

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

**Н. А. Азаренков
В. Г. Кириченко
В. В. Левенец
И.М. Неклюдов**

**ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ**

Харьков – 2013

УДК 539.143.49:620.193

ББК 22.385

А-21

*Утверждено к печати решением Ученого совета
Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина
(протокол № 13 от 21.12. 2011 г.)*

Рецензенты:

доктор физико-математических наук, профессор С.Д. Лавриненко, Национальный научный центр «ХФТИ»;

доктор физико-математических наук, профессор П. И. Стоев, Национальный научный центр «ХФТИ»;

А -21

Ядерно-физические методы в материаловедении:

учебное пособие, Азаренков Н. А., Кириченко В. Г., Левенец В. В., Неклюдов И.М.– Х.: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2011. – 300 с.

В пособии изложены основы ядерно-физических методов анализа в материаловедении. Рассмотрены фундаментальные принципы элементного анализа с помощью ядерно-физических методов, регистрации сверхтонких взаимодействий и результаты усовершенствования методики наблюдения ЯФМ. Приведены многочисленные примеры использования ядерно-физических методов анализа элементного и фазового состава различных функциональных материалов.

Для студентов старших курсов, аспирантов и научных работников.

Табл.21. Ил.70. Библиогр.; 92 назв.

УДК 539.143.49:620.193
ББК 22.385

© Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, 2013

ISBN 978-966-816-215-9

© Азаренков Н. А., Кириченко В. Г., Левенец В. В., Неклюдов И.М.

© Дончик И. Н., дизайн обложки, 2013

СОДЕРЖАНИЕ

ГЛАВА 5	ПРИМЕНЕНИЕ ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ Zr И СПЛАВОВ НА ЕГО ОСНОВЕ	304
§5.1.	Определение элементного состава и анализ циркония и соединений	305
§5.1.1.	Определение металлических примесей методом ХРИ	308
§5.1.2.	Определение газовых примесей методом МИЯР	318
§ 5.2.	Ядерно-физический анализ сплавов циркония	325
§ 5.2.1.	Техника эксперимента	333
§ 5.2.2.	Фазовые превращения в сплавах Zr	334
§ 5.3.	Моделирование ядерных трансмутационных эффектов и их влияние на состав интерметаллидов в циркониевых сплавах	336
§ 5.4.	Сегрегация интерметаллических фаз в сплавах циркония	339
§ 5.5.	Влияние ионного облучения на структуру интерметаллидов в сплаве Zr-Fe⁵⁷	250
§ 5.6.	Влияние легирования на коррозионную стойкость циркониевых сплавов	358
§ 5.7.	Влияние импульсного лазерного облучения на структуру поверхностных слоев циркониевых сплавов	377
	Литература	397

ГЛАВА 5. ПРИМЕНЕНИЕ ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ Zr И СПЛАВОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

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. Наряду с ЯФМА, такими как ХРИ, МИЯР, информативным и эффективным методом исследования сверхтонких взаимодействий в твердых телах является эффект Мессбауэра или 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 как в объеме, так и в приповерхностных слоях глубиной до 0,1 мкм. Этот комплекс проблем, обусловленный применением ядерно-физических методов для регистрации сверхтонких взаимодействий (СТВ) в твердых телах, составляет предмет ядерно-физического металловедения сплавов [6].

В связи с этим актуальна проблема ядерно-физического металловедения сплавов циркония, задачами которого является получение, описание и трактовка результатов экспериментальных ядерных исследований структурно-

фазовых превращений в сплавах циркония с добавками ниобия, железа и других легирующих добавок, эффективно модифицирующих микроструктуру сплавов.

§ 5.1. Определение элементного состава и анализ циркония и соединений

Развитие ядерной энергетики связано с интенсивным использованием тугоплавких металлов высокой чистоты [1]. Среди них особое место занимает цирконий и его сплавы [2]. Из них изготавливаются обложки ТВЭЛов, каналы, кассеты и другие элементы, использующиеся в активных зонах реакторов [3]. Основными причинами столь широкого использования циркония в реакторостроении являются сочетание его значительной распространенности с удачным сочетанием ядерно-физических и химических свойств: способность к пластической деформации, высокая температура плавления (2125 К), малое сечение поглощения тепловых нейтронов ($1,8 \cdot 10^{-29} \text{ м}^2$) [4]. По распространенности в ряду элементов цирконий занимает 20 место: в земной коре его содержится $2,1 \cdot 10^{-2} \%$, что равно содержанию никеля, меди и свинца вместе взятых [5]. Цирконий состоит из 4-х стабильных изотопов (^{90}Zr – 51,45%, ^{91}Zr – 11,22%, ^{92}Zr – 17,15%, ^{94}Zr – 17,38%) и одного (^{96}Zr – 2,80%) с периодом распада $>3,6 \cdot 10^{17}$ лет [4]. Основные промышленные минералы циркония – циркон ZrSiO_4 (64,2% ZrO_2 ; 2% HfO_2) и бадделеит – двуокись циркония (94,0% ZrO_2 ; 1,2% HfO_2). Добыча циркония постоянно увеличивается, и в 2007 г. мировое производство оценивалось на уровне 1100 тыс. т металла.

Тетрафторид циркония (ТФЦ) – один из продуктов переработки циркониевых руд, производимых в Украине. К наиболее важным и сложным аналитическим задачам относится определение содержания в этом веществе *Hf*. Гафний является природным спутником циркония, имеет сходные с ним химические свойства, и поэтому возникают сложности при химическом

разделении этих элементов и определении содержания гафния в цирконий содержащих веществах методами химического анализа. В то же время техническими условиями производства тетрафторида циркония регламентируется жесткий контроль уровня присутствия гафния.

Метод ХРИ может быть применен для решения этой задачи, но при этом возникают определенные ограничения. При облучении пучком протонов мишени из ТФЦ образуются γ -кванты, возникающие в ядерных реакциях $^{19}\text{F}(p, p'\gamma)^{19}\text{F}$, $^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$ (в объекте более 40% фтора). Перерасcеяние интенсивного γ -излучения с энергиями квантов в диапазоне 110...6130 кэВ обуславливает высокий уровень фона в спектрах рентгеновского излучения образцов ТФЦ. Дополнительные сложности создает накопление на мишени заряда, поскольку чистый ТФЦ является непроводящим материалом. Поэтому для определения содержания гафния в ряде других элементов в ТФЦ использован метод РХХ.

Исследовались образцы, изготовленные из порошка тетрафторида циркония, спрессованного в таблетки. Диаметр образцов составлял 11 мм, толщина – не менее 0,5 мм.

Концентрации Hf определялась из спектров х.р.и., возбуждаемого квазимонохроматическим рентгеновским излучением K -серии Zr . Для определения элементного состава применяли стандартные образцы сравнения, приготовленные из ТФЦ методом внутренних добавок.

Помимо гафния с помощью разработанной методики возможно проведение анализа количественного состава ТФЦ на наличие примесей элементов в диапазоне от Ca до U . В соответствии с ТУ установлены содержания ниобия – 0,01–1,1 мас. %, кальция, железа, никеля, гафния в интервале 0,002–0,03 мас.%, титана, марганца, меди, свинца в интервале 0,002–0,007 мас.%. Величины относительных погрешностей результатов анализа с вероятностью $P=0,95$ для

указанных диапазонов концентраций, 10% – для кальция, железа, никеля, гафния, 15% – для титана, марганца, меди, молибдена, свинца.

Цирконий реакторной чистоты может содержать ограниченное число примесей в концентрациях не превышающих установленных норм [6]. Подобные ограничения обусловлены определенными требованиями к прочности и пластичности конструкционных материалов, включающими необходимость длительной работы под воздействием радиационного облучения, в условиях высокой влажности и значительного разогрева – с одной стороны, и необходимостью учитывать способность примесей, содержащихся в сплаве поглощать тепловые нейтроны, влияя тем самым на протекание ядерных реакций деления, – с другой. Перечисленные особенности привели к тому что технические условия (ТУ) на цирконий содержащие сплавы, используемые в реакторостроении, включают около двух десятков элементов [7], среди которых есть как привнесенные специально – для упрочнения, повышения пластичности, замедления скорости окисления, и т. д. (например, хром, железо, никель в концентрациях от тысячных до десятых долей процентов; ниобий, молибден, олово в концентрациях до одного процента и более [8]), так и нежелательные примеси *N, O, C, Са*, которые не удается полностью удалить [9] и эффект присутствия которых в ряде случаев приходится нейтрализовывать специальными присадками из числа элементов перечисленных выше.

Серьезную проблему представляет присутствие в сплавах сопутствующего цирконию гафния, обладающего высоким сечением захвата нейтронов ($115 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$), причем очистка циркония от гафния сильно затруднена из-за почти полной идентичности физико-химических свойств этих элементов [10, 11].

Все упомянутые, а также ряд других элементов, среди которых *Be, Cu, Pb, Si, Cd* и некоторые другие, в соответствии с ТУ на производство сплавов на основе циркония подлежат аналитическому контролю. Полный элементный

анализ циркония является сложной многоэтапной задачей, требующей высокой чувствительности, экспрессности, и во многих случаях, неdestructивного характера анализа.

Если принять во внимание перспективы развитие атомной энергетики в Украине [12] и масштабы производства оборудования и топлива для ядерных реакторов, то очевидно, что аналитические потребности промышленности, производящей цирконий, намного превышают существующие возможности. Поэтому важным аспектом организации промышленного производства изделий на основе циркония является разработка новых, более экспрессных и точных методов анализа, среди которых очень перспективным представляются ядерно-физические методы анализа и, прежде всего, одновременно используемые методы ХРИ и МИЯР.

Однако при этом следует принимать во внимание, что аналитические характеристики этих методов имеют ярко выраженную зависимость от параметров пучка и условий (в том числе и геометрических) детектирования излучения [13, 14]. Поэтому для успешного совместного применения этих методов при решении конкретной аналитической задачи необходимо определять оптимальные условия проведения измерений.

§ 5.1.1. Определение металлических примесей методом ХРИ

Метод фундаментальных параметров (МФП). Метод ХРИ, как и любая другая аналитическая технология, при количественных расчетах использует общие способы: метод внешнего стандарта, внутреннего стандарта, метод добавок и т. д. [15]. Однако благодаря накоплению и уточнению данных по константам, описывающим взаимодействие ускоренных протонов (сечение ионизации $\sigma_{ион}$, тормозные потери $S(E)$) и рентгеновского излучения (поглощение) с атомами вещества [16–18], появилась возможность существенно повысить точность количественного определения элементного

состава исследуемых образцов методом фундаментальных параметров. Совершенствование этого метода имеет большое практическое значение, поскольку предоставляет возможность получать аналитическую информацию без использования стандартных образцов, способствует экономии материалов и энергоресурсов.

Уравнение, связывающее выход характеристического рентгеновского излучения Y_z из мишени и концентрацию C_z элемента в ней, имеет вид

$$Y_z = \frac{N_A}{A_z} \varepsilon_z N_p C_z \int_0^{E_0} \frac{\sigma_z(E) e^{(-\mu_z x(E))}}{S(E)} dE, \quad (5.1)$$

где N_A – число Авогадро; ε_z – эффективность регистрации излучения аналитической линии элемента Z ; A_z – массовое число элемента Z ; N_p – число протонов, упавших на мишень; C_z – массовая концентрация элемента Z в мишени, имеет постоянное значение по всей мишени; $\sigma_z(E)$ – сечение ионизации элемента Z протонами с энергией E ; μ_z – коэффициент поглощения аналитической линии элемента Z в веществе мишени; $x(E)$ – глубина, на которой произошло образование вакансии в электронной оболочке; $S(E)$ – тормозная способность вещества мишени по отношению к протонам с энергией E . Тогда C_z определяется из уравнения (5.1).

$$C_z = \frac{Y_z}{N_p \varepsilon_z \frac{N_A}{A_z} \int_0^{E_0} \frac{\sigma_z(E) e^{(-\mu_z x(E))}}{S(E)} dE} = \frac{Y_z}{Y_z^p}. \quad (5.2)$$

При этом Y_z и N_p измеряются при проведении анализа, ε_z получают калибровкой спектрометра в необходимом энергетическом диапазоне с помощью радиоактивных источников или путем измерений на мишени с известным составом. Интеграл вычисляют численно, разбив пробег протонов в мишени на N слоев, и переходя от интеграла к сумме. Число слоев определялось по формуле из работы [19]:

$$N = \left[\left(k \frac{E_0}{S(E_0)} \frac{\mu}{\rho} \right)^2 + C \right]^{1/2},$$

где $k=2,86$ и $C=144$ – константы, которые обеспечивают определение N с погрешностью менее чем 1% для широкого диапазона величин коэффициентов ослабления во всех матрицах.

Исследуемыми матрицами являются Zr, Zr-1%Nb и Zr-2,5%Nb. Были проведены оценки влияния матричного состава мишени на абсорбционные свойства рентгеновского излучения в диапазоне 3 кэВ–20 кэВ [20] и тормозные потери протонов [21]. Расчеты показали, что для большинства определяемых элементов разница в коэффициентах ослабления ХРИ в исследуемых матрицах составляет 0,5...0,25 отн.%, а отличие тормозных способностей вещества этих сплавов от чистого циркония для энергий протонов 0,1...3,5 МэВ не превышает 0,05 отн.%. Таким образом, для вычисления выходов х.р.и. из исследуемой матрицы без ухудшения точности вычислений ее можно считать циркониевой.

Выходы ХРИ элементов из циркониевой матрицы рассчитывали для начальной энергии протонов 1,6 МэВ, угла падения протонов 45° и угла регистрации рентгеновского излучения 0° относительно нормали к поверхности мишени. Энергия протонов от слоя к слою изменялась на 0,1 МэВ.

Выходы ХРИ К-серии элементов с атомными номерами в диапазоне 19...42 вычисляли, используя формулу для определения сечений ионизации из работы [22], данные о флуоресцентных выходах из [23], отношении интенсивностей излучения K_β/K_α из [24] и тормозных потерях протонов в цирконии из [21]. Для

вычисления выходов ХРИ *L*-серии гафния и свинца были использованы данные о сечениях возбуждения характеристического рентгеновского излучения *L*-серии этих элементов из работы [25]. Необходимая для вычислений выходов эффективность регистрации ХРИ аналитических линий полупроводниковым детектором определялась согласно описанной в [26] процедуре.

Для оценки части флуоресцентно возбуждаемого рентгеновского излучения в общем выходе ХРИ аналитических линий этих элементов из циркониевой матрицы использована формула, полученная численным интегрированием в работе [27],

$$K_{S/F} = 0,5C_B \frac{\mu_{K\alpha,B,A}}{\mu_{K\alpha,B,S}} \frac{r_A - 1}{r_A} \frac{\sigma_B(E_0)}{\sigma_A(E_0)} \frac{M_A}{M_B} \omega_{K,B},$$

где $K_{S/F}$ – отношение количества вторичных рентгеновских квантов к количеству квантов рентгеновского излучения, возбужденных протонами для элемента *A*; C_B – абсолютная концентрация элемента *B* в мишени; $\mu_{K\alpha,B,A}$ – коэффициент поглощения аналитической линии элемента *B* в элементе *A*; $\mu_{K\alpha,B,S}$ – коэффициент поглощения аналитической линии элемента *B* в мишени; r – отношение скачков $K(L)$ -края поглощения для элемента *A*; $\sigma_B(E_0)$ – сечение возбуждения х.р.и. элемента *B* протонами с энергией E_0 ; $\sigma_A(E_0)$ – сечение возбуждения ХРИ элемента *A* протонами с энергией E_0 ; M_A , M_B – атомные массы для элементов *A* и *B* соответственно; $\omega_{K,B}$ – флуоресцентный выход *K*-оболочки элемента *B*.

Выполненные расчеты показали, что для определяемых в цирконии элементов эффект вторичного возбуждения должен учитываться для свинца, гафния и определенной мерой для меди и цинка. Для других элементов эффект возбуждения ХРИ рентгеновским излучением циркониевой матрицы не превышает 1...2% и быстро уменьшается с уменьшением атомного номера – меньше 0,05% для калия и кальция.

С учетом всех поправок по формуле (5.2) методом фундаментальных параметров были определены концентрации Ca , Cr , Fe , Ni , Nb , Hf в серии образцов сплава $Zr-1\%Nb$. Погрешность результата определялась следующими составляющими: погрешность ΔY_z^p знаменателя в формуле (5.2) с учетом погрешности измерения заряда и эффективности регистрации излучения – 13–20%; погрешность ΔY_z числителя – 2–10%. Спектр ХРИ образца сплава $Zr-1\%Nb$, возбуждаемый пучком протонов с энергией 1,6 МэВ показан на рис. 5.1.

В табл. 5.1 приведены результаты сравнительного анализа, выполненного для этих элементов комплексом методов (КМ): нейтронно-активационным (Hf), рентгеноспектральным (Nb) и химико-спектральным (Ca , Cr , Fe , Ni) в аналитической лаборатории ГНПП «Цирконий».

Для всех элементов существует удовлетворительное согласие между результатами определения концентраций, полученных методами ФП и КП. Это свидетельствует о том, что в случае отсутствия стандартного образца метод фундаментальных параметров может быть использован для оценки содержания элементного состава образцов циркониевых сплавов с погрешностью 13...25%.

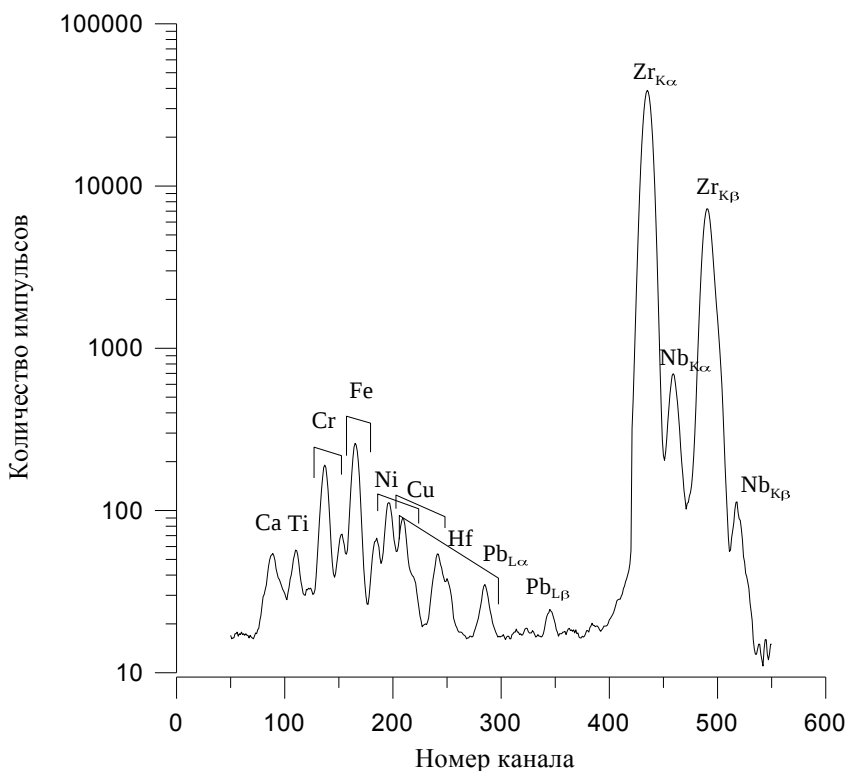


Рис. 5.1. Спектр рентгеновского излучения, возбуждаемого протонами в образце $Zr-1\%Nb$

Таблица 5.1

Результаты сравнительного анализа

Образец	Метод анализа	Концентрация, мас. %					
		Ca	Cr	Fe	Ni	Nb	Hf
a	МФП	0,019	0,0014	0,10	0,0018	0,03	0,0069
	КМ	0,017	0,0013	0,081	0,0016	0,02	0,007
b	МФП	0,02	0,0037	0,027	0,0025	0,91	0,027
	КМ	0,019	0,003	0,031	0,003	0,93	0,03
c	МФП	0,012	0,0053	0,13	0,028	0,42	0,028
	КМ	<0,01	0,005	0,11	0,03	0,36	0,03
d	МФП	0,017	0,0069	0,069	0,008	0,85	0,006
	КМ	0,02	0,008	0,08	0,009	0,87	0,005

Метод внешнего стандарта (МВС). Уменьшение погрешностей анализа связано с применением МВС. Он применим при наличии стандартного образца, позволяющего пренебречь отличием в поглощении ХРИ и тормозных потерь протонов. Тогда формула для расчета концентрации (с нормировкой на одинаковый набранный заряд при измерении стандартного и исследуемого образцов) имеет вид

$$C_z = C_z^{st} \frac{Y_z^{ob}}{Y_z^{st}}, \quad (5.3)$$

где C_z, C_z^{st} – концентрации элемента Z в исследуемом и стандартном образце, соответственно; Y_z, Y_z^{st} – выходы ХРИ элемента Z в исследуемом и стандартном образце, соответственно.

Выбор условий измерений. Для проведения элементного анализа Zr и сплавов с максимальной чувствительностью к элементам из диапазона от Ca до Nb по K -серии и Hf по L -серии необходимо оптимизировать условия проведения измерений в таком конкретном сочетании, как тяжелая матрица – легкие определяемые элементы. При фиксированных геометрических условиях измерений параметром в таком процессе может служить соотношение S_{xf} выхода ХРИ элемента Z из мишени к фоновому излучению. Как видно из

анализа выражения (5.1), для варьирования S_{xf} существуют следующие экспериментальные возможности:

- использование поглощающих фильтров, отличающихся толщиной и элементным составом;
- изменение энергии протонов;
- изменение количества протонов, упавших на мишень;
- изменение эффективности регистрации ХРИ.

Применение поглощающих фильтров позволяет регулировать загрузку спектрометрического тракта и обеспечивать приемлемое отношение величины аналитического сигнала к уровню фона для определяемых элементов [28]. Но традиционная идеология подбора фильтра со скачком поглощения рентгеновского излучения, близким к энергии K -серии циркония [29], не позволила добиться требуемого подавления этого очень интенсивного излучения. Было установлено, что избирательное поглощение ХРИ K -серии циркония в рубидии дает заметный эффект лишь при использовании фильтра из Rb толщиной более 100 мкм. При этом практически полностью подавляется излучение аналитических линий элементов с $Z \leq 42$. Однако, с точки зрения эффективного подавления L -серии циркония, при возможности одновременной регистрации линий ХРИ с энергией 3 кэВ и более наиболее выгодно использовать фильтр из алюминиевой фольги толщиной 20 мкм.

Материал кристалла детектора и его толщина оказывают значительное влияние на эффективность регистрации излучения [30, 31], а энергетическое разрешение детектора определяет возможность выделения отдельных линий. Кремниевый детектор может более эффективно регистрировать L -линии тяжелых элементов и K -линии легких элементов. Германиевый детектор более эффективен для излучения K -серии тяжелых элементов. На рис. 5.2 показаны энергии K_{α^-} , K_{β^-} , L_{α^-} , L_{β^-} -переходов как функция Z [32]. Детектор с разрешением 150 эВ на линии 6,4 кэВ позволяет разделять линии K -серии элементов, начиная

с $Z > 15$ и L -серии с $Z > 50$. При этом необходимо учитывать наложение линий K и L -серий.

В диапазоне энергий протонов 1...5 МэВ, выходы х.р.и. всех элементов монотонно возрастают с увеличением энергии протонов, в силу того, что $\sigma_{ион} \sim E_p^n$, где константа $n \approx 4$ [33]. Но с ростом энергии протонов увеличивается фон тормозного излучения протонов и вторичных электронов, вклад от которых при низких энергиях является основным. Интенсивность фона тормозного излучения электронов быстро спадает ($\sim E^{-10}$), когда энергия излучения превышает величину $T_m = (4mM_p / (M_p + m)^2) E_p$, равную максимальной энергии, которую может передать налетающий протон свободному электрону с массой m [34]. Для протонов с энергией 1,6 МэВ $T_m \approx 3,5$ кэВ. Показателем чувствительности анализа по отношению к элементу с атомным номером Z является предел обнаружения (ПО), под которым подразумевается минимальная концентрация элемента, определяемая в образце.

