

В. Г. Кириченко

**ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ
СПЛАВОВ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ**

ГЛАВА 5



Харьков – 2015

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

В. Г. Кириченко

**ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ
СПЛАВОВ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ
ГЛАВА 5**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Харьков – 2015

УДК 669.295:539.143

ББК 22.383

К-21

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

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

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

21 Кириченко В. Г. ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ СПЛАВОВ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ. ГЛАВА 5

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

ISBN 978-966-623-493-6

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

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

© В. Г. Кириченко, 2015

© Дончик И. Н., макет обложки, 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ГЛАВА 5.	МОДИФИКАЦИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В СПЛАВАХ $Zr-Fe^{57}$ и $Zr-Fe^{57}$ -М ПРИ ИОННОМ И ЛАЗЕРНОМ ОБЛУЧЕНИИ	216
5.1.	Аморфизация нанокристаллических включений интерметаллидов в сплавах $Zr-Fe^{57}$ при ионном облучении	218
5.2.	Аморфизация нанокристаллических включений интерметаллидов в сплавах $Zr-Fe^{57}$ -Nb при ионном облучении	230
5.3.	Аморфизация нанокристаллических включений интерметаллидов в сплавах $Zr-Fe^{57}$ -V при ионном облучении	236
5.4.	Влияние импульсного лазерного облучения на структуру поверхностных слоев циркониевых сплавов	247
	Выводы	266

ГЛАВА 5. МОДИФИКАЦИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В СПЛАВАХ Zr-Fe^{57} и Zr-Fe^{57} -М ПРИ ИОННОМ И ЛАЗЕРНОМ ОБЛУЧЕНИИ

Сплавы циркония с высокой температурой плавления, с наименьшим сечением поглощения тепловых нейтронов, совместимые с ядерным горючим, с высокими деформируемостью и свариваемостью используются в ядерных реакторах на тепловых нейтронах при обогащении топлива до 5% и степенью выгорания до 65 Мвт сут/кг U [342]. Относительная доля поврежденных ТВЭЛов 0,027-0,001 % [343]. К основным причинам повреждения ТВЭЛов относятся механическое взаимодействие топливных таблеток с оболочкой, радиационный рост элементов конструкции, неодинаковое изменение размеров стандартных ТВЭЛов, коррозионное повреждение материала оболочки, коррозионное растрескивание за счет выделения продуктов деления, фреттинг-коррозия, искривление ТВЭЛов под действием облучения, нарушение механической целостности оболочек, внешнее истирание оболочки и т.д.

Проблема радиационной стойкости циркониевых сплавов решается путем определения основных механизмов, ответственных за процессы, протекающие в сплавах при термическом воздействии, механических нагрузках, радиационном воздействии. Влияние интерметаллических включений на радиационную стойкость циркониевых сплавов изучено недостаточно. При этом не учитывалось различие структурно-фазового состояния приповерхностных слоев материала и материала в объеме. Для оценки радиационной стойкости сплавов циркония целесообразно использовать имитационное ионное облучение ведущим к образованию радиационных дефектов в поверхностном слое до 100 нм со скоростью набора дозы (10^{-2} - 10^{-3} сна/с) значительно превышающей скорости набора дозы в исследовательских и энергетических реакторах (10^{-6} - 10^{-8} сна/с) [15, 344]. В имитационных

экспериментах используются: электронное излучение, ионное излучение, мощное γ -излучение.

Характеристики имитационных экспериментов приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1. Характеристики имитационных экспериментов

Основные преимущества	Параметры	Критерии
Экспрессность, точный контроль параметров облучения, исследования влияния различных факторов на образование дефектов при облучении, отсутствие наведенной активности, экономичность проведения экспериментов.	Ионная имитация реакторных повреждений происходит с более (на 2-3 порядка) высокими скоростями создания повреждений. Нарушение подобия в диффузионных процессах по сравнению с реакторным облучением. Степень повреждаемости существенно неоднородна по глубине материала. Необходимо знание пространственного распределения дозы облучения $P(x)$. Необходим контроль процессов формирования дислокационной структуры в облучаемом материале, фазового состава на разных стадиях облучения.	Соблюдение равенства основных характеристик условий облучения [15]: - скоростей создания радиационных повреждений - функций распределения дефектов по энергиям ПВА - скоростей образования продуктов ядерных реакций - равенства дозы облучения в смещениях на атом: -соответствие функций распределения дефектов по энергиям ПВА --равенство отношения скоростей дефектообразования и наработки газовых трансмутантов -подобие протекания диффузионных процессов.

Оценка критерия подобия при облучении в нашем случае (раздел 2.6) дает для параметра соответствия различие в 30-40%, что является

удовлетворительным критерием на фоне идеального соответствия, равного 1. Кроме того, следует учитывать, что в случае применяемого нами метода МСКЭ глубина анализируемого слоя составляет 100-300 нм, что хорошо согласуется с глубиной повреждаемого ионами слоя при имитационном облучении.

Следует учитывать, что в реальных условиях эксплуатации ТВЭЛов при обосновании их работоспособности наружный диаметр и толщина стенок труб измеряется с погрешностью 3 мкм [345], что затрудняет реализацию интерполяционных схем трансформации полученных результатов в диапазоне 100-300 нм на диапазон 3 - 30 мкм и более. Это требует применения мультимасштабных структурных моделей [346, 347] (раздел 6).

В разделе на основе обнаруженной поверхностной сегрегации интерметаллических включений в сплавах циркония [262- 264] представлены результаты использования этого эффекта для модификации поверхности сплавов с помощью ионного [348-364] и лазерного облучения [365-370].

5.1. Аморфизация нанокристаллических включений интерметаллидов в сплавах Zr-Fe⁵⁷ при ионном облучении

На рис. 5.1 представлены результаты рентгеноспектрального анализа поверхности отожженного образца сплава Zr-1,03 ат %Fe для обнаруженного на поверхности сплава интерметаллического включения, которые свидетельствуют о возможности прямого наблюдения распределения циркония и железа, соотношение которых в интерметаллическом включении примерно соответствует переменному составу фаз Zr₃Fe – ZrFe₂. Фаза Zr₃Fe однозначно идентифицирована с помощью мессбауэровской спектроскопии в геометрии обратного рассеяния (рис. 4.1).

Для анализа радиационных повреждений при ионном облучении в слое 100-200 нм необходимо создать слой ядер-зондов Fe⁵⁷ такой же глубины и толщины.

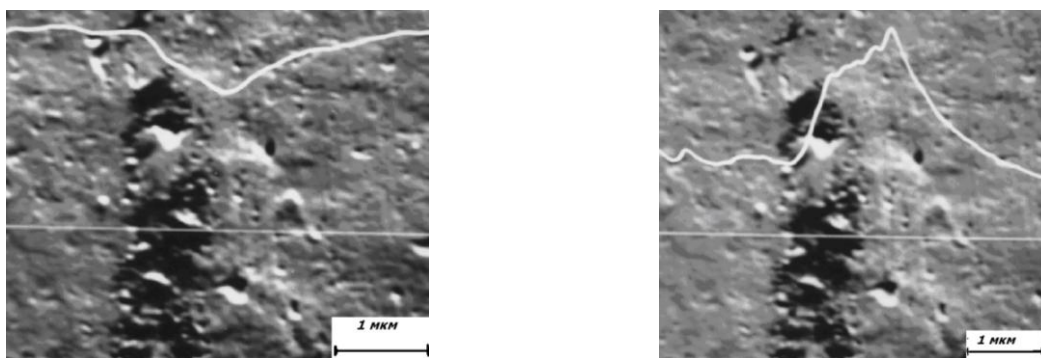


Рис.5.1. Микрофотографии интерметаллического включения на поверхности сплава Zr-1,03 ат %Fe после отжига при 1070 К в течение 5 ч. Слева - распределение Zr по линии сканирования по поперечному сечению включения; справа - распределение Fe по линии сканирования

Поверхностная сегрегация атомов-информаторов Fe позволяет создать слой толщиной 100-300 нм, взаимодействующий с радиационными дефектами при облучении и предназначенный для изучения радиационных повреждений. Термическая обработка позволяет достигать повышенной концентрации атомов-информаторов Fe от 2 до 6,5 вес. % в приповерхностном слое по сравнению с 0,3– 0,6 % в исходном состоянии. Гомогенизирующий отжиг предназначен для получения в сплаве однородной структуры.

Назначение холодной пластической деформации – получение мелкодисперсной структуры, благодаря которой облегчается миграция ядер-информаторов в приповерхностный слой при последующем изохронном отжиге. Параметры обработки образцов на этих этапах термомеханической обработки (степень деформации 90–98 %, отжиг при 770– 1070 К в течение 1– 20 ч) выбраны из расчета получения концентрации ядер-информаторов в пределах 2,5-6,5 вес. %. При других значениях параметров обработки не достигается требуемая концентрация ядер-зондов в поверхностном слое. Такая обработка заменяет сложный процесс имплантации ядер-зондов для создания слоя, эффективно взаимодействующего с радиационными дефектами [63].

В таблице 5.2 приведены значения α , c , c/α , $\langle \epsilon \rangle^{1/2}$ (микроискажений 2-го рода), ρ (плотности дислокаций) для сплава Zr-0,63%Fe. Для йодидного

циркония (отжиг 770 К, 15 часов) получили такие значения параметров решетки $a=3,2291$ Å и $c=5,1463$ Å и $c/a=1,5937$. Более высокие значения полуширин для деформированных образцов сплава по сравнению с йодидным цирконием говорят о дополнительном упрочнении сплава включениями. Облучение незначительно влияет на параметры решетки ($a=3,2298$ Å, $c=5,1476$ Å). Отметим, что при описанных выше изменениях в микроструктуре сплавов по данным МСКЭ наблюдается существенное обогащение поверхностного слоя циркониевых сплавов интерметаллическими включениями. Получены распределения на поверхности сплава Zr-0,51 ат % Fe -0,5 ат% Nb - легирующей добавки Nb, Fe и примеси С, входящих в состав интерметаллических фаз или осаждающихся на поверхности.

Таблица 5.2. Рентгеноструктурные данные для деформированного и отожженного сплава Zr-1,03 ат % Fe

Параметры	Деформация	Отжиг (570 К)	Отжиг (670 К)	Отжиг (770 К)
a , Å	3,2348	3,2346	3,2309	3,2292
c , Å	5,1433	5,1433	5,1455	5,1470
c/a	1,5900	1,5900	1,5928	1,5939
D , Å	260	380	530	1500
$\langle \varepsilon \rangle^{1/2} \cdot 10^3$	3,22	1,84	1,66	1,01
$\rho \cdot 10^{-10}$, см ⁻²	13,5	8,27	3,41	0,73

Повышение концентрации интерметаллидов на поверхности можно проиллюстрировать с помощью рис. 5.2–5.7, на которых представлены микрофотографии, полученные с применением рентгеноспектрального анализа. Видно, что на правой части обнаруженного на поверхности железосодержащего интерметаллида одновременно с уменьшением интенсивности линии циркония при сканировании по этой части интерметаллида проявляется увеличение интенсивности линии углерода, возможно связанного с наличием тонкой

пленки углеродсодержащих соединений на одной части поверхности интерметаллида после отжига.

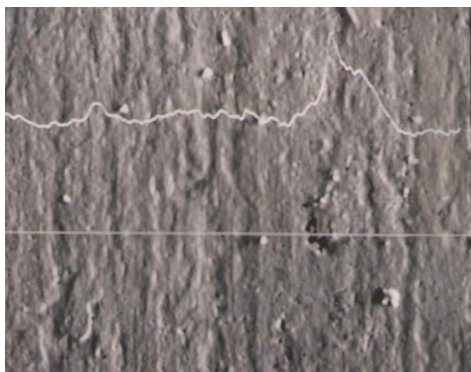


Рис. 5.2. Распределение Fe на поверхности сплава Zr-0,51 ат % Fe -0,5 ат% Nb после отжига x800

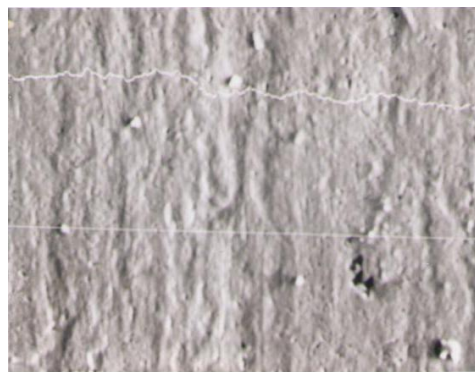


Рис. 5.3. Распределение Nb на поверхности сплава Zr-0,51 ат % Fe -0,5 ат% Nb x 800

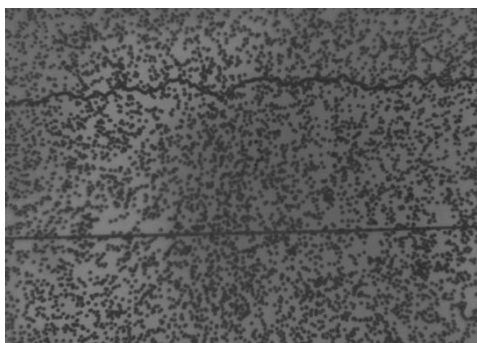


Рис. 5.4. Рентгеновское изображение ниобия на поверхности сплава Zr-0,51 ат % Fe -0,5 ат% Nb

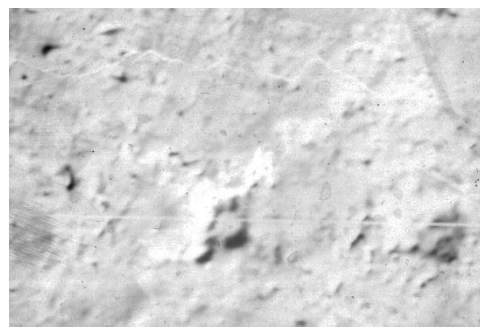


Рис. 5.5. Распределение ниобия на поверхности сплава Zr-0,51 ат % Fe -0,5 ат% Nb

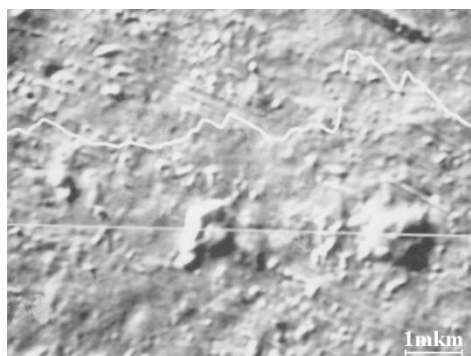


Рис. 5.6. Распределение Fe по линии сканирования поверхности сплава Zr-0,51 ат % Fe -0,5 ат% Nb

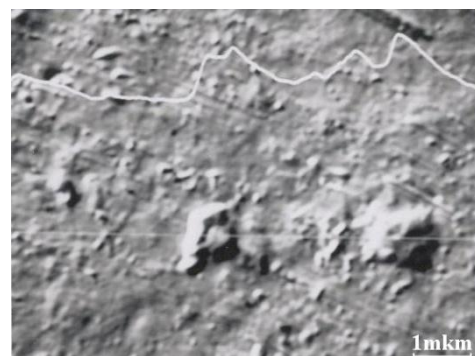


Рис. 5.7. Распределение C по линии сканирования поверхности сплава Zr-0,51 ат % Fe -0,5 ат% Nb

Распределение железа одинаково интенсивно на обеих частях интерметаллида, что свидетельствует о различных механизмах появления железа и углерода на поверхности сплава. Возможно, это связано с уходом части атомов кислорода в Zr-матрицу при диффузии и миграции включений, о чем говорит рост рентгеновских параметров a и c . Другой, более существенной причиной уширения рентгеновских рефлексов облученной стороны сплавов и чистого циркония является увеличение плотности дислокаций в поверхностном слое, кроме того, на образовавшихся дефектах возможно формирование выделений второй фазы.

Фазовая стабильность при моделировании нейтронного облучения ионами [347] опирается на наличие двух конкурирующих механизмов, растворение-выделений атомами отдачи и их восстановление за счет радиационно-стимулированной диффузии. Процессы восстановления зависят от размера каскадов, что зависит от параметров облучения, вида бомбардирующих частиц, что ограничивает возможность моделирования облучением тяжелыми ионами.

Эти предположения подтверждаются результатами расчета профилей концентрации железа и параметров вводимых повреждений при моделировании облучения чистого циркония ионами Fe с помощью программы *SRIM-2006* (рис. 5.8 - 5.11).

На рис. 5.11(а – г) представлены результаты расчетов с помощью программы *SRIM* профилей распределения атомов железа и профилей дефектов в чистом цирконии при облучении различным числом ионов железа.

Сегрегация интерметаллических включений в приповерхностном слое может оказывать существенное влияние на радиационную стойкость циркониевых сплавов. Для введения радиационных повреждений образцы облучали ионами Fe^{4+} . На рис. 5.12, 5.13 приведены мессбауэровские спектры необлученной и облученной сторон фольги сплава Zr-Fe. Профили концентрации имплантированных ионов железа, как и профили повреждений, находятся ближе к поверхности образца сплава, чем для чистого циркония.

Уровень радиационных повреждений (смещений на атом - сна) $D = \Phi \times \sigma_D \times t$, где Φ – плотность потока ионов; σ_D – поперечное сечение; t – время облучения.

Следует отметить, что в вышеприведенных рассуждениях не учитывалось диффузионное перераспределение внедренных атомов. Отметим, что вышеприведенные формулы можно использовать для расчета распределения имплантированных ионов в аморфных, поликристаллических твердых телах, если температура во время имплантации и отжига достаточно низкая и не вызывает перераспределения имплантированных примесей вследствие диффузии.

