

В. Г. Кириченко

ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ СПЛАВОВ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

ГЛАВА 6



Харьков – 2015

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

В. Г. Кириченко

**ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ
СПЛАВОВ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ
ГЛАВА 6**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Харьков – 2015

УДК 669.295:539.143

ББК 22.383

К-21

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

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

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

К-21 Кириченко В. Г.

**ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ
СПЛАВОВ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ. ГЛАВА 6**

-Х.:ХНУ имени В. Н. Каразина, 2015. -469 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 6.	ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА СТАБИЛЬНОСТЬ МИКРОСТРУКТУРЫ И КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ В УСЛОВИЯХ ФОРМИРОВАНИЯ МУЛЬТИМАСШТАБНЫХ СТРУКТУР В СПЛАВАХ	273
6.1.	Стабильность микроструктуры и коррозионная стойкость бинарных циркониевых сплавов	273
6.2.	Влияние легирования на коррозионную стойкость циркониевых сплавов	280
6.3.	Влияние электронной структуры на коррозионную стойкость сплавов	298
6.4.	Формирование мультимасштабных структур в сплавах циркония	305
6.5.	Свойства поверхности циркония с гексагональной структурой на примере графита	311
6.6	Выводы	324

ГЛАВА 6. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА СТАБИЛЬНОСТЬ МИКРОСТРУКТУРЫ И КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ В УСЛОВИЯХ ФОРМИРОВАНИЯ МУЛЬТИМАСШТАБНЫХ СТРУКТУР В СПЛАВАХ

Как указывалось выше, применяемые в настоящее время в развитых странах мира циркониевые сплавы (особенно на основе магнийтермического циркония) с различными легирующими добавками обладают удовлетворительными механическими и прочностными характеристиками и достаточно высокой коррозионной стойкостью при эксплуатации в воде высоких параметров в условиях интенсивного нейтронного облучения. К основным причинам повреждения ТВЭЛов, кроме указанных в 5, также относятся коррозионное повреждение оболочки, фреттинг - коррозия, коррозионное растрескивание за счет продуктов деления и т.д. [384].

Данный раздел посвящен некоторым аспектам анализа коррозионной стойкости сплавов и ее взаимосвязи с фазовым составом, дисперсностью и распределением по поверхности частиц интерметаллических фаз, микроструктурой металлической матрицы и электронной структурой примеси [384-393].

6.1. Стабильность микроструктуры и коррозионная стойкость бинарных циркониевых сплавов

Методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах Fe^{57} в геометрии обратного рассеяния исследовали структурно-фазовые превращения в деформированных железосодержащих сплавах на основе $\alpha\text{-Zr}$ при коррозии в различных средах [263, 264, 384]. На рис. 6.1 показаны мессбауэровские спектры рассеяния приповерхностного слоя сплава $\text{Zr}+0,63\%\text{Fe}$ в исходном состоянии и после окисления в течение 150 ч. Видно, что дублет интерметаллида исчезает и заменяется другим дублетом с уширенными линиями. Параметры уширенного дублета (изомерный сдвиг относительно Co^{57}

в Сг $\delta=0,55$ мм/с и квадрупольное расщепление $\Delta=1$ мм/с) соответствуют состоянию Fe^{3+} в высокодисперсном аморфном гематите $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В общем случае величина Δ спектра высокодисперсного гематита зависит от условий приготовления, в частности от температуры и материала подложки, способа получения, скорости формирования оксидного слоя.