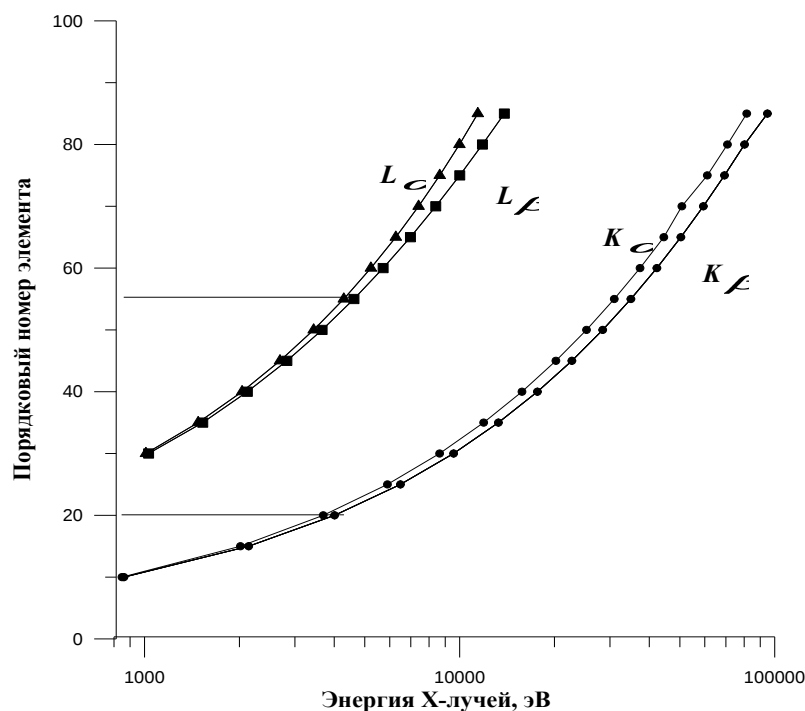


Рис. 5.2. Энергии K_{α^-} , K_{β^-} , L_{α^-} , L_{β^-} -линий в зависимости от порядкового номера элемента

Предел обнаружения при анализе вещества методом ХРИ вычисляется по формуле:

$$C_{Z, \text{обр}}^{\text{ПО}} = C_{Z, \text{ст}} \frac{3\sqrt{B}}{Y_{Z, \text{ст}}}, \quad (5.4)$$

где $C_{Z, \text{обр}}^{\text{ПО}}$ – ПО элемента с атомным номером Z в исследуемом образце; $C_{Z, \text{ст}}$ – концентрация элемента с атомным номером Z в стандартном образце (СО); $Y_{Z, \text{ст}}$ – выход ХРИ аналитической линии элемента с атомным номером Z для СО; B – сумма импульсов фона под пиком аналитической линии элемента с атомным номером Z в исследуемом образце.

Для выбора энергии протонов оптимальной при анализе элементного состава сплавов циркония проведена серия измерений спектров ХРИ образцов сплава Zr-1%Nb при энергиях протонов от 1,1 до 2,0 МэВ. На рис. 5.3 для ряда элементов приведена экспериментально полученная зависимость предела обнаружения от энергии протонов. Оптимальные условия для определения элементного состава циркониевых сплавов достигаются при энергии протонов 1,6 МэВ. Дальнейшее увеличение энергии приводит к ухудшению фоновых условий выделения аналитических пиков и соотношения интенсивности ХРИ определяемых элементов и рентгеновского излучения матрицы.

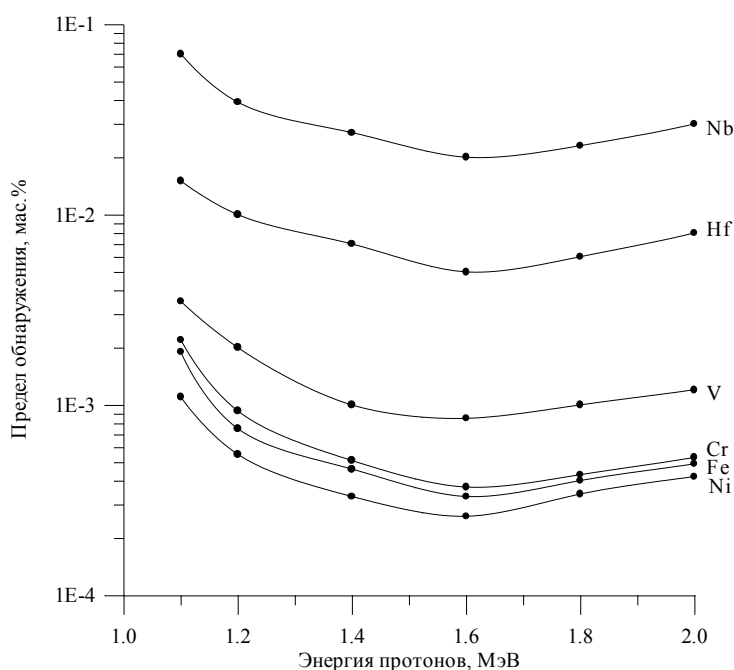


Рис. 5.3. Зависимость ПО для ряда элементов в матрице Zr-1%Nb

Улучшение статистической составляющей погрешности анализа может быть достигнуто увеличением продолжительности измерения спектра или увеличением величины тока пучка. Но увеличение тока пучка приводит к возрастанию загрузки спектрометрического тракта и в результате к искажениям в спектре. По измерениям на стандартном образце сплава Zr-1%Nb было выяснено, что оптимальная загрузка спектрометрического тракта, соответствующая минимальной величине ПО Nb, составляет 100...200 имп/с. Для энергии протонов 1,6 МэВ и фильтра из Al толщиной 20 мкм, такая загрузка соответствует току пучка 20 нА. Экспериментальные исследования показали, что для достижения статистической точности определения аналитических пиков ХРИ 0,3...10% необходимо облучать мишень до накопления заряда 50 мкКл. Продолжительность измерения спектра при этом составляет 35...45 минут.

Разработанная методика по МВС была использована для сравнительного анализа состава образцов слитков циркониевых сплавов. Для каждого образца выполнялось три параллельных измерения. За результат величины концентрации принималось среднее арифметическое трех определений. Результат параллельного определения признавался годным при выполнении условия: $|C_{cp} - C_i| < 2,2 \cdot S_r \cdot C_{cp}$, где C_{cp} – среднее по трем измерениям, C_i – результат параллельного измерения, S_r – относительное среднеквадратичное отклонение. Доверительные границы случайной погрешности Δ определялись по формуле $\Delta = \pm 2 \cdot S_r \cdot C_{cp} / 3$ [35]. Погрешность определения концентраций составляла 8...15 отн.% для Ca, 5...12 отн.% для Fe, Ni, Hf, Nb, 6...14 отн.% для Ti, Cr, Mn. В табл. 5.2 приведены величины концентраций, полученные методом ХРИ, и другими методами.

Во втором столбце таблицы указан способ определения концентрации. Аббревиатурой МА обозначены результаты межлабораторного анализа, выполненного комплексом методов: Hf определяли нейтронно-активационным,

а *Nb* – рентгеноспектральным методами. Для определения *Ca*, *Ti*, *Cr*, *Mn*, *Fe*, *Ni* использовали химико-спектральный метод.

Таблица 5.2

**Сравнение результатов определения состава образцов циркониевых сплавов
разными методами**

Образец	Метод анализа	Концентрация мас. %							
		Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	Hf
№ 1	ХРИ	0,022	0,00088	0,0015	0,00041	0,093	0,0021	0,02	0,0065
	МА	0,017	0,00085	0,0013	0,00038	0,081	0,0016	0,02	0,007
№ 2	ХРИ	0,0071	0,0015	0,0034	0,00051	0,03	0,0020	0,97	0,032
	МА	<0,01	<0,001	0,003	<0,0003	0,031	0,003	0,93	0,03
№ 3	ХРИ	0,014	0,0013	0,0055	0,00034	0,14	0,027	0,40	0,025
	МА	<0,01	0,001	0,005	<0,0003	0,11	0,03	0,36	0,03
№ 4	ХРИ	0,018	0,00046	0,0071	0,0041	0,076	0,008	0,82	0,007
	МА	0,02	<0,001	0,008	0,005	0,08	0,009	0,87	0,005
№ 5 КТЦ черновой	ХРИ	1,0	0,002	0,0040	0,0046	0,28	0,011	0,98	0,015
	МА	-	-	0,003	0,005	<0,2	0,008	1,08	0,011

Из приведенных в табл. 5.2 данных видно, что результаты анализа элементного состава сплавов разными методами хорошо согласуются для *Cr*, *Fe*, *Ni*, *Nb*, *Hf*. Для *Ca* и *Mn* величины концентраций, определенных разными методами, согласуются удовлетворительно.

§ 5.1.2. Определение газовых примесей методом МИЯР

Определение газобразующих примесей *C*, *N*, *O*, *F* в цирконии и его сплавах является одной из основных задач аналитики циркония в силу большого их влияния на ядерные, коррозионные и трибологические характеристики материалов и изделий [36–38]. Применение метода ядерных реакций для определения газов не только дополняет традиционные заводские аналитические технологии [39–42], но и привносит новые уникальные возможности:

неразрушающий характер анализа (инструментальный вариант); независимость результатов от химического состояния примесей; возможность определения нескольких элементов одновременно; применение неспецифических (не идентичных исследуемому материалу) стандартных образцов и, наконец, возможность проведения локального анализа и исследования профилей распределения примесей.

Спектр ядерных реакций (ЯР) на протонах (основный тип ионов АЯФК «Сокол»), которые могут быть использованы для решения этой задачи, довольно широк. Приведем некоторые: $^{12}\text{C}(p, \gamma)^{13}\text{N}$; $^{13}\text{C}(p, \gamma)^{14}\text{N}$; $^{14}\text{N}(p, \gamma)^{15}\text{O}$; $^{15}\text{N}(p, \gamma)^{16}\text{O}$; $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$; $^{16}\text{O}(p, \gamma)^{17}\text{F}$; $^{17}\text{O}(p, \gamma)^{18}\text{F}$; $^{18}\text{O}(p, \gamma)^{19}\text{F}$; $^{18}\text{O}(p, \alpha\gamma)^{15}\text{N}$; $^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma)^{18}\text{O}$ [43]. Однако с учетом сечений реакций содержания изотопов в естественной смеси нами для аналитических измерений было использовано по одной реакции для каждой примеси. Пределы обнаружения для протонов с энергией 1,6 МэВ и выбранных ЯР составляют: углерод ($^{12}\text{C}(p, \gamma)^{13}\text{N}$) – 0,1 мас.%, кислород ($^{16}\text{O}(p, \gamma)^{17}\text{F}$) – 0,01 мас.%, азот ($^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$) – 0,001 мас.%, фтор ($^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma)^{18}\text{O}$) – 0,00005 мас.%.

Измерения выполнялись на АЯФК «Сокол» (ННЦ ХФТИ). Исследовались мишени из циркониевых сплавов в виде дисков $\varnothing$ 10–20 мм и толщиной более 0,3 мм. Энергия протонов составляла 1,6 МэВ, ток пучка – 3 мкА, спектры измерялись до накопления заряда в интеграторе 5000 мкКл.

Мгновенное γ -излучение, возникающее в ЯР регистрировалось $\text{Ge}(\text{Li})$ детектором с разрешением 2,5 кэВ по линии 1332 кэВ ^{60}Co и детектором $\text{NaI}(\text{Tl})$ с размером $\varnothing$ 150·100 мм. Облучение мишеней осуществлялось в вакуумной камере при давлении 10^{-4} Па.

Для определения содержания кислорода и фтора использовались линии с энергией 495 кэВ и 6129 кэВ из выбранных реакций. Эти линии регистрировались $\text{Ge}(\text{Li})$ детектором одновременно. Для оптимизации условий

измерений сигнал от детектора разделялся на два спектрометрических канала: включающий линию с энергией 495 кэВ и включающий весь диапазон энергий от 0 до 8 МэВ. Это позволило улучшить энергетическое разрешение и повысить точность определения кислорода. Для определения азота использовали линию 4439 кэВ. Несмотря на то, что она наблюдается в спектре с *Ge(Li)* детектора, для увеличения эффективности регистрации одновременно был использован детектор *NaI(Tl)*. На рис 5.4 показаны участки спектров, включающие линии, использовавшиеся для анализа *N*, *O* и *F*.

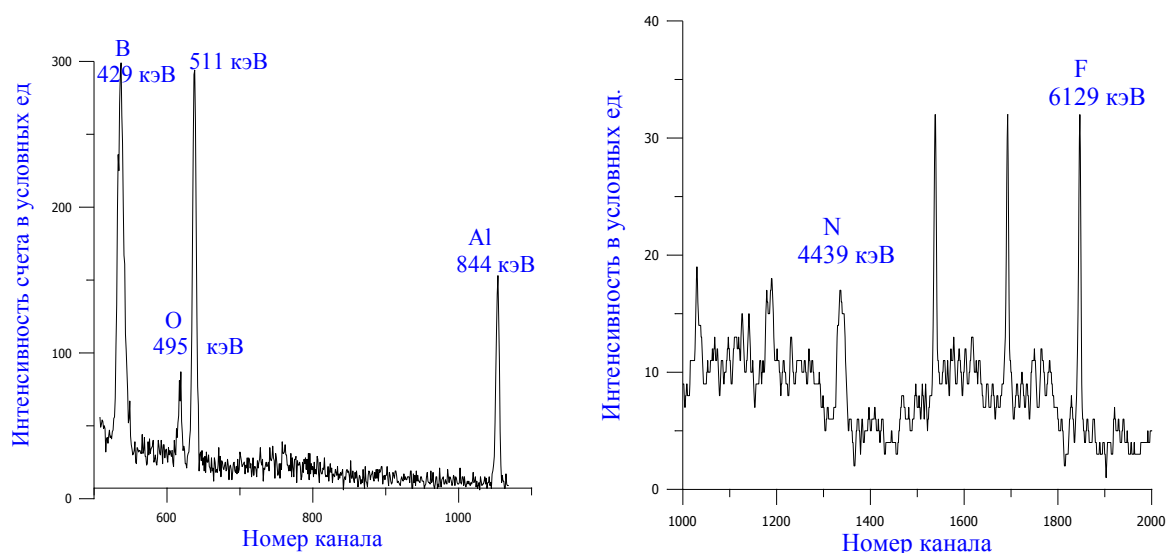


Рис. 5.4. Спектры γ -излучения из ЯР газовых примесей в цирконии

Видны также линии *B* и *Al*, которые также могут быть использованы для определения содержания этих примесей. Но наличие бора в образце указывает на возможную интерференцию по линии 4439 кэВ из реакций $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ и $^{11}\text{B}(p, \gamma)^{12}\text{C}$. Для выяснения величины этого эффекта на образце, обогащенном бором до 1%, было определено отношение интенсивностей выхода γ -излучения Y_{42} с энергией 429 кэВ из реакции $^{10}\text{B}(p, \alpha\gamma)^7\text{Be}$ к выходу γ -излучения Y_{44} с энергией 4439 кэВ из реакции $^{11}\text{B}(p, \gamma)^{12}\text{C}$ при энергии протонов 1,6 МэВ. Оказалось, что $Y_{42}/Y_{44}=0,00972\pm0,00005$. Тогда в типичной ситуации, когда концентрация бора находится на уровне $5\cdot10^{-5}$ мас.%, а азота – $6\cdot10^{-3}$ мас.%, вклад от интерферирующего излучения будет 2–4 счета на фоне 1500 счетов.

При выполнении измерений на пучке протонов с токами до нескольких единиц мкА образец, несмотря на отвод тепла, может нагреваться до ~600 К.

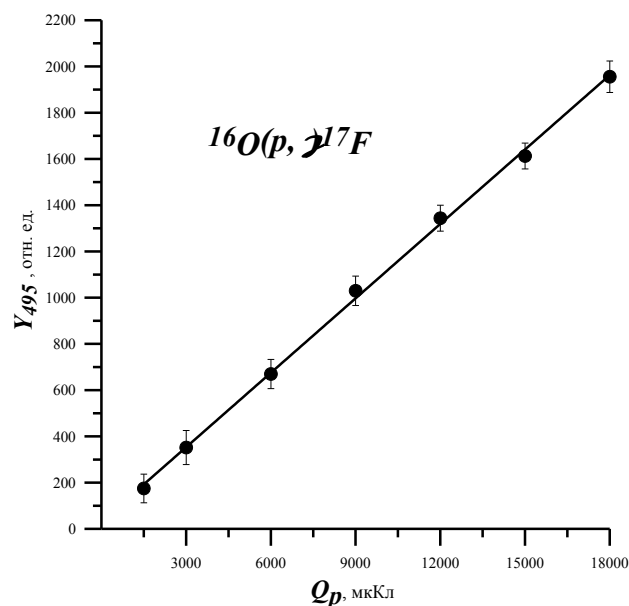


Рис. 5.5. Выход γ -излучения с энергией 495 кэВ из реакции $^{16}\text{O}(p, \gamma)^{17}\text{F}$ при энергии протонов $E_p=1,6$ МэВ в зависимости от накопленного заряда

Тогда, учитывая высокие адсорбционные свойства циркония, правомерен вопрос о возможном изменении содержания в первую очередь кислорода вследствие попадания его в мишень из атмосферы камеры (вакуум в камере 10^{-3} – 10^{-4} Па). Для выяснения влияния этого обстоятельства на результат анализа были проведены долговременные измерения на одной мишени с вариацией тока пучка (0,5–3,5 мкА) и времени измерения. На рис. 5.5 показана зависимость выхода γ -излучения с энергией 495 кэВ из реакции $^{16}\text{O}(p, \gamma)^{17}\text{F}$ от накопленного заряда в диапазоне $(1,5\text{--}18) \cdot 10^3$ мкКл. Набор экспериментальных точек аппроксимируется прямой, что указывает на постоянный выход γ -излучения на единицу заряда и неизменность содержания кислорода в мишени в процессе измерений.

Разработанная методика определения кислорода и азота методом МИЯР была использована для проведения сравнительных анализов на серии образцов сплава Zr-1%Nb и Э110. Альтернативно анализы выполнялись на приборе LECO[®] TC-436 (фирма LECO [44]) в ИЭС им. Патона по технологии

восстановительного плавления пробы. При расплавлении пробы выделившийся кислород соединяется с углеродом из графитового тигля в форме монооксида углерода CO .

Таблица 5.3

Результаты сравнительного анализа кислорода и азота в Zr и сплавах

Номер образца	Наименование	Концентрация кислорода, масс. %		Концентрация азота, масс. %	
		МИЯР	LECO*	МИЯР	LECO
1	Zr-1%Nb Пл.797	$0,12 \pm 0,02$	0,131	$0,008 \pm 0,001$	0,010
2	Zr-1%Nb Пл.803	$0,13 \pm 0,02$	0,130	$0,006 \pm 0,001$	0,007
3	Zr-1%Nb Пл.904	$0,12 \pm 0,02$	0,122	$0,008 \pm 0,001$	0,007
4	Zr-1%Nb Пл.906	$0,13 \pm 0,02$	0,140	$0,007 \pm 0,001$	0,006
5	Zr-1%Nb	$0,14 \pm 0,02$	0,134	$0,005 \pm 0,001$	0,004
6	Э-110	$< 0,01$	0,039	$0,005 \pm 0,001$	0,007
7	Э-110	$0,040 \pm 0,007$	0,033	$0,001 \pm 0,001$	0,001
8	Э-110	$0,020 \pm 0,004$	0,030	$0,003 \pm 0,001$	0,003
9	Э-110	$0,060 \pm 0,009$	0,051	$0,005 \pm 0,001$	0,004
10	Э-110	$0,030 \pm 0,005$	0,039	$0,004 \pm 0,001$	0,005
11	Zr иодидный	$0,030 \pm 0,006$	0,02	$0,004 \pm 0,001$	0,006

Азот, присутствующий в пробе, выделяется в виде молекулярного азота (N_2). Высвободившиеся газы N_2 и CO перемещаются током гелия в камеру для анализа, при этом проходя каталитическую печь, где CO конвертируется в CO_2 . Содержание азота определяется по измеренной теплопроводности, а концентрация двуокси углерода – с помощью поглощения инфракрасного излучения. Вес одной пробы несколько сотен миллиграмм. В табл. 5.3 приведены полученные результаты.

В настоящее время для анализа материалов на основе циркония применяется широкий круг аналитических методов [53]. Это уже устоявшийся перечень и отработанные методики, которые в большинстве случаев выделяют

матрицу при определении примесей. Но при этом даже в традиционных технологиях происходит изменение аппаратной базы, вычислительной техники и это приводит к появлению новых возможностей у традиционных методов. Все чаще анализ материалов на основе циркония выполняется методами атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с разными системами возбуждения [54]. Возможности каждого из них не позволяют определять весь перечень элементов по ТУ на сплав. Но совместное применение этих методов имеет широкие возможности. В связи с этим, известный производитель аналитического оборудования фирма TJA (США) выпускал прибор ROEMS, который реализовывал возможность одновременного или последовательного проведения анализа ИСП-АЭС и ИСП-МС.

ROEMS представляет собой симбиоз двух спектрометров с единой или раздельной подачей проб из исследуемого образца в анализируемый объем как из растворов, так и из твердых образцов. Твердотельный отбор пробы из образца производился путем обыскривания на специальном стенде и последующем вводе тонкого (единицы микрон) и однородного аэрозоля током аргона в плазму.

На таком приборе был проведен ЯФМА анализ образцов сплава Zr-1%Nb. Анализ производился на образцах циркониевого сплава, отобранных в виде стружки и диска. Образец в виде стружки (0,5 г) растворялся в смеси кислот HF и HNO_3 с последующим доведением объема до 100 мл деионизованной водой. Следующие способы были выбраны для определения различных элементов:

- ИСП–АЭС: *Fe, Nb, Si*;
- ИСП–МС: *Al, B, Be, Ca, Cr, Cu, Hf, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, Re, U, V, Zn*;
- ИСП–МС: *Al, B, Ca, Cr, Cu, Fe, Hf, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, V, U*.

В табл. 5.4. представлены результаты сравнительного анализа сплава Zr-1%Nb.

Как видно из приведенных результатов, комбинация ИСП–АЭС и ИСП–МС может быть достаточно эффективно применена для анализа сплавов на основе циркония, однако определение газовых примесей недоступно для этих технологий (в такой конкретной реализации). ЯФМА показали свои хорошие метрологические возможности и полученные результаты в большинстве своем хорошо согласуются с ИСП технологиями.

Таблица 5.4

Результаты сравнительного анализа

Элемент	Концентрация элементов, масс. %			
	ИСП-АЭС (Р)	ИСП-МС(Р) (Р)	ИСП-С(Т.О.) (ТВ.О)	ЯФМА +МИЯР
Al	–	$8,1 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$7,9 \cdot 10^{-3}$
B	–	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Ca	–	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Cl	–	–	–	$9 \cdot 10^{-3}$
Cr	–	$9,6 \cdot 10^{-3}$	$9,7 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$
Cu	–	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
F	–	–	–	$2 \cdot 10^{-3}$
Fe	$4 \cdot 10^{-2}$	–	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$
Hf	–	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$
K	–	–	–	$2 \cdot 10^{-2}$
O	–	–	–	0,10
Mn	–	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
N	–	–	–	$5 \cdot 10^{-3}$
Nb	1,02	–	–	1,00
Ni	–	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
Si	$2,9 \cdot 10^{-2}$	–	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
Ti	–	$7,3 \cdot 10^{-3}$	–	$8 \cdot 10^{-3}$
Zn	–	$1,8 \cdot 10^{-4}$	–	$2 \cdot 10^{-4}$
Zr	–	–	–	98,73

Необходимо также отметить, что только ЯФМА позволяют в инструментальном варианте прямое определение содержания циркония без деструкции образца, что может быть особенно значимо при анализе реальных изделий.

§ 5.1.3. Исследование распределения элементов в слитке Zr-1%Nb после ЭЛП

Одним из основных этапов производства циркониевых сплавов для ядерной энергетики является рафинирование металла посредством электронно-лучевого переплава (ЭЛП). Процесс ЭЛП основан на расплавлении исходного слитка в вакууме электронным пучком и последующей его кристаллизации. Очистка металла происходит в результате молекулярного испарения содержащихся примесей [56] и зависит от упругости пара, температуры расплава, состава остаточных газов в камере и т. д. [57]. Большое значение для очистки металла особенно от газовых примесей имеют вакуумные условия [58], а также наличие компонента, имеющего большее сродство к кислороду и большую упругость пара в соединении, чем у циркония [59]. В процессе переплава необходимо получить слиток с равномерным распределением элементов сплава по объему слитка, поскольку от этого зависят его механические характеристики и в дальнейшем получение изделий с необходимыми параметрами [60].

В традиционных методах анализа для определения распределения элементов в слитке необходимо осуществить пробоотбор с практическим разрушением объекта исследования. ЯФМА с выпущенным пучком в атмосферу позволяют выполнить подобный анализ в нативном объекте.

Объектом исследования служил слиток сплава Zr-1%Nb, полученный в результате ЭЛП на ГНПП «Цирконий». Размеры слитка показаны на рис. 5.6. После зачистки концов слитка и боковой поверхности он был разрезан на две

равные части для дальнейшей работы. По схеме, указанной на рис. 5.6, от концов слитка были отрезаны темплеты толщиной 10 мм. Они были использованы для проведения анализа.

