

УДК 548.1:533.9

ФОРМУВАННЯ МУЛЬТИМАСШТАБНИХ СТРУКТУР В СПЛАВАХ ЦИРКОНІЮ**В.Г. Кіріченко, А.Б. Шевцов***Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Інститут високих технологій*

61108, м. Харків, пр. Курчатова, 31

E-mail: kirichenko@pht.univer.kharkov.ua

Надійшла до редакції 29 грудня 2010р.

Проведено дослідження з використанням ядерного гамма-резонансу сплавів на основі цирконію з добавками перехідних металів. Виявлений вплив добавок та їх розмірного фактору на відношення c/a матриці Zr. З підвищенням температури відпалу відбуваються коагуляція частинок інших фаз і сегрегація частинок фаз на поверхні. Побудовані 3D-діаграми в координатах C ($am\% Fe^{57}$) - $T(K)$ - $t(\varepsilon)$ дозволяють проводити аналіз процесів міграції частинок фаз і міграції границь зерен. В сплавах Zr - Fe - Ta розвиток процесу сегрегації включень починається з 870 - 900 К і проходить в різних розмірних масштабах - нанометричному та мікрметричному. Створена початкова база мультимасштабних структур, які утворюються в цирконії та його сплавах при поліморфних, деформаційних та корозійних процесах на різних ієрархічних рівнях масштабування - нанометричному, мікрметричному і макроскопічному.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: мессбауерська спектроскопія, конверсійні електрони, поверхня, мультимасштабні структури.**ФОРМИРОВАНИЕ МУЛЬТИМАСШТАБНЫХ СТРУКТУР В СПЛАВАХ ЦИРКОНИЯ****В.Г. Кириченко, А.Б. Шевцов***Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Институт высоких технологий*

61108, г. Харьков, пр. Курчатова, 31

Проведено исследование с применением ядерного гамма - резонанса сплавов на основе циркония с добавками переходных металлов. Обнаружено влияние добавок и их размерного фактора на отношение c/a матрицы Zr. При повышении температуры отжига происходит коагуляция вторых фаз и сегрегация частиц фаз на поверхности. Построенные 3D-диаграммы в координатах C ($am\%Fe^{57}$) - $T(K)$ - $t(\varepsilon)$ позволяют проводить анализ процессов миграции частиц фаз и миграции границ зерен. В сплавах системы Zr - Fe - Ta развитие процесса сегрегации включений начинается с 870 - 900 К и проходит в различных размерных мультимасштабах - нанометрическом и микрометрическом. Создана начальная база мультимасштабных структур, образующихся в цирконии и его сплавах при полиморфных, деформационных и коррозионных процессах на различных иерархических уровнях масштабирования - нанометрическом, микрометрическом и макроскопическом.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: мессбауэровская спектроскопия, конверсионные электроны, поверхность, мультимасштабные структуры**FORMATION OF MULTYSCALE STRUCTURES IN ZIRCONIUM ALLOYS****V.G. Kirichenko, A.B. Shevtsov***Kharkov National Karazin University, High Technology Institute*

31 Kurchatov St., Kharkov, 61108, Ukraine

The investigation by nuclear gamma-resonance of zirconium-based alloys with transition metal additions after thermo mechanical treatment was carried out. The influence of additions and their size factors on the c/a relation of Zr matrix was founded. Under increasing of ageing temperature the coagulation of second phases and segregation of phase particles on the surface have taken place. The building 3D-diagrams in C ($at\%Fe^{57}$) - $T(K)$ - $t(h)$ coordinates allowed to carry out the analysis of phase particle migration and boundary grain migration processes. In alloys of Zr - Fe - Ta systems the development of inclusions segregation is beginning from 870-900 K and this process developed on various size multiscales - nanometrical and micrometrical. The initial base of multiscale structures, which formed under polymorphic, deformation and corrosion processes on various hierarchical scaling levels - nanometrical, micrometrical and macroscopic scales was created.

KEY WORDS: Mössbauer spectroscopy, conversion electrons, surface. multiscale structures

Україна є однією з провідних європейських країн з виробництва електроенергії на АЕС. Ядерна енергетика сьогодні потребує наукового та науково-технічного супроводу експлуатації діючих 15 реакторних блоків, рішення проблеми ліквідації наслідків Чорнобильської катастрофи та переробки радіоактивних відходів (РАВ).

Розвиток ядерної енергетики України на початку XXI століття визначає низка стратегічних і локалізованих у часі короткострокових і середньострокових факторів. До стратегічних факторів, що спричиняють глобальну перевагу виробництва електроенергії на АЕС, можна віднести наступні:

- економічно та екологічно обґрунтоване виробництво більш ніж 50 % всієї електроенергії в Україні;
- відсутність в ядерній галузі значних викидів CO_2 ;
- введення в експлуатацію до 20 нових енергоблоків у відповідності до державної стратегії розвитку галузі;

- розробка методів переробки та мінімізації жорсткості спектру нейтронів відпрацьованого ядерного палива;
- необхідність вирішення проблеми остаточного та надійного захоронення радіоактивних відходів.

