г. Особенности образования интерметаллидов в сплавах Zr - Fe⁵⁷- М (М=V, Cr, Nb, Mo, Cu, Ta) / В. Г. Кириченко, А. И. Кирдин // Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". – 2006. – № 721.

Вип. 1(29). – С. 67–72.

40. Кириченко В. Г. Поверхностная сегрегация и электронная структура интерметаллических фаз в сплавах циркония / В. Г. Кириченко // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: физика радиац. повреждений и радиац. материаловедение. – 1998. – Вып. 3(69) – 4(70). – С. 71–73.

41. Тарараева Е. М. Двойные диаграммы состояния циркония: сб. «Диаграммы состояния металлических систем» / Е. М. Тарараева, О. С.Иванов. – М.: Наука, 1971. – С. 31–41.

42. Фазовые превращения в деформированных сплавах на основе α -Zr при отжиге и облучении в вакууме: труды 3го Междун. Симпозиума: «Вакуум. Технологии и оборудование» / Кириченко В. Г. – Харьков 1999. – Т.2. – С. 323–325.

43. Кириченко В.Г Влияние облучения на локализованные в поверхностном слое нанокристаллические включения интерметаллидов в сплаве $ZrFe^{57}$ / Труды XVI Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. 6–11 сентября 2004. –Алушта, 2004.– С. 101–102.

44. Влияние электронной структуры на радиационное охрупчивание металлов: труды XVII Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. 04–09 сентября 2006. [Пархоменко А. А., Ожигов Л. С., Азаренков Н. А., Кириченко В. Г., Литовченко С. В.] 2006, – Алушта.– С. 39–40.

45. Кириченко В. Г. Поверхностная сегрегация и электронная структура интерметаллических фаз в сплавах циркония / В. Г. Кириченко // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: физика радиац. повреждений и рад. материаловедение. – 1998. – Вып. 3(69), 4(70). – С. 71–73.

46. Кириченко В. Г. Влияние легирующих элементов на поверхностную сегрегацию и структуру интерметаллических фаз в сплавах циркония / В. Г. Кириченко // Вопросы атомной науки и техн. Сер.: физика радиац. поврежд. и рад. материаловед. – 1999. – Вып. 1(73), 2(74). – С. 101–106.

47. Кириченко В. Г. Особенности сегрегации примесных атомов Fe^{57} в приповерхностных слоях деформированных бинарных сплавов цирконий-железо при отжиге / В. Г. Кириченко, В. А. Шкуропатенко // The Journal of Kharkiv National University. "Nuclei, Particles, Fields". – 2001. – No. 541. Iss. 4/16/. – P. 93–95.
48. Кириченко В. Г. Исследование миграции и сегрегации включений интерметаллических фаз в сплавах циркония для ядерных реакторов / Кириченко В. Г., Руденко П. Л., Снурникова А. И. // Вісник Харківського університету, серія: фізична "Ядра, частинки, поля". – 2000. – № 469, вип. 1, – С. 78–80.
49. Zhang C. S. The Segregation of Fe on the Zr Surface / Zhang C. S., Li B., Norton P. R. // Surf. Sci. – 1995. – V. 338. – P. 157–168.
50. Миграция интерметаллических включений при отжиге деформированного сплава Zr-Fe^{57} : тезисы докладов международной конференции «Физика конденсированного состояния вещества при низких температурах», 20-22 июня 2006г. / Кириченко В. Г., Кирдин А. И. – Харьков, 2006, – С. 275–277.
51. Кириченко В. Г. Фазовый состав и миграция включений интерметаллидов в сплаве Zr-Fe^{57} / В. Г. Кириченко, А. И. Кирдин // Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Сер.:фізична "Ядра, частинки, поля". – 2005. – № 710. Вип. 3/28/. – С. 78–84.
52. Buschow R. Y. J. Magnetic and electrical transport properties of amorphous Zr-Fe alloys / R. Y. J. Buschow and P. H. Smit // J. Magn. Mater. – 1981. – V. 23. – Н. 85–91.
53. Cabane J. Grain boundaries in metals and alloys: contribution of segregation and diffusion / J. Cabane // Physical Chemistry of the Solid State. Ed. P. Lcombe. – Elsevier Sci. Publ. – 1984. – P. 201–214.
54. Trampenau J. Fast diffusion of ^{59}Fe in $\beta\text{-Zr}$ and $\beta\text{-Zr-Fe}$ alloys / J. Trampenau, Ch. Herzig // J. Phys.: Condens. Matter. – 1990 – 2. – P. 9345—9354.
55. Каур И. Диффузия по границам зерен и фаз / И. Каур, В. Густ. – М.:

