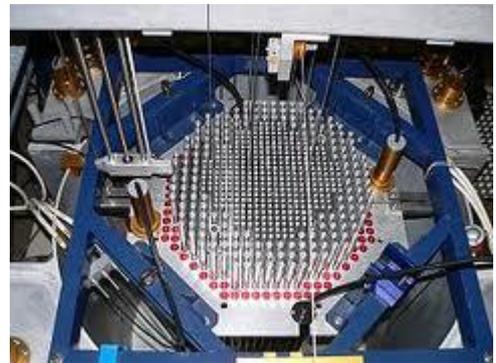


В. Г. Кириченко

ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

СПЛАВОВ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

ГЛАВА 3.



Харьков – 2015

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

В. Г. Кириченко

**ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ
СПЛАВОВ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ. ГЛАВА 3.**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Харьков – 2015

УДК 669.295:539.143

ББК 22.383

К-21

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

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

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

**к-21 Кириченко В. Г. ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ
СПЛАВОВ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ . ГДАВА 3.**

-Х.:ХНУ имени В. Н. Каразина, 2015. – 481 с.–209 ил.

ISBN 978-966-623-493-6

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

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

© В. Г. Кириченко, 2015

© Дончик И. Н., макет обложки, 2015

СОДЕРЖАНИЕ\

ГЛАВА 3.	ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРАНСМУТАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ В СПЛАВАХ ЦИРКОНИЯ	117
3.1.	Структура сплавов циркония	117
3.2.	Фазовые превращения в интерметаллидах сплавов	126
3.3.	Особенности электронной структуры интерметаллидов в сплавах	138
3.4.	Моделирование ядерных трансмутационных эффектов в сплавах циркония	147
3.5	Выводы	162

ГДАВА 3. СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ТРАНСМУТАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В СПЛАВАХ ЦИРКОНИЯ

Использование циркониевых сплавов будет продолжаться и в новых типах реакторов при повышенных температурах эксплуатации тепловыделяющих элементов с целью увеличения степени выгорания ядерного топлива и увеличения длительности эксплуатации в маневренных условиях реакторной кампании [262].

Одним из ядерно-физических методов анализа фазового состава циркониевых сплавов - метод ядерной гамма-резонансной спектроскопии на ядрах ^{57}Fe и ^{119}Sn обладает высокой чувствительностью (10^{14} ат/см³) и высоким энергетическим разрешением и эффективно применяется в геометриях пропускания и рассеяния для информативного и локального исследования свойств сплавов. В связи с этим актуальна задача создания нового направления в металловедении циркония – ядерно-физического металловедения сплавов циркония [234, 263, 264] и проведения исследования влияния легирующих добавок на образование фаз и фазовые превращения в сплавах циркония [265 - 274].

3.1. Структура сплавов циркония

В данном разделе для выявления общих закономерностей формирования интерметаллических фаз в сплавах, а также фазовых превращений при ТМО, использовали набор легирующих добавок, включающий в себя *3d*-переходные металлы: V, Cr и Fe, переходные *4d*-металлы: Nb и Mo; и, наконец, *Ta*, относящийся к *5d*-периоду. Вследствие малой растворимости легирующих добавок при легировании циркония в металлической матрице сплавов образуются нанокристаллические выделения интерметаллических фаз сложного состава (размером 10-100 нм) [265]. При этом формируется одна из наиболее важных металлических микроструктур сплава с дисперсными выделениями твердых нанокристаллических частиц в металлической матрице,

характеризующаяся интенсивно протекающими фазовыми превращениями в двойных и тройных сплавах при ТМО. При ТМО изменяются важные параметры, характеризующие выделения в матрице, – размер частиц и расстояния между ними. Важными процессами являются, во-первых, образование более стабильных выделений и, во-вторых, их укрупнение, обусловленное свободной энергией границы между выделением и матрицей. Удельная свободная энергия поверхности раздела выделений и металлической матрицы обычно имеет значения от 0,02 до 0,6 Дж/м². Сплав, содержащий по объему 5 % выделений, удаленных друг от друга на 300 Å (100 *b*, где *b* – вектор Бюргера), имеет около 10²³ выделений на 1 м³ с общей площадью границ раздела 10⁷ м²/м³. Физический процесс укрупнения микроструктуры и высвобождения избыточной энергии поверхностей раздела обусловлен более высокой растворимостью мелких частиц, имеющих большее отношение площади их поверхности к объему [208, 266, 267].

В нашем случае микроструктура сплавов представлена металлической матрицей с α -структурой и набором интерметаллических частиц в матрице (рис. 3.1, 3.2).

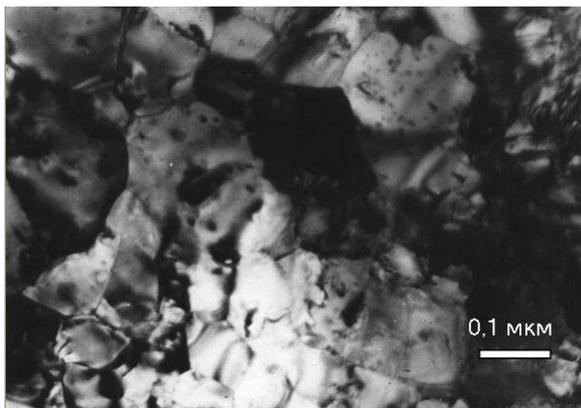


Рис. 3.1. Структура Zr-0,51% Fe-0,5% Nb после отжига при 770 К, 5 ч

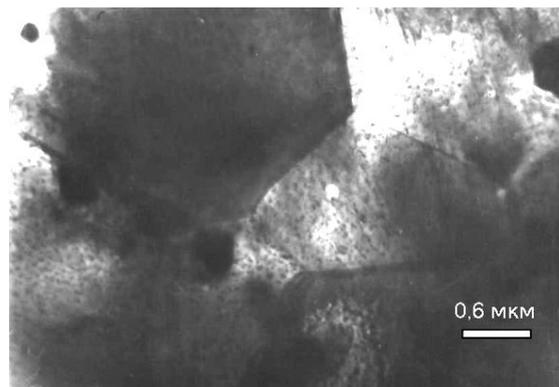


Рис. 3.2. Структура Zr-0,51% Fe-0,5% Nb после отжига при 970 К, 15 ч

По электронномикроскопическим данным наблюдается аномальный рост зерен и субзерен циркониевой матрицы сплавов, начиная с температур $T=720\text{K}$.

Средний размер включений, составляющий в деформированных сплавах 100-200Å, возрастает при отжиге в 3-4 раза, а средние расстояния между включениями от значений 300-400 Å возрастают в 3-5 раз в зависимости от состава сплава. Выделения интерметаллических фаз распределены как по объему зерен, так и по границам.

Таблица 3.1. Значения блоков ОКР (D), искажений ($\langle \varepsilon \rangle^{1/2}$), плотности дислокаций ρ для циркониевой матрицы до и после отжига в течение 15 часов

Сплав ат.%	Параметры	Деформация	T=570 К	T=670 К	T=770 К
α -Zr	c/a	1,5935	1,5934	1,5934	1,5937
	$D, \text{Å}$	420	630	800	2300
	$\langle \varepsilon \rangle^{1/2} 10^3$	2,237	1,452	1,002	0,546
	$\rho, 10^{10}$	5,81	2,51	1,24	0,26
Zr-1,03%Fe	c/a	1,59	1,59	1,5928	1,5939
	$D, \text{Å}$	260	380	530	1500
	$\langle \varepsilon \rangle^{1/2} 10^3$	3,22	1,84	1,66	1,01
	$\rho, 10^{10}$	13,5	5,27	3,41	0,73
Zr-0,51%Fe-0,3%V	c/a	1,5877	1,5918	1,5932	1,5932
	$D, \text{Å}$	320	375	450	900
	$\langle \varepsilon \rangle^{1/2} 10^3$	3,11	2,3	1,54	0,45
Zr-0,51%Fe-0,51%Nb	$\rho, 10^{10}$	10,7	6,7	3,75	0,55
	c/a	1,5899	1,5899	1,5922	1,5939
	$D, \text{Å}$	250	310	490	1290
	$\langle \varepsilon \rangle^{1/2} 10^3$	3,23	2,08	1,49	0,42
	$\rho 10^{10}$	14,08	7,31	3,31	0,35

В двойных сплавах Zr-1%Sn выделений интерметаллидов не обнаружено, что объясняется занятием атомами олова положений примеси замещения в матрице α -Zr. Зависимости от температуры отжига размеров блоков когерентного рассеяния D и микроискажений $\langle \varepsilon \rangle^{1/2}$ в направлении (0001), полученные по данным рентгеноструктурного анализа, практически не отличаются для различных сплавов (табл. 3.1).

На рис. 3.3 представлены макроструктура и элементный состав поверхностного слоя сплава Zr-0,31%Fe-1 % Ta, демонстрирующие

зависимость элементного состава поверхности от условий термической обработки в вакууме и необходимость снятия поверхностных слоев путем электрохимического травления.

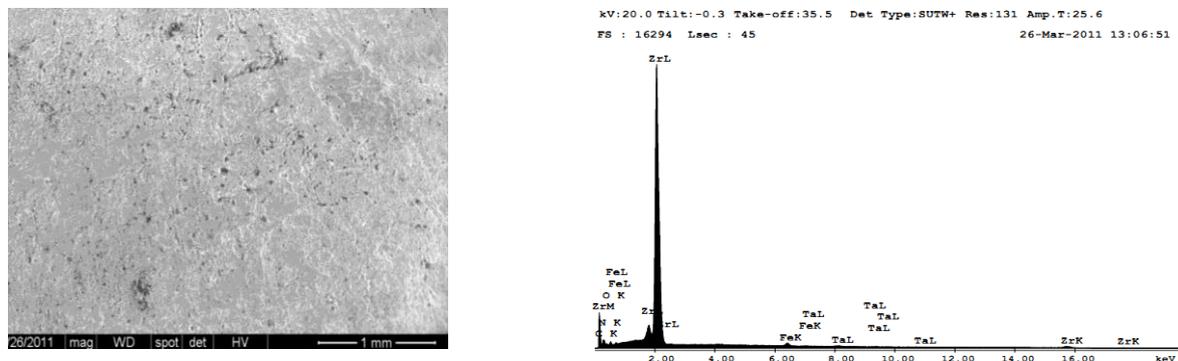


Рис. 3.3. Макроструктура и элементный состав поверхности сплава Zr-0,31% Fe-1 % Ta

При исследовании Zr-сплавов по характеру распределения рефлексов на электронограммах выявлено наличие включений второй фазы. На рис. 3.4-3.6 показаны микроструктуры, характерные для сплава Zr-0,31% Fe-0,5% Nb в диапазоне температур отжига 500 - 700 °С.



Рис.3.4.
Микроструктура сплава Zr-Nb-Fe при температуре отжига 770 К 15ч



Рис. 3.5.
Микроструктура сплава Zr-Nb-Fe при температуре отжига 870 К 5ч



Рис. 3.6. Микроструктура сплава Zr-Nb-Fe при температуре отжига 970 К, 15ч

Выделение второй фазы наблюдается в виде соединения Zr_2Fe с частичной заменой циркония ниобием. Это подтверждается данными по мессбауэровской спектроскопии сплавов. Увеличение размеров частиц второй фазы можно связать с тем, что по мере увеличения температуры отжига и времени выдержки при одной и той же температуре происходит их коагуляция. Такой характер распределения второй фазы присущ для образцов с температурой отжига 870 К и выше. В образцах с температурой отжига до 770 К (рис. 3.4) вторая фаза выделяется преимущественно в объеме зерна. Исходя из этого, можно предположить, что образование выделений в определенных местах связано с величиной температуры отжига. Т.е., если температуры отжига близки к температурам, при которых происходит полигонизация структуры материала, то вторая фаза выделяется в объеме зерна, по мере увеличения температуры отжига выделения происходят как по границам, так и по всему объему. Образование выделений по границам зерен при более высоких температурах отжига благоприятно с термодинамической точки зрения. Эти данные целесообразно сравнить со структурой сплавов системы Zr-Cr после термообработки и деформации в α -области [277]. Деформация приводит к более равномерному распределению интерметаллидов. Электронная микроскопия на просвет показывает, что с увеличением содержания хрома при достижении эвтектоидного состава сплава ячеистая структура с клубками дислокаций по границам сменяется полигонизованной. Количественная оценка включений в объеме и по границам зерен может быть использована при выборе перспективных циркониевых сплавов. В цирконии соблюдается ориентационное соотношение Бюргерса [279-10] $\{011\}_\beta \perp \parallel (0001)_\alpha \cdot [1\bar{1}1]_\beta \parallel [11\bar{2}0]_\alpha$ [279-281].

Результаты этого анализа проиллюстрированы данными по микроструктуре сплавов циркония и по микродифракции (МД) сплавов (рис. 3.7-3.18). На рис. 3.7-3.10 представлены сравнительные данные для сплава Zr-0,31% Fe -1%Sn, причем картина микродифракции демонстрирует

гексагональную симметрию, свойственную α -цирконию. Указанная симметрия дополняется набором рефлексов при повышении температуры и увеличении времени отжига, возможно, как указывалось выше вследствие роста относительной доли включений по объему зерен и появления преимущественной ориентации с осью зоны в направлении $[1120]_{\alpha}$ (рис. 3.10). На рис. 3.11, 3.12 представлены данные для сплава Zr-1%Sn, из которых видно, что изменения присущие предыдущему сплаву Zr-0,31% Fe -1%Sn обусловлены добавками железа в количестве, значительно превышающем предел растворимости и выделяющемся в виде интерметаллических фаз.

Это подтверждают рисунки 3.13-3.16, на которых представлены, кроме полученных нами данных литературные данные. Можно отметить появление двойниковых рефлексов Zr-0,31% Fe-0,5% Nb (рис. 3.15, 3.17) с осью зоны основной ориентации α - фазы $[011]$, что подтверждается сравнением с литературными данными (рис. 3.16, внизу).

Кроме того, на рис. 3.16 (вверху) наблюдаются рефлексы для симметрии 4 порядка, что может быть обусловлено наличием областей с кубической структурой. На рис. 3.17 и 3.18 представлены сравнительные данные для сплава Zr-0,63%Fe и сплава Zr – 2,5% Nb с осью зоны $[011]$ для ω - фазы [283].