До локальних у часі проблем можна віднести наступні:

- введення в дію до 2016 р. двох енергоблоків ВВЕР-1000 на Хмельницькій АЕС;

- можливе створення до 2012 р. заводу з виробництва ядерного палива для українських АЕС;
- можливе збільшення обсягів вітчизняного виробництва уранового концентрату;
- підвищення рівня радіоекологічного контролю в районах видобутку уранової руди, в чорнобильській зоні;
- створення виробництва металургійного і трубного цирконію і оболонок тепловідляючих елементів.

Базою ядерних технологій є багатогалузева промисловість країни, яка вміщує видобуток ядерного палива, виробництво конструкційних матеріалів, збагачення палива та виробництво тепловідляючих елементів для активної зони ядерних реакторів, вигорання палива в активній зоні ядерних реакторів і виробництво електроенергії, переробку відпрацьованого ядерного палива, регенерацію, видалення та захоронення РАВ. Все це створює замкнений ядерний паливний цикл (ЯПЦ). При цьому особлива увага приділяється проблемі конструкційних матеріалів ядерних реакторів [1-4]. У ядерній енергетиці цирконій інтенсивно використовується як матеріал оболонок тепловідляючих елементів (ТВЕЛів) і тепловідляючих зборок (ТВЗ) внаслідок унікально низького поперечного перерізу поглинання теплових нейтронів, задовільних механічних властивостей та високої корозійної стійкості. Широко використовується сплави Zr - 1% Nb і циркалой-2, які успішно працюють у вододіяних реакторах під тиском при температурі близько 570 К. Протягом багатьох років дослідники проводять роботи зі створення нових і удосконалення існуючих цирконієвих сплавів, здатних надійно працювати тривалий час у реакторних умовах при температурах 670 К та вищих, але вимоги до працездатності сплавів цирконію в воді високих параметрів зростають. Підвищення рівня безпеки майбутніх АЕС та їхні економічні показники, вимагає подальшого використання та модернізації цирконієвих тепловідляючих елементів [3]. Це обумовлює необхідність досліджень структурно-фазового стану сплавів цирконію в різних умовах термомеханічного, радіаційного та корозійного впливу. При цьому важливим вопросом є вивчення процесів формування мультимасштабних структур в сплавах цирконію і других сплавах [5-7].

Створення нових сплавів цирконію неможливо без дослідження механізму і кінетики процесів, що протікають в агресивному середовищі під опроміненням і з механічними напруженнями. Безпека ядерної енергетики багато в чому пов'язана з корозійною стійкістю цирконієвих сплавів. Легування залізом підвищує корозійну стійкість, а в сполученні з іншими елементами знижує і радіаційне зростання. Через низькі концентрації атомів заліза в цирконієвих сплавах (0,02 - 1,21 мас. %) застосування відомих методів досліджень, крім месбауерівської спектроскопії (МС), є малоефективним [8]. Крім того, важливим є оптимізація експлуатаційних параметрів цирконієвих сплавів. Значна увага при цьому приділяється дослідженням структурно-фазових перетворень у тонких поверхневих шарах з використанням ядерно-фізичних методів. Одним з таких методів є месбауерівська спектроскопія конверсійних електронів у геометрії зворотного розсіювання на ядрах ^{57}Fe та ^{119}Sn (МСКЕ). Такий варіант МС дозволяє проводити дослідження локального оточення атомів заліза і олова в поверхневих шарах глибиною до 1000 Å та одержувати кількісну інформацію про концентраційний розподіл фаз у тонких поверхневих шарах [9].

Метою даної роботи є вивчення особливостей формування мультимасштабних структур в сплавах цирконію і структури інтерметалевих фаз, що випадають у сплавах при термомеханічній обробці.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Сплави на основі йодидного цирконію готували методом електронно-опромінювальної плавки. Сплави на основі йодидного цирконію мали склад: Zr + 0,31% Fe, Zr + 0,63% Fe, Zr + 0,31% Fe + 0,28% V, Zr + 0,31% Fe + 0,5% Nb, Zr + 0,31% Fe + 1% Ta. Рентгенографічне дослідження сплавів проводили на установці ДРОН-3,0 в $\text{Cu} - k_{\alpha}$ і $\text{Cr} - k_{\alpha}$ опроміненні. Рентгеноспектральний аналіз поверхні сплавів цирконію проводили на спектрометрі Camebaх MBX 268. Фазовий склад інтерметалічних включень визначався методом месбауерівської спектроскопії на конверсійних електронах (МСКЕ). Аналіз поверхні зразків проводили за допомогою мікроскопу JEOL JSM-840. Електронномікроскопічні дослідження проводили за допомогою мікроскопу ЛМ-100 та ЕМ-200.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У табл. 1 представлені рентгенівські дані для йодидного цирконію та значення параметрів ґратів цирконієвої матриці для сплавів і значення відносної електронегативності легуючих добавок.