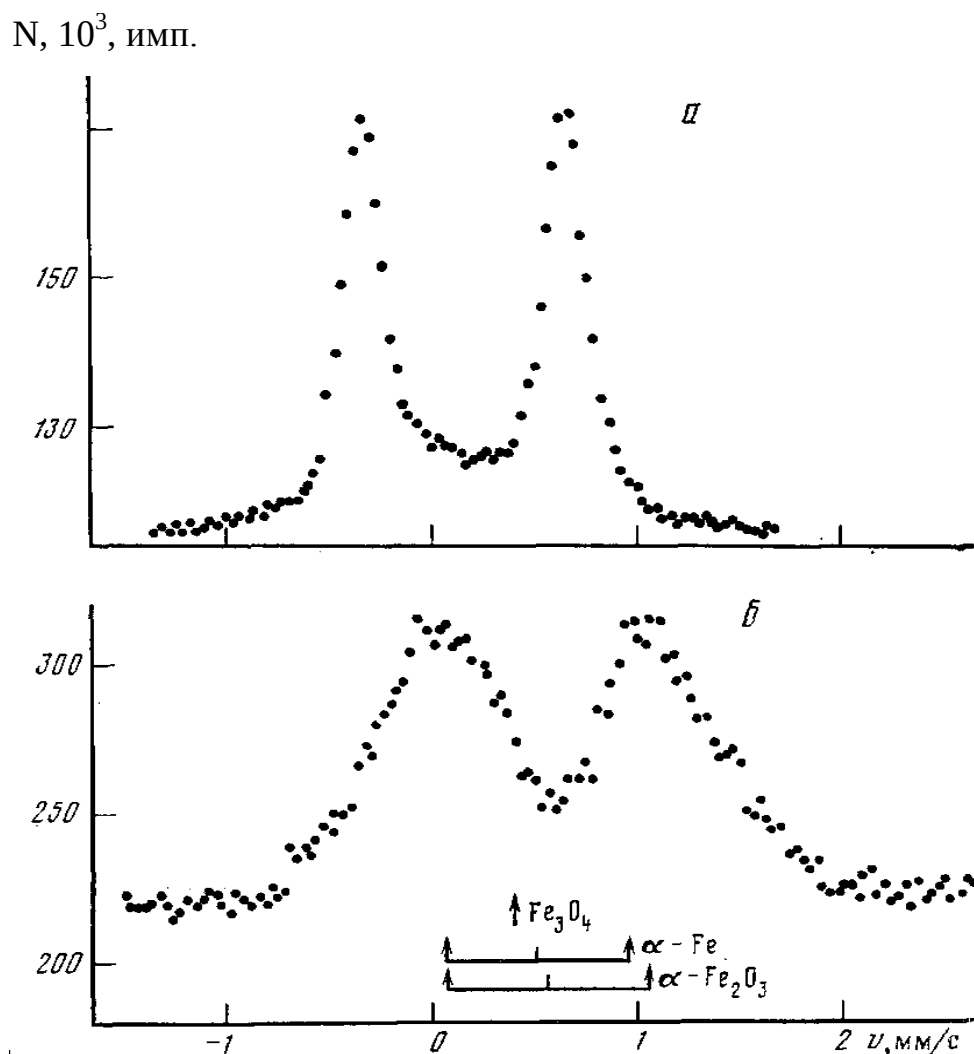


Рис. 6.1. Мессбауэровские спектры рассеяния сплава $\text{Zr}+0,63\%\text{Fe}$ перед окислением (а) и после окисления в воде высоких параметров в течение 150 ч (б)

Под спектром рис. 6.1б вертикальными линиями указаны положения линий аморфного гематита и других железосодержащих фаз, которые в принципе могут образовываться в процессе коррозии. Это – дублет мелкодисперсного $\alpha\text{-Fe}$ и одиночная линия мелкодисперсного магнетита Fe_3O_4 . Как видно из рис.

6.1б, основной вклад в спектр сплава после коррозии дает мелкодисперсный аморфный парамагнитный гематит.

Причиной его мелкодисперсности могут быть малые размеры интерметаллидов на поверхности и сравнительно низкая температура коррозии, при которой не происходит кристаллизации и роста частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Этот эффект был обнаружен впервые нами [384] и затем подтвержден многими исследователями [15].

Так как, олово входит в твердый раствор в сплаве $\text{Zr-0,51at.\% Fe-1\% at Sn}$, то сплав, обладая таким же набором интерметаллидов в исходном состоянии, после коррозии в тех же условиях демонстрирует аналогичный набор мелкодисперсных фаз.

