

УДК 669.295: 539.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЯДЕРНЫХ ТРАНСМУТАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СОСТАВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВАХ

В.Г. Кириченко, А.И. Кирдин

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Институт высоких технологий,
61108, г. Харьков, пр. Курчатова, 31, E-mail: kirichenko@pht.univer.kharkov.ua*

Поступила в редакцию 25 июля 2006 г.

Изложены результаты металлургического моделирования ядерных трансмутационных эффектов в сплавах циркония. В качестве модельных исходных сплавов использованы сплавы на основе циркония с добавками железа, ниобия и хрома, молибдена, ванадия, меди и тантала, приготовленные с помощью электроннолучевой плавки. Исследование структуры и фазового состава модельных сплавов проведено с помощью ядерной гамма-резонансной спектроскопии. Найдено, что микроструктура тройных сплавов, которыми моделируются трансмутационные явления, отличается от микроструктуры исходных сплавов и определяется механизмами кристаллизации двойных и тройных сплавов на основе циркония и особенностями фазообразования. Показано, что возможные варианты образования фаз в модифицированных сплавах и эволюция микроструктуры таких сплавов, по сравнению с исходными сплавами, приводят к неравномерному и неоднородному формированию выделений фаз другого состава и другой структуры. В сплавах Zr-Fe основная часть атомов железа связана в фазах Zr_3Fe и Zr_2Fe ; в сплавах Zr-Fe-V и Zr-Fe-Cr – в фазах смешанного состава $Zr(Fe,V)_2$ и $Zr(Fe,Cr)_2$, соответственно; в сплавах Zr-Fe-Mo – в фазах $(Zr,Mo)_2Fe$ и $(Zr,Mo)Fe_2$; в сплавах Zr-Fe-Nb – в фазах $(Zr,Nb)_2Fe$ и $(Zr,Nb)Fe_2$; в сплавах Zr-Fe-Ta – в фазах $(Zr,Ta)_2Fe$ и $(Zr,Ta)Fe_2$. Кристаллическая структура и тип исходных и образовавшихся после трансмутации интерметаллидов различны. Ансамбли частиц интерметаллидов в различных исходных сплавах и сплавах, образовавшихся после трансмутации, характеризуются различным типом связи с циркониевой матрицей.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: сплавы циркония, ядерные трансмутации, металлургическое моделирование, эволюция микроструктуры, фазовые превращения, интерметаллиды.

Создание и развитие мощной, эффективной и безопасной энергетики развитых стран мира, в том числе и Украины, практически невозможно без использования ядерной энергии. Ядерная энергетика базируется на многоотраслевой промышленности страны и включает добычу ядерного топлива и производство конструкционных материалов, обогащение топлива и производство тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) для активной зоны ядерных реакторов, выгорание топлива в активной зоне ядерных реакторов и производство электроэнергии, переработку отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), регенерацию, удаление и захоронение радиоактивных отходов (РАО). Эта многоотраслевая цепочка составляет замкнутый, или полный ядерный топливный цикл (ЯТЦ). При этом особое внимание уделяется проблеме конструкционных материалов ядерных реакторов [1-3].

На всех этапах полного или неполного ЯТЦ исключительно важна роль ядерных превращений или ядерных трансмутационных эффектов, протекающих в ядерном топливе и конструкционных материалах активной зоны ядерных реакторов и приводящих к необратимым процессам, в частности, к модифицированию исходного состава и микроструктуры сплавов. При ядерных превращениях протекают ядерные реакции различных типов. Ядерные реакции под действием нейтронов в большинстве случаев протекают с поглощением энергии Q . Для реакций (n,p) у большинства ядер значение Q невелико (кроме H^3 и N^{14}). Для ядерных реакций (n,α) , в случае лёгких ядер, энергия Q также невелика (Li^6 и B^{10}). В ядерных превращениях особое место занимает реакция деления тяжёлых 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) [4].

Особенно важен анализ трансмутационных эффектов и их последствий в сплавах циркония, как основного конструкционного материала оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) активной зоны ядерных реакторов на тепловых нейтронах. Циркониевые сплавы с различными легирующими добавками (табл. 1) и широко используемые в Украине и России цирконий-ниобиевые сплавы Э-110 (Zr-1%Nb) и Э-125 (Zr-2,5%Nb), обладают удовлетворительными механическими и прочностными характеристиками для этих целей. Эти сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью при эксплуатации в диапазоне температур 570-590 К в условиях интенсивного нейтронного облучения и коррозионно-активной перегретой водяной среды под высоким давлением (вода высоких параметров). При повышении температуры эксплуатации (что выгодно для увеличения степени выгорания ядерного топлива) характеристики циркониевых сплавов существенно ухудшаются. Кроме того, существует потребность в увеличении срока эксплуатации циркониевых оболочек ТВЭЛов при повышенных маневренных условиях реакторной кампании и длительности самой кампании, что требует как уточнения состава легирующих элементов в сплавах циркония, так и повышения уровня контроля за технологическими примесями в них.