Відношення c/a параметрів ґратів металевої фази сплавів до відпалу є меншим за аналогічний вираз для чистого $\alpha\text{-Zr}$. З відпалом величина c/a починає збільшуватись та сягає значення, що є характерним для йодидного цирконію. При цьому спостерігається різке звуження рентгенівських ліній. Аналіз рентгенограм деформованих зразків сплаву свідчить про збільшення значень напівширини ліній в порівнянні з йодидним цирконієм, що підтверджує додаткове зміцнення сплаву включеннями (таблиця 1).

Зв'язок структурних особливостей цирконію та його сплавів з властивостями домішок ілюструють рис. 1 та 2. Послідовність позиціонування легуючих добавок на шкалі електронегативностей повністю корелює з аналогічними залежностями від відносної електронегативності таких параметрів як ізомерний зсув, який відповідає зміні s – електронної щільності та квадрупольне розщеплення, що відповідає перекручуванню кристалічної структури. У такій послідовності (V, Nb, Ta, Mo, Fe) зростає також коефіцієнт сегрегації домішок у поверхневому шарі цирконієвих сплавів [9].

Раніше [10, 11] на основі моделі регулярних мультимасштабних структур були досліджені процеси формування великомасштабних структур у мультидіапазоні характерних розмірів 0,1-10 нм на поверхні монокристалу графіту та фазові поліморфні перетворення в цирконії. У сплавах на основі цирконію виявлено сегрегацію залізовмісних інтерметалічних фаз, що випадають у матриці Zr сумісно з формуванням мультимасштабних структур [12].

Таблиця 1.

Параметри ґратів сплавів цирконію				
Сплав	a, Å	c, Å	c/a	Електронегативність μ , відносно Sc
1	2	3	4	5
Zr: α -фаза	3,2317	5,1476	1,5928	Zr:0,09
Zr-Fe	3,2270	5,1476	1,5952	Fe:0,28
Zr-Sn	3,2253	5,1459	1,5955	
Zr-Fe-Sn	3,2281	5,1475	1,5945	Fe:0,28
Zr-Fe-Nb	3,2259	5,1451	1,5953	Nb:0,20
Zr-Fe-Mo	3,2285	5,1479	1,5944	Mo:0,24
Zr-Fe-Ta	3,2267	5,1456	1,5945	Ta:0,21
Zr-Fe-V	3,2274	5,1459	1,5950	V:0,13
Відпалені сплави T=973 K, 5 год., P=5·10 ⁻⁶ мм. рт. ст.				
1	2	3	4	5
Zr+1,3%Sn	3,2255+-5	5,1460+-5	1,5954+-5	
Zr+0,31%Fe+0,65%Sn	3,2270+-7	5,1475+-5	1,5951	Fe:0,28
Zr+0,63%Fe	3,2274+-1	5,1471+-5	1,5948	Fe:0,28
Zr+0,31%Fe+0,28%V	3,2274+-7	5,1459+-5	1,5944	V:0,13
Zr+0,31%Fe+Nb	3,2258+-7	5,1451+-5	1,5949	Nb:0,20
Zr+0,31%Fe+1,0%Ta	3,2266+-7	5,1456+-5	1,5947	Ta:0,21
Zr+0,31%Fe+0,54%Mo	3,2290+-7	5,1481+-5	1,5943	Mo:0,24

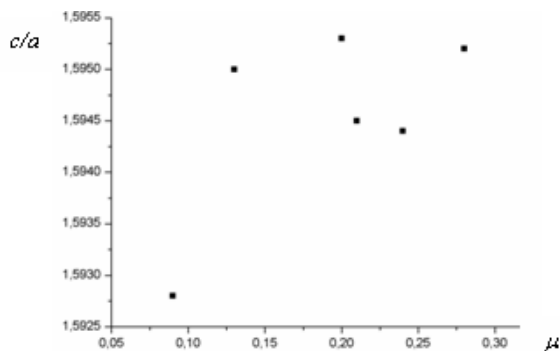


Рис. 1. Залежність c/a для цирконію та його сплавів від відносної електронегативності μ легуючих добавок (відносно Sc, у ридбергах) у послідовності V, Nb, Ta, Mo, Fe.

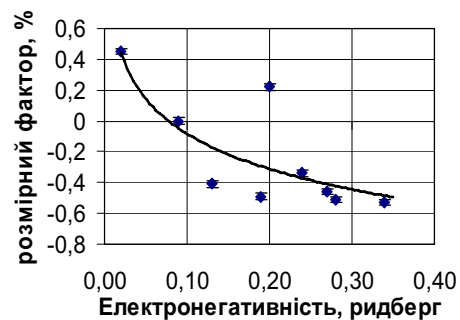


Рис. 2. Співвідношення між розмірним фактором і відносною електронегативністю легуючих добавок у послідовності Y, Zr, V, Cr, Nb, Ta, Mo, Fe, Ni.

Ця сегрегація обумовлена процесами зростання зерен, спільної міграції границь зерен із включеннями інтерметалевих фаз, зростанням зерен і включень фаз у мультидіапазонах в інтервалах 20-30 нм, 100-110 нм, 1-50 мкм. Приклади таких структур наведено на рис. 3.