Анализ процессов коррозии сплавов на основе циркония в воде, паре и кислороде должен учитывать как легирование ZrO_2 примесями, так и гетерофазность оксидной пленки. Присутствие интерметаллидов в поверхностном слое может приводить к повышению коррозионной стойкости циркониевых сплавов за счет увеличения электронной проводимости приповерхностного слоя. Легирующие добавки в качестве примесей замещения в ZrO_2 увеличивают электронную проводимость диоксида циркония без изменения ионной проводимости. Таким образом, железосодержащие оксидные пленки на сплавах циркония, подвергнутых коррозии, неоднородны по составу и гетерофазны и содержат микрокристаллы аморфного парамагнитного гематита. В сплаве $\text{Zr} - 1,03 \text{ ат.\% Fe}$ после коррозии в воде ионы железа входят в ZrO_2 в виде Fe^{3+} (узел I: $\delta = 0,30 \text{ мм/с}$; $\Delta = 0,95 \text{ мм/с}$, узел II: $\delta = 0,50 \text{ мм/с}$; $\Delta = 0,96 \text{ мм/с}$) и Fe^{2+} ($\delta = 0,84 \text{ мм/с}$, $\Delta = 1,4 \text{ мм/с}$) в соотношении 4:1.

Интересно, что это является достаточно общим явлением, так коррозия оловосодержащих циркониевых сплавов приводит к появлению набора фаз в оксидной пленке: SnO_2 , возможно, SnO , $\beta\text{-Sn}$ [264, 386]. Коррозия сплава $\text{Zr-1,07ат\%Sn}$ в кислороде при 820 К приводит к образованию микрокристаллов оксида олова. Олово является одним из легирующих компонентов, влияющих на коррозионную стойкость циркониевых сплавов. Обычно считают, что олово

входит в решетку ZrO_2 в виде примеси замещения и может находиться в трех- или четырехвалентном состояниях или в виде выделений SnO_2 .

На рис. 6.2 приведена зависимость привеса от времени окисления образцов чистого циркония и сплава $Zr-1,07\text{ат}\%Sn$. В обоих случаях кривые подобны: следуют параболической зависимости от времени, на ранних стадиях окисления процесс имеет наибольшую скорость, которая постепенно уменьшается по мере увеличения времени окисления. Эти результаты согласуются с литературными данными для чистого циркония. Для йодидного циркония получена следующая зависимость прироста веса от времени окисления: $\Delta p/s = -0,0005t^2 + 0,0396t + 0,0236$; для сплава $Zr-1,07\text{ат}\%Sn$ - похожая зависимость: $\Delta p/s = -0,0006t^2 + 0,0569t - 0,0043$.

Добавка олова в йодидный цирконий вызывает понижение его коррозионной стойкости, причем расхождение кривых для чистого и загрязненного циркония увеличивается с ростом времени окисления.

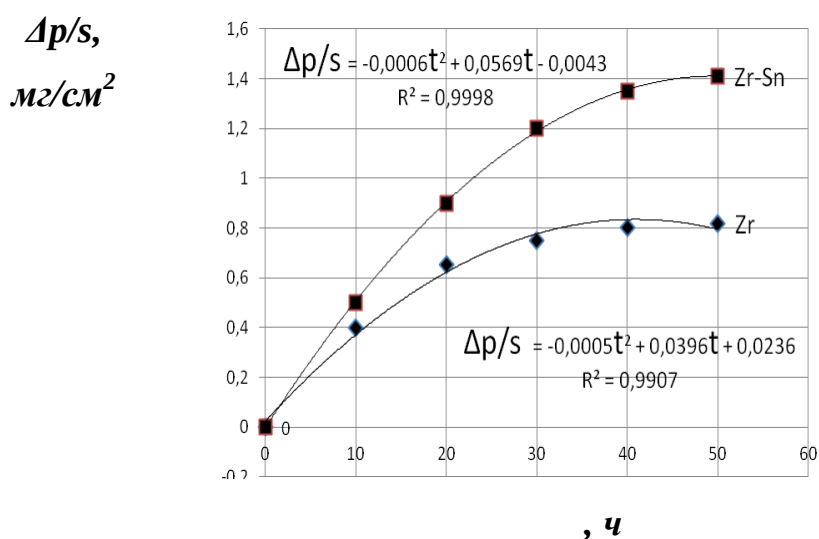


Рис. 6.2. Зависимость привеса образцов йодидного Zr (•) и $Zr-1,07\text{ат}\%Sn$ (o) от времени окисления при $550\text{ }^{\circ}C$ в атмосфере чистого кислорода