Направление оси зоны сплава Zr-0,63%Fe $[0001]_{\alpha}$ (рис. 3.18), однако наблюдаются слабые рефлексы с осью зоны $[011]$.

Отметим, что омега-фаза сохраняется в приповерхностных слоях только после низкоинтенсивного режима нагружения, причем ее количество возрастает с увеличением содержания ниобия в сплаве [284].

По микроструктурным данным оценили размеры включений и средние расстояния между ними в сплавах для разных температур отжига (рис. 3.19, 3.20). Предположительно, эти области можно связать с процессами при интенсивной пластической деформации сплава и упрочняющим воздействием включений фазы Zr_3Fe .

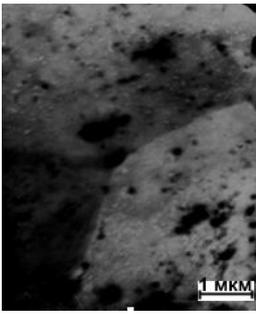


Рис. 3.7.
Микроструктура
сплава Zr-0,31% Fe -
1% Sn

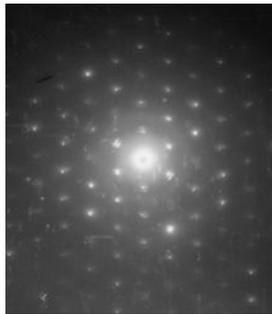


Рис. 3.8. Сплав Zr-
0,31% Fe-1%Sn. МД

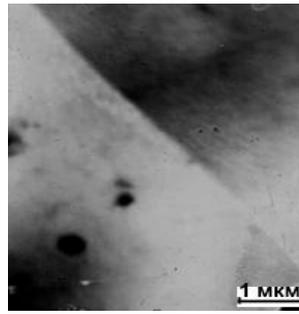


Рис.3.9.
Микроструктура
сплава Zr-0,31% Fe -
1%Sn.700°C 15ч

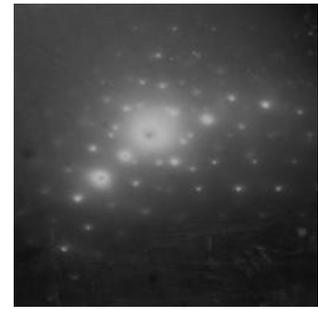


Рис. 3.10. Сплав Zr-
0,31% Fe -1%Sn,
700°C 15ч МД

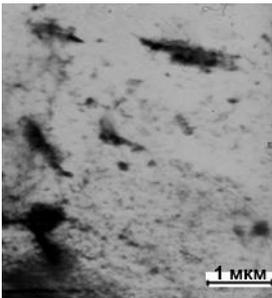


Рис.3.11.
Микроструктура
сплава Zr-1%Sn.
700°C 15 ч

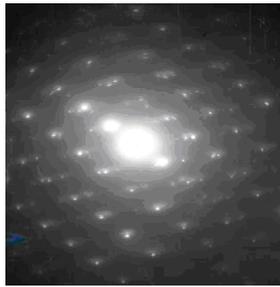


Рис.3.12. Сплав Zr-
1%Sn. 700°C 15ч .
МД

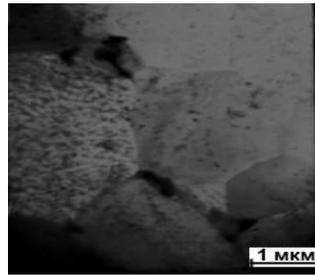


Рис.3.13
Микроструктура
сплава Zr-0,31% Fe-
0,5% Nb.

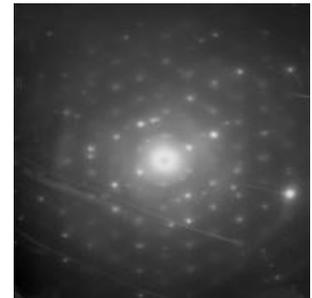


Рис.3.14. Сплав Zr-
0,31% Fe-0,5% Nb.
МД

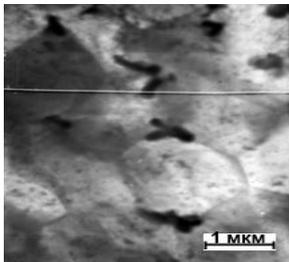


Рис.3.15.
Микроструктура
сплава Zr-0,31% Fe-
0,5% Nb.
600°C 5ч

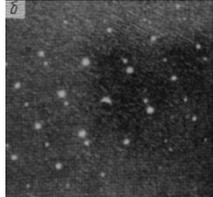
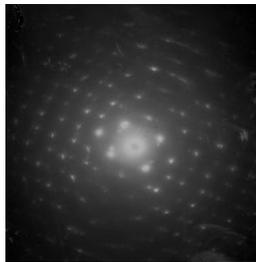


Рис.3.16. Сплав Zr-
0,31% Fe-0,5% Nb.
МД (вверху) и
микроэлектронног
рамма (внизу [282]) с
основной и
двойниковой
ориентацией α' -
фазы,

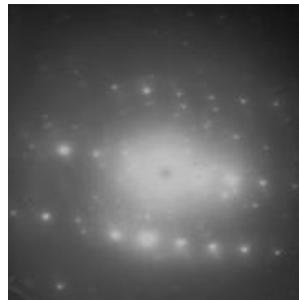


Рис.3.17.
Микродифракция
сплава Zr-0,63% Fe

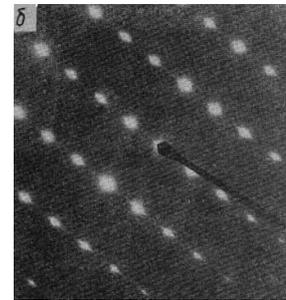


Рис.3.18. Структура
первичных
мартенситных
пластин закаленного
сплава Zr – 2,5% Nb
[282]

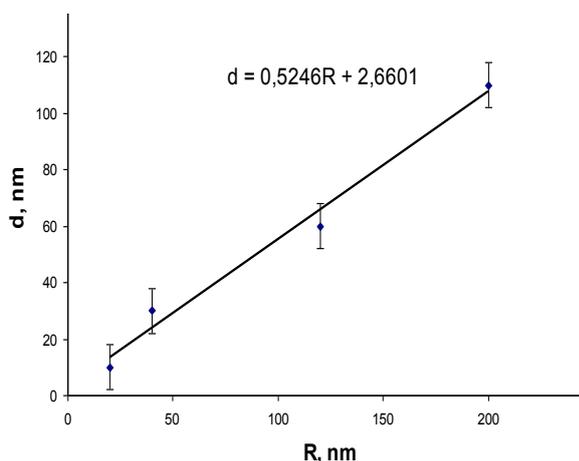


Рис. 3.19. Взаимосвязь среднего размера включений и средних расстояний между включениями

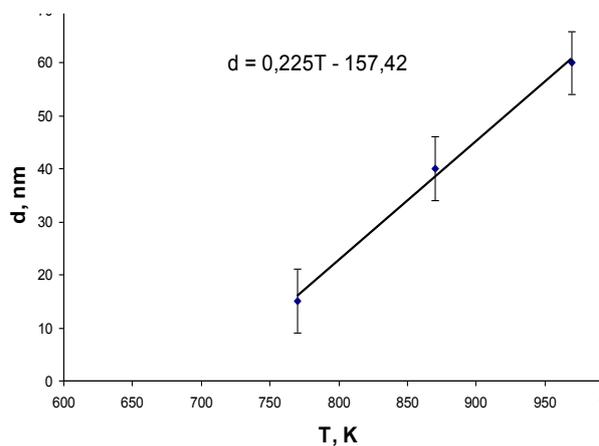


Рис. 3.20. Зависимость среднего размера включений от температуры отжига

По этим данным была построена 3D-диаграмма в координатах **d-R-T** для сплава Zr-0,31% Fe-0,5% Nb (рис. 3.21).

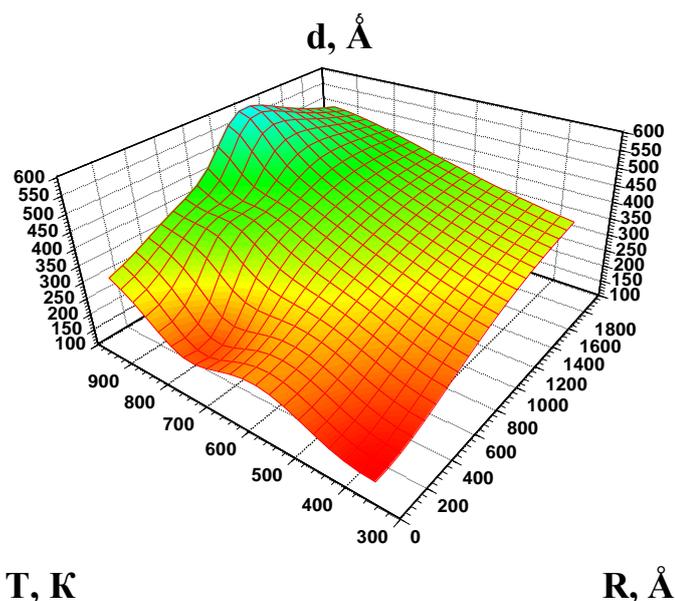


Рис.3. 21. 3D-диаграмма зависимости среднего размера включений от температуры отжига сплава Zr-Fe и средних расстояний между включениями

Отметим, что при отжиге в диапазоне температур 800-900 К на диаграмме наблюдается немонотонность в поведении среднего размера включений. Структура с мелкодисперсными выделениями твердых частиц в металлической матрице характерна тем, что любые факторы, увеличивая расстояние R между частицами, снижают прочность сплава. Эти особенности структуры матрицы

сплавов и распределения частиц второй фазы могут оказывать влияние на формирование структуры при фазовых превращениях в процессе деформации и при термической обработке сплавов.

При исследовании метрических, топологических и комбинаторных свойств микроструктуры поликристаллических металлов и сплавов фундаментальный вопрос состоит в том, насколько характеристики двумерных сечений поликристаллических зерен соответствуют восстановленным трехмерным характеристикам 3 поликристаллов [285-287]. Обсуждение разнообразных механических и математических проблем позволило сформулировать принцип Кавальери [288], состоящий в том, что если пересечь фигуру семейством прямых, параллельных заданной, то длины пересечений определяют площадь (объем) фигуры. Целью этой части работы является исследование роста зерен в 3D структурах путем анализа микроструктуры с помощью не применявшихся ранее геометрических факторов (рис. 3.22, рис.3.23).

В качестве объектов с различными микроструктурами использовали сплавы циркония. Из данных видно, что значения суммы внутренних углов зерен группируются вокруг значений 2π . Разумеется, это не случайное совпадение и связано с процессом роста зерен, которые непрерывно заполняют трехмерное пространство поликристаллического материала. Видно, что наблюдается три, по крайней мере, группы распределения зерен и можно выделить три подобных группы по значениям суммы и разности углов на диаграммах. Возможно, наблюдаемые распределения и зависимости связаны с разбиением двумерного пространства на многоугольники Вороного-Дирихле. Многогранники Вороного-Дирихле заполняют пространство без пропусков, как например, полиэдры Вороного-Дирихле в случае альфа-фазы циркония (рис. 3.24). Место структурных единиц – центров многоугольников занимают центры кристаллизации растущих зерен. На рис. 3.25 приведены характерные многоугольники Вороного – Дирихле с указанными значениями суммы внутренних углов.

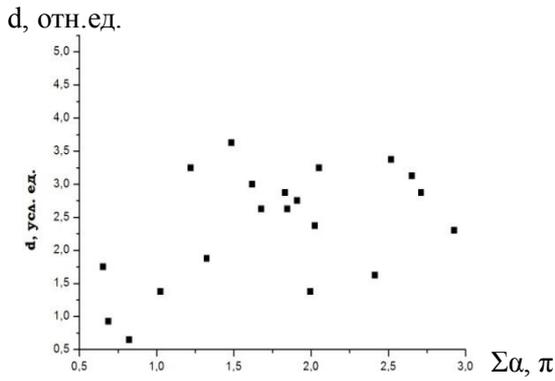


Рис.3.22. Взаимосвязь размера зерен сплава циркония с суммой внутренних углов зерен

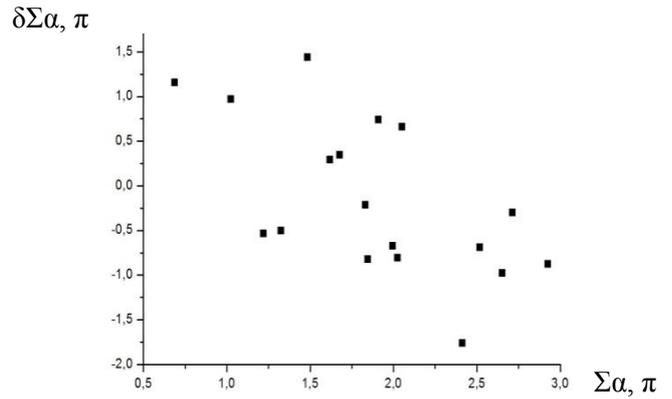


Рис. 3.23. Взаимосвязь разности суммы углов соседних зерен сплава циркония с суммой внутренних углов зерен

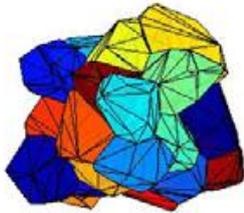


Рис. 3.24. Изотропный произвольный поликристалл альфа-фазы циркония (Voronoi mosaic) [504]

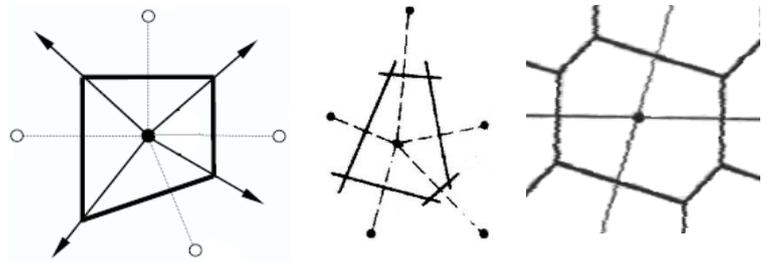


Рис. 3.25. Некоторые многоугольники Вороного-Дирихле. Внизу приведены значения сумм внутренних углов многоугольников

Расчеты многоугольников дают значения, которым примерно соответствуют значения близкие к 2π и вокруг которых группируются данные по размерам зерен и ориентационным соотношениям соседних зерен.