Выполнение измерений. Измерения выполнялись на АЯФК «Сокол», канал с выпущенным пучком в атмосферу, установка «Рентген». Для определения металлических примесей в диапазоне $Z=20-92$ использовали метод ХРИ. Рентгеновское излучение регистрировалось $Si(Li)$, ось кристалла которого располагалась под углом 45° относительно нормали к мишени и составляла 135° с осью пучка протонов. Между детектором и мишенью располагался поглотитель из алюминиевой фольги толщиной 20 мкм. Размер пучка на мишени составлял 1,5 мм. Ток пучка равнялся 20 нА.

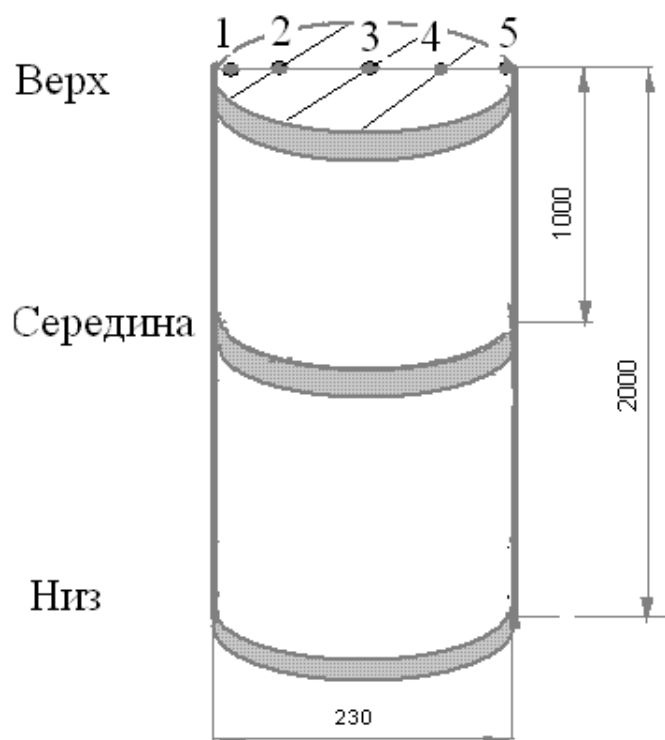


Рис. 5.6. Схема отбора темплетов для изучения распределения элементов по объему слитка

Вывод пучка протонов в атмосферу осуществляли через окно из алюминиевой фольги. В процессе измерений использовали фольгу двух толщин: 7 мкм и 10 мкм. Расстояние от выходного окна до поверхности мишени составляло 10 мм.

Таблица 5.5

Энергия протонов в укорителе и на мишени

E_p , MeV	E'_p , МэВ (Фольга Al – 7 мкм)	E'_p , МэВ (Фольга Al – 10 мкм)
1,85	1,60	1,53
1,80	1,45	1,33
1,75	1,33	1,19
1,70	1,23	1,08
1,65	1,15	0,99
1,60	1,07	0,92
1,55	1,00	0,84
1,50	0,92	0,75
1,45	0,84	0,64
1,40	0,75	0,48

В табл. 5.5 приведены данные по изменению энергии протонов с начальной энергией E_p после прохождения выпускного окна и воздуха между окном и мишенью E'_p . Для расчетов использовали значения тормозных потерь из работы [61].

Для вакуумного варианта анализа сплава Zr-1%Nb энергия протонов 1,6 МэВ является оптимальной. Тогда для выведенного пучка целесообразно использовать протоны с начальной энергией $E_p=1,85$ МэВ.

Прохождение пучка протонов через фольгу приводит к увеличению его энергетического разброса. Поскольку для протонов в указанном энергетическом диапазоне справедлива Боровская теория страгглинга, то формула дисперсии энергии пучка протонов будет [62]

$$\sigma = 0.395 \left(\frac{Z}{A} \right)^{\frac{1}{2}} x^{\frac{1}{2}}, \quad (5.5)$$

где Z , A – порядковый номер и массовое число элемента материала фольги, x – толщина фольги (г/см^2). Для фольги с толщиной 7 мкм дополнительный разброс пучка по энергии равняется 350 эВ и это приводит к ухудшению энергетического разрешения пучка на 18,5%. При использовании метода ХРИ это не будет сказываться на результатах количественного анализа.

Вычисление концентрации производилось по методу внешнего стандарта. При этом заряд, собранный в процессе облучения мишени должен служить монитором. Однако измерение заряда на темплетах, расположенных в атмосфере из-за образования вторичных электронов оказалось не очень корректным. Мониторирование по выходу рентгеновского излучения K -серии аргона из атмосферного воздуха показало высокую погрешность и неудобства в работе [63].

Поэтому для мониторингирования количества протонов, упавших на мишень использовали гамма излучение с энергиями 844 кэВ и 1779 кэВ, возникающее при протекании реакций $^{27}\text{Al}(p, p'\gamma)^{27}\text{Al}$ и $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$ на материале выпускной фольги. Гамма-излучение регистрировали $\text{Ge}(\text{Li})$ детектором. Была произведена калибровка этого способа мониторингирования. Измерялся заряд с помощью цилиндра Фарадея и фиксировалась интенсивность линий с указанной энергией. Выход гамма-излучения Y_i для каждой из i -линий может быть записан в виде

$$Y_i = Q_i \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_i \int_0^{E_p} \sigma_{R_i}(E) dE = K_i Q_i, \quad (5.6)$$

где Q_i , $\Omega/4\pi$, ε_i – заряд, телесный угол и эффективность регистрации для каждой i -линий соответственно; σ_R – сечение реакции в резонансе; K_i – константа.

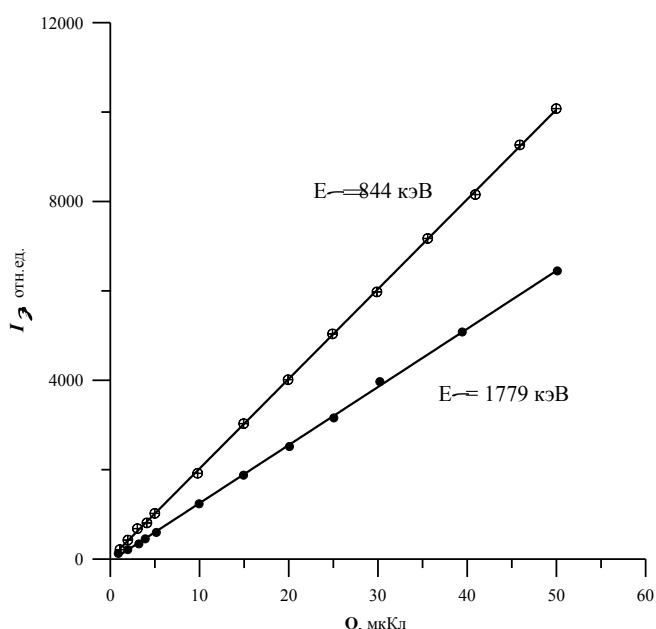


Рис. 5.7. Калибровочные кривые интенсивность I_γ гамма-излучение – заряд Q

Из-за высокой энергии излучения поглощение в воздухе и материалах не учитывалось. Для конкретной энергии протонов, введя константу K_i , получим прямую пропорциональную зависимость между зарядом и выходом излучения.

На рис. 5.7 показаны экспериментально определенные зависимости интенсивности гамма-излучения от набранного заряда в диапазоне до 50 мкКл. Как видно из рисунка, зависимость носит линейный характер во всем диапазоне, что позволяет использовать ее для мониторинга при измерении концентрации. Погрешность измерения заряда определяется статистической погрешностью измерения интенсивности излучения.

На рис. 5.8 приведена зависимость ПО для элементов, определяемых в сплаве Zr-1%Nb при энергии протонов 1,6 МэВ.

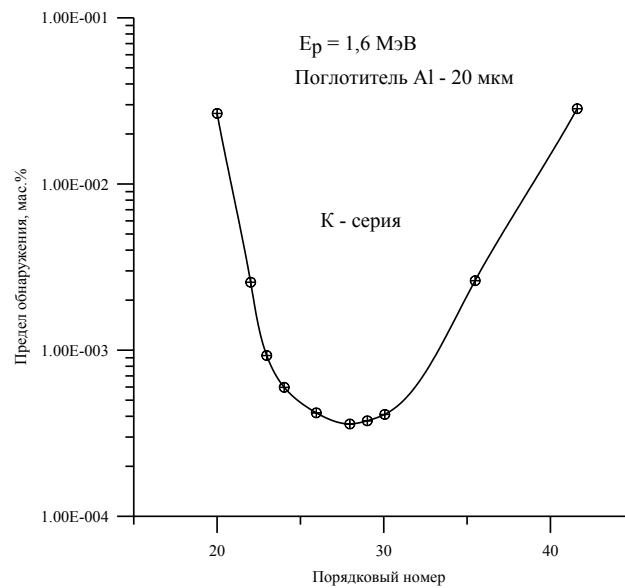
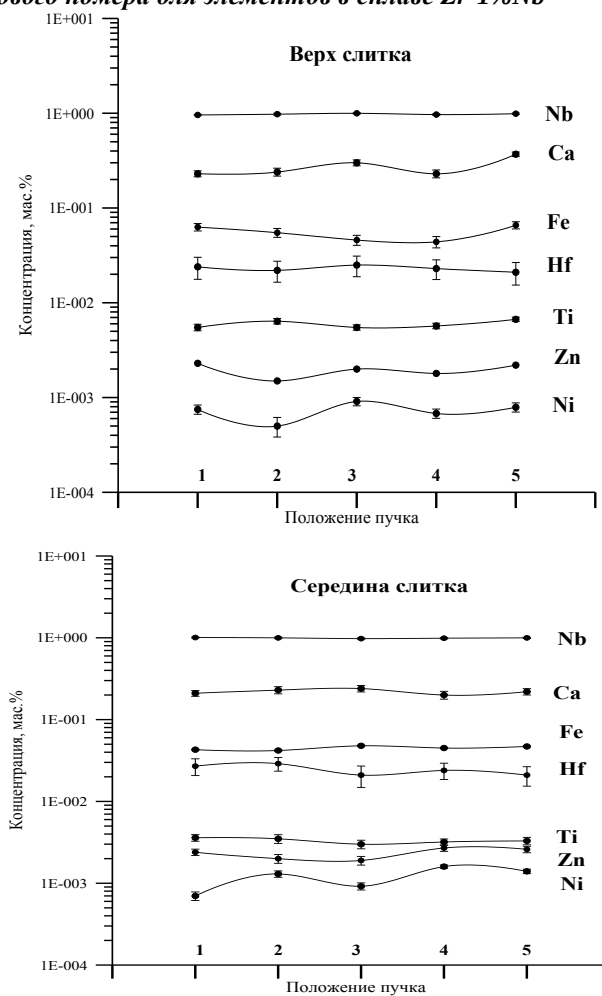


Рис. 5.8. Предел обнаружения концентрации примеси в зависимости от порядкового номера для элементов в сплаве Zr-1%Nb



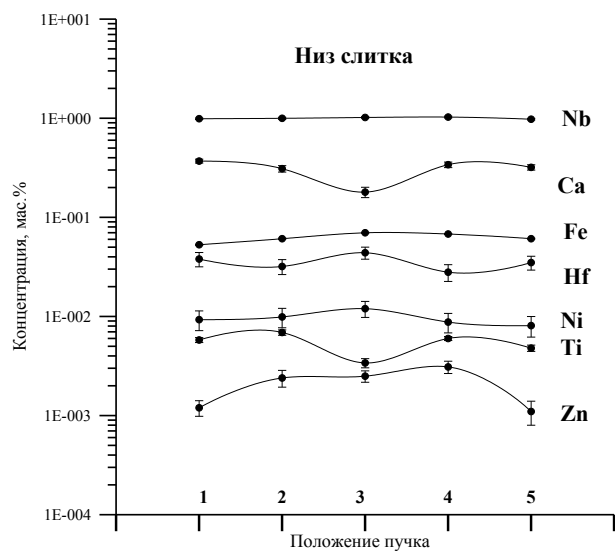
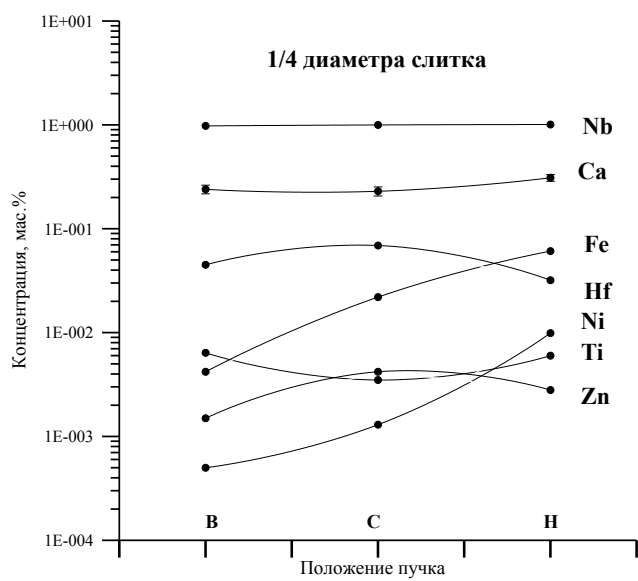
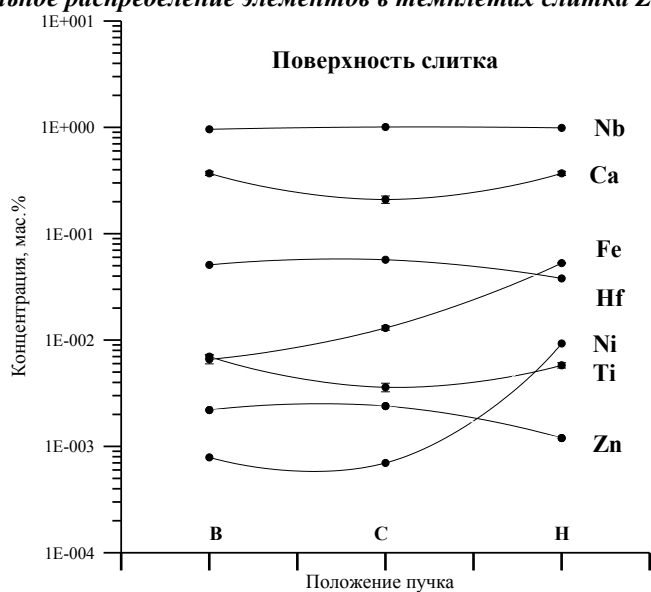


Рис. 5.9. Радиальное распределение элементов в темплетах слитка Zr-1%Nb после ЭЛП



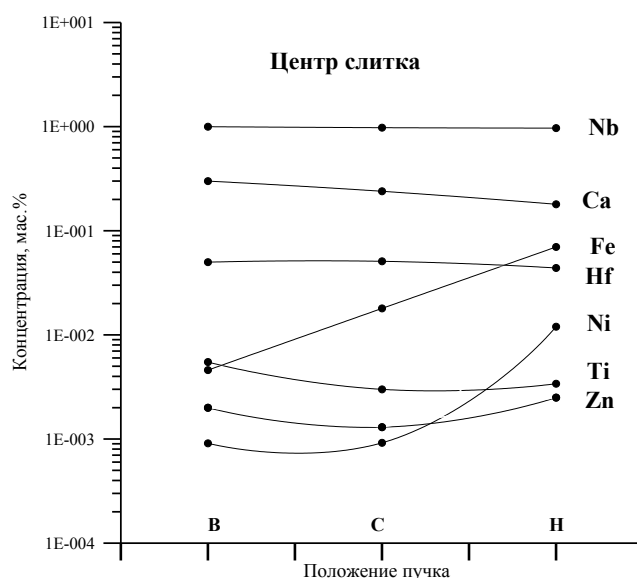


Рис. 5.10. Распределение элементов по длине слитка Zr-1%Nb полсе ЭЛП.
В, С, Н – верх, середина и низ слитка соответственно

Метрологические характеристики анализа методом ХРИ на выпущенном пучке не уступают вакуумному варианту. Темплеты закреплялись в устройстве, позволяющем производить сканирование в горизонтальной плоскости. На каждом темплете измерения выполнялись в пяти точках, их расположение показано на рис. 5.6. На основании проведенных измерений были построены функции распределения элементов вдоль радиального направления и по длине слитка. Результаты определения концентраций *Ca, Ti, Fe, Ni, Zn, Nb, Hf* и их пространственное распределение представлены на рис. 5.9–5.10.

Принципиально все элементы сплава должны быть распространены по слитку равномерно и их концентрация в любой его части не должна превышать предельно допустимых значений согласно ТУ. Для исследованного слитка, как видно из рис. 5.9–5.10, можно сделать следующие заключения. В радиальном направлении для большинства элементов наблюдается симметрия относительно оси слитка в изменениях величин концентраций. Размах в их значениях возрастает к низу слитка. У некоторых элементов концентрации выходят за границы, определенные ТУ. Что касается распределения элементов по длине

слитка (снизу вверх), то ряд элементов (особенно группы железа) уменьшает свою концентрацию с ростом слитка почти на порядок.

§ 5.1.4. Исследование распределения элементов в слитке Zr-1%Nb после ВДП

В рамках отработки технологии производства трубной заготовки на опытно-промышленной установке вакуумно-дугового плавления (ИФТТМТ) были проведены исследования по применению двойного переплава при получении слитка сплава Zr-1%Nb на основе тройной шихты. Исходные электроды изготавливались из трех составляющих: сплав КТЦ-110, прутки иодидного циркония, отходы в виде трубок из сплава Zr-1%Nb (дополнительно вводился ниобий). После первого и второго переплава от верха и низа слитка отрезались темплеты. С торцов и в трех местах с боковой поверхности слитка отбиралась стружка для анализа.

Анализ отобранных образцов проводился методами ХРИ и МИЯР, как уже описано. Результаты анализа материала слитка после второго ВДП приведены в табл. 5.6.

Таблица 5.6

Элементный состав слитка Zr-1%Nb после второго ВДП, $C_{эл}$, мас.%

Элемент	$C_{эл}$	Элемент	$C_{эл}$
B	<0,0001	Cr	0,0026
N	0,0024	Fe	0,0104
O	0,11	Ni	0,0005
F	0,00003	Cu	0,0037
Ca	0,003	Nb	1,02
Ti	0,0024	Hf	0,0055

На рис. 5.11 показана схема отбора проб в слитке и распределение Cr по слитку. Видно, что концентрации Cr удовлетворяют ТУ, но к концам слитка они несколько выше, чем в середине слитка.

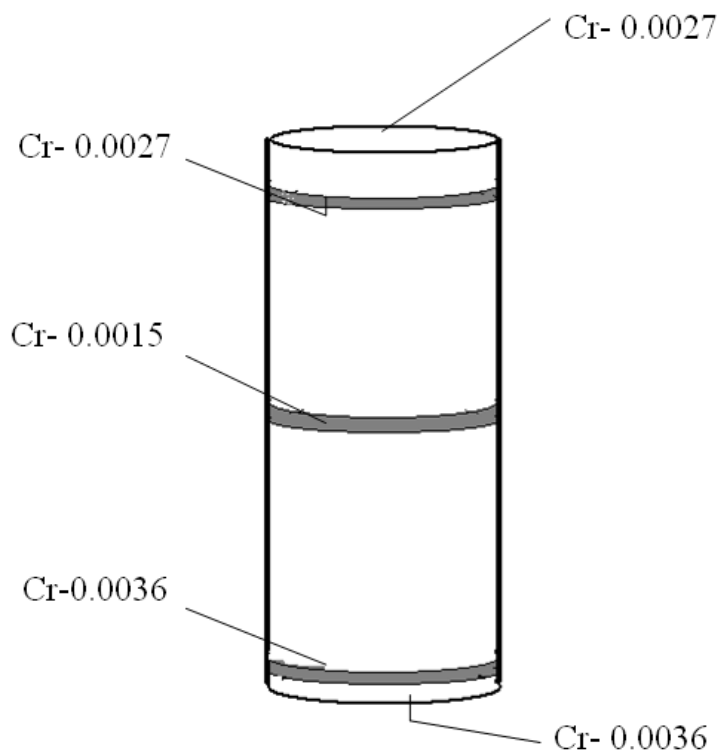


Рис. 5.11. Слиток Zr-1%Nb. Указаны места отбора проб в виде стружки и результаты анализа на содержание хрома

Необходимо отметить, что после ВДП распределение элементов более равномерно нежели после ЭЛП.

§ 5.2. Ядерно-физический анализ сплавов циркония

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. Цирконий и его сплавы обладают хорошей совместимостью с ядерным горючим, высокой пластичностью и свариваемостью. В реакторах канального типа применение циркониевых каналов снижает поглощение нейтронов по сравнению с каналами, изготовленными из нержавеющей стали. 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.

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.

Эффективным методом анализа фазового состава железосодержащих циркониевых сплавов является мессбауэровская спектроскопия на ядрах ^{57}Fe 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 ^{57}Fe широко применяется при исследовании электронной и магнитной структуры, фазового состава и структуры интерметаллических фаз сплавов циркония.

§ 5.2.1. Техника эксперимента

Исследование структурно-фазового состояния и фазовых превращений в сплавах на основе α -циркония проводилось с применением мессбауэровской спектроскопии в геометрии обратного рассеяния с регистрацией электронов внутренней конверсии, рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализа. Для выявления общих закономерностей формирования интерметаллических фаз в сплавах, а также фазовых превращений при ТМО, использовался набор легирующих добавок, включающий в себя 3d-переходные металлы V, Cr, Fe и Cu 4d-переходные металлы Nb и Mo, и Ta, относящийся к 5d-периоду.

Сплавы на основе йодидного и кальцийтермического циркония были приготовлены методом электроннолучевой плавки в вакууме. Состав сплавов приведен в таблице 5.7. Добавки олова и железа были обогащены стабильными изотопами ^{57}Fe и ^{119}Sn до 85%. Ванадий был марки ВЗЛ-1, медь – особой

чистоты класса ВЗ, чистота Cr-99,85%, Nb-99,85, Mo-99,7%, Ta-99,7%. Было приготовлено несколько серий сплавов. После электроннолучевой плавки шихты производилось напильное шлифование слитков (вес слитков составлял от 10 до 30 г в зависимости от серии) для изготовления порошковых мессбауэровских поглотителей. Слитки затем подвергались гомогенизирующему отжигу в вакууме $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па в течение 50 часов при 973 К (в присутствии циркониевых опилок и стружек в качестве геттера).

На всех этапах ТМО проводили мессбауэровское и рентгенографическое исследование сплавов. Мессбауэровские спектры поглощения регистрировали с помощью ядерного гамма-резонансного спектрометра ЯГРС-4М. Для регистрации спектров поглощения при $T=80$ К и $T=4,2$ К образцы помещали в криостат типа Р-118. Источник γ -квантов Co^{57} в матрице Cr находился при комнатной температуре.

Таблица 5.7

Состав сплавов циркония

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

С помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe в геометрии

обратного рассеяния при регистрации электронов внутренней конверсии производили идентификацию железосодержащих фаз в исходном состоянии сплава и в процессе изохронного отжига.

Это позволило определить фазовый состав в приповерхностном слое толщиной около 0,3 мкм. В настоящей работе для регистрации МСКЭ спектров обратного рассеяния использовался проточный газовый пропорциональный детектор конверсионных электронов в сочетании с ядерным гамма-резонансным спектрометром ЯГРС-4М. Для послойного анализа поверхности сплавов с добавками ^{57}Fe использовали метод снятия угловых спектров под различными углами падения пучка γ -квантов с помощью газового проточного детектора с осью вращения в плоскости образца. Спектры обратного рассеяния сплавов циркония описывают распределение интерметаллических фаз в приповерхностных слоях толщиной до 3000 Е. Увеличение интенсивности спектров соответствует росту концентрации интерметаллических фаз в поверхностном слое глубиной до 1000–3000 Е. Это явление роста концентрации интерметаллических фаз в поверхностном слое было использовано в качестве методической базы для решения задачи исследования и анализа коррозии сплавов циркония с учетом перераспределения фаз в поверхностном слое.

Нормированная на концентрацию ^{57}Fe 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:

$$\chi = (y/1-y) / (x/1-x), \quad (5.7)$$

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

Для исследования влияния ионной имплантации облучение сплавов ионами Fe^{4+} проводили при $T=300$ К в вакууме на ускорителе тяжелых ионов.

После облучения проводили изохронный отжиг в вакууме и снимали мессбауэровские спектры рассеяния после каждого шага отжига. Для расчета профилей повреждений и концентрационных профилей в поверхностном слое циркония и сплавов использовали программу «SRIM-2003».

