

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

На правах рукописи

МАЦ ВЯЧЕСЛАВ АЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК 621.039;669.296;539.24

**РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЦИРКОНИИ И Zr_1Nb , $Zr_{2,5}Nb$
СПЛАВАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ**

01.04.07 – физика твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

Малыхин Сергей Владимирович

доктор физико-математических наук, профессор

Харьков 2017

СОДЕРЖАНИЕ

Перечень условных сокращений и обозначений.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	6
РАЗДЕЛ 1 ДЕФОРМАЦИОННЫЕ И РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В РЕАКТОРНЫХ СПЛАВАХ. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР...	12
1.1. Основные механизмы образования радиационных дефектов в кристаллической решетке.....	12
1.2. Формирование границ раздела и наноструктурированных состояний в металлах и сплавах.....	21
1.3. Сплавы на основе циркония – основные материалы реакторостроения.....	26
1.4. Выводы к разделу 1.....	30
РАЗДЕЛ 2 ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....	33
2.1. Материалы исследования.....	33
2.2. Прокатка, как способ создания микро- и нанозернистого состояния структуры.....	34
2.3. Облучение электронами.....	35
2.4. Исследование механических характеристик.....	38
2.5. Электронно-микроскопические исследования.....	39
2.6. Методика проведения рентгеноструктурных исследований.....	41
2.7. Исследования термодесорбции водорода.....	43
2.8. Методика ICP-MS с лазерной абляцией для исследования распределения вторых элементов в цирконии.....	47
2.9. Выводы к разделу 2.....	48
РАЗДЕЛ 3 СТРУКТУРА ОБРАЗЦОВ ЦИРКОНИЯ И СПЛАВОВ Zr1Nb И Zr2,5Nb ПОСЛЕ ДЕФОРМАЦИИ.....	50
3.1. Исходные структурные состояния.....	50

3.2. Дефектная структура после деформации прокаткой на большие степени.....	51
3.3. Выводы к разделу 3.....	58
РАЗДЕЛ 4 ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОДОРОДОМ НА НАНОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Zr И Zr-Nb СПЛАВОВ.....	60
4.1. Изменение в исходном состоянии циркония и сплавов в результате облучения.....	62
4.2. Влияние облучения на наноструктурированное состояние.....	64
4.3. Результаты рентгеноструктурных исследований крупнокристаллических образцов Zr.....	69
4.4. Результаты рентгеноструктурных исследований наноструктурированных образцов.....	70
4.5. Механические свойства в исходном состоянии, после деформации. Влияние облучения на механические характеристики.....	76
4.6. Термодесорбция дейтерия из сплава Zr1Nb в литом, наноструктурированном и облученном состоянии.....	91
4.7. Перераспределение ниобия в наноструктурированных цирконий-ниобиевых сплавах в результате облучения.....	95
4.8. Выводы к разделу 4.....	97
РАЗДЕЛ 5 ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ РЕЛАКСАЦИИ НАНОСТРУКТУРЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОБЛУЧЕНИЯ.....	99
РАЗДЕЛ 6 Заключение.....	110
ВЫВОДЫ.....	113
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	115

Перечень условных сокращений и обозначений

a, c – параметры кристаллической решетки;

T_d – энергия смещения атома;

E_s – энергия сублимации;

ПВА – первично выбитый атом;

t – время;

$T_{пл}$ – температура плавления;

d – размер зерна;

S – площадь поверхности зерна;

σ_s – напряжение течения;

σ_i – напряжение сопротивлению скольжения дислокаций со стороны барьеров;

τ_s – сдвиговое напряжение;

k – параметр, характеризующий напряжение начала действия источника дислокаций;

ИПД – интенсивная пластическая деформация;

ω – угол разориентации субзерен;

δ – степень обжатия при прокатке;

h_n, h_k – толщина заготовки и проката;

ϕ – поток электронов;

D – доза облучения;

Δ – стрела прогиба дислокационной линии;

l_0 – среднее расстояние между точками закрепления дислокации;

E – модуль Юнга;

θ – угол дифракционного отражения;

ОКР – область когерентного рассеяния;

B – ширина дифракционного профиля;

λ – длина волны;

L – размер ОКР;

ρ_d – плотность дислокаций;

C_{gr} – объемная концентрация границ;

R – электросопротивление.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Необходимость создания материалов, обладающих максимально высокой радиационной стойкостью и обеспечивающих требуемый ресурс эксплуатации оболочек и чехлов тепловыделяющих систем, является одной из основных задач реакторного материаловедения. Известно, что деградация первоначальных физико-механических свойств изделий и конструкций в процессе облучения определяется изменениями в составе и структуре материалов. К настоящему времени выполнен большой объем теоретических и экспериментальных исследований по изучению физической природы и механизмов радиационных повреждений и радиационно-стимулированных явлений, протекающих в материалах под облучением. Накоплены данные о поведении различных конструкционных материалов во время их эксплуатации в активных зонах тепловых и быстрых реакторов, в установках, имитирующих условия ядерных и термоядерных реакторов. На основе полученных сведений сформированы физические представления о механизмах радиационной повреждаемости твёрдых тел и обоснованно выбраны два подхода к созданию новых реакторных материалов с необходимыми физико-механическими свойствами. Первый подход заключается в создании новых сплавов и соединений, а второй - в изменении свойств традиционных материалов путём модификации структуры, в том числе и легированием. Последний способ представляется особенно интересным и перспективным в отношении циркония и его сплавов с ниобием, обладающих низким эффективным сечением захвата нейтронов, высокой термомеханической и коррозионной стойкостью, хорошей технологичностью обработки.

Особенности процессов деформирования циркония и сплавов на его основе и характеристики деформационной структуры изучены достаточно подробно. Улучшение эксплуатационных характеристик изделий из этих материалов на настоящий момент связывают с необходимостью в разработке

методов формирования микро- и нанокристаллических структур, которые будут обладать уникальными механическими свойствами, сильно отличающимися от свойств крупнозернистых поликристаллических объектов.

Перспективы использования в качестве конструкционных материалов субмикрозернистых цирконий-ниобиевых сплавов определяются степенью изученности особенностей поведения их структуры в условиях, близких к эксплуатационным. Это определяет актуальность данной диссертационной работы, рассматривающей закономерности изменения наноструктуры и механических свойств Zr и сплавов Zr1Nb, Zr2,5Nb в результате облучения электронами и особенности взаимодействия их с водородом.

Связь работы с научными программами, планами, НИР.

В диссертационной работе представлены результаты исследований, которые были получены соискателем ННЦ «ХФТИ» НАН Украины при выполнении Государственных программ Украины:

- «Государственная программа фундаментальных и прикладных исследований по проблеме использования ядерных материалов и ядерных радиационных технологий в сфере развития экономики» (Шифр Х821) № госрегистрации 0809991UP0009; 2006.
- Программа работ по Атомной науке и технике «Исследование взаимосвязи структуры, сформированной с применением интенсивных пластических деформаций и конденсаций при криогенных температурах, ультразвуковых, термических и магнитных воздействий и физико-механических свойств металлов, сплавов и соединений, перспективных для использования в атомной энергетике» на 2006 – 2010 г.г. Шифр темы Ш-5-06 (ИФТТМТ).
- Программа АНТ ННЦ «ХФТИ» «Экспериментальные и теоретические исследования влияния различных физических полей (температурно-силовых, радиационных, магнитных, электрических) на формирование

структуры и физических свойств материалов атомной энергетики» на 2011–2015гг. № госрегистрации 011U008994. Шифр темы III-5-11 (ИФТТМТ).

- Программа НИК «Ускоритель» «Формирование, ускорение мощных и сильноточных потоков электронов и исследование ядерно-физических процессов при взаимодействии ускоренных частиц с веществом» на 2010г. № госрегистрации 080906UP0010. Шифр темы III-1-06.
- Программа НИК «Ускоритель» «Разработка новых и модернизация существующих линейных ускорителей и развитие радиационных и ядерных технологий для медицины и промышленности» на 2011г. № госрегистрации 080906UP0010. Шифр темы III-1-11.

Цель и задачи исследования: *Цель работы* – состоит в установлении закономерностей изменения характеристик наноструктуры образцов чистого Zr и Zr1Nb, Zr2,5Nb сплавов при облучении электронами; в изучении физической природы изменений механических свойств объектов исследования при интенсивном деформировании и облучении; в установлении особенностей пластического течения при деформации растяжением предварительно подвергнутых интенсивной прокатке и облучению; выявление особенностей удержания водорода в сплавах Zr с Nb с модифицированной структурой.

В соответствии с целью и обоснованием выбора объектов исследований были поставлены следующие **задачи исследования:**

1. Разработать технологические схемы и приемы холодной (300 К) прокатки Zr и Zr-Nb сплавов, позволяющие формировать микро- и наноструктуру.
2. Исследовать характеристики структуры, субструктуры и напряженного состояния Zr и Zr-Nb сплавов после интенсивной деформации и установить

закономерности их изменения при облучении электронами с энергией до 10 МэВ.

3. Исследовать влияние облучения на характер изменения механических свойств.

4. Изучить влияние облучения на трансформацию наноструктуры в процессе растяжения образцов сплава Zr1Nb.

5. Установить степень зависимости удержания водорода от характеристик наноструктуры сплава Zr1Nb.

Объект исследования – особенности наноструктурного состояния в цирконии и сплавах Zr1Nb, Zr2,5Nb, а также изменения при облучении электронами структуры, субструктуры, напряженного состояния, механических свойств и характеристик взаимодействия с водородом.

Предмет исследования – взаимосвязь параметров наноструктуры Zr, Zr1Nb, Zr2,5Nb с механическими и термодесорбционными характеристиками, а также влияние на них электронного облучения.

Методы исследования – трансмиссионная электронная микроскопия, рентгеновская дифрактометрия, измерение микротвердости, механические испытания на растяжение, термодесорбционная спектрометрия, масс-спектрометрия высокого разрешения.

Научная новизна полученных результатов.

Научная новизна работы определяется следующими результатами:

- Впервые путем прокатки при температуре 300 К в образцах циркония и его сплавах с ниобием сформировано наноструктурное состояние большой концентрацией высокоугловых границ зерен, которое обеспечивает увеличение прочности без существенной утраты пластичности.

- В нано- и микроструктурированных материалах Zr, Zr1Nb, Zr2,5Nb впервые установлены механизмы и физические закономерности прохождения релаксационных процессов в результате облучения электронами с энергией до

10 МэВ, которые заключаются в снижении уровня внутренних напряжений и разупрочнении материалов.

- Установлено, что изменение концентрации и состоянии границ нанообъемов в результате облучения, вероятно, обусловлено развитием микропластического течения по диффузионному механизму, а также вследствие рассеяния механических волн на дефектах деформационного происхождения.

- Показано, что в процессе одноосного растяжения облученного образца сплава Zr1Nb происходит трансформация наноструктурного состояния, заключающаяся в развитии трансляционной моды и разрушении начальных дефектов с образованием новых границ.

- Впервые с помощью метода термодесорбционной спектроскопии установлено существенное смещение температурного интервала десорбции дейтерия с 1400 К до 700 К и увеличении количества газа, который выделяется благодаря увеличению количества диффузионных путей для накопления и миграции дейтерия в сплаве.

- Впервые методом плазменной спектроскопии установлено, что в Zr-Nb сплавах после деформации и облучения происходит перераспределение атомов ниобия по объему.

Практическое значение полученных результатов. Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации технологии обработки реакторных материалов с целью продления ресурса их эксплуатации, для развития технологий формирования конкретных наноструктурированных конфигураций, которые будут определять необходимые физико-механические свойства и захват водорода облученными материалами.

Личный вклад диссертанта. Автор принимал участие в постановке задач, планировании, подготовке и проведении экспериментов. Претендент обосновал, разработал и апробировал методы и режимы облучения ряда реакторных конструкционных материалов с целью достижения различной

степени радиационных искажений. Автор лично осуществлял деформирование и облучение материалов, подготовку образцов для структурных исследований. Принимал участие в изучении механических характеристик, электронно-микроскопических и рентгеноструктурных исследованиях.

Обсуждение, анализ и трактовка полученных результатов осуществлены вместе с научным руководителем и другими соавторами. Автором самостоятельно подготовлены доклады и сделаны выступления на конференциях. Выводы, приведенные в диссертационной работе и подготовка диссертационной работы в целом, автором осуществлены самостоятельно.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на: 10-th International conference of accelerators and large energy physics control systems («ICALEPCS»). Geneva, 10-12 oct. 2005; 10-ой Международной конференции «Физические явления в твердых телах», 6-9.12.2011, ХНУ, Харьков, Украина; 12-й Международной конференции «Высокие давления – 2012. Фундаментальные и прикладные аспекты», 23-27.09.2012, Судак, Украина; XX-й Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению («XX-ICPRP») 10-15.09.2012, Алушта, Украина; International conference «Functional materials and nanotechnologies» («FM&NT – 2012») 12-20 April, Riga, Latvia; 3-rd International conference «Nanomaterials: Applications & Properties – 2013 (NAP-2013)» Alushta, the Crimea, Ukraine 16 – 23 September, 2013; 5-й Международной конференции и 9-й Международной школы молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова, Саров, 7 – 11 июля 2014, Россия.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 7-ми статьях в специализированных научных журналах и 7-ми материалах и тезисах докладов в сборниках работ научных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти разделов, заключения, выводов, перечня использованной литературных источников из 88 наименований. Диссертация изложена на 125 страницах, она содержит 29 рисунков и 8 таблиц.

РАЗДЕЛ 1

ДЕФОРМАЦИОННЫЕ И РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В РЕАКТОРНЫХ СПЛАВАХ. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Основные механизмы образования радиационных дефектов в кристаллической решетке

Радиационное материаловедение стало научной основой создания радиационно-устойчивых материалов, прогнозирования их поведения в активных зонах облучения. Помимо теоретических исследований и математического моделирования процессов взаимодействия частиц с веществом, задачами его является изучение физических явлений радиационной повреждаемости и экспериментальные исследования структуры и свойств материалов в процессе и после облучения в реакторных и имитационных условиях. Для установления общих закономерностей изменения структуры и физико-механических свойств необходимо, прежде всего, изучение процессов зарождения и эволюции дефектной структуры мишени при облучении. Иными словами - образования радиационных дефектов, исследование их жизнеспособности, миграции, взаимодействия между собой и структурой облучаемых материалов.

В основе большинства явлений радиационной повреждаемости материалов лежит смещение атомов из узлов кристаллической решетки [1]. При столкновении налетающая частица, испытывая упругое и неупругое взаимодействие, передает атому мишени часть энергии. В зависимости от энергии, переданной атому при столкновении, последний либо только отклоняется от своего первоначального равновесного положения, либо смещается на большое расстояние, превышающее, так называемый, радиус спонтанной аннигиляции и создает устойчивую пару Френкеля – «вакансия-межузельный атом» [2]. Минимальное значение энергии, переданной атому мишени, при которой происходит необратимое смещение атома из

первоначального положения принято называть энергией смещения T_d . Значение этой энергии для различных металлов и кристаллографических ориентаций составляет 15 – 85 эВ [3 – 5]. С точки зрения создания в материалах радиационных повреждений, естественно, представляют интерес потоки частиц и излучений с энергиями, равными или превышающими порог насыщения $T_d \cong 4E_s$ (E_s – энергия сублимации) [4].

Если первично выбитый атом (ПВА) способен передавать другому атому решетки энергию $T > T_d$, то он выбивает второй атом, который при том же условии смещает третий атом и т.д. Другими словами, высокоэнергетичные частицы создают в кристаллических телах целые каскады атом-атомных смещений. На рис.1.1 схематически показано развитие такого каскада [5].

Таким образом, в зависимости от величины T_d могут образовываться отдельные пары Френкеля или каскады смещений.

Создание смещенных атомов зависит от ряда факторов. Это заряд и масса ядер мишени; энергия, заряд и масса налетающих частиц (например, вследствие малой массы энергия электронов, способных привести к структурным нарушениям в металлах, должна превышать 0,5 МэВ); упруго-напряженное состояние решетки мишени с исходным смещением атомов из равновесного положения.

При рассмотрении процесса образования дефектов в каскаде можно выделить несколько стадий, определяемых характерным временем протекания: образование ПВА ($t \sim 10^{-16}$ с); динамическая стадия развития каскада ($t \sim 10^{-13}$ с); стадия релаксации ($t \sim 10^{-8} \div 10^{-7}$ с) [3]. Структура развития каскадов обуславливает пространственное распределение точечных дефектов и их комплексов. То есть, в основе всех процессов и явлений радиационной повреждаемости материалов лежит создание точечных дефектов: вакансий, межузельных атомов и атомов примесей (трансмутантов), образовавшихся в результате ядерных реакций. Вследствие пересыщения точечными дефектами, их высокой подвижности, взаимодействия друг с другом и с имеющимися

несовершенствами кристаллического строения в облучаемом материале происходят изменения и возникают новые линейные, плоские и объемные дефекты.

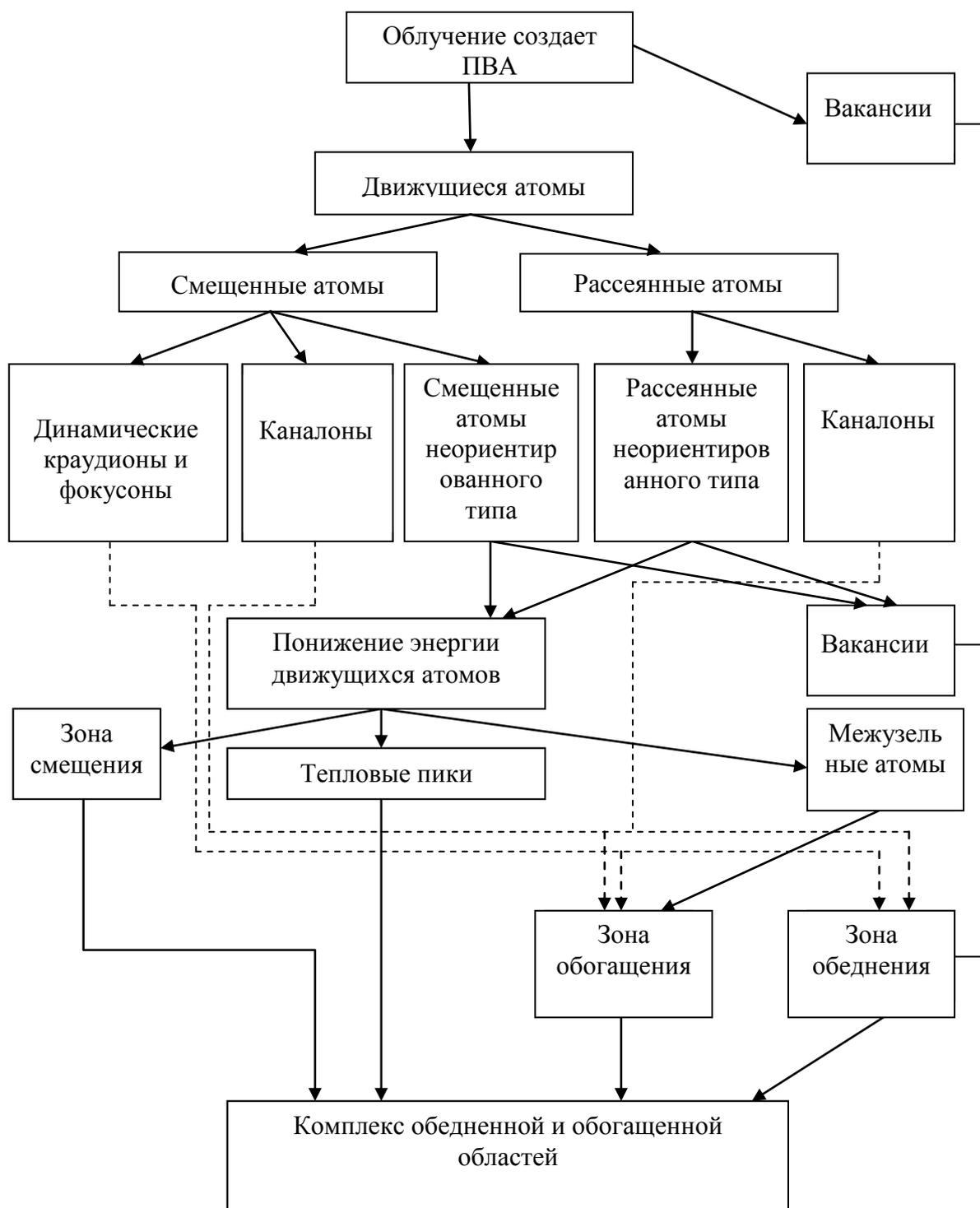


Рис.1.1. Схема развития радиационного каскада в кристалле [6].

Несмотря на то, что облучение приводит к образованию одинакового числа вакансий и межузельных атомов, распределение их неоднородно, поскольку термически равновесная концентрация вакансий и энергия их миграций значительно выше значений аналогичных характеристик межузельных атомов [5,6]. Возникают обедненные и обогащенные зоны точечных дефектов. При достаточно высокой подвижности, например, в полях внутренних напряжений, в процессе облучения происходит не только накопление, но и отжиг радиационных дефектов. Этот диффузионный процесс лимитируется мощностью стоков для точечных дефектов – линейных и плоских дефектов кристаллической решетки. Снижение концентрации вакансий и межузельных атомов сопровождается переползанием дислокаций, перераспределением дислокаций в границах, миграцией самих границ, формированием комплексов из точечных дефектов (кластеров, дислокационных петель, пор). Другими словами, необходимо учитывать то обстоятельство, что радиационные повреждения возникают и развиваются в реальных кристаллах, обладающих развитой дислокационной, блочной, доменной, гетерофазной и т.п. структурой. Более того, созданная конкретная структура может стать управляющим фактором радиационно-инициируемых процессов в решетке, обуславливающих конкретные физические явления. К основным из них относятся следующие [6]:

радиационное упрочнение – повышение напряжения начала пластической деформации облученных кристаллов, приводящее к увеличению их пределов пропорциональности, текучести, и прочности, к росту твердости. Считается, что радиационное упрочнение кристаллических тел является следствием создания при облучении новых центров закрепления дислокаций и дефектов – барьеров (включая и продукты ядерных реакций) для движущихся дислокаций. Эффект упрочнения при облучении чистых металлов проявляется в температурной области до $0,4T_{пл}$;

низкотемпературное радиационное охрупчивание – повышение температуры хрупковязкого перехода и снижение относительного удлинения,

поперечного сужения, ударной вязкости облученных материалов. Причинами, в основном, являются процессы, ответственные за радиационное упрочнение. Эффект охрупчивания для многих металлов и сплавов становится существенным в температурной области ниже $0,5T_{пл}$:

высокотемпературное радиационное охрупчивание – практически необратимое снижение параметров пластически облученных металлов в температурной области выше $0,5T_{пл}$. Основной причиной является накопление гелия в материалах в результате ядерных реакций, скопления которого изменяют соотношение между прочностью тела и границы зерна. Определенный вклад вносят радиационно-стимулированные процессы старения и сегрегации примесей по границам зерен;

радиационный рост – формоизменение кристаллических тел в условиях облучения без приложения внешней нагрузки, не сопровождающееся изменением объема. Эффект особенно проявляется в материалах с анизотропной структурой при температурах ниже $0,5T_{пл}$. Радиационный рост обычно связывают с анизотропным распределением дислокационных петель межузельного и вакансионного типов по направлениям векторов Бюргерса;

радиационная ползучесть – дополнительное к тепловой ползучести и радиационному росту изменение со временем формы облучаемых образцов или изделий под действием приложенной нагрузки. В чистом виде эффект проявляется в температурной области до $0,6T_{пл}$. В отличие от тепловой ползучести величина радиационной ползучести слабо зависит от температуры облучения и в значительно меньшей степени зависит от величины нагрузки. Рассматриваются возможные механизмы радиационной ползучести, связанные с ориентированным зарождением и различной скоростью роста межузельных дислокационных петель в поле внешнего напряжения, воздействием напряжений на характер взаимодействия точечных дефектов с дислокациями и интенсификацией механизмов тепловой ползучести;

радиационное распухание – необратимое изменение плотности и объема материала при облучении.

Радиационно-стимулированные процессы массопереноса – ускорение структурно-фазовых превращений, окисления и коррозии материалов. Под воздействием радиации в сплавах могут протекать довольно сложные фазовые и структурные превращения (старение, упорядочение-разупорядочение, рекристаллизация, растворение фаз и т.д.) в температурных областях, в которых без облучения они не наблюдаются. Как правило, облучение ускоряет процессы окисления и коррозии в различных средах. Радиационно-стимулированные процессы фактически проявляются во всех эффектах радиационной повреждаемости материалов.

Радиационное легирование – изменение химического состава облучаемых материалов вследствие ядерных реакций и имплантации ионов. Например, рассчитано, что в аустенитных нержавеющей хромоникелевых сталях за период работы термоядерного реактора в результате ядерных превращений содержание хрома, марганца, меди, и ванадия должно возрасти соответственно на 0,5%; 2%; 20%; 107%, а содержание никеля и молибдена – понизится на 5% и 6%.

Блистеринг – образование на поверхности, облучаемой ионами слабо растворимых газов, куполообразных пузырей (блистеров), разрушение которых приводит к эрозии поверхности.

Флэкинг – отщепление и вспучивание тонкого слоя облучаемого материала на большой площади.

Распыление поверхности – процесс эмиссии частиц с поверхности при соударении с ней нейтральных или заряженных частиц.

Все перечисленные радиационные эффекты проявляются в различных материалах и условиях облучения в неодинаковой степени. Однако в каждом из типов ядерно-энергетических установок может проявляться одновременно по несколько эффектов, существенно снижающих работоспособность изделий и конструкций.

Поэтому при физическом обосновании и выборе конструкционных материалов ядерных и термоядерных реакторов, кроме обычных высокой

термомеханической коррозионной стойкости, хорошей технологической обрабатываемости, предъявляются высокие требования к ядерно-физическим свойствам и радиационной стойкости.

При облучении пучками заряженных частиц можно воспроизводить и исследовать практически все известные явления радиационной повреждаемости материалов, хотя кинетика процессов и величина проявления того или иного эффекта могут быть различными. Исследование радиационного эффекта при различных видах облучения позволяет более полно и достоверно изучить его физическую природу явлений радиационной повреждаемости материалов при облучении нейтронами и пучками заряженных частиц.

Одним из основных требований к реакторным материалам, помимо устойчивости к ползучести и коррозионной стойкости, является высокая прочность. Изменение прочности под облучением (упрочнение или разупрочнение) контролируется состоянием кристаллической решетки материала.

По этой причине влияние облучения на сопротивление пластической деформации было обнаружено и изучалось раньше других радиационных эффектов. Элементарным "носителям" пластической деформации – дислокациям, в облученном кристалле необходимо преодолеть, кроме обычного рельефа Пайерлса и сил взаимодействия с другими несовершенствами исходной структура, еще целый спектр барьеров радиационного происхождения, существенно изменяющегося в процессе облучения. До настоящего времени нет единого представления об эволюции и природе упрочняющих дефектов и о процессах, происходящих в облученном кристалле при деформировании. Считается, что радиационное упрочнение кристаллических тел обеспечивается как в результате создания новых центров закрепления (стопоров) дислокаций и их источников, так и в результате образования новых препятствий (барьеров) для движущихся дислокаций [1,3,6]. При малых дозах облучения, по-видимому, большую роль в

упрочнении кристаллов играет механизм закрепления дислокаций. На основании анализа большого количества данных [4], полученных при облучении различными частицами и излучениями, зависимость величины предела текучести и микротвердости кристаллических тел от дозы облучения в температурной области $0,2...0,3 T_{пл}$ схематически можно представить в виде сложной немонотонной кривой (рис.1.2) с несколькими участками, наличие и проявление каждого из которых зависят от природы, структурного состояния кристаллов, условий облучения и температуры испытаний.

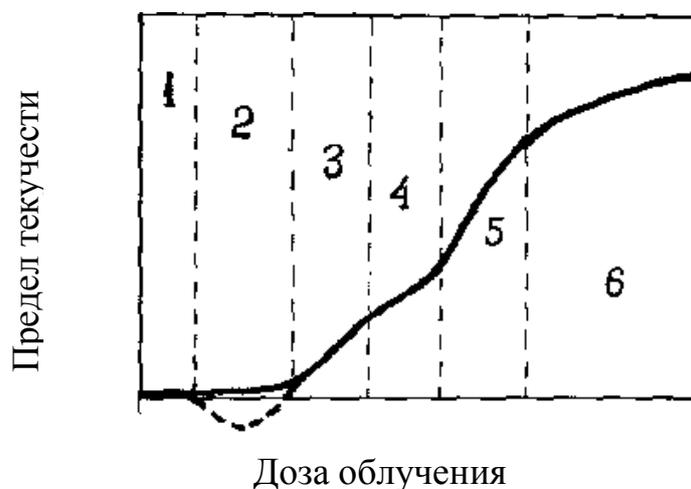


Рис.1.2. Обобщенная схема изменения предела текучести кристаллов с ростом дозы облучения: 1 - инкубационный период; 2 - область слабого упрочнения и разупрочнения; 3 - область сильного упрочнения, в основном, вследствие появления кластеров межзельного типа; 4 - область возникновения комплексов между атомами-примесью и кластеров вакансионного типа; 5 - область зарождения дислокационных петель, микропор и частиц выделений; 6 - область насыщения всех микроструктурных компонент радиационного упрочнения.