3.2. Фазовые превращения в интерметаллидах сплавов

Перейдем к исследованию интерметаллических фаз. С помощью эффекта Мессбауэра на ядрах ^{57}Fe и ^{119}Sn при 4,2, 80 и 290 К определены фазы, образующиеся в богатых цирконием сплавах Zr-Fe и Zr-Fe-Me (Me=Sn, V, Cr, Mo, Nb, Ta) и приготовленные интерметаллиды (табл. 2.1, 2.2) [264].

На рис. 3. 26 приведена микрофотография поверхности хрупкого излома интерметаллида Zr_3Fe приготовленного, как и некоторые другие плавкой в вакууме (табл. 2. 3).

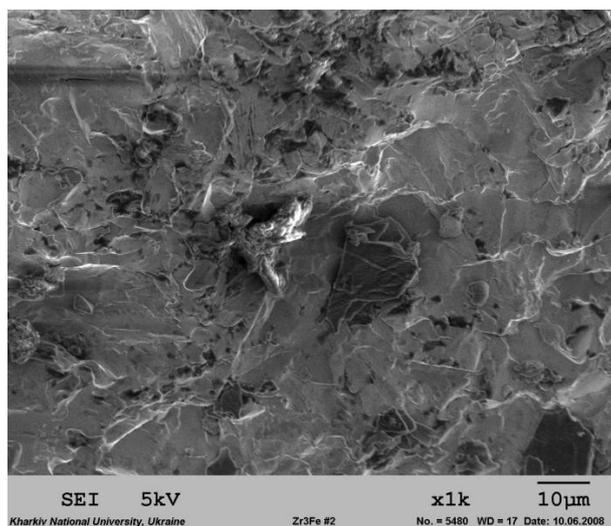


Рис. 3. 26. Микрофотография поверхности интерметаллида Zr_3Fe

Спектры поглощения на ядрах ^{57}Fe сплавов Zr-Fe, Zr - Fe^{57} - M (M= Nb, Mo, Cu, Ta, Sn) и приготовленных интерметаллидов представлены дублетами (рис.3.27, 3.28).

В табл. 3.2 приведены мессбауэровские параметры фаз в системе Zr-Fe.

Таблица 3.2. Мессбауэровские параметры основных фаз в бинарной системе Zr-Fe

Фаза	Изомерный сдвиг, δ , мм/с	Квадрупольное расщепление, Δ , мм/с	Состав, ат. % Fe	Кристаллическая структура
$ZrFe_2$	- 0,22(1)	0,46(1)	67	типа C15
Zr_2Fe	- 0,31(1)	0,75(1)	33	типа $CuAl_2$
Zr_2Fe	- 0,12(1)	0,30(1)	33	типа Ti_2Ni
Zr_3Fe	- 0,33(1)	0,91(1)	25	орторомбическая
α - Zr_4Fe	- 0,34(1)	0,85(1)	20	
β - Zr_4Fe	- 0,3(1)	0,75(1)	20	
$ZrFe$	- 0,15(1)	0,32(1)	0,02	
$ZrFe$ (тв.р-р)	0,04(1)	-	0,02	α -фаза

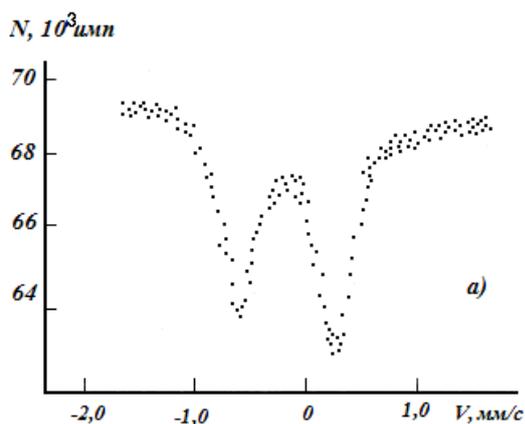


Рис. 3.27. Мессбауэровский спектр поглощения сплава Zr-1,03 ат % Fe

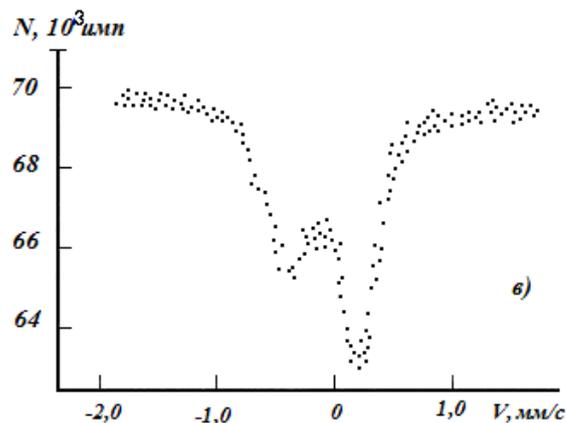


Рис. 3.28. Мессбауэровский спектр поглощения сплава Zr-0,51 ат% Fe-0,5 ат% Mo

На рис.3.29 приведена зависимость квадрупольного расщепления от изомерного сдвига для фаз системы Zr-Fe по данным табл. 3.2. Получена линейная зависимость спада квадрупольного расщепления от роста изомерного сдвига. Напомним, что при росте величины s – электронной плотности на ядрах ^{57}Fe значение изомерного сдвига уменьшается, и наоборот. Поэтому, такая зависимость отвечает смене кристаллических структур в сторону большего совершенства в системе Zr-Fe при уменьшении s – электронной плотности на ядрах ^{57}Fe . При этом рост включений (раздел 3.1) обусловлен приходом атомов в Zr через границу включения - матрица, что подтверждается наличием фазового превращения в частицах включений $t\text{-Zr}_2\text{Fe} \rightarrow \text{O-Zr}_3\text{Fe}$ (тетрагональная фаза \rightarrow орторомбическая).

Исходя из этого наблюдаемое увеличение Δ в сплаве Zr-Fe при отжиге можно объяснить переходом фазы Zr_2Fe в фазу Zr_3Fe , которая является самым стабильным продуктом кристаллизации системы Zr-Fe с максимальной электронной плотностью в области ядра. Кроме того, как следует из соотношений 2.11-2.13 уменьшение градиента электрического поля d^2U/dz^2 обратно пропорционально уменьшению s-электронной плотности $|\psi_s(0)|^2$.

Обработка спектров заключалась в разложении их на два дублета (рис. 3.28). В тройных сплавах с $M=\text{Nb, Ta, Mo, Cu}$ и четверном сплаве с добавками Nb, Sn, Fe дублеты с большей величиной квадрупольного расщепления были

отнесены к фазам $(Zr_{1-x}M_x)_2Fe$ (фаза 1), дублеты с меньшими значениями расщепления – к фазам типа $(Zr_x M_{1-x})Fe_2$ (фаза 2). В сплавах Zr-Fe-V и Zr-Fe-Cr выпадает только по одной интерметаллической фазе: $Zr(V_{1-x}Fe_x)_2$ и $Zr(Cr_{1-x}Fe_x)_2$, соответственно.

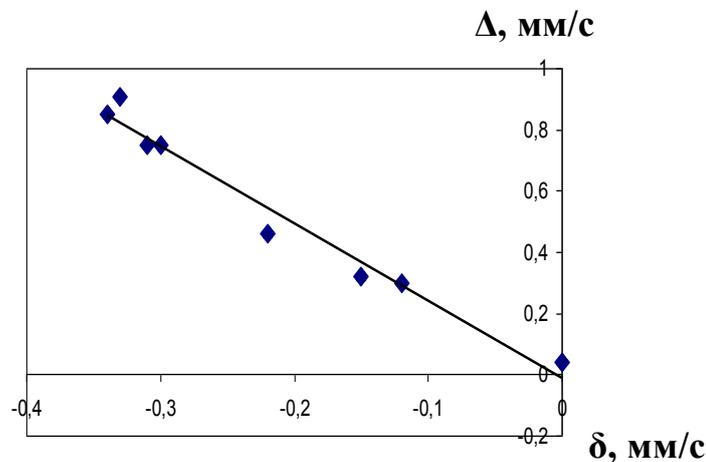


Рис.3.29. Зависимость квадрупольного расщепления от изомерного сдвига для фаз системы Zr-Fe

При отжиге (изохронном и изотермическом в диапазоне температур $T=573-1073$ К и диапазоне времен 0,4–30 ч), протекает фазовое превращение фаза 1 → фаза 2, о чем свидетельствует падение интенсивности линий дублета фазы 1с ростом температуры и рост интенсивности линий другого дублета с меньшим значением квадрупольного расщепления (рис. 3.29).

Фазовые превращения 1→2 в железосодержащих интерметаллических включениях в исследованных сплавах (с добавками Nb, Ta, Mo, Cu, Cr) начинают интенсивно развиваться при температурах $T>670$ К. Об этом можно судить по температурным зависимостям интенсивностей мессбауэровских спектров поглощения фаз 1 и 2 (рис. 3.31). Влияние третьего элемента на локальное окружение атомов железа в цирконии связывается с особенностями процесса кристаллизации двойных и тройных сплавов на основе циркония (табл.3.3). Введение ванадия и хрома в сплав Zr-0,51ат% Fe приводит к резкому изменению вида спектров: вместо дублета возникает одиночная уширенная линия (рис. 3.32). Фаза ZrV_2 образуется перитектической реакцией при 1500 К,

а фазы Zr_4Fe и Zr_3Fe в системе $Zr-Fe$ начинают формироваться таким же образом при 1150 и 1370 К соответственно.

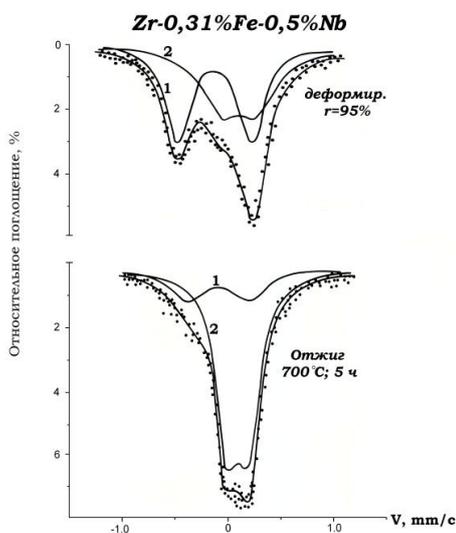


Рис. 3.30. Типичные спектры поглощения сплавов $Zr-0,31\text{вес.}\%Fe-0,5\text{вес.}\%Nb$ деформированного (вверху) и после отжига при 970 К, 15 ч

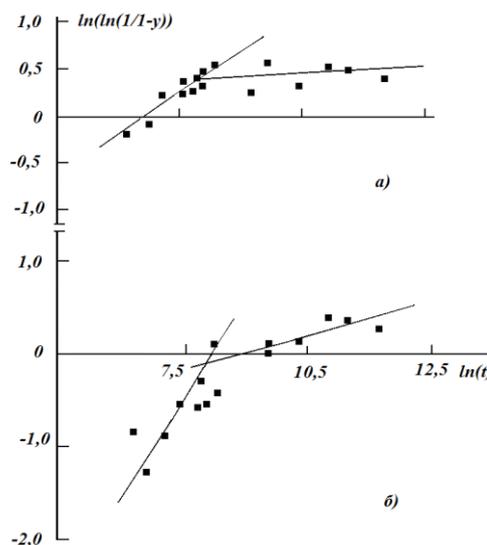


Рис. 3.30. Иллюстрация двухступенатости фазовых превращений в интерметаллических фазах. Зависимости $\ln(\ln f)$ от $\ln t$ для отжига 770 К (вверху) и 970 К (внизу)

Таблица 3.3. Мессбауэровские параметры основных фаз в бинарной системе $Zr-Fe$

Группа сплавов	Сплав	Расшифрованные фазы Фаза	Изомерный сдвиг, мм/с	Квадрупольное расщепление, мм/с
Группа 1 Бинарный сплав цирконий - железо	$Zr-0,51 \text{ ат}\% Fe$	Zr_3Fe	- 0,33(1)	0,97(1)
	$Zr-1,03 \text{ ат}\% Fe$	$Zr_2Fe(\text{типа } CuAl_2)$	- 0,31(1)	0,56(1)
Тройной сплав	$Zr-Fe-Sn$	Zr_3Fe	-0,35	0,85
		$Zr_2Fe(\text{типа } CuAl_2)$	-0,15	0,56
Группа 2 Тройной сплав $Zr-Fe-$	$Zr-0,51 \text{ ат}\% Fe$ $0,5 \text{ ат}\% V$	$Zr(V_{1-x}Fe_x)_2$	-0,18	0,24
	$Zr-0,51 \text{ ат}\% Fe$ $0,5 \text{ ат}\% Cr$	$Zr(Cr_{1-x}Fe_x)_2$	-0,19	0,30(1)

3d M Четверной сплав	Zr-0,51at%Fe	$(Zr_{1-x}Cu_x)_2Fe$	-0,26	0,7
	0,5at%Cu	$(Zr_{1-x}Cu_x)Fe_2$	-0,11	0,25
	Zr-Fe-V-Cu	$Zr(V_{1-x}Fe_x)_2$	-0,17	0,2
Группа 3 Тройной сплав Zr-Fe- 4d M Четверной сплав	Zr-Fe-Mo	$(Zr_{1-x}Mo_x)_2Fe$	-0,28	0,68
		$(Zr_{1-x}Mo_x)Fe_2$	-0,19	0,24
	Zr-0, 51at%Fe-	$(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$	-0,30	0,61
	Nb(0,5;1,0;2,5%)	$(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$;	-0,19	0,27
Четверной сплав	Zr-Fe-Sn-Nb	$(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$	-0,27	0,55
		$(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$;	-0,16	0,28
Группа 4 Тройной сплав Zr-Fe- 5d M	Zr-0,51at%Fe-	$(Zr_{1-x}Ta_x)_2Fe$	-0,32	0,75(1)
	0,8at%Ta	$(Zr_{1-x}Ta_x)Fe_2$	-0,15	0,30

Полученные спектры отнесены к фазе на основе интерметаллида ZrV_2 , где часть атомов ванадия замещена атомами железа. Кристаллическая структура ZrV_2 и $ZrCr_2$ относится к типу C15 ($MgCu_2$) и, так как является кубической, то и более стабильной. Температуры образования Zr_4Fe и Zr_3Fe ниже температур образования ZrV_2 и $ZrCr_2$. Понижение температуры эксперимента до 80 и 4,2 К уширяет спектры сплавов Zr-Fe-V и Zr-Fe-Cr (рис. 3.32, 3.33). Это уширение связано с кристаллографическими и магнитными переходами. Известно, что кубическая фаза ZrV_2 превращается в орторомбическую фазу при 121 К. Отсюда, если в $Zr(Fe_xV_{1-x})_2$ происходят переходы, то на ядрах Fe^{59} ниже температур перехода должен расти градиент электрического поля и характеристические температуры кристаллографических и магнитных переходов должны зависеть от значения x .