Для исследования влияния импульсного лазерного облучения использовалась схема импульсного лазерного облучения с механической модуляцией лазера АИГ: Nd^{3+} (энергия в импульсе 4–5 Дж, длительность импульса 30–50 нс). Осаждение тонких слоев Fe^{57} на поверхность чистого циркония проводили с использованием лазера АИГ: Nd^{3+} меньшей мощности с длительностью импульса 30 нс. Анализ поверхности образцов сплавов циркония производили с помощью микроскопа JEOL JSM-840.

Коррозионные испытания сплавов циркония в воде высоких параметров и в кислороде проводили на фольгах сплавов, предварительно отожженных при 970 К в течение 0,5 часа. Окисление подготовленных к испытаниям фольг производилось при 570 и 620 К в автоклаве в течение 5–150 часов в воде под давлением 168 атм. На образцах с высокой коррозионной стойкостью формировалась плотная пленка черного цвета с высокой степенью адгезии к поверхности образца.

Обработка экспериментальных данных проводилась с применением компьютерных программ: программ обчета экспериментальных спектров рассеяния (DISTRIBUTION P(QS) и P(IS)-DISTR1) и программ: SRIM-2003; Harvard Chart XL 2,0; Mathematica 4.2.

§ 5.2.2. Фазовые превращения в сплавах Zr

Диаграмма состояния сплавов цирконий железо. Наиболее полно мессбауэровским методом исследована двойная система Zr-Fe. Растворимость Fe в α -Zr составляет $(0,015 \pm 0,001)\%$. Вследствие столь малой растворимости,

при легировании циркония в металлической матрице сплавов образуются выделения интерметаллических фаз сложного состава (размером 10–100 нм). В результате формируется микроструктура с мелкодисперсными выделениями твердых нанокристаллических частиц в металлической матрице. Ранее были проведены исследования по идентификации железосодержащих интерметаллических фаз в двойных, тройных и четверных сплавах циркония, была обнаружена приповерхностная сегрегация интерметаллических включений в сплавах циркония и этот эффект был использован для модификации поверхности сплавов с помощью ионного и лазерного облучения. На основе мессбауэровского исследования системы Zr-Fe была предложена модифицированная диаграмма состояния системы цирконий-железо (рис. 5.12).

В двойной системе Zr-Fe обнаружено 5 интерметаллических соединений: Zr_4Fe , Zr_3Fe , Zr_2Fe , $ZrFe_2$ и $ZrFe_3$. 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. Стабильная при комнатной температуре фаза Zr_3Fe 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. 5.13). Фаза Zr_2Fe имеет структуру типа $CuAl_2$ (тетрагональную, типа C16) с параметрами кристаллической решетки $a=6,39$ Å, $c=5,60$ Å, $a/c=0,88$ (рис. 5.14). В этой структуре только одно положение атомов Fe с 8 атомами Zr (удаленными на 2,75 Е) и 2 атомами Fe (удаленными на 2,80 Å) в качестве ближайших соседей. Атомы Zr имеют ближайшими соседями 11 атомов Zr и 4 атома Fe. Расстояние между атомами Fe-Zr (2,75 Å) меньше, чем сумма металлических радиусов (2,87 Å), что указывает на значительное, относящееся к притяжению, взаимодействие между разноименными атомами. В Zr_2Fe 2 атома железа и 8 атомов циркония образуют закрытую архимедовскую антипризму; а в Zr_3Fe ближайшие соседи образуют закрытую тригональную призму. Параметры 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. Для Zr_2Fe $\eta=0$, $eQV_{zz}/2 = -0,72$ мм/с, для Zr_3Fe $\eta=0,6$ и $eQV_{zz}/2 = 0,80$ мм/с.

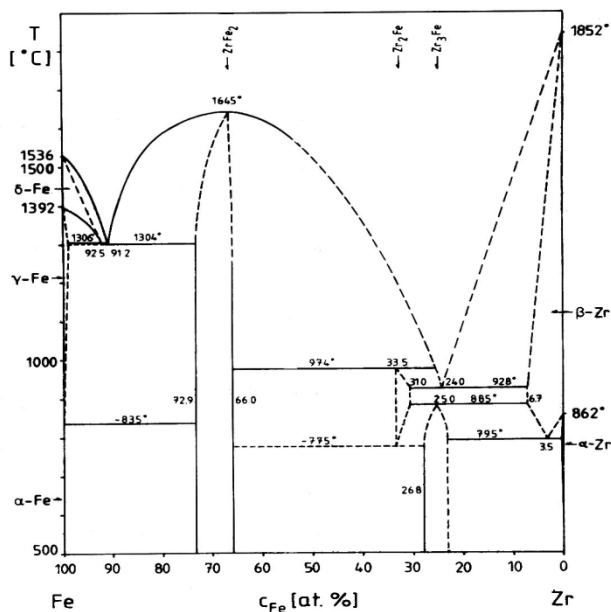


Рис. 5.12. Модифицированная диаграмма состояния системы цирконий–железо

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 [11]. Соединение $ZrFe_2$ ферромагнитно при 300 К ($T_C=630$ К) и обладает структурой типа C15, $a=7,073$ Å.

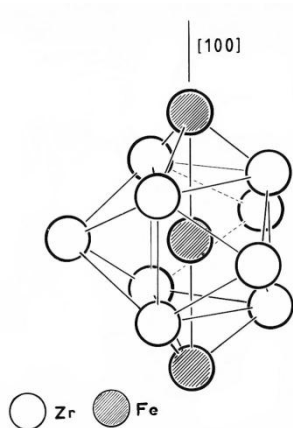


Рис. 5.13. Атомное окружение железа в Zr_3Fe

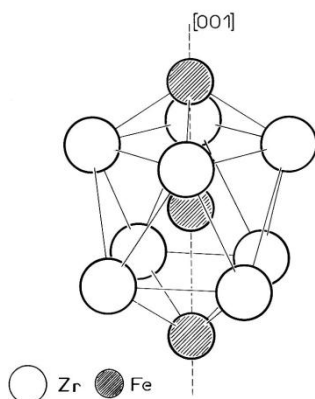


Рис. 5.14. Атомное окружение железа в фазе Zr_2Fe

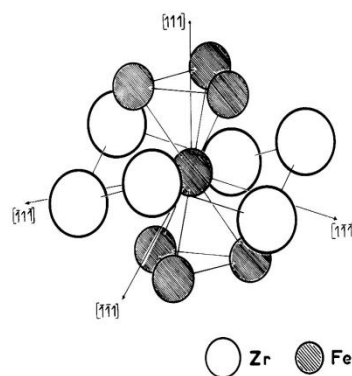


Рис. 5.15. Атомное окружение железа в $ZrFe_2$

Железо занимает одно кристаллографическое положение с 6 атомами Zr (удаленными на 2,93 Å) и 6 атомами Fe% 2,49 Å в качестве ближайших соседей. Атомы Zr ближайшими соседями имеют 4 атома Zr (3,06 Å) и 12 атомов Fe (2,99 Å) (рис. 5.15).

Область гомогенности $ZrFe_2$ смещена относительно «стехиометрического» состава $Zr_{33}Fe_{67}$ и простирается от $Zr_{27}Fe_{73}$ до $Zr_{34}Fe_{66}$. Это обусловлено различием атомных размеров железа и циркония, за счет чего атомы циркония могут легко замещаться меньшими по размеру атомами железа.

Идентификация интерметаллических фаз в сплавах циркония. В сплавах на основе циркония при легировании набором элементов, вследствие их малой растворимости в матрице циркония выпадают выделения интерметаллических фаз, в результате чего формируется одна из наиболее важных металлических микроструктур – структура с дисперсным выделением твердых частиц в металлической матрице. С помощью эффекта Мессбауэра на ядрах ^{57}Fe при 4,2, 80 и 290 К произведена идентификация железосодержащих фаз, образующихся в богатых цирконием сплавах Zr-Fe-Me (Me=Sn, V, Cr, Mo, Nb, Ta), а также Zr-Fe, подвергнутых различной термообработке [3–4]. Спектры поглощения при комнатной температуре сплавов системы Zr-Fe представлены дублетными спектрами (рис. 5.16).

В Zr-Fe основная часть атомов железа связана в фазах Zr_2Fe и Zr_3Fe , в Zr-Fe-V и Zr-Fe-Cr соответственно в фазах смешанного состава $Zr(Fe,V)_2$, $Zr(Fe,Cr)_2$, 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 $(Zr, Ta)Fe_2$. Влияние третьего элемента на локальное окружение атомов железа в цирконии связывается с особенностями процесса кристаллизации двойных и тройных сплавов на основе циркония. При анализе мессбауэровских данных для аморфного состояния предполагалась линейная связь между изомерным сдвигом и квадрупольным расщеплением. Указанное существование линейного соотношения побудило нас построить зависимость

квадрупольного расщепления от изомерного сдвига на ядрах ^{57}Fe в кристаллических и аморфных (в том числе и метастабильных) фазах системы цирконий-железо (рис. 5.16).

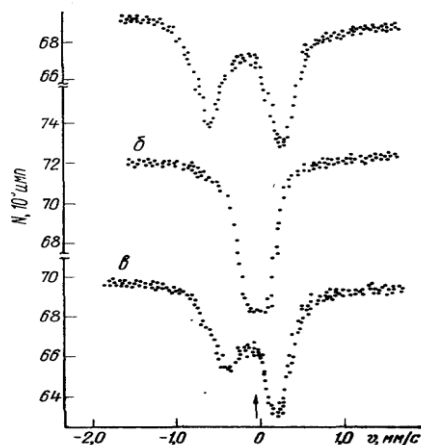


Рис. 5.16. Мессбауэровские спектры поглощения сплавов: а – Zr-Fe; б – Zr-Fe-V; в – Zr-Fe-Mo

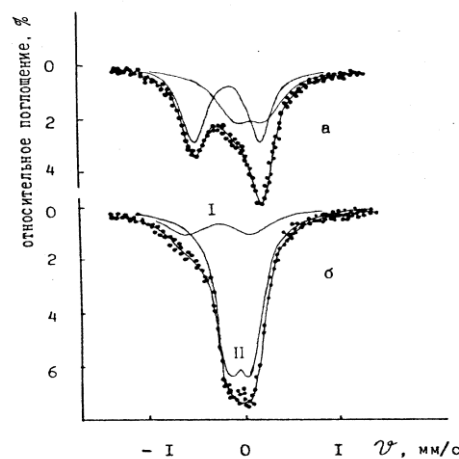


Рис. 5.17. Типичные спектры поглощения сплавов Zr-0,31в. %Fe-M для случая M=0,5в. %Nb после деформации (а) и отжига при 970 K в течение 15 ч. (б)

Видно, что зависимости действительно носят линейный характер с различным наклоном для кристаллических, метастабильных и аморфных фаз. Подгонка к линейным зависимостям данных, представленных на рис. 5.18, 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 $\Delta = -2,87\delta - 0,2$. Сопоставление этих соотношений полезно при анализе локальных окружений узлов Fe в этих фазах. Полученные зависимости позволяют проводить корректную обработку экспериментальных данных и способствуют надежной идентификации фаз в кристаллических и аморфных сплавах циркония. Изомерные сдвиги приведены относительно α -Fe.

Значительная асимметрия спектров богатых цирконием сплавов Zr-Fe

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 составлена база данных экспериментальных значений изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений в зависимости от содержания компонентов сплава. Иллюстрацией 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. 5.17). 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. В системе Zr-Fe интерметаллическим фазам отвечают «провалы» на диаграмме (рис. 5.19) с наклоном стенок, крутизна которого, по всей видимости, соответствует размерному диапазону стехиометрического состава фаз.

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 «Сплайн» – обработки позволяет наглядно продемонстрировать весь набор фаз в системе Zr-Fe, а именно Zr₄Fe, Zr₃Fe, Zr₂Fe, ZrFe₂.

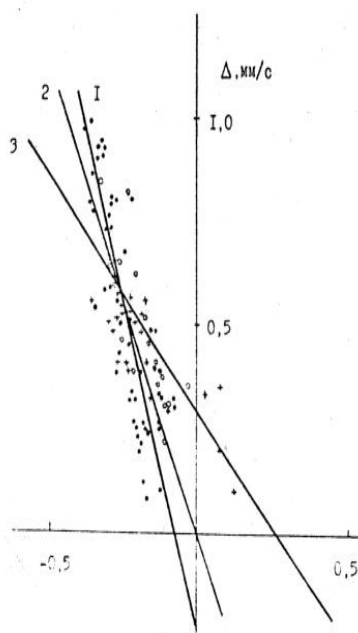


Рис. 5.18. Связь между квадрупольным расщеплением Δ и изомерным сдвигом

δ для кристаллических (1), метастабильных (2) и аморфных (3) фаз в сплавах

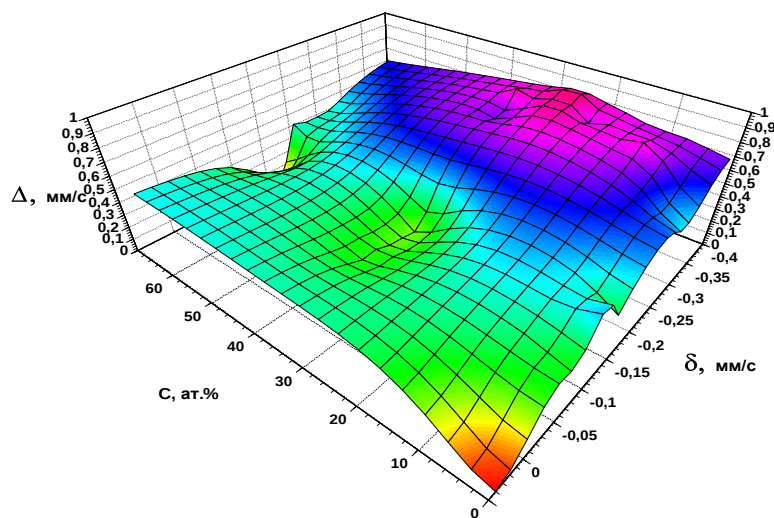


Рис. 5.19. Диаграмма $C-\delta-\Delta$ для богатых цирконием сплавов $Zr_{1-x}Fe_x$

На основе созданной базы данных можно проводить идентификацию фаз в сплавах системы Zr-Fe с большей точностью и надежностью. Использование диаграммы позволяет определять структуру интерметаллических фаз, образующихся при кристаллизации, аморфизации, наводороживании и окислении сплавов циркония с добавками железа. Постоянное пополнение базы данных новыми результатами экспериментальных мессбауэровских исследований позволит обнаружить и объяснить особенности комплексного взаимодействия интерметаллических фаз в сплавах циркония.

Фазовые превращения в железосодержащих интерметаллидах сплавов циркония. Для выявления общих закономерностей фазовых превращений интерметаллических фаз в сплавах, при ТМО, использовали набор легирующих добавок, включающий в себя 3d-переходные металлы (V, Cr и Fe), переходные 4d-металлы (Nb и Mo); и Ta, относящийся к 5d-периоду. 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.

Типичные мессбауэровские спектры представлены на рис. 5.20. Спектры поглощения на ядрах ^{57}Fe являются уширенными дублетами. Ранее нами в работе [3] 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 выпадает одна фаза $\text{Zr}(\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$.

При отжиге (изохронном и изотермическом в диапазоне температур $T=573\text{--}1073\text{K}$ и диапазоне времен – $0,4\text{--}30$ 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. 5.21).

Фазовые превращения $1\rightarrow 2$ в железосодержащих интерметаллических включениях в исследованных сплавах (с добавками Nb, Ta, Mo, Cu, Cr) начинают интенсивно развиваться при температурах $T>673$ К, судя по температурным зависимостям интенсивностей мессбауэровских спектров поглощения фаз 1 и 2, т. е. когда происходит рост частиц выделений и рекристаллизация циркониевой матрицы (рис. 5.20). При структурно-фазовых превращениях в сплаве $\text{Zr-0,5\%Nb-0,31\%Fe}$ в результате отжига в интервале $573\text{--}973$ К 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 $1\rightarrow 2$.

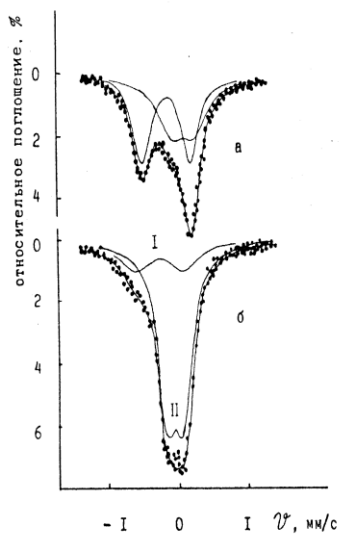


Рис. 5.20. Типичные спектры поглощения сплавов $Zr-0,31\text{вес.}\%Fe-M$ для случая $M=0,5\text{вес.}\%Nb$ после деформации (а) и отжига при 970 K в течение 15 ч. (б)

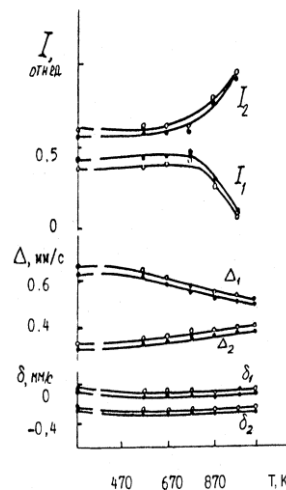


Рис. 5.21. Зависимости параметров спектров сплавов $Zr-0,31\text{вес.}\%Fe-M$ ($M=0,5\text{вес.}\%Mo$ – 1; $1\text{вес.}\%Ta$ – 2) от температуры отжига

Изменения свойств, вызванные легированием и термомеханической обработкой, должны определяться взаимосвязанными структурно-фазовыми превращениями металлической матрицы и выделений. Дальнейшая интерпретация спектров основана на результатах их разложения на два симметричных дублета. Дублет, интенсивность линий которого падала с ростом T , отнесен к фазе $(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$, а другой дублет, интенсивность линий которого при этом возрастала, к фазе $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$. Было установлено, что фазовое превращение начинает интенсивно развиваться, судя по температурным зависимостям относительных интенсивностей линий при $T > 400^\circ\text{C}$, то есть тогда, когда по мере роста частиц выделений начинается рекристаллизация металлической фазы. Отсюда рост частиц, происходящий через фазовое превращение, и рекристаллизация взаимосвязаны. Определенные из интенсивностей дублетов доли общего количества атомов железа в фазах 1 и 2 после отжига при одинаковой температуре, но различных временах (5 и 15 ч), позволяют оценить порядок реакции n и энергию активации E фазового превращения. Экспериментальные данные обрабатывались с помощью уравнений Аврами, Джонсона–Мэла и Остина–Риккета. Наилучшая подгонка

получилась при использовании уравнения Остина–Риккетта: $\frac{\xi}{1-\xi} = (At)^n$, 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 500°C и 0,44 при 700°C, что близко к теоретической величине 1/3, предсказываемой для диффузионного роста частиц.

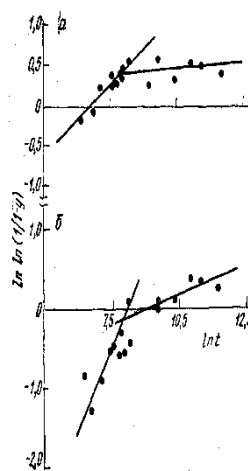
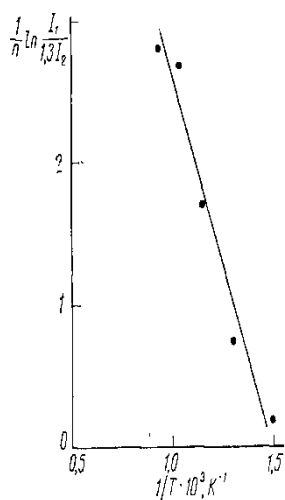


Рис. 5.22. Зависимость $\frac{1}{n} \ln \frac{I_1}{I_2}$ от $\frac{1}{T} \cdot 10^3, K^{-1}$ **Рис. 5.23.** Зависимости $\ln \ln \frac{1}{1-x}$ от $\ln t$ от обратной температуры для $t=15$ ч

При предположении простой экспоненциальной зависимости $A \sim \exp(-E/kT)$ из наклона графика Аррениуса (рис. 5.22) 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 E в настоящем случае может быть связано с ускорением объемной диффузии в многокомпонентном сплаве из-за более высокой концентрации равновесных вакансий по сравнению с разбавленным бинарным сплавом, а также наличием путей ускоренной диффузии, обусловленных межзеренными и межфазными границами.

Результаты изотермического отжига, полученные для объемных свойств образцов, 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 $\ln$ для 500°C и 700°C можно оценить Q .

На рис. 5.23 представлены такие зависимости для сплава Zr-0,5%Nb-0,31%Fe. Видно, что кинетика фазового превращения 1→2 при обеих температурах отжига протекает через две стадии. Первая (*а*) относится к малым временам отжига (0,2–3 ч) для 500°C и 0,2–1 ч для 700°C, 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 ($x=70$ и 80% при 1 и 2,5%, 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–Риккетта по данным изохронного отжига ($1,5 \pm 0,2$) эВ. 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 сложнелегированном сплаве по сравнению с разбавленным бинарным сплавом Zr-Fe. Малая растворимость Fe в $\square$ -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. 5.24).

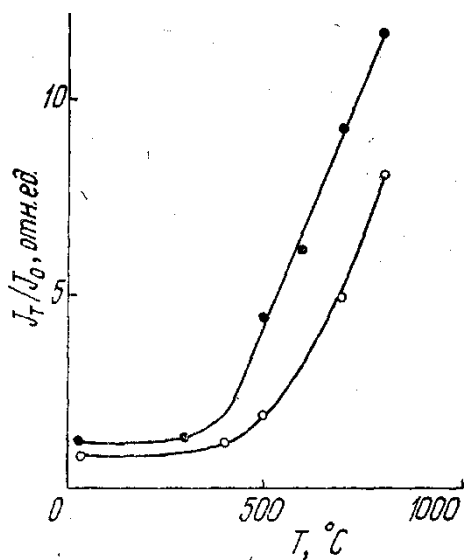


Рис. 5.24. Зависимости коэффициента сегрегации от температуры отжига

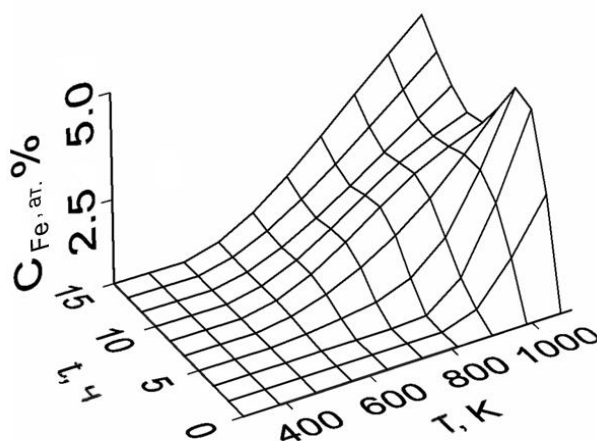


Рис. 5.25. Диаграмма $C(\text{ат.}\% \text{Fe})$ - T - t для сплава $\text{Zr}-0,31 \text{вес.}\% \text{Fe}$, демонстрирующая сегрегацию железа в поверхностном слое толщиной 0,3 мкм при отжиге деформированного сплава

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

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

На всех этапах ЯТЦ исключительно важна роль ядерных превращений или ядерных трансмутационных эффектов, протекающих в конструкционных материалах активной зоны ядерных реакторов и приводящих к необратимым процессам, в частности к модифицированию исходного состава и микроструктуры сплавов. Для медленных нейтронов основной процесс ядерных превращений – радиационный захват нейтрона ядрами в реакции (n, γ) . Особенно важен анализ трансмутационных эффектов и их последствий в сплавах циркония как основного конструкционного материала оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) активной зоны ядерных реакторов на тепловых нейтронах. Кроме проблемы повышения температуры эксплуатации, что выгодно для увеличения степени выгорания ядерного топлива, существует

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

Основная идея предлагаемого способа моделирования трансмутационных эффектов заключается в следующем. На основе данных, полученных при идентификации интерметаллических фаз в сплавах на основе циркония, оказывается возможным проведение моделирования и исследования трансмутационных эффектов с использованием различных модельных рядов нерадиоактивных циркониевых сплавов. В качестве исходного ряда следует выбрать сплавы с добавками химических элементов, соответствующих набору элементов, представленных в материале ТВЭЛов (циркониевых или, скажем, стальных, алюминиевых и т. п.) в начале реакторной кампании. Следующий ряд должен представлять набор нерадиоактивных сплавов с легирующими

добавками химических элементов, появляющихся в результате ядерных трансмутационных эффектов. Увеличивая число таких рядов с симбатным изменением химического и фазового состава приготовленных в одних и тех же условиях сплавов или сталей, получаем практически неограниченные возможности моделирования и анализа влияния ядерных трансмутационных эффектов на структуру и эволюцию микроструктуры и состава интерметаллических фаз в сплавах, например, на основе циркония.