Во всех случаях существует начальный инкубационный период при дозе облучения, когда еще изменение напряжения начала пластического течения не обнаруживается. Начиная с некоторой дозы облучения (пороговой) для большинства кристаллов наблюдается вначале слабое, а затем существенное повышение предела текучести. Для определенных же кристаллов и особых условий испытания после инкубационного периода отмечается снижение критических скалывающих напряжений. Оно наблюдается, когда либо в

процессе облучения разрушаются имеющиеся в исходной структуре барьеры для движущихся дислокаций, либо образующиеся точечные дефекты облегчают движение винтовых компонент дислокаций. Повышение предела текучести после облучения нейтронами и заряженными частицами связано с созданием спектра различной природы стопоров и барьеров для дислокаций. Наиболее сильное упрочнение на начальной стадии создают кластеры межузельного и вакансионного типов (участки 3–5).

Механические свойства поликристаллических металлов и сплавов существенно зависят от протяженности и состояния границ зерен. Зависимость предела текучести и вообще напряжения течения при, заданной степени деформации поликристаллов от среднего размера зерна (d) или от удельной площади поверхности зерна (S) хорошо описывается эмпирическим соотношением Холла-Петча:

$$\sigma_s = \sigma_i + kd^{-\frac{1}{2}} \quad (1.1)$$

где σ_s – напряжение течения, σ_i характеризует сопротивление движению дислокации со стороны решетки и различных барьеров в плоскости скольжения в пределах данного зерна; k – параметр, характеризующий напряжение разблокировки дислокаций и начала действия источника дислокаций.

Например, облучение поликристаллической меди повышает величины параметров σ_i и k . При этом отмечается сильная температурная зависимость σ_i и незначительное изменение k с понижением температуры от комнатной до 77 К. Для железа, молибдена, стали облучение также заметно увеличивает σ_i и незначительно влияет на k , при сравнительно малых размерах зерен. Как и для ГЦК металлов, у облученных образцов поликристаллического железа почти полностью подавляется температурная зависимость параметра k . Поликристаллы с большим размером зерен проявляет сильную склонность к радиационному упрочнению за счет увеличения параметра σ_i . При этом,

параметр k уменьшается и стремится к нулю при больших размерах зерен облученных образцов. Экспериментально независимость предела текучести от размера зерна крупнозернистых образцов наблюдалась различными авторами после облучения до доз, превышающих 10^{18} - 10^{19} нейтр/см². Это дает основание считать, что указанная независимость достигается в том случае, когда внутренние напряжения от радиационных дефектов, противодействующие движению дислокаций, уже становятся сравнимыми или превосходят дальнедействующие поля от границ зерен. В этом случае только факторы, влияющие на параметр σ_i , определяют величину предела текучести облученного поликристалла.

1.2. Формирование границ раздела и наноструктурированных состояний в металлах и сплавах

Интенсивная пластическая деформация (ИПД) при низких гомологических температурах $T < 0,2T_{пл}$ ($T_{пл}$ – температура плавления) обеспечивает формирование широкого спектра дефектных структур в металлических системах. Применение различных способов ИПД и схем нагружения предусматривает деформирование в стесненных условиях при частичном или полном подавлении термоактивированных процессов динамического возврата. Эволюция дефектной структуры при последовательном увеличении степени деформации заключается в интенсивном зарождении и размножении дислокаций, их перемещение и взаимодействие с образованием дислокационных граничных конфигураций. Частичная аннигиляция дислокаций разного знака приводит к поляризации дислокаций и локальному изгибу кристаллической решетки. При достижении критического угла упругого разворота, реализуются процессы сброса упругой деформации с образованием плоских границ раздела, так называемых,

деформационных границ дислокационно-дисклинационного происхождения [7 – 9].

Важнейшая особенность, присущая этим границам, состоит в том, что они не связаны с кристаллогеометрией деформации и вызывают достаточно большие (до десятков градусов) разориентировки сопрягающихся частей кристалла. Границы могут обрываться в теле зерен или формировать диполи и мультиполюсы. Микрообъемы, ограниченные дисклинационными границами, называют фрагментами. Иными словами, на поздней (или развитой) стадии пластической деформации трансляционные моды эволюции решеточных дефектов сменяются поворотными, контролирующими процессы фрагментации материала с последовательным дроблением фрагментов. При определенных условиях и схемах ИПД достигается наноструктурное [10] состояние без нарушения сплошности материала.

В той мере, в какой речь идет о ротационных модах пластичности, наиболее содержательная часть информации заключена в данных о строении фрагментированной структуры. Если на дислокационном уровне основными характеристиками, подлежащими рассмотрению, были междислокационное расстояние, величина и направление вектора Бюргерса, тип дислокации и плоскость скольжения, то теперь ими становятся величина и форма фрагмента, величина и направление вектора разориентировки ω , мощность границы и состояние ее поверхности [11].

Накоплен значительный опыт изучения фрагментированной и наноструктуры в разных металлах и сплавах, обобщение которого позволяет установить как общие закономерности формирования этих структур, так и их специфику [7,10,12–15]. Так, процесс фрагментации ГЦК металлов происходит на фоне стабилизировавшейся ячеистой структуры, которая характеризуется разориентировками порядка $0,1-0,2^\circ$, средним размером ячеек $\sim 0,2$ мкм и высокой (до 10^{11} см⁻²) средней по объему плотностью дислокаций. Фрагменты размером $0,5$ мкм – 1 мкм объединяют несколько ячеек. Границы с углом разориентации $\omega \approx 1-15^\circ$ проходят по границам ячеек. Развитие фрагментации

при увеличении степени деформации заключается в формировании фрагментированных зон, разделенных протяженными высокоугловыми «ножевыми» [7] границами, отстоящими друг от друга на единицы и десятки микрон. В дальнейшем эти зоны разворачиваются друг относительно друга, дробятся новыми высокоугловыми границами, которые расположены не только вдоль направления деформирования, но и под различными к нему (до 90^0) углами. При достижении среднего размера фрагментов хотя бы в одном направлении измерений 100 нм (0,1 мкм) структура классифицируется как нанозеренная.

В ГПУ металлах и сплавах вследствие более низкой, чем кубическая, симметрии кристаллической решетки, в зависимости от соотношения осей c/a , энергии дефекта упаковки $\gamma_{ду}$, температуры деформации развивается либо двойниковая мода пластического течения, либо трансляционная. Зачастую двойникование предшествует развитию дислокационной структуры, температурно-силовая кинетика которой лимитирует полноту двойниковых трансформаций [16].

Механическое двойникование в первичных, а затем и во вторичных системах образуют специфическую «лестничную», или «паркетную» структуру. С ростом степени деформации внутри них и в матрице непрерывно нарастает плотность дислокаций, возникают коллективные формы дислокационного движения. Взаимодействие дислокационных потоков с двойниковыми границами приводит к рассыпанию последних с образованием высокодефектных сильнонапряженных состояний с различной морфологией. Продолжение пластической деформации становится возможным благодаря возникновению новых поворотных-сдвиговых мод.

В цирконии и гафнии в силу высоких значений энергий дефектов упаковок ($\gamma_{ду} > 200$ эрг/см²) [17] двойникование развивается при криогенных условиях деформирования. ИПД при $T > 77$ К развивается путем скольжения, далее – достаточно развитого поперечного скольжения с формированием, по аналогии с ГЦК-металлами, ячеистой и фрагментированной структуры.

Методы холодной ИПД в зависимости от режимов обработки позволяет обеспечить формирование наноструктур в металлических материалах [10,12]. Предлагается два механизма превращения микрофрагментированной структуры в наноструктуру. Первый предполагает измельчение фрагментов путем образования новых границ в результате накопления дислокаций до критической плотности в стыках старых границ фрагментов, одна из которых обязательно должна быть большеугловой. Новая граница, являясь следом прошедшей с поглощением дислокаций частичной дисклинации, замыкается на две старые границы, образуя стыки. Постоянно заводимая в решетку энергия диссипирует вновь путем эмиссии свежих дислокаций, но в меньшем объеме. Такой автокаталитический процесс продолжается до тех пор, пока поля напряжений от границ не перекроются и заблокируют источники дислокаций. Далее пластическая деформация реализуется либо путем образования несплошностей в стыках границ и микроразрушением, либо без нарушения сплошности путем перераспределения зернограницных дислокаций. Эти дислокации при своем движении приводят к зернограницному проскальзыванию и относительному смещению зерен. При данной схеме пластического течения степени деформации металлов достигают больших значений.

Вторая версия связана не с изменением микроструктуры, а с трансформацией дислокационной ячеистой структуры в ультра мелкозернистую с высокоугловыми границами зерен. Сформировавшиеся на начальных стадиях холодной деформации ячеистые структуры в процессе ИПД трансформируются: стенки ячеек становятся более узкими и упорядоченными. Такой тип самоорганизации рассматривается при низких температурах [7,18]. При увеличении деформации происходит уменьшение толщины стенок и плотность дислокаций в них становится выше критической, что приводит к возврату, заключающемуся в аннигиляции дислокаций противоположного знака, поляризации и упорядочении. В зависимости от ориентации границ и разрешенных систем скольжения к направлению

внешних усилий границы ячеек становятся либо барьерами для подвижных решеточных дислокаций, либо участвуют как структурные элементы деформации в пластическом течении, являясь стоками для дислокаций. Накопление структурных несовместностей у границ и их стыках увеличивает углы разориентации и превращает ячейки в зерна. Границы последних сильно не равновесны и являются источниками полей дальнедействующих упругих напряжений. Дальнейшая деформация приводит или к зернограничному проскальзыванию, или к разрушению границ и образованию на их месте новых.

Представленные схемы во многом находят подтверждение при анализе результатов электронно-микроскопических и рентгеноструктурных исследований металлов после больших деформаций. Главным выводом следует считать факт наличия высокой концентрации деформационных границ, представляющих уже наряду с кристаллической новую фазу в металле. Конфигурация граничного ансамбля, его параметры, обуславливают особенности структурно-чувствительных свойств, например, механических – высокие прочностные, усталостные характеристики с сохранением запаса пластичности. Отмечается повышенная устойчивость к различным внешним воздействиям [19,20–22].

1.3. Сплавы на основе циркония – основные материалы реакторостроения

Основным конструкционным материалом активных зон реакторов на тепловых нейтронах и водным теплоносителем являются циркониевые сплавы, главные преимущества которых – низкое сечение захвата тепловых нейтронов, хорошая радиационная и коррозионная стойкость.

Циркониевые сплавы, содержащие ниобий, являются наиболее перспективными для активных зон реакторов ВВЭР и РБМК. Циркониевые сплавы имеют чрезвычайно важное значение в ядерной энергетике как материалы топливных оболочек водоохлаждаемых реакторов. Эти элементы подвергаются значительно большей радиационной нагрузке по сравнению с материалами корпусов.

Несмотря на большое количество исследуемых в мире циркониевых сплавов, признано, что наиболее хорошо изучены и приведены к эксплуатации в водо-водяных реакторах всего пять сплавов, среди которых американские циркалой-4 и Zirlo, сплавы российского производства Э-110 и Э-635 и французский M5 [25].

В зависимости от типа легирования, характеристик взаимодействия легирующих элементов с Zr и исходного состава сплава Zr-сплавы можно разбить на три группы [26]:

1. сплавы, в которых легирующие элементы имеют неограниченную растворимость в Zr и образуют в результате взаимодействия с ними непрерывный ряд твердых растворов (Zr-Ti, Zr-Hf);
2. сплавы, в которых легирующие элементы практически нерастворимы в α -фазе и присутствуют в виде интерметаллидов (сплавы, содержащие Fe, Sn, Cr, Mo, Ni);
3. Zr-Nb сплавы.

Ниобий – легирующий компонент, улучшающий практически все физико-механические свойства Zr-сплавов. Ниобий образует с β -Zr неограниченную область твердых растворов и при охлаждении из области β -фазы возникают неравновесные структуры. На рис.1.3 приведен фрагмент Zr-Nb диаграммы растворимости [24].

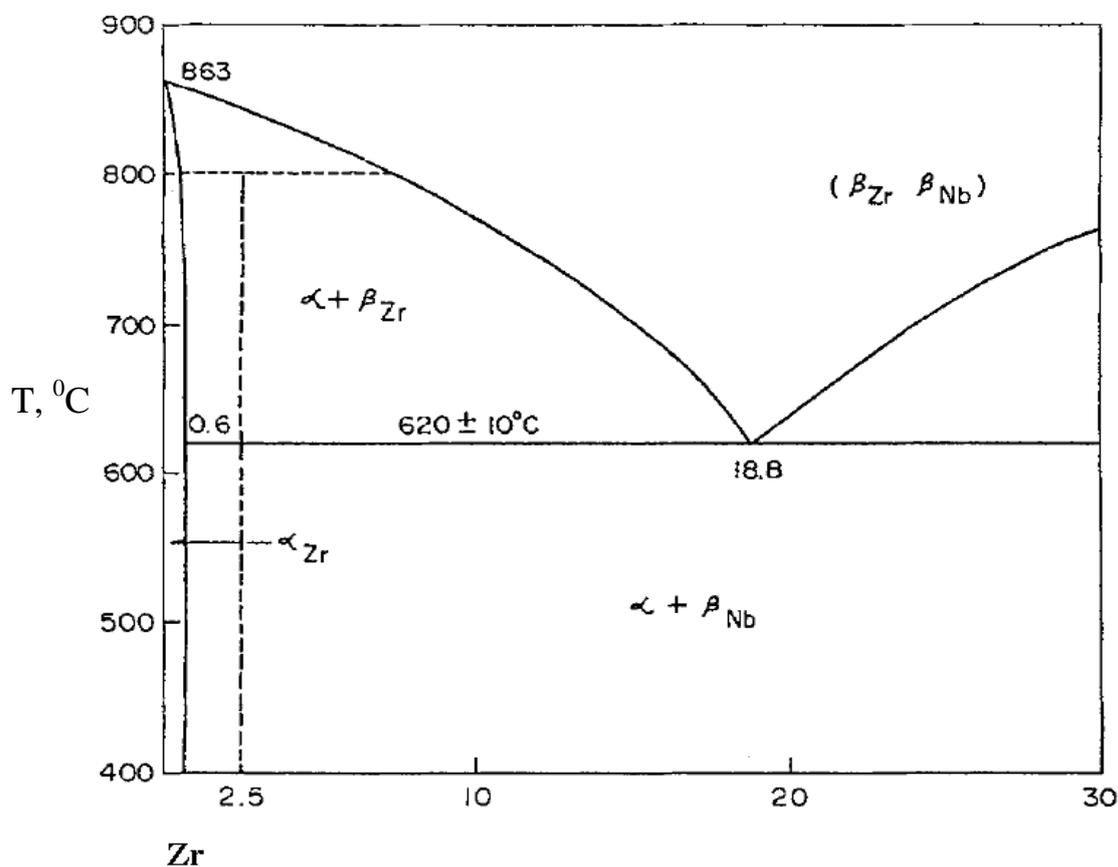


Рис.1.3 Фазовая диаграмма бинарной системы Zr-Nb («циркониевый угол») [26].

В результате легирования циркония ниобием упрочнение при кратковременных испытаниях при температуре 20 °С достигает максимума при концентрациях 3–8% Nb, при 500 °С – при 3–5% Nb. Возрастание прочности при нормальной температуре обусловлено мартенситным превращением (β -твердого раствора в α -фазу, а при более высокой концентрации ниобия — в ω -фазу. С дальнейшим увеличением содержания ниобия фиксируется все большее количество β -фазы и прочность снижается. Существенным является то, что повышение прочности сплавов сопрово-

ждается значительным снижением пластичности; особенно низкой пластичностью обладают сплавы, имеющие в структуре ω -фазу.

При длительных испытаниях жаропрочные характеристики сплавов циркония с ниобием имеют сложную зависимость от состава. Минимальной скоростью ползучести при 400-500 °С обладают сплавы с 3–5% Nb (сплавы мартенситного класса, у которых растворимость ниобия в α -Zr превышает предельную). Повышение длительной прочности у этих сплавов связано с наличием гетерогенной структуры, состоящей из α -твердого раствора с включениями дисперсных частиц β -Nb.

Сплавы циркония с 1 и 2,5% ниобия при невысокой температуре (ниже моноэвтектичной) в равновесном состоянии являются двухфазными и содержат наряду с основной α -фазой Zr включения β -Nb фазы. Механические свойства этих сплавов существенно зависят от структурного состояния. Главным образом это относится к сплаву Zr2,5Nb, поскольку в сплаве Zr1Nb большая часть легирующего элемента находится в α -твердом растворе. На практике эти сплавы маркируются как Zr1Nb и Zr2,5Nb и являются основным оболочечным материалом реакторов ВВЭГ-440 и ВВЭР-1000, из них изготавливаются, в основном, трубные конструкции, служащие топливными оболочками. Требования к структурному состоянию сплавов – обеспечение необходимых прочностных свойств, высокого сопротивления ползучести, особенно при температурных режимах работы реактора (~350 °С).

Описываются [25] два широко применимых способа формирования структуры в сплавах: путем процесса релаксации после холодной деформации и путем фазовых превращений. Цель обработки – создание мелкозернистой максимально однородной по объему структуры.

Первый способ включает технологическую прокатку. Сплавы подвергаются холодной деформации на 45–50% и последующему отжигу при 550 °С в течение 5 часов. Структура характерна для первичной рекристаллизации с размером зерен 5–10 мкм. Прочностные и пластические характеристики, скорость установившейся ползучести обеспечивают

работоспособность реакторов с относительно низкими параметрами эксплуатации.

Вторым способом формирования структуры являются фазовые превращения. Он заключается в закалке из двухфазной области $\alpha+\beta$ -Zr сплава, содержащий остаточное количество α -Zr, тормозящего рост зерна, деформации на малую степень и последующего сжатия при температуре ниже моноэвтектичной, приводящего к распаду пересыщенного твердого раствора с выделением упрочняющей мелкодисперсной β -Nb фазы, количество и распределение которой обеспечивают технологические параметры.

Таким образом, различные варианты механико-термической обработки, изменяя структурное состояние циркониевых сплавов, в значительной степени влияют на уровень их механических свойств. Устойчивость последних к облучению является основной проблемой реакторного материаловедения.

Изменение механических, как и других структурно-чувствительных свойств, связано с эффектами радиационного повреждения, в частности, с избыточной концентрацией вакансий. Радиационное упрочнение в литом и отожженном цирконии, как и в сплавах, контролируется формированием комплексов «вакансия-атом примеси» и дислокационными петлями вакансионного происхождения [28-30]. Прирост предела текучести в зависимости от флюэнса и температуры может достигать 100%. Пластичность при этом снижается.

Для деформированных материалов предел текучести возрастает в значительно меньшей степени. По мере повышения предварительной степени деформации влияние облучения на прочность снижается [31,32]. В зависимости от степени дефектности и условий облучения скорость ползучести может увеличиваться или уменьшаться. В работах [33–35] приведены сравнительные характеристики длительной прочности облученных и не облученных образцов, а также оболочек из сплава Zr1Nb (Э110) после определенной степени выгорания ТВЭЛов. Рассмотрены вопросы самоорганизации различных дислокационных структур в деформированных

Zr-Nb сплавах под облучением. В литературе [36–39] широко обсуждаются проблемы структурной устойчивости материалов под облучением.

Тип и концентрация дефектов, градиент и конфигурация упругих полей вокруг них обуславливают скорость решеточной и восходящей диффузии, интенсивность отжига радиационных дефектов в процессе облучения. Результатом двух конкурирующих процессов – закрепления дислокаций точечными дефектами и возврата является снижение эффекта собственного радиационного упрочнения. Необходимо отметить, что наиболее интенсивное упрочнение циркония наблюдается на начальных этапах облучения. И в дальнейшем прочность не изменяется вплоть до значительных значений набранных доз [32]. При облучении деформированного циркония микроскольжение и переползание дислокаций, вызванное взаимодействием их с потоками точечных дефектов, контролирует снижение уровня внутренних напряжений и лимитирует процесс упрочнения. Наиболее активными стоками и адсорбирующими элементами в кристаллической решетке являются плоские границы. Можно обоснованно утверждать, что формирование регулярных равновесных планарных дефектов в реакторных сплавах позволит обеспечить необходимые эксплуатационные характеристики.

1.4. Выводы к разделу 1

Литературные данные свидетельствуют о существенном прогрессе в изучении и понимании процессов взаимодействия кристаллической решетки с проникающими заряженными частицами. Разработаны представления о радиационной повреждаемости твердого тела, основанные, прежде всего, на установленных закономерностях зарождения и эволюции точечных дефектов. Миграция вакансий и межузельных атомов, их взаимодействия между собой и дефектами кристаллической решетки формируют нестабильные структурные состояния, обуславливающие деградацию физико-механических свойств мишени.

Анализ результатов ранее проведенных исследований позволяют утверждать, что конфигурация ансамбля доминирующего типа дефектов является управляющим элементом при реализации диффузионных процессов возврата радиационных точечных дефектов. Кинетика восходящей диффузии в процессе облучения предполагает формирование активных диффузионных потоков к интенсивным стокам. Адсорбирующая способность зависит от типа дефектов. Считается, что наибольшей эффективностью обладают регулярные системы планарных дефектов.

Во второй части обзора подчеркивается, что наиболее распространенным способом формирования граничных структур является холодная интенсивная пластическая деформация, когда подавляются процессы динамического отжига и реализуются поворотные моды, релаксирующие путем сбросообразования и описываемые в терминах частичных дисклинаций. Достижение субмикрозернистого и нанозернистого состояний без нарушения сплошности металла становится возможным при массовом размножении дисклинационных границ в результате применения конкретных схем интенсивного деформирования. Далее обосновывается несомненный интерес исследований физико-механических свойств циркония и цирконий-ниобиевых сплавов, как основных материалов реакторостроения, с развитой граничной структурой. Данные сплавы применяются для оболочек ТВЭЛов, канальных труб и других узлов активной зоны реакторов. Функциональные требования к таким узлам – высокая прочность и сопротивление ползучести под облучением, коррозионная стойкость и сопротивление наводораживанию. Однако при работе в реакторах с температурой выше 280 – 300 °С, например, изделия из сплава $Zr_{2,5}Nb$ со структурой горячей деформации не обладают необходимой коррозионной стойкостью и сопротивлением к наводораживанию. К тому же с течением времени наблюдается эффект снижения плотности.

Необходимы дальнейшие исследования, направленные на выявление влияния нанозернистой структуры с максимальной концентрацией граничной

фазы на свойства, характеризующие радиационную устойчивость реакторных материалов.

Работа посвящена изучению особенностей формирования наноструктуры путем холодной деформации в цирконии и сплавах $Zr1Nb$ и $Zr2,5Nb$, изменений в ней под действием электронного облучения и влияния последнего на механические свойства и сопротивление наводороживанию.

РАЗДЕЛ 2

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1. Материалы исследования

Выбор материалов для исследований обусловлен тем, что основной областью применения циркония и его сплавов с ниобием является реакторостроение. Сплавы Zr1Nb и Zr2,5Nb служат конструкционным материалом для оболочки ТВЭЛов и каналов тяжеловодных реакторов.

Сплавы отработывались на основе циркония электронно-лучевой плавки, имеющего остаточное электросопротивление в литом состоянии $R_{300k}/R_{4,2k}=100$. Химический состав приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Химический состав исследуемых материалов

Материал	Содержание элемента, мас.%, 10^{-3}									
	Fe	Ni	Al	Ti	Hf	Si	C	N	O	H
Zr	30	20	5	5	50	8	8	5	50	-
Zr1Nb	30	25	8	5	50	4	8	5	50	-
Zr2,5Nb	15	7	4	3	50	50	20	7	100	-

Образцы сплава Zr2,5Nb (Э125) специально были вырезаны из стенки канальной трубы промышленного производства. Поэтому состав сплава несколько отличается от литья Zr и Zr1Nb. В частности, предусмотрено использование кислорода как легирующего элемента.

2.2. Прокатка, как способ создания микро- и нанозернистого состояния структуры

Наибольшую искаженность кристаллической решетки за счет деформации можно получить при таких условиях, когда схема напряженного состояния при деформации обеспечивает пластичность металла и подавлены процессы динамического отдыха. Этим условием вполне удовлетворяет прокатка при низких (ниже $0,2 T_{пл}$) гомологических температурах.

В настоящей работе деформация прокаткой осуществлялась при комнатной температуре на лабораторных прокатных вальцах с электрическим приводом через карданный вал валков и механическим сведением и разведением последних. Основные характеристики установки следующие: диаметр валков 80мм, длина рабочей части валков 150 мм, скорость прокатки 250 мм/сек, исходное сечение заготовок 100 мм^2 , минимальная толщина полученных фольг составляет 120 мкм. Предусмотрено охлаждение образцов и валков проточной водой или жидким азотом. Скорость вращения валков и степень разового обжатия подобраны так, чтобы процесс прокатки обеспечивал максимально однородное обжатие полосы между окружностями валков вплоть до достижения необходимой суммарной степени деформации с равномерной реологией металла по поперечному сечению проката.

Заготовки для прокатки вырезались из литья Zr и Zr1Nb, а также из стенки трубы, изготовленной из сплава Э125. Дробность прокатки, не превышающая 1% обжатия за проход, позволила достичь 95–99% деформации без нарушения сплошности материала. Для удаления поверхностного наклепанного слоя применялся реактив: глицерин : HF : HNO₃ : HCL = 1: ½: 1: 1.

Степень деформации обжатия при прокатке (δ) рассчитывалась по формуле:

$$\delta = (h_n - h_k) / h_n \cdot 100\% \quad (2.1),$$

где h_n - толщина заготовки, h_k - толщина проката.

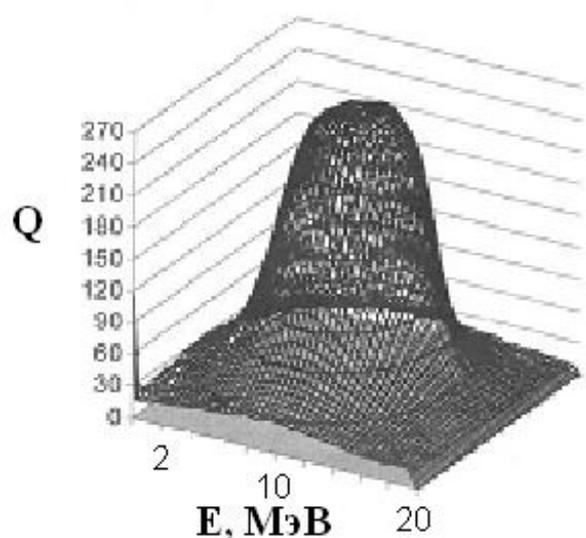
2.3. Облучение электронами

Облучение образцов проводилось пучком электронов с энергией 10 МэВ, выбор такой энергии обусловлен величиной порога активации для циркония и ниобия (~12 МэВ) [33]. Ранее [41] такая же энергия пучка электронов применялась при облучении корпусной стали 15Х2НМФА для исследования влияния радиационно-индуцированных дефектов на ползучесть этой стали. На исходных образцах этой стали, имеющих ячеистую структуру, отработывались различные режимы облучения, позволяющие получить различный уровень радиационных искажений.

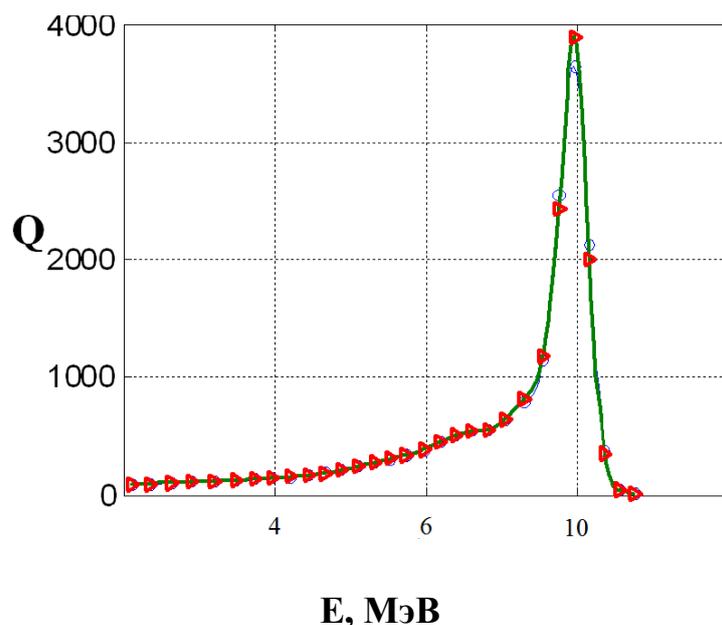
Ускоренный поток электронов формировался линейным ускорителем электронов, работающим в импульсном режиме. Условие сохранения радиационных дефектов ограничивает температуру, до которой образец может быть нагрет электронным потоком (<100 °С), поэтому был подобран такой режим облучения, при котором конвективное охлаждение образца при температуре окружающего воздуха ~ 15 °С оказалось достаточным. Средний ток пучка составлял 10 мкА, длительность импульсов 3,6 мкс, частота посылок 6 Гц. Для выбора требуемого режима ускоритель был настроен способом, описанном в работе [40].