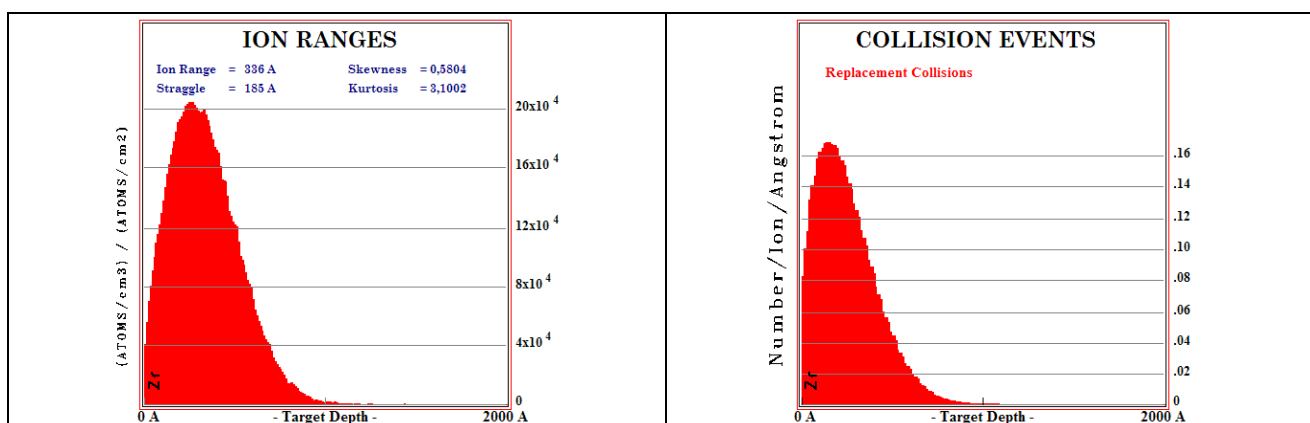


Рис. 5. 8. Расчетный профиль концентрации атомов железа в поверхностном слое циркония(слева) и профиль повреждений в поверхностном слое циркония после облучения 5000 ионами железа с E=60 кэВ

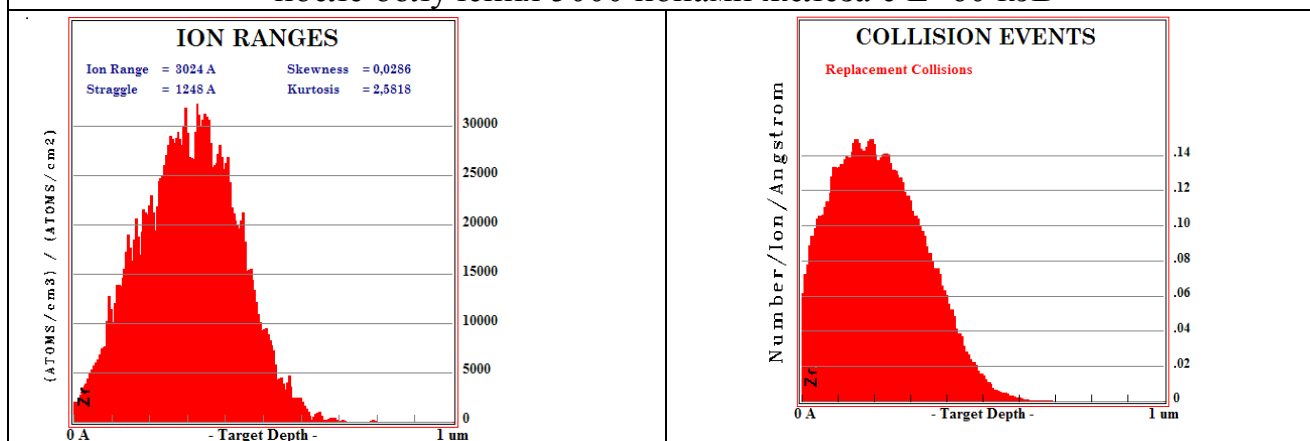


Рис. 5.10. Расчетный профиль концентрации атомов железа в поверхностном слое циркония(слева) и профиль повреждений в поверхностном слое циркония после облучения 5000 ионами железа с E=600 кэВ

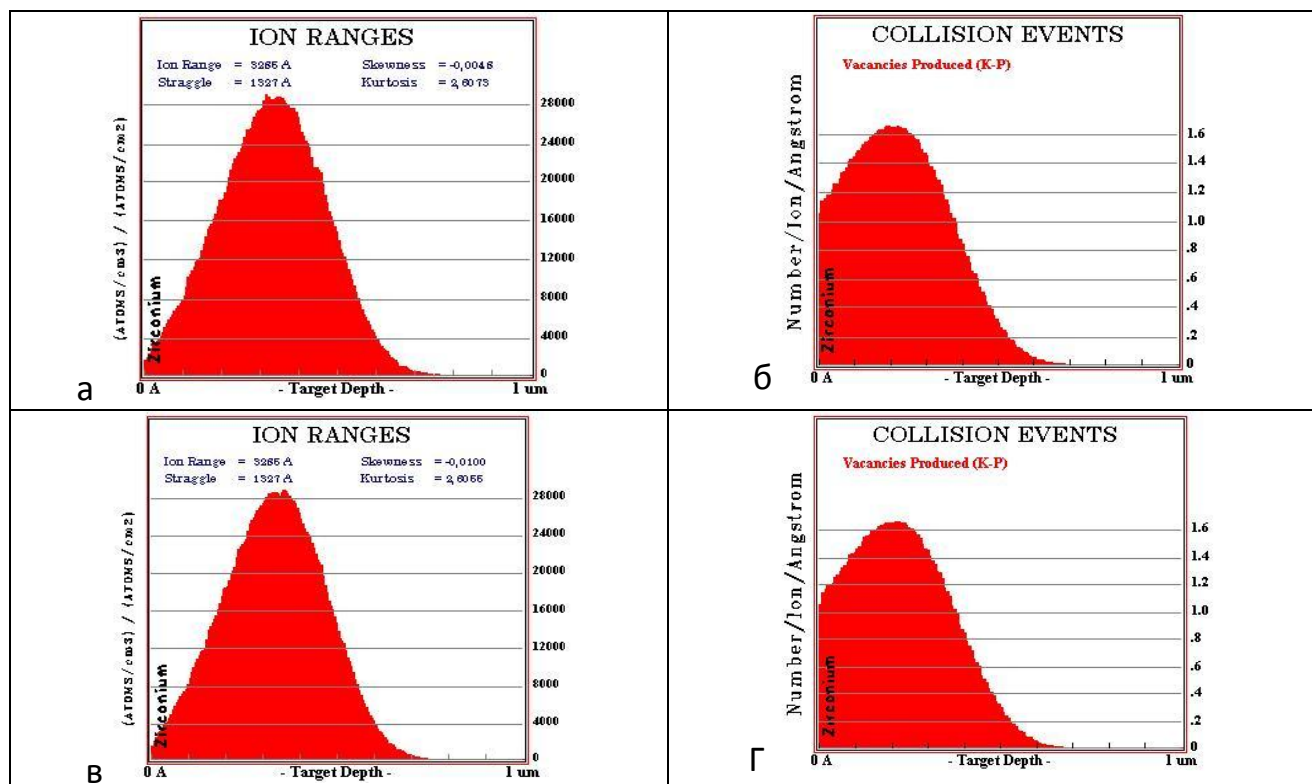


Рис. 5.11. Результаты расчетов с помощью программы SRIM: а) профиль концентрации атомов железа в поверхностном слое циркония при введенных 100000 ионах; б) профиль повреждений в поверхностном слое циркония после облучения ионами железа при 100000 ионах; в) профиль концентрации атомов железа в поверхностном слое циркония при 200000 ионах; г) профиль повреждений в цирконии после облучения ионами железа при 200000 ион

Полученная линейная зависимость (рис. 5.12, 5.13) среднего пробега ионов железа от энергии ионов обусловлена используемой моделью расчета.

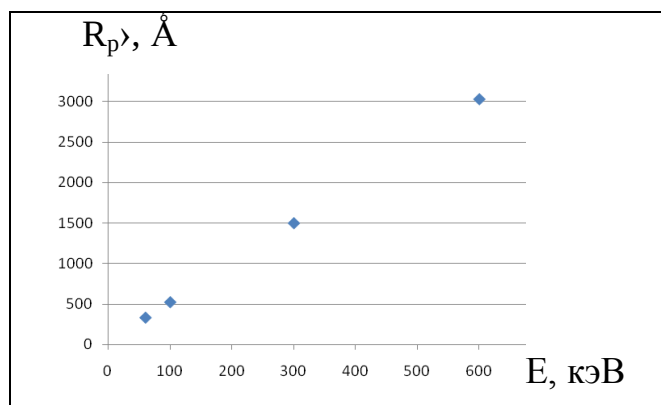


Рис. 5.12. Зависимость пробега ионов железа в цирконии от энергии ионов

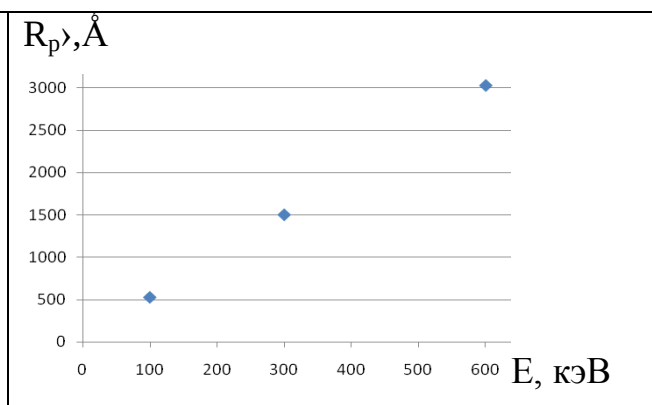


Рис. 5.13. Зависимость пробега ионов железа в сплаве цирконий-1% ниобия

Следует отметить, что в вышеприведенных рассуждениях не учитывалось диффузионное перераспределение внедренных атомов. Отметим, что вышеприведенные формулы можно использовать для расчета распределения имплантированных ионов в аморфных, поликристаллических твердых телах, если температура во время имплантации и отжига достаточно низкая и не вызывает перераспределения имплантированных примесей вследствие диффузии. Полученная линейная зависимость (рис. 5.12, 5.13) среднего пробега ионов железа от энергии ионов обусловлена как диапазоном энергии ионов, так и используемой в расчете моделью.

Ионное облучение сплава привело к аморфизации интерметаллической фазы. Облучение ионами Fe^{4+} при $T=300$ К дозой $2 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$ сплавов $\text{Zr-0,51\%Fe}$, $\text{Zr-1,03\%Fe}$ приводит к значительному изменению фазового состава интерметаллидов в приповерхностном слое сплавов. Zr_3Fe и переходу атомов Fe в метастабильную фазу $\text{Zr}_{76}\text{Fe}_{24}$.

Облучение ионами Fe^{4+} при $T=300$ К дозой $2 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$ сплавов $\text{Zr-0,51\%Fe}$, $\text{Zr-1,03\%Fe}$ приводит к значительному изменению фазового состава интерметаллидов в приповерхностном слое сплавов. Zr_3Fe и переходу атомов Fe в метастабильную фазу $\text{Zr}_{76}\text{Fe}_{24}$.

Приведем мессбаэровские спектры сплава $\text{Zr-0,63\%Fe}$ необлученной (рис. 5.14) и облученной (рис. 5.15) сторон фольги, а также спектры облученной стороны после отжига (рис. 5.16).

Изохронный отжиг (через каждые 50 С, в течение 1ч) приводит к обратному превращению – распаду аморфной фазы через формирование на промежуточном этапе в диапазоне температур отжига 720-820 К метастабильной фазы $m\text{-Zr}_3\text{Fe}$ и переходу атомов Fe в кристаллическую фазу Zr_3Fe со структурой типа Re_3B . Более детально показывают ход превращений на облученной и необлученной стороне спектры, представленные на рис. 5.17 – 5.20.

Видно, что на облученной стороне после отжига при 970 К практически восстанавливается исходная кристаллическая фаза (рис. 5.19). Полученные

нами экспериментальные данные на модельных циркониевых сплавах по обогащению поверхности атомами железа в составе интерметаллических фаз типа Zr_3Fe коррелируют с данными по повышению концентрации железа вблизи поверхности сплава в условиях эксплуатации.

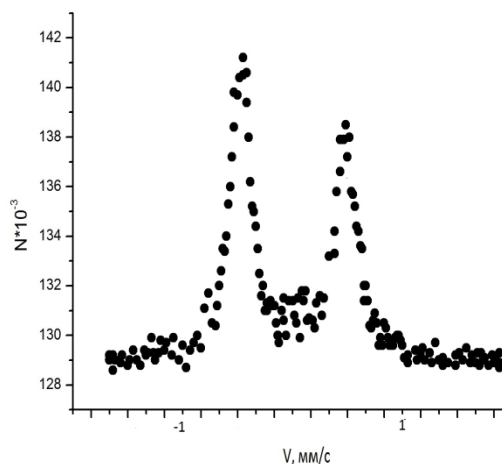


Рис. 5.14 МСКЭ спектр необлученной стороны фольги сплава Zr-1,03ат %Fe

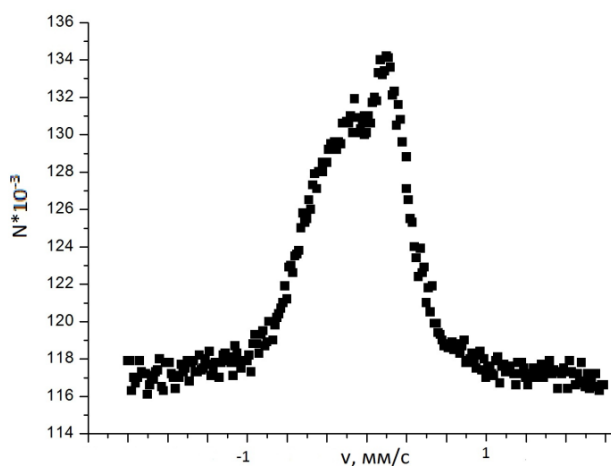


Рис. 5.15. МСКЭ спектр облученной стороны фольги сплава Zr-1,03ат%Fe

В нашем случае процессы образования после облучения аморфных фаз и формирование в процессе отжига метастабильных фаз с переходом их в кристаллическую форму отражают существующие в динамическом режиме эксплуатации сплавов циркония (нейтронное облучение плюс постоянный отжиг при нижней границе температуры 350 °С) непрерывные превращения из кристаллической в аморфную фазу и наоборот.

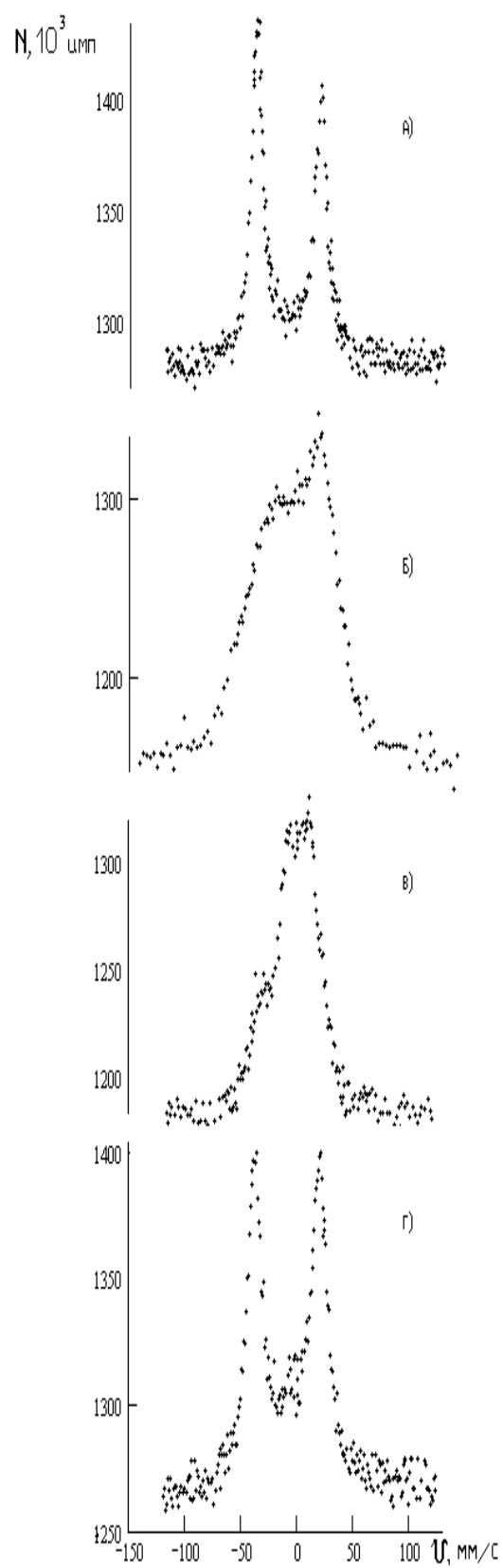


Рис. 5.16. Мессбауэровские спектры сплава Zr-0,63%Fe: а) после отжига; б) после облучения; в) облученная сторона - отжиг при 370 К; г) облученная сторона отжиг при 970 К

Это можно проиллюстрировать 3D-диаграммой изменения скоростных спектров рассеяния облученной ионами поверхности сплавов циркония в зависимости от температуры изохронного отжига (рис. 5.23).

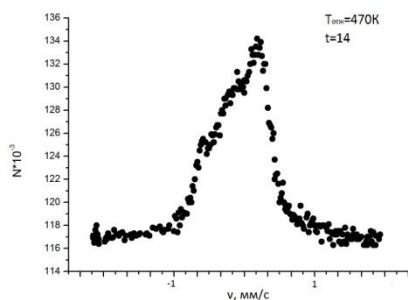


Рис.5.17. МСКЭ спектр облученной стороны фольги сплава Zr-1,03ат%Fe после отжига 470 K, 1ч

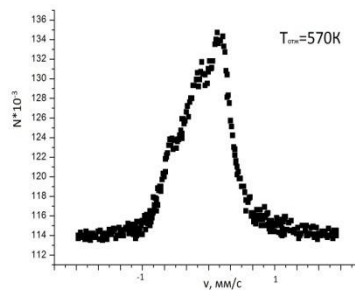


Рис. 5.18. МСКЭ спектр облученной стороны фольги сплава Zr-1,03ат%Fe после отжига 570 K, 1ч

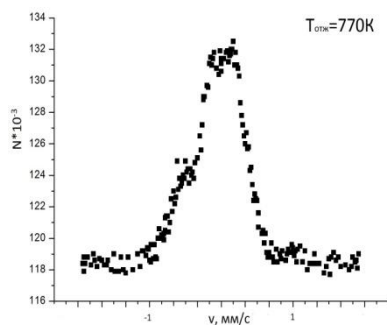


Рис. 5.19. МСКЭ спектр облученной стороны фольги сплава Zr-1,03ат%Fe после отжига 770 K, 1ч

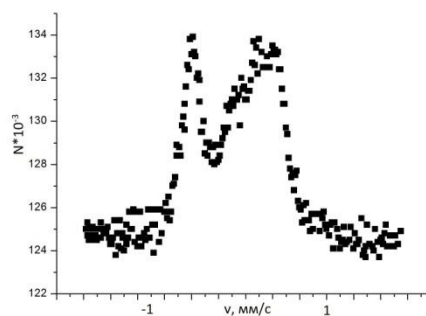


Рис. 5.20. МСКЭ спектр облученной стороны фольги сплава Zr-1,03ат%Fe после отжига 870 K, 1ч

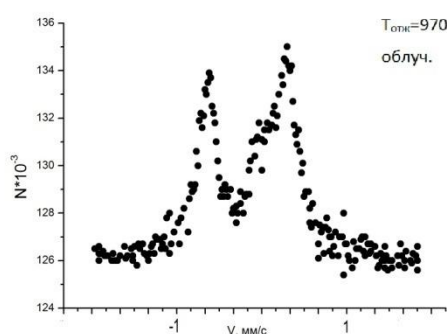


Рис. 5.21. МСКЭ спектр облученной стороны фольги сплава Zr-1,03ат%Fe после отжига 970 K, 1ч

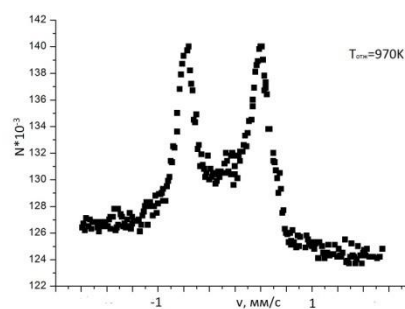


Рис. 5.22. МСКЭ спектр необлученной стороны фольги сплава Zr-1,03ат%Fe после отжига 970 K, 1ч

3D-спектральная диаграмма приблизительно отражает происходящие in-situ изменения фазового состава интерметаллических фаз в поверхностных слоях

циркониевых сплавов. Возможно, что ход этих превращений зависит и одновременно влияет на зависимость ДРР от смещений на атом. Возможно, этими причинами обусловлено наличие широкого плато на 3D-диаграмме (рис. 5.23).