Спектр поглощения ядрами Sn^{119} не подвергнутого окислению сплава $Zr-1,07\text{ ат. \% } Sn$ представлен синглетной линией с величиной сдвига при комнатной температуре, равной $1,74 \pm 0,02\text{ мм/сек}$ относительно $BaSnO_3$ (рис. 6.3). Окисление сплава при 2–10 ч привело к уменьшению интенсивностей

линий в среднем на 13 % и увеличению сдвига. Изменение положения линии может быть отнесено к влиянию атомов кислорода, растворенных в матрице сплава и находящихся по соседству с атомами олова. При окислении в течение более 10 ч в спектре появляется линия, расположенная около нулевого значения скорости. Интенсивность ее увеличивается с ростом времени окисления при соответствующем уменьшении интенсивности пика поглощения для ядер Sn^{119} в твердом растворе Zr-Sn. Следовательно, спектр поглощения частично окисленного образца является дублетом, левый пик которого обусловлен атомами олова в окисной фазе, а правый – в сплаве (рис. 6.3). Для идентификации зарядового состояния атомов олова, определяющих интенсивность левой линии спектра поглощения сплава, был снят спектр двуокиси олова, приготовленной химическим окислением $\beta\text{-Sn}$.

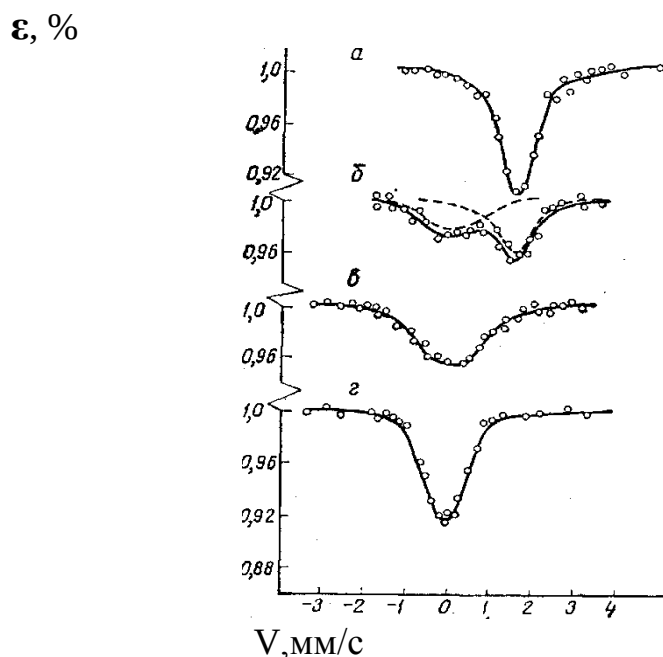


Рис. 6.3. Спектры поглощения сплава Zr-Sn при 300 К: а – неокисленного; б – окисленного 50 ч; в – полностью окисленного; г – спектр SnO_2

Спектр поглощения SnO_2 полученный химическим синтезом был представлен уширенной синглетной линией, причем положение ее с точностью $\pm 0,02$ мм/сек совпало с положением левой линии спектра окисленного сплава,

т.е. примесь олова в окисной фазе находится в четырехвалентном состоянии. Кластеры β -Sn не обнаружены. Измерения при температурах 78 и 4,2 К, при которых величина вероятности эффекта Мессбауэра для Sn достаточно велика ($0,455 \pm 0,01$ при 78 К [264]), показали, что с понижением температуры до 4,2 К спектры подвергнутых окислению сплавов сохранили свою дублетную структуру. Отношения о ширин линий для неокисленного и полностью окисленного сплавов и SnO_2 равны 1:1,85:1,11. Интенсивность линии поглощения оказывается наибольшей у образца SnO_2 . Сопоставление площадей пиков образцов, содержащих одинаковое количество ядер Sn^{119} , позволяет оценить значение вероятности эффекта Мессбауэра f' для ядер олова в исследованных сплавах, если использовать в качестве реперной точки величину f' для SnO_2 , равную $0,45 \pm 0,02$.