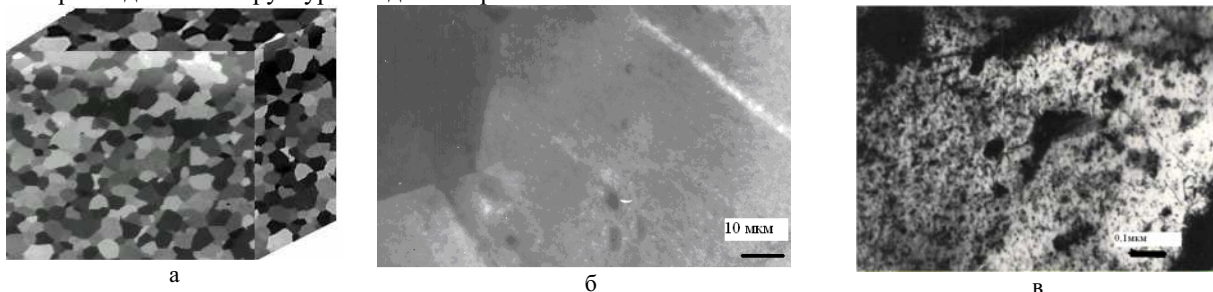


Рис. 3. Мультимасштабні структури: а - макроструктура зразка в діапазоні 100 мкм - 1 см; б - мікрофотографія Zr сплаву в діапазоні 10 - 100 мкм; в - мікрофотографія сплаву Zr-0,51%Fe-0,5%Nb у діапазоні 0,1 - 1 мкм

Зазначені параметри мультидіапазонів пов'язані з відповідними процесами:

- коагуляція частинок інтерметалічних фаз (нанометричний масштаб 20 нм – 100 нм);
- сегрегація інтерметалічних фаз у тонких поверхневих шарах при термічному відпалі (масштаб 100 нм - 300 нм);
- зміна ступеня когерентності зв'язку інтерметалічних фаз із цирконієвою матрицею при складному ле-

гуванні сплавів (масштаб 20 нм - 300 нм);

- міграція міжзеренних границь і зростання зерен цирконієвої матриці в мікроструктурному діапазоні (масштаб 1 мкм - 100 мкм).

При поліморфних і мартенситних перетвореннях, легуванні цирконію, протіканні процесів деформації та двійникування, випаданні в металевій матриці частинок інших фаз та інтерметалідів, сегрегаційних процесах, опроміненні, корозії цирконію і його сплавів, росту оксидних плівок на цирконії і його сплавах істотно розширюються нанометричні діапазони формування структур, через це виникає загальна необхідність аналізу мультимасштабних структур на таких ієрархічних рівнях масштабування:

- нанометричний рівень; мезоскопічний рівень; мікроструктурний рівень; макроструктурний рівень.

У таблиці 2 наведені деякі параметри таких рівнів масштабування в випадку цирконію.

Таблиця 2.

Мультимасштабні структури в цирконії та його сплавах.