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

Табл. 1. Состав используемых и перспективных сплавов на основе циркония

Состав сплава (вес.%)	Циркалой-1	Циркалой-2	Циркалой - 3			Циркалой-4	Безникелевый циркалой – 2	Оженит	Сплав 635
			a	b	c				
Sn	2,5	1,5 (1,2-1,7)	0,25	0,50	0,50	1,5 (1,2-1,7)	1,5 (1,2-1,7)	0,5	1,3
Fe	-	0,12 (0,07-0,2)	0,25	0,40	0,20	0,15	0,20 (0,18-0,24)	0,1	0,4
Cr	-	0,1 (0,05-0,15)				0,1(0,07-0,13)	0,1 (0,05-0,15)		
Ni		0,05 (0,03-0,08)			0,20	0,1	0,007	0,1	
(Fe+Cr+Ni)	-	(0,18-0,38)						0,2	0,4
Nb	-	-	-	-	-	-	-	0,1	1,0
O	-	0,1-0,14	-	-	-	0,04-0,1	0,1-0,14		0,07-0,1

Большинство химических элементов, используемых для легирования циркония, обладают малой растворимостью в α -Zr (кроме ниобия), что практически всегда приводит к образованию в металлической матрице сплавов интерметаллических включений сложной структуры и разнообразного состава. В работах [5-7] получены экспериментальные данные о кинетике и механизмах фазовых превращений интерметаллических фаз в металлических многокомпонентных сплавах и модельные представления о закономерностях образования, формирования, эволюции и сегрегации фаз. Однородное распределение легирующих добавок в виде частиц (размером 10-30 нм) интерметаллических включений в матрице циркония повышает механические свойства циркония и его сплавов. Коррозионная и радиационная стойкость сплавов циркония зависит от стойкости самих интерметаллических фаз, их распределения в матрице сплавов и степени когерентности связи частиц интерметаллидов с циркониевой матрицей сплавов.

Кроме проблемы оптимального легирования циркония в металловедении циркониевых сплавов важна проблема температурной, фазовой и радиационной стабильности микроструктуры сплавов, так как очевидно, что выход за границы стабильности сплавов в процессе их эксплуатации может привести к возникновению аварийных ситуаций.

Увеличение срока эксплуатации циркониевых ТВЭЛов приводит к более длительному их облучению. Это требует необходимости учета ядерных превращений (ядерных реакций трансмутации), при которых в процессе нейтронного облучения в условиях эксплуатации сплавов металлическая матрица Zr, легирующие добавки (Nb, Sn, Ni, Fe, Cr), технологические примеси (O, Si, S, H) превращаются в химические элементы, отсутствующие в исходных сплавах до облучения. Образование химических элементов при ядерной трансмутации является результатом радиационного захвата тепловых и замедляющихся нейтронов и зависит от концентрации исходных элементов, потока нейтронов, сечений ядерных реакций, времени облучения и степени обогащения топлива.

В качестве исходных компонентов циркониевых конструкционных материалов рассматривают, прежде всего, цирконий, затем ниобий, далее Cr, Fe и Ni (см. табл. 1). 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.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Основная идея настоящей работы 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 выбирать 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 для моделирования и анализа влияния ядерных трансмутационных эффектов на структуру и эволюцию микроструктуры и состава интерметаллических фаз в сплавах, например, на основе циркония.

В работе изложены 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 проведено на ряде модифицированных сплавов на основе циркония с добавками молибдена, ванадия, меди и тантала, приготовленных с помощью электроннолучевой плавки. Такой подход полностью оправдан, так как считается [8], что трансмутация ядер легирующих элементов Cr, Fe, Ni, не влияет на микроструктуру сплавов циркония.

Исследование структуры и фазового состава модельных сплавов проведено с помощью ядерной гамма-резонансной спектроскопии (ЯГР). ЯГР или эффект Мессбауэра - один из наиболее информативных методов ядерно-физических исследований - широко применяется при изучении радиационного и коррозионного воздействия на структурно-фазовое состояние циркония и его сплавов. Мессбауэровские исследования циркониевых сплавов, легированных изотопами Fe^{57} и Sn^{119} , позволяют изучать процессы фазообразования и формирования интерметаллидов, фазовых превращений и сегрегации фаз, исследовать диффузию легирующих элементов и миграцию интерметаллических фаз в сложнолегированных сплавах циркония.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В табл. 2 приведены значения допустимых технологических добавок в йодидном (йодном) цирконии. Этот перечень включает 16 химических элементов, среди которых в количественном отношении выделяются Nb, Fe, Hf, Cu, Ni, Ti, Mo. В цирконии полученном другими методами содержание технологических добавок может быть выше. На основе йодидного циркония были приготовлены методом электроннолучевой плавки в вакууме сплавы, состав которых приведен в табл. 3. Добавки железа были обогащены стабильным изотопом Fe^{57} до 85%. Использовали ванадий марки ВЭЛ-1, чистота Cr - 99,85%, Nb - 99,85%, Mo - 99,7%, Ta - 99,7%. Были приготовлены несколько серий сплавов. После электроннолучевой плавки шихты слитки подвергали гомогенизирующему отжигу в вакууме $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па в течение 50 часов при 973 К. Схема проведения термомеханической обработки приведена на рис.1.