Влияние добавки Mo отличается от влияния V и Cr. Спектр после сплавления сильно уширен и имеет интенсивную правую компоненту (рис. 3.27). После отжига более четко проявляется дублетная структура спектра, подобная спектру сплава Zr-Fe, но с меньшим значением квадрупольного расщепления.

По данным [291] в сплавах Zr-Fe-Mo в интервале температур 973-1273 К интерметаллиды представлены фазами $ZrMo_2$ и $ZrFe_2$, циркониевый угол составляет до 25 вес % (Mo+Fe).

В нашем случае это фазы $(Zr_{1-x}Mo_x)_2 Fe$ и $(Zr_{1-x} Mo_x)Fe_2$. Введение Nb в сплав Zr-Fe приводит к уширению линий и уменьшению расщепления дублета (рис. 3.28а). Отжиг существенно изменяет фазовый состав сплава: вместо дублетного спектра поглощения наблюдается дублетная линия с меньшим значением квадрупольного расщепления (рис. 3.28б). В богатых цирконием сплавах Zr-Fe-Nb, содержащих до 15 вес.%(Nb+Fe), в интервале 873–1373 К образуется фаза Zr_2Fe .

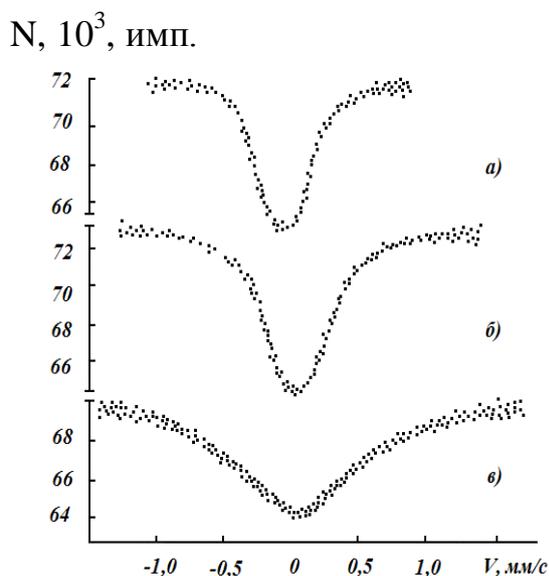


Рис. 3.32. Спектры поглощения образцов отожденных сплавов Zr-Fe-V (а – 290 К; б – 80 К; в – 4,2 К)

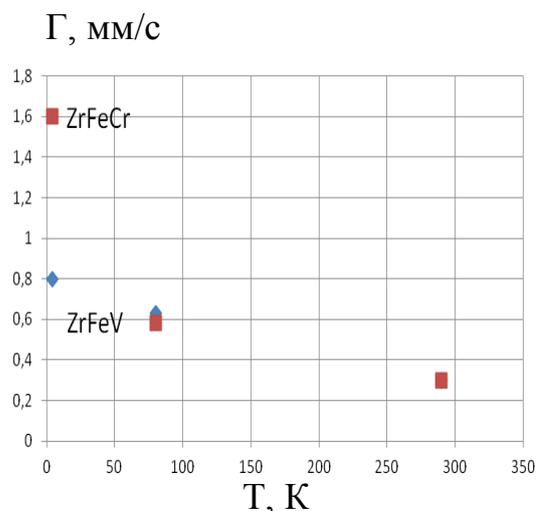


Рис. 3.33. Зависимость ширины линий спектров поглощения сплавов от температуры

Рентгеноструктурный и электронно-микроскопический анализ закаленных из β -области сплавов Zr-13%Nb-5%Fe также показали присутствие этой фазы [292]. В нашем случае в α -области сплавов присутствуют фазы $(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$ (фаза 1) и $(Zr_{1-x} Nb_x)Fe_2$ (фаза 2). На рис. 3.34 приведена зависимость c/a от температуры отжига сплава Zr-Fe-Nb.

Рост c/a с увеличением температуры отжига и одновременным переходом атомов железа из фазы $(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$ в растущую фазу $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$ возможно связан с преимущественной ориентацией растущей фазы по оси c .

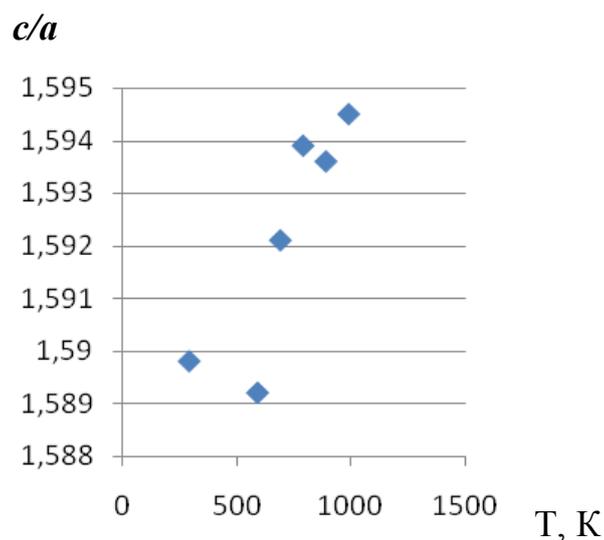


Рис. 3.34. Зависимость c/a от температуры отжига сплава Zr-Fe-Nb

Фазовое превращение начинает интенсивно развиваться, судя по температурным зависимостям относительных интенсивностей линий при $T > 670$ К, то есть тогда, когда по мере роста частиц выделений начинается рекристаллизация металлической фазы.

Поэтому рост частиц, происходящий через фазовое превращение, и рекристаллизация взаимосвязаны. Железо не уходит в матрицу циркония, так как растворимость его при 600 °С не выше $0,02\%$. Поэтому трактовка перераспределения железа, предложенная в [170] вызывает вопросы, связанные с предположением об уходе железа из выделений вторых фаз. В нашем случае обнаружены выделения фаз двух типов, поэтому железо переходит из одной фазы в другую (с увеличенной концентрацией железа в этой фазе) по коротким путям диффузии.

Это подтверждается оценкой эффективной энергии активации миграции атомов железа из фазы 1 в фазу 2. Экспериментальные данные обрабатывались с помощью уравнения Джонсона-Мэла - Аврами: \forall

$$\xi = 1 - \exp(-At^n); \quad (3.1)$$

уравнения Джонсона-Мэла:

$$\xi = 1 - \exp(-At)^n; \quad (3.2)$$

и Остина – Риккета

$$\frac{\xi}{1-\xi} = (At)^n . \quad (3.3)$$

где ξ – доля общего количества атомов железа, связанных в фазе 1; A – постоянная, зависящая от температуры T ; t – время отжига.

Наилучшая подгонка получилась [264] при использовании уравнения Остина – Риккета.

Величина n оказалась равной 0,3 при 770 К и 0,44 при 970 К, что близко к теоретической величине $1/3$, предсказываемой для диффузионного роста частиц.

Из теории Лифшица-Слезова-Вагнера следует, что

$$A = R^2 / 9\gamma^2 V_m D(T/C_e)^2(C_o-C_e)^3 . \quad (3.4)$$

Однако если удельный объем частиц fV не является пренебрежимо малым, радиус выделения нельзя рассматривать как пренебрежимо малую часть расстояния между частицами. Арделл ввел некоторые упрощения и получил уравнение, отличающееся от уравнения роста выделения среднего радиуса R только параметром k_m , который является функцией только удельного объема выделений:

$$\bar{r}_t^3 - \bar{r}_0^3 = k_m \frac{8 D \sigma V_m C_\alpha (\infty) t}{9 RT} . \quad (3.5)$$

Такая модификация весьма существенна: если k_m равно 1 в соотношении Лифшица—Слезова—Вагнера при нулевом удельном объеме выделений, то при удельном объеме в 1% k_m увеличивается до 2, при 7% — до 5 и составит 10 при 25%. При увеличении удельных объемов скорость роста выделений возрастает [208]. По рентгеноспектральным данным в том же температурном интервале, в котором происходит рекристаллизация циркониевой матрицы и фазовое превращение 1→2, идет и возрастание количества железа в приповерхностном слое (рис. 3.36).

В двухфазных системах (табл. 3.2, группы 4-6) при протекании фазовых превращений $1 \rightarrow 2$ и процессов сегрегации по схеме (рис. 3.37) выделения не имеют пограничного слоя на границе выделения — матрица.

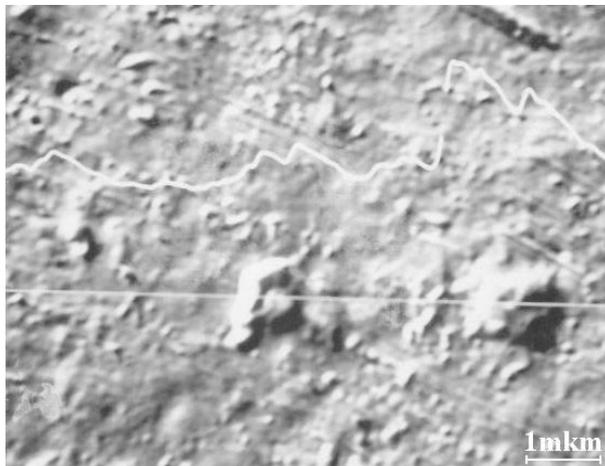


Рис. 3.36. Распределение Fe по линии сканирования поверхности сплава Zr-1,03ат%Fe после отжига

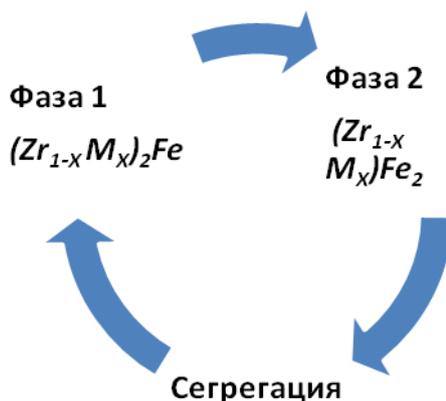


Рис. 3.37. Схема фазовых превращений

В случае сплавов без протекания фазовых превращений и в условиях ограничения роста частиц интерметаллидов (табл. 3.2, группы 2, 3) можно, видимо, использовать модель Аубауэра [ссылки 37, 39 в 208], в рамках которой вводится пограничный слой толщиной T_1 (рис. 3.38). Степень упорядочения от центра выделения к периферии снижается медленно, а в слое приграничной сферы — быстро.

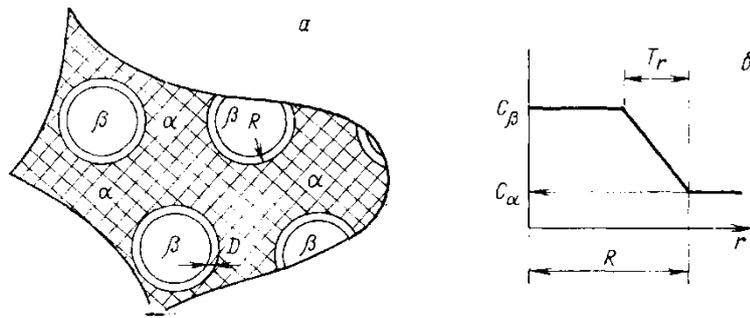


Рис. 3.38. Модель, принятая Аубауэром для объяснения сопротивления росту некоторых когерентных упорядоченных β -выделений в α -матрице (а) (вокруг каждого выделения есть слой толщиной T_r в котором порядок и состав изменяются до матричных значений) постулированное изменение концентрации вокруг β -выделения [208]

В соответствии с этим по мере увеличения размеров частицы упругая энергия растет как $(\Delta V)^2$. Однако в процессе роста выделений площадь их поверхности и, следовательно, поверхностная энергия уменьшаются. Поэтому следует учитывать следующие факторы: удельный объем играет активную роль; диффузия является контролирующим процессом; большинство межфазных границ подвижны. Кроме того, следует учитывать наличие субструктуры ускоряющей процесс роста; условия стабильности дисперсной системы — низкие значения энергии межфазовых границ, растворимости и коэффициента диффузии. В сплавах с заметным упругим несоответствием решеток может иметь место стабильное распределение выделений, устойчивых к росту, хотя причины этого пока не выяснены.

Кинетика роста контролируется объемной диффузией, а ход процесса не лимитирован подвижностью межфазовых границ. Если это верно, то начальный рост выделений из пересыщенного твердого раствора должен также проходить по диффузионному механизму и не зависеть от подвижности границ.

В нашем случае это не выполняется. При предположении простой экспоненциальной зависимости $A \sim \exp(-E/kT)$ из наклона графика Аррениуса для всех сплавов получается среднее значение энергии активации $E = (1,5 \pm 0,2)$ эВ. Оно меньше энергии активации диффузии примеси Fe в α -Zr (2,06 эВ),

отнесенной к междоузельному механизму. Меньшее значение энергии активации E в настоящем случае может быть связано наличием путей ускоренной диффузии, обусловленных межзеренными и межфазными границами (табл.3.3). В случае фаз 1 и 2 с относительной интенсивностью спектров с учетом различия в факторах Дебая-Валлера $f = I_2/1,3I_1$ можно записать (3.3) в виде

$$\xi / 1 - \xi = f; \ln B = \ln K - 3 \ln (C_o - C_e) + 2 C_e / T. \quad (3.6)$$

На рис. 3.30 представлены зависимости $\ln(\ln f)$ от $\ln t$ для сплава Zr-0,5%Nb-0,31%Fe, полученные при анализе уравнения Джонсона-Мэла. Видно, что кинетика фазового превращения 1→2 при обеих температурах отжига протекает через две стадии. В интервале 770–970 К энергии активации $Q_a = (0,5 \pm 0,1)$ эВ, $Q_b = (1,3 \pm 0,2)$ эВ.