Зависимость суммарного относительного содержания аморфной фазы и метастабильной фазы m - Zr_3Fe от температуры отжига сплава $Zr-0,63\%Fe$ приведена на рис. 5.24. Наибольшая доля этих фаз наблюдается при температурах 650-700 К.

Далее при увеличении температуры отжига эта доля резко уменьшается, что связано с ростом содержания кристаллической фазы. На рис. 5.25 представлена зависимость растущей кристаллической фазы от температуры отжига. На рис. 5.25 стрелкой отмечена температура 500 К, соответствующая началу перехода атомов железа из распадающейся аморфной фазы в метастабильную фазу $m-Zr_3Fe$ и вертикальной линией – температура 800 К, соответствующая началу перехода атомов железа в формирующуюся кристаллическую фазу Zr_3Fe

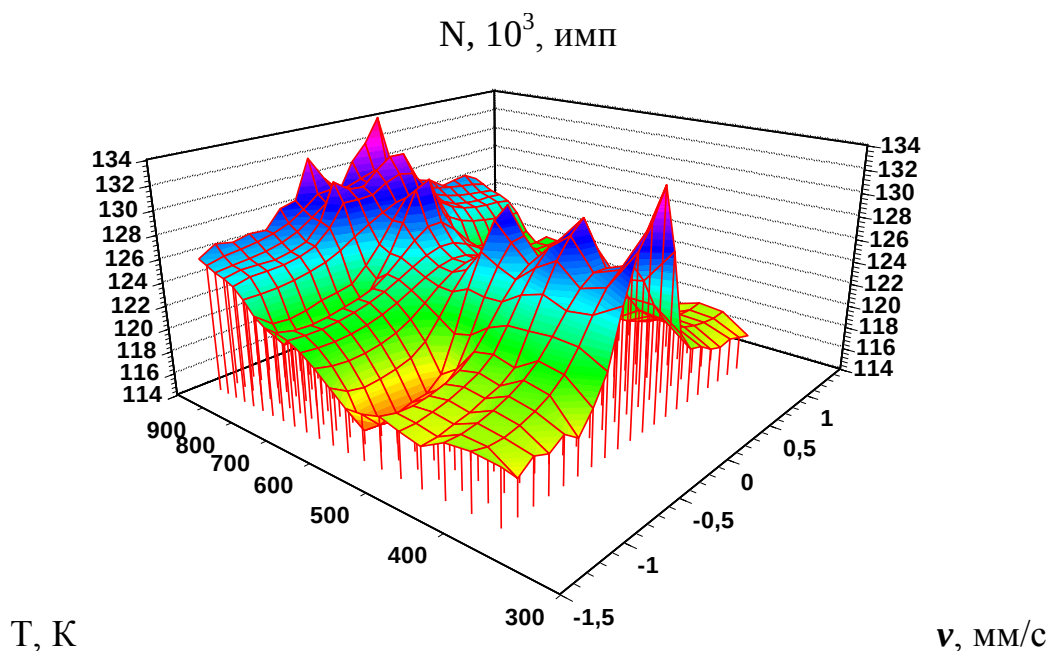


Рис. 5.23. 3D спектральная скоростная диаграмма, иллюстрирующая изменение спектров рассеяния при изохронном отжиге

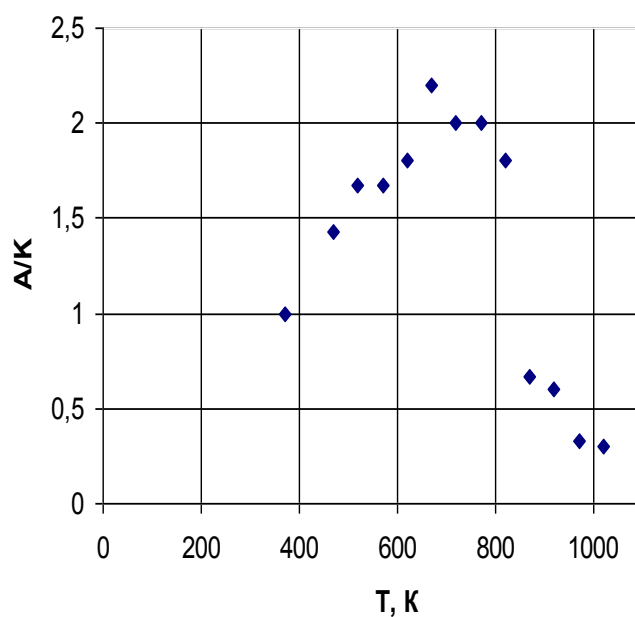


Рис.5.24. Зависимость содержания аморфной и метастабильной фазы А относительно кристаллической фазы К от Т отжига

I_1/I_2

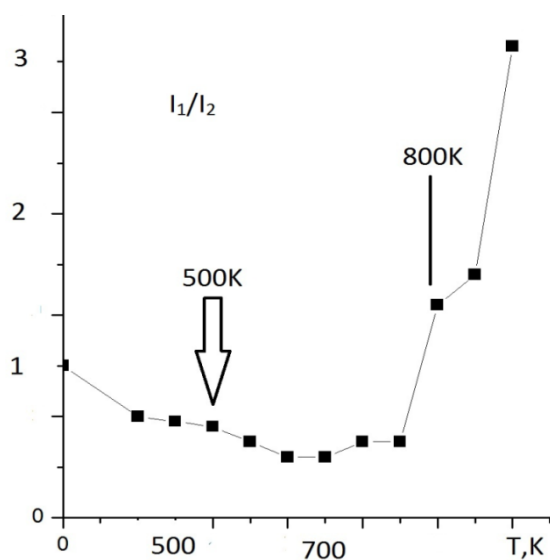


Рис. 5.25. Зависимость доли кристаллической фазы на облученной стороне фольги сплава Zr-Fe от температуры отжига

В предположении экспоненциальной зависимости прироста фазы Zr_3Fe от

энергии активации на заключительной стадии процесса роста кристаллической фазы была получена линейная зависимость $\ln(x)$ (где x – прирост фазы Zr_3Fe) от обратной абсолютной температуры отжига.

С учетом значения для порядка реакции отжига $n=1$, что является достаточно корректным предположением [371], получено значение энергии активации процесса перехода атомов железа из метастабильной в кристаллическую фазу Zr_3Fe при изохронном отжиге в диапазоне 770–970 К, равное $1,2 \pm 0,2$ эВ. Это значение эффективной энергии активации с точностью до указанной ошибки эксперимента совпадает с энергией активации, характерной для миграции железа в циркониевых сплавах по межфазным и межзеренным границам [26, 329]. Процесс кристаллизации характеризуется образованием зародышей, растущих до включений размерами 100-200 нм.

Таким образом, становится возможным регулирование как относительного содержания интерметаллических нанокристаллических фаз в поверхностных слоях сплавов (толщиной до 3000 Å) за счет проведения предварительной термомеханической обработки, так и степени кристалличности этих фаз за счет ионного облучения и последующего изохронного отжига.

5.2. Аморфизация нанокристаллических включений интерметаллидов в сплавах $Zr-Fe^{57}-Nb$ при ионном облучении

Как указывалось выше, полученные расчетные профили распределения имплантированных атомов Fe и образовавшихся дефектов для сплава несколько отличаются от чистого циркония, что обусловлено сегрегацией интерметаллидов в данном сплаве в приповерхностном слое [264]. Профили концентрации имплантированных ионов железа, как и профили повреждений находятся ближе к поверхности образца сплава, чем для чистого циркония. Уровень радиационных повреждений (смещений на атом - сна) $D = \Phi \times \sigma_D \times t$, где Φ – плотность потока ионов; σ_D – поперечное сечение; t – время облучения.

Максимум концентрации внедрённых атомов C_{MAX} находится на глубине R_p ($< R_p >$) от поверхности и равен $C_{MAX} = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi\Delta R_p}}$.

Концентрация $C(x)$ внедренных атомов в аморфных мишенях как функция расстояния от поверхности выражается соотношением

$$C(x) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi\Delta R_p}} \exp\left(-\frac{(x - \bar{R}_p)^2}{2 < \Delta R_p >^2}\right), \quad (5.1)$$

где x – расстояние от поверхности образца.

Следует отметить, что в вышеприведенных рассуждениях не учитывалось диффузионное перераспределение внедренных атомов. Отметим, что вышеприведенные формулы можно использовать для расчета распределения имплантированных ионов в аморфных, поликристаллических твердых телах, если температура во время имплантации и отжига достаточно низкая и не вызывает перераспределения имплантированных примесей вследствие диффузии.

При миграции вакансий в материалах появляются поры. Одним из путей снижения подвижности вакансий и уменьшения порообразования является ослабление дальнего порядка, что становится возможным при аморфизации интерметаллических фаз, объемная доля которых в поверхностном слое может достигать 10-12 %. Другой важной проблемой является собственно аморфизация сплавов и интерметаллидов под влиянием облучения, особенно при облучении тяжелыми ионами тонкого (до 3000 Å) поверхностного слоя. При последующем отжиге образовавшегося аморфного состояния сплавов формируются метастабильные и кристаллические фазы, при этом температуры кристаллизации и энтропия активации кристаллизации зависит от состава сплава [263, 264]. В случае двойных сплавов Zr-Fe облучение приводит к аморфизации интерметаллических включений. Наименьшее воздействие ионное облучение оказывает на фазовый состав интерметаллидов в четверном сплаве Zr- 0,5%Fe- 0,5%Sn - 1%Nb.

В приближении Аррениуса для процесса поверхностной сегрегации получены значения эффективной энергии активации, оказавшиеся близкими для исследованных сплавов (0,5-0,7 эВ). Такие значения энергии активации характерны для процессов, обусловленных миграцией границ зерен в поликристаллических материалах и диффузией атомов примесей по межфазным границам и свободной поверхности. Спектры МСКЭ на ядрах ^{119}Sn для оловосодержащих сплавов циркония представлены одиночными линиями, соответствующими позициям замещения циркония атомами олова, причем ТМО существенно не влияет на локальное окружение олова в исследованных сплавах. Это свидетельствует об отсутствии сегрегации примеси олова вследствие нахождения атомов олова в твердом растворе на основе циркония.

В активной зоне реакторов используются циркониевые сплавы с различными легирующими добавками (например, циркалои, сплавы $\text{Zr-1\%Nb}$ и $\text{Zr-2,5\%Nb}$). Легирование ниобием бинарных сплавов цирконий–железо приводит к изменению фазового состава железосодержащих интерметаллидов в объеме сплавов (рис. 4.74). По данным мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов и рентгеновского анализа, в сплавах циркония с добавками ниобия и железа была обнаружена композиционная и структурная неоднородность поверхностных слоев. Миграция нанокристаллических частиц железосодержащих включений в поверхностные слои сплавов при термическом отжиге в диапазоне температур 570–1070 К обусловлена высокой подвижностью границ зерен в циркониевой матрице. Мессбауэровские исследования циркониевых сплавов, легированных изотопами Fe^{57} и Sn^{119} , позволяют проследить за диффузией легирующих элементов на малые расстояния в пределах 1–2 координационных сфер.

Рассмотрим результаты исследования с помощью мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов на изотопе Fe^{57} изменения структуры и фазового состава интерметаллических нанокристаллических фаз в поверхностных слоях сплава цирконий-ниобий-железо после ионного облучения и изохронного отжига. На рис. 5.26 представлены характерные

расчетные профили повреждений и концентрации при облучении ионами железа сплава цирконий–железо–ниобий с повышенной концентрацией железа в поверхностном слое сплава.

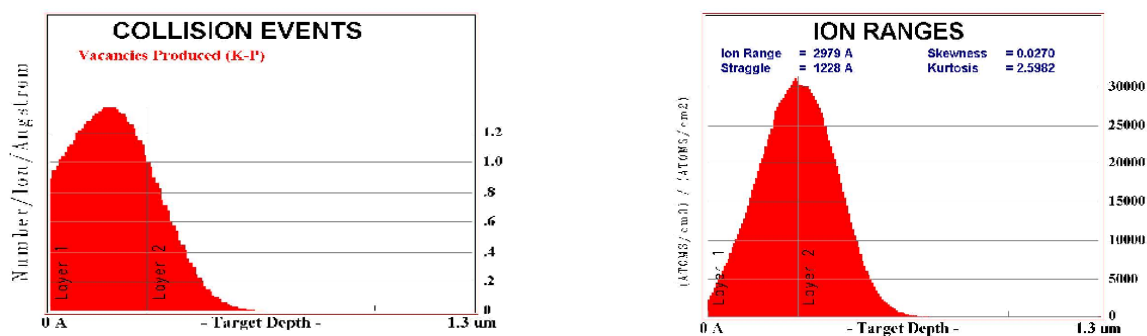


Рис. 5.26. Расчетные профили повреждений (слева) и концентрации (справа) для варианта 11 в таблице 5.2

Видно, что пробег ионов и разброс пробегов (страгглинг) незначительно изменяются при существенном изменении состава и глубины (толщины) L поверхностного слоя сплава. Это дает возможность получения надежных результатов при использовании МСКЭ с глубиной регистрации до 0,3 мкм и достоверной трактовки этих результатов при изменении фазового состава поверхностного слоя и его структуры. Параметры концентрационных профилей в зависимости от состава сплава представлены в таблице 5.2.

На рис. 5.27 приведены спектры облученной и необлученной поверхности сплава $Zr-0,31\%Fe-0,5\%Nb$ сразу после облучения и после термического отжига в вакууме на различных его стадиях. Видно, что и облучение, и последующий отжиг сопровождаются изменениями состава интерметаллических фаз. Как было показано в [263, 264], легирование $\alpha-Zr$ ниобием и железом приводит к выделению фаз интерметаллидов: $(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$ (1) и $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$ (2).

При отжиге наблюдается фазовое превращение $1 \rightarrow 2$ со средним значением энергии активации $E = (1,5 \pm 0,2)$ эВ. Для процесса поверхностной сегрегации получены значения эффективной энергии активации, оказавшиеся близкими для исследованных сплавов ($0,5 \div 0,7$ эВ). Такие значения энергии активации

характерны для процессов, обусловленных миграцией границ зерен в поликристаллических материалах и диффузией атомов примесей по межфазным границам [316]. В данном случае спектр необлученной поверхности (рис. 5.27а) также представлен спектрами, характерными для фаз 1 и 2.

Таблица 5.3. Расчетные значения параметров концентрационных профилей в зависимости от состава и толщины поверхностного слоя

№ п/п	Пробег ионов, Å	Страгглин г, Å	Асимметр ия	Fe, %	Nb, %	L, мкм
1	3038	1247	0,0211	-	-	0,3
2	2989	1240	0.0298	10	-	0.1
3	2948	1217	0.0364	10	-	0.3
4	3002	1241	0.0180	5	-	0.1
5	2981	1234	0.0276	5	-	0.3
6	3021	1244	0.0162	2	-	0.1
7	3007	1237	0.0245	2	-	0.3
8	3013	1244	0.0125	2	0.5	0.1
9	3008	1237	0.0236	2	0.5	0.3
10	3001	1244	0.0181	5	0.5	0.1
11	2979	1288	0.0270	5	0.5	0.3

Облучение сплава ионами Fe^{4+} приводит к переходу атомов железа, входящих в состав фазы 1, в фазу 2. Кроме того, при облучении в относительно небольшом количестве формируется аморфная фаза, что характерно для бинарной системы цирконий–железо. Значения параметров решетки йодидного циркония составляют $a=3,2291\text{Å}$, $c=5,1463\text{ Å}$. Для сплава $\text{Zr-0,31\%Fe-0,5\%Nb}$ соответствующие значения параметров решетки составляют $a=3,2297\text{ Å}$, $c=5,1480\text{ Å}$. Облучение сплава приводит к некоторому уменьшению значений параметров решетки металлической матрицы сплава: $a=3,2284\text{ Å}$, $c=5,1466\text{ Å}$.