Табл. 2. Химический состав партии прутков иодного циркония. Сертификат № 31.

№ п/п	Элемент	По ГОСТу	Фактически
1	Zr		99,76
2	Nb	0,3	0,03
3	Fe	0,1	0,02
4	V	0,01	$5 \cdot 10^{-5}$
5	Ca	0,03	<0,01
6	Si	0,05	0,006
7	Hf	0,07	0,05
8	Cu	0,1	0,004
9	Ni	0,1	0,01
10	Ti	0,2	0,02
11	N ₂	0,01	0,005
12	Mo	0,1	0,007
13	C	0,05	0,02
14	Al	0,05	0,005
15	O ₂	0,05	0,02
16	Sn	0,2	<0,01

Продукция соответствует МРТУ-95-67-67. Сорт «А».

Табл. 3. Состав исследованных сплавов на основе циркония

№ п/п	Состав сплава (ат. %)
1	Zr-0,51%Fe
2	Zr-1,03%Fe
3	Zr-0,51%Fe-0,5%Nb
4	Zr-0,51%Fe-1,0%Nb
5	Zr-0,51%Fe-0,5%Cr
6	Zr-0,51%Fe-0,3%Mo
7	Zr-0,51%Fe-0,5%Mo
8	Zr-0,51%Fe-0,5%V

Рентгенографические исследования сплавов проводили ионизационным методом на установке ДРОН 3.0 в $Cu\ k_{\alpha}$ -излучении. Параметры решетки a и c определяли комбинированным методом графической экстраполяции и расчета. Для отожженных образцов точность в определении параметров решетки составляла $5 \cdot 10^{-4}$ Å. Рентгеноструктурный анализ показал, что на всех этапах ТМО сплавов на основе циркония фазовый состав представлен только α -фазой Zr. Кроме линий α -Zr наблюдались очень слабые рефлексы

интерметаллических фаз, фазовый анализ которых представляется затруднительным.

Мессбауэровские спектры поглощения регистрировали с помощью ядерного гамма-резонансного спектрометра ЯГРС-4М. Для регистрации спектров поглощения при $T=80$ К и $T=4,5$ К образцы помещали в криостат типа Р-118.

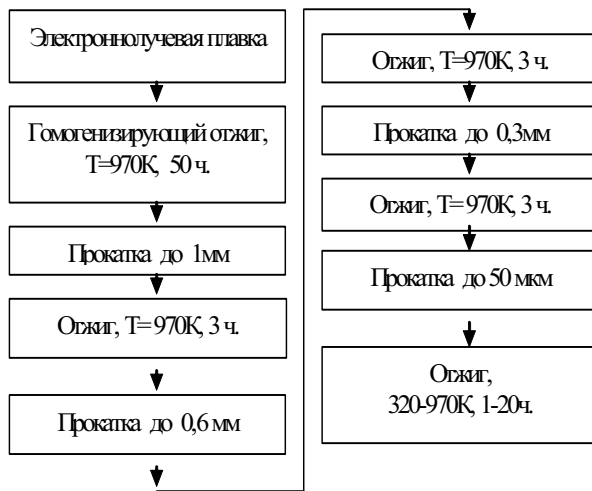


Рис. 1. Схема термомеханической обработки сплавов

Источник γ -квантов Co^{57} в матрице Cr находился при комнатной температуре. Оценку размеров выделений вторых фаз проводили с помощью электронного микроскопа ЭМ-200. Рентгеноспектральный анализ поверхности сплавов циркония производили на спектрометре "Самбах MBX 268".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Используем предложенную выше схему моделирования трансмутационных эффектов. Взаимодействие с тепловыми нейтронами и ядерные превращения сплавов определяется 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 р.п.м. 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 р.п.м. в тех же условиях);
- для олова Sn (-0,037) – это In (-0,055), Sb (+0,019), Te (-0,372);
- для Fe (-0,512) – это Mn (-0,464), Co (-0,512);
- для хрома (-0,488) – это V (-0,413), Mn (-0,464) и Fe (-0,512);
- в случае Ni (-0,533) – это Co (-0,512), Fe (-0,512), Cu (-0,488);
- в случае V (-0,413) – это Cr (-0,488); в случае Si – это S, P, появление тантала возможно в результате трансмутации гафния, всегда содержащегося в цирконии.

Содержание остальных добавок (кроме Mo), образовавшихся в результате трансмутации, составляет единицы и доли р.п.м. Рассмотрим два ряда сплавов на основе циркония, приведенных в табл. 3, – исходный ряд и модифицированный ряд сплавов.

Таблица. 3. 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

С металловедческой точки зрения тройные сплавы циркония Zr-Fe-Me, представленные в табл.3, можно разделить на две группы, характеризующиеся сходными чертами диаграмм состояния бинарных систем Zr-Me в каждой группе, где Me - добавка. 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 (и 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 [7].