Увеличение концентрации Nb до 1 и 2,5 % приводит к более высокому содержанию фазы 2 в исходном состоянии по сравнению со сплавом Zr-0,5%Nb-0,31%Fe ($x=70$ и 80 % при 1 и 2,5 %, соответственно, тогда как при 0,5 %Nb $x=43$ %), а также к ускорению превращения 1→2. В сплавах с содержанием Nb 1 и 2,5 % первая стадия изотермического отжига практически отсутствует. Изменение содержания Nb не сказывается на Q_b . Превращение 1→2 на первой стадии, характеризуемое $Q_a=0,5$ эВ, может быть связано с диффузией железа по границам зерен и межфазным границам, а также с миграцией этих границ (табл. 3.4). Значение $Q_b=1,3$ эВ с точностью до ошибки эксперимента совпадает с энергией активации фазового превращения 1→2 в сплаве Zr-0,5%Nb-0,31%Fe, определенной с помощью уравнения Остина - Риккета по данным изохронного отжига $(1,5 \pm 0,2)$ эВ. Величина Q_b для всех сплавов типа Zr-Fe-M существенно меньше энергии активации диффузии примеси Fe в α -Zr (2,06 эВ [118]), что можно объяснить более сильным влиянием кратчайших путей диффузии в сложнолегированном сплаве по сравнению с разбавленным бинарным сплавом Zr-Fe.

Таблица 3.4. Мессбауэровские параметры фаз в системах Zr-Fe-M

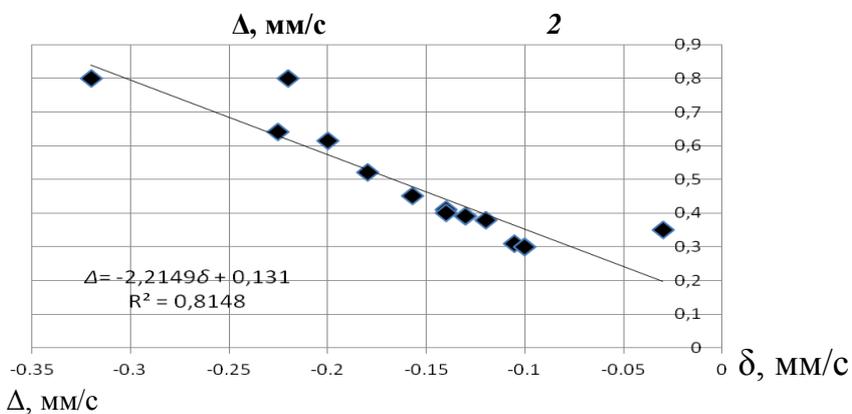
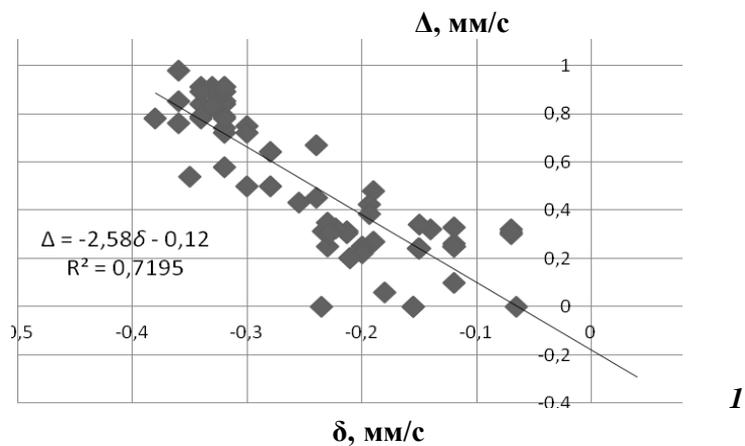
Группа сплавов	Сплав	Фазовое превращение	Энергия активации первой стадии, Q_a , эВ	Энергия активации второй стадии, Q_b , эВ
Группа 2 Четверной сплав	Zr-0,51at%Fe 0,5at%Cu	$(Zr_{1-x}Cu_x)_2Fe \rightarrow$ $\rightarrow (Zr_{1-x}Cu_x)Fe_2$	$(0,5 \pm 0,1)$	$(1,1 \pm 0,2)$
	Zr-0,51at%Fe 0,5at%Cu-0,3at% V	$Zr_{1-x}Cu_x)_2Fe \rightarrow$ $\rightarrow (Zr_{1-x}Cu_x)Fe_2$	$n_a = 1,1$	$(1,2 \pm 0,2)$ $n_b = 0,33$
Группа 3 Тройной сплав Zr-Fe-4d M Четверной сплав	Zr-Fe-Mo	$(Zr_{1-x}Mo_x)_2Fe \rightarrow$ $\rightarrow (Zr_{1-x}Mo_x)Fe_2$	$(0,5 \pm 0,1)$ $n_a = 0,9$	$(1,5 \pm 0,2)$ n_b
	Zr-0,51at%Fe-Nb(0,5;1,0;2,5%) Zr-Fe-Sn-Nb	$(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe \rightarrow$ $\rightarrow (Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2;$ $(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe \rightarrow$ $\rightarrow (Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2;$	$(0,5 \pm 0,1)$ $n_a = 0,77$	$(1,3 \pm 0,2)$ $(1,5 \pm 0,2)$ $n_b = 0,15 \text{ доявсех}$
Группа 4 Тройной сплав Zr-Fe-5d M	Zr-0,51at%Fe-0,8at%Ta	$(Zr_{1-x}Ta_x)_2Fe \rightarrow$ $\rightarrow (Zr_{1-x}Ta_x)Fe_2$	$(0,5 \pm 0,1)$ $n_a = 0,8$	$(1,5 \pm 0,2)$ $n_b = 0,3$

3.3. Особенности электронной структуры интерметаллидов в сплавах

Для анализа изменения электронной структуры в интерметаллидах сплавов циркония при их легировании необходимо рассмотреть соотношения между квадрупольным расщеплением и изомерным сдвигом на ядрах Fe^{57} в кристаллических и аморфных (в том числе и метастабильных) фазах систем Zr-Fe и Zr-Fe-M (рис. 3.39).

Данные для метастабильных и аморфных фаз взяты из литературных источников, ссылки приведены в [70, 263, 264]. Сопоставление соотношений $\Delta - \delta$ полезно при анализе локальных окружений узлов Fe в этих фазах. Видно, что зависимости носят линейный характер с различным наклоном для кристаллических, метастабильных и аморфных фаз. В результате мы получили, что для аморфного состояния $\Delta = -0,8\delta + 0,3$; для кристаллических метастабильных фаз $\Delta = -2,2\delta$; и для кристаллических стабильных фаз $\Delta = -2,87\delta - 0,2$. Изомерные сдвиги приведены относительно α -Fe. Полученные зависимости позволяют проводить корректную обработку экспериментальных

данных и способствуют надежной идентификации фаз в кристаллических и аморфных сплавах циркония.



3

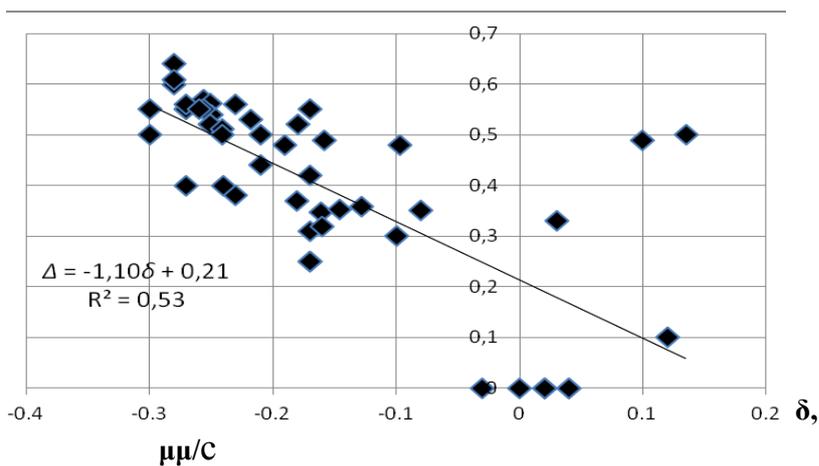


Рис. 3.39. Соотношение между квадрупольным расщеплением Δ и изомерным сдвигом δ для кристаллических (1), метастабильных (2) и аморфных (3) фаз в сплавах циркония

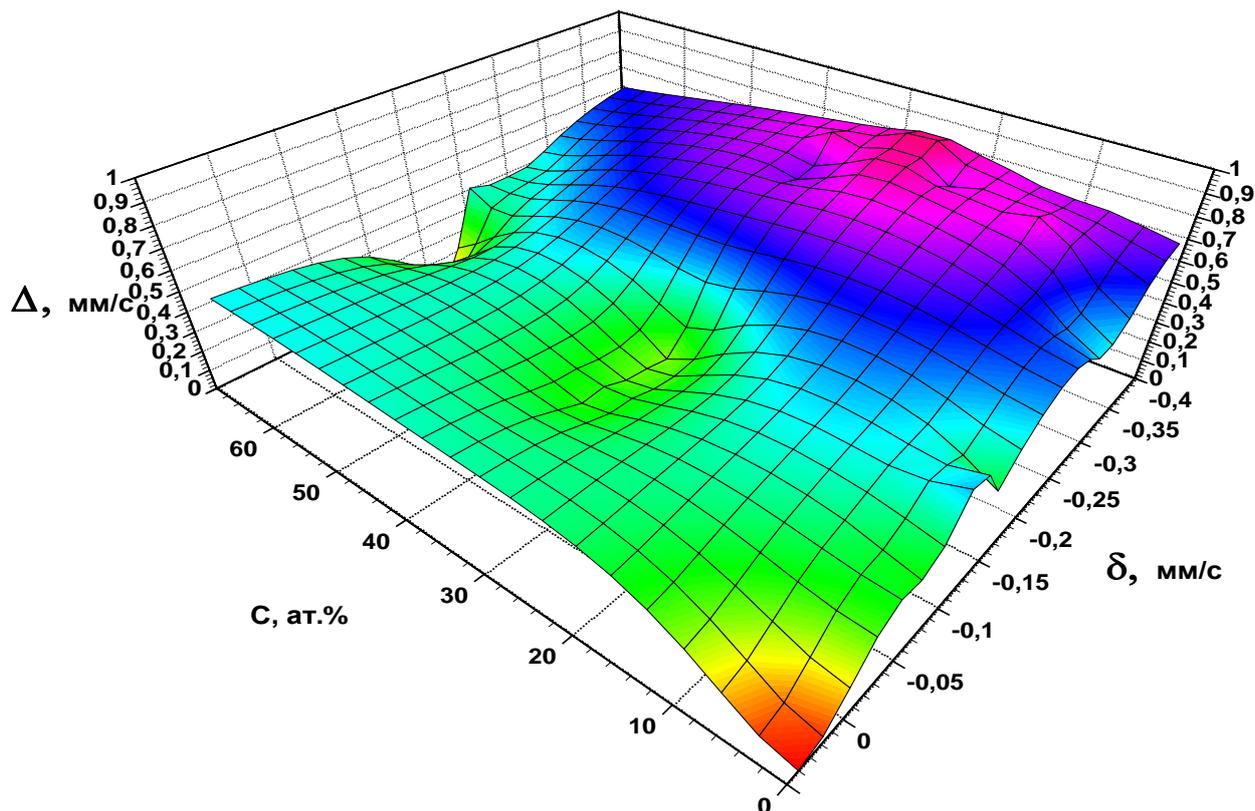


Рис. 3.40. 3D диаграмма в координатах C - δ - Δ для богатых цирконием сплавов $Zr_{1-x}Fe$

По экспериментальным данным и параметрам сверхтонких взаимодействий (СТВ) в сплаве Zr - Fe составлена 3D – база данных экспериментальных значений изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений в зависимости от содержания компонентов сплава. Иллюстрацией созданной базы данных является построенная на основе наших экспериментальных данных трехмерная 3D диаграмма в координатах C - δ - Δ (концентрация – изомерный сдвиг – квадрупольное расщепление), полученная подгонкой данных с помощью программы Harvard 2.0 (рис. 3.40).

Параметры мессбауэровских спектров фаз Zr_2Fe и Zr_3Fe близки, и различие в структуре двух фаз проявляется на диаграмме (рис. 3.40)..

Экспериментальные значения изомерных сдвигов (ИС) δ и квадрупольных расщеплений (КР) Δ для перечисленных фаз, измеренные при температуре

$T=300$ К, введены в диаграмму в виде набора данных для различных концентраций железа.

При содержании циркония более 0,33 ат% атомы Fe могут соседствовать, концентрационная зависимость ИС и КР усиливается. При содержании циркония менее 60 ат% квадрупольное расщепление возрастает сильнее и увеличивается электронная плотность в позициях Fe.

Значительная асимметрия спектров богатых цирконием сплавов Zr-Fe указывает на сильную корреляцию между δ и Δ . При расчете распределения квадрупольных расщеплений обычно используется линейная связь между δ и Δ .

Зависимость квадрупольного расщепления от концентрации C изменяется при увеличении концентрации циркония. Линейная концентрационная зависимость ИС свидетельствует, что упаковка атомов в аморфном сплаве Zr-Fe свободна от деформаций и ИС обусловлен только внутриатомным и межатомным переносом электронов, что подтверждается и данными [70].