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

Рассмотрим исходный ряд и модифицированный ряд сплавов (табл. 5.8). С металловедческой точки зрения тройные сплавы циркония Zr-Fe-M, представленные в табл. 5.8, 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 $ZrMe_2$, а растворимость Me в α -Zr при комнатной температуре ничтожно мала. Температура образования фазы $ZrMe_2$ повышается

в последовательности V, Cr, Mo. По мере увеличения температуры плавления металла добавки соответственно растут и температура образования эвтектики. Тройные сплавы, содержащие Nb или Ta, образуют вторую группу. Растворимость Nb и Ta в α -Zr при комнатной температуре мала, но существует непрерывный ряд твердых растворов Zr с Nb и Ta в β -области.

Таблица 5.8

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

В рассматриваемых сплавах 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. 5.26 представлены мессбауэровские спектры поглощения циркониевых сплавов. Спектр сплава Zr-Fe при комнатной температуре является дублетом с более интенсивной правой компонентой, как для фольг, так и для порошков (рис. 5.26 а). Отжиг уменьшает асимметрию интенсивностей линий дублета, но полного выравнивания интенсивностей не происходит. Общий вид спектра и асимметрия интенсивностей компонент дублета сохраняются и при понижении температуры до 80 и 4,2 К. Положение спектра δ и величина расщепления Δ близки к соответствующим значениям спектра, отнесенного к интерметаллиду Zr_3Fe . Введение ванадия и хрома в сплав Zr-Fe приводит к резкому изменению вида спектра: вместо дублета возникает одиночная уширенная линия (рис. 5.27).

Уменьшение градиента электрического поля на ядрах ^{57}Fe указывает на образование фаз смешанного состава на основе ZrV_2 и $ZrCr_2$. Преимущественному формированию этих фаз благоприятствуют следующие факторы. Линии ликвидуса в системах Zr-V и Zr-Cr лежат выше соответствующей линии в системе Zr-Fe для богатых цирконием сплавов. Кристаллическая структура ZrV_2 и $ZrCr_2$ относится к типу C15 ($MgCu_2$) и так как является кубической, то термодинамически более стабильна, чем структура типа C16, в которой кристаллизуется Zr_2Fe .

Температуры образования фаз Zr_4Fe и Zr_3Fe лежат ниже температур образования ZrV_2 и $ZrCr_2$. Фаза ZrV_2 образуется перитектической реакцией при $1230^\circ C$, а фазы Zr_4Fe и Zr_3Fe в системе Zr-Fe начинают формироваться таким же образом при 880^0 и $1100^\circ C$ соответственно. 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. 5.27). Это уширение обусловлено кристаллографическими и магнитными переходами. Известно, что кубическая фаза ZrV_2 превращается в орторомбическую при 121 К. Отсюда если в $Zr(Fe_xV_{1-x})_2$ происходят такие переходы, то на ядрах 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, кристаллографическими и магнитными переходами в выделениях фазы $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$.

Так как атомные радиусы Fe, V, Cr близки, наблюдается формирование фаз $Zr(Fe_xV_{1-x})_2$ и $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$ с замещением атомами Fe атомов V и Cr в фазах ZrV_2 и $ZrCr_2$. 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.

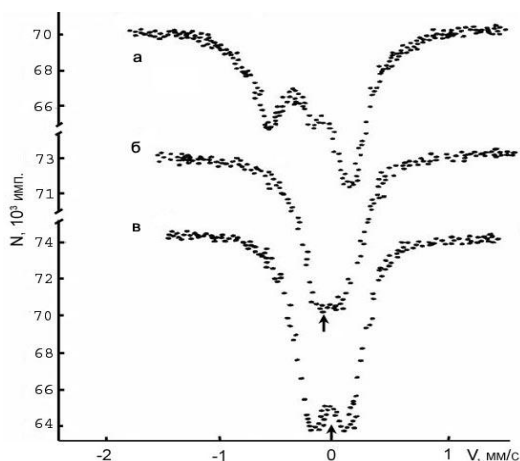


Рис. 5.26. Спектры поглощения сплавов: а) Zr-1,03%Fe; б) Zr-0,51%Fe-0,5%Cr; в) Zr-0,51%Fe-0,5%Mo

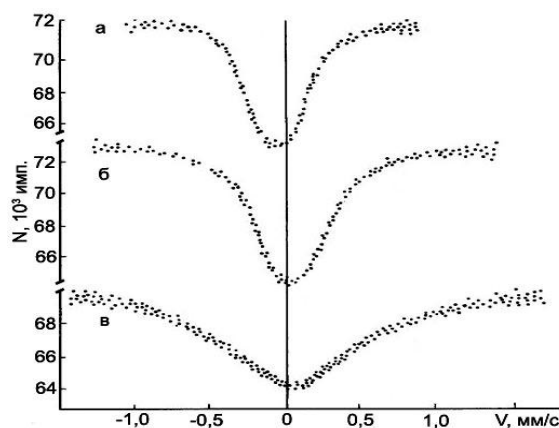


Рис. 5.27. Спектры поглощения отожженного сплава Zr-Fe-V: а) 300 К; б) 80 К; в) 4,2 К

Поэтому влияние добавки Mo отличается от влияния V и Cr. Спектр, снятый сразу после сплавления, сильно уширен и имеет интенсивную правую компоненту. После отжига более четко проявляется дублетная структура

спектра, подобная спектру сплава Zr-Fe, но спектр имеет меньшее расщепление. Таким образом, учитывая фазовый состав тройной системы Zr-Fe-Mo в β -области, можно считать, что в α -области железосодержащие фазы представлены соединениями $(Zr_{1-x}Mo_x)_2Fe$ и $(Zr_{1-x}Mo_x)_2Fe$. Разный характер влияния добавки Mo и добавок V и Cr на формирование интерметаллидов в сплаве Zr-Fe следует связать с размерным фактором.

Радиационная стойкость циркониевых сплавов во многом определяется радиационной стойкостью фаз, входящих в 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 расслаиваться, атомы будут выходить за пределы выделения. Разупорядочению и аморфизации подвергается как внешняя область выделения, так 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.

Однако на основе полученных результатов видно, что возможны различные варианты образования соединений и фаз с включением

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

Стабильность работы изделий из циркониевых сплавов в активной зоне ядерных реакторов после трансмутации $Zr \rightarrow Mo$, $Nb \rightarrow Mo$ объясняется не только подрастерностью 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 $(Zr_{1-x}Mo_x)_2Fe$. 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. Таким образом, кроме малого различия в объемных размерных

факторах атомов исходных легирующих элементов Cr, Fe, Ni и образующихся после трансмутации атомов V, Mn, Co и Cu, что не влияет на эволюцию микроструктуры сплавов циркония после облучения, следует учитывать при анализе процессов трансмутации особенностей кристаллизации двойных сплавов на основе циркония с добавками хрома и ванадия.

§ 5.4. Сегрегация интерметаллических фаз в сплавах циркония

С помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах Fe^{57} в геометрии обратного рассеяния с регистрацией конверсионных электронов (МСКЭ) в поверхностных слоях (толщиной 0,3 мкм) 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. При отжиге в диапазоне 770–970 К происходит формирование кристаллической фазы Zr_3Fe в условиях высокой подвижности атомов железа. Приблизительно при 720 К протекает первичная рекристаллизация. Приповерхностная сегрегация проявляется, начиная с температур отжига 650–700 К, в резком увеличении в несколько раз величины эффекта рассеяния ε спектров МСКЭ, а значит и содержания железа, входящего в состав виде интерметаллидов в поверхностном слое толщиной до 0,3 мкм. Пластическая деформация отожженных железосодержащих сплавов приводит к уменьшению интенсивности спектров рассеяния МСКЭ на ядрах ^{57}Fe , что может быть обусловлено как уменьшением доли интерметаллических включений в приповерхностном слое, так и, в меньшей степени, уменьшением величин фактора Дебая–Валлера, вызванным измельчением частиц интерметаллидов при перерезании выделений дислокациями.

Эти результаты удовлетворительно согласуются с данными по движению интерметаллидов в сплавах циркония от поверхности вглубь при импульсном лазерном облучении поверхности.

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 включения.

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 РМА 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 РМА. Взаимодействие примесных атомов с границами зерен обусловлено упругим и химическим факторами, связанными с искажениями кристаллической решетки растворителя и особенностями межатомных взаимодействий. Одним из критериев, определяющих склонность элемента к обогащению им границ зерен, является меньшая по сравнению с металлом-растворителем поверхностная энергия чистого вещества. Полученные результаты описывают такое взаимодействие в условиях одновременной коагуляции частиц интерметаллических фаз при отжиге деформированных сплавов, сегрегации к поверхности за счет движения границ зерен при обнаруженном аномальном росте размера зерен и субзерен. Возможно, это связано с эффектами электронного d-переноса в

интерметаллических фазах, образующихся в сплавах на основе циркония при комплексном легировании.

Результаты анализа спектров МСКЭ свидетельствуют о приповерхностной сегрегации железосодержащих интерметаллических фаз при отжиге деформированных сплавов всех составов, кроме сплава Zr-Fe-V.

На рис. 5.30 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 максимального роста концентрации атомов Fe⁵⁷ в температурном диапазоне 600–900 К и времени отжига 3–8 ч. Подобную неравномерность в развитии процесса сегрегации следует связывать со сменой механизмов миграции включений. Как видно из данных, введение добавки ванадия приводит к подавлению процесса сегрегации в тройном сплаве по сравнению с бинарным сплавом Zr-Fe. Коэффициент сегрегации χ для тройного сплава не превышает 2, тогда как в бинарном сплаве $\chi > 10$.

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 двухямого межатомного потенциала, описывающего взаимодействие атомов в объеме интерметаллида и на поверхности включения. Термодинамической характеристикой, описывающей взаимодействие

разнородных атомов в сплавах, является теплота смешения. Мидема с соавторами предложил модель, которая устанавливает связь энтальпии образования сплава и сегрегационных эффектов с различиями в электроотрицательностях и электронной плотности на границах ячеек Вигнера-Зейтца рассматриваемых элементов.

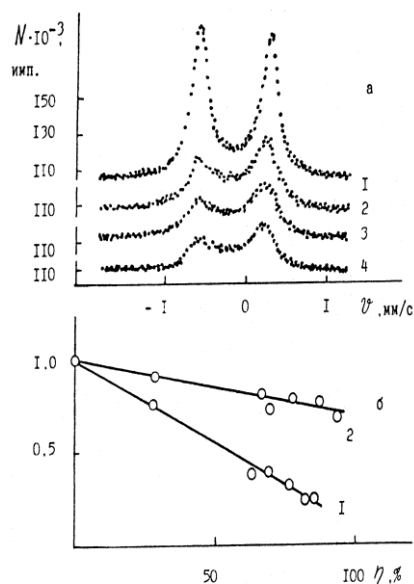


Рис. 5.28. Спектры МСКЭ сплава Zr-Fe после отжига (1) и деформации прокаткой со степенью обжатия 62% (2), 78% (3), 88% (4) – (а). Зависимости относительной интенсивности спектров рассеяния от степени обжатия для сплавов Zr-Fe (1) и Zr-Ta (2) – (б)

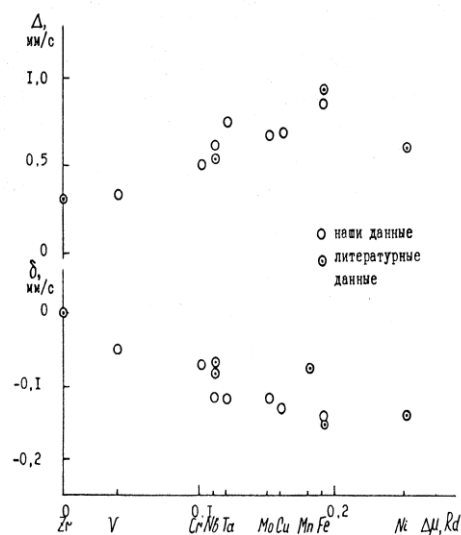


Рис. 5.29. Корреляционная зависимость между параметрами спектров тройных фаз и относительной электроотрицательностью

Разработанная теория в приложении к равновесной межкристаллитной 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. 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 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. 5.29. Значения $\Delta\mu$ – это разница электротрицательностей Zr и M. С ростом относительной электроотрицательности изомерный сдвиг уменьшается, что свидетельствует об увеличении s-электронной плотности на ядрах 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 M в последовательности Zr, V, Cr, Nb, Ta, Mo, Cu, Fe, Ni. На рис. 5.29 представлены значения χ относительного увеличения концентрации атомов Fe в поверхностном слое сплавов Zr-0,31вес.%Fe, Zr-0,63вес.%Fe и Zr-0,31вес.%Fe-M и 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. Эти данные хорошо коррелируют с результатами, описывающими электронный перенос в фазах.

Миграция интерметаллических фаз в сплавах циркония. В приближении Аррениуса для процесса поверхностной сегрегации получены значения эффективной энергии активации, оказавшиеся близкими для исследованных сплавов (0,5–0,7 эВ). Такие значения энергии активации

характерны для процессов, обусловленных миграцией границ зерен в поликристаллических материалах и диффузией атомов примесей по межфазным границам и свободной поверхности.

Процессы миграции включений в сплавах Zr-0,51ат%Fe и Zr-1,03ат%Fe обусловлены сегрегацией частиц фаз в поверхностном слое толщиной около 0,1 мкм. На рис. 5.31 представлена типичная зависимость кинетики железа в составе интерметаллических фаз, полученная при отжиге деформированных сплавов, в данном случае сплава цирконий–железо. Максимальное значение скорости миграции интерметаллических фаз в поверхностный слой, оцененное по таким кривым, для исследованных сплавов 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.

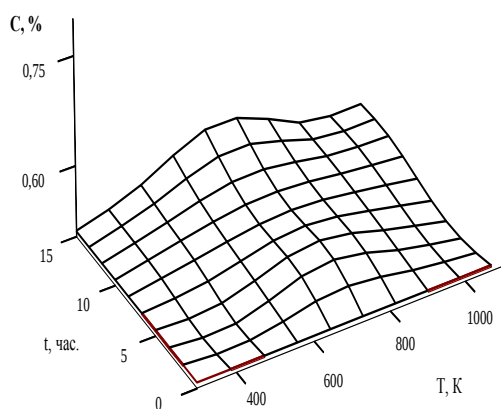


Рис. 5.30. Диаграмма сегрегации железа в сплаве Zr-Fe-V

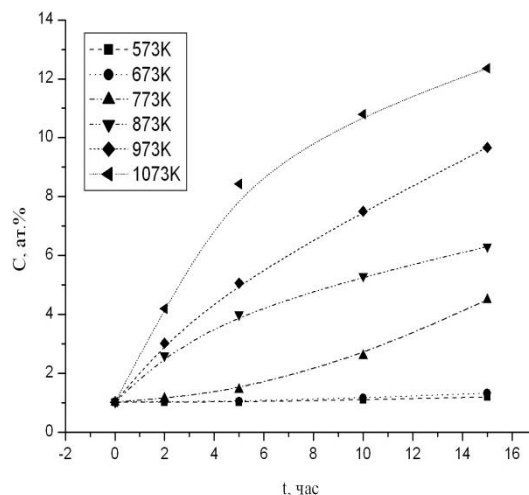


Рис. 5.31. Зависимость концентрации атомов железа в зависимости от времени отжига для разных температур

Подвижность M границ зерен можно оценить из выражения:

$$v = M \cdot \Delta F,$$

где ΔF – движущая сила процесса (в том числе запасенная энергия пластической деформации). Тогда оценка подвижности M изменяется в

пределах 10^{-15} – 10^{-16} м²/(Дж с) для различных режимов термической обработки деформированных сплавов.

Максимальное значение скорости миграции V частиц интерметаллических включений по данным рис. 5.31 в поверхностный слой составляет от $5 \cdot 10^{-10}$ до $5 \cdot 10^{-9}$ м/с в зависимости от температуры отжига. 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.

§ 5.5. Влияние ионного облучения на структуру интерметаллидов в сплаве Zr-Fe⁵⁷

Имитационные эксперименты, включающие мощное электронное, гамма- и ионное облучение, используются для предварительного отбора наиболее перспективных материалов и частичного предсказания результатов реакторных испытаний. Так, при ионном облучении радиационные повреждения создаются в поверхностном слое глубиной 1000 Å. Эффективным методом анализа поверхностных слоев является мессбауэровская спектроскопия с регистрацией конверсионных электронов (МСКЭ) в геометрии обратного рассеяния. В данном разделе рассмотрим методические принципы применения и экспериментальные результаты, полученные с помощью МСКЭ при исследовании изменения структуры и фазового состава интерметаллических

нанокристаллических фаз в поверхностных слоях сплава цирконий–железо после ионного облучения и изотермического отжига.

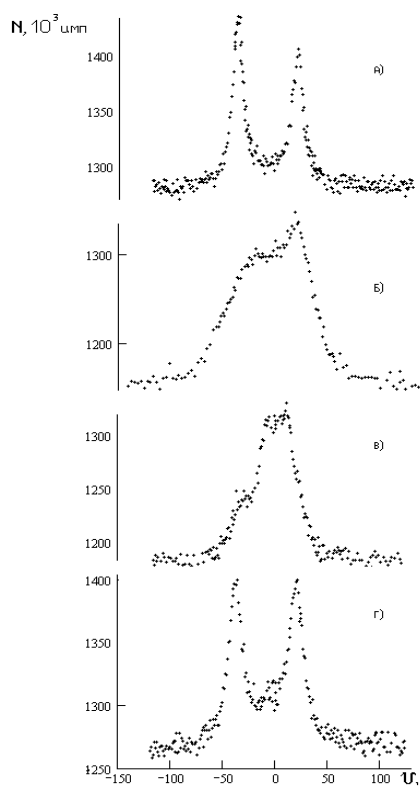


Рис. 5.32. Мессбауэровские спектры сплава Zr-0,63%Fe: а) после отжига; б) после облучения; в) облученная сторона после отжига при 370 К; г) облученная сторона после отжига при 970 К

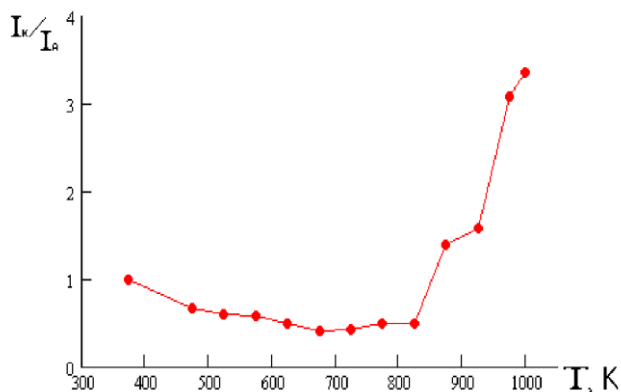
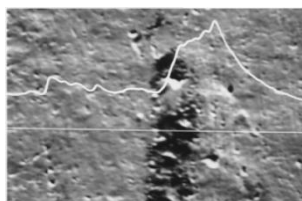


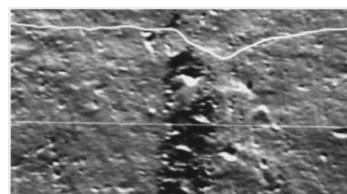
Рис. 5.34. Зависимость относительного содержания кристаллической фазы в поверхностном слое облученной стороны сплава Zr_3Fe от температуры изохронного отжига

Рис. 5.33. Микрофотографии поверхности образца сплава цирконий–железо с интерметаллическим включением после

а)



б)



отжига при 1070 К в течение 5 часов (увеличение 800). (а) – распределение Fe по линии сканирования по поперечному сечению включения, (б) – распределение Zr по линии сканирования по поперечному сечению включения

Фаза Zr_3Fe однозначно идентифицирована с помощью мессбауэровской спектроскопии в геометрии обратного рассеяния (рис. 5.32 а). На рис. 5.33 представлены результаты рентгеноспектрального анализа поверхности отожженного образца сплава Zr-0,63%Fe для обнаруженного на поверхности сплава интерметаллического включения, которые свидетельствуют о возможности прямого наблюдения распределения циркония и железа, соотношение которых в интерметаллическом включении примерно соответствует составу фазы Zr_3Fe .

Термическая обработка позволяет достигать концентрации атомов-информаторов Fe от 2 до 6,5% в приповерхностном слое по сравнению с 0,3–0,6% в исходном состоянии без существенного изменения концентрации углерода по сечению интерметаллида, в отличие от роста концентрации кислорода в области интерметаллида. Гомогенизирующий отжиг предназначен для получения в сплаве однородной структуры. Назначение холодной пластической деформации – получение мелкодисперсной структуры, благодаря которой облегчается миграция ядер-информаторов в приповерхностный слой при последующем изохронном отжиге.

Параметры обработки образцов на этих этапах термомеханической обработки (степень деформации 90–98%, отжиг при 770–1070 К в течение 1–20 ч) выбраны из расчета получения концентрации ядер-информаторов в пределах 2,5–6,5%. При других значениях параметров обработки не достигается требуемая концентрация. Сегрегация интерметаллических включений в приповерхностном слое может оказывать существенное влияние на радиационную стойкость циркониевых сплавов. Для введения радиационных повреждений образцы облучали ионами Fe^{4+} .

Облучение ионами Fe^{4+} при $T=300$ К дозой $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ сплавов Zr-0,31%Fe, Zr-0,63%Fe приводит к значительному изменению фазового состава интерметаллидов в приповерхностном слое сплавов. На рис. 5.34 приведены мессбауэровские спектры сплава Zr-0,63%Fe облученной и необлученной сторон фольги, а также спектры облученной стороны после отжига. Ионное облучение сплава привело к аморфизации интерметаллической фазы Zr_3Fe и переходу атомов Fe в метастабильную фазу $\text{Zr}_{76}\text{Fe}_{24}$. Изохронный отжиг приводит к обратному превращению – распаду аморфной фазы через формирование на промежуточном этапе в диапазоне температур отжига 720–820 К метастабильной фазы m- Zr_3Fe и переходу атомов Fe в кристаллическую фазу Zr_3Fe со структурой типа Re_3B . Зависимость относительного содержания кристаллической фазы Zr_3Fe от температуры отжига сплава Zr-0,63%Fe

приведена на рис. 5.38. В предположении экспоненциальной зависимости прироста фазы Zr_3Fe от энергии активации на заключительной стадии процесса роста кристаллической фазы была получена линейная зависимость $\ln x$ (где x – прирост фазы Zr_3Fe) от обратной абсолютной температуры отжига. С учетом значения для порядка реакции отжига $n=1$, что является достаточно корректным предположением, получено значение энергии активации процесса перехода атомов железа из метастабильной в кристаллическую фазу Zr_3Fe при изохронном отжиге в диапазоне 770–970 К, равное $(1,2 \pm 0,2)$ эВ. Это значение с точностью до указанной ошибки эксперимента совпадает с энергией активации, характерной для миграции железа в циркониевых сплавах по межфазным и межзеренным границам. Процесс кристаллизации характеризуется образованием зародышей, растущих до наноразмеров. Таким образом, возможно регулирование как относительного содержания интерметаллических нанокристаллических фаз в поверхностных слоях сплавов (толщиной до 3000 Å), так и степени кристалличности этих фаз за счет проведения предварительной термомеханической обработки, ионного облучения и последующего изохронного отжига.

На рис. 5.35 представлены результаты рентгеноспектрального анализа поверхности отожженного образца сплава $Zr-0,63\%Fe$ для обнаруженного на поверхности сплава интерметаллического включения, которые свидетельствуют о возможности прямого наблюдения распределения циркония и железа, соотношение которых в интерметаллическом включении примерно соответствует составу фазы Zr_3Fe .

Фаза Zr_3Fe однозначно идентифицирована с помощью мессбауэровской спектроскопии в геометрии обратного рассеяния (рис. 5.36). Термическая обработка позволяет достигать концентрации атомов-информаторов Fe от 2 до 6,5% в приповерхностном слое по сравнению с 0,3–0,6% в исходном состоянии.

На рис. 5.37, 5.38 приведены мессбауэровские спектры необлученной и

облученной сторон фольги сплава Zr-Fe.