Машиностроение, 1991. – 448 с.

56. Fundamental Materials Problems in Nuclear Reactors: II Int. Conf. on Strength of Metals / A. L. Bement, Jr. – 1970. – V. 2,3. – P. 693–728.

57. Мартин Дж. Стабильность микроструктуры металлических систем / Дж. Мартин, Р. Доэрти. – М.: Атомиздат, 1978. – 280 с.

58. Кириченко В. Г. Влияние ванадия на сегрегацию примесных атомов Fe^{57} в приповерхностных слоях сплавов на основе циркония / В. Г. Кириченко, А. И. Снурникова // Вісник Харківського національного університету. Сер.: фізична "Ядра, частинки, поля". – 2002. – № 569. Вип. 3(19). – С. 94–96.

59. Gelles D. S. Microstructural examination of several commercial alloys neutron irradiated to 100 DPA / D. S. Gelles // J. Nucl. Mater. – 1987. – V.148. #2. – P. 136–144.

60. Колобов Ю. Р. Физическая модель движения кристаллических включений в металлах / Ю. Р. Колобов, Л. Д. Маврина // ФММ. – 1991. – Т. 93. – С. 923–926.

61. Alonso J. A. Electronegativity scale for metals / J. A. Alonso, L. A. Girifalko // Phys. Rev. B. – 1979. – V. 19. – P. 3889–3895.

62. Кириченко В. Г. Модификация нанокристаллических включений интерметаллидов в сплаве Zr - ^{57}Fe при легировании ниобием / В. Г. Кириченко, П. Л. Руденко // Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Сер.: фізична "Ядра, частинки, поля". – 2003. – № 601. Вип. 2/22. – С. 113–117.

63. Соколов Б. К. Взаимодействие границ зерен и дисперсных включений растворимой фазы / Б. К. Соколов // ФММ. – 1977. – Т. 43. Вып. 5. – С. 1028–1035.

64. Miedema A. R. On the enthalpy of formation of diatomic intermetallic molecules / A. R. Miedema and Karl A Gingerich // J. Phys. B: Atom. Molec.Phys. – 1979. – Vol. 12, No. 14. – **P.**

65. Кириченко В. Г. Проявление переноса плотности d-электронов в интерметаллидах тройных сплавов Zr-Fe-M / В. Г. Кириченко, В. В. Чекин //