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. 2-5 представлены Мессбауэровские спектры поглощения циркониевых сплавов. Спектр сплава Zr-Fe при комнатной температуре является дублетом с более интенсивным правым компонентом как для фольг, так и для порошков (рис. 2а). Отжиг уменьшает асимметрию интенсивностей линий дублета, но полного выравнивания интенсивностей не происходит. Общий вид спектра и асимметрия интенсивностей компонентов дублета сохраняются и при понижении температуры до 80 и 4,2 К. Положение пика спектра δ и величина расщепления Δ близки к соответствующим значениям спектра, отнесенного к интерметаллиду Zr_3Fe . В α -области богатых цирконием сплавов Zr-Fe могут образовываться интерметаллиды Zr_2Fe , Zr_3Fe и Zr_4Fe . Фаза Zr_2Fe кристаллизуется в структуре типа C16 (типа $CuAl_2$) и имеет тетрагональную структуру с параметрами кристаллической решетки: $a=6,39\text{\AA}$, $c=5,60\text{\AA}$. Примесь кислорода стабилизирует фазу Zr_2Fe со структурой типа Ti_2Ni . Стабильная при комнатной температуре фаза Zr_3Fe образуется после высокотемпературного отжига (1100-1200 К) и имеет орторомбическую структуру типа Re_3V со значениями параметров: $a=3,326\text{\AA}$, $b=10,988\text{\AA}$, $c=8,807\text{\AA}$.

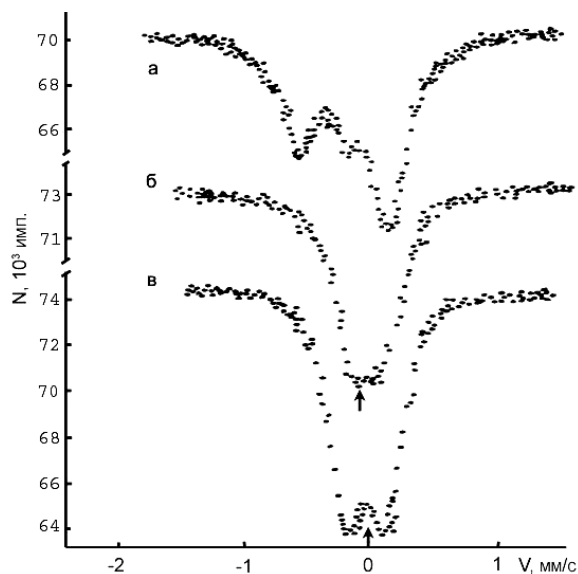


Рис. 2. Мессбауэровские спектры поглощения сплавов

- а) Zr-1,03%Fe,
б) Zr-0,51%Fe-0,5%Cr,
в) Zr-0,51%Fe-0,5%Mo.

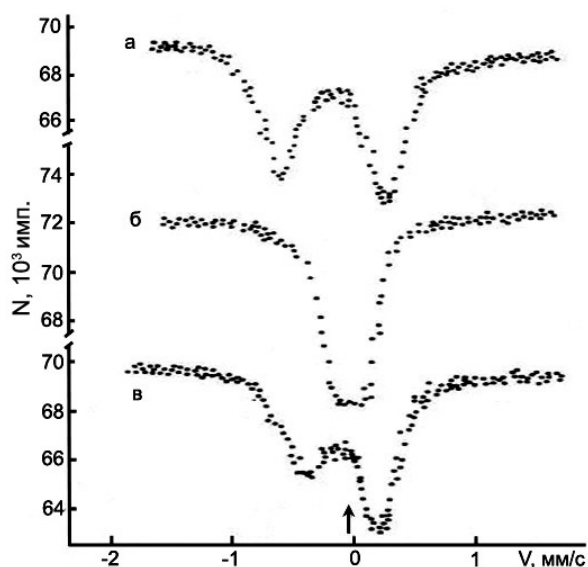


Рис. 3. Мессбауэровские спектры поглощения сплавов

- системы Zr-Fe-Nb
а) исходный, б) после отжига (970К, 5ч.),
в) Zr-Fe-Ta (после отжига 970К, 5ч.)

На ранней стадии кристаллизации сплава $Zr_{80}Fe_{20}$ образуется метастабильная фаза α - Zr_4Fe с гексагональной структурой и параметрами кристаллической решетки: $a = 5,045\text{\AA}$ и $c = 3,121\text{\AA}$. При закалке сплава с концентрацией железа 20% обнаружена и орторомбическая фаза β - Zr_4Fe с параметрами решетки: $a=3,283\text{\AA}$, $b=3,553\text{\AA}$, $c=6,687\text{\AA}$. Метастабильная орторомбическая фаза β - Zr_4Fe была обнаружена также после лазерного облучения системы Fe-Zr [9]. Так как локальное окружение атомов железа в этих фазах некубическое, то их спектры должны характеризоваться квадрупольным расщеплением или уширением. Параметры спектра (рис. 2а) характерны для фазы Zr_3Fe с добавкой Zr_2Fe и β - Zr_4Fe .