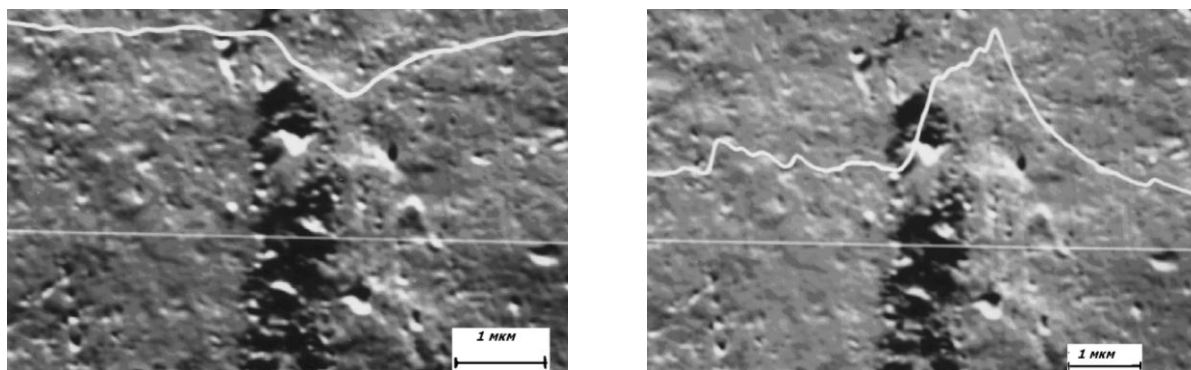


Рис. 5.35. Микрофотографии интерметаллического включения на поверхности сплава Zr-1,03%Fe после отжига при 1070 K в течение 5 ч. Слева – распределение Zr по линии сканирования по поперечному сечению включения; справа – распределение Fe по линии сканирования по поперечному сечению включения

Облучение ионами Fe^{4+} при $T=300$ K дозой $2 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$ сплавов Zr-0,51%Fe, Zr-1,03%Fe приводит к значительному изменению фазового состава интерметаллидов в приповерхностном слое сплавов.

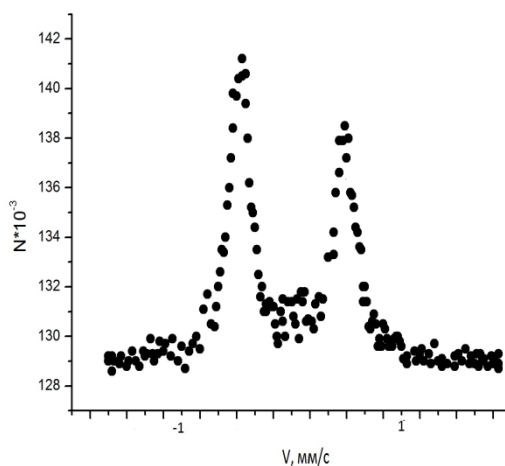


Рис. 5.36. МСКЭ спектр необлученной стороны фольги сплава Zr-1,03ат.%Fe после отжига 970 K, 1 ч

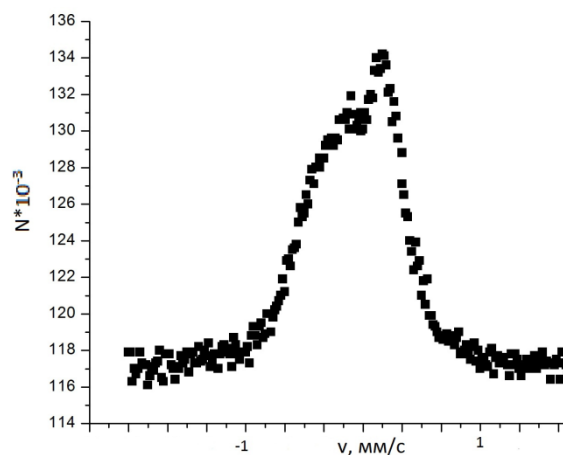


Рис. 5.37. МСКЭ спектр облученной стороны фольги сплава Zr-1,03ат.%Fe

Ионное облучение сплава привело к аморфизации интерметаллической фазы Zr_3Fe и переходу атомов Fe в метастабильную фазу $\text{Zr}_{76}\text{Fe}_{24}$. Изохронный

отжиг приводит к обратному превращению – распаду аморфной фазы через формирование на промежуточном этапе в диапазоне температур отжига 720–820 К метастабильной фазы $m\text{-Zr}_3\text{Fe}$ и переходу атомов Fe в кристаллическую фазу Zr_3Fe со структурой типа Re_3B .

Зависимость суммарного относительного содержания аморфной фазы и метастабильной фазы $m\text{-Zr}_3\text{Fe}$ от температуры отжига сплава $\text{Zr-0,63\%Fe}$ приведена на рис. 5.38. Наибольшая доля этих фаз наблюдается при температурах 650–700 К. Далее, при увеличении температуры отжига, эта доля резко уменьшается, что связано с ростом кристаллической фазы. На рис. 5.39 представлена зависимость растущей кристаллической фазы от температуры отжига.

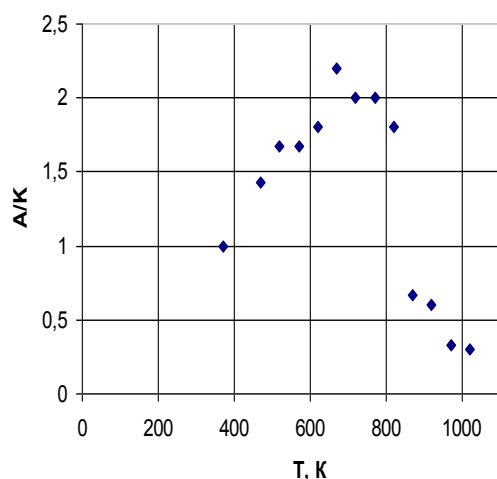


Рис. 5.38. Зависимость содержания аморфной и метастабильной фазы A относительно кристаллической фазы K от T отжига

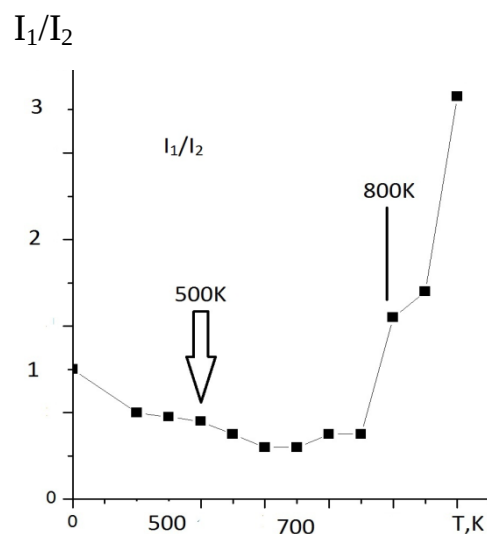


Рис. 5.39. Зависимость доли кристаллической фазы на облученной стороне фольги сплава Zr-Fe от температуры отжига

На рис. 5.39 стрелкой отмечена температура 500 К, соответствующая началу перехода атомов железа из распадающейся аморфной фазы в метастабильную фазу $m\text{-Zr}_3\text{Fe}$, и вертикальной линией – температура 800 К, соответствующая началу перехода атомов железа в формирующуюся

кристаллическую фазу Zr_3Fe . Получено значение энергии активации процесса перехода атомов железа из метастабильной в кристаллическую фазу Zr_3Fe при изохронном отжиге в диапазоне 770–970 К, равное $(1,2 \pm 0,2)$ эВ. Это значение с точностью до ошибки эксперимента совпадает с энергией активации, характерной для миграции железа в циркониевых сплавах по межфазным и межзеренным границам. Процесс кристаллизации характеризуется образованием зародышей, растущих до включений с размерами 10–120 нм.

Таким образом, становится возможным регулирование как относительного содержания интерметаллических нанокристаллических фаз в поверхностных слоях сплавов (толщиной до 3000 Å) за счет проведения предварительной термомеханической обработки, так и степени кристалличности этих фаз за счет ионного облучения и последующего изохронного отжига. На рис. 5.40, 5.41 представлены результаты расчетов с помощью программы SRIM-2006 профилей распределения атомов железа, а также введенных дефектов в цирконий.

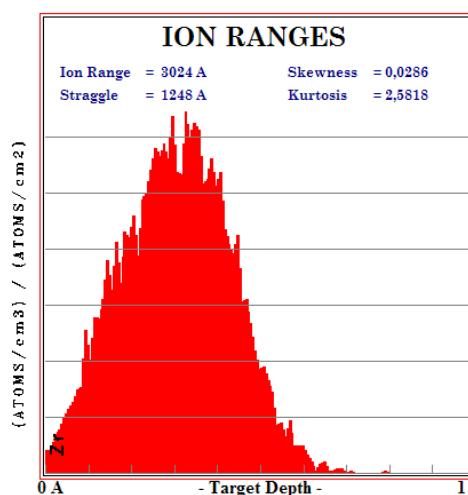


Рис. 5.40. Расчетный профиль концентрации атомов железа в поверхностном слое циркония

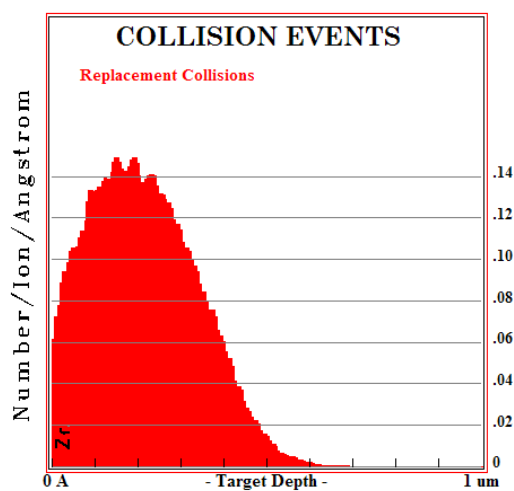


Рис. 5.41. Профиль повреждений в поверхностном слое циркония после облучения ионами железа

Полученные подобным образом расчетные профили распределения имплантированных атомов Fe и образовавшихся дефектов для сплава несколько отличаются от чистого циркония, что обусловлено сегрегацией

интерметаллидов в данном сплаве в приповерхностном слое. Профили концентрации имплантированных ионов железа, как и профили повреждений, находятся ближе к поверхности образца сплава, чем для чистого циркония. Уровень радиационных повреждений (смещений на атом – сна) $D = \Phi \times \sigma_d \times t$, где Φ – плотность потока ионов; σ_d – поперечное сечение; t – время облучения. При миграции вакансий в материалах появляются поры, стимулирующие диффузионные процессы и снижающие эксплуатационные параметры сплавов. Одним из возможных путей снижения подвижности вакансий и уменьшения порообразования является ослабление дальнего порядка, что становится возможным при аморфизации интерметаллических фаз, объемная доля которых в поверхностном слое может достигать 10–12 %.

Другой важной проблемой является собственно аморфизация сплавов и интерметаллидов под влиянием облучения, особенно при облучении тяжелыми ионами тонкого (до 3000 Å) поверхностного слоя. При последующем обжиге образовавшегося аморфного состояния сплавов формируются метастабильные и кристаллические фазы, при этом температуры кристаллизации и энтропия активации кристаллизации зависит от состава сплава. В случае двойных сплавов Zr-Fe облучение приводит к аморфизации интерметаллических включений. Наименьшее воздействие ионное облучение оказывает на фазовый состав интерметаллидов в четверном сплаве Zr-0,5%Fe-0,5%Sn-1%Nb.

При получении и трактовке экспериментальных данных по структуре и фазовому составу циркониевых сплавов необходимо учитывать следующее:

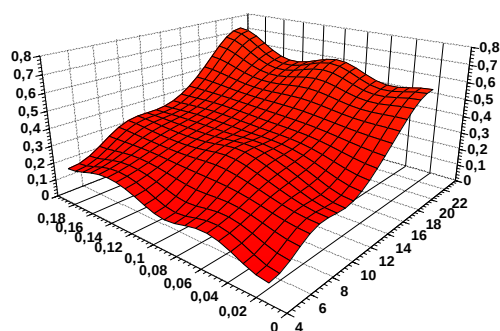
- малую растворимость большинства металлических легирующих и большую растворимость технологических добавок в α -Zr;
- достаточно большую растворимость ряда металлов в β -области диаграмм состояния Zr-M;
- необходимость учитывать роль α -стабилизаторов и β -стабилизаторов при легировании циркония;

- наличие в составе наноразмерных включений интерметаллических фаз (по крайней мере, двух фаз с разной кристаллической структурой).

Так, например, в сплавах Zr-Fe-Nb (концентрация Fe составляла 0,51 ат.%, Nb-0,5; 1,0; 2,5 ат.%) как было показано нами ранее в α -области формируются фазы типа $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Fe}_2$ (фаза 1) и $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{Fe}$ (фаза 2). При увеличении концентрации Nb относительная доля фазы 1 уменьшается, при этом не наблюдается перехода атомов Fe в твердый раствор (ввиду ограниченной растворимости) или в выделения β -Nb (ввиду их малой концентрации в α -области). Термический отжиг приводит также к перераспределению фаз в интерметаллических включениях (распаду фазы 1 и росту фазы 2), миграции интерметаллических фаз с последующим выходом на поверхность образца сплава в виде пластин толщиной 0,05–1 мм. В приближении Аррениуса для процесса поверхностной сегрегации получены значения эффективной энергии активации, оказавшиеся близкими для исследованных сплавов (0,5–0,7 эВ). Такие значения энергии активации характерны для процессов, обусловленных миграцией границ зерен в поликристаллических материалах и диффузией атомов примесей по межфазным границам и свободной поверхности. Спектры МСКЭ на ядрах ^{119}Sn для оловосодержащих сплавов циркония представлены одиночными линиями, соответствующими позициям замещения циркония атомами олова, причем ТМО существенно не влияет на локальное окружение олова в исследованных сплавах. Это свидетельствует об отсутствии сегрегации примеси олова вследствие нахождения атомов олова в твердом растворе на основе циркония.

Полученные результаты в виде 2D-графиков для циркалоя-2 представлены нами в виде 3D-диаграмм (рис. 5.42, 5.43). С помощью «SPLAIN» можно интерполировать полученные экспериментальные результаты в 3-х координатном базисе: «степень холодной деформации образцов – η » – «смещения на атом – D» – «деформация при облучении (ДРР) – δ ».

δ , отн. ед.

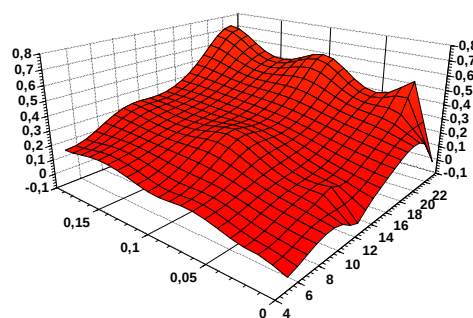


η , отн. ед.

D, сна

*Рис. 5.42. 3D-диаграмма для
циркаля-2*

δ , отн. ед.



η , отн. ед.

D, сна

*Рис. 5.43. 3D-диаграмма для циркаля-2
с учетом закаленных образцов*

Эти результаты для трех степеней предварительной холодной деформации образцов 2% (0,02) ХД, 10% (0,1) ХД и 20% (0,2) ХД, соответствующих величин смещений (сна) и относительного удлинения образцов при облучении представлены на рис. 5.42. Видно, что в диапазоне до 23 сна деформация при облучении ведет себя немонотонно, тогда как при анализе двумерных графиков эта немонотонность не отмечалась. Немонотонность поведения деформации радиационного роста увеличивается при включении в интерполяционную схему экспериментальных данных для закаленных образцов (рис. 5.43). Возможно, немонотонность обусловлена недостаточно полным набором данных и суженным диапазоном входных параметров. Для определения причин такого немонотонного поведения деформации радиационного роста в диапазоне до 23 сна и до 20% ХД заменим входные параметры интерполяционной схемы следующим образом: выберем экспериментальные данные для расширенного диапазона степени холодной деформации (до 80% ХД). Полученная для таких экспериментальных данных диаграмма представлена на рис. 5.44.

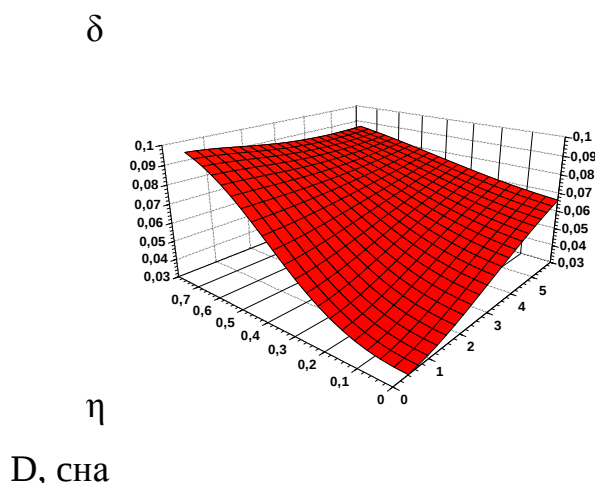


Рис. 5.44. 3D-диаграмма для циркалоя-2 для суженного диапазона доз и расширенного диапазона степеней ХД. δ, η – в относительных единицах

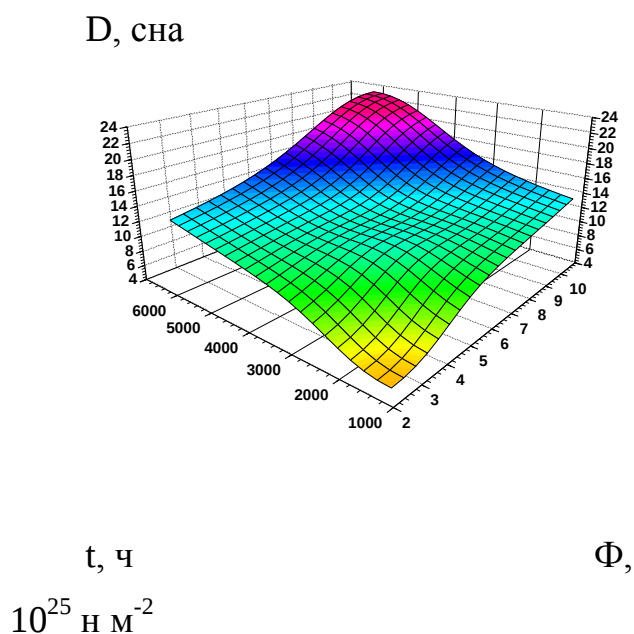


Рис. 5.45. Расширенная 3D-диаграмма в сплавах циркония в условиях влияния нейтронно-температурного поля в активной зоне ядерного реактора

Анализируя эту диаграмму можно сделать вывод, что при низких значениях сна (до 6) не наблюдается немоного увеличения деформаций радиационного роста (ДРР) в зависимости как от дозы, так и от степени холодной деформации. Однако несмотря на монотонность поверхности 3D-диаграммы, можно отметить следующее: значение деформации радиационного роста достигает более высоких значений при деформации 78% ХД, чем при больших значениях смещений, но меньших значениях деформации ХД. Таким образом, можно допустить, что за немоного поведения ДРР ответственны условия облучения и диапазон изменения смещений на атом, а за величину ДРР ответственно значение холодной деформации циркониевых сплавов. Так, нейтронное облучение ($E > 1 \text{ МэВ}$) сплавов Zircaloy-2 (Zr-1,3%Sn-0,17%Fe-0,1%Cr-0,07%Ni) при температуре 315–325°C в реакторных ячейках в зависимости от времени полного облучения и нейтронного потока приводит к следующим значениям смещений на атом (до 23 сна). Полученная нами с

учетом параметров облучения 3D-диаграмма представляет картину внутриреакторного облучения. Обычно, такая картина представляет собой исходное и меняющееся во времени состояние нейтронного поля в активной зоне реактора (рис. 5.45). Представленные на 3D-диаграмме данные, где по оси z показаны результирующие значения смещений на атом, характеризующие состояние данных образцов сплавов в процессе облучения, дают возможность судить о процессе изменения радиационной стойкости. Этот процесс также характеризуется немонотонностью поведения диаграммы. Об этом свидетельствует наличие широкого плато значений смещений на атом в области времен t от 4000 ч до 6000 ч и флюенсов Φ от значений $2 \cdot 10^{25} \text{ н} \cdot \text{м}^{-2}$ и до $11 \cdot 10^{25} \text{ н} \cdot \text{м}^{-2}$. При дальнейшем увеличении диапазона параметров облучения – расширении временных и потоковых диапазонов (рис. 5.45) – на диаграмме четко наблюдаются три характерных зоны изменения значений смещений при симбатной смене времени облучения и нейтронного потока: первая зона от нулевых значений параметров до значений 3500 ч и $6 \cdot 10^{25} \text{ н} \cdot \text{м}^{-2}$, вторая – от 4000 до 6000 ч и от 6 до $9 \cdot 10^{25} \text{ н} \cdot \text{м}^{-2}$ – и третья отличаются повышенным ростом значений смещений выше этих значений параметров облучения.

Эти эффекты можно связать с двумя факторами: повышением жесткости нейтронного спектра при увеличении степени выгорания топлива и трансмутационными эффектами, которые приводят к появлению элементов с повышенным сечением поглощения тепловых нейтронов. При трансмутации циркониевых сплавов трансформация материала на межфазной поверхности металл-оксид включает увеличение или уменьшение объема. Необходимо рассмотреть и оценить эффекты влияния химического состава, сравнить условия эксплуатации ВВЭР и модельные тесты, оценить расхождение между этими данными.

Полученные нами экспериментальные данные на модельных циркониевых сплавах по обогащению поверхности атомами железа в составе интерметаллических фаз типа Zr_3Fe коррелируют с данными по повышению

концентрации железа вблизи поверхности сплава в условиях эксплуатации. Это можно проиллюстрировать 3D-диаграммой изменения спектров рассеяния облученной ионами поверхности сплавов циркония в зависимости от температуры изохронного отжига (рис. 5.46).

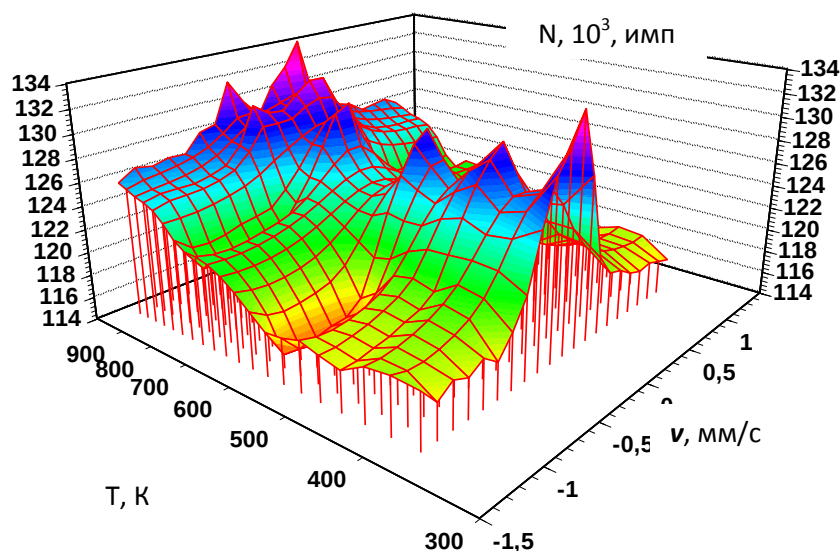


Рис. 5.46. 3D-спектральная диаграмма, иллюстрирующая изменение спектров рассеяния при изохронном отжиге

3D-спектральная диаграмма отражает в грубом приближении происходящие in-situ изменения фазового состава интерметаллических фаз в поверхностных слоях циркониевых сплавов.

В нашем случае процессы образования после облучения аморфных фаз и формирование в процессе отжига метастабильных фаз с переходом их в кристаллическую форму отражают существующие в динамическом режиме эксплуатации сплавов циркония (нейтронное облучение плюс постоянный отжиг при нижней границе температуры 350°C) непрерывные превращения из кристаллической в аморфную фазу, и наоборот. Возможно, что ход этих превращений зависит и одновременно влияет на зависимость ДРР от смещений на атом, а также этими причинами обусловлено наличие широкого плато на 3D-

диаграмме (рис. 5.45).