Перед началом облучения был измерен энергетический спектр и профиль пучка методом компьютерной томографии [42]. Профиль и спектр показаны на рис.2.1. При проведении исследований на пучках электронов наряду с такими параметрами как энергия и интенсивность излучения исследовались пространственные характеристики излучения, в частности, плотности распределения пучка в поперечном сечении [43].

Для формирования пучка электронов требуемой геометрии использовался свинцовый коллиматор с диаметром 7 мм, размещенный перед облучаемым образцом.



а



б

Рис.2.1. Профиль пучка (а) и энергетический спектр электронов в одном импульсе (б).
Q – относительные единицы.

Температура на образцах определялась по температурной зависимости электросопротивления металлов. При облучении образцов потоком электронов их сопротивление измерялось потенциометрическим четырехточечным методом в отсутствие нагрузки на образцах. В измерительную схему включен переключатель направления измерительного тока для компенсации влияния термоЭДС, возникающей в образце. Чувствительность измерительной схемы по напряжению составляла $2 \cdot 10^{-8}$ В. Измеренная таким образом температура образцов составила 76°C . В данных измерениях не учитывалась поправка, вносимая за счет нагрева образца измерительным током, которая при малых токах прямо пропорциональна квадрату силы тока [44]. В целом следует отметить, что температурные режимы образцов были выдержаны согласно условий исследований без принудительного охлаждения.

Для проявления влияния радиационных дефектов на структуру и механические свойства металлов величина облучаемого потока электронов ϕ должна составлять 10^{13} c^{-1} и более. В этой связи измерение и оперативный

контроль ϕ осуществлялся с помощью устройства, схематически изображенного на рис. 2.2.

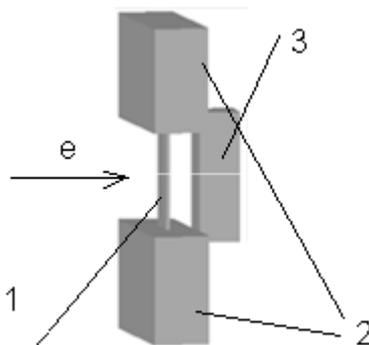


Рис.2.2. Схема измерителя: 1-образец, 2-захваты, 3-поглотитель

Функционально конструкция измерителя представляла собой двойной цилиндр Фарадея, одним элементом которого являлся сам образец 1, вторым – медный поглотитель пучка с полным поглощением 3. Размеры этого поглотителя соответствовали размерам облучаемой области образца. Для корректного измерения ϕ , оседающего на образце, последний был полностью изолирован от захватов 2. С помощью поглотителя контролировался в ходе облучения поток электронов, прошедший через образец, а полный поток электронов измерялся непосредственно перед облучением образца.

Выбор доз облучения $D_1=1,8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и $D_2=6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ определялся не только значительным их различием, но и тем, что наиболее интенсивное влияние на механические свойства циркония оказывает облучение с относительно небольшими флюэнсами [30].

2.4. Исследование механических характеристик

Микротвердость объектов в исходном, деформированном состоянии и после облучения измерялась на приборе ПМТ-3 при 300 К и нагрузке 50 г.

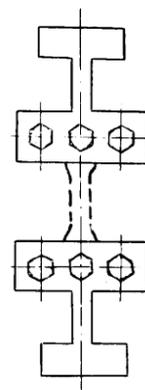
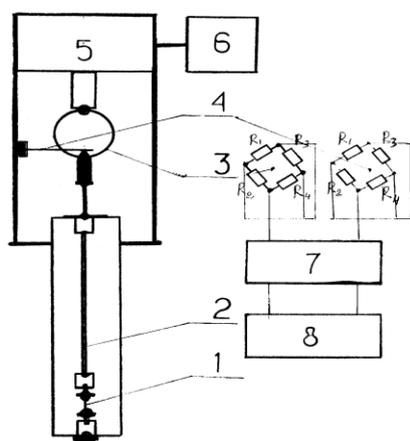


Рис.2.3. Принципиальная схема машины для растяжения образцов [41]:

1–образец; 2–тяга; 3–динамометр;
4–датчик деформации;
5–редуктор; 6–электродвигатель;
7–тензостанция; 8–аналого-цифровой преобразователь.

Рис.2.4. Образец в захватах.

Прочностные и пластические характеристики определяли на установке [45], конструкция которой обеспечивает надежные механические испытания образцов малого размера в широком температурном диапазоне (от 1,3 К до 1200 К). На рисунке 2.3 представлена полная схема этой установки и показаны ее основные узлы и детали.

Скорость нагружения может задаваться в интервале $(10^{-7} - 10^{-2}) \text{ сек}^{-1}$, максимальное нагружение 200 кг. В настоящей работе испытания проводились при 300 К со скоростью $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$. Часть образцов из сплава Zr1Nb в

исходном, деформированном и облученном состоянии испытывалась на растяжение в диапазоне температур (77 – 700) К. Система регистрации усилий и деформации тензорезисторная. При этом электрические сигналы усиливаются через аналого-цифровой преобразователь передаются на компьютер, где подвергаются обработке с построением кривых растяжения. Образцы для механических испытаний в виде пластинок, вырезанных электронно-искровым методом, крепились в специальных захватах (Рис.2.4). Испытания деформированных образцов проводились вдоль направления прокатки.

2.5. Электронно-микроскопические исследования

Изучение дефектной структуры проводились при помощи электронного микроскопа ЭМВ-100БР на просвет при ускоряющем напряжении 100кВ. Методика препарирования образцов была следующая. Для исследования материала в исходном состоянии электроискровым способом вырезались пластины и последовательно механически шлифовались до толщины 250–270 мкм. Деформированные образцы не требовали механического вмешательства, т.к. после прокатки толщина полос не превышала 350 мкм. Затем химической полировкой (состав приведен в разделе 2.2) образцы утонялись до 50–60 мкм. После этого из полученной фольги вырезался диск диаметром 3мм (диаметр определялся держателем образца в микроскопе). Окончательное утонение «в пинцете» в том же растворе проводили по методике, описанной в [46].

Качественные оценки состояния кристаллической решетки и количественные измерения элементов дефектной структуры были получены при обработке электронно-микроскопических снимков в светлопольном и темнопольном режимах формирования изображений и микродифракционных картин по методикам, подробно описанных в работах [47,48]. Постоянная микроскопа в режиме микродифракции составляет $117,2 \text{ \AA} \cdot \text{мм}$. Так, по методу секущих определялась средняя плотность дислокаций, а по темнопольным

снимкам определялись размеры нанозерен d с использованием соотношения $d=2\cdot(S/\pi)^{1/2}$, где S – площадь нанозерна, измеренная с учетом увеличения. Также, рассчитывалась объемная концентрация границ, как новой фазы. При этом на каждом выбранном негативе (с учетом увеличения) измерялась общая длина следов границ. Толщина границ принималась равной 1 нм, а толщина исследуемой фольги приравнивалась ширине границ и составила 100 нм. Массив измерений размера субзерен, превышающий 400 для каждого исследуемого объекта, позволил построить графики распределения субзерен по размерам (гистограммы). Приводимые количественные данные в каждом конкретном случае являются результатом обработки не менее 8 – 10 независимых негативов. Кроме того, по искривлению отдельно стоящих дислокаций, как по стреле прогиба струны, оценивались остаточные микронапряжения в решетке. Уровень остаточных дальнедействующих напряжений оценивался по формулам, приведенным в [49]. Радиус кривизны отдельно стоящей дислокационной линии

$$r = Gb/2\tau_s \quad (2.2)$$

где G , b , τ_s – модуль сдвига, вектор Бюргерса полной дислокации в цирконии, сдвиговое напряжение.

С другой стороны:
$$2\Delta r = l_0^2/4 \quad (2.3)$$

где Δ – величина стрелы прогиба дислокации, l_0 – среднее расстояние между точками закрепления дислокации.

Анализ микроэлектроннограмм с площади облучения 2 мкм² (площадь селекторной диафрагмы в микроскопе) позволил определить азимутальную составляющую разориентировки двух микрофрагментов друг относительно друга и накопление разориентировок в конечном объеме.

Металлографические исследования были проведены на микроскопе ММР-4, позволяющем изучать поверхность объектов в диапазоне увеличений 50 – 1600.

2.6. Методика проведения рентгеноструктурных исследований

Рентгеновские исследования образцов чистого Zr и сплавов Zr-Nb проводились на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-2,0 в фильтрованном (Ni) излучении медного анода трубки 1,2БСВ-22 при напряжении $U = 30$ кВ и токе $I = 20$ мА. Распределение интенсивности вблизи дифракционных максимумов (00.2), (00.6) и (21.3) изучалось методом поточечной регистрации в фокусирующей геометрии Брэгга-Брентано.

Регистрация интенсивности проводилась с шагом $0,05^\circ \div 0,1^\circ$ в интервале углов от 4° до 6° в окрестности дифракционных максимумов. Время экспозиции в каждой точке в зависимости от интенсивности варьировалось от 10 с до 40 с. Горизонтальная ширина щели перед трубкой составляла 0,25 мм, а ширина щели перед счётчиком в зависимости от задачи и полуширины отражений менялась от 0,05 мм до 0,5 мм. Измерение интенсивности дифрагированного излучения осуществлялось с помощью сцинтилляционного счётчика БДС-6-05 при $\theta/2\theta$ -сканировании.

Определение периодов решётки a и c проводилось при наличии двух межплоскостных расстояний d_1 и d_2 , полученных при съёмке рефлексов с разным набором (hk.l). Для этого определялись положения брэгговских максимумов рефлексов (10.6), (22.0), (00.6) и (21.3). Расчётные формулы выглядят следующим образом:

$$a = 2d_1d_2 \sqrt{\frac{1}{3} \cdot \frac{l_1^2 (h_2^2 + h_2k_2 + k_2^2) - l_2^2 (h_1^2 + h_1k_1 + k_1^2)}{l_1^2d_1^2 - l_2^2d_2^2}} \quad (2.4)$$

$$c = d_1d_2 \sqrt{\frac{l_1^2 (h_2^2 + h_2k_2 + k_2^2) - l_2^2 (h_1^2 + h_1k_1 + k_1^2)}{d_2^2 (h_2^2 + h_2k_2 + k_2^2) - d_1^2 (h_1^2 + h_1k_1 + k_1^2)}} \quad (2.5)$$

Обработка экспериментально полученных профилей проводилась с помощью программы «New_Profile», версия 3.5 для Windows. Первичная

обработка профилей включает следующие 3 операции: сглаживание, отделение фона и выделение $K_{\alpha 1}$ – составляющей дублета методом Речингера.

Микродеформации и дисперсность области когерентного рассеяния (ОКР) были определены методом аппроксимаций [47]. Основой метода является положение, что каждый участок кривой истинного дифракционного расширения, обусловленного физическим состоянием образца, под влиянием геометрических условий съемки размывается по одинаковому закону и создается результирующая кривая распределения интенсивности, которую наблюдают экспериментально.

Определение микродеформаций и дисперсности ОКР производится по двум кратным отражениям для исследуемого образца и эталона. В методе аппроксимации оценивается интегральная ширина дифракционного профиля $K_{\alpha 1}$, которая равна частному от деления площади, ограниченной кривой и линией фона на максимальную ординату.

Если принять, что профили функции распределения интенсивности рассеянных лучей в пределах дифракционного максимума для эталонного образца $g(x)$ и функции истинного дифракционного расширения $f(x)$ описываются аналитической функцией Гаусса $y = e^{-kx^2}$, то

$$B^2 = b^2 + \beta^2 \quad (2.6)$$

где B – интегральная ширина дифракционного профиля исследуемого образца;

b – интегральная ширина дифракционного профиля эталонного образца;

β – интегральная ширина дифракционного профиля истинного расширения.

Для случая аппроксимации Коши $y = \frac{1}{1 + kx^2}$,

$$B = b + \beta \quad (2.7)$$

Пользуясь соотношениями (2.6) и (2.7), определяют β для исследуемых образцов для двух порядков отражения. Затем β разделяют на две компоненты m – размытие за счет дисперсности ОКР и n – за счет микродеформаций.

$$m = \frac{\lambda}{L \cdot \cos \theta} \quad (2.8)$$

$$n = 4 \cdot \operatorname{tg} \theta \cdot \varepsilon \quad (2.9)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения;

L – размер ОКР;

ε – микродеформации.

При аппроксимации по Коши строят график Холла в координатах $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ от $\frac{4 \sin \theta}{\lambda}$. Рабочее соотношение для этого случая имеет вид:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{L} + 4 \cdot \varepsilon \cdot \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (2.10)$$

Это уравнение прямой, отсекающей на оси координат отрезок, равный $\frac{1}{L}$,

а тангенс угла наклона равен ε .

Для аппроксимации по Гауссу:

$$\frac{\beta^2 \cos^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{1}{L^2} + 16 \cdot \varepsilon^2 \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (2.11)$$

Это прямая, наклон которой определяет ε^2 , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\frac{1}{L^2}$.

Величина микронапряжений оценивается выражением

$$\sigma_{II} = E \varepsilon \quad (2.12)$$

2.7. Исследования термодесорбции водорода

Температурные диапазоны десорбции ионно-имплантированного дейтерия из образцов сплава Zr1Nb исследовались методом термодесорбционной (ТД) спектроскопии. Исследовались образцы в литом состоянии (исходном), прошедшие пластическую деформацию при комнатной

температуре на $\varepsilon=3,9$, прошедшие пластическую деформацию и облучении электронами. Эксперименты проводились на многоцелевой установке «СКИФ», подробно описанной в работе [46]. Принципиальная схема установки представлена на рис.2.5.

Установка «СКИФ» позволяет реализовывать эксперименты следующего характера:

1. Исследование внедрения и термодесорбции газовых ионов из металлических и не металлических образцов в диапазоне температур 77–1800 К.
2. Изучение реэмиссии внедряемых частиц в процессе имплантации.
3. Исследование профилей залегания газовых частиц путем травления поверхности мишени пучком тяжелых ионов низкой энергии и регистрации выделения имплантата в газовую фазу.
4. Исследование ионно-стимулированной десорбции адсорбированных и абсорбированных частиц с регистрацией их в газовой фазе и одновременным контролем относительной застройки поверхности соответствующими молекулами с помощью масс-спектрометрии вторичных ионов.
5. Качественный элементный анализ поверхности, а также послойный анализ и изучение кинетики физико-химических процессов на поверхности и в приповерхностных слоях материалов с помощью сочетания методов масс-спектрометрии вторичных ионов и газовой масс-спектрометрии.
6. Исследование влияния ионной бомбардировки на структуру и электрофизические характеристики тонких пленок. Получение спектров отжига облученных образцов с целью выяснения природы и термодинамических характеристик первичных радиационных дефектов и их взаимодействия с элементами структуры решетки и примесными атомами.

Эксперименты по изучению термоактивированного газовыделения проводились в измерительной камере №1 (Рис.2.5). Образцы размером 10 мм х 5 мм х 0,4 мм крепились на нагревателе из танталовой фольги размером 40 мм х 5 мм х 0,1 мм. Температура измерялась вольфрам-рениевой

термопарой ВР5/10, прикрепленной к образцу. С целью уменьшения влияния фонового водорода, имеющегося в образцах и в камере мишеней, в экспериментах использовался изотоп водорода – дейтерий. Внедрение дейтерия в образцы, охлажденные до температуры 100 К осуществлялась пучком ионов дейтерия энергией 24 кэВ. После внедрения заданной дозы пучок выключался и затем включался нагрев, в процессе которого температура образца повышалась до 1600 К по линейному закону от времени со скоростью 7 град/с. Выделение дейтерия в измерительной камере регистрировалось с помощью масс-спектрометра.

Регистрация спектров термодесорбции осуществлялась в абсолютных единицах самописцами в двух координатных системах: $p-t$, $p-T$, где t, T – время и температура нагрева, соответственно. Одновременно производилась регистрация сигналов от двух масс-спектрометров, вакуумметра, термопары с выводом через аналого-цифровой преобразователь на ЭВМ. Погрешность в измерении температуры составляла ± 5 град. Спектры скоростей газовыделения хорошо разрешены во всем температурном диапазоне. Последнее обстоятельство важно для корректной обработки профилей спектральных линий с целью получения термодинамических характеристик различных стадий газовыделения, а также при детальном изучении каждой стадии с целью выяснения ее физической природы. Наличие второго масс-спектрометра позволяет исследовать термодесорбцию двух газовых компонент одновременно.

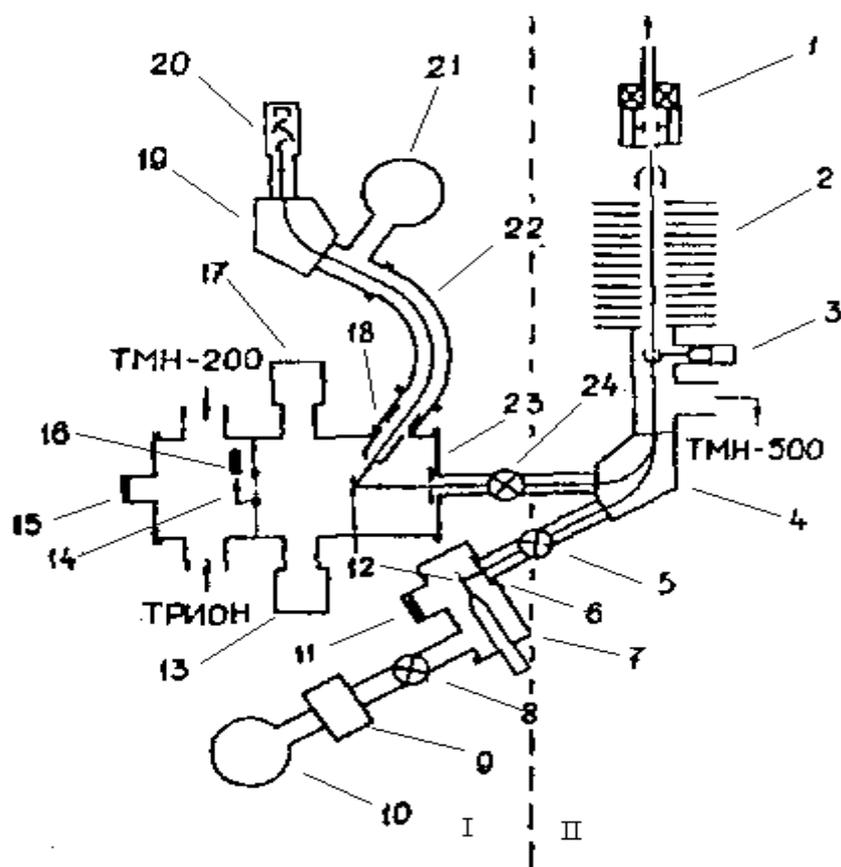


Рис. 2.5 Принципиальная схема установки «СКИФ»: I – ускорительная секция; II – секция выходных устройств. 1 – источник ионов; 2 – электростатическая ускоряющая трубка; 3 – цилиндр Фарадея с электромагнитным приводом; 4 – масс-спектрометр; 5,24 – вентили; 6 – диафрагма; 7 – камера №2; 8 – клапан ДУ-50; 9 – азотная ловушка; 10,21 – магниторазрядные насосы НМД-0,025; 11,15 – окна; 12 – мишень; 13 – датчик масс-спектрометра АПДМ-1; 14 – ирисовая диафрагма; 16 – кварцевый экран; 17 – датчик масс-спектрометра МХ-7304; 18 – вытягивающая линза масс-спектрометрического анализатора вторичных ионов; 19 – масс-сепаратор; 20 – ВЭУ; 22 – энергоанализатор; 23 – камера №1.

2.8. Методика ICP-MS с лазерной абляцией для исследования распределения вторых элементов в цирконии

Применение системы лазерной абляции при работе с твердыми телами (испарение небольшой части поверхности образца под воздействием лазерного излучения в состояние плазмы и смешивание её с пробоподающим газом) позволяет проводить послойный анализ твердых тел с концентрацией исследуемых элементов от 100% до 1 ppb ($10^{-7}\%$). В случае жидких образцов, прибор ещё более чувствителен к концентрации элементов от 1 ppm ($10^{-4}\%$) до 1 ppq ($10^{-13}\%$). Для проведения измерений концентрации ниобия применялся масс-спектрометр высокого разрешения с ионизацией в индуктивно-связанной плазме (ICP-MS) ELEMENT 2 со следующими аналитическими параметрами.

Таблица 2.2

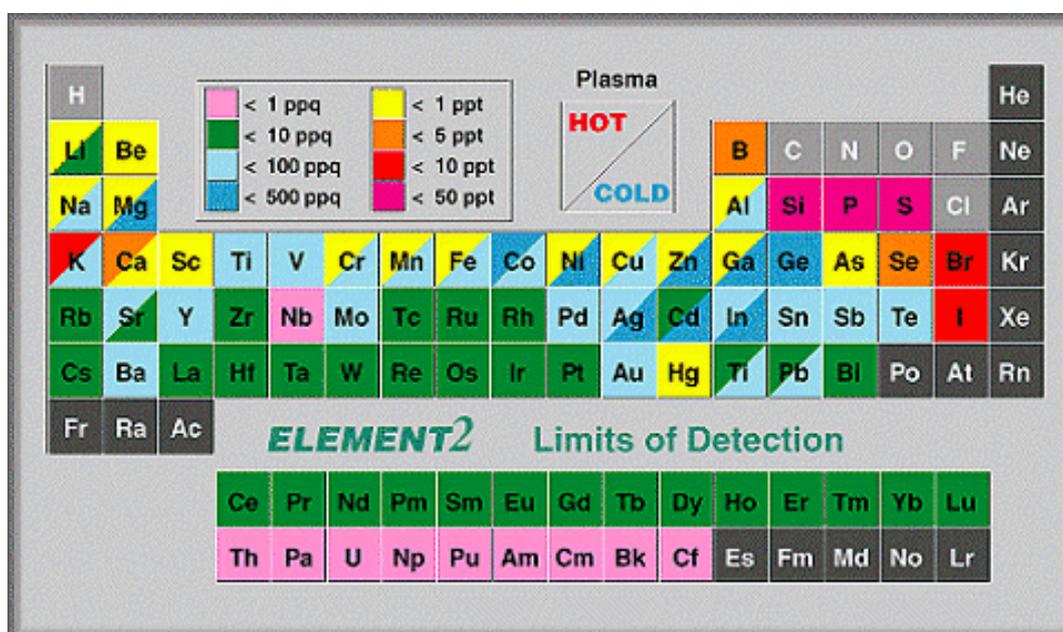
Параметры масс – спектрометра ELEMENT2 и параметры лазерной системы

Мощность генератора	1100 Вт
Отраженная мощность	10 Вт
Рабочий газ ИСП	Ar
Охлаждающий поток аргона	16 л/мин
Плазмообразующий поток аргона	0,9 л/мин
Пробоподающий поток газа (смесь Ar + He)	0,9 л/мин + 0,45 л/мин
Разрешение (M/ Δ M)	2500
Режим детектирования	Аналоговое и цифровое
Длина волны лазера	213 нм
Пробоподающий газ	He
Поток пробоподающего газа	450 мл/мин
Плотность мощности лазера	$7 \cdot 10^7$ Вт/см ²
Частота импульсов	10 Гц
Длительность импульса	3 – 5 нс
Диаметр лазерного пучка	80 мкм

Мощность лазерного пучка составляла 0,13 кДж за импульс, время набора данных – 90 сек. Плоский пучок из системы фокусировки делает плоские воронки на поверхности образца, точно испаряет поверхность, равную своей площади. Для пробоотбора использовалась система лазерной абляции NWR213. Возможности данного аналитического метода иллюстрируются в таблице 2.3.

Таблица 2.3

Пределы обнаружения элементов периодической системы



2.9. Выводы к разделу 2

В разделе описаны методические особенности проведения экспериментов, обоснован выбор материалов для исследований. Примененный способ интенсивного пластического деформирования позволил получить наноструктурное состояние в материалах. Выбранные методики исследований являются современными и адекватно отвечают решению поставленных задач. Позволяют изучить особенности взаимодействия кристаллической решетки в наноструктурированном состоянии с проникающим электронным излучением

и имплантированными ионами водорода. Исследовать механические свойства материалов в различных состояниях.

Применение методики термодесорбции имплантированных ионов дейтерия позволяет не только тестировать структурное состояние решетки, но и определять степень сопротивления наводороживанию.

С помощью метода ICP-MS, используя масс-спектрометр высокого разрешения ELEMENT2, исследовалось распределение атомов ниобия относительно поверхности в образцах циркониевых сплавов с 1% и 2,5% ниобия в литом, наноструктурированном, наноструктурированном и облученном электронами состояниях. Анализ распределения ниобия в деформированных и облученных сплавах важен для оценки степени однородности структурно-фазового состояния в процессе эксплуатации.

Указанные диагностики являются актуальными и необходимыми инструментами для решения проблемы радиационной стабильности реакторных сплавов.

РАЗДЕЛ 3

СТРУКТУРА ОБРАЗЦОВ ЦИРКОНИЯ И СПЛАВОВ Zr1Nb И Zr2,5Nb ПОСЛЕ ДЕФОРМАЦИИ

Современные модели поведения структурно-чувствительных свойств в результате воздействия пластической деформации основаны на определенных представлениях об изменении структурного состояния материала. Поскольку прокатка является частным случаем пластической деформации, то для нее характерны общие закономерности изменения структуры материала в зависимости от температурно-силовых условий. Тугоплавкие труднодеформируемые материалы, к которым относятся цирконий и его сплавы, имеют, как правило, невысокий запас пластичности, поэтому их обработка должна осуществляться в условиях, обеспечивающих наименьшее растягивающее напряжение.

В настоящей работе условия прокатки при комнатной температуре позволяют достичь степеней обжатия $\delta > 90\%$ без нарушения сплошности заготовок. Кроме того, деформация в холодном состоянии не сопровождается окислением и газонасыщением металла. Последовательное увеличение степени деформации приводит к интенсивному дефектонакоплению в исследуемых материалах, коллективному взаимодействию дислокаций, смене мод пластического течения с развитием дисклинационных механизмов формирования, как показали исследования, наноструктурированного состояния кристаллической решетки.

3.1. Исходные структурные состояния

Дефектные структуры, сформировавшиеся в результате кристаллизации из расплава, являются исходными для Zr и Zr1Nb. Размер зерен, как известно, зависит от зоны кристаллизации и в данном случае колеблется в поперечнике

от единиц до десятков миллиметров. Плотность дислокаций ρ_d , например, в Zr (рис.3.1а) составляет $10^6 - 10^7 \text{ см}^{-2}$.

Эти хаотично расположенные не взаимодействующие между собой дислокации, атомы примесей, атомы ниобия, замесившие цирконий в сплаве Zr1Nb, определяют сопротивление пластическому течению при дальнейших механических испытаниях. Структура образцов сплава Zr2,5Nb (Э-125), вырезанных из стенки канальной трубы для сравнительных исследований, принята как «состояние поставки». Характер структуры – блочный (рис.3.1б). Блоки неправильной формы, средний поперечный размер составляет 0,4мкм, а плотность дислокаций в отдельных из них достигает $3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Эти структурные характеристики, наряду с химическим составом, определяют, в частности, прочностные и пластические параметры сплава.

3.2. Дефектная структура после деформации прокаткой на большие степени

Выбор конечной степени обжатия (3,9) для подробных исследований обусловлен рядом факторов, основным из которых является структурный. Так, к 80% комнатной прокатки в чистом цирконии сформирована развитая равноосная мелкофрагментированная структура (Рис.3.2) и дальнейшая деформация приводит к ее измельчению, которое прекращается по достижении $\delta = 94-95\%$. С другой стороны, толщина прокатанных фольг составляет 0,25–0,35 мм. Вырезанные из них образцы классифицируются еще как массивные и удобны для препарирования и исследований. Данные трансмиссионных электронномикроскопических исследований свидетельствуют, что характер деформационной структуры циркония и сплавов одинаков, поскольку после $\varepsilon=3,9$ формируется субзернистая структура, отличающаяся только количественными параметрами.