Введение ванадия и хрома в сплав Zr-Fe приводит к резкому изменению вида спектра: вместо дублета возникает одиночная уширенная линия (рис. 4а). Уменьшение градиента электрического поля на ядрах ^{57}Fe указывает на образование фаз смешанного состава на основе ZrV_2 и $ZrCr_2$, соответственно. Формированию этих фаз благоприятствуют следующие факторы. Линии ликвидуса в системах Zr-V и Zr-Cr лежат выше соответствующей линии в системе Zr-Fe для богатых цирконием сплавов. Так как концентрации примесей Fe и V в Zr составляли менее 1 вес.%, то вследствие разбавленности сплава можно считать, что коэффициенты распределения примесей Fe и V в тройном сплаве Zr-Fe-V не будут существенно отличаться от коэффициентов двойных систем. Коэффициенты распределения примесей Fe и V между твердой и жидкой фазами в бинарных системах Zr-Fe и Zr-V при кристаллизации примерно равны (соответственно, 0,27 и 0,32 при 2133 К).

Кристаллическая структура единственного в системе Zr-V интерметаллида ZrV_2 , обладающего кубической структурой типа C15, термодинамически более стабильна, чем структура типа C16, в которой кристаллизуется Zr_2Fe .

Кристаллическая структура ZrV_2 и $ZrCr_2$ относится к типу C15 ($MgCu_2$), и так как является кубической, то 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 $1230^\circ C$, а фазы Zr_4Fe и Zr_3Fe в системе Zr-Fe начинают формироваться таким же образом при 880 и $1100^\circ C$, соответственно [10]. 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 К и $4,2$ К уширяет Мессбауэровский спектр поглощения сплава Zr-Fe-V (рис. 4). 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 .

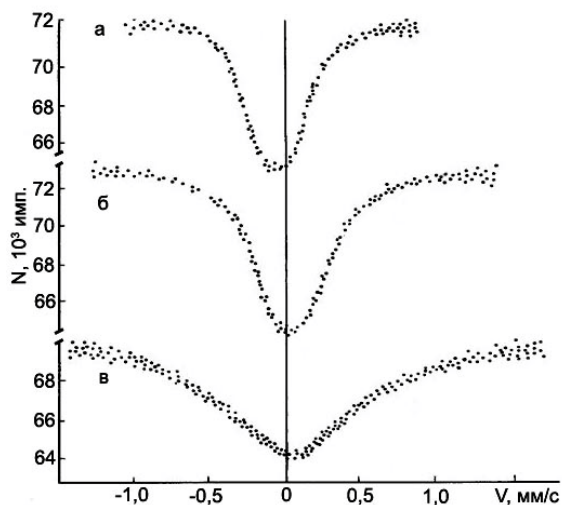


Рис. 4. Мессбауэровские спектры поглощения отожженного сплава Zr-Fe-V.
а) 300 К, б) 80 К, в) $4,2$ К.

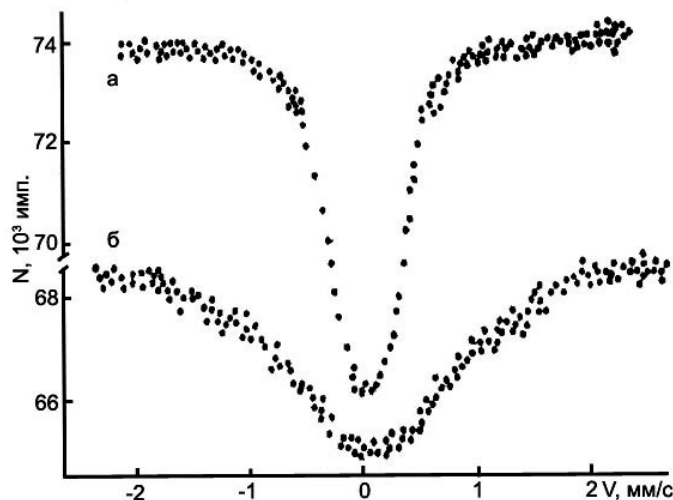


Рис. 5. Мессбауэровские спектры поглощения отожженного сплава Zr-Fe-Cr.
а) 80 К, б) $4,2$ К.

При понижении температуры до 80 К и $4,2$ К Мессбауэровский спектр поглощения сплава Zr-Fe-Cr также уширяется, что может быть связано с протекающими в этом диапазоне температур, как и для сплавов Zr-Fe-V, кристаллографическими и магнитными переходами в выделениях фазы $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$ (рис. 5).

Так как атомные радиусы Fe, V, Cr близки и поэтому наблюдается формирование фаз $Zr(Fe_xV_{1-x})_2$ и $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$ с замещением атомами Fe атомов V и Cr в фазах ZrV_2 и $ZrCr_2$. Отметим меньшую эффективную валентность V по сравнению с Cr. С другой стороны, хотя эффективные валентности Cr и Mo близки, сильное различие размеров их атомов приводит к образованию фаз с замещением атомов Zr атомами Mo.