Наблюдаемые изменения в профиле фазовой поверхности («впадины» и «возвышенности») связаны с характерными особенностями диаграммы состояния бинарного сплава Zr-Fe. К ним относятся области стехиометрии интерметаллических фаз, ширина этих областей, количество этих фаз. Использование диаграммы позволяет определять структуру интерметаллических фаз, образующихся при кристаллизации, аморфизации, наводороживании и окислении сплавов циркония с добавками железа. Наблюдаемые провалы на поверхности в области малых концентраций железа (от 0 до 10 ат%) связаны с атомами железа в твердом растворе на основе циркония (ИС=0,05 мм/с, КР=0) и двумя фазами α -Zr₄Fe с гексагональной структурой и β -Zr₄Fe с орторомбической структурой, отличающихся изомерным сдвигом и квадрупольным расщеплением.

Остальные фазы системы также представлены на диаграмме. Такая диаграмма с применением компьютерной техники «Сплайн» построена нами впервые и позволяет наглядно продемонстрировать весь набор интерметаллических фаз в бинарной системе Zr-Fe, а именно: Zr₄Fe, Zr₃Fe,

Zr_2Fe , $ZrFe_2$ (3.40). В системе Zr-Fe интерметаллическим фазам отвечают «провалы» на диаграмме с различающимся наклоном стенок диаграммы. Крутизна наклона, по всей видимости, соответствует размерному диапазону стехиометрического состава фаз.

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

Интересной особенностью фазообразования в тройных сплавах на основе циркония является проявление переноса плотности d-электронов в интерметаллидах сплавов Zr-0,51вес.%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, подобно потенциалу, приведенному в работе [293]. Термодинамической характеристикой, описывающей взаимодействие разнородных атомов в сплавах, является теплота смешения. Мидема с соавторами предложил модель, которая устанавливает связь энтальпии образования сплава и сегрегационных эффектов с различиями в электроотрицательностях и электронной плотности на границах ячеек Вигнера - Зейтца рассматриваемых элементов. Разработанная теория в приложении к равновесной межкристаллитной адсорбции (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 [294].

Эффекты взаимодействия при контакте 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 А и В с атомными объемами V_A и V_B и теплоте образования интерметаллических соединений, включая, по крайней мере, один переходной металл. Модельные энтальпии сплавления можно представить в виде:

$$\Delta H_A^{\text{рас тв}} = \frac{-2V_A^{2/3} P(\Delta\Phi^*)^2}{(n_{ws}^A)^{-1/3} + (n_{ws}^B)^{-1/3}} + V_A^{2/3} Q_0(\Delta n_{ws}^{1/2})^2 \quad (3.7)$$

где Φ^* - параметр электроотрицательности; n_{ws} - (полуэмпирический) параметр, представляющий электронную плотность металла на границе ячейки Вигнера-Зейтца. Константы пропорциональности P и Q имеют близкие значения для различных систем. Первый член в выражении (3.7) соответствует энергии дипольных слоев при контакте поверхности между двумя металлами. Оба члена пропорциональны контактной поверхностной области, которая в случае теплоты раствора А в металле В пропорциональна $V^{2/3}$. На основе подобных представлений в работе [295] 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 относительных электроотрицательностей μ металлов (табл. 3.5). Сопоставление изомерных сдвигов δ , взятых относительно α -Fe, и квадрупольных расщеплений Δ для ядер Fe^{57} в железосодержащих интерметаллидах сплавов Zr- 0,31вес.%Fe-M с относительными значениями $\Delta\mu$ приведено на рис.3.41.

Таблица 3.5. Значения разности электроотрицательностей и относительного объема элементов

Элементы	$\mu-\mu(\text{Zr})$, ридберг, отн. Zr	$\Delta V/V$, относительно Zr
Sc	-0,09	
Sr		+1,426
Y	-0,07	+0,448
Sb		+0,019
Ti	-0,02	
Zr	0	0
In		-0,055
Te		-0,372
V	0,04	-0,413
Cd	0,06	
Zn	0,09	
Cr	0,10	-0,488
Cu		-0,488
Nb	0,11	+0,22
W	0,12	
Ta	0,12	
Mo	0,15	-0,344
Ce	0,17	
Mn	0,18	-0,464
Fe	0,19	-0,512
Tc	0,24	
Ag	0,24	
Ni	0,25	-0,533
Co	0,26	-0,512
Pd	0,33	
Ru	0,36	
Ir	0,37	
Au	0,37	
Rh	0,39	
Pt	0,41	
Sn		(-0,037)

Экспериментальные данные получены при анализе спектров поглощения, литературные данные взяты из [48, 70, 296], значения $\Delta\mu$ – это разница электроотрицательностей Zr и M.

На рис. 3.41 видно, что при увеличении относительной электроотрицательности сдвиг уменьшается, т.е. s – электронная плотность на ядрах Fe⁵⁷ возрастает. Это говорит о том, что вблизи атомов Fe увеличивается электронная плотность за счет переноса заряда в тройных интерметалидах от Zr

к Me. С ростом относительной электроотрицательности изомерный сдвиг уменьшается, что свидетельствует об увеличении *s*-электронной плотности на ядрах Fe⁵⁷ в этих фазах. Квадрупольное расщепление при этом растет, что говорит об увеличении степени отклонения симметрии фаз от кубической (рис. 3.40). Эти результаты могут свидетельствовать об увеличении заселенности *d*-состояний ионов Fe в фазах и переносе заряда в тройных интерметаллидах от атомов циркония к атомам М. 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.

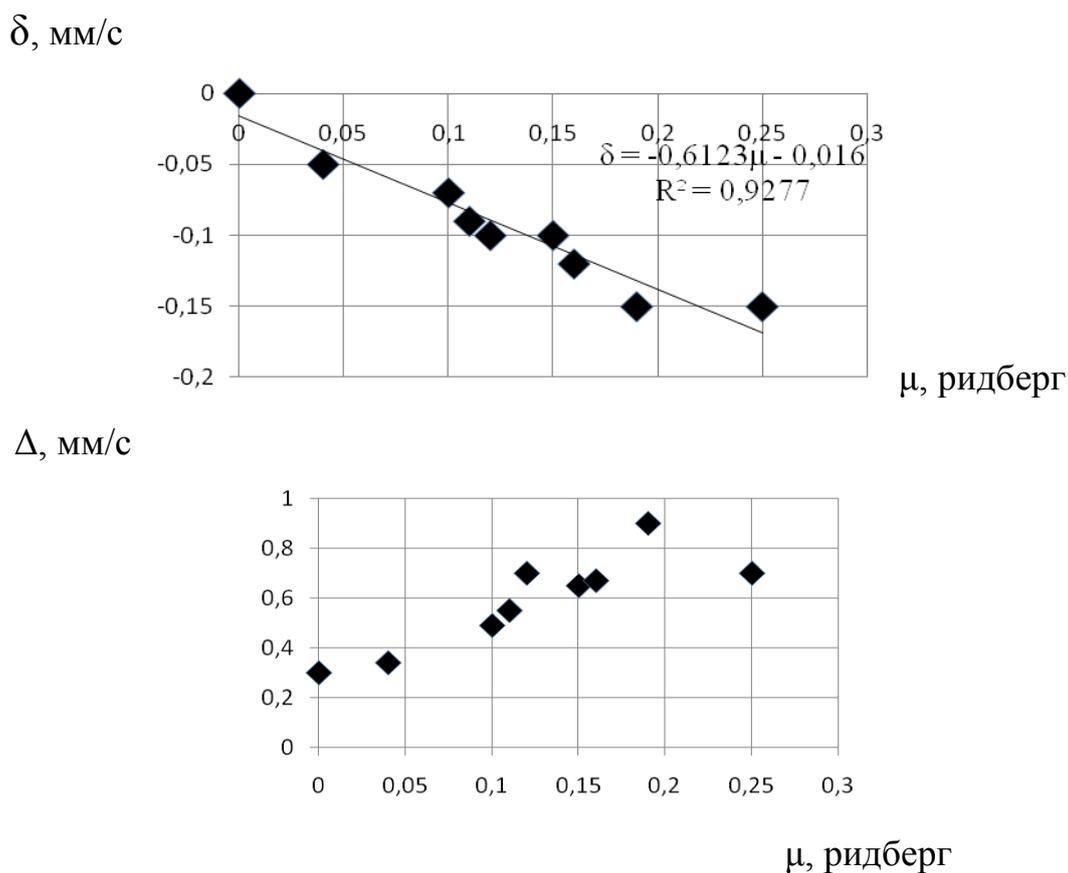


Рис. 3.41. Корреляционная зависимость между параметрами спектров (изомерным сдвигом – вверху и квадрупольным расщеплением – внизу) тройных фаз и относительной электроотрицательностью легирующих компонент

Одним из критериев, определяющих склонность элемента к обогащению им границ зерен, является меньшая, по сравнению с металлом – растворителем, поверхностная энергия чистого вещества. Полученные в работе 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. Обнаруженная тенденция разделения примесей на две группы со значениями атомного размерного фактора относительно циркония меньше и больше нуля подтверждается разделением экспериментальных значений c/a на две группы (рис.3.44) (табл. 3.2). Оценим соотношение между электронной плотностью и измеряемыми изомерными сдвигами. На рис. 3.42 представлена зависимость электронной плотности в виде n_d / n_{s+p+d} от изомерного сдвига, так как электронная плотность действительно зависит обратно пропорционально изомерному δ сдвигу с наклоном $-0,37$.

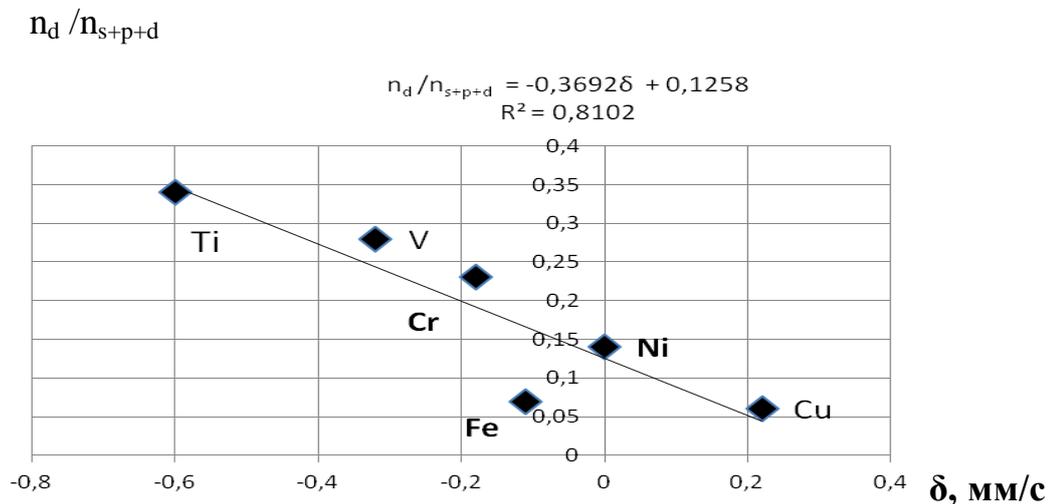


Рис. 3.42. Зависимость электронной плотности в виде n_d / n_{s+p+d} от изомерного сдвига

При этом показательно, что параметры электронной структуры по данным ЯГР градиент электрического поля и электронная плотность в области ядра

$|\psi_s(0)|^2$ тесно связаны с параметрами относительной электроотрицательности добавок в цирконии.

3.4. Моделирование ядерных трансмутационных эффектов в сплавах циркония

На всех этапах полного или неполного ЯТЦ исключительно важна роль ядерных превращений или ядерных трансмутационных эффектов, протекающих в ядерном топливе и конструкционных материалах активной зоны ядерных реакторов и приводящих к необратимым процессам, в частности к модифицированию исходного состава и микроструктуры сплавов. При ядерных превращениях протекают ядерные реакции различных типов. Ядерные реакции под действием нейтронов в большинстве случаев протекают с поглощением энергии Q . Для реакций (n, p) у большинства ядер значение Q невелико (кроме N^3 и N^{14}). Для ядерных реакций (n, α) , в случае лёгких ядер энергия Q также невелика (Li^6 и B^{10}). В ядерных превращениях особое место занимает реакция деления тяжелых ядер, которая сопровождается выделением большого количества энергии и лежит в основе ядерных реакторов деления на медленных нейтронах. Для медленных нейтронов основной процесс ядерных превращений – радиационный захват нейтрона ядрами в реакции (n, γ) . Кроме того, имеют место ядерные реакции, протекающие под действием заряженных частиц с высокой энергией: протонов, α -частиц, дейтронов, ионов [298-300]. 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 того, существует необходимость увеличения длительности эксплуатации циркониевых оболочек ТВЭЛов при повышенных маневренных условиях реакторной кампании и увеличения длительности кампании, что требует уточнения состава легирующих элементов и повышенного контроля технологических примесей в сплавах циркония.

Увеличение срока эксплуатации циркониевых ТВЭЛов приводит к более длительному их облучению. Это требует необходимости учета ядерных реакций трансмутации, при которых в процессе нейтронного облучения в условиях эксплуатации сплавов металлическая матрица Zr, легирующие добавки (Nb, Sn, Ni, Fe, Cr), технологические примеси (O, Si, S, H) превращаются в химические элементы, отсутствующие в исходных сплавах до облучения. В качестве исходных компонентов циркониевых конструкционных материалов используют, естественно, цирконий, затем ниобий, далее Cr, Fe и Ni (см. табл. 3.4). При взаимодействии с тепловыми нейтронами ядерные реакции трансмутации на ядрах циркония и легирующих элементов приводят к образованию набора новых элементов, таких как V, Mn, Co, Cu, Mo. Эти элементы практически отсутствуют в исходных сплавах.

Основная идея предлагаемого в работе способа моделирования трансмутационных эффектов заключается в следующем [301-302, 263, 264]. 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 ядерных трансмутационных эффектов и анализа их влияния на структуру и эволюцию микроструктуры и состава интерметаллических фаз в сплавах, например на основе циркония.

Рассмотрим основы проведения ядерно-физического исследования и металловедческого моделирования трансмутационных эффектов в сплавах циркония. В качестве модельных исходных сплавов использованы сплавы на основе циркония с добавками железа, ниобия и хрома. Металловедческое моделирование трансмутационных процессов проводили на ряде модифицированных сплавов на основе циркония с добавками молибдена, ванадия, меди и тантала, приготовленных с помощью электронно-лучевой плавки. Такой подход полностью оправдан, так как считается, что трансмутация ядер легирующих элементов Cr, Fe, Ni, не влияет на микроструктуру сплавов циркония, и ранее было рассмотрено влияние трансмутационных процессов за счет изменения только размерного фактора и возможного изменения состава поверхностного слоя выделений в сплавах на основе циркония.