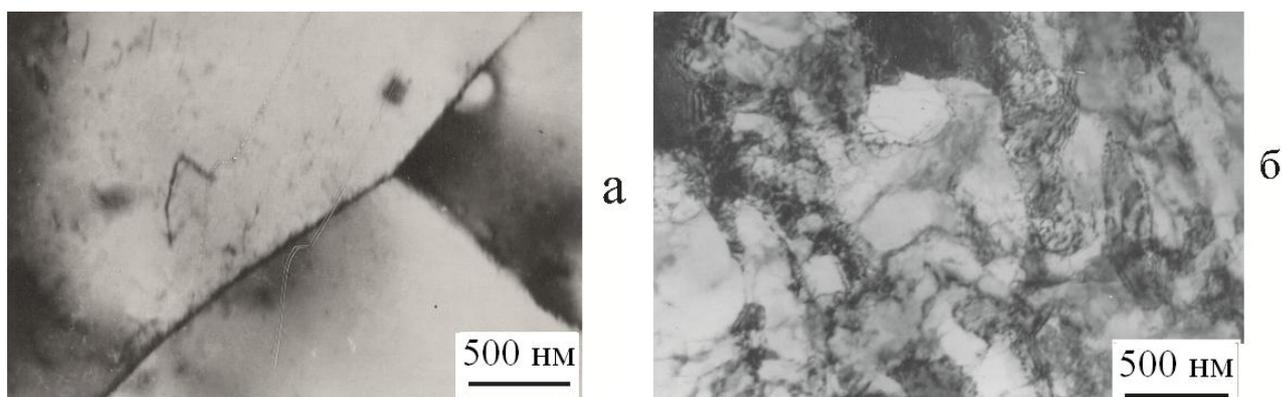


Рис.3.1. Структура циркония (а) и сплава $Zr_{2,5}Nb$ (б) в исходном состоянии. Светлопольные изображения.

На рис.3.3 приведены структура сплава Э-125 и микродеформационная картина с выделенного участка площадью 2 мкм^2 , типичные для исследуемых материалов.

Необходимо отметить, что изображения микродифракционных картин представлены в уменьшенном формате и являются, по сути, иллюстрациями, подтверждающими нанодисперсность структуры. Например, при микродифракционных исследованиях прокатанных образцов циркония дифракционную картину в виде практически замкнутых колец формируют более 40 нанофрагментов.

Количественные отличия структурных параметров обусловлены введением в цирконий второго элемента и некоторым различием в концентрации примесей. В таблице 3.1 приведены средние значения размеров субзерен (d), плотности дислокаций в них (ρ_d), объемной концентрации границ ($C_{гп}$), локальных сдвиговых напряжений (τ_s). Следует подчеркнуть, что значение τ_s носит оценочный характер и служит, скорее, индикатором дальнейшего изменения упруго-напряженного состояния кристаллической решетки.

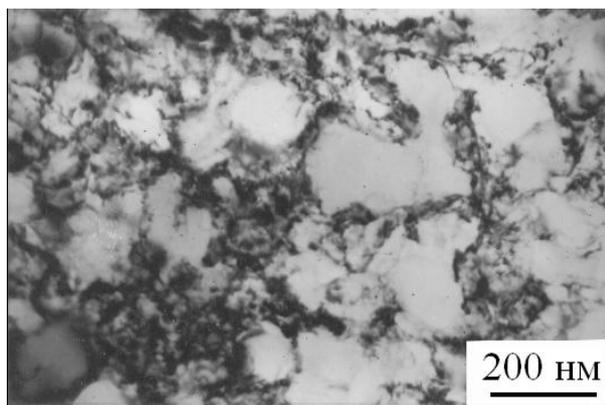
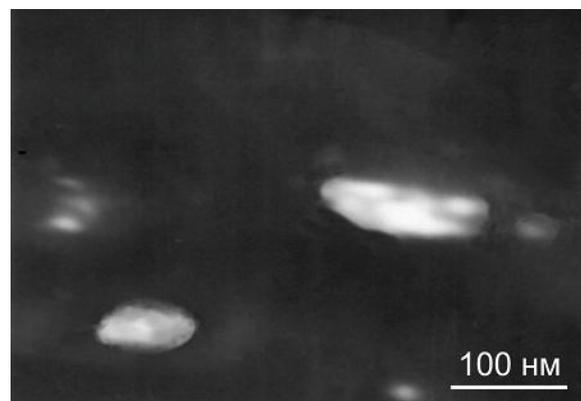


Рис.3.2. Структура циркония после деформации прокаткой на 80%.

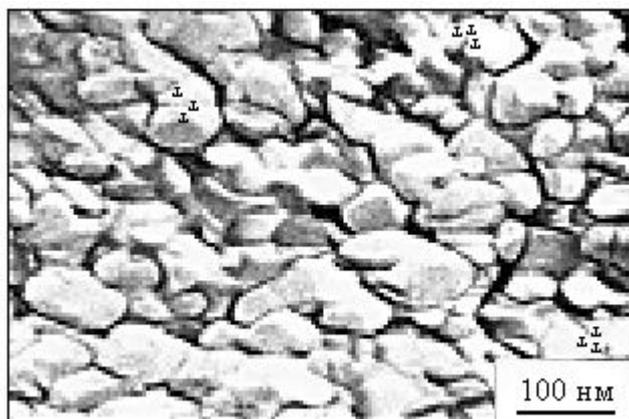
Светлопольное изображение.



а



б



в

Рис.3.3 Структура сплава $Zr_{2,5}Nb$ после прокатки на $\epsilon = 3,9$ (а). Темнопольное изображение в указанном рефлексе (100) (б). Схема наноструктуры, смоделированная с использованием программного обеспечения Scion Image 4 (в). Показаны нанокристаллиты, разделенные, в основном, высокоугловыми границами, а также оборванные границы с дислокациями в их вершинах.

Учитывая морфологию структуры, масштабный фактор субзерен, высокую концентрацию высокоугловых границ, состояние кристаллической решетки циркония и сплавов можно трактовать как наноструктурированное.

Таблица 3.1

Количественные значения наноструктурного состояния

Материал	d, нм	$\rho_{д}$, см ⁻²	C _{гр} , %	τ_s , МПа
Zr	82	$3,4 \cdot 10^{10}$	3,4	9
Zr1Nb	61	$1,5 \cdot 10^{11}$	4,3	15
Zr2,5Nb	92	$2,1 \cdot 10^{11}$	3,7	40

При расчете значений d (по темнопольным изображениям) и C_{гр} для кристаллогеометрической ширины границ была принята величина 1 нм. Электронно-микроскопические исследования образцов под различными углами наклона (в различных отражениях) показали, что реальная ширина границ деформационного происхождения с учетом полей искажений составляет ~10 нм, что коррелирует с обоснованными приближениями для понятия физической ширины границ. Таким образом, размеры зерен значительно уменьшаются, а концентрация границ значительно увеличивается. Эволюция дислокационной структуры металлов и сплавов в процессе холодной прокатки изучена достаточно подробно [7, 18]. Ниже излагаются особенности формирования наноструктуры в цирконии и сплавах с ниобием согласно представлениям о кооперативных деформационных процессах [7, 53], а также влиянием добавок и примесей на действие и смену предпочтительных механизмов пластического течения.

Прежде всего, следует отметить, что выбранный температурно-силовой режим прокатки обеспечил наиболее благоприятные условия для создания, в конечном итоге, равномерно распределенных субмикронеоднородностей

строения с высокой плотностью границ и оптимальной конфигурацией их ансамбля. Так, образованию деформационных границ в чистом цирконии, как и в других металлах со средней и высокой энергией дефекта упаковки и достаточным количеством систем скольжения, предшествует интенсивное накопление дислокаций. Быстрый рост сил междислокационного взаимодействия в дислокационных сетках, активизация поперечного скольжения благодаря высокой энергии дефекта упаковки ($\gamma \geq 220$ эрг/см² [52]) и низкой степени расщепленности дислокаций приводит к формированию развитой ячеистой структуры в базисных плоскостях. Поперечное скольжение дислокаций контролирует процессы динамического возврата при деформации и является одним из механизмов релаксации подводимой энергии. С другой стороны, при низкотемпературной деформации циркония затрудняется реализация термически активируемых трансляционных мод в действующих (призматических) плоскостях, тем самым снижается полнота дислокационных превращений в ячеистую структуру. Вследствие замедления процессов возврата существенно увеличивается степень искаженности кристаллической решетки при последовательной деформации. Механизм релаксационных процессов по достижении критических параметров дислокационной структуры изменяется и происходит возникновение границ, описываемых в терминах частичных дисклинаций, и далее – фрагментация. Можно констатировать, что микрофрагментированная структура со средним размером фрагментов 200 нм, полученная прокаткой на 80% (рис.3.2), является результатом поворотных мод пластического течения, лимитируемых процессами поляризации дислокаций, сопровождающихся формированием скоплений одноименных дислокаций. Следует отметить, что возникшая ячеистая структура облегчает прохождение дисклинаций и усиливает турбулентность последующей деформации.

Формирование наноструктуры циркония на заключительной стадии является результатом дробления фрагментов с увеличением их разориентировок в результате сосредоточения основной массы дислокаций в их границах. В литературе указывается, что в однофазных твердых растворах

формирование наноструктуры происходит аналогично чистым металлам, но получаемые параметры могут значительно отличаться, так как в сплавах, подвергнутых интенсивным деформациям, конечная структура определяется не только условиями обработки, но и исходной микроструктурой, а также фазовым составом [10]. Этими факторами, вероятно, обусловлено отличие в количественных характеристиках и в состоянии наноструктуры циркония и цирконий - ниобиевых сплавов. Кроме того, на развитие деформационных процессов оказывает влияние состояние твердого раствора. Предельной растворимостью ниобия в α -Zr, считается 0,7-1,1% [53], выше которой образуются обогащенные ниобием кластеры и даже, при определенных условиях, могут формироваться области β -твердого раствора Zr в Nb с ОЦК решеткой. То есть, сплав становится двухфазным. Следует отметить влияние скапливающегося в границах кислорода, как стабилизатора α -Zr. В любом случае растворенные в цирконии атомы являются более или менее эффективными барьерами, затрудняющими скольжение в действующих плоскостях в результате упругого и электрического взаимодействия с дислокациями. Таким образом, в сплаве Zr1Nb комплекс элементарных процессов, определяющих движение дислокаций при прокатке – поперечное скольжение, двойное поперечное скольжение, вторичное и множественное скольжение приводит к созданию ячеистой структуры при меньших степенях сжатия, чем в чистом цирконии. В результате конечная нанофрагментированная структура отличается своими геометрическими параметрами. Кроме того, отличительными особенностями нанофрагментированного сплава являются более высокая концентрация большеугловых границ и решеточных дислокаций. Многие границы искривлены и неровны, иногда не замкнуты. Есть такие границы, изображения которых плохо определены, а дифракционный контраст неоднороден и часто изменяется сложным путем, указывая на высокий уровень внутренних напряжений и упругие искажения кристаллической решетки. Такой сложный контраст присутствует как в нанобъемах, содержащих решеточные

дислокации, так и в бездефектных, свидетельствуя, что источниками внутренних напряжений являются границы, в том числе – оборванные.

При изучении эволюции структуры сплава Zr1Nb влияние исходных границ зерен не принималось во внимание, так как размер зерен в отливке достаточно велик. Трансформация исходной блочной структуры сплава Э-125 (рис.3.1б) в процессе прокатки носит иной количественный и качественный характер вследствие неустойчивости начальной структуры при изменении геометрии нагружения.

Проявление эффекта нестабильности исходного типа дефектного состояния отмечалось и ранее [54,55]. В настоящей ситуации резкая локализация деформации у исходных границ и их стыков обуславливается интенсивным накоплением дислокаций уже при малых степенях прокатки. При этом активизируются системы скольжения, отличные от тех, которые способствовали формированию исходной блочной структуры, что вызывает неустойчивость границ. Рассыпание границ приводит к еще большему росту плотности дислокаций, образованию мощных скоплений, в том числе, одноименных дислокаций. Эти образования вызывают развороты соседних микрообластей, зарождение дисклинаций, формирование, размножение и ветвление границ. Результатом эволюции мультипольных конфигураций последних является наноструктурированное состояние данного сплава.

Таким образом, комплекс структурных и физико-химических факторов, называемый исходным состоянием металла или сплава, определяет особенности поведения материала при последующем механическом воздействии. Так, при холодной прокатке сплава Zr_{2,5}Nb практически отсутствует стадия ячеистой фрагментации, а начало конкретной массовой фрагментации смещено в область более высоких степеней деформации. В результате при $\delta=98\%$ фиксируется отличная по геометрическим параметрам и упругонапряженному состоянию наноструктура.

Проведенные электронно-микроскопические исследования показали, что нанофрагментированные цирконий и его сплавы имеют в объеме

нанофрагмента высокий уровень упругих искажений, увеличивающийся по мере приближения к границе. Интегральный спектр внутренних напряжений и степень их анизотропии для каждого объекта имеют свои особенности. Высокая неоднородность распределения напряжений по объему материала в каждом случае определяется не только концентрацией граничной фазы, которая достаточно велика, но и долей оборванных границ, как мест локализации искажений кристаллической решетки. Границы дислокационно - дисклинационного происхождения могут быть аморфными, квазиаморфными, кристаллическими сильно искаженными с дислокациями несоответствия, но в любом случае, являются не только очагами напряжений, но и мощными адсорбирующими комплексами для линейных и точечных дефектов, то есть, представляют собой переходные слои с иным химическим составом. Таким образом, можно утверждать, что сформированные в результате холодной прокатки циркония и цирконий-ниобиевых сплавов границы, разделяющие нанофрагменты, являются не только плоскими дефектами кристаллического состояния, но и новым фазовым состоянием – граничной фазой. Концентрация, морфология, состояние этой фазы определяют степень диссипации подводимой энергии, устойчивость к дальнейшим физическим воздействиям.

3.3. Выводы к разделу 3

Анализ результатов структурных исследований деформированных образцов позволяет утверждать, что прокатка на большие степени при комнатной температуре циркония и его сплавов с ниобием приводит к формированию однородной по объему материала достаточно равновесной нанозеренной структуры с высоким уровнем внутренних напряжений. Предложены механизмы образования замкнутых граничных конфигураций. Причем, алгоритм формирования наноструктурированного состояния определяется исходной структурой перед деформацией. Подробно

рассмотрены процессы самоорганизации дефектов в ГПУ решетке на этапах нанофрагментирования.

Электронномикроскопические исследования показали, что дробление нанозерен является результатом развития автокаталитического процесса смены мод пластического течения, развивающегося в постоянно уменьшающемся структурном элементе деформации – нанозерне. Исчерпание ротационной моды при установившейся текстуре сопровождается формированием замкнутой граничной конфигурации. Далее релаксация постоянно действующих деформирующих напряжений осуществляется путем трансляционной моды, зарождающейся в стыках границ. Высокая скорость накопления дислокаций у границ обусловлена малой длиной пробега последних и низкой температурой деформации. У границ же зарождаются частичные дисклинации, распространяющиеся в тело нанозерна, формируя новые границы.

Процессы микропластичности и дислокационного взаимодействия развиваются в самих границах, изменяя углы разориентировки по всей их протяженности или на отдельных участках, степень совершенства, характер взаимодействия с решеточными дисклинациями.

Величина степени деформации, когда устанавливается динамическое равновесие между наклепом и возвратом в нанокристаллической решетке при заданных режимах прокатки определяется температурой деформации. В рассматриваемых случаях это значение составляет $\sim 3,85$. Дальнейшая деформация не приводит к увеличению концентрации граничной фазы, уровню внутренних напряжений, уменьшению размера нанозерен. Пластическое течение осуществляется в результате рассыпания границ и образования новых, зарождения и аннигиляция решеточных дислокаций. Аспекты межзеренного скольжения в цирконии и цирконий-ниобиевых сплавах при холодной прокатке не фиксируются.

Приведены количественные характеристики наноструктуры деформационного происхождения. Подчеркнуты их отличия, связанные с

введением ниобия в цирконий. Обосновано введение понятий «граничная фаза» и «физическая ширина границ», определяющих физические процессы в наноструктуре при внешних воздействиях.

РАЗДЕЛ 4

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОДОРОДОМ НА НАНОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Zr И Zr-Nb СПЛАВОВ

Изменение структурного состояния под действием облучения является важным вопросом при интерпретации результатов исследований в рамках современных трактовок радиационных явлений. Знание характера и законов трансформации наноструктуры под электронным облучением позволило бы существенно повысить обоснованность выводов о процессах микропластического течения, надежно связав их со структурными элементами, а также, с точки зрения кинетики дислокаций, проанализировать радиационно-стимулированные изменения механических свойств.

Ускорители электронов широко применяются с целью получения экспресс информации о радиационной стойкости и для исследования физической природы излучения. В процессе облучения пучком заряженных частиц можно воспроизвести и исследовать в хорошо контролируемых условиях практически все известные радиационные эффекты, а также исследовать физическую природу этих эффектов более подробно. Имитационные эксперименты наряду с реакторными испытаниями вносят весомый вклад в явления радиационной физики и радиационные технологии, а также в решение проблем создания слабоактивируемых материалов с высокой радиационной стойкостью.

Развитие теоретических представлений, экспериментальные исследования и моделирование процессов радиационной повреждаемости, эволюции дефектной структуры облучаемых материалов дают возможность

предсказать поведение материала в реальных условиях их длительного использования в активных зонах атомных реакторов. Поведение образующихся в процессе облучения точечных дефектов и их комплексов, высокая концентрация и большая диффузионная подвижностью дефектов инициирует целый ряд процессов, не наблюдаемых или слабо проявляющихся в безрадиационных условиях таких как взаимодействие потоков точечных дефектов и атомов твердого раствора, сегрегация на стоках точечных дефектов, преференциальное поведение краевых дислокаций, изменение химического состава из-за протекания явления радиационно-индуцированной сегрегации. В свете изложенного, к задачам, решаемым в имитационных экспериментах можно отнести следующее: исследование фундаментальных процессов (столкновение частиц, определение кинетических свойств радиационных дефектов, имитация формирования и роста дефектов, характеристики дефектов, зависящие от дозы облучения, и т.д.); исследование процессов набухания, охрупчивания, изучение влияния газов на механизмы радиационного повреждения. Кроме этого, преимущественными особенностями имитационных экспериментов с использованием ускорителей с допороговой энергией электронов являются: гораздо более высокая скорость создания повреждений (10^{-4} - 10^{-2} /ускоритель/ против 10^{-6} - 10^{-10} сна/с /реактор/); хороший контроль экспериментальных параметров (температура облучения, поток и др.), возможность селекции параметров облучения; облученные образцы не радиоактивны, в отличие от реакторных образцов, которые обладают высокой радиоактивностью, и обращаться с ними можно только в «горячих камерах».

Ниже приводятся данные структурных исследований, механических испытаний и исследований сопротивления наводораживанию поликристаллического циркония и его сплавов в исходном состоянии, после прокатки на 98% (3,9) при 300 К и облучения электронами. Необходимо подчеркнуть, что чистый цирконий является модельным материалом для исследований, а сплавы с 1% и 2,5% ниобия – реальные промышленные

сплавы, применяющиеся в энергетических реакторах с водным теплоносителем. Ниобий оказался единственным элементом, подходящим для легирования циркония применительно к водяному и пароводяному носителю. Это обусловлено тем, что ниобий обладает рядом положительных качеств: 1) имеет небольшое сечение захвата; 2) стабилизирует коррозионную стойкость циркония за счет уменьшения вредного влияния таких примесей, как углерод, титан, алюминий; 3) эффективно снижает долю водорода, поглощаемую цирконием; 4) упрочняет решетку циркония.

4.1. Изменение в исходном состоянии циркония и сплавов в результате облучения

В работе были проведены электронномикроскопические исследования исходных и деформированных образцов после облучения, как было указано ранее, в двух интегральных потоках быстрых электронов ($E=10$ МэВ): $1,8 \cdot 10^{15}$ и $6 \cdot 10^{17}$ e^-/cm^2 . Не смотря на то, что на микроскопическом уровне идентифицировать акты радиационного повреждения решетки после облучения с флюенсом $D_1=1,8 \cdot 10^{15}$ e^-/cm^2 не удалось, изменение механических характеристик (о которых подробно будет сказано ниже) свидетельствуют о «замораживании» элементарных радиационных дефектов в решетке. Плотность сформированных скоплений точечных дефектов а далее и вакансионных петель, при указанных дозах, в дальнейшем в цирконии и его сплавах изменяется незначительно. Поэтому, при более высоких D , вакансионные и междоузельные петли представляют собой некоторый стационарный дефектный фон. По мере возрастания дозы облучения элементарные дефекты начинают объединяться в кластеры [56]. Вероятно, контраст в виде черных точек после облучения исходного циркония с дозой $D_2=6 \cdot 10^{17}$ e^-/cm^2 (рис.4.1а) можно классифицировать как кинетически устойчивые скопления междоузельных атомов или вакансионные поры [4,6,27,49]. Устойчивость указанных образований обусловлена отсутствием

напряжений в литом цирконии. Например, при облучении корпусной стали с ячеистой структурой даже более высокими флюенсами ($5 \cdot 10^{19} \text{ e}^-/\text{cm}^2$) скопления не видны [34]. Влияние избыточной концентрации точечных дефектов проявляется в активизации переползания дислокаций в малоугловых границах. Анализ повреждений в кристаллической решетки вызванных облучением и проявляющихся в виде черных точек или пятен, малых по размеру по сравнению с экстинкционной длиной действующего вектора отражения проводился и ранее [57]. Однако однозначно идентифицировать фигуры черного или черно-белого контраста не удастся. Предполагается, что такие фигуры являются малыми дислокационными петлями Франка, залегающими параллельно плотноупакованным плоскостям. Но, являются ли они петлями вакансионного или внедренного типа – различить экспериментально не представляется возможным. В любом случае, эти дефекты можно идентифицировать как зоны (агломераты) с исключительно высокой концентрацией точечных дефектов – центры упругой деформации.

Заметно существенное влияние электронного облучения на блочную структуру сплава $\text{Zr}_{2,5}\text{Nb}$ (Э-125) (рис.4.1б). Отмечается снижение плотности свободных дислокаций и изменения в состоянии границ – они становятся четче и острее, что является, безусловно, результатом воздействия потока вакансий. Ниже приводятся результаты электронномикроскопических исследований наноструктуры изучаемых материалов после облучения с $D_2 = 6 \cdot 10^{17} \text{ e}^-/\text{cm}^2$ при которой значительно четче выявляются структурные аспекты радиационного воздействия.

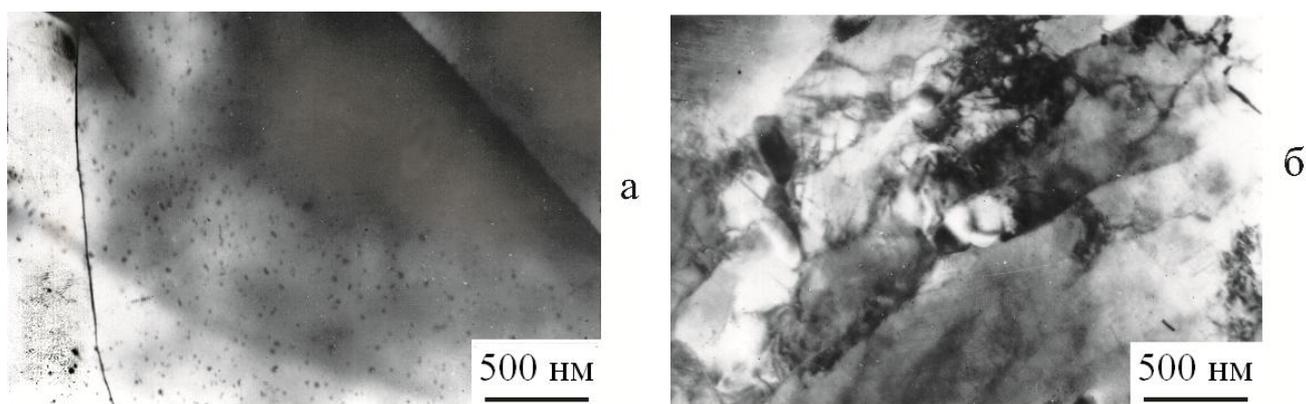


Рис.4.1 Скопление радиационных дефектов в цирконии (а), а также исходная структура сплава $Zr_{2,5}Nb$ (б) после облучения электронами с дозой $D=6 \cdot 10^{17} \text{ e}^-/\text{cm}^2$. Светлопольные изображения.

4.2. Влияние облучения на наноструктурированное состояние

На рис. 4.2 а–в показана тонкая структура циркония и его сплавов после деформации на 98% и облучения с дозой $D=6 \cdot 10^{17} \text{ e}^-/\text{cm}^2$. Видно, что наноструктурированное состояние решетки после облучения электронами сохранилось, однако, изменились количественные значения структурных параметров. Данные приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Количественные характеристики облученных наноструктурированных циркония и цирконий-ниобиевых сплавов

Материал	d, нм	ρ_d, cm^{-2}	$C_{\text{гр}}, \%$	$\tau_s, \text{МПа}$
Zr	70	$1,5 \cdot 10^{10}$	5,3	8
Zr1Nb	58	$3,3 \cdot 10^{10}$	8,8	1
Zr2,5Nb	78	$1,3 \cdot 10^{10}$	15	10

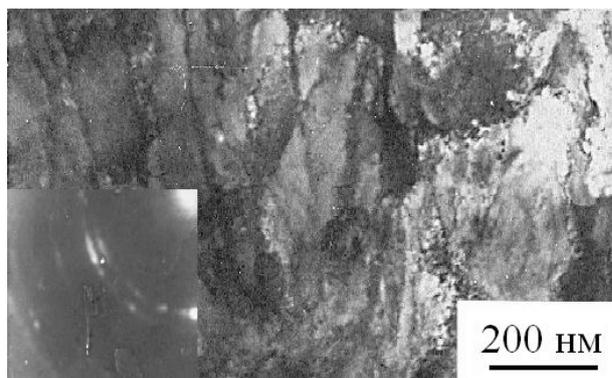
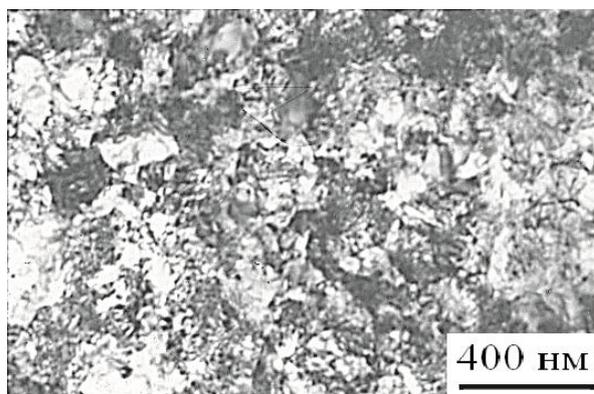
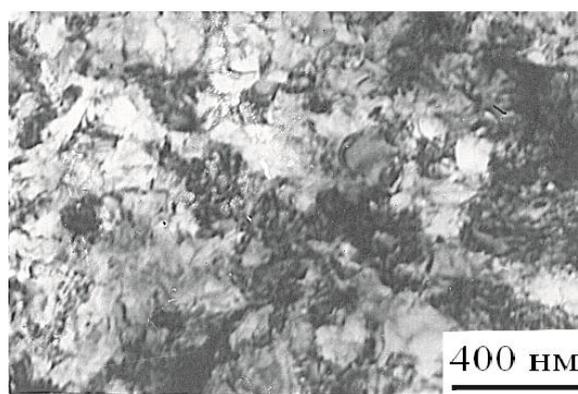


Рис.4.2а. Наноструктура циркония после облучения электронами с дозой $D=6 \cdot 10^{17} \text{ e/cm}^2$. Светлопольное изображение. Микродифракция от участка площадью 2 мкм^2 .



б



в

Рис.4.2 б,в Наноструктура сплавов Zr1Nb (б) и Zr2,5Nb (в) после облучения электронами с дозой $D=6 \cdot 10^{17} \text{ e/cm}^2$. Светлопольные изображения.

Полученные результаты свидетельствуют о достаточно активном развитии возвратных процессов при электронном облучении наноструктуры. Причем, признаки возврата отмечаются как в кристаллической, так и в граничной фазе. В теле субзерен резко, особенно в сплавах, падает плотность дислокаций, изменяется характер распределения последних. Наиболее интенсивное перемещение дислокаций происходит в вершинах оборванных границ и в приграничных зонах, то есть, в местах максимальной концентрации напряжений. Скольжение и переползание дислокаций, безусловно, вызвано взаимодействием их с потоками точечных дефектов радиационного происхождения, а результатом явилось исчезновение «хвостов» оборванных границ либо их замыкание на границы субзерен, формирование

упорядоченных дислокационных групп, отчасти, в виде малоугловых границ, а также аннигиляция дислокаций.