- Применение мессб. спектроскопии в материаловедении. Ижевск. – 1989. – С. 82.
66. Vitek V. Interatomic forces and structure of grain boundaries / Vitek V., De Hosson J. // Comput. Based Microsc. Deser. Struct. And Prep Mater. – 1986. – P. 137–150.
67. Гуров К. П. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах / Гуров К. П., Карташкин Б. А., Угасте Ю. Э. – М.: Наука, 1981. – 352 с.
68. Гегузин Я. Е. Движение макроскопических включений в твердых телах / Я. Е. Гегузин, М. А. Кривоглаз – М.: Металлургия, 1971. – 350 с.
69. Гегузин Я. Е. Диффузионная зона / Я. Е. Гегузин – М.: Наука, 1979. – 344 с.
70. Металлы и сплавы для атомной техники: сб. научн. трудов / под ред. В. С. Емельянова. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 92 с.
71. А.С. №1253279 СССР, А1 МКИ G01N1/28. Способ подготовки образцов сплавов циркония к исследованию радиационных повреждений / Кириченко В. Г. (СССР). - № 3825806/22-02 (1534600); заявл. 17.12.84; опубл. 1985.
72. Упрочнение и охрупчивание оболочечных сплавов циркония в условиях нейтронного облучения / [Цыканов В. А., Финько А. Г., Самсонов Б. В., Покровский А. С.] – 1979. – 24 с. – (Препринт НИИАР-44 (403), Димитровград).
73. Влияние нейтронного облучения и внедрения водорода на фазовые переходы в интерметаллиде ZrV_2 / [А. Н. Тимошевский, А. И. Наскидашвили, А. П. Ковтун, В. В. Немошкаленко] // Металлофизика. – 1987. – Т.9. №3. – С. 3–11.
74. Воеводин В. Н. Эволюция структурно-фазового состояния и радиационная стабильность конструкционных материалов/ Труды XVI Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, 6-11 сентября 2004. / – Алушта, 2004. – С. 9–10.
75. Кириченко В. Г. Сверхтонкие взаимодействия и радиационные повреждения в металлах / Кириченко В. Г., Чекин В. В., Резниченко Э. А. //

Вопросы атомной науки и техники. Сер. физика радиац. поврежд. и радиац. материаловедение. – 1982. – Вып. 3 (22). – С. 3–12.

76. Кириченко В. Г. Аморфизация нанокристаллических включений интерметаллидов в сплаве Zr - Fe⁵⁷ при ионном облучении / В. Г. Кириченко, А. Л. Прысь // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". – 2004 – № 619. Вип. 1/23/. – С. 105—109.

77. Влияние ионного облучения на стабильность включений интерметаллидов в сплаве Zr-V-Fe⁵⁷/ [Кириченко В. Г., Кирдин А. И., Прысь А. Л., Харченко О. В.] // Вісник Харківського університету імені В. Н. Каразіна. Серія фізична “Ядра, частинки, поля”. – 2004. – № 642. Вип. 3(25). – С. 65–69.

78. Влияние ионного облучения на структуру нанокристаллических фаз в сплаве Zr- Fe⁵⁷ с добавками ниобия / Кириченко В. Г., Кирдин А. И. // Вісник Харківського університету імені В. Н. Каразіна. Серія фізична “Ядра, частинки, поля”. – 2005. – № 664. Вип. 2(27). – С. 79–82.

79. Кириченко В. Г. Влияние ионного облучения на нанокристаллические включения интерметаллидов в сплаве ZrFe⁵⁷/ Труды XVII Международного совещания «Радиационная физика твёрдого тела».(г. Севастополь, 9-14 июля 2007) / Кириченко В. Г., Азаренков Н. А., Литовченко С. В. – М., 2007. – С. 619–624.

80. Кириченко В. Г. Исследование структурно-фазовых превращений в поверхностных слоях сплавов циркония при импульсном лазерном воздействии / В. Г. Кириченко // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. – 1998. – Вып. 6(7), 7(8). – С. 181–185.

81. Морящев С. Ф. Применение лазерной резки и сварки в атомной промышленности / С. Ф. Морящев // Атомная техника за рубежом. – 1987. – №8. – С. 11–16.

82. Аморфизация железа и хрома при лазерном испарении / [Багмут А. Г., Косевич В. М., Николайчук Г. П., Кириченко В. Г.] // Письма в журнал технической физики. – 1988. – Т. 14. Вып. 23. – С. 2187–2190.