Приведем значения допустимых технологических добавок в йодидом цирконии (табл. 3.6).

Таблица 3.6. Добавки в йодидном цирконии

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

На основе йодидного циркония методом электронно-лучевой плавки в вакууме были изготовлены сплавы, состав которых приведен в таблице 3.7.

Исследование структуры и фазового состава модельных сплавов проведено с помощью ядерной гамма -резонансной спектроскопии (ЯГР). Очень важно, что мессбауэровские исследования циркониевых сплавов, легированных изотопами Fe⁵⁷ и Sn¹¹⁹, позволили изучить процессы фазообразования и формирования интерметаллидов, фазовых превращений и сегрегации фаз, исследовать диффузию легирующих элементов и миграцию

интерметаллических фаз в сложнолегированных сплавах циркония [70, 263, 264].

Таким образом, создана значительная информационная база по металлосведению сплавов циркония, что позволяет проводить полномасштабное моделирование трансмутационных эффектов. Среди этих элементов необходимо выделить Nb, Fe, Hf, Cu, Ni, Ti, Mo. В цирконии, который получен другими методами, состав технологических добавок может быть другим. С другой стороны растворимость Nb и Ta в α -Zr при комнатной температуре мала, но вследствие малого отличия атомных радиусов Zr, Nb и Ta существует непрерывный ряд твердых растворов Zr с Nb и Ta в β -области [263]. Эти факты хорошо иллюстрируются данными рисунка 3.28, на котором в одной и той же последовательности приведены значения размерного фактора и отношения c/a в зависимости от величин относительной электроотрицательности циркония и легирующих добавок о шкале Мидемы [294]).

Таблица 3.7. Состав исследованных сплавов на основе циркония

Сплав, ат.%	Fe, ат.%	Nb, ат.%	Cr, ат.%	Mo, ат.%	V, ат.%	Cu, ат.%	Ta, ат.%	Hf, %
Zr-0,51Fe	0,51	0,03		0,007		0,005		0,03
Zr-1,03Fe	1,03	0,03		0,007		0,005		0,03
Zr-0,51Fe-0,5Nb	0,51	0,5		0,007		0,005		0,03
Zr-0,51Fe-1Nb	0,51	1,0		0,007		0,005		0,03
Zr-0,51Fe-2,5Nb	0,51	2,5		0,007		0,005		0,03
Zr-0,51Fe-0,5Cr	0,51	0,03	0,5	0,007		0,005		0,03
Zr-0,51Fe-0,5Mo	0,51	0,03		0,5		0,005		0,03
Zr-0,51Fe-0,28V	0,51	0,03		0,007	0,28	0,005		0,03
Zr-0,51Fe- 0,28V- 0,6Cu	0,51	0,03		0,007	0,28	0,6		0,03
Zr-0,51Fe-0,8Ta	0,51	0,03		0,007		0,005	0,8	0,03

На рис. 3.43 приведена характерная зависимость отношения c/a металлической матрицы циркониевых сплавов от относительной электроотрицательности. По рентгеновским данным для йодидного циркония

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

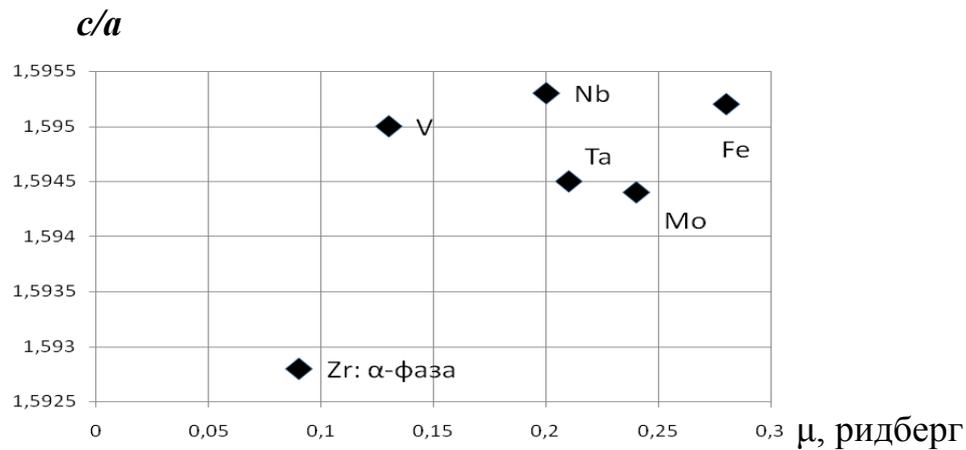


Рис. 3.43. Зависимость экспериментальных значений c/a от рассчитанных показателей электроотрицательности примесей в цирконии

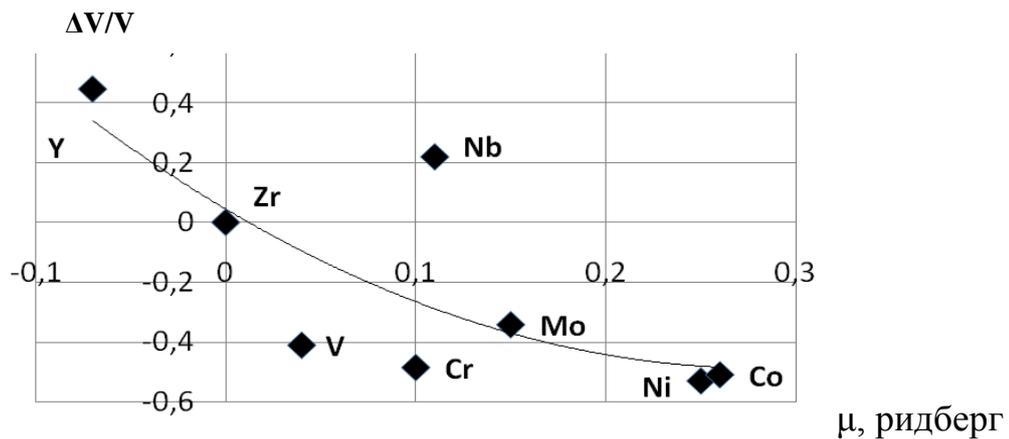


Рис. 3.44. Зависимость размерного фактора от рассчитанных показателей электроотрицательности примесей в цирконии

μ , ридберг

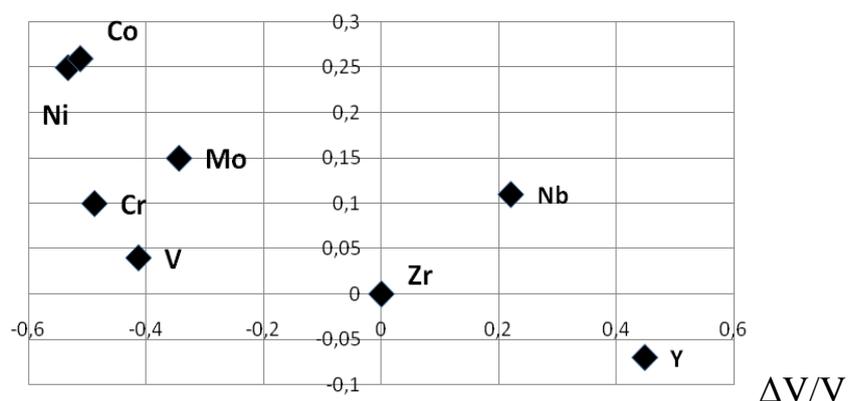


Рис. 3.45. Зависимость показателей электроотрицательности от размерного фактора примесей в цирконии

На рис. 3.44 приведена зависимость размерного фактора от рассчитанных показателей электроотрицательности примесей в цирконии. Более информативной является зависимость электроотрицательности от размерного фактора (рис. 3. 45).

В бинарных сплавах циркония с добавками V, Cr, растворимость в α -Zr при комнатной температуре слишком мала.

Такой подход оказался плодотворным при анализе мессбауэровских и структурных данных в сплавах циркония [39]. Полученные данные (рис. 3.43) демонстрируют качественную зависимость уменьшения эллипсоидальной деформации электронных оболочек атомов циркония (при росте c/a) сравнительно с изменением относительного размерного фактора $\Delta V/V$.

Используем предложенную выше схему моделирования трансмутационных эффектов. Взаимодействие с тепловыми нейтронами и ядерные превращения сплавов определяются индивидуальными характеристиками изотопов элементов, входящих в состав сплавов циркония.

В частности, в случае сплавов циркония продуктами ядерных превращений являются следующие химические элементы:

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

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

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

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

- для хрома (-0,488) – это V (-0,413), Mn (-0,464) и Fe (-0,512);

- в случае Ni (-0,533) – это Co (-0,512), Fe (-0,512), Cu (-0,488);

- в случае V (-0,413) – это Cr (-0,488); в случае Si – это S, P, появление тантала возможно в результате трансмутации гафния, всегда содержащегося в цирконии. Содержание остальных добавок (кроме Mo), образовавшихся в результате трансмутации, составляет единицы и доли p.p.m.

-

Таблица 3.8. 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, $(\Delta V/V)_{ар}$	Модифицированный ряд сплавов, моделирующий трансмутационные эффекты
Zr-0,51%Fe	Zr → Mo	Zr (0), Fe (-0,512)	Zr-0,51%Fe-0,3%Mo
Zr-1,03%Fe	Zr → 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 → Mo, Nb → 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 → Mo, Cr → V, Cr → 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 → Mo, V → Cr	Mo (-0,34), V (-0,413), Cr (-0,488)	Zr-0,51%Fe-0,3%Mo Zr-0,51%Fe-0,5%Cr

Рассмотрим два ряда сплавов на основе циркония, приведенных в табл. 3.5: исходный ряд и модифицированный ряд сплавов. С металловедческой

точки зрения тройные сплавы циркония Zr-Fe-M, представленные в табл. 3.8, можно разделить на две группы. Эти группы характеризуются сходными чертами диаграмм состояния бинарных систем Zr-Me в каждой группе. Первую группу образуют сплавы с добавками V, Cr, Mo. В бинарных сплавах циркония с этими металлами имеется только одна промежуточная фаза $ZrMe_2$. Температура образования фазы $ZrMe_2$ повышается в последовательности V, Cr, Mo. По мере увеличения температуры плавления металла добавки соответственно растут и температура образования эвтектики. Тройные сплавы, содержащие Nb или Ta, образуют вторую группу. Растворимость Nb и Ta в α -Zr при комнатной температуре мала, но из-за близости атомных радиусов Zr, Nb и Ta существует непрерывный ряд твердых растворов Zr с Nb и Ta в β -области

В рассматриваемых сплавах при их формировании и трансмутации в принципе могут реализоваться три случая. Во-первых, независимо друг от друга могут образовываться интерметаллиды систем Zr-Fe и Zr-Me. Во-вторых, возможно формирование интерметаллидов смешанного состава, содержащих Zr, Fe и Me. И наконец, не исключено выпадение интерметаллидов бинарной системы Fe-Me. На рис. 3.45–3.460 представлены мессбауэровские спектры поглощения циркониевых сплавов. Спектр сплава Zr-Fe при комнатной температуре является дублетом с более интенсивной правой компонентой (рис. 3.46а).

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 . Как указывалось выше, в α -области богатых цирконием сплавов Zr-Fe могут образовываться интерметаллиды Zr_2Fe , Zr_3Fe и Zr_4Fe . Фаза Zr_2Fe кристаллизуется в структуре C16 (типа $CuAl_2$) и имеет тетрагональную структуру с параметрами кристаллической решетки $a=6,39 \text{ \AA}$, $c=5,60 \text{ \AA}$.

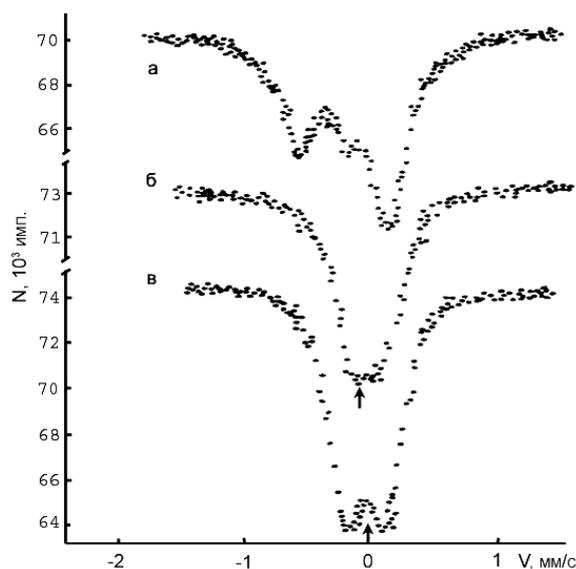


Рис. 3.46. Спектры поглощения сплавов: а) Zr-1,03%Fe, б) Zr-0,51%Fe-0,5%Cr, в) Zr-0,51%Fe-0,5%Mo

Примесь кислорода стабилизирует фазу Zr_2Fe со структурой типа Ti_2Ni . Стабильная при комнатной температуре фаза Zr_3Fe образуется после высокотемпературного отжига (1100–1200 К) и имеет орторомбическую структуру типа Re_3V с параметрами $a=3,326 \text{ \AA}$, $b=10,988 \text{ \AA}$, $c=8,807 \text{ \AA}$. На ранней стадии кристаллизации сплава $Zr_{80}Fe_{20}$ образуется метастабильная фаза $\alpha-Zr_4Fe$ с гексагональной структурой и параметрами кристаллической решетки $a=5,045 \text{ \AA}$ и $c=3,121 \text{ \AA}$. Так как локальное окружение атомов железа в этих фазах некубическое, то их спектры должны характеризоваться квадрупольным расщеплением или уширением. Параметры спектра (рис. 3.46а, 3.47а) характерны для фазы Zr_3Fe с добавкой Zr_2Fe и $\beta-Zr_4Fe$.