Масштаб структури	Характерні розміри	Сплав та генезис Структури	Еволюція структури
структура Елементарна комірка α -Zr ¹	$a = 3,2317 \text{ \AA}$ $c = 5,1476 \text{ \AA}$ $c/a = 1,5928$	Zr: α -фаза	
Елементарна комірка β -Zr.	$a = 3,609 \text{ \AA}$		
Поліморфне перетворення β -Zr \leftrightarrow α -Zr ² .	Зародки α -фази мають форму пластин.	Площина габітусу α - пластин з деяким розкидом близька до $\{111\}_{\beta}$.	
β -Zr з добавкою ⁵⁹ Fe		Швидка дифузія Fe в β -Zr за дисоціативним вакансійно- міжвузловинним механізмом.	Fe прискорює самодифузію Zr з лінійним прискорювальним фактором $b = 47$.
Zr-N ₂	$a = 3,26 \text{ \AA}$, $c = 5,22 \text{ \AA}$		
Zr-H ₂	$a = 3,2335 \text{ \AA}$, $c = 5,1520 \text{ \AA}$ $c/a = 1,539$		
Zr-1 мас.%Nb	$c/a = 1,5931 \text{ \AA}$		
Zr - (0,0036 - 0,21)мас.%Fe			Межа розчинності (0,01±0,001) мас.% Fe
Zr - 1,3% Sn - 1%Nb - 0,4%Fe - 0,1O ₂ , фаза ZrO _{0,35}	Для фази ZrO _{0,35} : $a = 5,65 \text{ \AA}$, $c = 5,20 \text{ \AA}$ об'єм $V = 144 \text{ \AA}^3$.	Окрім інтерметалідів ZrFe ₃ та Zr(NbFe) ₂ утворюється субоксидна фаза ZrO _{0,35} , що є впорядкованим твердим розчином кисню в цирконії.	Оксидна фаза виділяється у вигляді кластерів розміром 3-5 нм. Спостерігаються виділення ZrO _{0,35} . Об'єднання виділень ZrO _{0,35} до 20 нм
структура	Передвиділення наноструктур розміром 10 \AA - 100 \AA . Тонкі плівки на поверхні цирконію. Виділення оксидних фаз у матриці. Двійники та пакети мартенситні. $a = 3,21+0,010 \text{ \AA}$, $c = 5,155+0,005 \text{ \AA}$, $c/a = 1,604+0,006 \text{ \AA}$, $a = 3,225 \text{ \AA}$, $c = 5,170 \text{ \AA}$	Zr - 1,1 мас. % Cu 0,2 мас. %Cu	
Корозія циркалою-4 (Zry-4)	Частинки оксидів від 5 нм до 200-300 нм.	Зростання аморфних і кристалічних частинок, морфології зерен колонного типу з включеннями аморфних оксидів.	
ZrO ₂ на поверхні циркалою -2(Zry-2)	Аморфні фази в плівках тонкіших за 1000 \AA	ZrO ₂ у плівках більше 1000-2000 \AA	
Сплави Э635 та Zry-2 з ізотопами ⁵⁷ Fe та ¹¹⁹ Sn ³ .	Тільки 30% атомів заліза перебувають у твердому розчині в цирконії, а інші - у виділеннях Zr ₃ Fe та (Zr _{1-x} Nb _x) ₂ Fe у сплавах Э635 та Zr ₂ (Fe,Ni) і Zr(Fe,Cr) ₂ у сплавів Zry-2.	Утворений пересичений твердий розчин при відпуску частково розпадається, після автоклавування наявні інтерметалеві сполуки заліза. Реакторні матеріали містять виділення.	
ZrO ₂ (в залежності від легуючих добавок - в 3 модифікаціях - моноклінній, тетрагональній та кубічній ⁴)	В оксидній плівці - стовпчасті та рівновісні зерна менші за 100 нм. У циркалої-2 при товщинах плівки 100-200 \AA поверхня сплаву вкрита епітаксціальними острівцями ZrO ₂ . Шар ZrO ₂ повністю вкриває сплав при товщинах від 1000-2000 \AA .	Кисень дифундує в основному межами кристалітів ZrO ₂ , тому збільшенням розмірів кристалітів і товщини плівки можна пояснити відхилення кінетики окислювання від параболического закону.	При окислюванні циркалою-2 при 500 °C формується стовпчаста структура окисного шару, виділення другої фази можуть заважати зростанню стовпчастих кристалів у циркалоях при нижчих температурах.
α -Zr при окислюванні у водяній парі в діапазоні T = 350-700°C.	Розмір кристалів оксиду змінювався в діапазоні $d = 0,004 - 0,011 \text{ мкм}$.	Зростання оксидів на Zr відбувається за рахунок перенесення кисню по границях зерен оксиду "короткими шляхами" до металу	

¹ Локальне оточення атома в межах 1-ї та 2-ї координатної сфери

² Когерентні співвідношення: $(011)_{\beta} || (0001)_{\alpha}$ та $\langle 1\bar{1}1 \rangle_{\beta} || \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha}$

³ Зразки гартували з області β -фази в галій та витримували в автоклаві при T = 320 °C протягом 72 годин.

⁴ Когерентні співвідношення: у нижньому шарі оксидних плівок для моноклінної, тетрагональної та кубічної структури $(001)_{m} || (110)_{c}$, $(001)_{m} || (200)_{c}$, $(200)_{c} || (110)_{c}$.

Масштаб структури	Характерні розміри	Сплав та генезис Структури	Еволюція структури
Корозія Zr-4	Частинки оксидів від 5 нм до 200-300 нм	Зростання від аморфних і кристалічних частинок до зерен колонного типу з аморфними включеннями.	
Мікроструктура	1 мкм – 100 мкм	Міграція міжзеренних границь та зростання зерен цирконієвої матриці в мікроструктурному діапазоні (1 мкм-100 мкм).	
Макроструктури	100 мкм – 1 мм	Крупні зерна в полікристалах, великі блоки в монокристалі. Товсті оксидні плівки, макротріщини.	

Процеси формування багатомасштабних структур відбуваються у виділених взаємозалежних характерних мультидіапазонах 20 нм - 300 нм та 1 мкм - 100 мкм.

Результати наших попередніх досліджень [8] свідчать про виділення фаз в цирконієвих сплавах. Так, в сплаві ZrCrFe наявні виділення з кубічною модифікацією, в сплаві ZrFe – з орторомбічною фазою Zr₃Fe, в сплавах ZrNb – виділення ГЦУ ZrNbFe та β-Nb, в сплавах ZrCuMo – ОЦК тетрагональна Zr₂Cu фаза та кубічна ZrMo₂ в присутності Мо. Фазовий склад інтерметалічних включень визначався методом МСКЕ. Починаючи з температур відпалу 773 К, приповерхнева сегрегація в сплавах Zr-Fe⁵⁷ та Zr-Fe⁵⁷-Та призводить до різкого збільшення розсіювання в месбауерівських спектрах МСКЕ. Побудовані тривимірні 3D-діаграми (рис. 4) у координатах С (ат.% Fe⁵⁷) – Т(К) – t (години) дозволяють проводити аналіз і розрахунок параметрів міграції частинок включень фаз і міграції границь зерен. У сплавах системи Zr - Fe - Та інтенсивна сегрегація включень починається з температур 870 - 900 К та тривалості термічного відпалу деформованих сплавів від 5 - 10 хвилин. У наближенні Ареніуса для процесу поверхневої сегрегації отримані значення ефективної енергії активації, які у досліджених сплавах мали близькі значення (0,5-0,7 еВ). Такі енергії активації є характерними для процесів, обумовлених міграцією границь зерен у полікристалічних матеріалах і дифузією атомів домішок міжфазовими границями та вільною поверхнею. Усе це дозволяє визначити критерії стану і оцінити властивості поверхневих шарів цирконієвих сплавів.