83. Влияние импульсного лазерного облучения на структуру поверхностных слоев циркониевых сплавов / [Кириченко В. Г., Кирдин А. И., Коваленко Т. В., Остапов А. В.] // Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". – 2007. – №. 777. Вип. 2(34). – С.41–50.
84. Мартыненко Ю. В. О капельной эрозии металлов под действием срывов плазмы в токамаках / Ю. В. Мартыненко, П. Г. Московкин // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. – 2000. – Вып. 1, № 2. – С. 65–69.
85. Применение ядерно-физических методов для изучения аморфных металлов / [Кириченко В. Г., Багмут А. Г., Николайчук Г. П., Долганюк И. М.] // Проблемы ядерной физики и космических лучей. – Харьков: "Вища школа", 1989. – С.68–71.
86. О природе точечных дефектов, возникающих при импульсном лазерном облучении / [Гусаков М. Г., Кондратова Т. Н., Минаждинов М. С., Ларюшин А. И.] // ФТП. – 1991. – Т. 25. № 3. – С. 369–371.
87. Атаев Б. М. Импульсный лазерный отжиг полупроводников / Б. М. Атаев // Физика и химия обработки материалов. – 1988. – №4. – С. 5–10.
88. Toroczka Z. Nanoscale Fluctuations at Solid Surfaces / Z. Toroczka, E. D. Williams // Physics Today. – 1991. – Dec. – P. 24–28.
89. Влияние ионного и лазерного облучения на поверхность альфа-железа и сталей. XX Международное совещание «Радиационная физика твёрдого тела», Севастополь, 5 – 10 июля 2010 г. / [Азаренков Н. А., Кириченко В. Г., Леонов В. Н.]. – М., –2010. – С. 317–325.
90. Изменение структуры нанометрических приповерхностных слоев сталей при ионном и лазерном облучении. Конференция «XIX Петербургские чтения по проблемам прочности, посвященные 130-летию со дня рождения академика АН УССР Н.Н.Давиденкова». Санкт-Петербург, 13–15 апреля 2010г. / [Кириченко В. Г., Леонов В. Н.] – С. 128–131.
91. Перспективы применения наноструктурных материалов в атомной энергетике.. VI International Conference “Strategy of Quality in Industry and Education”. June 4-11 2010, Varna, Bulgaria. PROCEEDINGS Volume 1(P.1).

International Scientific Journal Acta Universitatis Portica Eu[inus. Special number. [Азаренков Н.А., Кириченко В. Г., Ковтун Г.П.] Дніпропетровськ, Варна.–2010. –С. 40–44.

92. Структура интерметаллидов и фазовые превращения в сплавах на основе циркония при отжиге и облучении импульсным пучком электронов / [Чекин В. В., Кириченко В. Г., Резниченко Э. А., Снурникова А. И., Игрушин В. В., Ткач Ю. В.] // Вопросы атомной науки и техники. Сер. физика радиац. поврежд. и радиац. материаловедение. – 1982. – Вып. 4 (23). – С. 3–8.

93. Conversion electron mossbauer spectroscopy (CEMS) of irradiated zirconium alloys: proc. contr. pap. int. conf. "Physics in Ukraine" .Kiev / Kirichenko V. G., Igrushin V. V. – ВІТР, 1993. – Р. 109.

94. Кириченко В. Г. Влияние ионной и лазерной обработки на поверхность сталей / В. Г. Кириченко, В. Н. Леонов // Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". – 2010. – № 899. Вип. 2/46/. – С. 87–92.

95. Кириченко В.Г. Формирование нановключений аморфных фаз при ионном облучении сплавов циркония. XIX Петербургские чтения по проблемам прочности, посвященные 130-летию со дня рождения академика АН УССР Н.Н.Давиденкова 13 – 15 апреля 2010 г., Санкт-Петербург. Т.2. –С.125–128.

96. Быковский Ю. А. Ионная и лазерная имплантация металлических материалов / Быковский Ю. А., Неволин В. Н., Фоминский В. Ю. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 238 с.

97. Мессбауэровская конверсионная спектроскопия системы $Ti-^{57}Fe$ после лазерного облучения / [Дехтяр И. Я., Немошкालенко В. В., Тищенко М. М., Разумов О. Н., Томашевский Н. А.] // Металлофизика. – 1983. – № 9. – С. 140–143.