Известно [1,4], что возникающие под действием облучения промежуточные атомы и вакансии либо находятся вблизи друг друга и легко рекомбинируют с полным уничтожением радиационного эффекта, либо удаляются друг от друга на значительные расстояния и связь между ними теряется. В рассматриваемом случае миграция свободных дефектов от мест образования к стокам (дислокациям и границам раздела) носит направленный и ускоренный действием упругих полей диффузионный характер. Причем, резко возросла вероятность выхода дефектов на границы, хотя эффективность адсорбции дислокациями также велика, о чем свидетельствует снижение ρ_d . Уменьшение среднего размера субзерен и увеличение концентрации граничной фазы также являются следствием значительной трансформации субструктуры. Представляется, что при анализе результатов структурных исследований более информативными являются данные не средних значений d , а распределение массива субзерен по размерам.

На рис.4.3 (а–в) приведены кривые распределения субзерен по размерам для циркония и сплавов после деформации, а также после облучения. Видно, что ассиметричный характер кривых сохранился, но основной массив переместился влево. Уменьшилось количество «малых» и «больших» субзерен, то есть, увеличилась степень однородности наноструктуры. Границы стали более равновесными – на микроэлектронограмме (рис. 4.3а) уменьшились азимутальные тяжи, контраст у границ стал более четким. Снизился фон внутренних напряжений.

Формирование отпущенного состояния связано с тем, что в упругонапряженной наноструктуре, созданной холодной прокаткой, резко уменьшается энергия активации процессов возврата, увеличивается число мест локального пластического течения. Высокие внутренние напряжения в сильнодеформированной матрице обуславливают высокую скорость перестройки полигонального типа, вероятно, связанную с тем

обстоятельством, что вклад в трансформацию матричной и граничной структуры таких процессов, как поперечное и консервативное скольжение дислокаций конкурирует с переползанием краевых компонент дислокаций. Процессы достаточно интенсивного микроскольжения реализуются при уровнях напряжений существенно ниже обычно принятых значений макроскопического предела текучести ($\sigma_{0,2}$) – вплоть до $10^{-3} \sigma_{0,2}$. [58]. Более того, при таких напряжениях в ГПУ металлах может происходить размножение дислокаций а не простое их движение. К тому же, зависимость напряжения от температуры при микродвиговых деформациях существенно меньше, чем при макроскопической деформации, что позволяет исключить фактор локальных разогревов при рассмотрении аспектов перераспределения дислокаций.

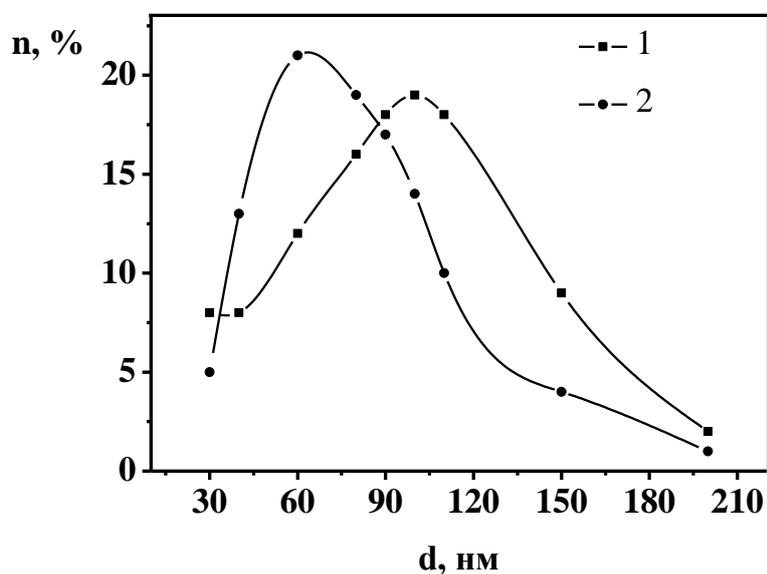


Рис. 4.3а Кривые распределения нанокристаллитов по размерам для циркония. 1 – прокатка, 2 – прокатка и облучение.

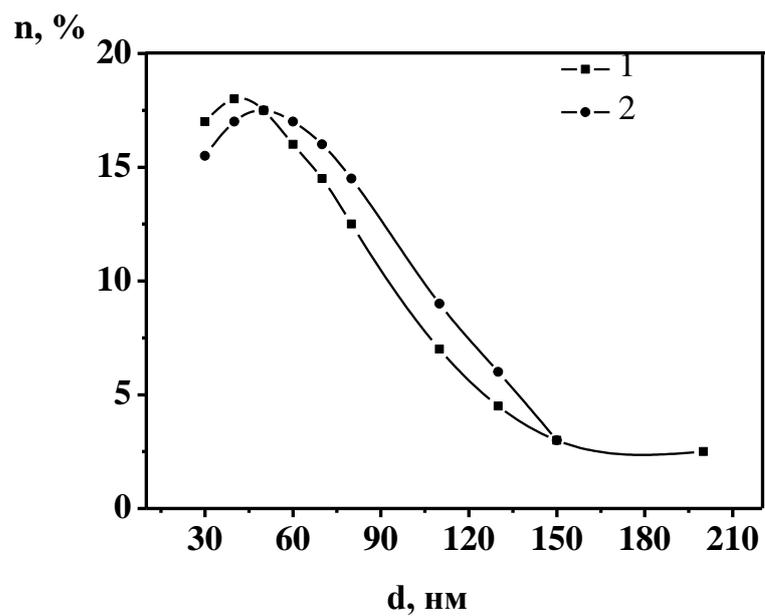


Рис.4.3б. Кривые распределения нанофрагментов по размерам для сплава Zr1Nb.1 – прокатка, 2 – прокатка и облучение.

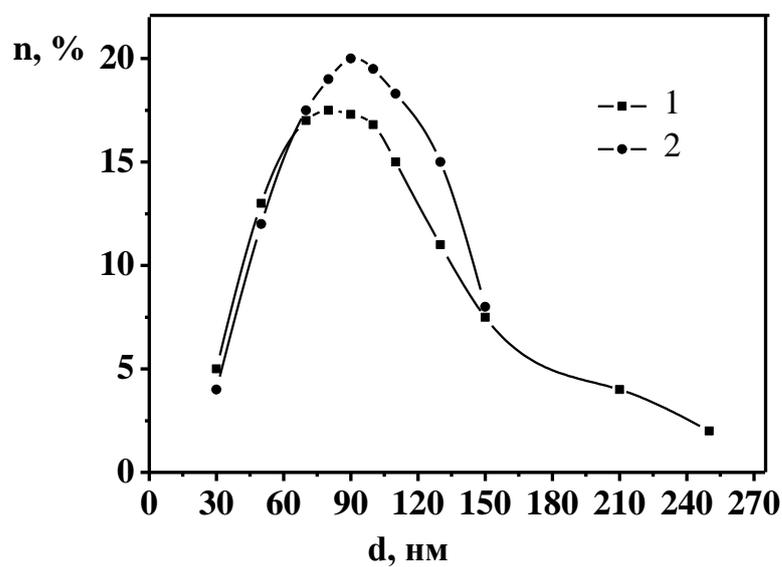


Рис.4.3 в. Кривые распределения нанофрагментов по размерам для сплава Zr2.5Nb, 1 – прокатка, 2 – прокатка и облучение.

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют достаточно обоснованно констатировать, что переход наноструктурированной решетки в более термодинамически устойчивое состояние при электронном облучении связан не только с миграцией межузельных атомов и их комплексов, рекомбинацией вакансий и межузельных атомов, аннигиляцией моновакансий и их комплексов, но и с процессами дислокационного возврата. Уменьшение дефектности решетки и уровня внутренних напряжений приводит к изменению поведения механических характеристик при последующих испытаниях.

4.3. Результаты рентгеноструктурных исследований крупнокристаллических образцов Zr

Исследовалось влияние электронного облучения дозой $D = 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ на периоды решетки и значения ОКР. Поскольку образцы были крупнокристаллическими, то с отдельными зёрнами необходимо было работать как с монокристаллами. Были выбраны отражения (10.6) и (22.0), которые пригодны для прецизионного измерения периодов решётки ($2\theta > 120^\circ$). Полученные значения периодов решётки образцов Zr в исходном состоянии практически совпадают с литературными данными для α -Zr: $a=0.3231 \text{ нм}$, $c=0.5146 \text{ нм}$, $c/a=1.59271$ [46] и $a=3.23168 \text{ \AA}$, $c=5.14764 \text{ \AA}$ [48].

В результате электронной бомбардировки период решётки a в базисной плоскости практически не меняется. В то же время, период решётки в направлении нормали к базисной плоскости возрастает на величину $\Delta c/c = 2.5 \cdot 10^{-4}$. Относительное увеличение отношения периодов c/a составляет $\sim 10^{-4}$. При нейтронном же облучении период решетки по оси a несколько увеличивается, а по оси c остается неизменным. Это свидетельствует о влиянии типа облучения на кристаллогеометрию распределения ПВА а в последствии и радиационных дефектов решетки.

Увеличение полуширины рефлексов (10.6) и (22.0) до 100% является следствием уменьшения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) как в базисной плоскости так и в направлении нормали к ней. Оценка размеров ОКР (L) проводилась по формуле (2.8). Расчетные значения L для отражений (10.6) и (22.0) составили в исходном состоянии 95,3 нм и 32,7 нм соответственно.

Изменения в состоянии кристаллической решетки циркония в результате облучения следует связывать с образованием комплексов точечных дефектов радиационного происхождения, формированием ими полей упругих искажений, обуславливающих изменения рентгеновской дифракции.

4.4. Результаты рентгеноструктурных исследований наноструктурированных образцов

Исследуемые образцы находились в деформированном состоянии после облучения электронами. Для всех образцов были получены дифрактограммы в интервале углов $30^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$. Результаты съёмки образца чистого циркония в фокусирующей геометрии Брэгга-Брентано приведены на рисунке 4.5. Из рисунка видно, что деформированный образец демонстрирует аномально высокую интенсивность отражения (00.2) вместо максимальной интенсивности отражения (10.1), которая характерна для порошков. Этот факт свидетельствует о формировании текстуры прокатки, когда отражающие базисные плоскости ГПУ решётки ориентируются преимущественно параллельно плоскости поверхности. Аналогичные дифрактограммы были получены и на сплавах циркония с 1% и 2.5% ниобия.

Для оценки размеров ОКР и уровня микродеформаций применялся метод аппроксимации. Для реализации метода были выбраны отражения (00.2) и (00.6), которые наблюдались при углах дифракции $2\theta = 34.8^\circ$ и $2\theta = 128.0^\circ$. С помощью эталонного образца (прокатанный свинец) оценивалось инструментальное уширение выбранных рефлексов. После построения

графиков Холла для каждого образца для функции распределения Коши и функции распределения Гаусса и аналитического расчета значений истинного уширения отражений (β_0) были определены количественные значения ОКР (L) и микродеформаций (ε) (таблица 4.2).

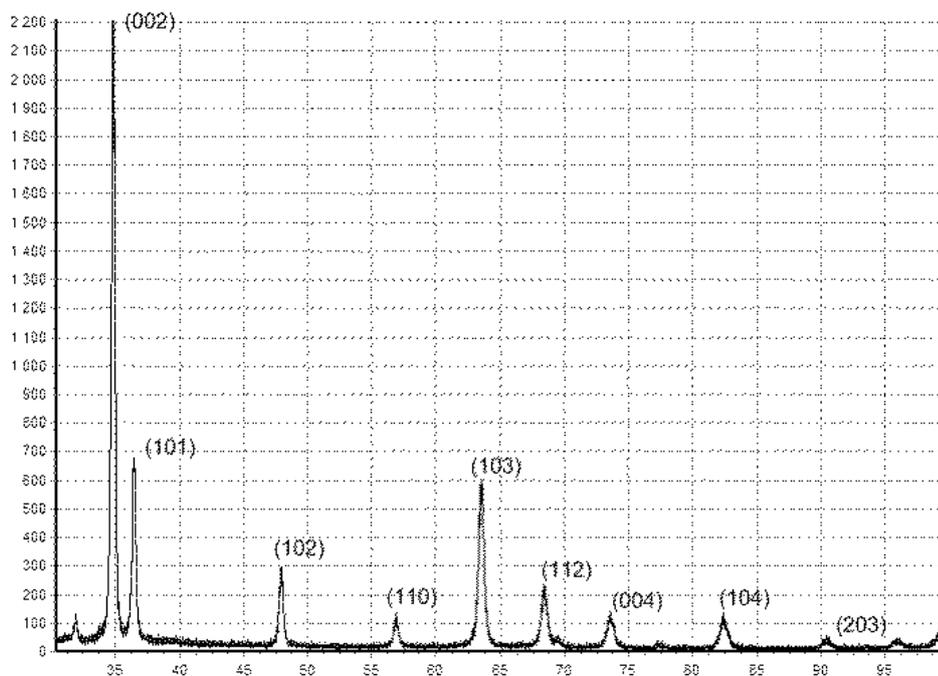


Рис. 4.4 Дифрактограмма деформированного на $\varepsilon=3,9$ Zr

Характер дифрактограммы свидетельствует о формировании резкой кристаллической анизотропии в цирконии – текстурообразовании. Микрообъемы, являясь нанокристаллитами, т.к. размер блоков (L) практически совпадает с расстояниями между границами, оказались ориентированы своими базисными плоскостями параллельно плоскости прокатки. Такой тип текстуры формируется при криогенной (20 К) прокатке [57], когда преобладает двойниковая мода и частично присутствует пирамидальное скольжение. Особенности формирования текстуры прокатки определяется типом действующих механизмов пластического течения, чувствительны по отношению даже к малым изменениям в их функционировании, особенно к смене мод деформации.

Известно, что цирконий, относясь к классу ГПУ - структур, характеризуется низкой симметрией кристаллической решетки, что обуславливает резкую неравноправность систем скольжения и даже запрещенность скольжения при определенных схемах нагружения [7,22]. С другой стороны, холодная прокатка является сложнапряженным видом стесненной пластической деформации со сложной траекторией реологии массы материала с затрудненностью возвратных релаксационных процессов. Эти факторы, а также высокая чистота и большой – до десятков миллиметров размер зерен исходных заготовок циркония обуславливают действие механизмов текстурообразования. На начальных этапах деформации реализуется призматическое скольжение в системе $\{10\bar{1}0\} [11\bar{2}0]$, являющейся наиболее плотноупакованной в цирконии, у которого соотношение осей $c/a=1,589$, т.е., меньше, чем отвечающее идеальной ГПУ структуре (1,63) [26]. Базисное скольжение быстро исчерпывается: в «базисе» быстро образуются устойчивые сетки винтовых дислокаций. В дальнейшем развивается призматическое скольжение, хотя энергия дефекта упаковки в «призме» ниже (56 – 60 эрг/см и ширина расщепления $d/b=11$ [52,60]) и для рекомбинации дислокаций необходимы более высокое напряжение либо температура.

Помимо скольжения в чистом цирконии развивалось двойникование. Как показали электронно-микроскопические исследования, двойниковая структурная ориентировка сохраняется до 30%. В сплаве Zr1Nb двойники обнаружены не были. Действительно, известно, что введение в цирконий добавок подавляет двойникование.

Последовательное увеличение степени обжатия и накопление дефектов нивелирует роль двойниковых образований. Двойниковые границы, как и границы зерен, разрушаются. На поздних стадиях деформации доминируют протяженные скопления одноименных дислокаций, вызывающие локальные изгибы и повороты кристаллической решетки, а в дальнейшем и массовые процессы некристаллогеометрического сбросообразования с разворотом

микрообъемов, соответствующих идеальной ориентировки – базисная плоскость параллельна плоскости прокатки.

По данным таблицы 4.2 видно, что в результате облучения во всех исследованных образцах примерно на 30% снижается уровень микродеформаций. Кроме того, уровни микродеформаций, оцененные в приближении Коши и Гаусса, хорошо согласуются. В то же время, величина ОКР, полученная в приближении Коши, существенно выше оценок, сделанных в приближении Гаусса. Более того, величина ОКР в приближении Коши выходит за границы применимости ($L \approx 150$ нм) метода аппроксимации [46], что, вероятно, связано с существенным отклонением профиля распределения интенсивности дифракционных максимумов от распределения Коши. Поэтому при дальнейшем рассмотрении результатов корректно учитывать только размеры ОКР в приближении Гаусса. Также видно, что размер ОКР, оцененный по Гауссу, с ростом концентрации ниобия в необлучённых сплавах, почти линейно снижается.

Электронное облучение приводит к заметному уменьшению размеров ОКР в чистом цирконии и сплаве Zr1Nb. В то же время, размер ОКР в сплаве Zr2,5Nb под действием облучения существенно не меняется.

Кроме оценки величины ОКР и микродеформаций безусловный интерес имеет исследование влияния электронного облучения на величину периодов гексагональной решётки a и c в сплавах Zr-Nb. Расчёт периодов осуществлялся по положению дифракционных максимумов (00.6) и (21.3). Необходимо отметить, что период решетки, a немонотонно меняется с ростом концентрации Nb. То есть, присутствие всего 1% ат. Nb вызывает существенное увеличение периода в базисной плоскости гексагональной решётки $\Delta a/a = 2 \cdot 10^{-3}$. Но дальнейшее увеличение концентрации Nb в сплавах до 2,5% ат. несколько уменьшает период решётки a , хотя и на порядок слабее, $\Delta a/a = - 2 \cdot 10^{-4}$ (Таблица 4.3).

Облучение сплавов Zr-Nb электронами с энергией 10 МэВ приводит к заметному уменьшению периода в базисной плоскости гексагональной решётки, $\Delta a/a = - (0.5 \div 1.0) \cdot 10^{-3}$.

Таблица 4.2

Оценка величины ОКР (L) и микродеформаций (ϵ) методом аппроксимации

Образец	Функция	$\beta_0, 10^{-3}$	L, нм	$\epsilon, 10^{-3}$
Zr+98%	Коши	0.19468	791.3	2.95
	Гаусс	2.39056	64.4	3.15
Zr+98%+e	Коши	1.18696	129.8	2.098
	Гаусс	3.30055	46.7	2.48
Zr1Nb+98%	Коши	0.21584	713.7	4.00
	Гаусс	2.79630	55.1	4.21
Zr1Nb+98%+e	Коши	0.96063	160.4	2.63
	Гаусс	3.30003	46.7	2.98
Zr2,5Nb+98%	Коши	1.20133	128.2	3.04
	Гаусс	3.79553	40.6	3.43
Zr2,5Nb+98%+e	Коши	1.67750	91.8	2.04
	Гаусс	3.83414	40.2	2.51

Немонотонная зависимость от концентрации Nb в сплаве присуща и периоду c гексагональной решётки. Наибольшее возрастание периода c , $\Delta c/c = 2 \cdot 10^{-4}$, наблюдалось также при концентрации Nb с 1% ат. А в сплаве Zr2,5Nb наблюдалось снижение величины периода c , $\Delta c/c = - 1.8 \cdot 10^{-4}$, даже по сравнению с чистым цирконием.

Облучение электронами, в отличие от поведения периода решётки a , вызывает увеличение периода c гексагональной решётки в чистом Zr и сплаве Zr1Nb, $\Delta c/c = (1.5 \div 2.6) \cdot 10^{-4}$. В то же время, облучение сплава Zr2,5Nb приводит к уменьшению периода гексагональной решётки в направлении нормали к базисной плоскости, $\Delta c/c = - 1.1 \cdot 10^{-4}$. То есть, облучение в различной степени влияет на параметры решетки наноструктурированных сплавов. Сплав Zr2,5Nb наиболее устойчив к облучению электронами, поскольку в нем не меняется ОКР и параметры a и c , в то время, как значения L для Zr и Zr1Nb уменьшаются.

Снижение уровня внутренних напряжений при облучении помимо изменений в собственно границах обусловлено перераспределением дислокаций в кристаллической фазе.

Таблица 4.3

Значения периодов a и c , а также отношения c/a в исследованных материалах

Образец	a , Å	c , Å	c/a
Zr+98%	3.23546	5.14501	1.59019
Zr+98%+e	3.23639	5.14636	1.59015
Zr1Nb+98%	3.24188	5.14617	1.58741
Zr1Nb+98%+e	3. 23843	5. 14692	1.58933
Zr2,5Nb+98%	3.24118	5.14410	1.58711
Zr2,5Nb+98%+e	3.23947	5.14351	1.58776

Таким образом, данные электронномикроскопических и рентгено-структурных исследований свидетельствуют о протекании релаксационных процессов под действием облучения в наноструктуре деформационного

происхождения. Концептуальные представления о механизмах возвратных процессов как в граничной так и в кристаллической фазе представлены в разделе 5.

4.5. Механические свойства в исходном состоянии, после деформации. Влияние облучения на механические характеристики

При оценке и выборе оболочечных материалов в реакторостроении большое внимание уделяется прочностным свойствам и изменению этих свойств под действием облучения, температуры, механических нагрузок. Активное растяжение является методом испытания, реализующим более жесткую схему деформации в отличие от сжатия, кручения или изгиба, поскольку при растяжении наиболее явно фиксируются процессы микро- и макролокализации пластического течения, концентраторы напряжений действуют более эффективно и способствуют зарождению и раскрытию трещин.

Наложение растягивающих нагрузок приводит к резкому выведению из метастабильного состояния предварительно созданную деформационную структуру, формированию новой подстраивающейся под одноосное нагружение структуры. Характер кривых растяжения в области равенства скорости пластической деформации и скорости пластической релаксации, т.е. в области равномерного растяжения до момента начала образования шейки, позволяет судить о механизмах пластического течения, смене мод пластической деформации в результате взаимодействия дефектов кристаллической решетки, судить о способности материала к упрочнению. Измерение величины микротвердости, в частности, определение диапазона от минимального до максимального значения, позволяет судить о неоднородности распределения дефектов в структуре, эволюции этих дефектов в конкретных микрообъемах в зависимости от степени предварительной деформации. Кроме того, микротвердость специально

приготовленных шлифов является наиболее наглядной прочностной характеристикой конкретной фазы или структурного элемента [62,63].

В таблице 4.4 приведены сведения о средних, минимальных и максимальных значениях микротвердости (H_{μ}^{cp} , H_{μ}^{min} , H_{μ}^{max}) и таких общих для всех кривых удлинения параметрах, как предел пропорциональности (σ_0), соответствующий напряжению начала пластической деформации материала, условный предел текучести при 0,2% удлинения ($\sigma_{0.2}$), временное сопротивление течения или предел прочности (σ_B), соответствующий максимальной нагрузке, по достижении которой наблюдается макролокализация деформации с образованием «шейки», истинная прочность материала на разрыв (σ_p), определяемая как отношение нагрузки на момент разрушения к сечению образца в месте разрушения, равномерное относительное удлинение (ϵ_p), соответствующее удлинению образца до образования «шейки» и общее относительное удлинение (ϵ_0) на момент разрыва образца. Данные приведены для циркония и сплавов в исходном и деформированном состоянии, а также после их облучения электронами до доз $D_1=1,8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и $D_2=6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

На рис. 4.5 – 4.7 показаны истинные кривые деформации, характер которых обусловлен различными механизмами пластического течения в конкретных структурных элементах деформации, интенсивностью работы источников дислокаций и эффективностью преодолеваемых ими барьеров, то есть соотношением между скоростью пластической деформации и скоростью пластической релаксации. Процессы пластической деформации в цирконии и его сплавах с ниобием, как и характер упрочнения, при растяжении исходных образцов, сходны и определяются сопротивлением движению дислокаций барьерами Пайерлса, примесными атомами, и дислокациями «леса». При общем рассмотрении кривых 1 на рис.4.5 – 4.7 можно заключить, что они носят экспоненциальный характер вследствие аналогичного закона накопления дислокаций при нарастании напряжения и описывается формулой [53]:

$$\sigma \cong A + e^{\sqrt{\varepsilon}}, \quad (4.1)$$

где $A=1-3$, постоянная, зависящая от исходного состояния решетки. Различие находит отражение в параметрах кривых деформации, прежде всего таких, как σ_0 и коэффициент упрочнения

$$\theta = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \quad (4.2)$$

обусловленных растворением атомов ниобия и исходным структурным состоянием (сплав Э-125).

Атомы ниобия склонны к образованию скоплений в решетке циркония, особенно на несовершенствах кристаллического строения, и обычно окружены полями напряжений. Исходная блочная структура в сплаве $Zr_{2,5}Nb$ в свою очередь является структурой с повышенным уровнем близкодействующих напряжений. Таким образом, соотношение напряжения течения и относительной деформации можно интерпретировать на основе зависимости процессов текучести от степени блокировки дислокаций.

В чистом цирконии более вероятен следующий механизм текучести. Течение начинается вследствие массового разблокирования имеющихся в материале дислокаций и их движения в плоскостях скольжения. В сочетании с генерированием дислокационных петель источниками, имеющими достаточно низкий уровень критического напряжения сдвига, это приводит к развитому скольжению в теле зерен. От зерна к зерну эстафетное течение распространяется путем разблокирования дислокационных источников по другую сторону границы под воздействием напряжений в голове скопления дислокаций у границы. То есть, при наблюдаемой слабой блокировке дислокаций локализация пластической деформации выражена слабо. Отличаются признаки развитой внутризеренной деформации, быстро охватывающей весь объем рабочей части образца, что объясняет низкий коэффициент упрочнения и небольшую разницу значений равномерной и общей пластичности.

Таблица 4.4

Механические характеристики исследуемых материалов в исходном, деформированном и облученном состояниях [53,54]

Материал и сост-е	$H\mu^{cp}$, МПа	$H\mu^{min}$, МПа	$H\mu^{max}$, МПа	σ_0 , МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %	ϵ_0 , %
Zr									
Исходный	1110	1080	1140	170	180	255	330	18	22
Исх.+eD ₁	1400	1210	1730	220	230	280	460	17	20
Исх.+eD ₂	1460	1225	1715	225	240	290	475	15.5	18
$\delta=98\%$	2150	1890	2420	600	650	810	1090	8	13
98%+eD ₁	1810	1730	1915	570	650	800	930	8	12
98%+eD ₂	1800	1540	2050	560	610	760	860	10	30
Zr1Nb									
Исходный	1370	1220	1510	310	320	380	580	15	22
Исх.+eD ₁	1400	1200	1750	315	330	395	605	15	21
Исх.+eD ₂	1490	1300	1700	335	350	400	610	14	19
$\delta=98\%$	2520	2060	3170	640	670	830	880	7	12
98%+eD ₁	1970	1700	2300	600	650	810	810	7	12
98%+eD ₂	1640	1300	2080	540	610	750	770	10	13
Zr2,5Nb									
Исходный	1690	1570	1800	320	330	550	870	12	17
Исх.+eD ₁	1810	1460	1980	335	360	555	885	12	16
Исх.+eD ₂	1870	1495	1990	360	380	570	900	10	14
$\delta=98\%$	2520	2300	2710	770	850	1050	1120	7	10
98%+eD ₁	2050	1650	2450	670	720	1010	1110	10	17
98%+eD ₂	1800	1570	1990	620	690	930	940	17	21

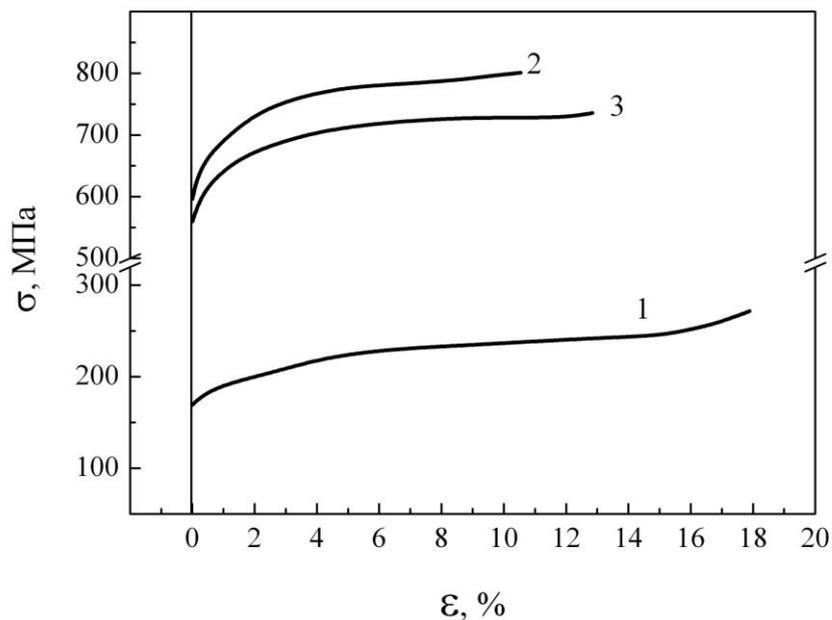


Рис.4.5. Истинные кривые деформации растяжением циркония в исходном (1), в наноструктурированном (2) и наноструктурированном состоянии после облучения электронами с дозой $D=6 \cdot 10^{17} \text{ e}^-/\text{cm}^2$ (3), $T_{\text{исп}}=300 \text{ K}$.