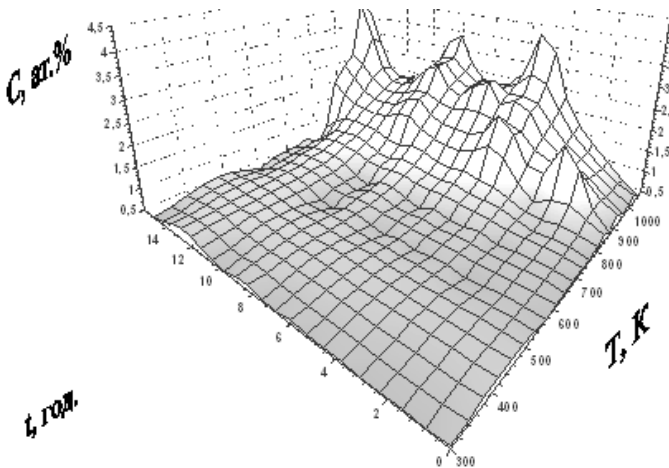


Рис.4. 3D-діаграма в координатах С-Т-t, що демонструє сегрегацію в сплаві Zr - 0,51% Fe - 0,8% Та

Динаміка міграції включень у процесі їхньої сегрегації в сплаві Zr - 0,51 ат.% Fe - 0,8 ат. % Та задовільно узгоджується з результатами аналізу міграції включень у бінарному сплаві Zr – Fe (0,51 ат. % та 1,03 ат. %). Максимальне значення швидкості міграції інтерметалевих фаз у поверхневий шар, оцінене за цими даними, для досліджених сплавів становить $10^{-9} - 5 \cdot 10^{-10}$ м/с. Ці результати підтверджені даними про сегрегацію Fe на поверхні монокристалу сплаву Zr - 0,06 % Fe. У процесі відпалу також спостерігалися два процеси: виділення інтерметалевих фаз і сегрегація Fe. Крім того, відбувається формування великомасштабних структур у вигляді надструктур (1×2) на поверхні з максимумом при температурі 800 К [12]. Порівняння цих даних зі значеннями швидкостей міграції границь зерен

підтверджує припущення про перенесення інтерметалічних фаз у поверхневий шар при переміщенні границь зерен. Рухливість М границь зерен можна оцінити з формули $V=M \cdot \Delta F$, де ΔF – рушійна сила процесу (запасена енергія пластичної деформації). Оцінка рухливості М змінюється в межах (10^{-12} - 10^{-16}) м⁴/Дж·с для різних режимів обробки деформованих сплавів, в тому числі для пучкової та лазерної.

Логічним є зменшення інтегральної величини ефекту розсіювання при збільшенні тривалості відпалу до 30 годин і його температури до 1000 - 1100 К (рис.4). Це пов'язано з розмоктуванням включень у приповерхневому шарі при тривалій термообробці. Одночасно відбуваються два конкуруючі процеси: сегрегація включень і розмоктування. Крім того, зменшення ефекту розсіювання може бути пов'язане з подальшим збільшенням розмірів включення та відповідним зменшенням ефективної площини резонансного розсіювання.

Таким чином, динаміка міграції та сегрегації дрібнодисперсних частинок залізовмісних інтерметалічних включень у поверхневі шари деформованих подвійних і потрійних сплавів при їхньому термічному відпалі в діапазоні температур 570 – 1070 К обумовлена високою рухливістю границь зерен у цирконієвій матриці.

В таблиці 3 наведені значення параметрів спектрів основних фаз у системі цирконій-залізо з урахуванням даних [13-16].

На рис.5 наведено залежність квадрупольного розщеплення від ізомерного зсуву для фаз системи Zr-Fe по даним табл.3. Отримана лінійна залежність спаду квадрупольного розщеплення при рості ізомерного зсуву. Наведемо, що при рості величини s - електронної щільності на ядрах ⁵⁷Fe значення ізомерного зсуву зменшу-

ється. Тому така залежність відповідає зміні кристалічних структур в системі Zr-Fe при відповідальному зменшенні s - електронної щільності на ядрах ^{57}Fe .

Таблиця 3.

Мессбауерівські параметри основних фаз у бінарній системі Zr-Fe.