98. Cox B. Mechanisms of zirconium alloy corrosion in nuclear reactors / B. Cox // The Journal of Corrosion Science and Engineering. – 2003. – V. 6. – P. 14–67.

99. 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, Sunriver, Oregon, USA). [Электронный ресурс] / Zhou Banghin, Li Qiang, Yao Meiyi e.a. – Session 3. Corrosion. #17. Режим доступа : <http://www.astm.org/jai>.

100. Исследование состояний олова при окислении сплава цирконий-олово/ [Чекин В. В., Кириченко В. Г., Яценко А. С., Великодный А. И., Петельгузов И. А.] // Физика металлов и металловедение. – 1976. – Т. 41, № 4. – С. 782—786.

101. Исследование сложнолегированных сплавов циркония при термомеханической обработке и коррозии в воде: тезисы докладов II Всесоюзного совещания по ядерно-спектроскопическим исследованиям сверхтонких взаимодействий. Грозный, 1987 / [Игрушин В. В., Кириченко В. Г., Снурникова А. И., Чекин В. В.]. – С.221.

102. Структурно-фазовые превращения в сложнолегированных сплавах циркония / [Игрушин В. В., Кириченко В. Г., Коллеров Э. П., Мнев В. Н., Снурникова А. И., Чекин В. В.] // Известия АН СССР. Сер. Металлы. – 1989. – № 6. – С. 956–959.

103. Влияние аморфизации оксидных фаз на дефектность окисленных сплавов на основе циркония. Эволюция дефектных структур в металлах и сплавах. 2я Междун. школа-симпозиум. Барнаул, 1994 / Кириченко В. Г., Игрушин В. В., Снурникова А. И. – С. 212.

104. Мессбауэровская спектроскопия циркониевых сплавов с добавками Fe-57 и Sn-119. Вопросы атомной науки и техники. Труды конфер. «Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике». 1999 / Кириченко В. Г. – с. 102.

105. Фазовые превращения при отжиге в деформированных железосодержащих сплавах на основе α -Zr/ Вопросы применения ядерных излучений. [Игрушин В.В., Кириченко В. Г., Чекин В.В.].М.: МИФИ, 1991. – С.119–123.

106. Ядерная гамма - резонансная спектроскопия металлов, сплавов и неорганических материалов. Труды 15 международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. 10-15 июня 2002. Алушта, Крым / [Кириченко В. Г., Куклин В. М., Великодный А. И., Игрушин

В. В.]. – С. 352–353.

107. Особенности влияния электронной структуры легирующих добавок на коррозионную стойкость сплавов циркония. Труды XVI Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. 6-11 сентября 2004г / В. Г. Кириченко, И. А. Петельгузов. – Алушта, –2004. – С. 174–175.

108. Кириченко В. Г. Влияние легирования на стабильность микроструктуры и коррозионную стойкость циркониевых сплавов / Кириченко В. Г., Петельгузов И. А., Кирдин А. И. // Вісник Харківського національного університету. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". – 2006. – №. 732. Вип. 2/30/. – С. 60–66.

109. Кириченко В. Г. Влияние электронной структуры легирующих добавок на коррозионную стойкость циркониевых сплавов / Кириченко В. Г., Кирдин А. И., Остапов А. В. // Вісник ХНУ. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". – 2008. – № 794. Вип. 1(37). – С. 41–50.

110. Политика Т. М. О влиянии кислорода на структуру циркониевого сплава / Политика Т. М., Заводчиков С. Ю., Данилов В. И. // Эволюция дефектных структур, Барнаул. – 1998. – С. 2.

111. ЯГР-исследования двуокиси циркония, легированной железом / [Бабикова Ю. Ф., Иванов А. В., Филиппов В. П., Абрамцев В. Н.] // Кристаллография. – 1982. – Т. 27. Вып. 2. – С. 391–394.