Таблица 6.1. Вероятность эффекта Мессбауэра в металлической и окисной фазах при различных температурах

Состояние сплава		Т, К		
		300	78	4,2
Металлическая фаза				
Неокисленный		$0,42 \pm 0,04$	$0,86 \pm 0,06$ (2,04)*	$0,94 \pm 0,07$ (2,24)
Окисленный	10 ч	$0,37 \pm 0,04$	-	-
	50 ч	-	(2,50)	(3,25)
	70 ч	-	(2,36)	(2,65)
Окисная фаза				
Окисленный	50 ч	-	(1,0)	(1,0)
	70 ч	-	(1,0)	(1,6)
Полностью окисленный		$0,39 \pm 0,04$	-	-
SnO_2		$0,45 \pm 0,02$	$0,58 \pm 0,04$ (1,34)	$0,78 \pm 0,05$ (1,74)

Широкая линия поглощения окисленного сплава и пониженное значение f' по сравнению со SnO_2 свидетельствуют, что в окисной фазе ионы олова Sn^{4+} входят в микрокристаллы.

Согласно теории [384], вероятность эффекта Мессбауэра f' в микрокристаллах меньше вероятности на ядрах массивного образца. Поэтому причиной широкой линии поглощения и ее малой интенсивности в случае полностью окисленного сплава может быть наличие различного размера микрокристаллов SnO_2 в диоксиде циркония. Следует также ожидать, что и характер температурных зависимостей окисленных в течение разного времени образцов будет различным, поскольку согласно проведенным расчетам для ГЦК - структуры, среднеквадратичные смещения атомов на поверхности слабо зависят от температуры при $T > 0,5\Theta_D$ (Θ_D – дебаевская температура массивного образца), тогда как при $T \ll \Theta_D$ наблюдается сильная температурная зависимость. Кроме того, возможно изменение температурного хода вероятности эффекта Мессбауэра вследствие ангармонизма.

Измерения площадей линий спектров, соответствующих положениям олова в окисной и металлической фазах показали, что для образца, окисленного в течение 50 ч, вероятность эффекта Мессбауэра для атомов олова в окисной фазе в пределах ошибки эксперимента ($\pm 8\%$) не зависит от температуры в интервале 4,2–300 К. Это позволяет предположить наличие сильного ангармонизма колебаний атомов олова в данном случае, что может быть вызвано большой дисперсностью и дефектностью кристаллической решетки микрокристаллов SnO_2 . Увеличение времени окисления до 70 ч приводит к возрастанию f' в области температур 78–4,2 К (см. табл. 3.2).

Аналогичная ситуация имеет место и для положений олова в металлической фазе. В таблице 3.2 приведены все величины f' , полученные при температурах 300, 78 и 4,2 К, для образцов неокисленного, окисленного в течение 10, 50 и 70 ч сплава и образца SnO_2 . Можно констатировать, что величина межатомного взаимодействия примесного атома олова с его окружением непрерывно изменяется как в окисной, так и в металлической фазах. Более сильная температурная зависимость f' для окисных образцов, уменьшающаяся с ростом степени окисления, может быть объяснена влиянием растворенного в матрице кислорода на величину среднеквадратичных смещений атомов олова. Вначале введение атомов кислорода вызывает

ослабление связи олова с окружением (увеличивает среднеквадратичные смещения), а затем резко усиливает ее при насыщении кислородом всего сплава (уменьшает среднеквадратичные смещения).

Таким образом, примесь олова (1,07 ат%) в йодидном цирконии способствует ускорению коррозии циркония в атмосфере кислорода, возможно, за счет создания путей облегченной диффузии кислорода. Наиболее вероятно, что ионы Sn^{4+} в окисной фазе сплава входят в состав микрокристаллов SnO_2 , а не обычно предполагаемого твердого раствора $n\text{SnO}_2-m\text{ZrO}_2$, где $n \ll m$. Динамика колебаний атомов олова в окисной фазе характеризуется заметным ангармонизмом, особенно на начальных стадиях окисления.

Кроме того, в сплавах цирконий-железо дополнительными путями поступления атомов кислорода и образования вакансий могут быть два последовательных процесса: окисление интерметаллических фаз (например, фаз типа $\text{Zr}_{3-x}\text{Fe}_x$) и превращение фаз с образованием стабилизированных кислородом фаз типа NiTi_2 .