Фаза	Ізомерний зсув (ІЗ), мм/с	Квадрупольне розщеплення (КР), мм/с	Склад, ат. % Fe
ZrFe ₂ (типу C15)	- 0,22(1)	0,46(1)	67
Zr ₂ Fe (типу CuAl ₂)	- 0,31(1)	0,75(1)	33
Zr ₂ Fe (типу Ti ₂ Ni)	- 0,12(1)	0,30(1)	33
Zr ₃ Fe	- 0,33(1)	0,91(1)	25
α -Zr ₄ Fe	- 0,34(1)	0,85(1)	20
β -Zr ₄ Fe	- 0,3(1)	0,75(1)	20
ZrFe	- 0,15(1)	0,32(1)	0,02
ZrFe	0,04(1)	-	0,02

Такі процеси тісно пов'язані з процесами формування багатомасштабних структур у мультидіапазонах 20 нм – 300 нм та 1 мкм - 100 мкм, які відбуваються можливо одночасно в визначених температурних інтервалах. При цьому зростання включень обумовлене вже припливом атомів в Zr через границю включення - матриця, що підтверджується існуванням фазового перетворення, яке відбувається у включеннях, $t\text{-Zr}_2\text{Fe} \rightarrow o\text{-Zr}_3\text{Fe}$ (тетрагональна \rightarrow орторомбічна). Свідченням цього перетворення є збільшення квадрупольного розщеплення при відпалі сплавів Zr - 0,31% Fe, а також незначне (на 0,02 мм/с) збільшення абсолютної величини ізомерного зсуву. Виходячи з цього, зафіксоване збільшення квадрупольного розщеплення фази Zr₂Fe при відпалі можна пояснити перебудовою (переходом) фази Zr₂Fe в фазу Zr₃Fe, яка є найстабільнішим продуктом кристалізації системи Zr-Fe.

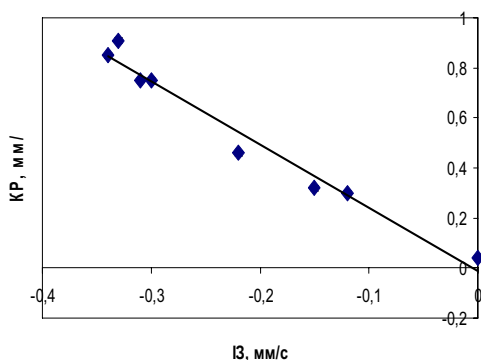
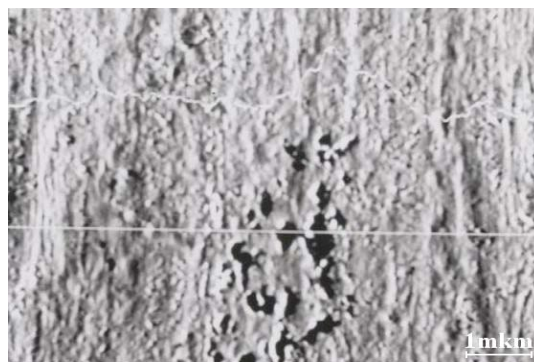


Рис.5. Залежність квадрупольного розщеплення від ізомерного зсуву для фаз системи Zr-Fe

За результатами рентгеноспектрального аналізу поверхні відпалених зразків при скануванні поверхні відпаленого при 870 К зразка сплаву Zr - 1,03 ат.% Fe вздовж лінії сканування (рис. 6) спостерігається зменшення вмісту цирконію та різкий пік інтенсивності заліза в області інтерметаліду на поверхні. Це свідчить про утворення в поверхневому шарі глибиною до 1 мкм великих включень залізовмісних фаз. Розмір включення у випадку рис. 6 становить близько 0,5 мкм. Ці обставини локалізації інтерметалідів на поверхні необхідно враховувати при корозії цирконієвих сплавів, що веде до трансформації металу в оксид на поверхні границі метал-оксид і включає зростання об'єму близько 56%. Це зростання відповідає відношенню об'єму оксиду, який формується, до об'єму вихідного металу, відомому як відношення Пілінга-Бедворса. Розширення оксиду в площині поверхні веде до деформації металу. Внаслідок цього утворюються високі напруження стискання в оксидному шарі (близько 5 ГПа) та напруження розтягнення в металі (декілька сотень МПа).



а



б

Рис. 6. Розподіл елементів по лінії сканування поверхні сплаву Zr-1,03 ат.% Fe після відпалу: а – Zr, б - Fe.

Напруження призводять до механічного переломленню оксиду та появі латеральних тріщин в ньому. Розбіжності товщини при переломленні корелюють з різними рівнями напружень в оксидах., наприклад, мала перехідна товщина корелює з високими напруженнями стискання в оксиді. Зміну тензору деформацій на границі метал-оксид для різних сплавів цирконію можна пояснити на базі чисельної оцінки епітаксціальних співвідношень між цирконієвими сплавами та оксидами, які можна отримати чисельним аналізом текстури та розрахунками епітаксціальних деформацій за наближенням Больцмана.