§ 5.6. Влияние легирования на коррозионную стойкость циркониевых сплавов

По данным МСКЭ и рентгеноспектральных исследований поверхностная сегрегация включений интерметаллических фаз была использована для расчета параметров миграции частиц включений фаз и миграции границ зерен по трехмерным диаграммам в координатах C (ат.% ^{57}Fe)- $T(\text{K})$ - $t(\text{час})$. В сплавах системы Zr-Fe-Nb интенсивное развитие процесса сегрегации включений начинается с температур 870–900 К и времен термического отжига деформированных сплавов, начиная с 5–10 мин. На рис. 5.47 приведена трехмерная C - T - t диаграмма миграции и сегрегации включений в сплаве $\text{Zr-0,51 ат.\% Fe-2,5 ат.\% Nb}$. Увеличение содержания Nb до 2,5% приводит к существенному снижению интенсивности сегрегации железосодержащих включений в поверхностный слой и, следовательно, к изменению динамики миграции включений. Неравномерность областей роста концентрации атомов железа в поверхностном слое, а значит и неравномерность в развитии процесса сегрегации, следует связывать со сменой механизмов миграции и торможения включений интерметаллидов. По нашим данным объемная концентрация включений достигает 3%, а поверхностная концентрация составляет 10–14%, что хорошо согласуется с данными.

В результате коррозионных испытаний в воде высоких параметров установлено, что коррозия сплавов приводит к образованию черной оксидной пленки на основе ZrO_2 с добавками легирующих компонент, в частности, железа в окисленном состоянии. Параметры спектров МСКЭ исследованных сплавов соответствуют следующим положениям железа в оксидной пленке на основе ZrO_2 : Fe^{3+} (узел I), и Fe^{2+} (узел II) в соотношении 4:1, при этом два узла ионов соответствуют тетраэдрическому и октаэдрическому положениям ионов железа в решетке ZrO_2 . При увеличении времени окисления линии рассеяния,

соответствующие ионам Fe^{2+} исчезают, и в спектрах рассеяния остаются линии ионов Fe^{3+} . Железо находится в окисле ZrO_2 в виде ионов Fe^{+2} и Fe^{+3} с ионными радиусами 0,80 Е и 0,67 Е соответственно. По своим относительным размерам ионы Fe, замещая ионы Zr^{+4} (ионный радиус 0,82 Е) в решетке ZrO_2 , должны делать ее более компактной, согласуя с решеткой металла. Но железо при окислении циркониевого слоя не только занимает в окисле циркония положения замещения, но и образует собственные окислы и гидриды. Коррозия является неоднородной из-за участия в ней интерметаллидов и границ зерен, появления трещин и пор в окисной пленке. Зависимости величины эффекта рассеяния на ядрах ^{57}Fe в фазах $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Fe}_2$ и ZrO_2 , полученные при послойном снятии поверхностных слоев окисленного образца сплава $\text{Zr}+0,5\%\text{Sn}+0,5\%\text{Nb}+0,5\%\text{Fe}$, свидетельствуют об уменьшении содержания атомов железа в оксидной пленке в составе фазы ZrO_2 и симбатном росте содержания железа в поверхностном слое в составе исходной интерметаллической фазы $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Fe}_2$ при приближении к границе оксид-металл.

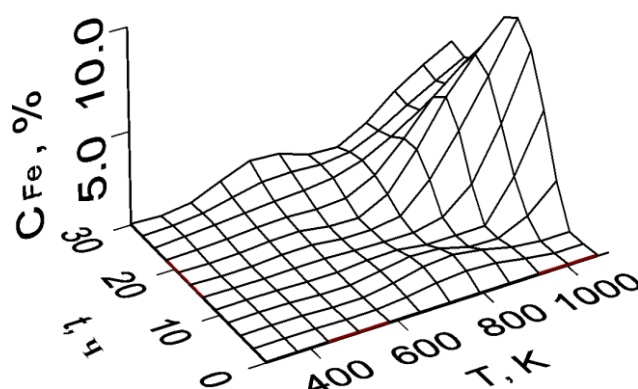


Рис. 5.47. C-T-t диаграмма миграции и сегрегации включений в сплаве $\text{Zr}-0,51\text{at.}\%\text{Fe}-0,5\text{at.}\%\text{Nb}$

Как и ожидалось, коррозионная стойкость сплавов системы Zr-Nb повышена. Однако лабораторные испытания и испытания в реакторе

демонстрируют различную коррозионную стойкость сплавов. Например, для необлученных сплавов Zr-0,5; 1; 2,5%Nb при коррозии в кислородсодержащей воде коррозионная стойкость с ростом количества ниобия ухудшается, а при облучении наблюдается обратная зависимость. Коррозии циркалов общая (равномерная) и нодулярная (неравномерная) связаны с выделением и коагуляцией интерметаллических частиц, содержащих Fe, Cr и Ni. Равномерная коррозия наблюдается, когда процесс выделения интерметаллических частиц незавершен или происходит во время коррозионных испытаний. В нашем случае это сплав Zr+0,63%Fe (III), на поверхности которого, по-видимому, образуется слой интерметаллида достаточно высокой степени сплошности. В то же время нодулярная коррозия имеет место, когда выделения интерметаллических частиц в значительной степени коагулированы. Выделение интерметаллических частиц происходит, когда в сплаве содержание $(\text{Fe}+\text{Cr}) > 4 \cdot 10^{-4} \%$. Стехиометрия и кристаллическая структура интерметаллидов в циркало-2 и циркало-4 неодинаковы. В циркало-2 наблюдают 2 типа интерметаллических частиц: 80% – частицы фазы $(\text{Fe,Cr})_2\text{Zr}$ (с соотношением атомных концентраций Fe к Cr в фазе равным 0,8) и 20% – частицы, содержащие Fe, Cr и Ni. В циркало-4 присутствуют только частицы с гексагональной кристаллической решеткой состава $(\text{Fe}_{16}\text{Cr})_2\text{Zr}$.

В сплавах на основе йодидного и кальциетермического циркония впервые нами была обнаружена поверхностной сегрегация интерметаллических железосодержащих включений с оцененной эффективной энергией активации 0,5–0,7 эВ. Кроме того, есть экспериментальные свидетельства неоднородности распределения фаз в поверхностном слое. На рис. 5.48 представлена теоретическая зависимость величины эффекта рассеяния для сплава Zr-0,5%Fe-1%Nb-0,5% Sn, характеризующая однородное распределение частиц интерметаллических включений в поверхностном слое сплава. Экспериментальная зависимость, представленная там же и полученная при послойном анализе поверхностного слоя с помощью регистрации

мессбауэровских спектров рассеяния конверсионных электронов для разных углов падения гамма-квантов на поверхность образца, существенно отличается от теоретической. Это свидетельствует о значительной неоднородности распределения интерметаллидов в поверхностном слое, которая связана в данном случае с повышением концентрации интерметаллических фаз в слое глубиной до 0,2 мкм и удовлетворительно коррелирует с неоднородным распределением легирующих компонент по сечению частиц интерметаллидов. Степень обогащения поверхностного слоя, т. е. коэффициенты сегрегации интерметаллических включений в сплавах циркония коррелируют со значениями электроотрицательности легирующих добавок по Миедеме, взятой относительно α -циркония в последовательности V, Cr, Nb, Mo, Ta, Cu, F. Таким образом, возможна взаимосвязь коррозионной стойкости с относительной электроотрицательностью легирующих добавок в указанной последовательности относительно α -циркония.

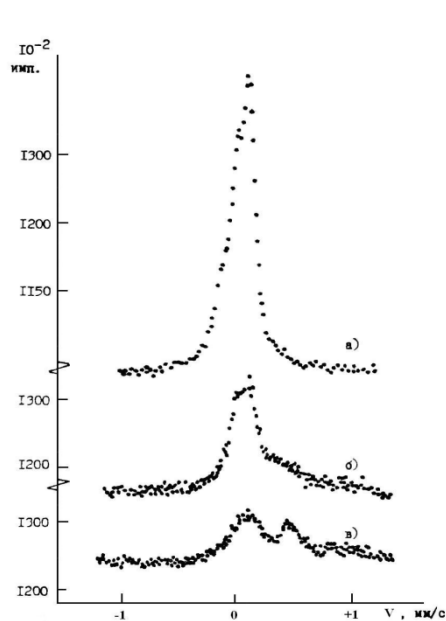


Рис. 5.48. МСКЭ спектры рассеяния поверхности сплава Zr-0,5%Fe-1%Nb-0,5%Sn: а) после отжига при 970 К 0,5 ч; б) коррозия в H_2O при 620 К 15 ч; в) коррозия в H_2O при 620 К 150 ч

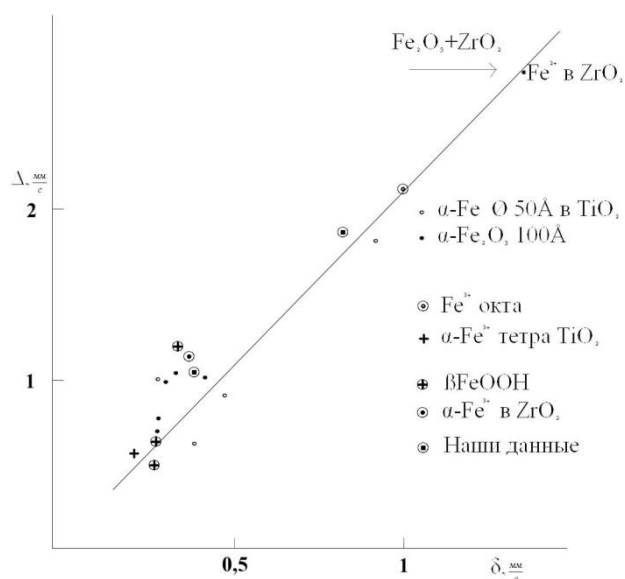


Рис. 5.49. Зависимость квадрупольного расщепления от изомерного сдвига спектров ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в различных оксидных фазах. Подгонка МНК

Коррозия циркониевые сплавов в воде при 300⁰ и 350⁰С в течение 150 ч приводит к образованию окисной пленки, состоящей по данным рентгеноструктурного анализа из ZrO₂. На рис. 5.48 представлены МСКЭ спектры сплава Zr-0,5%Fe-1%Nb-0,5%Sn в исходном перед окислением состоянии и после коррозии в воде в течение 15 и 150 ч. Исходный спектр интерметаллида до отжига состоит из линий фаз типа (Zr_{1-x}Nb_x)₂Fe (1) и (2). При отжиге наблюдаются рост выделений (сопровожаемый фазовым превращением 1→2) и рекристаллизация циркониевой матрицы. Видно, что спектр интерметаллида (Zr_{1-x}Nb_x)Fe₂ замещается уширенным дублетом с другими значениями изомерного сдвига δ и квадрупольного расщепления Δ . Спектры рассеяния (рис. 5.48) поверхности сплава Zr-0,5%Fe-1%Nb-0,5%Sn свидетельствуют о том, что на ранних стадиях окисления в воде при толщинах окисной пленки 0,3–0,5 мкм, кроме исходных железосодержащих интерметаллических фаз в приповерхностном слое окисной пленки образуются ионы Fe²⁺ и Fe³⁺.

Ионы железа входят в ZrO₂ в виде Fe³⁺ (узел I: $\delta=0,30$ мм/с; $\Delta=0,95$ мм/с, узел II: $\delta=0,50$ мм/с; $\Delta=0,96$ мм/с) и Fe²⁺ ($\delta=0,84$ мм/с, $\Delta=1,4$ мм/с) в соотношении 4:1. При этом два узла ионов Fe³⁺ соответствуют тетраэдрическому и октаэдрическому положениям ионов железа в решетке ZrO₂. При увеличении времени окисления линии рассеяния, соответствующие ионам Fe²⁺, исчезают, и в спектрах рассеяния остаются только линии ионов Fe³⁺ (рис. 5.48 в). МСКЭ спектры на ядрах ¹¹⁹Sn указывают на наличие атомов олова в твердом растворе замещения в цирконии в исходных сплавах и переходе атомов олова в соединение SnO₂ при коррозии сплавов в воде и кислороде.

На рис. 5.49 представлена зависимость квадрупольного расщепления от изомерного сдвига. В нашем случае взяты значения квадрупольного расщепления и изомерного сдвига для мелкодисперсных железосодержащих фаз. В кристаллических железосодержащих оксидных фазах значения изомерных сдвигов для ионов Fe³⁺ в тетраэдрических положениях составляют

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

Наряду с повышением коррозионной стойкости, высокая концентрация ионов железа в оксидной пленке ZrO_2 может приводить к обеднению циркониевой матрицы сплавов добавками при формировании оксидной пленки и к понижению механических свойств циркониевой матрицы сплавов в процессе эксплуатации, в частности, к росту ползучести сплавов циркония. В нашем случае на ранней стадии коррозии формируется оксидный слой на основе ZrO_2 моноклинной модификации. Релаксация напряжений во внешних слоях приводит к ее превращению в моноклинную модификацию. Большие частицы интерметаллидов приводят к образованию пустот в пленке, поэтому их размеры должны быть <1 мкм. При толщинах пленки 100–200 Е поверхность покрыта эпитаксиальными островками ZrO_2 , оксид становится сплошным при толщине 1000–2000 Å.

С другой стороны, в тонкой окисной пленке и на границе металл–окисел возникают сжимающие напряжения. Внешний слой подвержен растягивающим напряжениям. Трещины, образующиеся под действием этих напряжений, – первопричина перелома кинетических кривых. Легирование влияет на этот процесс, изменяя пластичность окисного слоя. В нашем случае это приводит к значительному различию микроискажений в оксидной пленке и в циркониевой

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

§ 5.7. Влияние импульсного лазерного облучения на структуру поверхностных слоев циркониевых сплавов

Причиной повышенного радиационного роста могут быть температурные градиенты в печи для обработки оболочек ТВЭЛов. Можно достичь повышения качества термообработки циркониевых оболочек путем обеспечения равномерного распределения температуры в печи по поверхности оболочки и поддержания ее в строго заданных пределах либо быстрым сканированием по поверхности оболочки лазерного пучка. Результаты исследования влияния лазерного импульсного облучения на поверхность циркониевых сплавов могут быть использованы при контроле качества ТВЭЛов и при обработке их поверхности. Такой подход к решению проблемы радиационного роста оказывается гораздо более экономичным, чем введение дополнительного контроля текстуры.

Большинство лазерных технологических процессов связано с нагревом, плавлением и испарением вещества. Методы лазерной обработки зависят от плотности излучения лазера и времени его воздействия. Путем плавления

можно также осуществлять такие методы поверхностной обработки, как легирование, аморфизацию, плакирование, лазерную очистку зерен металлов и сплавов. Действие лазерного излучения на непрозрачные среды в широком диапазоне плотностей потоков вплоть до 10^9 Вт/см² удовлетворительно описывается тепловой моделью. Отражательная способность в оптическом диапазоне длин волн составляет для большинства металлов 70–95%, коэффициент поглощения также достаточно велик и составляет 10^5 – 10^6 см⁻¹. Нам представляется, что эти материаловедческие задачи необходимо решать одновременно в двух направлениях:

- исследование структурно-фазовых превращений в металлах и сплавах, поскольку именно структурно-фазовая стабильность и эволюция микроструктуры материала ответственны за длительную эксплуатацию изделий;
- развитие ядерно-физических методов исследования микроскопических механизмов эволюции и стабильности микроструктуры материалов.

Импульсное лазерное облучение сплавов циркония в воздушной атмосфере при комнатной температуре не приводит к окислению поверхности сплава при воздействии импульсами лазера длительностью от 30 до 50 нс. В экспериментах не наблюдали изменение массы образцов (для измерений использовали весы типа АДВ-200, точность взвешивания – 0,1 мг), что свидетельствует о практически полном отсутствии распыления поверхности образцов.

По рентгеноструктурным данным, текстура поверхности циркониевых сплавов после облучения изменяется. В исходном состоянии ярко выражена текстура [001], на облученном пятне наблюдаются эффекты термического отжига, о чем свидетельствует сужение дифракционных максимумов (002) на 30% в сплаве Zr-Fe-Nb и появление линий фазы Zr_2Fe в сплаве Zr-0,63%Fe.

Для определения возможности использования МСКЭ необходимо изучение структуры и состава слоев железа на поверхности циркония при лазерном импульсном осаждении. Нанесение тонкого слоя металлического Fe^{57} методом импульсного лазерного осаждения приводит к образованию ферромагнитного железа в аморфном состоянии, что видно из рис. 5.50.

Приведенный на рис. 5.50 спектр слоя железа толщиной около $200 \text{ \AA}$ типичен для аморфных ферромагнетиков. Изомерный сдвиг положителен относительно кристаллического железа и равняется $+0,18 \text{ мм/с}$, что свидетельствует об уменьшении электронной плотности на ядрах Fe^{57} в аморфной пленке по сравнению с кристаллическим железом. Линии спектра рассеяния уширены, что указывает на широкое распределение сверхтонких полей в аморфной фазе и связано с меньшей плотностью осаждаемых пленок. Среднее значение сверхтонких полей в аморфных пленках составляет $240\text{--}250 \text{ кЭ}$, что значительно меньше, чем для кристаллического железа, для которого это значение составляет 330 кЭ .

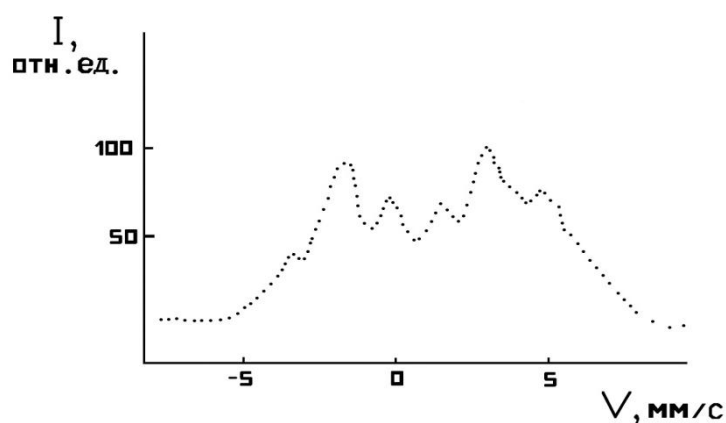


Рис. 5.50. Спектр обратного рассеяния аморфного слоя железа-57, полученного импульсным лазерным осаждением Fe^{57} на цирконий

Основной причиной образования аморфных слоев при импульсном лазерном осаждении в наносекундном диапазоне и отсутствия образования аморфных слоев при импульсном лазерном осаждении в микро- и миллисекундном диапазоне длительностей лазерных импульсов связано с параметрами лазерной эрозионной плазмы. Это подтверждается результатами совместного лазерного и термического осаждения, когда в поток эрозионной лазерной плазмы добавляли атомы из термического испарителя, после чего образовывались обычные поликристаллические пленки.

В процессе выдержки конденсатов происходит релаксация аморфной структуры к равновесному состоянию, при этом вылеживание пленок железа на цирконии не приводит к переходу части атомов железа в суперпарамагнитную фазу, соответствующую состояниям Fe^{3+} , как это наблюдалось для неметаллических подложек. При этом наблюдение линий трехвалентного железа свидетельствует об образовании аморфного оксида железа – гематита. Таким образом, отсутствие линий Fe^{3+} при выдержке осажденных аморфных конденсатов железа на цирконии свидетельствует о более высокой стабильности пленок железа на цирконии и, следовательно, о возможности их использования при проведении лазерной имплантации.

В рамках упрощенной модели процесса лазерной имплантации металлических материалов, энергия лазерного излучения поглощается в скин-слое облучаемого вещества пленки и практически мгновенно (за время порядка 10^{-11} с) передается решетке поглощающего материала. Материал, поглотивший излучение, быстро (за время порядка 1 нс), нагревается до температуры плавления. За счет теплового контакта между пленкой и матрицей по механизму теплопроводности происходит нагревание материала матрицы. При соответствующей толщине пленки и определенной (пороговой) плотности энергии лазерного излучения возможно одновременное существование расплава материала пленки и матрицы. Атомы пленки и матрицы взаимно перемешиваются в жидкой фазе в течение времени существования расплава. В

результате диффузии формируется определенное распределение атомов пленки в поверхностном слое матрицы. Остывание материала сопровождается движением фронта отвердевания с характерными скоростями 10 м/с от границы раздела жидкость–твердое тело к поверхности.

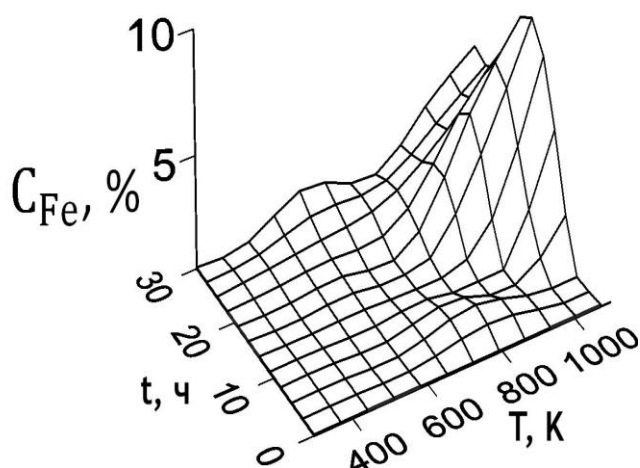


Рис. 5.51. Диаграмма, иллюстрирующая обогащение поверхностного слоя сплава $Zr+0,5\%Sn+0,5\%Nb+0,5\%Fe$ примесью Fe^{57}

Это движение и «замораживает» концентрационное распределение легирующих атомов в поверхностном слое металлической матрицы. Используемые режимы обработки позволяют достигать концентрации атомов примеси в приповерхностном слое от 2 до 6,5% по сравнению с 0,3–0,6% в исходном состоянии. Гомогенизирующий отжиг предназначен для получения в сплаве однородной структуры. При температуре отжига 650⁰С и времени отжига менее 30 ч не достигается достаточная однородность. Холодная пластическая деформация проводится для получения мелкодисперсной структуры, благодаря которой облегчается миграция атомов в приповерхностный слой. Подобная обработка эффективна для всех сплавов на основе циркония.

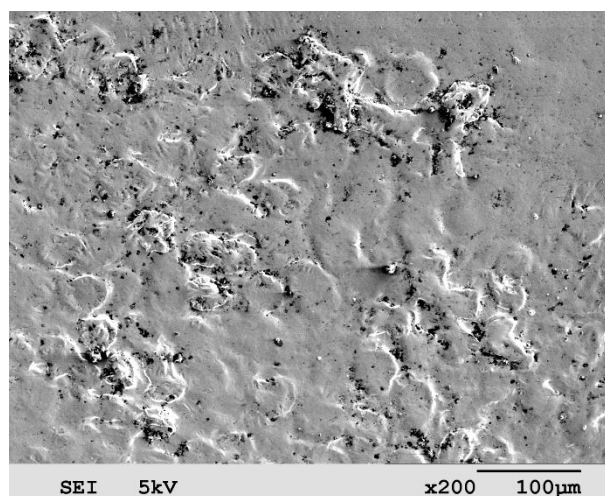
Примером подобного обогащения поверхностных слоев примесью Fe^{57} при термомеханической обработке сплавов является сплав

Zr+0,5%Sn+0,5%Nb+0,5%Fe на основе кальцийтермического циркония. На рис. 5.51 приведена зависимость концентрации железа в поверхностном слое от параметров обработки сплава: температуры и времени отжига. Данные представлены в виде трехмерной диаграммы в координатах C-T-t, где C – концентрация атомов Fe⁵⁷, входящих в состав интерметаллической фазы, T – температура отжига, t – время отжига (рис. 5.51). Такая диаграмма позволяет определить области структурной и фазовой устойчивости сплавов циркония, положение границы между различными структурно-фазовыми состояниями, а также параметры стабильности микроструктуры сплавов. Диаграмма позволяет наглядно продемонстрировать кинетику сегрегации в сплаве Zr+0,5%Sn+0,5%Nb+0,5%Fe. Анализ диаграммы позволяет выявить область максимального роста концентрации атомов Fe⁵⁷ в температурном диапазоне 900–1000 К при временах отжига 5–15 час. Подобную неравномерность в развитии процесса сегрегации следует связывать со сменой механизмов миграции включений.

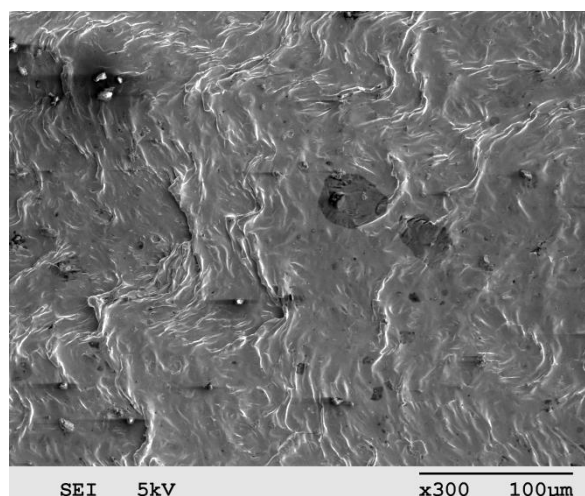
При проведении экспериментов по лазерному импульсному облучению сплавов циркония отмечены следующие особенности. Образуется широкий набор интерметаллических фаз. Наблюдается процесс аморфизации фаз. При облучении на поверхности сплава цирконий–железо образуются сложные структуры, обусловленные расплавлением поверхностного слоя и возможным ударным нагружением образцов сплава при облучении. Микроструктуры облученных участков отожженного сплава Zr+0,63%Fe представлены на рис. 5.52–5.54.