112. ЯГР-исследование взаимосвязи кинетики коррозии и перераспределения атомов легирующих элементов в окисных пленках циркониевых сплавов / [Бабикова Ю. Ф., Грузин П. Л., Иванов А. В., Филиппов В. П.] // Известия Высших Учебных Заведений, серия Физика. – 1981. – № 1. – С. 70–74.

113. Взаимосвязь кинетики коррозии циркониевых сплавов с фазовым составом окисных пленок. Реакторное материаловедение. Труды конференции по реакторному материаловедению (Алушта, 29 мая–1 июня 1978 г.) / Хайковский А. А., Абрамцев В. Н. – М.: 1978. – Т. 5. – С. 217–254.

114. А. с. № 519618. Способ определения коррозионных свойств железосодержащих циркониевых сплавов / Бабикова Ю. Ф., Грузин П. Л.,

- Филиппов В. П., Хайковский А. А., Абрамцев В. Н., Штань И. И. – 1976.
115. Войтович Р. Ф. Окисление циркония и его сплавов / Р. Ф. Войтович. – Киев: Наукова думка, 1989. – 287 с.
116. Basic properties of zirconium alloys with respect to mechanical and corrosion behavior. Mater. Nucl. React. Core Appl.: Proc. Int. Conf., Bristol. 27-29 Oct., 1987 / Maussner G., Ortlieb E., Weidinger H.-G. – Vol. 1. – London, 1987. – С. 49–55.
117. Miedema A.R. Cohesion in alloys-fundamentals of a semi-empirical model / A. R. Miedema // Physica. – 1980. – 100B – P. 1–28.
118. Akebi M. Technical Aspects at Early Days of Nuclear Development-Birth of Zirconium Alloys and Channel Type Reactors / M. Akebi // Nuclear Safety Research Association. – Kharkov, Nov. – 2003. –16 p.
119. Influence of final recrystallization heat treatment on Zircaloy-4 strip corrosion / Foster John P., Dougherty J., Burke M. G., Bates J. F., Worcester S. // J. Nucl. Mater. – 1990. – 173, № 2. – С. 164–178.
120. Feibelman P. J. Relaxation of hcp (0001) Surfaces: a chemical view / P. J. Feibelman // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 53. № 20. – P. 13740–13746.
121. Sawiski J. A. Mossbauer spectroscopy of iron implanted and doped in ZrO₂ / Sawiski J. A., Marest G. B., Julian S. R. // Nucl. Instr. Meth. – 1988. – В 32. – P. 79–85.
122. Фазовые превращения в деформированных сплавах на основе α -Zr при отжиге и облучении в вакууме: труды 3 Междун. Симпозиума. "Вакуум. Технологии и оборудование" / Кириченко В. Г. – Харьков, 1999. – Т. 2. – С. 323–325.
123. 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) / Zhou Banghin, Li Qiang, Yao Meiyi e.a. – Session 3. Corrosion. № 17.
124. Fubelmon P. J. Relaxation of hcp (0001) surfaces: a chemical view / P. J. Fubelmon // Phys Rev.B. – 1996. – V. 53, № 20. – P. 13740–13746.
125. 15th International symposium on Zirconium in the nuclear industry (June 25-