6.2. Влияние легирования на коррозионную стойкость циркониевых сплавов типа Zr-Fe-M и Zr-Fe-Sn-M

В результате коррозионных испытаний железосодержащих сплавов (1 — $\text{Zr}+0,5\% \text{ Sn}+0,5\% \text{ Nb}$; 2 — $\text{Zr}+1\% \text{ Nb}$; 3 — $\text{Zr}+0,5\% \text{ Sn}+0,5\% \text{ Nb}+0,5\% \text{ Fe}$; 4 — $\text{Zr}+2,5\% \text{ Nb}$; 5 — $\text{Zr}+0,31\% \text{ Fe}+1\% \text{ Sn}$; 6 — $\text{Zr}+1\% \text{ Sn}$; 7 — $\text{Zr}+0,31\% \text{ Fe}+1\% \text{ Ta}$; **8 — $\text{Zr}^*+0,63\% \text{ Fe}$** ; 9 — $\text{Zr}+0,31\% \text{ Fe}+0,5\% \text{ Mo}$; 10 — $\text{Zr}+0,31\% \text{ Fe}+0,5\% \text{ Nb}$; 11 — $\text{Zr}+0,31\% \text{ Fe}+0,28\% \text{ V}$; 12 — $\text{Zr}+0,5\% \text{ Sn}$), которые проводились в автоклаве в воде при 300 и 350° С под давлением 17 МПа в интервале 5—150 ч (раздел 2.6) по данным рентгеноструктурного анализа оксидная пленка состоит из моноклинной модификации ZrO_2 , кристаллическая структура которой сильно искажена. Время испытаний относилось к «допереломному» периоду. При этом рассчитанные из физического уширения рефлекса (111) ZrO_2 величины микроискажений $\langle \epsilon \rangle^{1/2}$ оказываются в несколько раз больше, чем $\langle \epsilon \rangle^{1/2}$ циркониевой матрицы. Наблюдаемое искажение кристаллической структуры ZrO_2 может быть связано с растворением в ZrO_2 легирующих

элементов. В исходном состоянии значения c/a возрастают с температурой отжига, как для чистого циркония, так и для сплавов (рис. 6.4.). Это значит, что эллипсоидальность, т.е. сжатие оболочек атомов циркония вдоль оси c уменьшается. Склонность циркониевых сплавов к коррозии при использовании данных рентгеноструктурного анализа оценивалась двояким образом: как по ослаблению интенсивностей рефлексов циркониевой матрицы, так и по усилению интенсивностей рефлексов ZrO_2 .

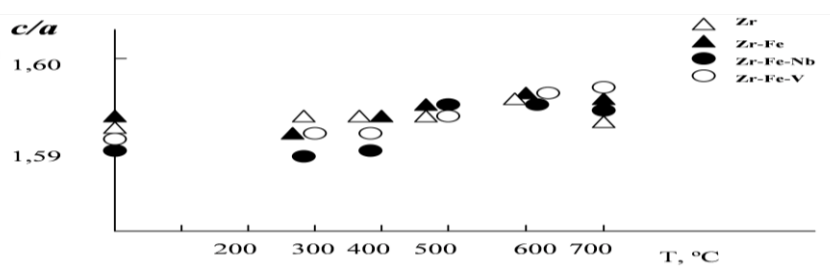


Рис. 6.4. Зависимость отношения c/a от температуры отжига сплавов

Склонность железосодержащего интерметаллида к окислению качественно можно охарактеризовать с помощью мессбауэровских данных отношением S_+/S (S_+ — интенсивность мессбауэровского спектра после окисления, а S — соответственно перед окислением). Можно ожидать, что чем толще слой $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на частицах интерметаллидов, тем меньше локальная электропроводность этого участка и соответственно выше скорость коррозии циркониевой матрицы. На рис. 6.5 приведены зависимости отношения J_+/J интенсивности рефлекса (002) циркониевой матрицы после (J_+) и перед (J) окислением (при $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 150 ч), интенсивности I рефлекса ($\bar{1}11$) ZrO_2 и отношения S_+/S сплавов. Расположение сплавов в порядке понижения коррозионной стойкости по оси абсцисс производилось на основе величин J_+/J и I . Наблюдается общая тенденция: с ростом слоя мелкодисперсного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на интерметаллиде увеличивается и толщина слоя ZrO_2 , что качественно согласуется с моделью электрохимической коррозии.