ВИСНОВКИ

Побудовані тривимірні діаграми в координатах C (ат % Fe57) - $T(K)$ - $t(\text{год.})$ дозволяють проводити аналіз і розрахунок параметрів міграції частинок включень фаз і міграції границь зерен. В сплавах системи $Zr - Fe$ - Та інтенсивний розвиток процесу сегрегації включень починається температур 870 - 900 К і проходить в різних розмірних масштабах - нанометричному та мікрометричному. Створена початкова база мультимасштабних структур, які утворюються в цирконії при поліморфних, деформаційних та корозійних процесах на різних ієрархічних рівнях масштабування - нанометричному, мікрометричному і макроскопічному. Мікроструктурна еволюція при термомеханічній обробці і процесах корозії на всіх рівнях масштабування неминуча. Необхідно стримувати мікроструктурну еволюцію для підвищення стійкості сплавів в реакторних умовах.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Zajmovskij A.S., Nikulina A.V., Reshetnikov N.T. Cirkonievye splavy v atomnoj jenergetiki. - M.: Jenergija, 1981 - 231 s.
2. Voevodin V.N., Nekljudov I.M. Jevoljucija strukturnogo sostojanija i radiacionnaja stojkost' konstrukcionnyh materialov. - Kiev: Naukova dumka, 2006. - 376 s.
3. Frost B.R.T. Nuclear Fuel Elements. - Pergamon Press: Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, 1982. -531 r.
4. Tyzack C., Hurst P., Slattery G. et.al. SCANUK: a collaborative programme to develop new zirconium cladding alloys // J. Nucl. Mater. - 1977. - Vol. 66, №1/2. - P. 163-186.
5. Azhazha V.M., Azarenkov N.A., Kirichenko V.G., Litovchenko S.V. Formirovanie mul'timasshtabnyh struktur v splavah cirkonija // Trudy XVIII Mezhdunarodnoj konferencii po fizike radiacionnyh javlenij i radiacionnomu materialovedeniju, 08-13 sentjabrja 2008, Alushta, Krym. XVIII ICPRP, s.207-208.
6. Azarenkov N.A., Kirichenko V.G., Kochetova S.Ju., Litovchenko S.V., Chishkala V.A. Mul'timasshtabnoe modelirovanie ustojchivyh silicidnyh pokrytij na molibdene // Mizhnarodna naukova konferencija «Fiziko-himichni osnovi formuvannja i modifikacii mikro- ta nanostruktur, FMMN'2009». Zbirnik naukovih prac'. - Harkiv: NFTC MON ta NAN Ukraïni, 2009. - S. 583-585.
7. Kirichenko V.G., Shevcov A.B. Formirovanie mul'timasshtabnyh struktur pri korrozii splavov na osnove cirkonija // Mizhnarodna naukova konferencija «Fiziko-himichni osnovi formuvannja i modifikacii mikro- ta nanostruktur, FMMN'2009». Zbirnik naukovih prac'. - Harkiv: NFTC MON ta NAN Ukraïni, 2009. - S. 537-540.
8. Kirichenko V.G., Kirdin A.I. Jaderno-fizichesкое metallovedenie splavov cirkonija // Visnik HNU. Seriâ fizična Âdra, častinki, polâ. - №.823. - Vyp. 3/39/. - 2008. - S. 25-45.
9. Kirichenko V.G., Chekin V. // V Sb. "Vzaimodejstvie messbaujerovskogo izluchenija s veschestvom". - M.: Izd-vo MGU, 1987. -S.18-21.
10. Kirichenko V.G., Kuklin V.M. The Formation of the Multiscale Structures on the Crystal Surfaces and Sonversion of Srystals under Phase Transformations // Konferencija po "Jelektronnoj mikroskopii i mnogomasshtabnomu modelirovaniju materialov" (EMMM2007). Moskva, 3-7 sentjabrja, 2007, IK RAN. Moskva, 2007, s.213.
11. Kirichenko V.G., Mel'nikova E.S. Formirovanie mul'timasshtabnyh struktur na poverhnosti grafita // Visnik HNU. Seriâ fizična Âdra, častinki, polâ. - №.832. - 2008. - Vyp. 4/40/. - C.67-70.
12. Zhang C.S., Li B., Norton P.R. // Surf. Sci. - 1995. -Vol.338. -P.157-168.
13. Aubertin F., Gonser U., Campbell S. An apparaisal of the phases of the Zirconium-Iron system // Z. Metallkunde. - 1985. - Bd. 76, № 4. - S. 237-244.
14. Vincze I., Van der Woude F. Local structure of amorphous Zr_3Fe // Solid State Comm. - 1981. - Vol. 37. - P. 567-570.
15. Matcovic T., Kesic-Racan M., Matcovic P. The study of the Zr-Fe system // Metalurgija. - 1986. - Vol.25, № 3. - P. 87-91.
16. Sawiski J.A., Marest G.B., Julian S.R. Mossbauer spectroscopy of iron implanted and doped in ZrO_2 // Nucl. Instr. Meth. - 1988. - Vol. B32. - P.79-85.