Поэтому влияние добавки Mo отличается от влияния V и Cr. Спектр, снятый сразу после сплавления, сильно уширен и имеет интенсивный правый компонент. После отжига более четко проявляется дублетная структура спектра (рис. 2в), подобная спектру сплава Zr-Fe (рис. 2а), 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). Фаза $ZrFe_2$ при комнатной и более низких температурах является ферромагнитной и характеризуется шестилинейчатым спектром поглощения, который отсутствует в нашем случае. Дублетная структура спектра на рис. 2в указывает, что железосодержащий интерметаллид формируется на основе структуры типа C16, в которой кристаллизуется фаза Zr_2Fe .

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

Соединение $(Zr_xMo_{1-x})Fe_2$ имеет структуру типа C15 для $x > 0,75$ и типа C14 для $x < 0,5$. Температуры Кюри лежат выше 300 К для $x > 0,5$. Спектр фазы $MoFe_2$ со структурой типа C14 характеризуется при комнатной

температуре сдвигом, близким к сдвигу фаз WFe_2 и $NbFe_2$ и небольшим квадрупольным расщеплением (около 0,45 мм/с при комнатной температуре), приводящим лишь к уширению [7-9,11-12].

Таким образом, учитывая фазовый состав тройной системы Zr-Fe-Mo в β -области [13], 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.

Введение Nb в сплав Zr-Fe приводит к уширению линий и уменьшению расщепления дублета (рис.3а). Отжиг существенно изменяет фазовый состав сплава: вместо дублетного спектра поглощения наблюдается одиночная уширенная линия (рис. 3б). В богатых цирконием сплавах Zr-Fe-Nb, содержащих до 15 вес.% (Nb+Fe), в интервале 873-1373К образуется фаза Zr_2Fe . Рентгеноструктурный и электронномикроскопический анализы закаленных из β -области сплавов Zr-13%Nb-5%Fe также показали присутствие этой фазы [10,14-16]. Из вида представленных на рис. 3а,б спектров следует вывод о наличии этой фазы в α -области в заметном количестве.

Как и в случае сплава Zr-Fe-Mo, следует предположить присутствие выделений фазы смешанного состава $(Zr_xNb_{1-x})Fe_2$, учитывая сильную асимметрию интенсивностей компонентов дублета. Эта фаза имеет структуру типа C15 для $x > 0,65$ и структуру типа C14 для $x < 0,55$. Она ферромагнитна для больших x , причем, если $x > 0,7$, то температура Кюри выше 300 К [11]. Изомерный сдвиг $(Zr_xNb_{1-x})Fe_2$ и квадрупольное расщепление для структур C15 и C14 при комнатной температуре не зависят от состава (постоянные квадрупольного взаимодействия соответственно равны 0,7 и 0,9 мм/с). Таким образом, в сплавах Zr-Fe-Nb на основе циркония 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. 3в). По аналогии со сплавом Zr-Fe-Nb и в этом случае также можно предположить наличие по крайней мере двух железосодержащих фаз, одна из которых кристаллизуется на основе соединения $Zr_2Fe - Zr,Ta)_2Fe$ (она распадается при отжиге, как и в случае сплава Zr-Fe-Nb), а вторая - на основе $TaFe_2$, а именно - $(Zr,Ta)Fe_2$.

По данным электронной микроскопии выделения вторых фаз в деформированных сплавах распределены равномерно в металлической матрице без выраженной тенденции их сосредоточения по границам зерен (рис. 6-7). Размеры зерен до температур отжига 720-770 К составляют 1-5 мкм. Средний размер частиц интерметаллидов во всех деформированных железосодержащих сплавах перед отжигом равен 100-200 Å. При температурах выше 670 К в железосодержащих сплавах начинается рост зерен (в среднем до 50 мкм) и частиц выделений. Так, отжиг при 970 К в течение 15 ч приводит к увеличению размера частиц в сплаве Zr-1,02%Fe до 1100 Å, в сплаве Zr-0,51%Fe-0,5%Nb - до 600 Å, в сплаве Zr-0,51%Fe-0,51%V - до 700 Å.

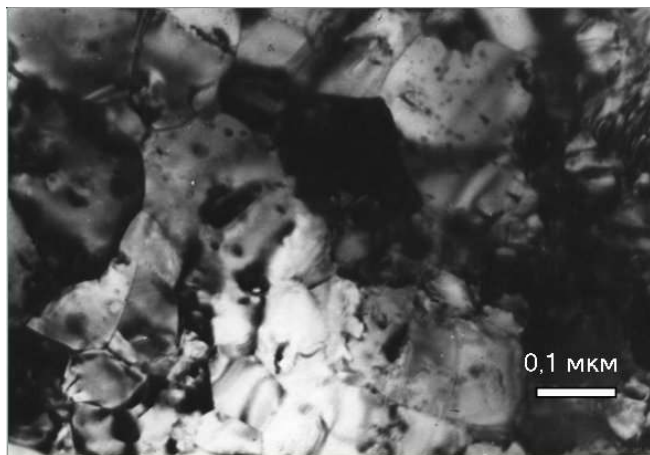


Рис.6. Структура сплава Zr-0,51%Fe-0,5%Nb после отжига при 770К в течение 5ч.