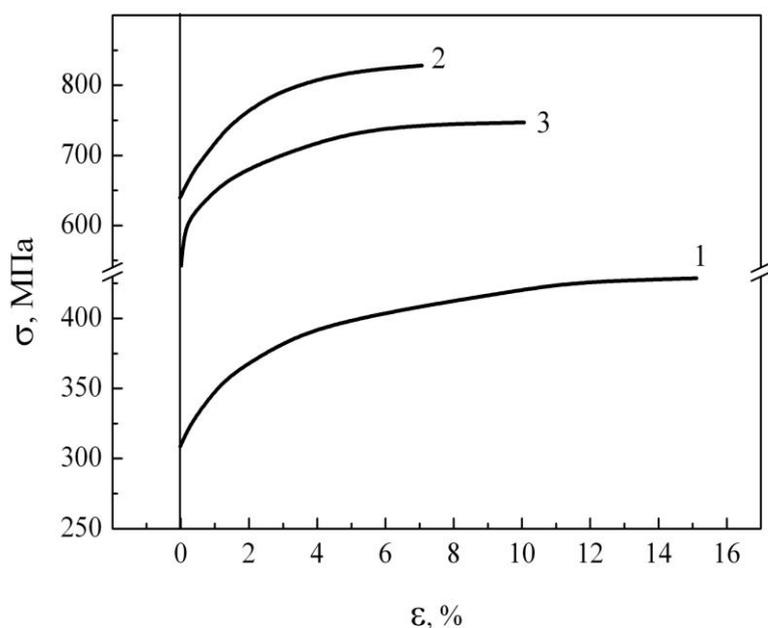


Рис.4.6. Истинные кривые деформации растяжением сплава Zr1Nb в исходном (1), в наноструктурированном (2) и наноструктурированном состоянии после облучения электронами с дозой $D=6 \cdot 10^{17} \text{ e}^-/\text{cm}^2$ (3), $T_{\text{исп}}=300 \text{ K}$.

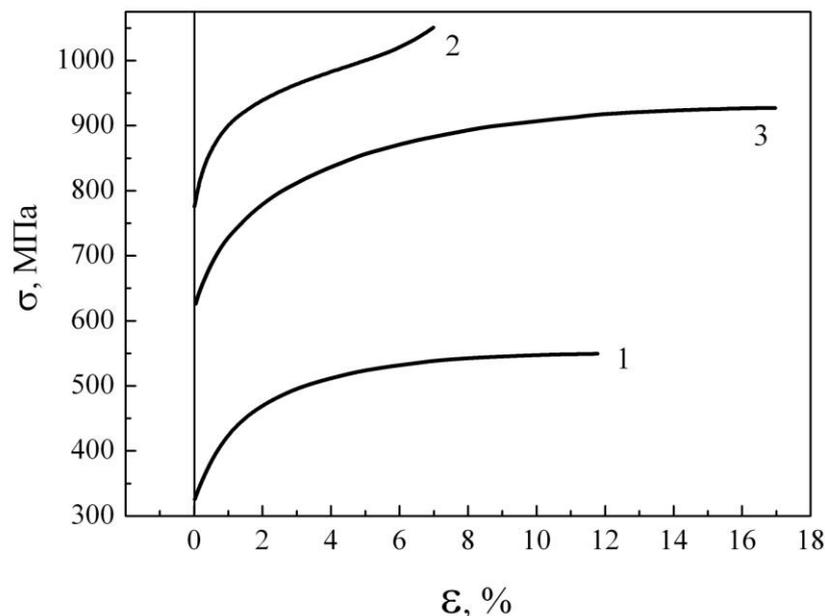


Рис.4.7. Истинные кривые деформации растяжением сплава $Zr_{2,5}Nb$ в исходном (1), в наноструктурированном (2) и наноструктурированном состоянии после облучения электронами с дозой $D=6 \cdot 10^{17} \text{ e}^-/\text{cm}^2$ (3), $T_{\text{исп}}=300 \text{ K}$.

При практически одинаковых значениях пределов пропорциональности дальнейшая деформация сплава $Zr_{2,5}Nb$ происходит с более интенсивным упрочнением, обусловленным трансформацией исходной структуры с рассыпанием малоугловых границ и формированием дислокационных скоплений, полос, вихрей, то есть структур с более низкой симметрией и высокой неоднородностью распределения искажений по объему образца. Достаточно резко выраженная локализация деформации быстрее исчерпывает запас равномерной пластичности и определяет более высокий предел прочности.

Кроме того, изменение характера кривых растяжения сплавов обуславливается некоторой активизацией базисного скольжения, резко лимитированного в чистом цирконии, где в базисе быстро образуются устойчивые дислокационные сетки. Вероятно, это связано с влиянием атомов

ниобия на энергии дефектов упаковки как в базисной, так и в призматической плоскости.

Прокатка при 300 К на $\varepsilon=3,9$ с формированием наноструктурного состояния приводит к резкому упрочнению исследуемых материалов и снижению их пластичности. Увеличение предела текучести может достигать 350%, а микротвердости – 200%. Как показали структурные исследования, возрастание прочностных свойств и механическое поведение при растяжении естественно связывать с достигнутой степенью искаженности кристаллической решетки и характером созданной дефектной структуры, а именно, с высокой концентрацией плоских дефектов и их доминирующим вкладом в сопротивление деформированию. Однако, не столько количество границ, сколько уровень и конфигурация остаточных далекодействующих напряжений определяют специфику процессов, происходящих при деформации наноструктурных циркония и его сплавов. Развитие этих процессов нашло отражение в изменении характера кривых деформации (Рис.4.5–4.7, кр.2). Кривые «напряжение-деформация» описываются степенной зависимостью:

$$\sigma = B \cdot \varepsilon^{\frac{1}{2}}, \quad (4.3)$$

где $B \geq 10$, постоянная, зависящая от мощности границ и их чувствительности к внешнему нагружению.

В литературе [10,13,66] приводились механизмы пластического течения при деформировании растяжением и сжатием различных наноструктурированных материалов. Это, прежде всего, совместное развитие внутризеренного скольжения, зернограничного проскальзывания и миграции границ зерен. Эти процессы являлись ответственными за высокие пределы текучести и напряжения течения, низкое деформационное упрочнение, относительно высокую, в отдельных случаях, пластичность. На структурном уровне наблюдался некоторый рост зерен. Отмечалось, что внутризеренное скольжение дает основной вклад в деформацию образца. Однако при

растяжении наноструктурных циркония и его сплавов наблюдается резкое упрочнение и отсутствие стадии, связанной с динамическим возвратом. Поэтому аспекты пластичности рассматривались в ориентации на границы, как структурные элементы деформации, являющиеся «мягкой» фазой [67] в двухфазном агрегате, которым является нанокристаллический материал.

Электронномикроскопические исследования трансформации наноструктуры в процессе растяжения были проведены на образцах сплава $Zr1Nb$. В данном случае, исходной структурой на момент начала растяжения, как было указано, является деформированное состояние с достаточной концентрацией различного характера границ. Этот ансамбль высокоугловых, оборванных, малоугловых границ со сложным тензором перекрывающихся напряжений контролирует стартовые напряжения микро- и макроскопического течения.

В отсутствие скольжения дислокаций в объеме фрагментов вследствие заблокирования источников дислокаций, деформация образца осуществляется за счет движения дислокаций внутри границ. Действительно, на начальном этапе растяжения ($\varepsilon \sim 2\%$) с очень большим коэффициентом упрочнения, плотность дислокаций в теле фрагментов практически не изменяется. Однако границы, точнее дислокационные и квазиаморфные их участки, заметно «разрыхляются» вследствие размножения граничных дислокаций и их взаимодействия с дислокациями несоответствия. При этом изменяется состояние границ, в частности, увеличивается фасетирование их поверхности. Пластического течения за счет перемещения собственно граничных дислокаций оказывается недостаточным, чтобы обеспечить полную равномерную деформацию образца, и в дальнейшем плавно возрастающая нагрузка приводит к дисторсии полей внутренних напряжений за счет активации новых источников решеточных дислокаций. Линейный размер источников в подобных структурах невелик (~ 10 нм) [68,69], концентрируются они на фасетированной поверхности границ и вершинах оборванных границ. Размножение дислокаций с вектором Бюргера, отличным от вектора

Бюргерса дислокаций в малоугловых границах вызывает механическую неустойчивость и рассыпание, прежде всего, этих малоугловых границ. При этом, как показали исследования, укорачиваются или исчезают «хвосты» оборванных границ, резко возрастает количество дислокаций внутри нанофрагментов. В дальнейшем отмечаются эффекты локализации деформации – образование протяженных скоплений у высокоугловых границ, как барьеров, ограничивающих свободное скольжение дислокаций. Неоднородность распределения решеточных дислокаций усиливается процессами поляризации. Интенсивный рост напряжений в локальных объемах, нарастание плотности этих концентраторов, ограниченная при низких температурах емкость границ, как стоков для дислокаций, усиление взаимодействия дислокационных зарядов с различными дислокациями приводит к частичному или полному разрушению достаточно большой доли большеугловых границ. На их месте формируется новая, подстраивающаяся к растягивающим напряжениям, структура.

На рис.4.8 представлены структуры, формирующиеся в процессе растяжения образцов сплава Zr1Nb при различных приложенных напряжениях. Видно, что уже при деформации $\varepsilon \sim 3\%$ ($\sigma = 795$ МПа) большинство границ разрушилось, а на их месте образовались плотные скопления дислокаций. Причем, наряду с дислокационными стенками и клубками, большой вклад в дефектное состояние вносят скопления одноименных дислокаций. Об этом свидетельствует и тангенциальное размытие рефлексов на микродифракционной картине.

Сопоставление результатов электронномикроскопических и механических исследований с моделью локального изгиба, основанной на представлениях механики деформируемого тела и теории дислокаций [67,68], позволило провести расчеты напряжения в центральной области изгибного контура и сравнить их с напряжениями течения при растяжении. При этом, аргументом считался угол разориентирования двух соседних от контура областей (ω):

$$\sigma = E \frac{2\left(\operatorname{tg} \frac{\omega}{4}\right)^2}{1 + \left(\operatorname{tg} \frac{\omega}{4}\right)^2} \quad (4.4)$$

где E – модуль Юнга для циркония. При подстановки значений E и σ из кривой деформации ω оказывается равным 4° – 5° , что соответствует большинству разориентировок, рассчитанных по микродифракционной картине.

Напряжение вне локального изгиба можно оценить по формуле [70]:

$$\sigma \sim \sigma_0 \frac{1}{r^2} \quad (4.5)$$

где σ_0 – напряжение на средней линии контура. При сравнении с данными, полученными при расчете по формуле (4.4), значения r соответствуют 75 нм – 80 нм, что укладывается в линейные параметры субструктуры (рис.4.8а). Таким образом, можно констатировать, что именно комплексы одноименных дислокаций контролируют процесс пластического течения с конкретным упрочнением и обуславливают характер формирующейся структуры. К концу равномерного растяжения ($\varepsilon=7\%$) в сплаве преобладает достаточно неравновесная полосчатая структура с большой долей высокоугловых границ, являющихся следами прохождения частичных дисклинаций по местам скопления дислокаций одного знака. Образование новых границ с понижением θ можно считать признаком динамического возврата. Однако, накопление структурных несоответствий приводит к макролокализации деформации, образованию «шейки». Весьма небольшое различие между пределом прочности и напряжением разрушения свидетельствует о высокой степени однородности исходной наноструктуры и сформировавшейся к моменту локализации новой фрагментированной структуры. Изменения наноструктуры циркония и сплава $Zr_{2,5}Nb$ в зависимости от приложенных напряжений при активном растяжении качественно аналогичным рассмотренному выше случаю.

При рассмотрении процессов трансформации наноструктуры под действием активного растяжения, температуры или облучения, что будет рассматриваться ниже, безусловно, следует принять во внимание фактор резкой анизотропии ориентировок структурных элементов – их текстурированность. Текстура прокатки циркония, хоть и имеет свои особенности [26] в силу меньшего, чем оптимальное, соотношения осей ($c/a=1,59$) и низкой, в данном случае, температуры деформации, считается при $\delta > 90$ % совершенной, устойчивой. Это подтвердил высокий коэффициент упрочнения на начальной стадии растяжения. Поэтому, выбирая и применяя схемы и режимы последующих обработок, необходимо учитывать, что можно в определенной степени управлять текстурой (минимизировать или оптимизировать ее), но получить вновь изотропную структуру невозможно.

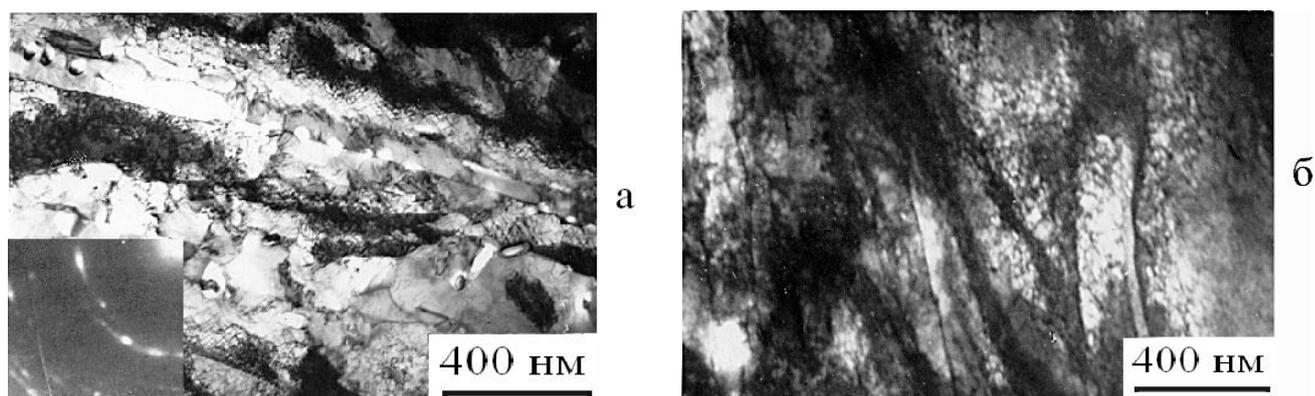


Рис.4.8 Структура наноструктурированного сплава Zr1Nb после растяжения при напряжениях: а – 795 МПа ($\epsilon=3\%$); б – 830 МПа ($\epsilon=7\%$). Светлопольные изображения. Микродифракция с площади 2 мкм².

Облучение исходных образцов циркония и сплавов сопровождается повышением их прочности и твердости (см. табл.4.4). Наблюдаемое радиационное упрочнение при флюенсах D_1 и D_2 естественно связывать с радиационно-индуцированными точечными дефектами и их устойчивыми комплексами как достаточно эффективными центрами закрепления дислокаций и барьерами для движущихся дислокаций [6,71,72]. То есть, роль

таких дефектов подобна действию атомов растворенных элементов, концентрация и характер распределения которых определяет степень упрочнения. Увеличивающийся разброс значений микротвердости по сравнению с исходным состоянием свидетельствует о неоднородности распределения внесенных дефектов, хотя характер кривых «напряжение-деформация» практически не изменился.

Облучение наноструктурированных материалов приводит к их разупрочнению. С ростом дозы облучения эффект увеличивается. Особенно это отражается на изменении значений микротвердости и предела пропорциональности при флюенсе $D_2=6 \cdot 10^{17} \text{ e}^-/\text{cm}^2$. Так, снижение H_{μ}^{cp} сплава Zr1Nb достигает 40%, а σ_0 сплава Zr2,5Nb – 20%. Степенной характер кривых упрочнения (рис.4.5 – 4.7, кр. 3) не изменился, однако показатель степени в формуле (4.3), характеризующий способность материала к упрочнению снизился и составляет порядка 0,25 для циркония и порядка 0,3 для сплавов.

Кривая упрочнения в определенной мере отражает интегральный характер зарождения и движения дислокаций в полях внутренних напряжений, их взаимодействия с решеткой, между собой и другими структурными несовершенствами. Вид кривой и ее параметры являются структурно-чувствительными характеристиками и наряду с прямыми структурными исследованиями позволяют судить о механизмах, контролирующих пластическое течение. Снижение стартового напряжения движения дислокаций, сопротивление пластическому течению, коэффициента упрочнения, свидетельствует о релаксационных процессах, прошедших в наноструктуре в результате облучения. Следствием таких процессов стало снижение общего уровня и выравнивание спектра внутренних напряжений. Косвенным подтверждением такого вывода может служить уменьшение разброса значений H_{μ} . Действительно, как показали электронно-микроскопические исследования, повысилась степень равновесности структуры и однородность распределения стопоров пластического течения. Снизилась эффективность барьеров, высвободились дополнительные

источники дислокаций. В результате несколько изменился характер эволюции наноструктуры при растяжении, связанный с развитием внутрифрагментной деформации, накоплением и взаимодействием свежих дислокаций.

На рис.4.9а показана структура облученного сплава Zr1Nb после растяжения на 3% при напряжении течения 700 МПа. Видно, что в теле фрагментов достаточно резко возросла плотность дислокаций ($\rho_d=8 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$). При этом исходная структура практически сохранилась. Совокупность прикладываемых растягивающих нагрузок и внутренних напряжений определяет характер и мощность формирующихся дислокационных ансамблей с собственным тензором напряжений. Развитие дефектной структуры при дальнейшем растяжении сопровождается увеличением междислокационного взаимодействия, поляризации дислокаций, усилением воздействия новых дислокационных образований на начальную структуру. Регулярное наноструктурное состояние, в конце концов, становится неустойчивым и разрушается. Рассыпание границ увеличивает как степень искаженности решетки, так и неоднородность напряжений. Реализацию ротационных мод при дальнейшей деформации можно трактовать как динамический отдых. Область равномерной деформации заканчивается формированием вытянутых вдоль направления растяжения граничных комплексов (Рис. 4.9б).

Необходимо отметить сходство характера трансформации необлученной и облученной наноструктуры в процессе растяжения. Однако результатом деформации равновесной структуры является более скомпенсированная по разориентировкам полосчатая структура с границами меньшей мощности ($\omega \leq 4^\circ$). Видно, что кинетика дислокационных превращений в менее напряженной наноструктуре сопровождается не только образованием менее мощных зарядов одноименных дислокаций, но и формированием малоугловых границ. Напряжение течения контролируется сопротивлением дислокаций «леса». Это обуславливает большой запас равномерной и общей пластичности.

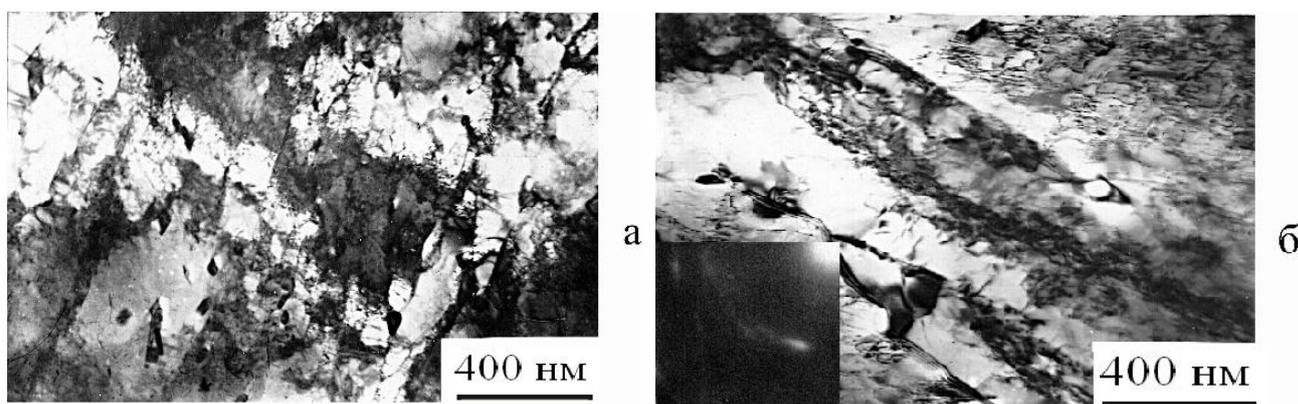


Рис.4.9. Структура наноструктурированного сплава Zr1Nb после облучения электронами с дозой $D=6 \cdot 10^{17} \text{ e}^-/\text{cm}^2$ и растяжения при напряжениях: а – 700 МПа ($\epsilon=3\%$); б – 750 МПа ($\epsilon=10\%$). Светлопольные изображения. Микродифракция с площади 2 мкм^2 .

Например, при испытании чистого циркония, значение ϵ_0 для облученных деформированных образцов на 36% превышает аналогичный параметр, полученный при растяжении исходных. При этом пластическое течение в области «шейки» в первом случае реализуется при существенно меньшем приросте напряжений, чем во втором (σ_p/σ_b составляет 1,13 и 1,3 соответственно), что свидетельствует о снижении склонности наноструктурированного состояния к охрупчиванию.

Уменьшение предела текучести исходных образцов в области температур испытаний выше 450К связано с возросшим вкладом термоактивационной составляющей пластического течения. Возрастание $\sigma_{0.2}$ в области 200 – 77 К, как подтвердили металлографические исследования, связано с возникновением и развитием двойникования. При этом возросла равномерная пластичность образцов до 21%. В предварительно деформированных образцах вследствие малого размера зерна двойниковая мода не развивается. Возрастание $\sigma_{0.2}$ в наноструктурированных образцах сплава при низких температурах ($< 200 \text{ K}$) обусловлено подавлением термоактивированных процессов пластического течения и большим

масштабом полей далекодействующих внутренних напряжений. Слабая температурная зависимость предела текучести (кр.3) облученных наноструктурированных образцов объясняется снижением общего уровня внутренних напряжений и уменьшением масштаба полей этих напряжений. Для облученных образцов не наблюдается существенного изменения пластичности во всем диапазоне температур испытаний. Уменьшение значения равномерного удлинения (ϵ_p) образцов деформированного сплава до 3% при температуре растяжения 700К по сравнению с комнатной температурой ($\epsilon_p=7\%$) вероятно связано с образованием зародышей рекристаллизации.

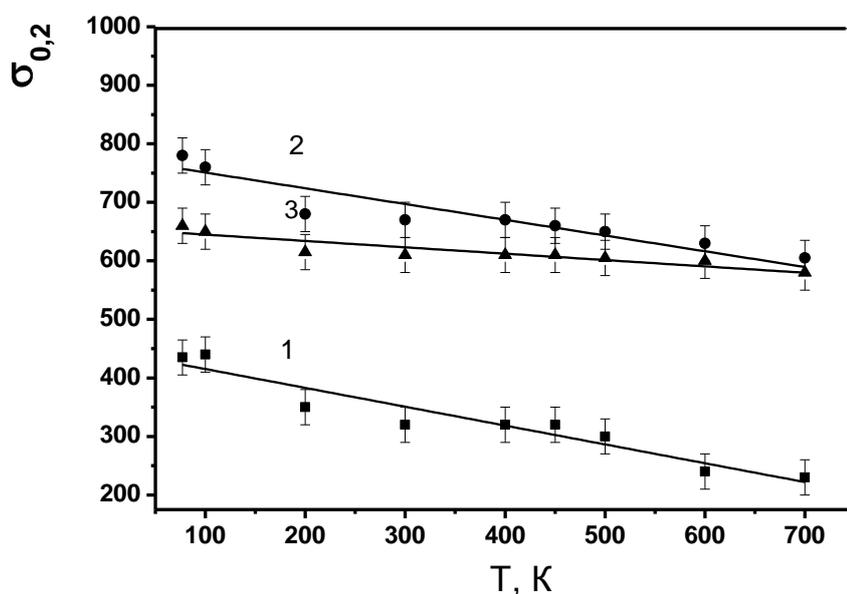


Рис.4.10
Зависимость предела текучести от температуры испытаний сплава Zr1Nb в исходном состоянии (1), деформированно м на степень 3,9 (2) и после деформации и облучения (3).

На рисунке 4.10 показаны температурная зависимость предела текучести сплава Zr1Nb в исходном, деформированном и деформированном и облученном состоянии. Видно, что характер кривых резко отличается друг от друга.

4.6. Термодесорбция дейтерия из сплава Zr1Nb в литом, наноструктурированном и облученном состоянии

В области изучения физических основ ионной имплантации накоплена большая информация, о чем свидетельствуют результаты, апробированные в обзорных работах [73,74]. В них рассматриваются, в частности, вопросы радиационно-стимулированной диффузии, структурных и фазовых превращений. Перечисленные физические проблемы возникают в связи с наводораживанием и образованием метастабильных фаз в структуре оболочечных и конструкционных материалов в процессе их эксплуатации. С другой стороны, внедрение ионов используется для изучения закономерностей миграции газов в металлах после облучения, а также о характере их взаимодействия со структурой и радиационными дефектами. В представленной работе был использован метод термодесорбционной спектроскопии, так называемой, «водородной диагностики».

На рис. 4.11 приведены характерные спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного в образцы сплава Zr1Nb [75,76]. Спектры термодесорбции дейтерия отображают структурные состояния в нем и их изменения в зависимости от дозы имплантированного дейтерия. При низких дозах имплантированного дейтерия образуется фазовое состояние твердого раствора дейтерия в сплаве циркония, что в спектре термодесорбции проявляется в виде двух пиков с температурными максимумами 1080 К и 1400 К (рис. 4.11, кр.а). Такой вид спектра обусловлен наличием в цирконии вазового перехода $\alpha\text{-Zr} \Rightarrow \beta\text{-Zr}$. Пик с температурой максимума 1080 К обусловлен распадом фазового состояния твердого раствора дейтерия $\alpha\text{-Zr}$. Почти одновременно, с началом распада этого фазового состояния в цирконии начинается фазовый переход $\alpha\text{-Zr} \Rightarrow \beta\text{-Zr}$, который в спектре проявляется в снижении скорости десорбции дейтерия и образованием фазового состояния твердого раствора дейтерия $\beta\text{-Zr}$. При температуре 1400 К происходит распад фазового состояния твердого раствора дейтерия $\beta\text{-Zr}$. Увеличение дозы имплантированного

дейтерия стимулирует образование гидрида циркония, о наличии которого свидетельствует пик в спектре термодесорбции дейтерия при температуре 850 К (рис. 4.11, кривые b и c). Для дальнейших исследований была выбрана тестирующая доза $1,3 \cdot 10^{17}$ D/cm².

Высокая степень дефектности и неоднородности внутренних напряжений в решетке сплава в результате деформации обуславливает изменение температурного диапазона десорбции дейтерия, что в спектре термодесорбции проявляется как дополнительная низкотемпературная область (770 К – 1000 К) десорбции дейтерия (рис. 4.11, кр.б). При этом десорбция дейтерия начинается с низкой скорости от комнатной температуры.

Как было указано ранее, облучение электронами приводит к активному развитию возвратных процессов в наноструктуре сплава, что проявляется в увеличении температурного диапазона дейтерия в направлении понижения температуры и появления дополнительных пиков при 700 К и 800 К (рис. 4.11, кр.с), тестирующих со своей стороны структурные изменения в сплаве Zr1Nb.

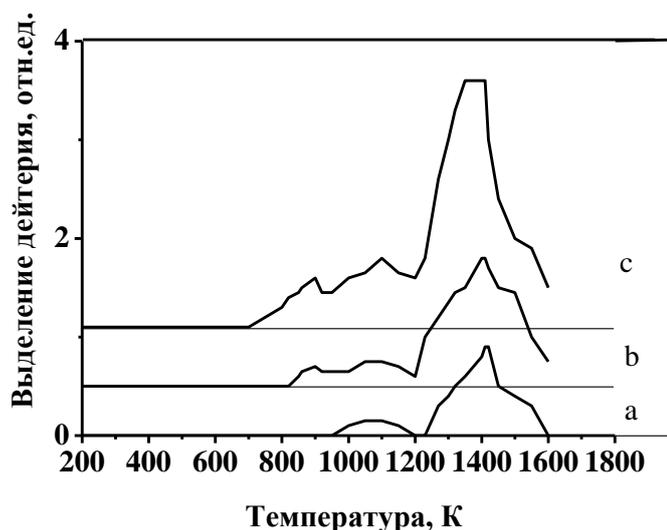


Рис. 4.11 Спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного в наноструктурированный сплав Zr1Nb дозами: (a)- $1 \cdot 10^{16}$ D/cm²; (b)- $6 \cdot 10^{16}$ D/cm²; (c)- $2,5 \cdot 10^{17}$ D/cm².

Вероятно, интенсивность решеточной диффузии дейтерия, обусловленная уровнем и величиной градиента внутренних напряжений, контролирует выход дейтерия на внутренние стоки, наиболее мощными из которых являются границы. Увеличение коэффициента восходящей диффузии в облученных образцах в связи с возросшей концентрацией границ облегчает перемещение внедренного дейтерия к внешним поверхностям раздела.

Следует обратить внимание, что на рисунке 4.11 по оси ординат отложены значения приведенной скорости выделения газа, а площадь под кривыми характеризует количество выделившегося газа.