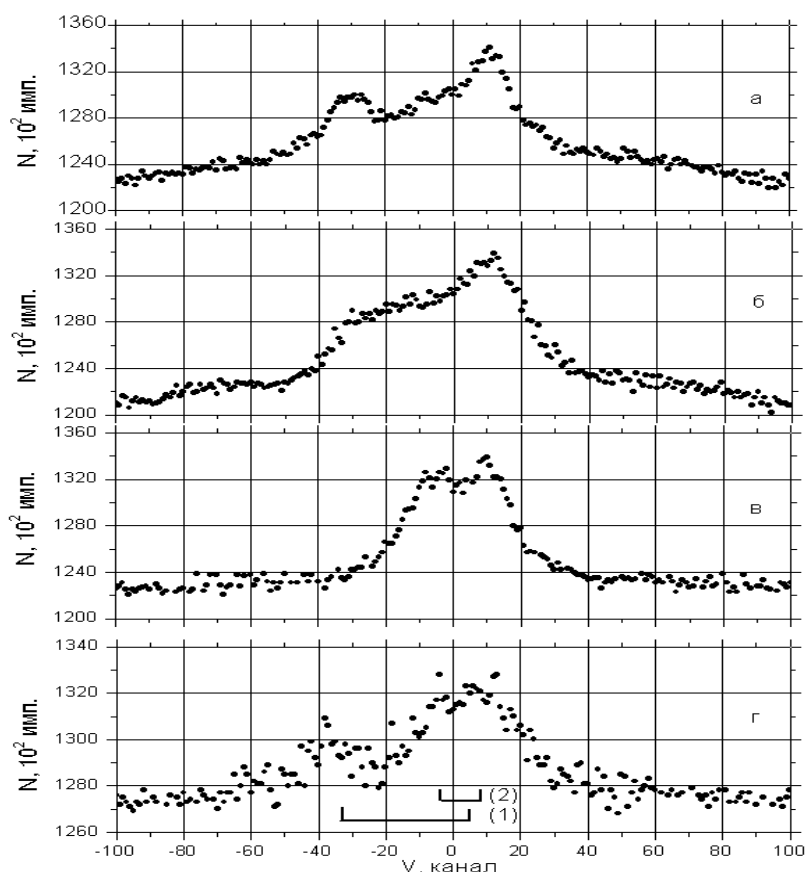


Рис. 5.27. Спектры поверхности сплава $\text{Zr-0,31\%Fe-0,5\%Nb}$: а) необлученная; б) облученная; в) необлученная, изохронный отжиг $T=970 \text{ K}$, $t=1 \text{ ч}$; г) облученная, изохронный отжиг $T=970 \text{ K}$, $t=1 \text{ ч}$. Штрих-диаграммы (1) и (2) соответствуют фазам $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{Fe}$ и $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Fe}_2$

Термический отжиг облученных сплавов приводит к различным последствиям для облученной и необлученной поверхности сплава. В поверхностном слое необлученной поверхности сплава происходят изменения фазового состава, характерные для процессов фазовых превращений $1 \rightarrow 2$, протекающих в деформированных сплавах и сопровождающиеся ростом фазы 2 за счет перехода атомов железа из фазы 1 в фазу 2. Таким образом, в отсутствие облучения термический отжиг приводит к распаду метастабильной фазы 1, образующейся при деформации сплава, и росту фазы 2 (рис. 5.27в). В случае облучения сплава происходят, в известном смысле, обратные процессы: при последующем термическом отжиге замедляется или вовсе не протекает фазовое превращение $1 \rightarrow 2$ (рис. 3.76г). Это значит, что метастабильная фаза $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{Fe}$

$_{x}\text{Nb}_x)_2\text{Fe}$ (1) не превращается в более стабильную фазу $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Fe}_2$ (2). Это может быть связано с рядом факторов, сопутствующих облучению.

К ним относятся: увеличение концентрации железа в тонком поверхностном слое, рост внутренних упругих напряжений за счет имплантации атомов железа, значительно отличающихся по размеру от атомов циркония. Подобные явления при отжиге облученных сплавов наблюдались в случае сплава цирконий–железо–ванадий. Следует отметить, что ванадий и ниобий относятся к одной и той же подгруппе, обладают сходными свойствами, и, несмотря на различие в протекании процессов образования фаз в бинарных сплавах, их близость по значениям электроотрицательности имеет преобладающее значение в условиях облучения [357].

Таким образом, облучение ионами Fe^{4+} при $T=300$ К до флюенса $2 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$ сплава $\text{Zr-0,31\%Fe-0,5\%Nb}$ приводит к изменению фазового состава интерметаллидов в приповерхностном слое сплавов глубиной до 0,3 мкм. Облучение сопровождается переходом атомов железа из кристаллической фазы $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{Fe}$ (1) в фазу $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Fe}_2$ (2) и в аморфную фазу. При изохронном отжиге в диапазоне $T=370 \div 970$ К на облученной поверхности сплава наблюдается обратный переход атомов железа в метастабильную фазу $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{Fe}$. Начиная с $T=470$ К, на необлученной поверхности завершается формирование интерметаллических включений и переход атомов железа в стабильную фазу $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Fe}_2$. Заметим, что максимальное значение скорости миграции V частиц интерметаллических включений в поверхностный слой сплава составляет от $5 \cdot 10^{-10}$ до 10^{-9} м/с, а оценка подвижности M изменяется в пределах $10^{-12} \div 10^{-16} \text{ м}^4/\text{Дж} \cdot \text{с}$. Сравнение этих данных со значениями скоростей миграции границ зерен подтверждает предположение об ускорении процессов переноса и взаимодействия интерметаллических фаз в поверхностном слое при радиационно-стимулированном фазовом превращении и перемещении границ зерен.

Сегрегация интерметаллических включений в приповерхностном слое оказывает существенное влияние на радиационную стойкость и других

циркониевых сплавов. Заметим, что облучение ионами Fe^{4+} сплава $\text{Zr-0,63\%Fe}$ приводит к наиболее значительному изменению фазового состава интерметаллидов в приповерхностном слое сплава, связанному с особенно выраженной в бинарном сплаве максимальной степенью обогащения поверхностного слоя интерметаллидами. Максимальная сегрегация наблюдается для сплава Zr-Fe , а минимальная сегрегация реализуется в сплаве ZrVFe [263, 316, 356]. Промежуточные уровни сегрегации достигаются в сплавах на основе Zr-Fe с добавками в качестве третьего компонента таких элементов, как молибден, ниобий, медь, олово, хром.

5.3. Аморфизация нанокристаллических включений интерметаллидов в сплавах $\text{Zr-Fe}^{57}\text{-V}$ при ионном облучении

Перспективность разработки новых сплавов на основе циркония основана как на широком их использовании в ядерной энергетике, так и перспективе применения в качестве компонент топливных элементов водородной энергетики [372]. Как показано в [15], стабильность выделений вторых фаз во многом определяет сопротивление радиационному набуханию в сталях благодаря увеличению мощности стоков точечных дефектов и их рекомбинации в границах «матрица–выделение». Это утверждение, основанное на результатах многочисленных исследований, в определенной мере концептуально описывает ситуацию и в случае сложнолегированных сплавов на основе циркония с широким спектром границ «матрица–включение» разной степени когерентности.

Значительное внимание уделяется исследованиям стабильности сверхпроводящих интерметаллидов ZrV_2 под влиянием нейтронного облучения, зависимости структуры и параметров структурного перехода от дозы облучения [372]. При легировании интерметаллида ZrV_2 железом формируется сложная фаза $\text{ZrV}_{2-x}\text{Fe}_x$, характеризующаяся подобным структурным превращением. Аналогичные свойства проявляют выделения интерметаллических фаз ZrV_2 и $\text{ZrV}_{2-x}\text{Fe}_x$ в разбавленных сплавах на основе циркония. Наличие структурного

перехода в $\text{ZrV}_{2-x}\text{Fe}_x$ проявляется в существенном уширении одиночной линии поглощения при наблюдении эффекта Мессбауэра ниже температуры перехода. Это характерно как для массивного интерметаллида, так и для дисперсных нанокристаллических включений в сплаве ZrVFe [61, 264].

Рассмотрим результаты исследования влияния ионного облучения на поверхность тройных сплавов цирконий–железо–ванадий. Максимальная степень обогащения поверхностного слоя интерметаллидами наблюдается для сплава цирконий–железо, а минимальная сегрегация интерметаллидов в поверхностном слое реализуется в сплаве цирконий–железо–ванадий (рис. 5.28).

Спектры МСКЭ облученной ионами стороны фольги сплава и необлученной стороны (рис. 5.28а, б) соответствуют фазе типа $\text{ZrV}_{2-x}\text{Fe}_x$. Видно, что интенсивность спектров для облученной стороны фольги больше, чем для необлученной. Кроме того, влияние ионного облучения на приповерхностный слой сплава $\text{Zr-0,31\%Fe-0,28\%V}$ проявляется в результате изохронного отжига в диапазоне 470–970 К с шагом 50 К в течение 1 ч при каждой температуре на завершающей стадии отжига.

Это выражается в виде появления дополнительных линий в спектре рассеяния МСКЭ облученной стороны фольги после отжига при 970 К, по сравнению с необлученной стороной (рис. 5.28 в, г).

Сравнивая параметры дополнительных линий в спектре рассеяния облученной стороны фольги с известными значениями для железосодержащих фаз в сложнолегированных сплавах циркония можно прийти к выводу о принадлежности этих линий фазе Zr_3Fe (рис. 4.14а). По всей видимости, облучение ионами Fe^{4+} приводит как к увеличению плотности дислокаций в достаточно протяженном слое, так и к дроблению части интерметаллических включений $\text{ZrV}_{2-x}\text{Fe}_x$. Зародыши фазы Zr_3Fe образуются после облучения поверхностного слоя в результате частичного распада исходного интерметаллида.

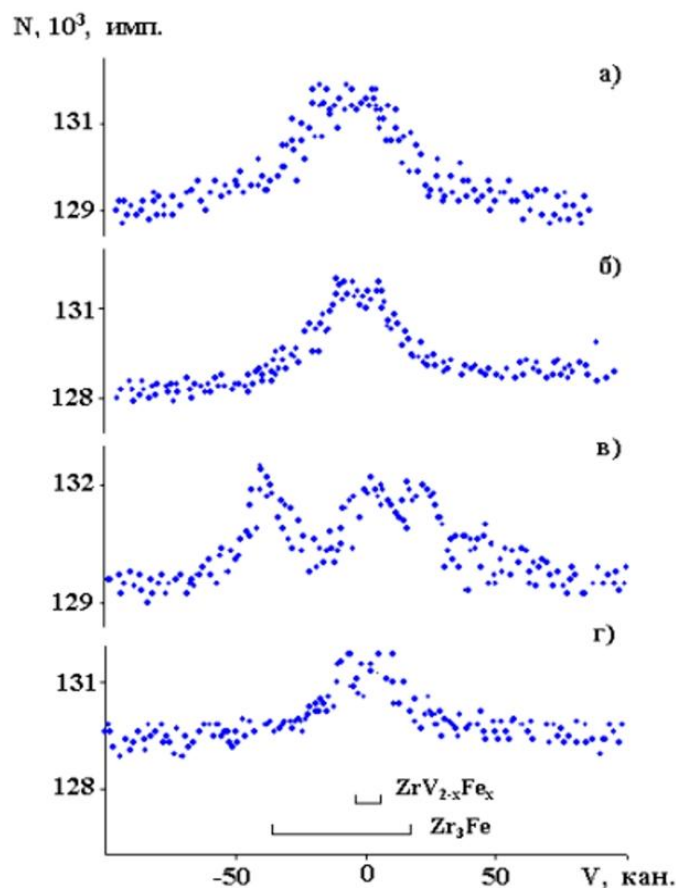


Рис. 5.28. Спектры конверсионных электронов поверхности сплава Zr-0,31%Fe-0,28%V. а) – облученная сторона фольги; б) – необлученная сторона; в) – облученная сторона после отжига при 970 К в течение 1 ч; г) – необлученная сторона после отжига при 970 К в течение 1 ч

Такой механизм формирования новой фазы после облучения ионами Fe^{4+} , в отличие от возможной коагуляции имплантированных атомов железа (естественного изотопного состава с содержанием изотопа Fe^{57} – 2,19 %) подтверждается наблюдением линий рассеяния эффекта Мессбауэра на изотопе Fe^{57} атомов железа, ранее входивших в состав фазы $\text{ZrV}_{2-x}\text{Fe}_x$ (с содержанием изотопа Fe^{57} – 85 %).

Как было показано в 3.2 и 3.3, линия ликвидуса в системе Zr-V лежит выше соответствующей линии системы Zr-Fe для богатых цирконием сплавов.

Одним из возможных процессов распада исходной фазы и образования зародышей другой фазы, а именно Zr_3Fe , при облучении в нашем случае может быть ионное перемешивание, подобно наблюдавшемуся в металлических

системах с компонентами, имеющими различающиеся температуры плавления. Кроме того, вероятно, что из двух возможных механизмов упрочнения приповерхностного слоя при ионной имплантации – за счет выделений новой фазы и за счет дисперсионного упрочнения – основным является механизм сравнительно быстрого формирования новой фазы. Этот механизм основан на зародышеобразовании при облучении поверхности и последующем росте частиц новой фазы в процессе термического отжига.

В таблице 5.3 приведены значения параметров решетки a , c , c/a , полуширин β (105) для α -Zr и сплава. Для йодидного циркония (отжиг 770 К, 15 ч) получили такие значения параметров решетки: $a=3,2291$ Å, $c=5,1463$ Å и $c/a=1,5937$. Отношение параметров решетки c/a металлической фазы сплавов до отжига меньше, чем чистого α -Zr. После облучения величина c/a не меняется, тогда как параметры решетки как для циркония, так и для сплава несколько увеличиваются. При этом наблюдается уширение рентгеновских линий. Более высокие значения полуширин для облученных поверхностей образцов по сравнению с необлученными говорят о дополнительном упрочнении при облучении.

На рис. 5.29-5.32 представлены результаты расчетов с помощью программы SRIM-2003 профилей распределения атомов железа, а также введенных при облучении дефектов в чистом цирконии и в сплаве Zr-0,31%Fe-0,28%V. Расчетные профили распределения имплантированных атомов Fe и образовавшихся дефектов для сплава несколько отличаются от чистого циркония, что обусловлено сегрегацией интерметаллидов в данном сплаве в приповерхностном слое.

Таблица 5.3. Рентгеноструктурные данные для циркония и сплава

Zr-0,31%Fe-0,28%V

Материал	Обработка	a , Å	c , Å	c/a	β , 10^{-2} , рад.
α -цирконий	необлученная сторона	3,2321	5,1514	1,592	2,691
	облученная сторона	3,2362	5,1453	1,592	3,345

Zr-0,31%Fe - 0,28%V	необлученная сторона	3,2569	5,1499	1,591	3,418
	облученная сторона	3,2306	5,1487	1,591	5,090

\

Профили концентрации имплантированных ионов железа, как и профили повреждений, находятся ближе к поверхности образца, чем для чистого циркония

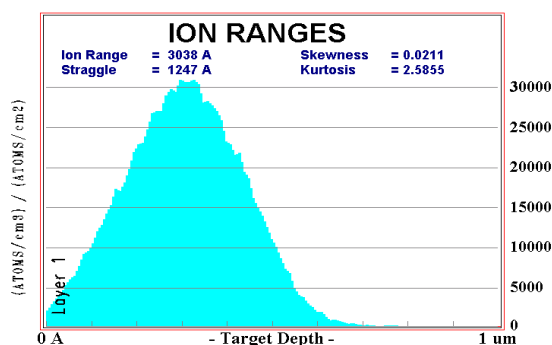


Рис. 5.29. Профиль концентрации атомов железа в поверхностном слое циркония после облучения ионами железа

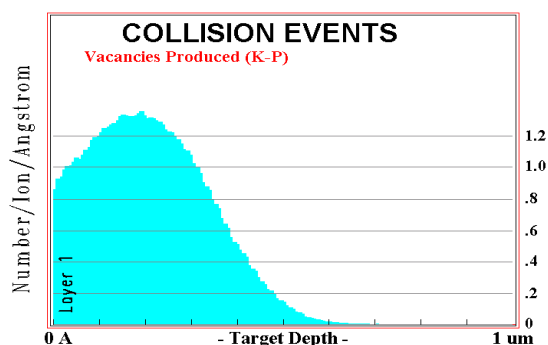


Рис. 5.30. Профиль повреждений в поверхностном слое циркония после облучения ионами железа

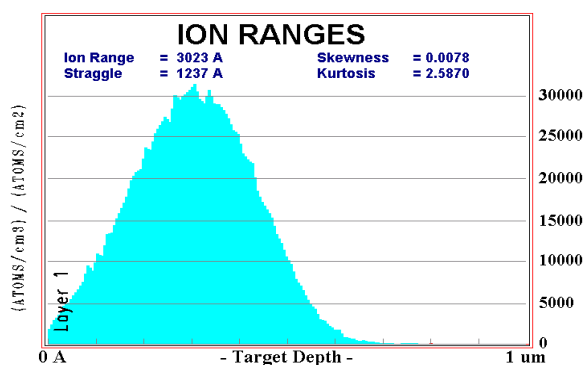


Рис. 5.31. Профиль концентрации атомов железа в поверхностном слое сплава ZrFeV после облучения ионами железа

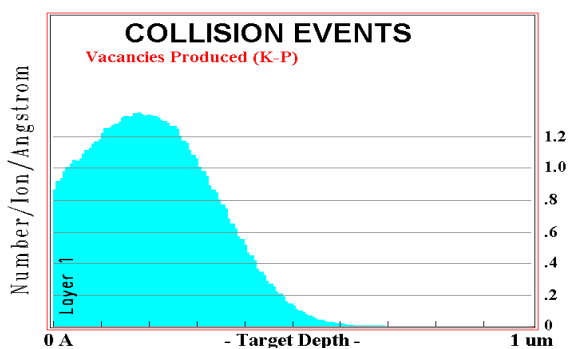


Рис. 5.32. Профиль повреждений в поверхностном слое сплава ZrFeV после облучения ионами железа

\

На рис. 5.33(а–г) представлены зависимости пробега ионов и глубины проникновения от числа бомбардируемых ионов, введенных в программу расчета как для циркония, так и для сплава. Как видно, различия не наблюдается.

Таким образом, в исходном состоянии сплава Zr-V-Fe⁵⁷ обнаружена композиционная и структурная однородность поверхностных слоев сплавов, в

противоположность сплаву Zr-Fe^{57} . Причиной этого является отсутствие миграции нанокристаллических частиц железосодержащих интерметаллических включений в поверхностные слои сплава с добавками ванадия при термическом отжиге в диапазоне температур 570–1070 К.