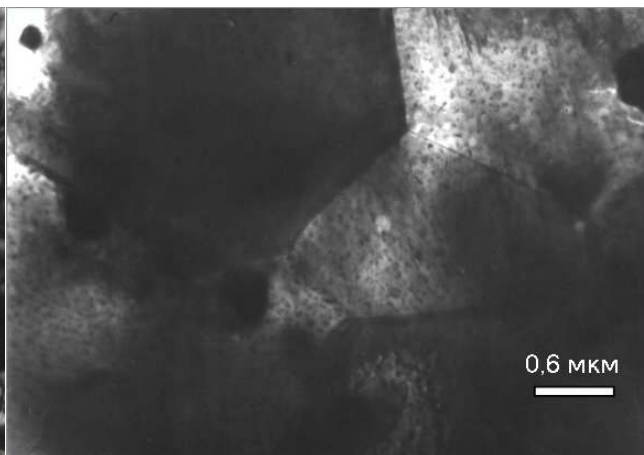


Рис.7. Структура сплава Zr-0,51%Fe-0,5%Nb после отжига при 970К в течение 15ч.

С точки зрения изменения микроструктуры исходных сплавов, приведенных в табл.2, при их возможной модификации в результате ядерной трансмутации иной может быть последовательность анализа влияния легирующих добавок, но картина формирования микроструктуры от этого не изменяется.

Радиационная стойкость сложнолегированных циркониевых сплавов, в частности, зависит от радиационной стойкости нанокристаллических интерметаллических включений, формирующихся в матрице сплавов. Радиационному воздействию, приводящему к разупорядочению и аморфизации интерметаллических включений подвергается как внешняя зона включений, так и часть матрицы, при этом наблюдается увеличение среднего размера частиц и снижение их концентрации [17].

Кроме того, возможно, вследствие повышения концентрации легирующих элементов в образующейся оксидной пленке [12] на циркониевых сплавах оболочки ТВЭЛов с учетом симбатного понижения

концентрации добавок в матрице сплавов может наблюдаться снижение сопротивления ползучести оболочки. Принято считать что работоспособность сплавов определяется наличием примесей и трансмутационным образованием атомов Mo из Zr и Nb, а распределение атомов после трансмутации является случайным и равномерным в объеме сплава [3, 8].

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 - 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 возможно приводит к соответствующему понижению ползучести, но и более высокой температурой эвтектики в системе Zr-Mo и формированием после трансмутации 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 $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$ (по данным рис. 5) 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, 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, необходимо проведение детальных исследований влияния изменения элементного и фазового состава на микроструктуру сплавов в процессе имитационных экспериментов по облучению и при анализе коррозии сплавов в агрессивных средах, в частности, в воде высоких параметров. Эти направления должны входить в новую схему исследований последствий эффекта ядерной трансмутации компонентов циркониевых сплавов.

ВЫВОДЫ

На основе результатов проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- 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 сплавы и сплавы, моделирующие трансмутационные эффекты, по-видимому, характеризуются различным поведением при имитационном облучении сплавов, что подтверждено результатами работ [10,13-16].

- Исходные сплавы и сплавы, моделирующие трансмутационные эффекты, должны характеризоваться различным поведением при коррозионных испытаниях в воде высоких параметров [12,18].

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Неклюдов И.М. Состояние и проблемы атомной энергетики в Украине // Труды XVI Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, 6-11 сентября 2004, Алушта, Крым. -С.3-4.
2. Akebi M. Technical Aspects/Effects at Early Days of Nuclear Development-Birth of Zirconium Alloys and Channel Type Reactors // Nuclear Safety Research Association. Kharkov, Nov. 2003. -16 p.
3. Воеводин В.Н., Неклюдов И.М. Эволюция структурного состояния и радиационная стойкость конструкционных материалов. - Киев: Наукова думка, 2006. -376 с.