Глубина проникновения ионов дейтерия не превышает 100 нм. Однако, влияние ионной бомбардировки может распространяться на расстояния до десятков микрон [73]. Эти эффекты, называемые «дальнодействием», обуславливаются специфическими факторами: замещающим столкновением атомов; коллективными процессами в каскадах смещения; возбуждением электронной системы, которое влияет на поведение атомов (межатомную связь, диффузионную подвижность и т.д.) и точечных дефектов (их зарядовые состояния, подвижность, рекомбинацию и др.). Таким образом, объем повреждений значительно возрастает, что, в свою очередь, заметно влияет на температурную зависимость количества выделяемого газа (Рис. 4.12) и свидетельствуют о специфическом характере процессов при нагреве наноструктуры. Так, можно предполагать развитие процессов первичной рекристаллизации (образование зародышей новых зерен в стоках границ) с увеличением концентрации границ, как диффузионных путей выведения дейтерия из решетки циркония [78,79].

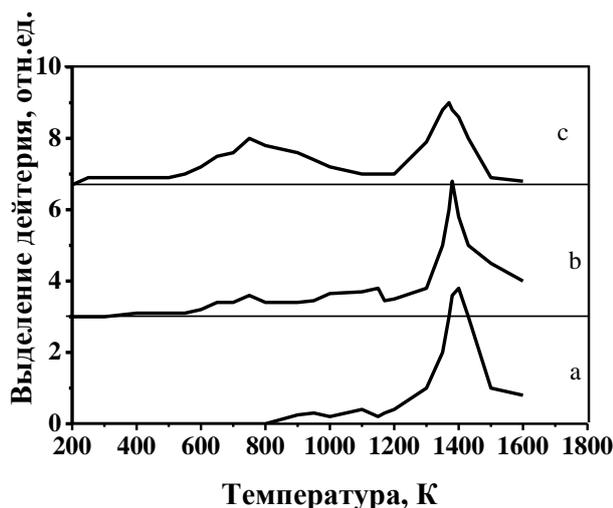


Рис. 4.12 Спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного в сплав Zr1Nb дозой $1.3 \cdot 10^{17}$ D/cm²: (a) – исходного; (b) – предварительно деформированного холодной прокаткой на степень 3,9; (c) – предварительно деформированного холодной прокаткой на степень 3,9 и облученного электронами.

На рисунке 4.13 показаны результаты влияния облучения ионами дейтерия на структуру сплава Zr1Nb. Видно, что внедрение ионов приводит к большим упругим искажениям в решетке сплава. В исходном состоянии эти искажения релаксируются путем образования протяженных скоплений одноименных дислокаций. Изменения в наноструктуре сплава характеризуются перераспределением дислокаций в малоугловых границах, а также частичным разрушением малоугловых границ.

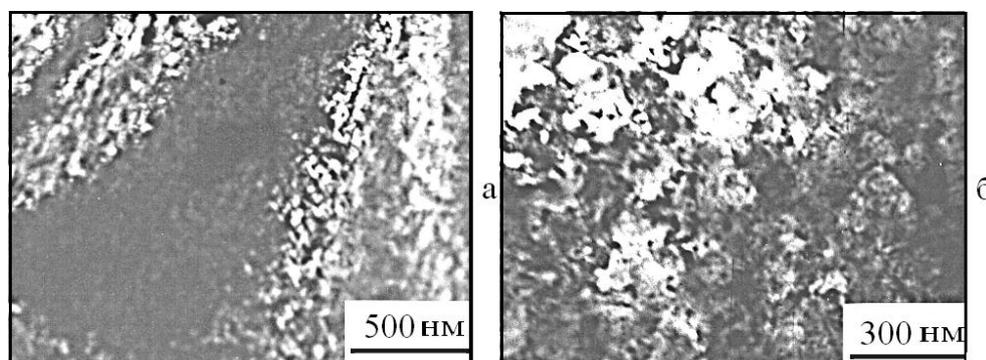


Рис. 4.13 Структура сплава Zr1Nb в исходном (а) и деформированном (б) состоянии после облучения ионами дейтерия дозой $1,3 \cdot 10^{17}$ D/cm².

4.7. Перераспределение ниобия в наноструктурированных цирконий-ниобиевых сплавах в результате облучения

К оболочкам ТВЭЛов предъявляются многочисленные требования. К основным относятся высокие механические свойства и коррозионная стойкость. Ниобий, как легирующий в решетке циркония элемент, обладает применительно к водяному и пароводяному носителю необходимыми качествами: 1) повышает прочность; 2) стабилизирует коррозионную стойкость циркония за счет уменьшения вредного влияния таких примесей, как углерод, титан, алюминий; 3) имеет малое сечение захвата; 4) эффективно снижает долю водорода, поглощенную цирконием [53]. Распределение ниобия по решетке циркония влияет на указанные свойства.

Для анализа распределения ниобия в сплавах $Zr1Nb$ и $Zr2,5Nb$ в литом, деформированном и облученном состояниях применялся метод масс-спектрометрии высокого разрешения [80], который позволил параллельно со структурными исследованиями констатировать, что эволюция наноструктуры под облучением, когда реализация трансляционных и поворотных мод затруднена, обуславливается диффузионными процессами по вакансионному механизму. Необходимо подчеркнуть, что такая точная и быстрая диагностика распределения примесей представляет особый интерес при решении проблемы радиационной стабильности реакторных сплавов.

В результате массопереноса в процессе интенсивной пластической деформации происходит гомогенизация твердого раствора, а на стадии массовой фрагментации реализуется дислокационно-дисклинационный механизм с преимущественной концентрацией примесных атомов по границам. В процессе облучения миграция атомов ниобия в кристаллической и граничной фазе осуществляется по вакансионному механизму, поскольку вероятность взаимодействия вакансий с атомами ниобия выше, чем с атомами циркония, т.к. вокруг атома замещения существует поле искажений вследствие разницы в атомных радиусах.

Применение масс-спектрометрии высокого разрешения с ионизацией в индуктивно-связанной плазме позволило определить содержание ниобия при послойном испарении лазером материала. На рис.4.15 показаны зависимости относительных концентраций ниобия по глубине залегания от поверхности образцов исследуемых сплавов в различных состояниях.

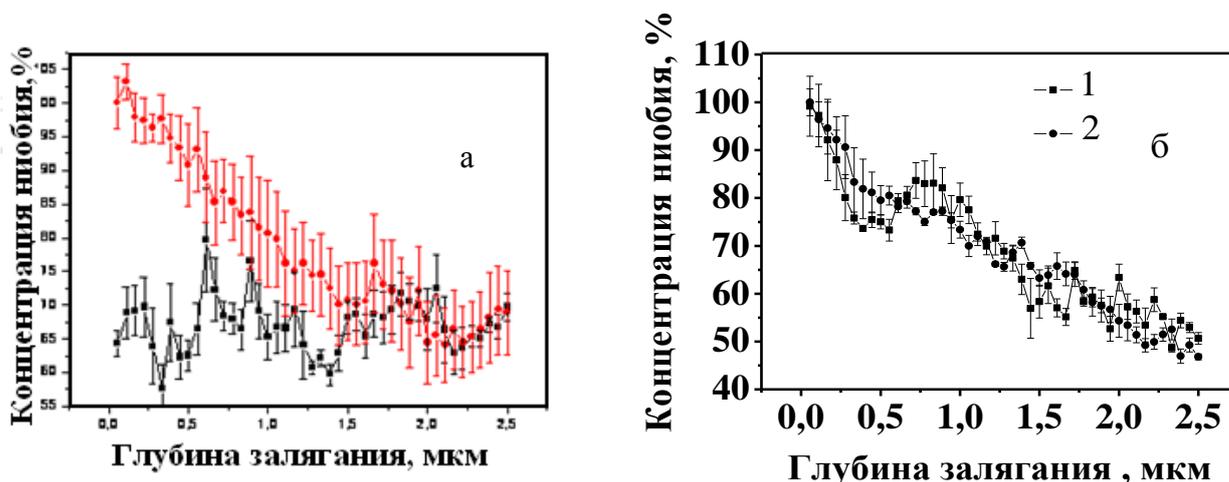


Рис 4.15 Относительные значения концентраций ниобия в зависимости от глубины залегания для сплавов Zr1Nb (а) и Zr2,5Nb (б) в исходном (■) и облученном (●) состояниях.

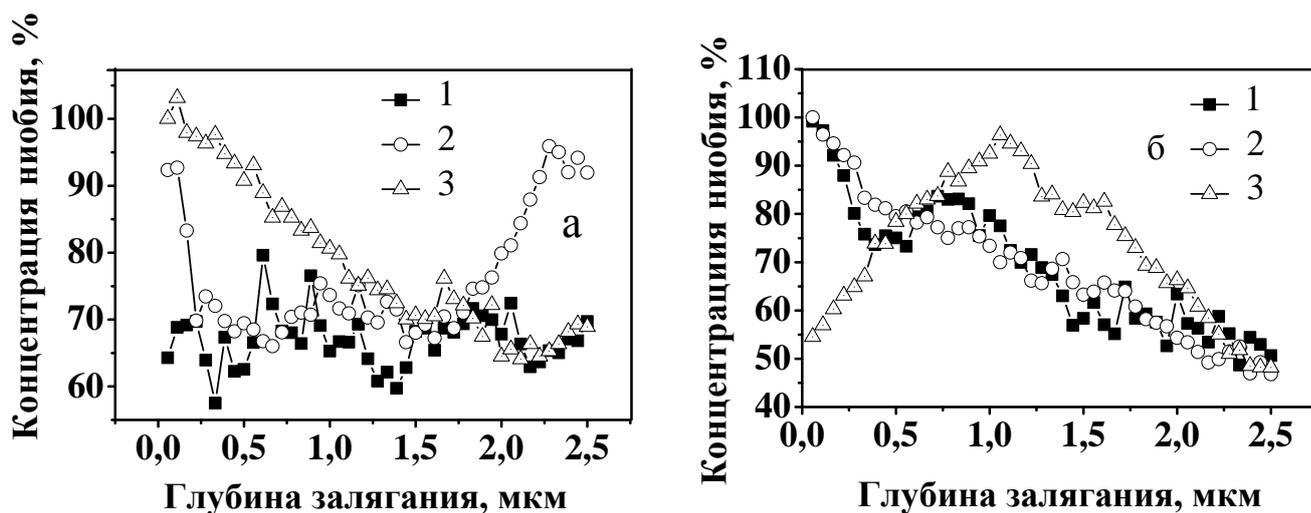


Рис. 4.16 Относительные значения концентраций ниобия в зависимости от глубины залегания для сплавов Zr1Nb (а) и Zr2,5Nb (б) в исходном (1), деформированном (2) и облученном после деформации (3) состояниях.

В нашем случае значение, обозначенное как максимальная концентрация ниобия (100%) соответствует максимальному отклику детектора масс-спектрометра на входящий поток ионов ниобия. Кривые отражают качественный характер распределения. Отметим, что абляция осуществляется дискретно с шагом ~ 56 нм, сопоставимым со средним размером нанозерен. Размытие по концентрациям при каждом измерении связано с неоднородностью потока в течение достаточно продолжительной (83 сек) экспозиции абляции.

Исследования показали, что распределение ниобия обусловлено состоянием кристаллической решетки твердых растворов и процессами самоорганизации при деформировании и облучении. Исходное (литое) состояние сплава $Zr1Nb$ отличается относительно равномерным распределением ниобия по глубине залегания. Прокатка на большую степень приводит к скоплению ниобия в приповерхностных слоях. Очевидно, это объясняется высоким уровнем напряжений I рода – решетка в поверхностных слоях проката находится в растянутом состоянии. К поверхности в процессе прокатки по деформационным границам, как легким диффузионным путям, устремляются комплексы «вакансия – атом Nb». Характер кривых распределения аналогичен как для исходного так и для деформированного сплава $Zr2,5Nb$. Напомним, что в данном случае исходные образцы были вырезаны из стенки трубы, полученной глубокой вытяжкой, т.е. деформацией по схеме нагружения сходной с прокаткой. В результате в приповерхностных слоях наблюдается сегрегация атомов ниобия с большой вероятностью формирования областей β -Nb фазы, имеющей ОЦК- решетку и содержащей $\sim 85\%$ Nb [53]. Интенсификация диффузионных процессов при облучении наряду с уменьшением макро- и микронапряжений вызывает активное перераспределение атомов ниобия. Максимумы на зависимостях (рис.4.16) для облученных образцов обусловлены кластеризацией атомов ниобия. Местами обогащения ниобием служат тройные стыки нанозерен, как наиболее интенсивные стоки точечных дефектов. Уход атомов Nb от поверхности

вглубь облучаемых образцов по диффузионным путям (границам) можно объяснить существенным снижением макронапряжений и выравниванием микронапряжений в наноструктурированном объеме.

4.8. Выводы к разделу 4

При облучении электронами в наноструктуре исследованных материалов развиваются возвратные процессы, приводящие к снижению общего уровня и выравниванию спектра внутренних напряжений и частичному разупрочнению. Причем, увеличение дозы облучения более чем на два порядка приводит к усилению процессов разупрочнения и увеличению пластичности. Аспекты релаксации в процессе облучения связываются с ускорением направленных диффузионных потоков к границам, резким увеличением коэффициента восходящей диффузии.

Различное состояние граничной фазы, ее количество обуславливает изменение температурных диапазонов десорбции дейтерия из сплава Zr1Nb в литом, наноструктурном и облученном состоянии. Полученные сведения позволяют судить о кинетике накопления и миграции имплантированных газов, а также о характере их взаимодействия с различными дефектами, в частности, о степени сопротивления материала наводороживанию.

Приведены результаты исследований распределения ниобия в деформированном и облученном состояниях. Такие данные важны при эксплуатации конструкционных деталей и узлов, изготовленных из указанных сплавов, в реакторных условиях.

В разделе 4 приведены результаты систематических исследований эволюции структуры при растяжении образцов сплава Zr1Nb в различных состояниях, взаимодействия с имплантированным дейтерием, влияние температуры на прочность, поскольку этот сплав является основным конструкционным материалом для изготовления оболочек ТВЭЛов. Данные

свидетельствуют об эффективности создания наномасштабной структуры в свете рассмотрения аспектов радиационной стойкости.

РАЗДЕЛ 5

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ РЕЛАКСАЦИИ НАНОСТРУКТУРЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОБЛУЧЕНИЯ

В предыдущем разделе представлены результаты исследований влияния электронного проникающего облучения на наноструктурное состояние решетки циркония и его сплавов. Показано, что облучение с флюэнсом, не превышающим 10^{18} е/см², инициирует структурные превращения, но не изменяет общий характер структуры. Управляющим фактором изменений как в кристаллической так и в граничной фазе является избыточная концентрация радиационно-индуцированных точечных дефектов. Представляется, что их комплексы являются носителями пластического течения при облучении, поскольку их массовое зарождение и направленное перемещение в полях внутренних напряжений к стокам, взаимодействие решеточными и граничными дислокациями, приводит к микропластическому течению, особенно выраженному в местах концентрации напряжений. Такими местами в нашем случае являются деформационные границы, их стыки, приграничные области. Облегчающее диффузию влияние границы распространяется на некоторое расстояние в объем зерна. Каналы легкой решеточной диффузии – это участки плотноупакованных плоскостей, прилегающих к границам.

Зарождение и развитие пластичности в микрообъемах с локальными искажениями приводит к релаксации напряжений. Оценить уровень и масштаб эффективного снижения напряжений позволили результаты электронно-микроскопических и рентгеноструктурных исследований деформированных и облученных образцов. Прежде всего, необходимо отметить, что особенности изменений на микро, нано и решеточном уровне следует связывать с

кристаллической анизотропией ГПУ решетки и введением в α -Zr атомов Nb. Так, при бомбардировке электронами изменения периода a не обнаружено, в то же время период c возрастает. Это, видимо, свидетельствует о распределении точечных дефектов в призматической плоскости. В результате прокатки на максимальную степень значение c практически не изменяется, а период a возрастает. Исследование изменений на наномасштабном уровне также показали существенные отличия деформационного и электронного взаимодействий на исходную структуру циркония: размер ОКР после деформации уменьшается на $\sim 50\%$, а после облучения почти в два раза. То есть, упругие искажения, обусловленные комплексами радиационно-индуцированных точечных дефектов, значительно превосходят дислокационный наклеп.

Введение ниобия сказывается на изменениях на микроуровне в результате деформации (табл. 4.2). Значения L при одинаковых условиях прокатки снижаются резко, а изменение микродеформаций по данным рентгеновских исследований и τ_s , вычисленных по изгибу дислокационной линии вдали от источников внутренних напряжений, немонотонны в зависимости от концентрации ниобия (табл. 4.1 и 4.2). Немонотонная зависимость от концентрации ниобия в сплаве присуща и периодам a и c . Конкретные значения указаны в разделе 4. Эти изменения при деформации и, в определенной мере, после облучения естественно связывать с фазовым составом сплавов, т.е. с особенностью растворимости ниобия в цирконии, и изменением ее в процессе деформации. Несмотря на низкую концентрацию ниобия, количество, распределение и дефектное состояние β -Nb и β -Zr фаз (или областей, обогащенных Nb и Zr) оказывают существенное влияние на все изменения в твердом растворе при внешних взаимодействиях.

На основании полученных экспериментальных результатов и литературных сведений ниже излагаются представления о механизмах взаимодействия радиационно-индуцированных точечных дефектов с наноструктурой исследуемых материалов. Ранее проведенные

рентгенографические исследования тонкой структуры Zr показали, что подвижность внедренных атомов превосходит подвижность вакансий, поэтому концентрация вакансий значительно превосходит концентрацию собственных межузельных атомов. Учитывая режим облучения и основываясь на [81] о процессах динамического равновесия между генерацией вакансий и их рекомбинацией оценка добавки радиационных вакансий к деформационным составляет $\sim 10^4$. На этом основании процессы релаксации упругих искажений рассматриваются здесь в ориентации на кинетику направленной миграции вакансий. Движение вакансии к стоку требует очень малой энергии активации ($\sim 0,01$ эВ), в то время как миграция ее противоположном направлении в объем зерна сопряжена с преодолением энергетического барьера высотой $\sim 1,5$ эВ [82]. Это согласуется с тем фактом, что границы служат интенсивными стоками для вакансий. В наноструктурном случае кинетика учитывает короткие пути пробега вакансий в решеточной фазе и высокую скорость диффузии в граничной. Энергия активации отжига радиационных дефектов в α -цирконии равна $3,2 \cdot 10^{-19}$ Дж, т.е. близка к энергии активации самодиффузии [83]. Это также свидетельствует об эволюции дислокационной структуры под облучением в направлении упорядочения, формирования малоугловых границ или, по крайней мере, вытянутых скоплений в теле нанозерен, «замыкание» оборванных границ на границы зерен. Причиной такой трансформации является переползание краевых компонент дислокаций при взаимодействии с вакансиями, а результатом – уменьшение плотности дислокаций, размеров ОКР и нанозерен. С другой стороны, уменьшение избыточной концентрации вакансий является следствием увеличения зоны спонтанной рекомбинации френкелевских пар в поле упругих напряжений. В литом или отожженном состоянии радиус рекомбинации не превышает параметр решетки [6]. Существенные структурные изменения в интенсивных стоках (границах) в облучаемой наноструктуре наблюдаются в течение длительной обработки. Этот временной интервал значительно превышает время релаксации путем рекомбинации и оседания на дислокациях. Следовательно, замедление

процесса радиационного дефектонакопления, а также аспекты возвратных процессов во время облучения следует рассматривать в связи с диффузией в зернограничной фазе, в которой отмечается резкое увеличение концентрации ниобия [76].

Действительно, граница зерна представляет собой область аномальной диффузионной подвижности, а при развитой сетке границ коэффициент граничной диффузии, по различным оценкам [83,84], в $10^4 - 10^6$ раз больше коэффициента объемной диффузии. Если учесть, что энергия активации при диффузии по границам зерен для средних металлов при температурах отжига примерно в два раза меньше, чем в самих зернах, то при понижении температуры, коэффициент восходящей диффузии будет уменьшаться медленней, чем объемной, или, иными словами, относительный вклад диффузии по границам при более низких температурах будет возрастать. Таким образом, кинетику рассматриваемых в данной работе процессов – трансформацию субструктуры, релаксацию внутренних напряжений, десорбцию имплантированных ионов – можно объяснить лишь в предположении большой скорости диффузии по границам.

Вклад избыточных дефектов в ускорении диффузии зависит от времени жизни рассматриваемых дефектов, лимитируемого температурой и величиной диффузионного пробега от места зарождения до стока. Эффективное увеличение скорости диффузии в нашем случае достигается непрерывной генерацией новых дефектов. В работе [56] указано, что концентрация вакансий в случае облучения может достигать величины $10^{-3} - 10^{-4}$ и рост коэффициента диффузии по вакансиям при низких температурах может быть очень высоким. С другой стороны отмечается, что при типичных параметрах диффузии (коэффициенте и времени жизни вакансий), когда вакансия совершает $\sim 10^{10}$ скачков, средняя диффузионная длина составляет ~ 1 мкм, что значительно превосходит масштабные параметры структуры исследуемых материалов. Следовательно, радиационно-индуцированные вакансии отжигаются слишком быстро, чтобы играть существенную роль в макроскопических диффузионных

измерениях и эффективны в нанобъемах. В заключение, можно утверждать, что при низких температурах облучения УМЗ-материалов вклад от избыточных радиационных вакансий в физические процессы превосходит вклад от термических вакансий, которые всегда присутствуют в кристаллической решетке, и что избыточные вакансии лимитируют процессы, связанные с миграцией на короткие расстояния.

Существенным для зернограницной диффузии является вопрос о диффузионной ширине границы нанозерна. Считается, что поток диффундирующих атомов оценивается как произведение коэффициента граничной диффузии на ширину границы [85]. В качестве кристаллографической ширины в настоящей работе на основании электронномикроскопических исследований принято значение 10 \AA . Эта величина близка к значениям в модели Фишера (5 \AA) или полученным с помощью ионной микроскопии ($2 - 3 \text{ \AA}$) [86]. Ширина, равная 10 \AA , была включена в расчеты объемной концентрации граничной фазы. Однако в других моделях на основании косвенных данных принимают иные значения. Это около 100 \AA в приближении Билби и 1000 \AA по оценке Архарова [85]. Т.к. структура, фазовый и химический состав, микротвердость, диффузионная проницаемость границы как структурной фазы резко отличаются от кристаллической фазы, физическая ширина границы колеблется в широких пределах при определении тех или иных структурно-чувствительных свойств. Например, область неравновесной зернограницной сегрегации примесей может составлять около микрона [85].

Границы в деформированных цирконии и сплавах с ниобием, ограничивающие наноструктурные элементы кристаллической решетки, в зависимости от внутренней структуры имеют различную кристаллографическую ширину. Действительно, ширина квазиаморфных участков отличается от ширины с дислокационной структурой. Электронномикроскопические исследования образцов под различными углами наклона к пучку показали, что размытие дислокационных контуров у границ,

обусловленные упругими искажениями решетки, в среднем не превышают 100 Å. Это значение было принято как физическая ширина граничной области, где развиваются основные диффузионные процессы при облучении.

В рамках физических представлений о резком увеличении объемной доли граничной фазы следует рассматривать релаксационные явления, реализующиеся по сдвигово-дислокационному или диффузионно-дислокационному механизмам в собственно границе и в приграничной области. Оседание точечных дефектов и их аннигиляции на граничных дислокациях инициируют неконсервативное движение и снижение плотности последних. Эффективность поглощения дефектов, или диффузионная проницаемость, дислокационных участков границ остается высокой вплоть до предельной плотности дислокаций ($\sim 7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$), когда наблюдается перекрытие ядер дислокаций. Вероятность образования аморфных участков в деформационных границах велика, т.к. ширина ядра зернограничной дислокации значительно превышает ширину ядра решеточной дислокации [83] и перекрытие ядер зернограничных дислокаций вероятно уже при небольших значениях ω . Такие аморфизированные участки типичны для дисклинационных высокоугловых границ. Диффузионная проницаемость таких структур мала [87] и релаксация внутренних напряжений под действием импульсного электронного облучения, вероятно, происходит в результате перегруппировки атомов и формирования более стабильных состояний. Локальные структурные изменения могут приводить к образованию так называемых случайных плотных упаковок [88]. Считается, что аморфное состояние по сравнению с кристаллическим обладает значительно более высокой стойкостью к облучению [6]. В целом, можно констатировать, что структура границ Zr и его сплавов на начальных этапах электронного облучения становится более равновесной.

Механизм пограничной релаксации напряжений в наноструктурированных образцах обусловлен процессами микросдвига и атомной трансляции вдоль поверхностей раздела. Такие сдвиговые и

диффузионные явления в определенной степени аналогичны вязкому течению в достаточной по ширине области. Градиент сдвиговых напряжений с максимумом последних в узлах жесткости структуры (стыках нанозерен) и постепенным убыванием вдоль границ до некоторого конечного значения (в нашем случае-до нуля) является движущей силой микропластического течения. При этом, одновременно с убыванием напряжения вдоль поверхности раздела предполагается рост деформации, как релаксационного процесса, от нуля до некоторой конечной величины. То есть, границы нанозерен в физическом смысле являются не только релаксирующими поверхностями раздела, но и структурным элементом микродеформации. Граничная фаза достаточно устойчива к внешним воздействиям. Выше в работе были приведены примеры сопротивления наноструктуры внешним растягивающим нагрузкам. Ранее в литературе [85] указывалось на сохранение диффузионной ширины границы в тугоплавких металлах при нагреве до $T=600 - 1100$ °С.

Формирование релаксированной наноструктуры в цирконии и его сплавах под облучением является результатом конкурирующих по своему влиянию факторов: 1 – постоянная генерация подвижных вакансий, обуславливающих микросдвиговые явления; 2 – высокая концентрация узлов жесткости, повышающих релаксационную стойкость решетки. Увеличение концентрации границ, а также смещение пиков термодесорбции дейтерия в сторону более низких температур, свидетельствуют об увеличении эффективной величины поверхностей раздела и уменьшением сопротивления пограничной релаксации.

Наряду с апробированными теориями радиационных повреждений в последнее время получила развитие концепция динамических и квазистатических полей внутренних напряжений, возникающих при различных видах и способах облучения твердых тел [86]. Исследовались поля напряжений, возникающие при импульсных облучениях на ускорителях заряженных частиц. При этом предполагается возникновение мощных упругих волн на внутренних границах раздела и свободных поверхностях мишени.

Помимо, так называемых волн разгрузки, возникающих на границах, рассматривались микроволны, порождаемые радиационными каскадами, треками и явлениями рождения и аннигиляции френкелевских пар. Такое явление получило название «радиационной тряски».

При рождении радиационных каскадов возникают слабые по мощности волны. Однако, локальные возбуждения могут быть значительными. В первый момент каскад оказывается слабым из-за избыточной концентрации радиационных дефектов. Далее возникают разбегающиеся и захлопывающиеся волны. Первая способствует распространению краудионов и междуузельных гантелей. Вторая – эволюции вакансионных кластеров и петель.

Как было отмечено в работах [6,88], даже отдельные радиационные дефекты, рождались, мигрируя и аннигилируя, дают заметный вклад в динамическое поле внутренних напряжений и способны влиять на ход миграции ранее внедренных дефектов. Согласно оценкам [88], выполненные с использованием аппарата динамической термоупругости, уже в процессе рождения и аннигиляции френкелевских пар создаются упругие волны, способные вызывать безактивационную миграцию междуузельных атомов, заметно раскачать атомы, сдвинутые из положения равновесия а также решеточные дефекты.

Моделирование (ЭВМ-эксперименты) подтвердило предсказанные эффекты «радиационной тряски» собственных и примесных атомов [88] и показано, что понятие «радиационное поле» имеет реальное физическое содержание. Однако, специфика «радиационной тряски» облучаемого тела определяется заданными ранее степенью дефектности и уровнем и распределением внутренних напряжений.

Реализация концепции формирования и распределения полей напряжений применительно к облучению циркония в исходном (литом) состоянии может сводиться к расхождению упругих волн в результате функционирования френкелевских пар, цепочек смещений и каскадов, способных вызвать безактивационное перемещение собственных и примесных

междоузельных атомов, раскачку и отрыв дислокаций от локальных барьеров, подпороговые явления, когда устойчивые радиационные дефекты еще не возникают. Эффекты радиационной миграции и локальной эволюции дислокационной структуры естественно приводят к упрочнению.

При облучении образцов с наноструктурой упругие волны возникают на деформационных границах, концентрация которых велика, их статическое поле напряжений неоднородно. Динамические волны в этих условиях способны интерферировать, вызывать резонансные и кумулятивные эффекты. Начальное давление в волне можно оценивать по формуле $p = \gamma \Delta E$, где γ – постоянная Грюнайзена, ΔE – энергия, выделившаяся в единице объема. Если в атомном объеме выделяется 1 эВ, давление в решетке достигает сотен килобар [88]. Наложение динамических волн на квазистатические искажения приводит к развитию нестабильностей в структуре, сопровождающихся дрейфом точечных дефектов, что подтверждается, в частности, фактом массового перераспределения атомов ниобия, перестройкой линейных дефектов. На макроуровне снижается напряжение сопротивления пластическому течению.