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

Применим результаты по идентификации интерметаллических фаз в тройных сплавах на основе циркония к моделированию трансмутационных эффектов. Следуя изложенным в разделе 3.1 доводам о преимущественном

формировании этих фаз, укажем, что образованию фаз благоприятствуют следующие факторы. Линии ликвидуса в системах Zr-V и Zr-Cr лежат выше соответствующей линии в системе Zr-Fe для богатых цирконием сплавов.

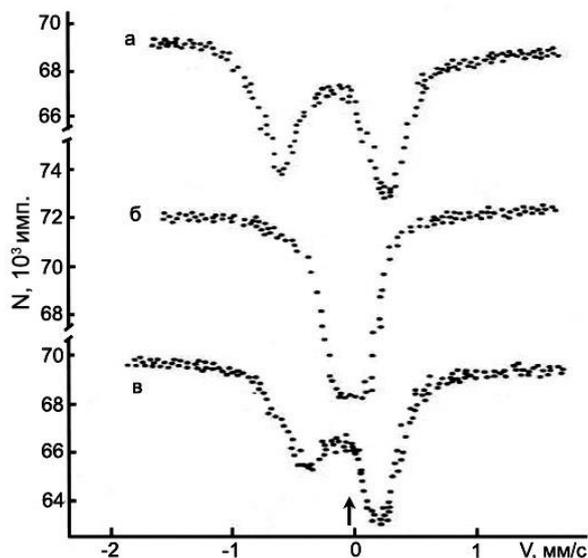


Рис. 3.47. Спектры поглощения сплавов систем: а) Zr-Fe; б) Zr-Fe-Nb: после отжига (970 К, 5 ч); в) Zr-Fe-Ta (после отжига 970 К, 5 ч)

Вследствие разбавленности сплавов можно считать, что коэффициенты распределения примесей Fe и V в тройном сплаве Zr-Fe-V не будут существенно отличаться от коэффициентов двойных систем. Кристаллическая структура фаз ZrV_2 и $ZrCr_2$ относится к типу C15 ($MgCu_2$) и, так как является кубической, термодинамически более стабильна. Температуры образования фаз Zr_4Fe и Zr_3Fe лежат ниже температур образования ZrV_2 и $ZrCr_2$. Фаза ZrV_2 образуется перитектической реакцией при 1500 К, а фазы Zr_4Fe и Zr_3Fe в системе Zr-Fe начинают формироваться таким же образом при 1150 К и 1370 К соответственно [263]. Таким образом, формируется фаза на основе интерметаллидов ZrV_2 и $ZrCr_2$ с замещением части атомов ванадия или хрома атомами железа.

Как и ранее, понижение температуры образцов до 80 и 4,2 К уширяет спектр сплава Zr-Fe-V (рис. 3.31, 3.32, 3.48). Это уширение обусловлено кристаллографическими и магнитными переходами. Известно, что кубическая

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

Так как атомные радиусы Fe, V, Cr близки, то поэтому наблюдается формирование фаз $Zr(Fe_xV_{1-x})_2$ и $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$ с замещением атомами Fe атомов V и Cr в фазах ZrV_2 и $ZrCr_2$. Отметим меньшую эффективную валентность V по сравнению с Cr. С другой стороны, хотя эффективные валентности Cr и Mo близки, сильное различие размеров их атомов приводит к образованию фаз с замещением атомов Zr атомами Mo. Поэтому влияние добавки Mo отличается от влияния V и Cr. После отжига более четко проявляется дублетная структура спектра (рис. 3.45в), подобная спектру сплава Zr-Fe (рис. 3.45а), но спектр имеет меньшее расщепление. В сплавах Zr-Fe-Mo в интервале температур 973–1273 К интерметаллиды представлены фазами $ZrMo_2$ и $ZrFe_2$, циркониевый угол включает до 25 вес%(Mo+Fe). Размытая форма спектров поглощения, характерная для сплавов Zr-0,51%Fe-0,3%Mo и Zr-0,51%Fe-0,5%Mo до отжига, связана с неоднородностью структуры и состава образующихся после сплавления интерметаллидов, что приводит к широкому набору локальных окружений ядер Fe^{57} . Отжиг способствует перераспределению атомов Fe и Mo, в результате которого, видимо, происходит распад на фазу $(Zr_{1-x}Mo_x)_2Fe$ с растворенными в ней атомами Mo, замещающими атомы Zr, и на фазу $ZrMo_2$. Вывод о наличии в фазе Zr_2Fe атомов Mo следует из меньшей, по сравнению со сплавом Zr-Fe, величины расщепления.

Анизотропия интенсивностей линий дублета сплавов Zr-Fe-Mo указывает на присутствие еще хотя бы одного соединения. Замещение атомами Fe атомов Zr или Mo в $ZrMo_2$ маловероятно из-за неблагоприятных размерных факторов, поэтому таким соединением может быть фаза Лавеса $(Zr_xMo_{1-x})Fe_2$.

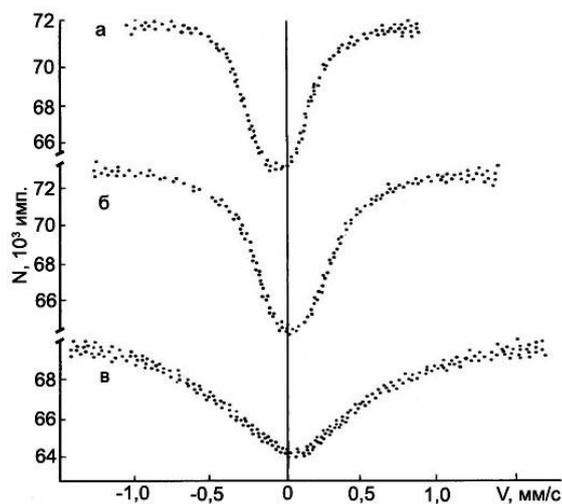


Рис. 3.48. Спектры поглощения сплава Zr-Fe-V-Cu. а) 300 К, б) 80 К, в) 4,2 К

Соединение $(Zr_xMo_{1-x})Fe_2$ имеет структуру типа C15 для $x > 0,75$ и типа C14 для $x < 0,5$. Спектр фазы $MoFe_2$ со структурой типа C14 характеризуется при комнатной температуре сдвигом, близким к сдвигу фаз WFe_2 и $NbFe_2$, и небольшим квадрупольным расщеплением (около 0,45 мм/с при комнатной температуре). 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 Zr-Fe следует связать с размерным фактором.

Введение Nb в сплав Zr-Fe приводит к уширению линий и уменьшению расщепления дублета (рис. 3.30а). Отжиг существенно изменяет фазовый состав сплава: вместо дублетного спектра поглощения наблюдается одиночная уширенная линия (рис. 3.30б). Как и в случае сплава Zr-Fe-Mo, следует предположить присутствие выделений фазы смешанного состава $(Zr_xNb_{1-x})Fe_2$. Эта фаза имеет структуру типа C15 для $x > 0,65$ и структуру типа C14 для $x < 0,55$. Она ферромагнитна для больших x , причем, если $x > 0,7$, то температура Кюри выше 300 К [41]. Таким образом, в сплавах Zr-Fe-Nb в α -области формируются фазы типа $(Zr, Nb)_2Fe$ и $(Zr, Nb)Fe_2$.

Спектр поглощения сплава Zr-Fe-Ta до отжига размыт. Отжиг приводит к сужению спектра, причем проявляется небольшое квадрупольное расщепление

(рис. 3.30в), что соответствует двум фазам, одна из которых кристаллизуется на основе соединения Zr_2Fe , а вторая – на основе $TaFe_2$, а именно – $(Zr,Ta)_2Fe$ и $(Zr,Ta)Fe_2$.

Как отмечалось выше (3.1.), по данным электронной микроскопии выделения вторых фаз в деформированных сплавах распределены равномерно в металлической матрице (рис. 3.1, 3.2). Средний размер частиц интерметаллидов во всех деформированных сплавах перед отжигом составлял 100–200 Å. При температурах выше 670 К в сплавах начинается рост зерен (в среднем от 1–5 мкм до 50 мкм) и частиц выделений. Так, отжиг при 970 К в течение 15 ч приводит к увеличению размера частиц в сплаве $Zr-1,03\%Fe$ до 1100 Å, в сплаве $Zr-0,51\%Fe-0,5\%Nb$ – до 600 Å, в сплаве $Zr-0,51\%Fe-0,51\%V$ – до 700 Å. С точки зрения анализа изменения микроструктуры исходных сплавов, приведенных в табл. 3.5, при их возможной модификации в результате ядерной трансмутации последовательность влияния легирующих добавок может быть иной, но картина формирования микроструктуры от этого не изменяется. Таким образом, микроструктура тройных сплавов, моделирующих трансмутационные явления, отличается от микроструктуры исходных сплавов и определяется механизмами кристаллизации двойных и тройных сплавов на основе циркония и особенностями фазообразования. Кристаллическая структура и тип исходных и образовавшихся после трансмутации интерметаллидов различаются. Ансамбли частиц интерметаллидов в исходных сплавах разного состава и сплавах, образовавшихся после трансмутации, характеризуются различным типом связи с циркониевой матрицей. Исходные и моделирующие сплавы характеризуются различным поведением при имитационном облучении сплавов, что подтверждено результатами работы [263].

С точки зрения изменения микроструктуры исходных сплавов, приведенных в табл. 2 при их возможной модификации после процесса ядерной трансмутации последовательность анализа влияния легирующих

добавок иная, но картина формирования микроструктуры от этого не изменяется.

Радиационная стойкость циркониевых сплавов во многом определяется радиационной стойкостью фаз, входящих в состава интерметаллических выделений и прочностью связи этих выделений с матрицей. Это обусловлено тем, что в результате ядерной реакции (n, γ) образуются ядра отдачи с более высоким массовым числом. Средняя энергия атомов отдачи 100 – 500 эВ. Вероятность существования таких дефектов близка к 1. Вероятность P ухода атомов после ядерной реакции из выделения примерно равна $P = \frac{3\lambda}{4r}$, где λ - полный пробег атомов отдачи в веществе матрицы, r - радиус выделения. Профиль распределения атомов будет раслаиваться, атомы будут выходить за пределы выделения. Разупорядочению и аморфизации подвергается как внешняя область выделения, так и прилегающая к выделению область матрицы. Кроме того, возможно, вследствие повышенной концентрации легирующих элементов в образующейся оксидной пленке на циркониевых сплавах при работе ТВЭЛов при симбатном понижении концентрации добавок в матрице сплавов может наблюдаться снижение сопротивления ползучести сплавов. Кроме того, принято считать, что работоспособность сплавов, например сплава Zr – Nb, в котором стабилизирующим элементом в матрице является ниобий, часть которого находится в выделениях определяется наличием примесей и трансмутационным образованием податомных атомов Mo из Zr и Nb. Считается, что распределение атомов после трансмутации является случайным и равномерным в объеме сплава в процессе облучения [305].

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 под размерных атомов Mo из Zr и Nb. Распределение атомов после трансмутации является случайным и равномерным в объеме сплава в процессе облучения.

Однако, на основе результатов, полученных в данной работе, показано, 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—V (Zr, Mo) $_2$ Fe и (Zr, Mo) Fe_2 , в Zr-Fe-Nb — в (Zr, Nb) $_2$ Fe и (Zr, Nb) Fe_2 , в Zr—Fe—Ta—(Zr, Ta) $_2$ Fe 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 под размерностью образующихся атомов Mo(-0,344), что ограничивает рост межзубельных петель в сплавах циркония и возможно приводит к соответствующему понижению ползучести, но и более высокой температурой эвтектики в системе Zr-Mo и формированием после трансмутации пусть даже в малом (но относительно большом) количестве фазы смешанного состава ($Zr_{1-x}Mo_x$) $_2$ Fe.

Перспективность сплавов циркония с добавками хрома, не только используемых, но и разрабатывавшихся в программах подобных “SCANUC”[22] 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 $Zr(Fe_xV_{1-x})_2$ (по данным рис.4) очень

близки друг к другу, что играет свою роль и после трансмутации при дальнейшем облучении, например $V \rightarrow Cr$. 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 влияния процессов трансмутации на микроструктуру сплавов особенности кристаллизации двойных сплавов на основе циркония с добавками хрома и ванадия.

Необходимо проведение детальных исследований влияния изменения элементного и фазового состава после трансмутации на микроструктуру сплавов в процессе имитационных облучательных экспериментов.

Выводы

В разделе приведены результаты экспериментального исследования с помощью ЯГР-спектроскопии процессов роста и коагуляции включений интерметаллических фаз в сплавах на основе циркония Zr-Fe-M (M=Sn, V, Cr, Nb, Cu, Ta, Mo). Морфология структуры сплавов характеризуется выделением частиц второй фазы по границам зерен, так и по всему объему. Формирование выделений в определенных местах поликристалла зависит температуры отжига. Предложен метод анализа угловых параметров зерен в 2D-структурах. Показано, что значения углов группируются вокруг дискретных величин 2π , 3π , 4π определяемых заполнением двумерного пространства многоугольниками Вороного-Дирихле.

Проведена однозначная идентификация интерметаллических фаз в сложнолегированных сплавах Zr (тройных, четверных) и исследована последовательность фазовых превращений при термомеханической обработке (ТМО), а также проанализирована кинетика фазовых превращений в интерметаллических фазах. Определены характерные энергии активации объемных превращений, исследованы процессы взаимодействия субструктуры матрицы и включений второй фазы при ТМО.

Изложены основы металловедческого моделирования ядерных трансмутационных эффектов в сплавах циркония. В качестве модельных исходных сплавов используем сплавы на основе циркония с добавками железа, ниобия и хрома, молибдена, ванадия, меди и тантала. Микроструктура тройных сплавов, моделирующих трансмутационные явления, отличается от микроструктуры исходных сплавов и определяется механизмами кристаллизации двойных и тройных сплавов на основе циркония. Ансамбли частиц интерметаллидов в различных исходных сплавах и сплавах, образовавшихся после трансмутации, характеризуются различным типом связи с циркониевой матрицей. Исходные сплавы и моделирующие трансмутационные эффекты сплавы характеризуются различным поведением при имитационном облучении сплавов, что подтверждено результатами работ [263]. Необходимо учитывать электронную структуру легирующих элементов, состав и концентрацию технологических примесей в сплавах при полном анализе процессов трансмутации на эволюцию микроструктуры сплавов циркония под облучением.