4. Волков В.В. Труды Международной конференции по избранным вопросам структуры ядра, Дубна, 1976. -Т.2. - С.45-65.
5. Игрушин В.В., Кириченко В.Г., Петельгузов И.А., Чекин В.В. Влияние добавок Sn, V, Cr, Mo, Nb, и Ta на локальное окружение примесных атомов Fe в α -Zr // Физика металлов и металловедение. -1983. -Т.55, №6. -С.1143-1149.
6. Игрушин В.В., Кириченко В.Г., Петельгузов И.А., Чекин В.В. Взаимодействие добавок ванадия и меди с примесными атомами железа в α -Zr // Известия АН СССР. Сер. Металлы. -1982. -№1. -С.87-90.
7. В.В. Чекин, В.Г. Кириченко, Резниченко Э.А. Сверхтонкие взаимодействия и радиационные повреждения в металлах. - Киев: Вища школа, 1986. -136с.
8. Northwood D.O., Gilbert R.W., Bahen L.E., Kelly P.M. e.a. Characterization of neutron irradiation damage in zirconium alloys // J. Nucl. Mater. -1979. -V.79. -P.379.
9. Кириченко В.Г., Чекин В.В. Мессбауэровское исследование приповерхностной сегрегации в сплавах циркония // В Сб. "Взаимодействие мессбауэровского излучения с веществом". М.: Изд-во МГУ, 1987. -С.18-21.
10. Kirichenko V.G., Igrushin V.V. Conversion Electron Mossbauer Spectroscopy (CEMS) of Irradiated Zirconium Alloys // Proc.Contr.Pap. Int. Conf. «Physics in Ukraine» 22-27 June. Kiev, ВІТР, 1993, p.109.
11. Greenwood L.R. Neutron source characterization and radiation damage calculations for material studies // J. Nucl. Mater. - 1982. -V.108/109. -P.21-27.
12. Игрушин В.В., Кириченко В.Г., Коллеров Э.П., Мнев В.Н., Снурникова А.И., Чекин В.В. Структурно-фазовые превращения в сложнлегированных сплавах циркония // Известия АН СССР. Сер. Металлы. -1989. - №6. -С.956-959.
13. Способ подготовки образцов сплавов циркония к исследованию радиационных повреждений: А.с. №1253279 СССР, МКИ G01N1/28 / В.Г. Кириченко (СССР). - 5 с.
14. Игрушин В.В., Кириченко В.Г., Коллеров Э.П. и др. Амorfизация интерметаллических включений в сплавах циркония при ионном облучении // Вопросы стойкости ЭРИ, элементов и материалов к спец. воздействию. - Москва, 1990. - С.180-181.
15. Кириченко В.Г., Прысь А.Л. Амorfизация нанокристаллических включений интерметаллидов в сплаве Zr - Fe⁵⁷ при ионном облучении. // Вісник Харківського національного університета. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". -2004. - №619. - Вип. 1/23/. - С.105-109.
16. Кириченко В.Г. Влияние облучения на локализованные в поверхностном слое нанокристаллические включения интерметаллидов в сплаве ZrFe⁵⁷ // Труды XVI Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. 6-11 сентября 2004, Алушта, Крым. XVI ICPRP С.101-102.
17. Кобылянский Г.П., Новоселов А.Е., Островский З.Е., Шамардин В.К. Особенности изменений структуры и поведения некоторых циркониевых материалов при повреждающих дозах до 50 сна // Труды XVI Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, 6-11 сентября, 2004, Алушта, Крым. - С.111.
18. Kumar A., Garner F.A. Transmutation-induced deposition profiles in halos surrounding spherical precipitates // Radiation Eff. -1984. -V.82. - P.61-72.

SIMULATION OF NUCLEAR TRANSMUTATION EFFECTS AND THEIR INFLUENCE ON THE INTERMETALLIDE COMPOSITION IN ZIRCONIUM ALLOYS

V.G. Kirichenko, A.I. Kiridin

*Kharkov National University, High Technology Institute,
31 Kurchatov St., Kharkov, 61108, Ukraine. E-mail: kirichenko@pht.univer.kharkov.ua*

The results of physical metallurgy simulation of nuclear transmutation effects in zirconium alloys are stated. The source materials were the zirconium-based alloys produced by electron-beam melting with additions of iron, niobium and chromium, molybdenum, vanadium, copper and tantalum. The research of model alloys structure and phase composition was carried out with the use of nuclear gamma-resonance spectroscopy. It was found that the microstructure of ternary alloys, in which the transmutation effects were simulated, differs from microstructure of source materials and it is determined by crystallization modes of zirconium binary and ternary alloys and phase formation peculiarities. It was shown that possible modes of phase formation in the modified alloys and the microstructure evolution of such alloys lead (in comparison with source alloys) to irregular and heterogeneous formation of phase precipitates with different composition and structure. In Zr-Fe alloys the main part of iron atoms is bounded in Zr₃Fe and Zr₂Fe phases. In Zr-Fe-V and Zr-Fe-Cr alloys it is bounded accordingly in Zr(Fe,V)₂ and Zr(Fe,Cr)₂ mixed phases. In Zr-Fe-Mo alloys it is bounded in (Zr,Mo)₂Fe and (Zr,Mo)Fe₂ phases. In Zr-Fe-Nb alloys it is bounded in (Zr,Nb)₂Fe and (Zr,Nb)Fe₂ phases. In Zr-Fe-Ta alloys it is bounded in ((Zr,Ta)₂Fe and (Zr,Ta)Fe₂ phases. The crystalline structure and type of the starting intermetallides and those formed after transmutation are different. The ensembles of both kinds of intermetallic particles are characterized by different type of bounding with the zirconium matrix.

KEY WORDS: zirconium alloys, nuclear transmutation, physical metallurgy simulation, evolution of microstructure, phase transformation, intermetallides.