В рамках представлений о релаксации напряжений в наноструктуре деформационного происхождения объясняется возврат механических свойств исследуемых материалов. Уменьшение прочностных характеристик коррелирует с понижением общего уровня и выравниванием спектра внутренних напряжений. Таким образом, возросшая степень равномерности расширения неоднородностей строения по объему и дискретности этих неоднородностей затрудняет зарождение и распространение микротрещин. Максимальная степень разупрочнения (~20%) и возрастание пластичности, наблюдаемые для сплава $Zr_{2,5}Nb$, обусловлены реализацией деформации при растяжении именно в «мягкой» граничной фазе. Об этом свидетельствует, в частности, факт сохранения размера ОКР после облучения. К тому же, упругие модули границ меньше решеточных, анизотропны и существенно зависят от угла разориентировки [87]. Для подвижных решеточных дислокаций снизилась эффективность тормозящих барьеров.

Наконец, необходимо подчеркнуть что, в результате проведенных исследований фиксируется не только замедление процесса радиационного искажения в наноструктурированной решетке, связанное с ускорением поглощения дефектов на границах и увеличением зон спонтанной рекомбинации френкелевских пар, но и явно выраженные эффекты пограничной релаксации, обуславливающие возврат механических свойств классифицирующихся как эффект «малых доз» облучения [6], ранее не наблюдавшихся на циркониевых сплавах.

Результаты экспериментов по изучению термоактивированного выделения дейтерия из ГПУ решетки циркония позволили не только получить сведения о миграции газа в наноструктуре, характере взаимодействия его с граничной фазой, классификации типа границ, а главное – судить о степени удержания водорода в наноструктуре. Выбор тестирующей дозы имплантации $\sim 1,3 \cdot 10^{17}$ D/cm² предусматривал формирование твердого раствора внедрения дейтерия в циркониевой матрице без образования гидридов, а низкая температура мишени (100 К) при облучении обеспечила высокую однородность распределения ионов по облучаемому объему. Анализ температурных диапазонов десорбции дейтерия из наноструктурированных образцов сплава Zr1Nb показал резкое отличие в количестве выделяемых газовых ионов и скорости эмиссии из литого сплава. При этом десорбция дейтерия фиксируется уже от 300 К и интенсифицируется с повышением температуры, что объясняется, как указывалось ранее, возросшей концентрацией активных диффузионных путей с поверхности мишени, а также высокой диффузионной проницаемостью границ не только для вакансий, но и для атомов внедрения. Низкая температура мишени при облучении и последующий высокоскоростной ($\sim 3,5$ град/сек) ее нагрев не допускают формирования точечных дефектов в границах и обеспечивает быстрый их выход на внешнюю поверхность.

Резкое увеличение скорости десорбции и суммарного количества газа, выделяющегося при нагреве из деформированного и, особенно, облученного

образцов, свидетельствуют о термически активируемых процессах в наноструктуре. Скорее всего, это процессы первичной рекристаллизации, температура начала которой значительно понизилась вследствие увеличившейся концентрации центров зарождения новых зерен.

Полученные результаты свидетельствуют о снижении степени наводораживания наноструктурированных цирконий-ниобиевых сплавов в процессе эксплуатации, сохранения запаса пластичности и трещиностойкости. Представляется, что создание однородных по объему наноструктур в реакторных материалах подтверждает состоятельность одного из основных направлений в решении проблемы повышения радиационной стойкости.

РАЗДЕЛ 6

Заключение

Проведенные в работе исследования показали возможность создания в цирконии и его промышленных сплавах с ниобием наноструктурированного состояния с применением определенных режимов холодной прокатки, не допускающих образования и раскрытия трещин и нарушения сплошности материала. Приведенные данные о структуре и прочностных характеристиках показывают, что сопротивление пластической деформации определяется количеством, конфигурацией, мощностью и характером плоских дефектов. Причем, кинетика формирования основной массы границ носит дисклинационный характер, а не является результатом динамической полигонизации и рекристаллизации. Облучение электронами с флюенсом, не превышающим $10^{18} \text{ e}^-/\text{см}^2$, инициирует структурные превращения, но не изменяет общий характер структуры. Управляющим фактором изменений в наноструктуре в процессе облучения является избыточная концентрация точечных дефектов. Представляется, что именно точечные дефекты и их комплексы являются носителями пластической деформации при облучении, поскольку их зарождение и массовое направленное перемещение в полях внутренних напряжений к стокам, взаимодействие с решеточными и граничными дислокациями, приводит, в свою очередь, к микропластическому течению, особенно выраженному в местах концентрации напряжений – тройных стыках границ. Релаксация напряжений приводит к разупрочнению.

Своеобразие протекания релаксационных процессов связано прежде всего, с особенностью конфигурации тензора напряжений в деформационной наноструктуре, резко возросшей роли границ, как структурных элементов микропластического течения с реализацией дислокационного возврата в процессе облучения. Снижение общего уровня и выравнивание спектра внутренних напряжений контролирует поведение облученного

наноструктурированного материала при активном растяжении: уменьшение деформирующих напряжений и коэффициента упрочнения сопровождается увеличением запаса пластичности. Например, общее удлинение (ϵ_0) облученных наноструктурированных циркония и сплава $Zr_{2,5}Nb$ превосходит этот параметр не только облученных исходных образцов, но и образцов, принятых за исходные. Этот результат свидетельствует о снижении склонности к охрупчиванию.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что напряженно-деформированное состояние нанокристаллической структуры циркония и цирконий-ниобиевых сплавов определяет не только высокие механические свойства последних, но и достаточно высокую степень их радиационной устойчивости. Деформационно-кинетический подход к анализу структурных и прочностных аспектов предполагает, что радиационные точечные дефекты как элементарные носители пластического течения в процессе облучения, взаимодействуя с дислокациями, лимитируют изменения в нанокристаллах, определяющие их механическое поведение.

Методика водородного тестирования структурных состояний не только подтверждает достаточно высокую интенсивность возвратных процессов на дислокационном уровне в облученном наноструктурированном циркониевом сплаве, но и фиксирует снижение температуры десорбции водорода. Исследования позволили получить информацию об основных механизмах и закономерностях взаимодействия имплантированных ионов дейтерия с развитой системой границ. Показано, что активное развитие процессов возврата при облучении приводит к расширению температурного диапазона десорбции дейтерия в направлении понижения температуры. Увеличение коэффициента восходящей диффузии в связи с возросшей концентрацией границ облегчает перемещение внедренного дейтерия к поверхностям раздела. Для уменьшения влияния водорода на свойства циркониевых сплавов следует

рассматривать подходы, обеспечивающие создание структурных состояний, которые стимулируют снижение температуры его десорбции из материала.

Результаты исследований сплава циркония с 1% ниобия позволяют сделать вывод, что целевое создание материала с малым размером зерна и доминирующей объемной долей высокоугловых границ обусловлено, прежде всего, физическим признаком, когда масштаб зерен коррелирует с характерным масштабом развития конкретного физического процесса, при котором происходит смена алгоритма или самого механизма физического процесса. В настоящей работе таким процессом следует считать пограничную диффузию точечных дефектов, когда структурным элементом развития течения является диффузионная граница, ширина которой на порядок превышает кристаллографическую ширину и сопоставима с масштабом кристаллита.

ВЫВОДЫ

На основании проведенных исследований можно сформулировать следующие выводы:

1. Показана возможность формирования субмикродисперсной и нанозернистой структуры в Zr и сплавах Zr1Nb, Zr2,5Nb путем интенсивной пластической деформации холодной прокаткой при больших степенях обжатия ($> 3,5$) без нарушения целостности образцов.

2. Установлено, что для наноструктуры Zr и сплавов Zr1Nb, Zr2,5Nb доминирующим типом дефектов являются преимущественно высокоугловые границы, а это обуславливает обнаруженный высокий уровень устойчивости к дальнейшему облучению и механическим нагрузкам а также позволяет достичь высоких показателей прочности в совокупности с высоким уровнем пластичности.

3. Определено, что разупрочнение циркония и его сплавов с ниобием в результате облучения электронами релаксацией внутренних напряжений благодаря выходу дислокаций на границы и аннигиляции в приграничных областях.

4. Нашли дальнейшее развитие представления о механизме стимулирования облучением структурных изменений в наноструктурированных Zr и сплавах Zr-Nb. Предполагается, что микропластическое течение в границах и приграничных областях связана с развитием диффузии точечных радиационных дефектов в полях внутренних напряжений.

5. Установлено, что деформация облученного Zr1Nb осуществляется при более низких напряжениях по отношению к необлученному, а высокие значения его параметров пластичности на момент разрушения свидетельствуют о меньшей склонности облученных образцов сплава Zr1Nb к хрупкому разрушению.

6. Установлено, что в процессе пластической деформации в режиме активного нагружения при 300 К происходит изменение наноструктуры сплава Zr1Nb благодаря тому, что пластическое течение осуществляется преимущественно в «граничной фазе».

7. С использованием исследований термодесорбции дейтерия из сплава Zr1Nb установлена эффективность создания структурного состояния с высокой концентрацией «граничной фазы», в результате чего снижается степень удержания водорода в структуре.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Лейман К. Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов. – Москва: Атомиздат, 1979. – С. 296.
2. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. – Москва: Гостехиздат, 1958. – С. 383.
3. Кирсанов В.В. Процессы радиационного накопления в металлах / В.В. Кирсанов, А.Л. Суворов, Ю.В. Трушин – Москва: Энергоатомиздат, 1985. – С. 272.
4. Томпсон М. Дефекты и радиационные повреждения в металлах – Москва: Мир, 1971. – С. 368.
5. Зеленский В.Ф. Некоторые проблемы физики радиационных повреждений / В.Ф.Зеленский, И.М. Неклюдов, А.С. Ожигов – Киев: Наукова думка, 1979. – С. 240.
6. Воеводин В.Н. Эволюция структурно-фазового состояния и радиационная стойкость конструкционных материалов / В.Н. Воеводин, И.М. Неклюдов – Киев: Наукова думка, 2006. – С. 376.
7. Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов - Москва: Металлургия, 1986. – С. 224.
8. Лихачев В.А. Введение в теорию дисклинаций / В.А. Лихачев, Р.Ю. Хайров – Ленинград: Изд-во ЛГУ, 1975. – С. 183.
9. Сб. Дисклинации. Экспериментальные исследования и теоретическое описание - ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 1982. – С.149.
- 10.Валиев Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В. Александров – Москва: Логос, 2000. – С. 271.
- 11.Кайбышев О.А. Границы зерен и свойства металлов / О.А. Кайбышев, Р.З. Валиев – Москва: Металлургия, 1987. – С. 213.
12. Сегал В.М. Процессы пластического структурообразования металлов / В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов - Наука и техника, 1994.

13. Метлов Л.С. Термодинамика интенсивных пластических деформаций / Л.С. Метлов // Металлофизика и новейшие технологии. – 2007. – 29, №3 – С. 335 – 345.
14. Иванов М.Б. Особенности деформации кручением наноструктурированного титана / М.Б. Иванов, А.В. Пенкин, Д.А. Нечаенко, Ю.Р. Колобов // Материалы 51-й международной конференции «Актуальные проблемы прочности», 16-20 мая 2011г. Харьков, Украина. – С. 179.
15. Подольский А.В. Эволюция микроструктуры при низкотемпературной деформации ультрамелкозернистого циркония / А.В. Подольский, С.Н. Смирнов, Е.Д. Табачникова, В.З. Бенгус, А.Н. Великодный, М.А. Тихоновский, В. Bonarski, С. Mengler, M.J. Zehetbauer // Материалы 51-й международной конференции «Актуальные проблемы прочности», 16-20 мая 2011г. Харьков, Украина. – С. 83.
16. Бернер Р. Пластическая деформация монокристаллов / Р. Бернер, Г. Кронмюллер – Москва: Мир, 1969. – С. 273.
17. Вишняков Я.Д. Дефекты упаковки в кристаллической структуре. - Москва: Металлургия, 1970. – С. 214.
18. Гиндин И.А. Структура и прочностные свойства металлов с предельно искаженной кристаллической решеткой (обзор) / И.А. Гиндин, Я.Д. Стародубов, В.К. Аксенов // Металлофизика. – 1980. – 2, №2. – С. 49 – 67.
19. Малыгин Г.А. Пластичность и прочность микро- и нанокристаллических материалов // Физика твердого тела. – 2007. – 49, вып. 6. – С. 961 – 982.
20. Бенгус В.З. Пластичность наноструктурного и поликристаллического титана при температурах 300, 77, 4,2 К / В.З. Бенгус, С.Н. Смирнов, Е.Д. Табачникова // Металлофизика и новейшие технологии. - 2004. – 26, №11 – С.1483 – 1492.
21. Бенгус В.З. Механическое поведение наноструктурных металлов и сплавов в интервале температур 300...4,2 К / В.З. Бенгус, Е.Д. Табачникова // Материалы международной конференции «Физика конденсированного

- состояния вещества при низких температурах», 20 – 22 июня 2006г., Харьков, Украина. – С. 209 – 212.
22. Солонин М.И. Новые конструкционные материалы активных зон ядерных энергетических установок / М.И. Солонин, Ф.Г. Решетников, А.Г. Иолтуховский, А.В. Никулина // Избранные труды ВНИИНМ. – Москва: ВНИИНМ, – 2002. – 1. – С. 84 – 101.
23. Н.М. Бескоравайный Конструкционные материалы ядерных реакторов / Бескоравайный Н.М., Калинин Б.А., Платонов П.А., Чернов И.И. – Москва: Энергоатомиздат, 1995. С. – 704.
24. V. Perovic Fleck Evolution of Microstructure during Fabrication of Zr-2.5 Wt pct Nb Alloy Pressure Tubes / V. Perovic, G.C. Weatherly, and R.G. Fleck // Can. Metall. Q. – 1985, v. 24, – P. 253 – 257.
25. Евстюхин А.И. Влияние структурного состояния на прочностные свойства сплавов с 1 и 2,5 % Nb / А.И. Евстюхин, И.В. Мацгорин, О.А. Никишов – Москва: Энергоиздат, 1982. – С. 6 – 12.
26. Дуглас Д. Металловедение циркония – Москва: Атомиздат, 1975. – 360 с.
27. Зеленский В.Ф. Радиационные повреждения в металлах и сплавах при облучении нейтронами, ионами и электронами / В.Ф. Зеленский, И.М. Неклюдов // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 1984. – вып.1(29), вып.2(30). – С. 46 – 73.
28. Borodin O. V. Evolution of structural-phase states of zirconium alloys under irradiation / O. V. Borodin, K. K. Bryk, V.N. Voyevodin // Conference on Problem of nuclear science and technique: Problems concerning hafnium and zirconium in nuclear power engineering. - Alushta, June 14 – 19, 1999 – Kharkov. – 1999. – P. 119 – 120.
29. Кобылянский Г.П. Эффекты облучения в сплаве Zr+1%Nb / Г.П. Кобылянский, А.С. Покровский, В.К. Шамардин // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 1954. – вып. 2(25). – С. 51 – 56.

30. Скоров Д.М. Реакторное материаловедение / Д.М. Скоров, Ю.Ф. Бычков, А.И. Дашковский – Москва: Атомиздат, 1979. – С. 344.
31. Гиндин И.А. Радиационное упрочнение меди, деформированной прокаткой / И.А. Гиндин, В.П. Дятлов, М.Б. Лазарева, В.А. Стратиенко // Физика металлов и металловедение. – 1972. – вып.33. – С. 671 – 673.
32. Демин Н.А. Влияние предварительной холодной деформации на радиационное распухание металла / Н.А. Демин, Ю.В. Конобеев – Атомная энергия, 1980. – 48, вып.1. – С. 20 – 24.
33. Кобылянский Г.П. Длительная прочность оболочек из сплава Э110 в области температур 673...843К / Г.П. Кобылянский, В.К. Шамардин, С.Г. Еремин, И.М. Кадарметов, А.В. Медведев // Вопросы атомной науки и техники, серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2001. – 2(79). С. 91 – 95.
34. Слезов В.В. Влияние облучения на временную эволюцию микроструктуры в сплавах / В.В. Слезов, А.В. Субботин, О.А. Осмаев // Вопросы атомной науки и техники, серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2005. – 5(88). С. 10 – 15.
35. Селищев П.А. Изменение дислокационной структуры облучаемых материалов в процессе их деформации / П.А. Селищев, В.В. Москаленко // Вопросы атомной науки и техники, серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2009. – 2(93). С. 3 – 8.
36. Хмелевская В.С. Наносостояния в облученных материалах – технология радиационного модифицирования / В.С. Хмелевская // Материалы международной конференции «Физика конденсированного состояния вещества при низких температурах», 20 – 22 июня 2006г., Харьков. С. 204 – 206.
37. Balogh L. Dislocation structure evolution induced by irradiation and plastic deformation in the Zr–2.5Nb nuclear structural material determined by neutron

- diffraction line profile analysis / L.Balogh, Donald W.Brown, P.Mosbrucker, F.Long, Mark R. Daymond // *Acta Materialia*. – 2012. – 60. P.5567 – 5577.
38. Брык В.В. Закономерности эволюции дислокационных структур в самоорганизующихся материалах / В.В. Брык, И.М. Неклюдов // *Вопросы атомной науки и техники, серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. – 2001. – 4(80). С. 9 – 13.
39. Перлович Ю.А. Изменение структуры и текстуры в объеме оболочечных труб и сплавов на основе Zr при ионно-плазменной обработке поверхности / Ю.А. Перлович, М.М.Грехов, М.Г.Исаенкова, В.В.Фесенко, Б.А.Канин, В.Л.Якушин // *Вопросы атомной науки и техники, серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. – 2004. – 3(85). С. 59 – 65.
40. Айзацкий А.И. Мощный линейный ускоритель электронов с энергией до 40 МэВ / А.И. Айзацкий, В.И. Белоглазов, В.А. Мац // *Вопросы атомной науки и техники, серия: Физика и техника ускорителей*. – 2008. – 3. С.25 – 29.
41. Dovbnya A.N. Effect alternating magnetic field on creep of irradiated vessel steel 15Ch2NMFA / A.N. Dovbnya, V.I. Sokolenko, E.V. Karaseva, A.V. Mats, V.A. Mats, E.S. Savchuk // *Вопросы атомной науки и техники, серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. – 2014. – вып. 103. – №2(90). С. 34 – 42.
42. Boriskin V.N. The distribution density monitoring of charged particles by computer tomography method / V.N.Boriskin, M.I.Ayzatsky, V.A.Mats // 10th ICALEPCS Int. Conf. on Accelerator & Large Expt. Physics Control Systems. – Geneva, 10 – 14 Oct 2005. PO2.043 – 4 (2005).
43. Айзацкий Н.И. Система измерения профиля пучка гамма-квантов и электронов по распределению поверхностной β -активности / Н.И. Айзацкий, В.И.Кулибаба, Н.И. Маслов, В.А. Мац, В.Д. Овчинник, Б.И. Шраменко // *Вопросы атомной науки и техники, серия: Физика и техника ускорителей*. – 2010.– вып.54 – №3. С. 180 – 183.

44. Геращенко О.А. Тепловые и температурные измерения / О.А. Геращенко, В.Г. Федоров – Киев: Наукова думка, 1965. – С. 80 – 84.
45. Гиндин И.А. Установка для испытаний микрообразцов при температурах 1,3-1200 К / И.А. Гиндин, С.Ф. Кравченко, Я.Д. Стародубов, Г.Г. Чечельницкий // Приборы и техника эксперимента. – 1967. – №2. – С. 240 – 241.
46. Одри М. Практические методы в электронной микроскопии / М.Одри, Л. Глоэр – Москва: Машиностроение, 1980. – С. 375.
47. Уманский Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С.Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев – Москва: Металлургия, 1982. – С. 632.
48. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении – Москва: Металлургия, 1973. – С. 583.
49. Хирш П. Электронная микроскопия тонких кристаллов / П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон – Москва: Мир, 1968. – С. 574.
50. Ружицкий В.В. Многоцелевая экспериментальная установка «СКИФ» / В.В. Ружицкий, Ю.А. Грибанов, В.Ф. Рыбалко // Вопросы атомной науки и техники, серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение – 1989. – 51(4), С. 84 – 89.
51. Лихачев В.А. Кооперативные деформационные процессы и локализация деформации / В.А. Лихачев, В.Е. Панин, Е.Э. Засимчук – Киев: Наукова думка, 1989. – С. 320.
52. Вишняков Я.Д. Дефекты упаковки в кристаллической структуре – Москва: Металлургия, 1970. – С. 214.
53. Займовский А.С. Циркониевые сплавы в атомной энергетике / А.С. Займовский, А.В. Никулина, Н.Г. Решетников – Москва: Энергоиздат, 1981. – С. 232.

54. Мартин Дж. Стабильность микроструктуры металлических систем / Дж. Мартин, Р. Доэрти – Москва: Атомиздат, 1978. – С. 280.
55. Засимчук Е.Э. Механическая неустойчивость дислокационной ячеистой структуры / Е.Э. Засимчук, С.И. Селицер // Металлофизика. - 1982. – 4, №6. – С. 75–80.
56. Инденбом В.Л. Радиационные дефекты в кристаллах / В.Л. Инденбом, В.В. Кирсанов, А.Н. Орлов. // Вопросы атомной науки и техники, серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 1982. вып.2(21). – С. 3 – 22.
57. Сакурский Ю.Н. Электронномикроскопические методы исследования радиационного повреждения // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 1978. – 7, вып. 2. – С. 49 – 65.
58. Бокштейн Б.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах / Б.С. Бокштейн, Ч.В. Копецкий, Л.С. Швиндерман – Москва: Металлургия, 1986. – С. 224.
59. Свойства элементов. В двух частях. Ч. 1. Физические свойства. Справочник. 2-е изд. Москва: Металлургия, 1976. – 600 с.
60. Русаков А. А. Рентгенография металлов – Москва: Атомиздат, 1977. – 480с.
61. Борисова И.Ф. Влияние температуры прокатки (300,20К) на процесс текстурообразования в цирконии / И.Ф. Борисова, Я.Д. Стародубов, В.А. Шкуропатенко // Металлофизика и новейшие технологии. – 2003. – 23, №8, – С. 1087 – 1095.
62. Соколенко В.И. Механические характеристики наноструктурированных циркония и цирконий-ниобиевых сплавов / В.И. Соколенко, А.В. Мац, В.А. Мац // Материалы 12-й Международной конференции «Высокие давления – 2012. Фундаментальные и прикладные аспекты», 23-27 сентября 2012г., Судак, Крым, Украина.

63. Соколенко В.И. Механические характеристики наноструктурированных циркония и цирконий-ниобиевых сплавов / В.И. Соколенко, А.В. Мац, В.А. Мац // Физика и техника высоких давлений. – 2013. – 23, №2. – С. 96-102.
64. Мац А.В. Влияние электронного облучения на механические характеристики наноструктурированных цирконий-ниобиевых сплавов / А.В. Мац, В.А. Мац, В.М. Нетесов, В.И. Соколенко // Материалы X Международной конференции «Физические явления в твердых телах», 6-9 декабря 2011г., Харьков, Украина.
65. Мац А.В. Влияние электронного облучения на механические характеристики наноструктурированных цирконий-ниобиевых сплавов / А.В. Мац, В.А. Мац, В.М. Нетесов, В.И. Соколенко // Вестник Харьковского национального университета. – серия: Физика, – 2012. – 16, №1019. – С. 61-68.
66. Миркин Л.И. Физические основы прочности и пластичности – Москва : Изд-во МГУ, 1968. – С. 538.
67. Орлов А.Н. Границы зерен в металлах / А.Н. Орлов, В.Н. Перевезенцев, В.В. Рыбин – Москва: Металлургия, 1980. – С. 156.
68. Иванова В.С. Роль дислокации в упрочнении и разрушении металлов / В.С. Иванова, Л.К. Гордиенко, В.Н. Геминев – Москва: Наука, 1965. – С. 180.
69. Токий В.В. Электронномикроскопический контраст локального изгиба при изменении угла наклона фольги / В.В. Токий, Т.Е. Константинова, В.Б. Примислер, А.А. Добриков // Металлофизика и новейшие технологии. – 1994. – 16, №13. – С. 65 – 70.
70. Токий Н.В. Дислокационная модель центральной области локального изгиба / Н.В. Токий, Т.Е. Константинова, В.Н. Варюхин // Металлофизика и новейшие технологии. – 1998. – 20, №11. – С. 71 – 80.
71. Ганн В.В. Радиационные дефекты и радиационное упрочнение в материалах, облученных пучками высокоэнергетичных электронов и гамма-квантов / В.В. Ганн, В.Ф. Зеленский, И.М. Неклюдов, Л.С. Ожигов, О.В. Юлин // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных

- повреждений и радиационное материаловедение. - 1979. – №11, вып.3. – С. 36 – 41.
72. Ибрагимов Ш.Ш. О двух этапах упрочнения облученных металлов / Ш.Ш. Ибрагимов, В.Ф. Реутов, К.Г. Фархутдинов – Москва: Metallurgy, 1986. – С. 224.
73. Nekludov I.M. Hydrogen diagnostics of structures states Cr18Ni10Ti steel / I.M. Nekludov, O.M. Morozov, V.G. Kulish, V.I. Zurba, P.V. Khaimovich, A.G. Galitskiy // Journal of Hydrogen Energy.– 2011. – 36, – P.1192.
74. Nekludov I. The Effects of Helium on Temperature Ranges of Hydrogen Isotopes Retention in Hastelloy-N Alloy / I. Nekludov, O. Morozov, V. Kulish, V. Azhazha, S. Lavrinenko, V. Zurba // J. Nucl. Mater. – 2011. – 417, – P.1158 – 1161.
75. Мац В.А. Влияние холодной деформации и облучения электронами сплава Zr-1%Nb на температурные диапазоны десорбции дейтерия / В.А. Мац, А.Н. Морозов, В.Г. Кулиш, В.И. Журба, А.В. Мац // « Материалы XX-й Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению XX-ICPRP», 10-15 сентября 2012г., Алушта, Крым, Украина. – С.233-234.
76. Mats V.O. The effects of cold deformation and electron irradiations of Zr-1%Nb alloy on temperature range deuterium desorption / V.O. Mats, O.M. Morozov, V.G. Kulish, V.I. Zhurba, O.V. Mats // International conference “Functional materials and nanotechnologies” FM&NT-2012. 17-20 April, Riga, Latvia. Book of abstracts (Po-12). – P. 239.
77. Зеленский В.Ф. Радиационные повреждения в металлах и сплавах при облучении нейтронами, ионами и электронами / В.Ф. Зеленский, И.М. Неклюдов // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 1984. – вып.1(29), вып.2 (30). – С.46-73.

78. Mats V.O. Effects of cold deformation and electron irradiations on deuterium desorption temperature range from Zr-1%Nb alloy / V.O. Mats, O.M. Morozov, V.G. Kulish, V.I. Zhurba, O.V. Mats, S.V. Ivanova // 3-th International conference “Nanomaterials: Applications & Properties – 2013 (NAP-2013)” 16 – 23 September, Alushta, the Crimea, Ukraine, 2013
79. Морозов А.Н. Влияние различного дефектного состояния сплава Zr-1%Nb на температурные диапазоны десорбции дейтерия / А.Н. Морозов, А.В. Мац, В.А. Мац, В.И. Журба, П.А. Хаймович // Материалы V-й международной конференции и IX-й международной школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM¹⁴», 7 – 10 июля 2014, Саров, Россия.
80. Ванжа С.А. применение метода ICP-MS с лазерной абляцией для исследования структурных изменений в Zr-Nb сплавах при деформации и облучении / С.А. Ванжа, Г.В. Зима, В.А. Мац // Вопросы атомной науки и техники. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2014. – вып.104, 4 (92), С.147 – 150.
81. Diens G.J. Radiation enhanced diffusion in solids / Diens G.J., Damask A.C. // J. Appl. Phys.29, 1713.1958.
82. Орлов А.Н. Энергия образования точечных дефектов в металлах / А.Н. Орлов, Ю.В. Трушин – Москва: Энергоатомиздат, 1983. – С. 81.
83. Бокштейн С.З. Диффузия и структура металлов – Москва: Металлургия, 1973. – С. 206.
84. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах – Москва: Металлургия, 1978. – С.278.
85. Гинцбург Я.С. Релаксация напряжений в металлах – Москва-Ленинград: Машгиз., 1957. – С. 170.
86. Сб. статей. Атомная структура межзеренных границ // Новости физики твердого тела. – 1978, вып.8. – С. 292.

87. Судзуки К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото – Москва: Металлургия. – 1987. – С. 328.
88. Инденбом В.Л. Внутренние напряжения, возникающие при облучении // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 1985. – вып. 2(35). – С.3 – 8.