Интересным эффектом облучения является появление на поверхности сплава ступенчатых образований волнового типа, наблюдаемых при анализе микроструктуры облученных участков с разным увеличением (рис. 5.52). Подобные ступенчато-волновые образования наблюдали на поверхности кремния при термической релаксации. Подобные волновые явления наблюдали

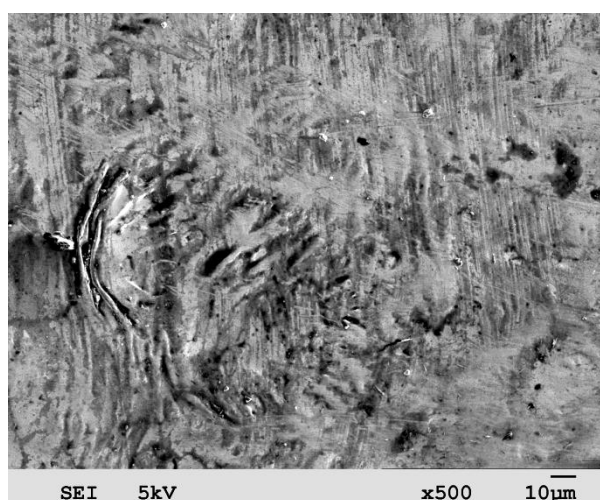
при импульсном лазерном облучении аморфного кремния с расплавлением, остыванием и кристаллизацией кремния.



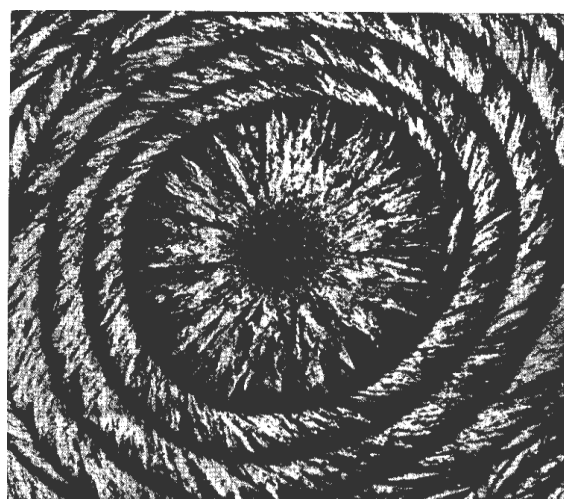
а



б



в



г

Рис. 5.52. Облученные участки поверхности сплава цирконий–железо: а, б – проявляющие эффекты волнового течения материала под воздействием движения зоны оплавления; в – создаваемые напряжениями при лазерном воздействии за счет возможного образования ударной волны г – микрофотография кристаллов кремния, возникших под действием мощного лазерного импульса (x3450) [9]

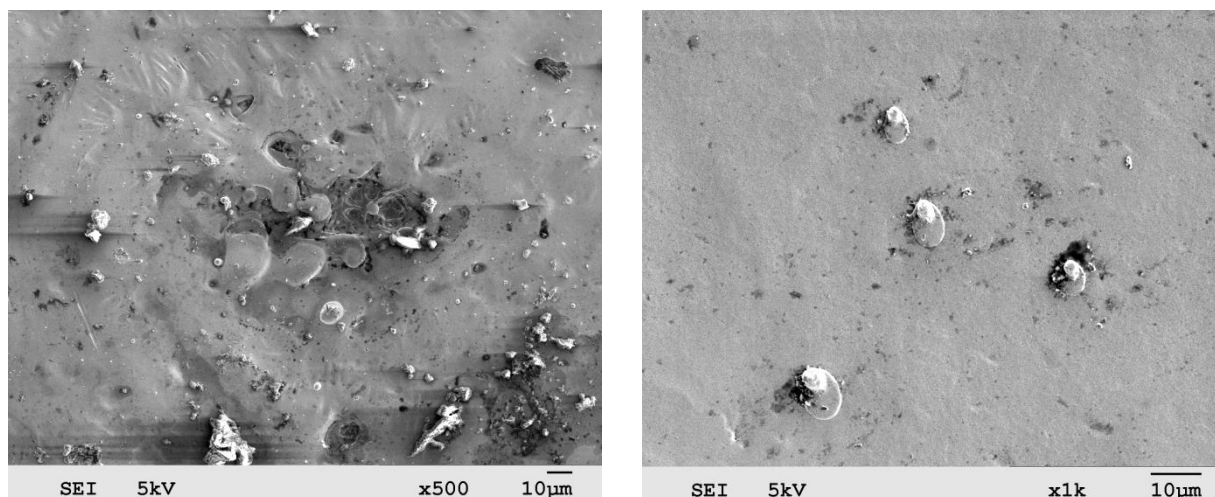


Рис. 5.53. Микроструктура облученной поверхности сплава цирконий–железо с включениями (слева) и каплями (справа) на поверхности и оплавленной зоной вокруг них

Волновая структура возникает в центральной части облученного пятна при развитии термических и, возможно, деформационных процессов при лазерном воздействии. Формирование волновой структуры на поверхности циркониевых сплавов после лазерного облучения может быть также связано с процессами образования капиллярных волн в результате развития неустойчивости Кельвина–Гельмгольца на границе расплавленный металл – лазерная эрозионная плазма с характерными значениями длин волн волнового профиля поверхности в диапазоне 20–50 мкм (рис. 5.52 б). Кроме того, на рис. 5.53 заметны капли металла, образовавшиеся при капельной эрозии сплава, обусловленной формированием при облучении волновой структуры на поверхности. Характерный размер капель составляет 2–8 мкм, что удовлетворительно согласуется с длиной волны ступенчато-волнового профиля в предположении отрыва верхних частей волн профиля.

На рис. 5.52 в и рис. 5.53 наблюдается локализация деформации вблизи включений на поверхности облученного сплава, связанная с релаксационными процессами термических напряжений вблизи интерметаллических включений. Появление термических напряжений связано с охлаждением поверхности, после достижения очень высокой температуры при лазерном воздействии.

На рис. 5.54 представлена микроструктура поверхности зоны оплавления, на которой проявляются эффекты дендритного роста кристаллитов сплава после воздействия лазерного импульса. Таким образом, в результате лазерного воздействия на поверхности циркониевого сплава наблюдаются эффекты образования зон со ступенчато-волновой структурой, формирования релаксационных зон вокруг включений интерметаллических фаз и образование мелкозернистых дендритных структур при быстром охлаждении поверхности сплава.

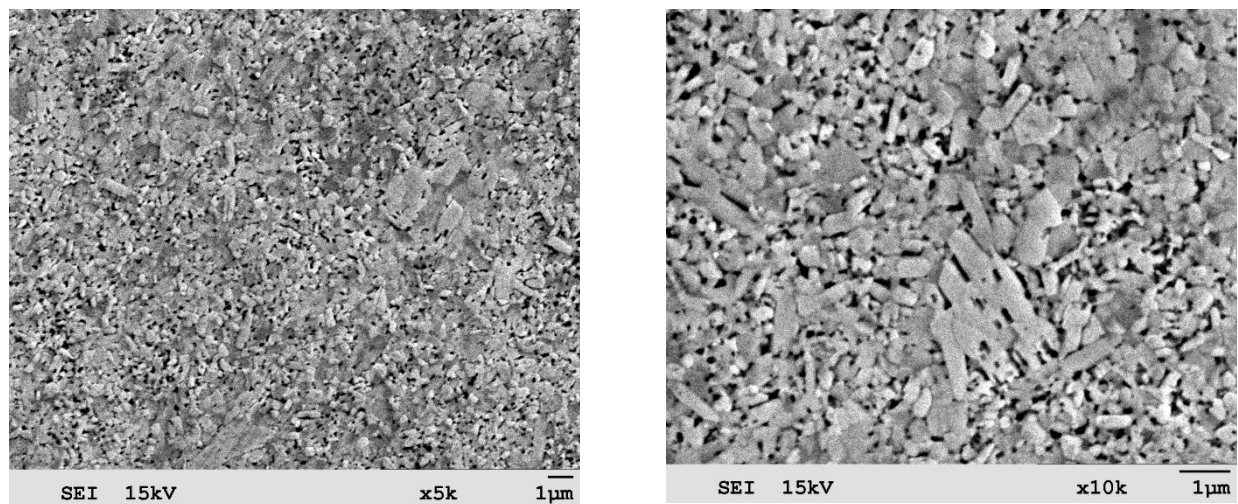


Рис. 5.54. Микроструктура облученной поверхности сплава цирконий-железо с проявлением дендритного строения оплавленной зоны

Наиболее важным параметром, определяющим режимы взаимодействия лазерного излучения с веществом, является плотность потока лазерного излучения, поглощаемого при взаимодействии. При воздействии лазерного излучения на металл оптическая длина поглощения $1/\alpha$ мала по сравнению с длиной тепловой диффузии, т. е. $\alpha\sqrt{2\chi t_n} \gg 1$, где χ – коэффициент температуропроводности; t_n – длительность лазерного импульса. В этом случае энергия, поглощенная за время действия лазерного излучения и идущая на нагрев слоя толщиной $\sqrt{2\chi t_n}$, равна $(1-R)qt_n$, где q – плотность потока энергии

падающего лазерного излучения; R – коэффициент отражения. Тогда изменение температуры данного слоя можно оценить из выражения:

$$\Delta T \approx \frac{(1-R)q}{c\rho} \sqrt{\frac{t_n}{2\chi}}, \quad (5.8)$$

где c – теплоемкость вещества; ρ – его плотность. Скорости нагрева вещества за счет поглощения лазерного излучения и его охлаждения за счет отвода тепла вглубь материала – $\Delta T/t_n$ можно считать примерно равными. Для $q=10^8$ Вт/см², $t_n=10$ нс их значения для большинства металлических материалов составляют 10^{10} – 10^{11} К/с.

Различные плотности световой энергии могут приводить к различным значениям температуры зоны облучения и толщины расплавленного слоя $d_{пл}$. Оценим эти величины. Температуру поверхности образцов при облучении их световым лучом лазера с гауссовым профилем интенсивности определим по формуле

$$T_{нов}(t) = \frac{2E_n(1-R)}{\pi c \rho t_n \sqrt{\pi \chi}} \int_0^t \frac{p(t')}{\sqrt{t-t'}[r^2 - 4\chi(t-t')]} dt', \quad (5.9)$$

где E_n – энергия в импульсе, r – радиус луча, $p(t')$ – распределение импульса во времени.

Результаты расчетов по формулам (1) и (2) приведены на рис. 5.55. Оценка толщины расплавленного слоя $d_{пл}$, по данным рис. 5.55, дает значение около 0,65 мкм при соответствующем значении изменения температуры в слое около 2280 К (температура плавления циркония – 2125 К, температура кипения – 2850–2970 К). Максимальную глубину плавления d_{max} можно оценить следующим образом. Так как $d_{max} \sim \sqrt{\chi t_{исп}}$, где $t_{исп}$ – момент достижения температуры испарения $T_{исп}$, определяемый из соотношения;

$$T_{\text{исп}} \cong \frac{2q}{k} \sqrt{\frac{\chi t_{\text{исп}}}{\pi}}, \quad (5.10)$$

где k – постоянная Больцмана, то отсюда следует формула для оценки максимальной глубины плавления:

$$d_{\text{max}} \approx \frac{\sqrt{\pi k T_{\text{исп}}}}{2q}. \quad (5.11)$$

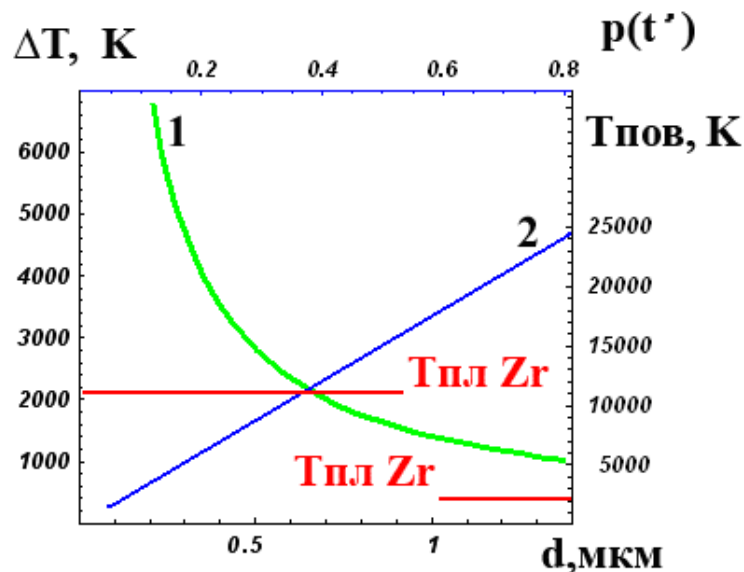


Рис. 5.55. Зависимости разности температур на границах поверхностного слоя от его толщины (1) и температуры поверхности образца от плотности

распределения энергии в импульсе (2). Расчеты выполнены по формулам (1)

и (2), соответственно

В нашем случае циркониевых сплавов для глубины проплавления d_{max} получено значение 0,44 мкм, что по порядку величины совпадает со значением (0,65 мкм), полученным при анализе зависимостей, представленных на рис. 5.55. Вообще, для металлов при $q \approx 10^8 \text{ Вт/см}^2$ значение d_{max} лежит в интервале 0,2–1,0 мкм. Таким образом, в нашем случае формирование поверхностного слоя циркониевых сплавов происходит в результате плавления

и перераспределения компонентов при последующем охлаждении из жидкофазного состояния в поверхностном слое толщиной до 7000 Å.

Выше указывалось, что процессы миграции включений при отжиге деформированного сплава $Zr+0,5\%Sn+0,5\%Nb+0,5\%Fe$, как показано на С-Т-*t* диаграмме (рис. 5.51), приводят к сегрегации частиц интерметаллических фаз в поверхностном слое толщиной 0,1–0,3 мкм. Исходный спектр деформированного сплава (рис. 5.56 а) соответствует номинальному содержанию интерметаллической фазы $Zr(Nb_{1-x}Fe_x)_2$ в сплаве на поверхности и в объеме материала в отсутствие процессов миграции. Нормированная на концентрацию Fe^{57} интегральная интенсивность спектра исходного образца соответствует однородному распределению включений и используется для расчета коэффициента χ , описывающего сегрегацию (обогащение) поверхностного слоя интерметаллическими включениями.

Для описания поверхностной сегрегации включений интерметаллических фаз, т. е. расчета коэффициента сегрегации χ , использовали экспериментальные данные, представленные в виде трехмерной диаграммы в координатах С-Т-*t* (рис. 5.51). Представленная на рис. 5.57 зависимость 1 описывает рост коэффициента χ при повышении температуры изохронного отжига (время отжига при каждой температуре составляло 5 час) в случае сплавов, не подвергнутых лазерному облучению.

По данным мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов, позволяющей анализировать поверхностные слои глубиной до 3000 Å, поведение деформированных сплавов с исходной мелкозернистой структурой при лазерном облучении (рис. 5.56 а, б), а также отоженных сплавов до температур отжига 500 К, т. е. в условиях относительной стабильности исходной мелкозернистой структуры, существенно отличается от результатов лазерного воздействия на отоженные при более высоких температурах сплавы (рис. 5.57, зависимость 2). В деформированных сплавах наблюдаются

последствия импульсного отжига как циркониевой матрицы сплавов, так и интерметаллических фаз. Кроме того, за счет наличия в деформированных сплавах исходной мелкозернистой структуры при импульсном лазерном воздействии наблюдается движение включений интерметаллических фаз в объем образцов сплавов, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности линий интерметаллических фаз на облученной стороне (рис. 5.56 б) по сравнению с необлученной стороной (рис. 5.56 а). В исходном состоянии до облучения интенсивности спектров рассеяния обеих сторон были одинаковы.

В случае лазерного облучения отожденных сплавов (рис. 5.57, зависимость 2) наблюдается увеличение коэффициента сегрегации, т. е. рост концентрации интерметаллических включений в поверхностном слое, обусловленное миграцией включений к поверхности.



Рис. 5.56. Спектры рассеяния поверхности деформированного сплава $Zr+0,5\%Sn+0,5\%Nb+0,5\%Fe$: а – необлученная сторона, б – облученная сторона

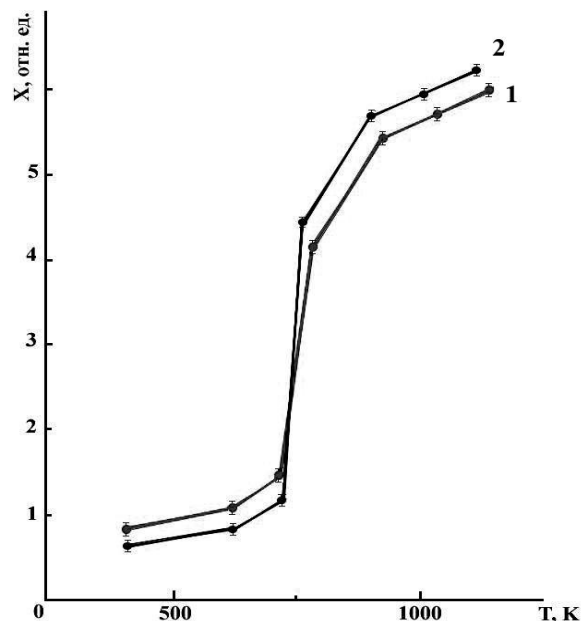


Рис. 5.57. Зависимость обогащения поверхностного слоя интерметаллидами в сплаве $Zr-0,31\%Fe-0,5\%Nb$ от температуры отжига (1) и изменение ее при лазерном облучении (2)

Лазерное импульсное облучение отожденных сплавов циркония приводит к почти двукратному увеличению интенсивности спектров рассеяния, что и дает в результате рост коэффициента сегрегации после лазерного облучения

для сплава цирконий–железо–ниобий. Тем не менее, приближенная оценка скорости движения включений к поверхности отожженных сплавов циркония дает приблизительно такое же значение, как и для деформированных сплавов за счет того, что в отожженных сплавах размер включений составляет перед облучением около $600 \text{ \AA}$, по сравнению со значением $200 \text{ \AA}$ для деформированных сплавов.

Одно из объяснений наблюдаемых эффектов при облучении отожженных сплавов может быть связано с быстрым остыванием поверхности сплавов и возникновением градиента температур, направленным к поверхности и обеспечивающим рост и движение включений в поверхностном слое. В деформированных сплавах наблюдаются эффекты температурного воздействия на интерметаллические включения, выражающиеся в уменьшении концентрации включений в поверхностном слое сплава по градиенту температурного поля при импульсном лазерном воздействии. В случае деформированных сплавов этого не происходит по причине превалирующего влияния на протекающие процессы значительной мелкозернистости структуры сплавов и мелкодисперсности включений в деформированных сплавах.

Лазерное облучение характеризуется различным характером движения включений железосодержащих фаз после лазерного воздействия: от поверхности вглубь деформированных сплавов и из глубины к поверхности в случае отожженных сплавов. В отожженных сплавах наблюдается увеличение концентрации включений в поверхностном, возможно, за счет термических градиентов и напряжений, образующихся при лазерном воздействии. Подобные эффекты увеличения содержания интерметаллических включений в тонком поверхностном слое наблюдаются при термическом отжиге деформированных со степенью обжатия до 95% циркониевых сплавов. Противоположные эффекты наблюдаются при формировании напряженного поверхностного слоя в случае пластической деформации отожженных сплавов Zr-Fe и Zr-Fe-Ta.

Литература

1. Неклюдов И. М. Состояние и проблемы атомной энергетики в Украине / И. М. Неклюдов // ВАНТ. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. — 2007. — № 2(90). — С. 3—9.
2. Цирконий и его сплавы: технология производства, области применения / [Ажажа В. М., Вьюгов П. Н., Лавриненко С. Д. и др.]. — Харьков : ННЦ ХФТИ, 1998. — 89 с.
3. Paul H. Fitted Empirical Reference Cross Sections for K-Shell Ionization by Protons / H. Paul, J. Sacher // Atomic Data and Nuclear Data Tables. — 1989. — V.42. — P. 105—107.
4. Krause M. O. Atomic Radiative and Radiationless Yields for K and L shells / M. O. Krause // Journal of Physical and Chemical Reference Data. — 1979. — V. 8. — P. 307—327.
5. Scofield J. H. Relativistic Hartree-Slater values for K and L X-rays emission rates / J. H. Scofield // Atomic Data and Nuclear Data Tables. — 1974. — V. 14. — P. 121—137.
6. Janni J. F. Proton range-energy tables, 1 keV-10GeV / J. F. Janni // Atomic Data and Nuclear Data Tables. — 1982. — V. 27. — P. 147—529.
7. Sokhi R. S. Experimental L-Shell X-ray Production Cross Sections for Proton Impact / R. S. Sokhi, D. Crumpton // Atomic Data and Nuclear Data Tables. — 1984. — V. 30. — P. 53—124.
8. Исследование энергетической и радиальной зависимости эффективности полупроводниковых детекторов / [Левенец В. В., Ехичев О. И., Северин Н. Ф. и др.] // ВАНТ. Серия: Общая и ядерная физика. — 1985. — Т. 2. — С. 74—79.

9. Quantitative analysis of complex targets by proton-induced X-rays / [Reuter W., Lurio L., Cardone F. et al.] // Journal of Applied Physics. — 1975. — V. 46. — P. 3194—3202.
10. Дуглас Д. Металловедение циркония / Д. Дуглас ; [пер. с англ. ; под ред. А. С. Займовского]. — М. : Атомиздат, 1975. — 546 с.
11. Воеводин В. Н. Эволюция структурно-фазового состояния и радиационная стойкость конструкционных материалов / Воеводин В. Н., Неклюдов И. М. — Киев : Наукова думка, 2006. — 376 с.
12. Феоктистов Л. П. Безопасность – ключевой момент возрождения ядерной энергетики / Л. П. Феоктистов // УФН. — 1993. — Т. 163. — № 8. — С. 89—102.
13. Исаев А. Н. Перспективы развития ядерной энергетики – реакторы средней и малой мощности / А. Н. Исаев // Атомная техника за рубежом. — 2007. — № 2. — С. 3—9.
14. Путилов А. В. Разработки ФГУП ВНИИНМ в области нанотехнологий и наноматериалов / А. В. Путилов. — Январь 2008. г. — Режим доступа до журн.: <http://www.nanoportal.ru>.
15. Азаренков Н. А. Ядерно-физические методы в радиационном материаловедении / Н. А. Азаренков, В. Г. Кириченко — Харьков : Издательство ХНУ, 2008. — 148 с.
16. Кириченко В. Г. Ядерно-физическое металловедение сплавов циркония / В. Г. Кириченко, А. И. Кирдин // Вісник Харківського національного університета. Сер. фізична «Ядра, частинки, поля». — 2008. — № 823. — Вип. 3/39/. — С. 25—45.
17. А.с. 1567946 СССР, МКИ G 01 N 24/00. Газовая смесь для детекторов конверсионных электронов / В. Г. Кириченко. — Заявка 34452661. Приоритет 01.07.88г. Зарегистрир.1.02.90г.
18. Развитие атомной энергетики России и Украины – фактор устойчивого межгосударственного сотрудничества : материалы совместного совещания-

- семинара РАН и НАНУ : 21–23 октября 2008 г., ЛОК «Колонтаево» (г. Энергосталь). — М. : Наука, 2009. — 357 с.
19. Неклюдов И. М. Проблемы работоспособности материалов основного оборудования АЭС Украины / И. М. Неклюдов // Прогрессивные материалы и технологии. — Киев : Академперіодика, 2003. — Т. 1. — С. 277—295.
20. Горынин И. В. Надежные материалы – основа безопасности атомной энергетики / И. В. Горынин // Мировая энергетика. — 2006. — №7(31). — С. 90—91.
21. Морящев С. Ф. Применение лазерной резки и сварки в атомной промышленности / С. Ф. Морящев // Атомная техника за рубежом. — 1987. — № 8. — С. 11—16.
22. Влияние импульсного лазерного облучения на структуру поверхностных слоев циркониевых сплавов / [Кириченко В. Г., Кирдин А. И., Коваленко Т. А., Остапов А. В.] // Вісник Харківського національного університету. Сер. фізична «Ядра, частинки, поля». — 2007. — № 777. — Вип. 2/34/. — С. 41—50.