- 28 2007, Sunriver, Oregon, USA. [Электронный ресурс]. Режим доступа : <http://www.astm.org/jai>.
126. Cox B. Oxidation of zirconium and its alloys / B. Cox // Adv. Corros. Sci. and Technol. / Ed. Fontana M. J. et al. N. Y – L.: Plenum Press, 1976. – V. 5. – 398 p.
127. Исследование методом ЯГР влияния дополнительного легирования железосодержащих циркониевых сплавов на перераспределение атомов железа в окисных пленках / [Бабикова Ю. Ф., Батеев А. Б., Грузин П. Л. и др.] // Ядерные излучения в науке и технике. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – С. 23.
128. Федоров Г. Б. Диффузия в реакторных материалах / Г. Б. Федоров, Е. А. Смирнов – М.: Атомиздат, 1978. – 161 с.
129. F. J. Berry. Iron-zirconium oxides: an investigation of structural transformations by X-ray diffraction, electron diffraction, and iron-57 Mossbauer spectroscopy / Berry Frank J. / Solid State Chem. – 1989. – 83, № 1. – С. 91–99.
130. Особенности распада твердых растворов сплавов на основе циркония и бериллия по данным мессбауэровской спектроскопии. Материалы НПК МОМ, «Создание материалов с заданными свойствами: методология и моделирование» / [Гладков В. П., Дубинская Ю. Л., Петров В. И., Филиппов В. П., Шиканова Ю. А.]. – М.: 2004. – С. 164.
131. Электронная структура примесей переходных металлов в титане и цирконии / [В. П. Антропов, В. И. Анисимов, М. И. Кацнельсон, А. И. Лихтенштейн, А. В. Трефилов] // ФММ. – 1989. – Т. 68. Вып. 5. – С. 846–853.
132. Сторишко В. Е. Аналитические установки ИПФ НАНУ на базе электростатических ускорителей для характеристики реакторных материалов и валидации теоретического моделирования радиационных дефектов. «Развитие атомной энергетики России и Украины – фактор устойчивого международного сотрудничества». Энергодар, Украина, 20-22 октября 2009 г.
133. Николис Г. Самоорганизация в неравновесных системах / Г. Николис, И. Пригожин – М.: Мир, 1979. – 512 с.
134. Путилов А. В. Разработки ФГУП ВНИИНМ в области нанотехнологий и наноматериалов для атомной отрасли / А. В. Путилов // Российские

нанотехнологии. – 2007. – Т. 2, № 9-10. – С. 6–11.

135. Клименков В. И. Изменение свойств графита под действием облучения нейтронами / В. И. Клименков, Ю. И. Алексенко // Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии (1-5 июля 1955 г.). – М.: АН СССР, 1955. – 322 с.

136. Electric field effect in atomically thin carbon films / Novoselov K. S. et al. – Science 306, 666 (2004). – DOI:10.1126/science. 1102896.

137. Shioyama H. Cleavage of graphite to grapheme / H. Shioyama / J. Mat. Sci. Lett. – 2001. – 20. – С. 499–500.

138. Кириченко В. Г. Формирование мультимасштабных структур на поверхности графита / В. Г. Кириченко, Е. С. Мельникова // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". – 2008. – №. 832. Вип. 4/40/. – С. 67–70.

139. Кувшинов А. В. Анализ моделей атомной структуры поверхности кремния (111)-(7×7) / А. В. Кувшинов, О. П. Пчеляков // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1986. – 10. – С. 72–78.

140. Кириченко В. Г. Особенности формирования и моделирование моноатомных слоев графита / В. Г. Кириченко, Е. С. Мельникова // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". – 2009. – №. 859. Вип. 2/42/. – С. 95–100.

141. Кириченко В. Г. Особенности структуры нанометрических поверхностных слоев графита / В. Г. Кириченко, Е. С. Мельникова // Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". – 2009. – № 878. Вип. 4/44/. – С. 79–85.

142. Тапилин В. М. Однослойный графитовый лист как модель ступенчатой поверхности кристалла / В. М. Тапилин // Журнал структурной химии. – 2005. – Том 46, № I. – С. 11–20.

143. Олемской А. И. Синергетика конденсированных сред / А. И. Олемской, А. А. Кацнельсон. – М., 2003.

144. Ryazanov V. V. Lifetime distributions in the methods of non-equilibrium

statistical operator and superstatistics / V. V. Ryazanov // European Physical Journal B. – 2009. – V. 72, №. 4. – С. 629–639.

145. Зубарев А. Ю. Фрактальная структура коллоидного агрегата / А. Ю. Зубарев, А. О. Иванов – Доклады АН, 2002. – Т. 383, № 4. – С. 472–477.