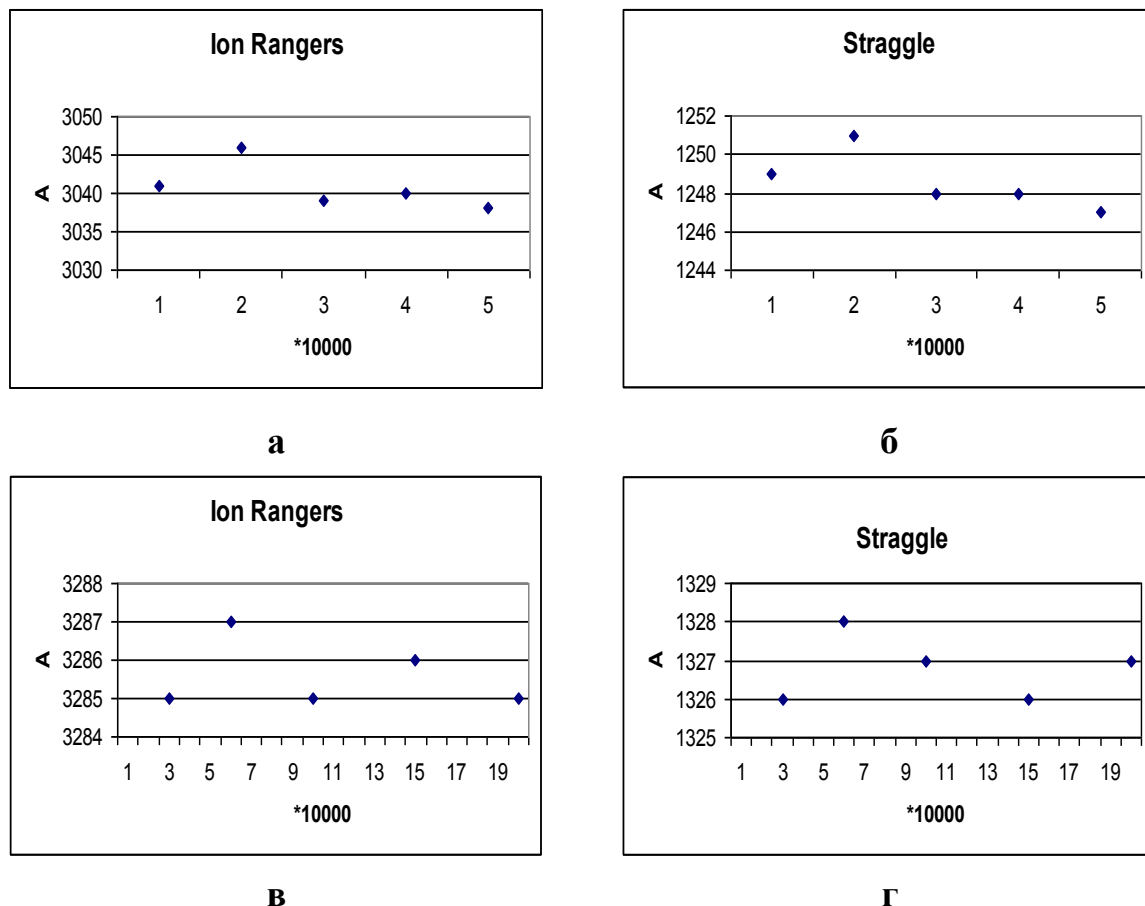


Рис. 5.33. а – зависимость пробега ионов от числа бомбардируемых ионов, введенных в программу для сплава ZrFeV ; б – зависимость глубины проникновения от числа бомбардируемых ионов, введенных в программу для сплава ZrFeV ; в – зависимость пробега ионов от числа бомбардируемых ионов, введенных в программу для чистого циркония; г – зависимость глубины проникновения от числа бомбардируемых ионов, введенных в программу для чистого циркония

Облучение ионами Fe^{4+} при температуре 300 К флюенсом $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ сплавов $\text{Zr-0,31\%Fe-0,28\%V}$ приводит к изменению фазового состава интерметаллидов в приповерхностном слое сплавов за счет образования

зародышей фазы Zr_3Fe . Это проявляется в росте частиц этой фазы при последующем изохронном отжиге в области температур выше 900 К.

Подобные эффекты аморфизации после облучения ионами железа наблюдались также в сплавах с добавками Ta и Mo различной степени протекания этих процессов. Иллюстрация этого представлена на рис. 5.34 в виде зависимости степени аморфизации или относительной интенсивности аморфной фазы после облучения от относительной электроотрицательности.

Эта зависимость удовлетворительно согласуется с известными данными о высокой степени возможной аморфизации бинарной системы цирконий – железо по сравнению с другими системами в сочетании с максимальным числом образующихся интерметаллических фаз.

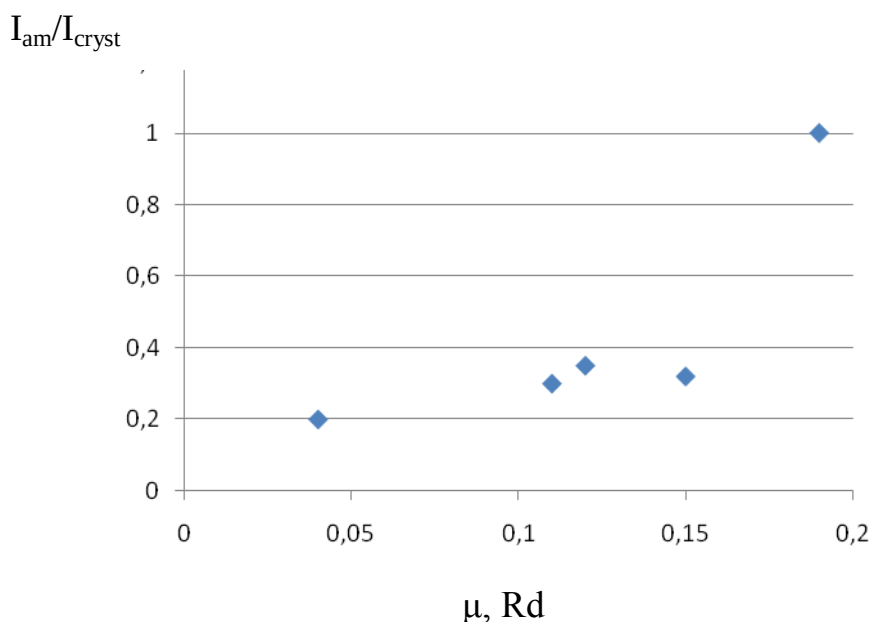


Рис. 5.34. Зависимость относительной интенсивности аморфной фазы после облучения от относительной электроотрицательности

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

- малую растворимость большинства металлических легирующих и большую растворимость технологических добавок в α -Zr.
- достаточно большую растворимость ряда металлов в β -области диаграмм состояния Zr-M

- необходимость учитывать роль α -стабилизаторов и β -стабилизаторов при легировании циркония

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

Так, например, в сплавах Zr-Fe-Nb (концентрация Fe составляла 0,51 ат%, Nb-0,5; 1,0; 2,5 ат%) в α -области формируются фазы типа $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$ (фаза 1) и $(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$ (фаза 2). При увеличении концентрации Nb относительная доля фазы 1 уменьшается, при этом не наблюдается перехода атомов Fe в твердый раствор (ввиду ограниченной растворимости) или в выделения β -Nb (ввиду их малой концентрации в α -области).

Сравним полученные нами данные в результате ионного облучения с данными реакторного облучения реальных сплавов циркония. Для этого используем полученные в [373-375] результаты в виде 2D-графиков для циркалоя-2 и представим их в виде 3D-диаграмм (рис. 5.35, 5.36). С помощью “SPLAIN” можно интерполировать полученные экспериментальные результаты в 3-х координатном базисе: «деформация при облучении (ДРО) – δ » – «степень холодной деформации образцов – η » – «смещения на атом – D»

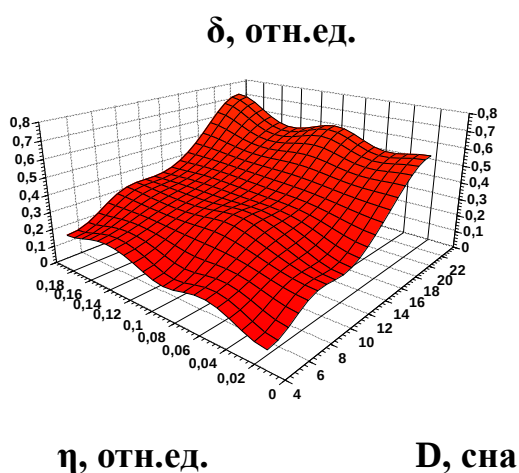


Рис. 5.35. 3D-диаграмма для циркалоя-2

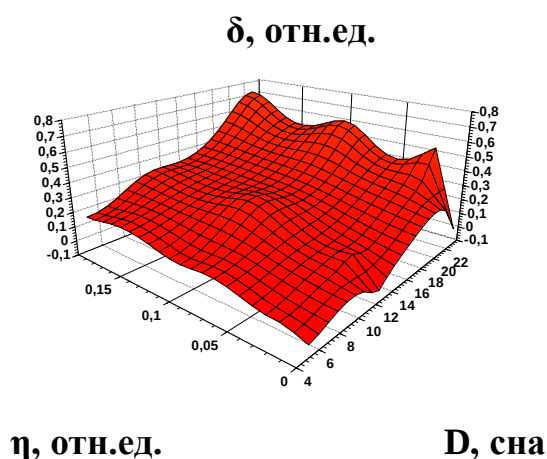


Рис.5.36. 3D-диаграмма для циркалоя-2 с учетом закаленных образцов

Эти результаты для трех степеней предварительной холодной деформации образцов 2% (0,02) ХД, 10% (0,1) ХД и 20% (0,2) ХД, соответствующих величин смещений (сна) и относительного удлинения образцов при облучении представлены на рис. 5.33.

Эти результаты для трех степеней предварительной холодной деформации образцов 2% (0,02) ХД, 10% (0,1) ХД и 20% (0,2) ХД, соответствующих величин смещений (сна) и относительного удлинения образцов при облучении представлены на рис. 5.33. Видно, что в диапазоне до 23 сна деформация при облучении ведет себя немонотонно, тогда как при анализе двумерных графиков эта немонотонность не отмечалась. Немонотонность поведения деформации радиационного роста увеличивается при включении в интерполяционную схему экспериментальных данных для закаленных образцов (рис. 5.35). Для определения причин такого немонотонного поведения деформации радиационного роста в диапазоне до 23 сна и до 20% ХД заменим входные параметры интерполяционной схемы следующим образом: выберем экспериментальные данные для расширенного диапазона степени холодной деформации (до 80% ХД) [374]. Полученная для таких экспериментальных данных диаграмма представлена на рис. 5.36. Анализируя эту диаграмму можно сделать вывод, что при низких значениях сна (до 6) не наблюдается немонотонного увеличения деформаций радиационного роста (ДРР) в зависимости, как от дозы, так и от степени холодной деформации. Однако, несмотря на монотонность поверхности 3D-диаграммы можно отметить следующее: значение деформации радиационного роста достигает более высоких значений при деформации 78% ХД, чем при больших значениях смещений, но меньших значениях деформации ХД.

Таким образом, можно допустить, что за немонотонность поведения ДРР ответственны условия облучения и диапазон изменения смещений на атом, а за величину ДРР ответственно значение холодной деформации циркониевых сплавов. Так, нейтронное облучение ($E > 1$ МэВ) сплавов Zircaloy-2 (Zr-1,3%Sn-0,17%Fe-0,1%Cr-0,07%Ni) при температуре 315-325 °С в реакторных ячейках в

зависимости от времени полного облучения и нейтронного потока приводит к следующим значениям смещений на атом (до 23 сна).

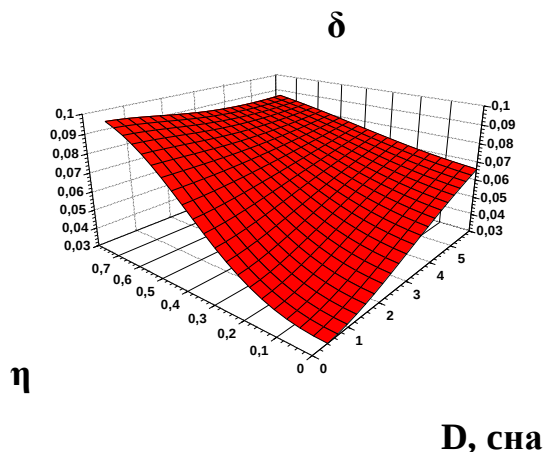


Рис. 5.37. 3D-диаграмма для циркалия-2 для суженного диапазона доз и расширенного диапазона степеней ХД. δ , η - в относительных единицах.

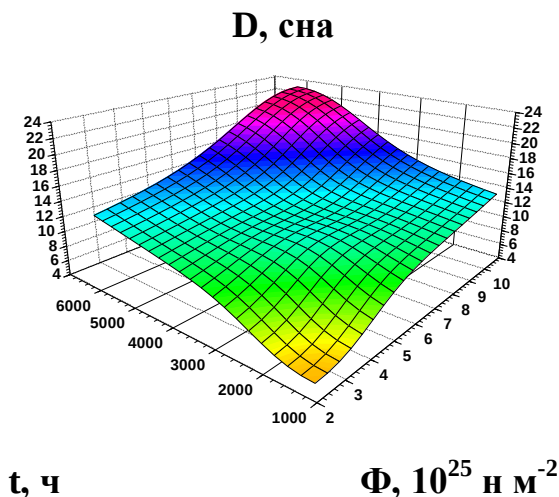


Рис. 5.38. Расширенная 3D-диаграмма в сплавах циркония в условиях влияния нейтронно-температурного поля в активной зоне ядерного реактора

Полученная на основе параметров облучения 3D-диаграмма представляет картину внутриреакторного облучения. Обычно, такая картина представляет собой исходное и меняющееся во времени состояние нейтронного поля в активной зоне реактора (рис. 5.37). Представленные на 3D-диаграмме данные, где по оси z показаны результирующие значения смещений на атом, характеризующие состояние данных образцов сплавов в процессе облучения, дают возможность судить о процессе изменения радиационной стойкости. Этот процесс также характеризуется немонотонностью поведения диаграммы. Об этом свидетельствует наличие широкого плато значений смещений на атом в области времен t от 4000 ч до 6000 ч и флюенсов Φ от значений $2 \cdot 10^{25}$ н·м⁻² и до $11 \cdot 10^{25}$ н·м⁻². При дальнейшем увеличении диапазона параметров облучения – расширении временных и потоковых диапазонов (рис.5.38) – на диаграмме

четко наблюдаются три характерных зоны изменения значений смещений при симбатной смене времени облучения и нейтронного потока: первая зона от нулевых значений параметров до значений 3500 ч и $6 \cdot 10^{25} \text{ н} \cdot \text{м}^{-2}$, вторая от 4000 до 6000 ч, от 6 до $9 \cdot 10^{25} \text{ н} \cdot \text{м}^{-2}$ и третья отличается повышенным ростом значений смещений выше этих значений параметров облучения.

Эти эффекты можно связать с двумя факторами: повышением жесткости нейтронного спектра при увеличении степени выгорания топлива и трансмутационными эффектами, которые приводят к появлению элементов с повышенным сечением поглощения тепловых нейтронов [375].

Полученные нами экспериментальные данные на модельных циркониевых сплавах по обогащению поверхности атомами железа в составе интерметаллических фаз типа Zr_3Fe коррелируют с данными по повышению концентрации железа вблизи поверхности сплава в условиях эксплуатации. Это можно проиллюстрировать 3D-диаграммой изменения спектров рассеяния облученной ионами поверхности сплавов циркония в зависимости от температуры изохронного отжига (рис. 5.35). В заключение раздела заметим, что одним из важных параметров, которые могут ограничить ресурс работы циркониевых оболочек твэлов, является деформационный радиационный рост (ДРР), зависящий от состояния атомов легирующих элементов. При исследовании сплавов NSF, Э635 и Zry-2, обогащенных мессбауэровскими изотопами Fe^{57} и Sn^{119} после закалки из области β -фазы в галлий и автоклавирования при $T=320^\circ\text{C}$ течение 72 ч было показано, что только 30 % атомов железа находятся в твердом растворе в цирконии, а остальные – в выделениях Zr_3Fe и $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{Fe}$. В сплавах NSF и Э635 образуется фаза $\text{Zr}_2(\text{Fe},\text{Ni})$, в сплаве Zry-2 – фаза $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$ [96, 97]. Это подтверждает результаты проведенных нами исследований [264] по идентификации и эволюции фаз и выделений в α -области сплавов.

5.4. Влияние импульсного лазерного облучения на структуру поверхностных слоев циркониевых сплавов

Дальнейшее использование и модернизация циркониевых ТВЭЛов обуславливает необходимость исследований структурно-фазового состояния сплавов циркония в различных условиях внешнего воздействия. К такому воздействию относится лазерная импульсная обработка поверхности сплавов для проведения импульсного отжига поверхности изделий. Результаты исследования влияния лазерного импульсного облучения на поверхность циркониевых сплавов могут быть использованы при контроле качества ТВЭЛов и при обработке их поверхности. Важными технологическими процессами обработки оболочек с использованием луча лазера являются также лазерная резка и сварка [375]. Лазерное упрочнение (на 15–20 %) требует минимальной плотности потока излучения лазера (10^3 – 10^4 Вт/см²) при максимальном времени его воздействия (10^{-2} –1 с), в то время как ударное упрочнение требует максимальной плотности потока (10^8 – 10^{10} Вт/см²) при минимальной длительности воздействия излучения на поверхность, составляющей 10^{-6} – 10^{-8} с. Действие лазерного излучения на непрозрачные среды в широком диапазоне плотностей потоков вплоть до 10^9 Вт/см² удовлетворительно описывается тепловой моделью. Отражательная способность в оптическом диапазоне длин волн составляет для большинства металлов 70–95 %, коэффициент поглощения достаточно велик и составляет 10^5 – 10^6 см⁻¹.

В этом разделе изложим результаты изучения и анализа структуры и фазового состава поверхности циркониевых сплавов после импульсной лазерной обработки и лазерного импульсного напыления тонких пленок на поверхность циркония.

Импульсное лазерное облучение сплавов циркония в воздушной атмосфере при комнатной температуре не приводит к окислению поверхности сплава при воздействии импульсами лазера длительностью от 30 до 50 нс. В экспериментах не наблюдали изменение массы образцов (для измерений

использовали весы типа АДВ-200, точность взвешивания – 0,1 мг), что свидетельствует о практически полном отсутствии распыления поверхности образцов. Наблюдала оплавление поверхности образцов, что демонстрируют макрофотографии облученных участков сплавов, приведенные на рис. 5.39. Следует отметить, что на поверхности деформированных образцов сплавов (рис. 5.39а, б) вне зоны облучения наблюдали сплошные участки цветов побежалости синего цвета. За один импульс лазера испаряется слой материала мишени толщиной 0,04–0,05 мкм. По рентгеноструктурным данным, текстура поверхности циркониевых сплавов после облучения изменяется. В исходном состоянии ярко выражена текстура [001], на облученном пятне наблюдаются эффекты термического отжига, о чем свидетельствует сужение дифракционных максимумов (002) на 30 % в сплаве Zr-Fe-Nb и появление линий фазы Zr_2Fe в сплаве Zr-0,63%Fe.

Для определения возможности использования МСКЭ необходимо изучение структуры и состава слоев железа на поверхности циркония при лазерном импульсном осаждении. Нанесение тонкого слоя металлического Fe^{57} методом импульсного лазерного осаждения приводит к образованию ферромагнитного железа в аморфном состоянии (рис. 5.40) [253-256]. Приведенный на рис. 5.40 спектр слоя железа толщиной около 200 Å типичен для аморфных ферромагнетиков. Изомерный сдвиг положителен относительно кристаллического железа и равняется +0,18 мм/с, что свидетельствует об уменьшении электронной плотности на ядрах Fe^{57} в аморфной пленке по сравнению с кристаллическим железом. Линии спектра рассеяния уширены, что указывает на широкое распределение сверхтонких полей в аморфной фазе и связано с меньшей плотностью осаждаемых пленок. Среднее значение сверхтонких полей в аморфных пленках составляет 240-250 кЭ, что значительно меньше, чем для кристаллического железа, для которого это значение составляет 330 кЭ.

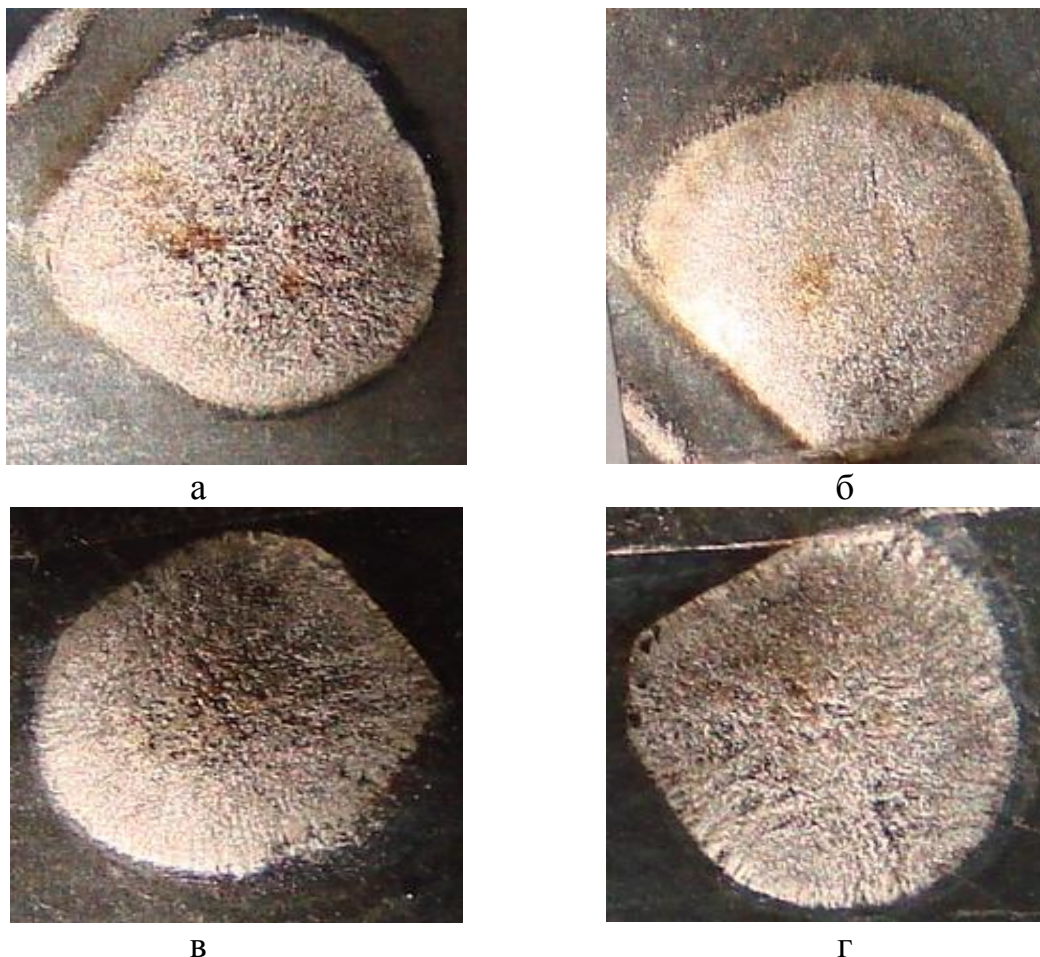


Рис. 5.39. Макрофотографии облученных лазером сплавов циркония. (x10) а) Zr-Fe-Mo деформированный; б) Zr-Fe-Ta деформированный; в) Zr-Fe-Ta отожженный при 770 К в течение 15 часов; г) Zr-Fe-Ta отожженный при 970 К в течение 15 ч

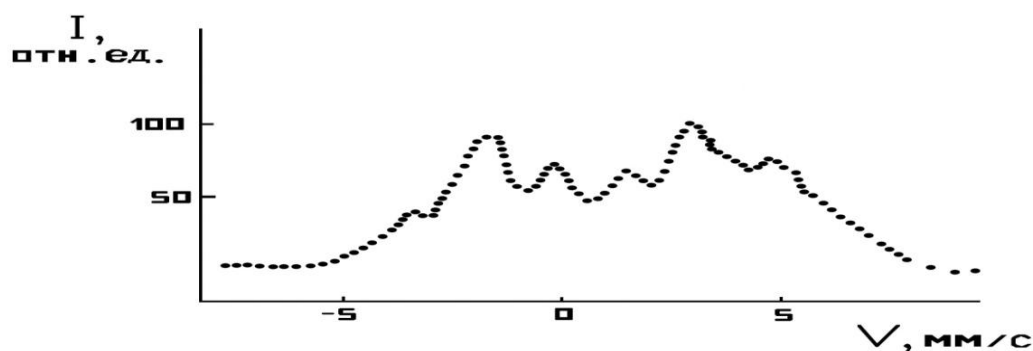


Рис. 5.40. Спектр обратного рассеяния аморфного слоя железа-57, полученного импульсным лазерным осаждением Fe^{57} на цирконий

Основной причиной образования аморфных слоев при импульсном лазерном осаждении в наносекундном диапазоне, и отсутствие образования аморфных слоев при импульсном лазерном осаждении в микро- и

миллисекундном диапазоне длительностей лазерных импульсов является значительное увеличение энергетических параметров лазерной эрозионной наносекундной плазмы. В процессе выдержки конденсатов происходит релаксация аморфной структуры к равновесному состоянию, при этом вылеживание пленок железа на цирконии не приводит к переходу части атомов железа в суперпарамагнитную фазу, соответствующую состояниям Fe^{3+} , как это наблюдалось для неметаллических подложек.

Наблюдение линий трехвалентного железа свидетельствовало бы об образовании аморфного оксида железа. Таким образом, отсутствие линий Fe^{3+} при выдержке осажденных аморфных конденсатов железа на цирконии свидетельствует о более высокой стабильности пленок железа на цирконии и, следовательно, о возможности их использования при проведении лазерной имплантации. Энергия лазерного излучения поглощается в скин-слое облучаемого вещества пленки и практически мгновенно (за время порядка 10^{-11} с) передается решетке поглощающего материала.

Материал, за время порядка 1 нс, нагревается до температуры плавления. Остывание материала сопровождается движением фронта отвердевания с характерными скоростями 10 м/с от границы раздела «жидкость–твердое тело» к поверхности. При проведении экспериментов по лазерному импульсному облучению сплавов циркония отмечены следующие особенности. Образуется широкий набор интерметаллических фаз. Наблюдается процесс аморфизации фаз. При облучении на поверхности сплава цирконий–железо образуются сложные структуры, обусловленные расплавлением поверхностного слоя и возможным ударным нагружением образцов сплава при облучении. Микроструктуры облученных участков отожженного сплава $\text{Zr}+0,63\%\text{Fe}$ представлены на рис. 5.41–5.43. Интересным эффектом вследствие облучения является появление на поверхности сплава ступенчатых образований волнового типа, наблюдаемых при анализе микроструктуры облученных участков с разным увеличением (рис. 5.44).

Подобные ступенчато-волновые образования наблюдали на поверхности кремния при термической релаксации [377].

Кроме того, как показано в [378], при лазерном облучении GaAs (глубина расплава около 0,36 мкм) наблюдали генерацию значительного числа точечных дефектов с последующей кристаллизацией жидкой фазы и эффективным взаимодействием точечных дефектов с примесями в тонком поверхностном слое (до 300 Å). Подобные волновые явления наблюдали при импульсном лазерном облучении аморфного кремния с расплавлением, остыванием и кристаллизацией кремния [379] (см. рис. 5.42г, приведенный для сравнения).

В центре, где нагрев максимален, успевают образоваться только мельчайшие кристаллики, фактически лишь зародыши кристаллов, растущие со сравнительно небольшой скоростью – до метра в секунду. Дальше идет кольцевая зона, в которой температура меньше, чем в центре, но максимальны ее перепады. Здесь растут довольно крупные удлиненные кристаллы, почти не имеющие дефектов кристаллической решетки и расположенные радиально. Скорость их роста около 50 м/с, поэтому даже за краткие доли секунды, пока кремний остается расплавленным, они успевают вырасти до больших размеров. Внешняя граница этой зоны совпадает с внешней границей светового пятна от лазера. Далее лежат кольцевые зоны с косо расположенными относительно радиального направления кристаллами. В их строении много нарушений. В эти зоны тепло доходит не непосредственно с лучом, а распространяясь по кремнию из центральной зоны.

В нашем случае волновая структура возникает в центральной части облученного пятна при развитии термических и, возможно, деформационных процессов при лазерном воздействии. Формирование волновой структуры на поверхности циркониевых сплавов после лазерного облучения может быть также связано с процессами образования капиллярных волн в результате развития неустойчивости Кельвина–Гельмгольца [380] на границе расплавленный металл – лазерная эрозионная плазма с характерными

значениями длин волн волнового профиля поверхности в диапазоне 20–50 мкм (рис. 5.40б).

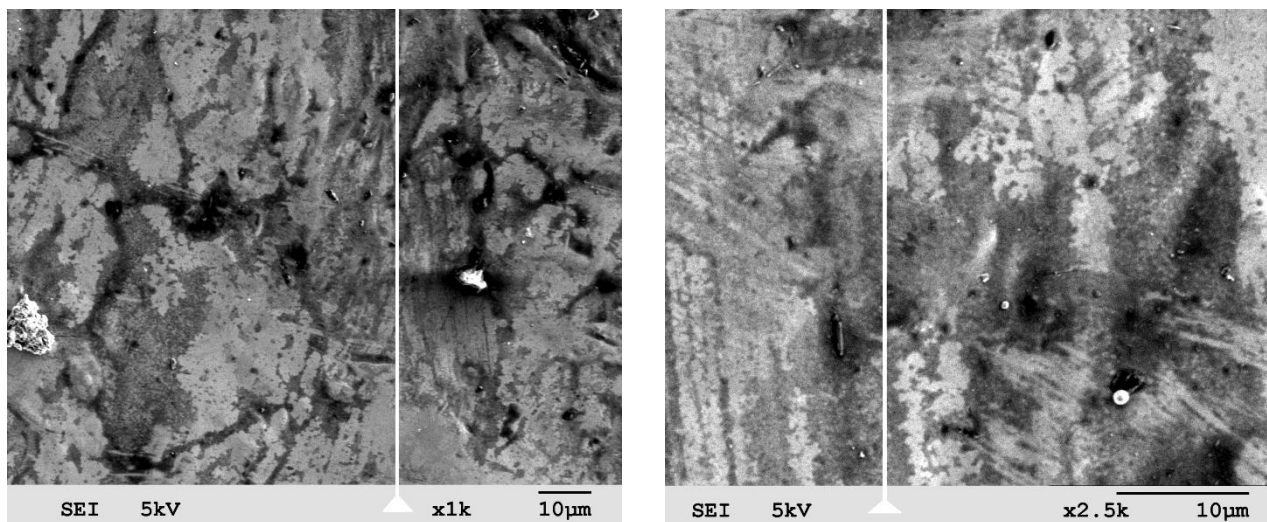
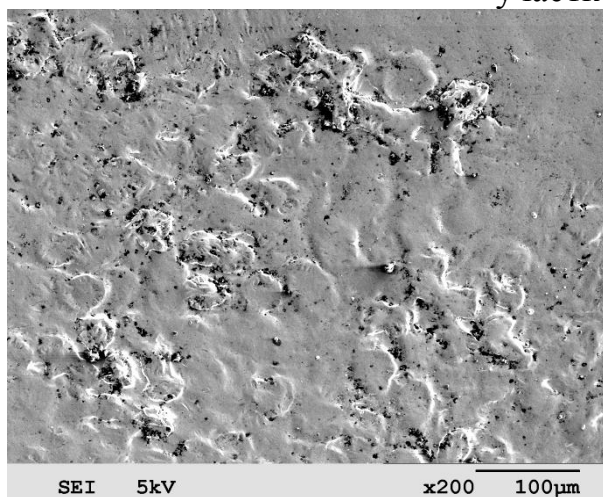
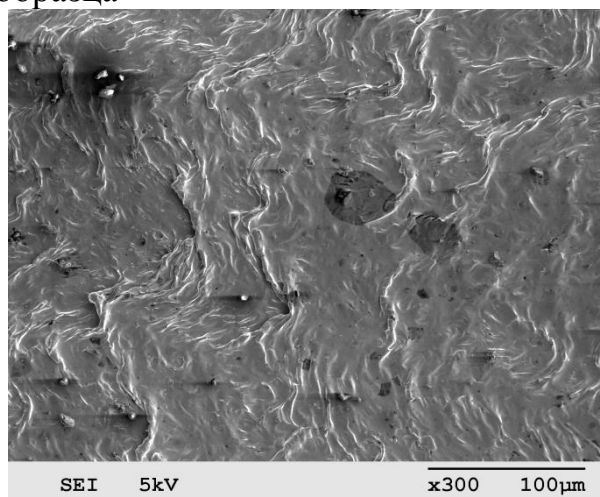


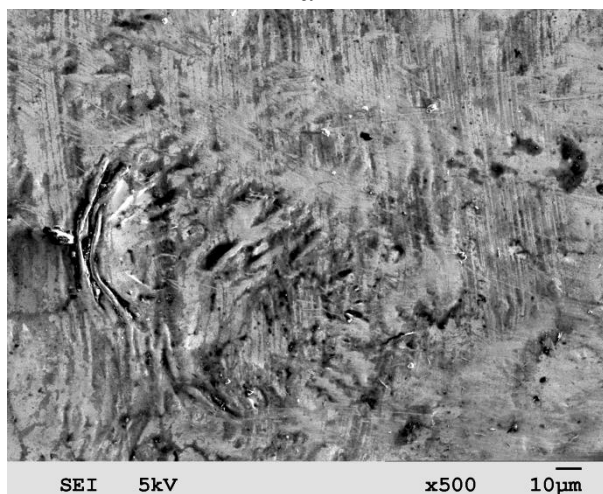
Рис. 5.41. Пограничная зона на поверхности сплава цирконий-железо между необлученным (слева на каждой микрофотографии) и облученным участком образца



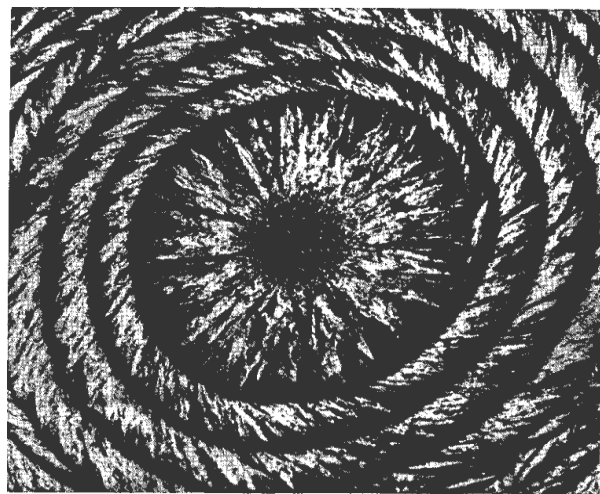
а



б



в



г

Рис. 5.42. Облученные участки поверхности сплава цирконий-железо: а, б -

проявляющие эффекты волнового течения материала под воздействием движения зоны оплавления; в - создаваемые напряжениями при лазерном воздействии за счет возможного образования ударной волны; г - микрофотография кристаллов кремния, возникших под действием мощного лазерного импульса (x3450) [379]

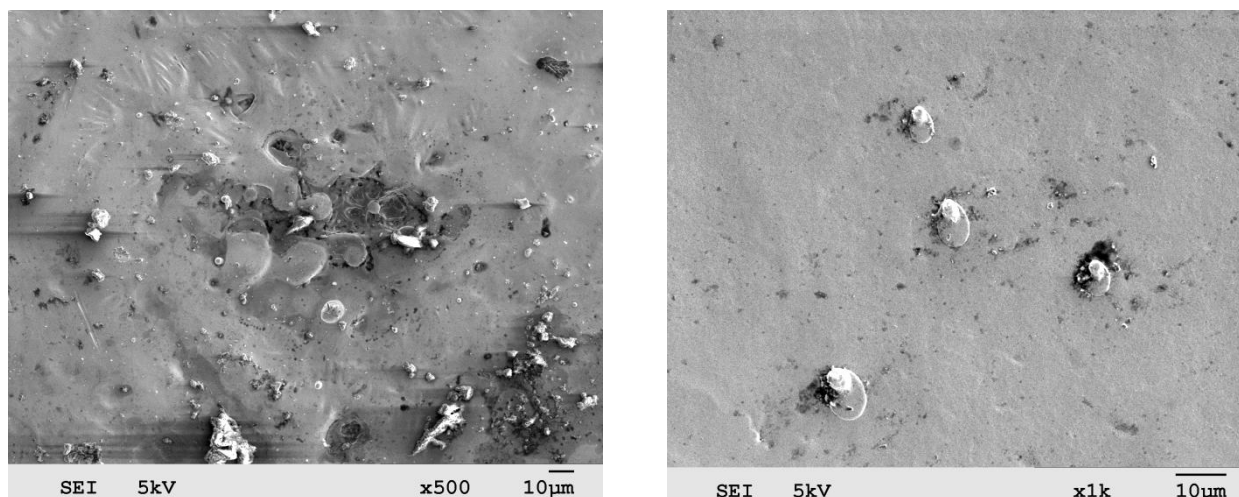


Рис. 5.43. Микроструктура облученной поверхности сплава цирконий-железо с включениями (слева) и каплями (справа) на поверхности и оплавленной зоной вокруг них

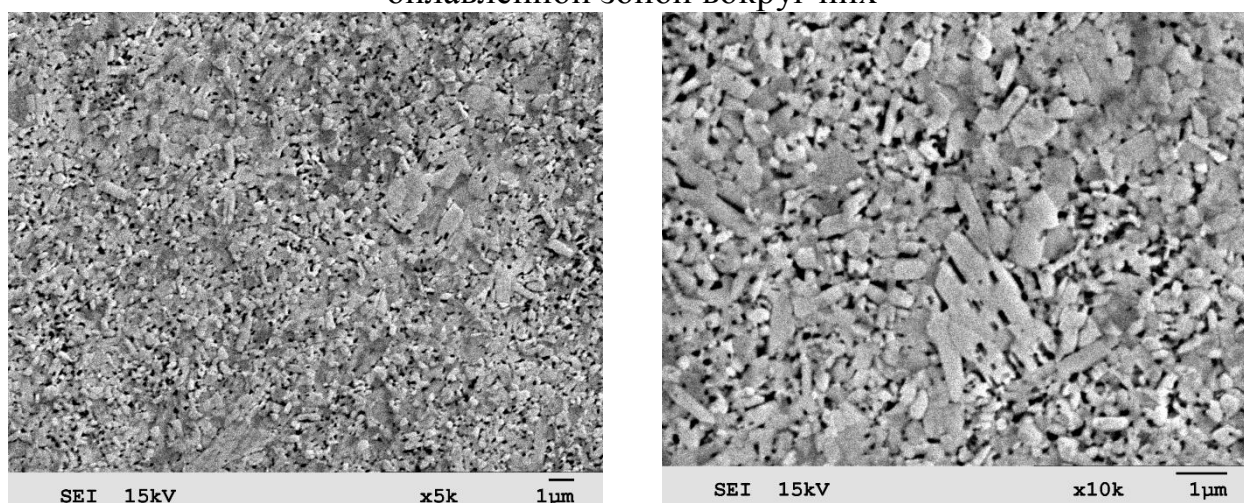


Рис. 5.44. Микроструктура облученной поверхности сплава цирконий-железо с проявлением дендритного строения оплавленной зоны

Кроме того, на рис. 5.41 заметны капли металла, образовавшиеся при капельной эрозии сплава, обусловленной формированием при облучении волновой структуры на поверхности. Характерный размер капель составляет 2–8 мкм, что удовлетворительно согласуется с длиной волны ступенчато-волнового профиля в предположении отрыва верхних частей волн профиля.

На рис. 5.42 в и рис. 5.43 наблюдается локализация деформации вблизи включений на поверхности облученного сплава, связанная с релаксационными процессами термических напряжений вблизи интерметаллических включений. Появление термических напряжений связано с охлаждением поверхности после достижения очень высокой температуры при лазерном воздействии. На рис. 5.44 представлена микроструктура поверхности зоны оплавления, на которой проявляются эффекты дендритного роста кристаллитов сплава после воздействия лазерного импульса.

Таким образом, в результате лазерного воздействия на поверхности циркониевого сплава наблюдаются эффекты образования зон со ступенчато-волновой структурой, формирования релаксационных зон вокруг включений интерметаллических фаз и образование мелкозернистых дендритных структур при быстром охлаждении поверхности сплава.

Наиболее важным параметром, определяющим режимы взаимодействия лазерного излучения с веществом, является плотность потока лазерного излучения, поглощаемого при взаимодействии. При воздействии лазерного излучения на металл оптическая длина поглощения $1/\alpha$ мала по сравнению с длиной тепловой диффузии, т. е. $\alpha\sqrt{2\chi t_n} \sim 1$, где χ – коэффициент температуропроводности; t_n – длительность лазерного импульса. В этом случае энергия, поглощенная за время действия лазерного излучения и идущая на нагрев слоя толщиной $\sqrt{2\chi t_n}$, равна $(1-R)qt_n$, где q – плотность потока энергии падающего лазерного излучения; R – коэффициент отражения. Тогда изменение температуры данного слоя можно оценить из выражения [381]

$$\Delta T \approx \frac{(1-R)q}{c\rho} \sqrt{\frac{t_n}{2\chi}}, \quad (5.3)$$

где c – теплоемкость вещества; ρ – его плотность. Скорости нагрева вещества за счет поглощения лазерного излучения и его охлаждения за счет отвода тепла вглубь материала $\Delta T/t_n$ – можно считать примерно равными. Для

$q=10^8$ Вт/см², $t_{\text{и}}=10$ нс их значения для большинства металлических материалов составляют 10^{10} – 10^{11} К/с.

Различные плотности световой энергии могут приводить к различным значениям температуры зоны облучения и толщины расплавленного слоя $d_{\text{пл}}$. Оценим эти величины. Температуру поверхности образцов при облучении их световым лучом лазера с гауссовым профилем интенсивности определим по формуле [382]

$$T_{\text{пов}}(t) = \frac{2E_{\text{и}}(1-R)}{\pi c \rho t_{\text{и}} \sqrt{\pi \chi}} \int_0^t \frac{p(t')}{\sqrt{t-t'}[r^2 - 4\chi(t-t')]} dt', \quad (5.4)$$

где $E_{\text{и}}$ – энергия в импульсе, r – радиус луча, $p(t')$ – распределение импульса во времени. Результаты расчетов по формулам (5.3) и (5.4) приведены на рис. 5.45.

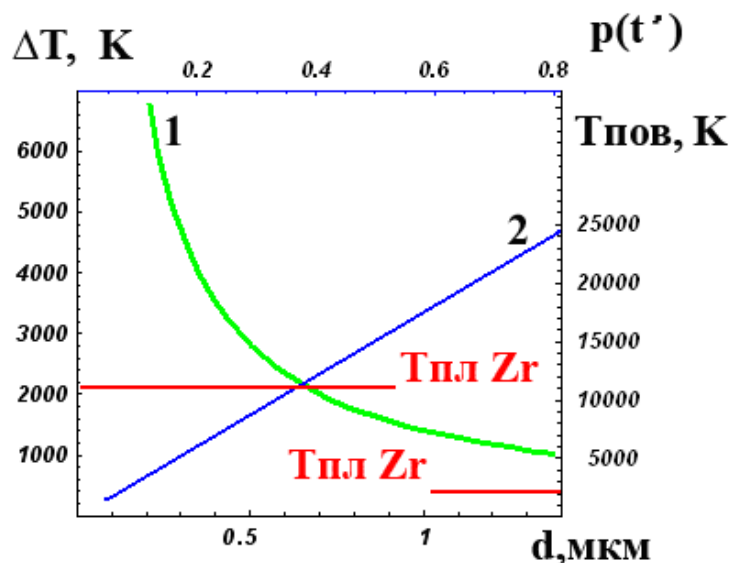


Рис. 5.45. Зависимости разности температур на границах поверхностного слоя от его толщины (1) и температуры поверхности образца от плотности энергии в импульсе (2). Расчеты выполнены по формулам (3.23) и (3.24)

Оценка толщины расплавленного слоя $d_{\text{пл}}$, по данным рис. 3.86, дает значение около 0,65 мкм при соответствующем значении изменения температуры в слое около 2280 К (температура плавления циркония – 2125 К, температура кипения – 2850–2970 К). Максимальную глубину плавления d_{max}

можно оценить следующим образом. Так как $d_{\max} \sim \sqrt{\chi t_{\text{исп}}}$, где $t_{\text{исп}}$ – момент достижения температуры испарения $T_{\text{исп}}$, определяемый из соотношения

$$T_{\text{исп}} \cong \frac{2q}{k} \sqrt{\frac{\chi t_{\text{исп}}}{\pi}}, \quad (5.5)$$

где k – постоянная Больцмана, то оценка максимальной глубины плавления:

$$d_{\max} \approx \frac{\sqrt{\pi k T_{\text{исп}}}}{2q}. \quad (5.6)$$

В нашем случае циркониевых сплавов для глубины проплавления $d_{\max}$ получено значение 0,44 мкм, что по порядку величины совпадает со значением (0,65 мкм), полученным при анализе зависимостей, представленных на рис. 5.45. Вообще, для металлов при $q \approx 10^8$ Вт/см² значение $d_{\max}$ лежит в интервале 0,2–1,0 мкм. Таким образом, в нашем случае формирование поверхностного слоя циркониевых сплавов происходит в результате плавления и перераспределения компонентов при охлаждении из жидкофазного состояния в поверхностном слое толщиной до 7000 Å.

После облучения рентгеновские дифракционные линии циркониевой матрицы сужаются, то же происходит и с дополнительными линиями, относящимися к выделениям. При этом частично снимается текстура прокатки, но не наблюдается перераспределения интенсивностей рефлексов и не происходит первичная рекристаллизация. Ориентация частиц интерметаллида Zr_3Fe в матрице сплава после облучения не является хаотической, как в отожженном сплаве, а характеризуется анизотропией. Имеется также другое отличие облученных сплавов Zr-Fe и Zr-Fe-Nb от отожженных, которое заключается в том, что параметры решетки облученных образцов оказывается больше, чем отожженных. В нашем случае по обе стороны рефлекса (101) циркониевой матрицы после облучения появляются диффузные максимумы, которые предположительно можно связать с упорядочением в цирконии

примесей внедрения. Введение примесей внедрения, в частности кислорода, приводит также к увеличению параметров решетки a и c .

Проведенное с помощью мессбауэровской спектроскопии в геометрии поглощения и рентгеноструктурного анализа исследование структуры и фазового состава сплавов Zr-Fe и Zr-Fe-Nb, подвергнутых импульсному лазерному облучению, единственным фактором воздействия которого является тепловой, обнаружило изменение фазового состава в объеме сплавов, сходное с изменением после импульсного электронного облучения. Рентгеноструктурные данные также говорят о влиянии лазерного облучения на субструктуру сплавов.

Исследование с помощью МСКЭ облученных лазером приповерхностных слоев деформированных и отожженных сплавов циркония: Zr-0,31%Fe, Zr-0,31%Fe-1%Ta, Zr-0,31%Fe-0,5%Nb, Zr-0,31%Fe-1%Sn, Zr-0,5%Fe-0,5%Sn-1%Nb – показало, что при облучении наблюдается относительное уменьшение (на 30–40 %) интегральной интенсивности спектров рассеяния, что говорит об уменьшении концентрации интерметаллических железосодержащих включений в приповерхностном слое. Такое уменьшение может быть обусловлено либо движением включений вглубь образца (как в случае сплава Zr-Fe), либо распылением приповерхностного слоя. Кроме того, возможно и дробление интерметаллических включений в приповерхностном слое с одновременной аморфизацией интерметаллидов.

На рис. 5.46 представлены результаты анализа поверхности отожженного образца сплава Zr-0,31%Fe с помощью мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов для обнаруженных на поверхности сплава интерметаллических включений до и после лазерного облучения одним импульсом. Фаза Zr_3Fe однозначно идентифицирована с помощью мессбауэровской спектроскопии в геометрии обратного рассеяния (рис. 5.46а). Из сравнения с литературными данными [263] видно, что интерметаллическое включение примерно соответствует составу фазы Zr_3Fe .

На рис. 5.46б приведен спектр рассеяния поверхности облученного пятна сплава Zr-0,51ат. %Fe. Видно, что интенсивность спектра почти в два-три раза

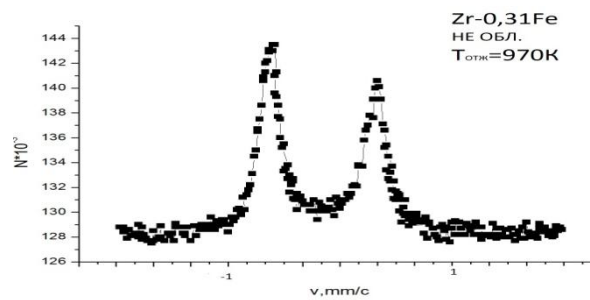
ниже, чем для отожденного исходного сплава. Это свидетельствует о движении во время действия импульса включений интерметаллических фаз внутрь образца от поверхности в поверхностном слое 0,3 мкм и глубже. Это дает для оценки скорости движения включения во время действия импульса приблизительное значение 0,3-0,5 м/с, причем такие скорости характерны для отрыва металлических капель при эрозии поверхности в условиях импульсного воздействия мощных плазменных потоков [380]. Отметим, что изменение формы спектра после облучения свидетельствует о формировании за время действия импульса аморфной фазы при аморфизации исходной кристаллической фазы Zr_3Fe . Это подтверждается сравнением с литературными данными [264].

Как показано на рис. 5.47 распределение интерметаллических фаз до и после облучения в поверхностном слое до 3000 Å ($\theta=90^\circ$) значительно различается.

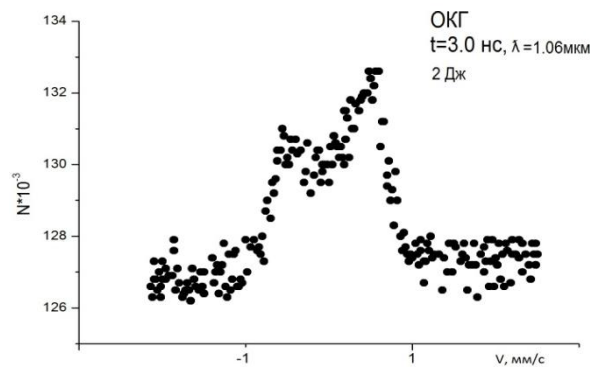
На рис. 5.48 приведены МСКЭ спектры обратного рассеяния облученной импульсом лазера стороны сплава Zr-Fe-Sn-Nb и необлученной стороны.

Видно, что кроме уменьшения интенсивности спектра облученной стороны по сравнению с необлученной, происходит перераспределение интенсивности линий в спектре рассеяния: интенсивность линий фазы $(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$ уменьшается, а интенсивность линий фазы $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$ увеличивается (рис. 5.48, 5.49). Представленная на рис. 5.49 зависимость 1 описывает рост коэффициента χ при повышении температуры изохронного отжига (время отжига при каждой температуре составляло 5 ч) в случае образцов сплавов, не подвергнутых лазерному облучению. По данным мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов, позволяющей анализировать поверхностные слои глубиной до 3000 Å, поведение деформированных сплавов с исходной мелкозернистой структурой при лазерном облучении (рис. 5.49а, б), а также отоженных сплавов до температур отжига 500 К, т. е. в условиях относительной стабильности исходной мелкозернистой структуры,

существенно отличается от результатов лазерного воздействия на отожженные при более высоких температурах сплавы (рис. 5.49, зависимость 2).

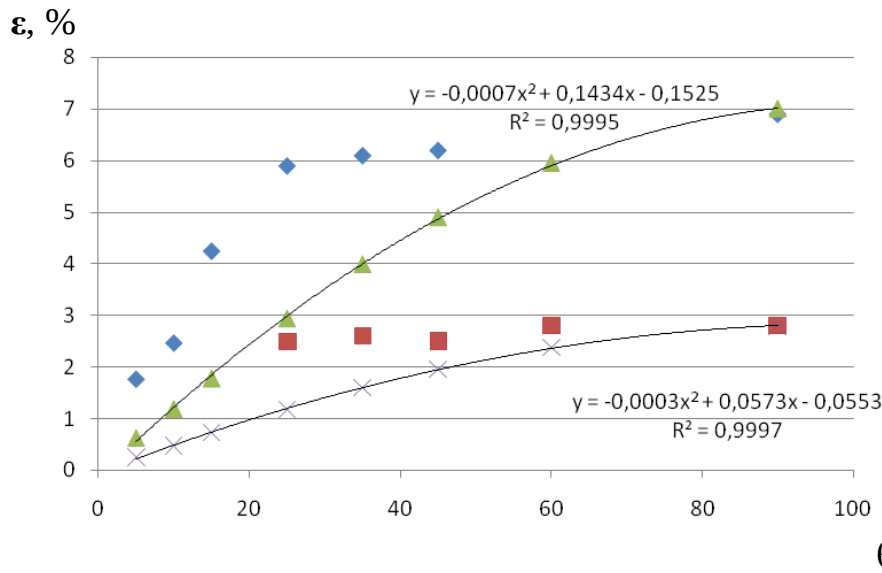


а)



б)

Рис. 5.46 МСКЭ спектр необлученной стороны фольги сплава Zr-0,51ат %Fe а) и спектр облученной лазером стороны фольги сплава Zr-0,51ат %Fe (б)



θ, град.

Рис. 5.47. Зависимость величины эффекта рассеяния необлученной (♦) и облученной поверхности сплава (■) от угла падения θ пучка гамма-квантов относительно плоскости образца ▲, × теоретические кривые для случая однородного распределения атомов в слоях облученной (▲) и необлученной (×) поверхности сплава

В деформированных сплавах наблюдаются последствия импульсного отжига, как циркониевой матрицы сплавов, так и интерметаллических фаз. Кроме того, за счет наличия в деформированных сплавах исходной мелкозернистой структуры при импульсном лазерном воздействии наблюдается движение включений интерметаллических фаз в объем образцов сплавов, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности линий интерметаллических фаз на облученной стороне (рис. 5.48б) по сравнению с необлученной стороной (рис. 5.48а). В исходном состоянии до облучения интенсивности спектров рассеяния обеих сторон были одинаковы. В случае лазерного облучения отожженных сплавов (рис. 5.49) зависимость 2) наблюдается увеличение коэффициента сегрегации, т. е. рост концентрации интерметаллических включений в поверхностном слое, обусловленное миграцией включений к поверхности. Для определения скорости движения включений в поверхностном слое, доступном для анализа с помощью МСКЭ, необходимо знать размер включений и их распределение в поверхностном слое. Это достаточно трудная задача. Лазерное импульсное облучение отожженных сплавов циркония, напротив, приводит к почти двукратному увеличению интенсивности спектров рассеяния, что и дает в результате рост коэффициента сегрегации после лазерного облучения (рис. 5.49, зависимость 2) для сплава цирконий–железо–ниобий. Тем не менее, приближенная оценка скорости движения включений к поверхности отожженных сплавов циркония дает приблизительно такое же значение, как и для деформированных сплавов, за счет того, что в отожженных сплавах размер включений составляет перед облучением около $600 \text{ \AA}$, по сравнению со значением $200 \text{ \AA}$ для деформированных сплавов. На рис. 5.50-5.53 приведены данные по микроструктуре и фазовому составу облученного пятна на поверхности циркониевых сплавов.

Фазовый анализ в ряде случаев дает высокие значения содержания углерода и кислорода, что связано с образованием как углеродсодержащей тонкой пленки, образующейся на поверхности сплава при вакуумной и лазерной обработке (на макрофотографии наблюдали цвета побежалости), так и с

высокой точностью анализа тонких поверхностных слоев. Напомним, что электронно-ионные сканирующие микроскопы Quanta 3D имеют разрешение 3,5 нм при 35кВ.

В нашем случае, как и ранее [367, 369] отсутствует изменение веса облученных образцов, что свидетельствует о практически полном отсутствии распыления поверхности.

Приведенные на рис. 5.50-5.54 волновые структуры сложного вида в центральной части облученного пятна отличаются от более упорядоченных структур вблизи края облученного пятна, что обусловлено значительным снижением мощности при распространении оплавленной зоны от центра к краю облученного пятна. На рис. 5.55 представлены данные зависимости средних значений периода между гребнями соседних волновых образований от расстояния в направлении от центра к краю пятна для отожденного сплава.



Рис. 5.48. Спектры рассеяния поверхности деформированного сплава $Zr+0,5\%Sn+0,5\%Nb+0,5\%Fe$.
а – необлученная сторона,
б – облученная сторона

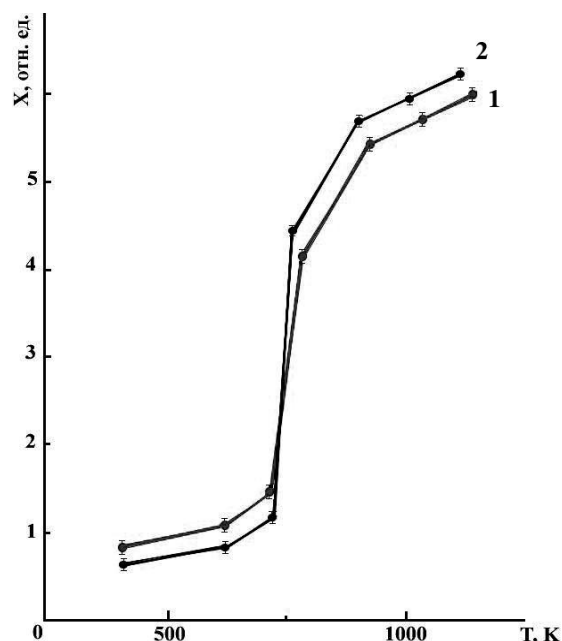


Рис. 5.49. Зависимость обогащения поверхностного слоя интерметаллидами в сплаве $Zr-0,31\%Fe-0,5\%Nb$ от температуры отжига (1) и изменение ее при

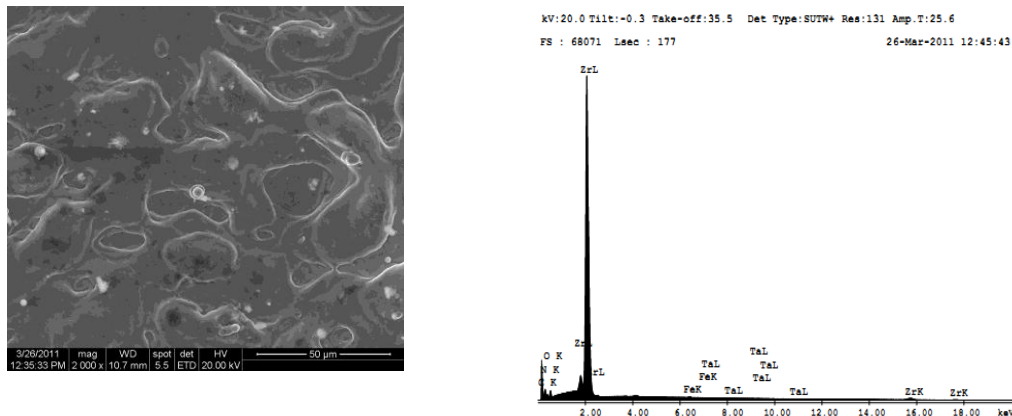


Рис. 5.50. Микроструктура центральной части облученного лазером пятна (слева) и состав пятна (справа) на поверхности деформированного сплава

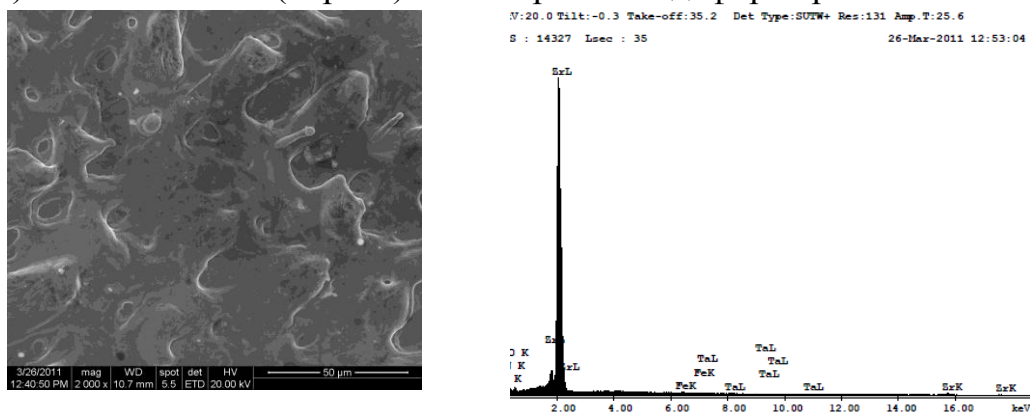


Рис. 5.51. Микроструктура части облученного лазером пятна на расстоянии 2/3 от центра (слева) и состав поверхности пятна (справа) деформированного сплава

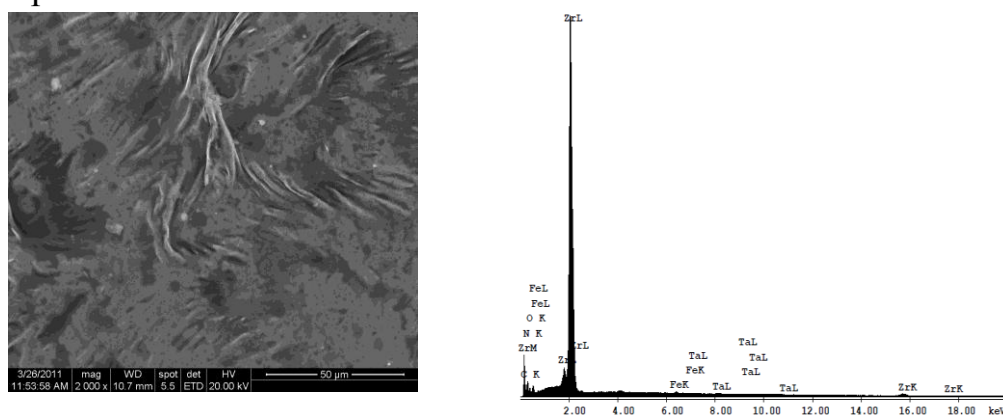


Рис. 5.52. Микроструктура центральной части облученного лазером пятна (слева) и состав поверхности пятна (справа) отожженного сплава

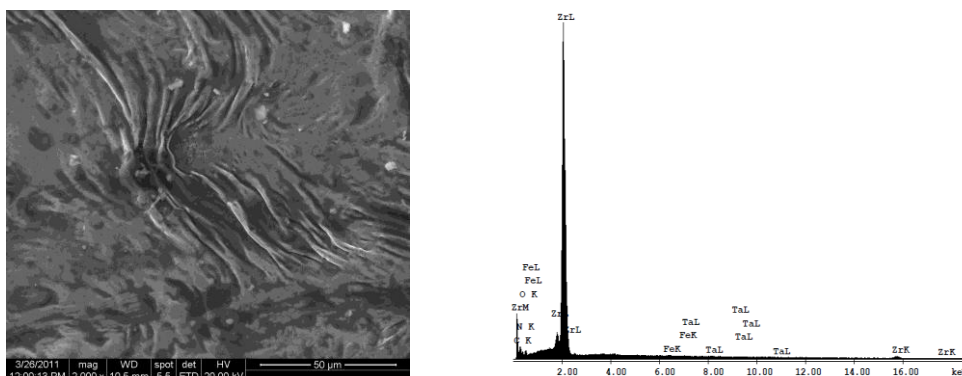


Рис. 5.53. Микроструктура части облученного лазером пятна на расстоянии 2/3 от центра (слева) и состав поверхности пятна (справа) отожженного сплава

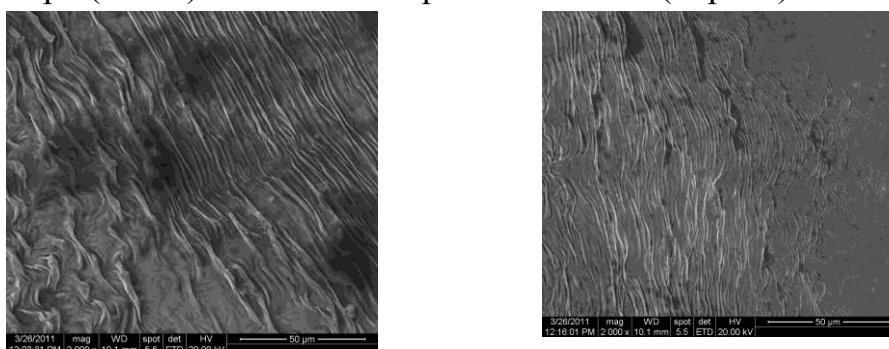


Рис. 5.54. Микроструктура поверхности облученного лазером участка на краю (слева) и на границе (справа)

Простой расчет на основе этих данных дает следующие приблизительные значения скорости распространения волны вдоль поверхности образца $V=(0,8-1,0) \cdot 10^3$ м/с. Такие большие значения распространения фронта расплавленной жидкой фазы обусловлены в основном малой длительностью лазерного импульса (50 нс) и совместным действием разных механизмов.

Источником энергии для формирования жидкой фазы является центральная часть лазерного пучка, форма которого можно проиллюстрировать с помощью 3D диаграммы зависимости периода волновой структуры от расстояния по облученному пятну в радиальном направлении (рис. 5.56). Видно, что основная часть энергии лазерного пучка сосредоточена в луче диаметром около 4 мм, т. е. в два раза меньшем, чем диаметр образовавшегося облученного пятна на поверхности сплава.

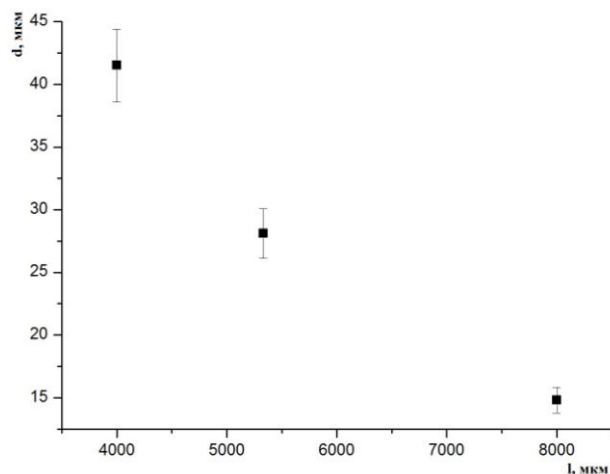


Рис. 5.55. Зависимости средних значений периода между гребнями соседних волновых образований от расстояния в направлении от центра к краю пятна для отожденного сплава

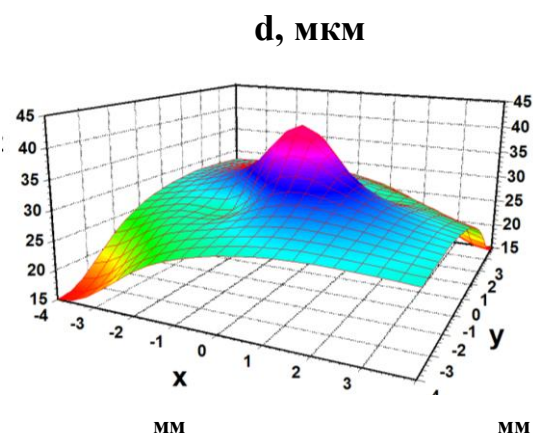


Рис. 5.56. 3D диаграмма зависимости периода волновой структуры от расстояния по облученному пятну в радиальном направлении

С одной стороны, наблюдаемая после лазерного облучения волновая структура застывшей поверхности является результатом формирования неустойчивости Кельвина-Гельмгольца. Периоды волновых структур на охлажденной поверхности материалов хорошо согласуются с моделью капиллярных волн, возбуждаемых на расплавленной поверхности металлов потоком лазерной плазмы и движения приповерхностного слоя. Уменьшение периода волновой структуры на поверхности при движении расплавленного фронта к краю облученного пятна связано с более быстрым остыванием расплава по направлению к краям образцов. Волновая структура на поверхности сплавов после лазерного импульсного облучения с характерными значениями шага неровностей профиля поверхности свидетельствует о возбуждении капиллярных волн в результате тангенциальной неустойчивости Кельвина-Гельмгольца на границе расплавленный металл - лазерная плазма. Над поверхностью распространяется сверхбыстрый поток пара и плазмы в приповерхностном слое вдоль расплавленной поверхности облучаемых сплавов от центра к периферии.

Неустойчивость возникает при следующем условии

$$W^2 + (\mu_2^*)^2 (\mu_1^*)^{-2} > 2, \quad (5.7)$$

где W – подъемная сила, μ_1 и μ_2 – соответствующие вязкости (рис. 5.57).

Таким образом, становится возможным регулирование, как относительного содержания интерметаллических нанокристаллических фаз в поверхностных слоях сплавов, степени кристалличности этих фаз так и рельефа поверхности за счет проведения лазерного импульсного облучения в различных условиях охлаждения поверхности и объема образцов сплавов.

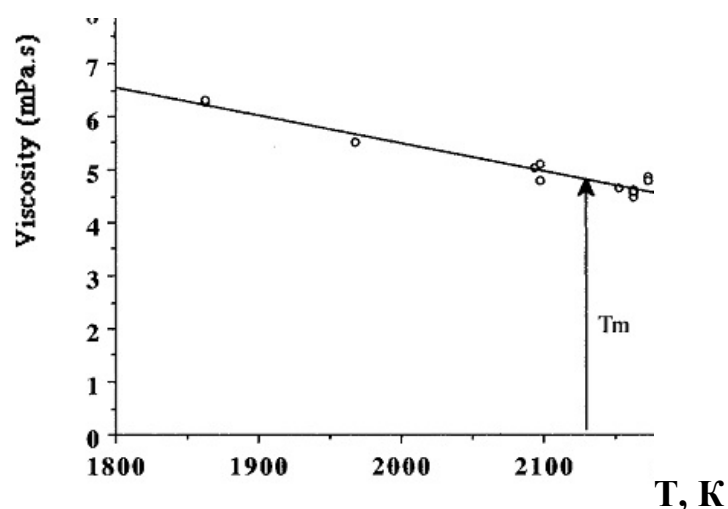


Рис. 5.57. Вязкость циркония как функция температуры [381, 382]

С другой стороны, сплавы характеризуются атомно-шероховатыми поверхностями, которым свойственно отсутствие плоских участков. С микроскопической точки зрения атомно-шероховатое состояние характеризуется высокой концентрацией разного рода поверхностных дефектов и осуществляется при достаточно высоких температурах. За счет тепловых флуктуаций, дефекты могут перемещаться по поверхности, объединяться друг с другом, и можно считать, что атомно-шероховатая поверхность представляет собой некую двумерную жидкость, структурными элементами которой являются дефекты.

Такая система обладает, по сравнению с равновесной ситуацией, избыточной поверхностной энергией. Поэтому любая неровность поверхности

должна «рассасываться» путем кристаллизации и плавления. В случае отсутствия диссипативных процессов избыточная поверхностная энергия, например, при лазерном облучении, может перейти только в кинетическую энергию движения жидкости, кристаллизация и плавление сопровождаются движением жидкой фазы за счет разности плотностей двух фаз.

В отсутствие диссипации энергии поверхность не приходит в состояние равновесия. Это значит, что при бездиссипативной кристаллизации любое отклонение формы кристалла от равновесной приводит к возникновению колебаний поверхности. Эти колебания распространяются вдоль поверхности в виде волн, очень похожих на обычные капиллярные волны, на поверхности жидкости. Это кристаллизационные волны, поскольку их существование целиком обусловлено периодической кристаллизацией после расплавления [383], и они могут осуществлять продвижение фронта расплава вдоль поверхности сплава.

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

Выводы

В данном разделе приведены результаты исследования с помощью МСКЭ изменения структуры и фазового состава интерметаллических

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

Обнаружено значительное изменение структуры и фазового состава поверхности железосодержащих сплавов на основе циркония при импульсном облучении лучом лазера АИГ: Nd^{3+} с длительностью импульса 50 нс и энергией в импульсе до 5 Дж. Изменение структуры проявляется в обнаруженных на поверхности ступенчато-волновых формированиях и в релаксации напряжений в области включений интерметаллических фаз. Изменение фазового состава обусловлено различным характером движения включений железосодержащих фаз при лазерном облучении: от поверхности вглубь для деформированных сплавов и из глубины к поверхности для отожженных сплавов. По сравнению с ионным облучением сплавов циркония, характеризующимся аморфизацией интерметаллических включений в поверхностном слое без заметного изменения концентрации включений в поверхностном слое [263], лазерное облучение характеризуется иными последствиями, а именно различным характером движения включений железосодержащих фаз после лазерного воздействия: от поверхности вглубь деформированных сплавов и из глубины к поверхности в случае отожженных сплавов. В отожженных сплавах наблюдается увеличение концентрации включений в поверхностном, возможно, за счет термических градиентов и напряжений, образующихся при лазерном воздействии. Подобные эффекты увеличения содержания интерметаллических включений в тонком поверхностном слое наблюдаются при термическом отжиге деформированных со степенью обжата до 95 % циркониевых сплавов. Противоположные эффекты наблюдаются при формировании напряженного поверхностного слоя в случае пластической деформации отожженных сплавов Zr-Fe и Zr-Fe-Ta [95].

В результате импульсного лазерного облучения поверхности циркониевых сплавов формируются аморфные фазы, концентрация включений интерметаллических фаз в поверхностном слое уменьшается почти вдвое. На поверхности сплавов формируются волновые структуры за счет быстрого

застывания жидкого расплава, фронт которого движется с большой скоростью вследствие возможной реализации механизмов тангенциальной неустойчивости Кельвина-Гельмгольца или возникновения кристаллизационных волн.