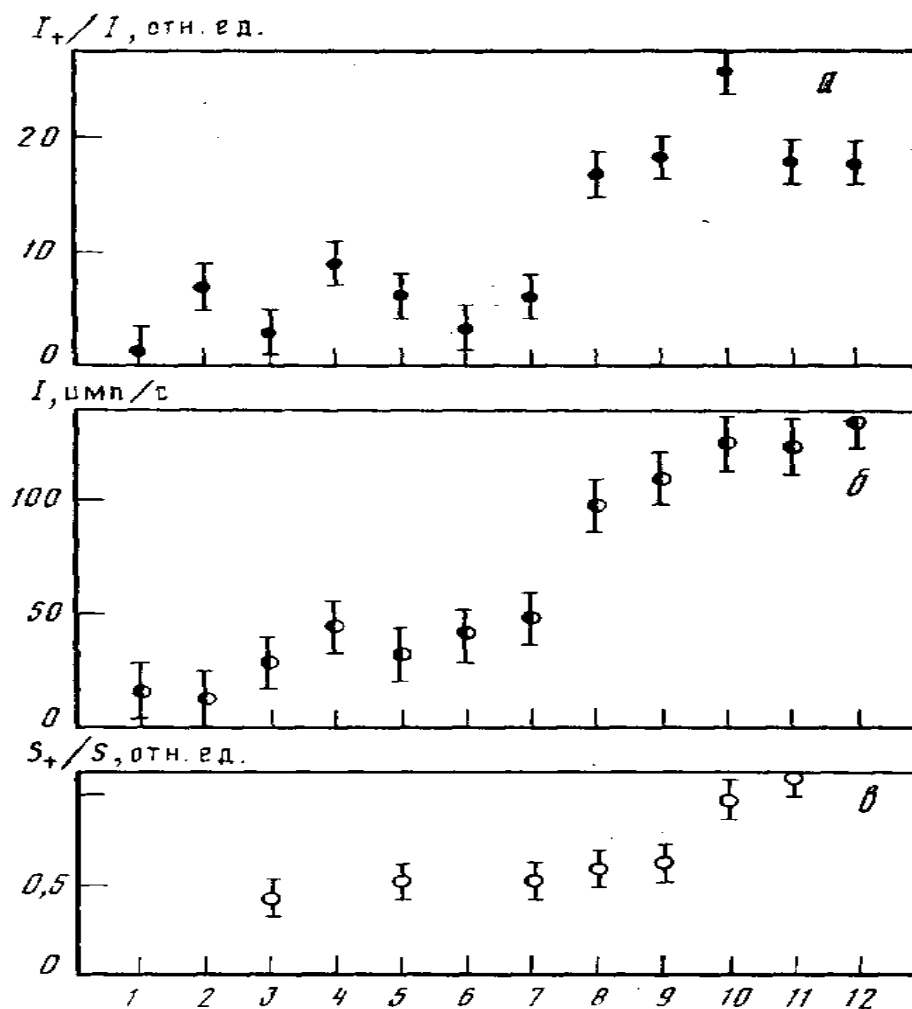


Рис. 6.5. Диаграммы, иллюстрирующие корреляцию между коррозионной стойкостью сплавов и содержанием аморфного гематита в оксидной пленке. Зависимости отношения J_+/J (а) интенсивности I (б) и отношения S_+/S (в) для сплавов: 1 — Zr+0,5% Sn+0,5% Nb; 2 — Zr+1% Nb; 3 — Zr+0,5% Sn+ +0,5% Nb+0,5% Fe; 4 — Zr+ +2,5% Nb; 5 — Zr+0,31% Fe+ +1%Sn; 6— Zr+1% Sn; 7— Zr+0,31% Fe+1% Ta; 8 — Zr +0,63% Fe; 9 — Zr+0,31% Fe+ +0,5% Mo; 10 — Zr+0,31% Fe+ +0,5% Nb; 11 — Zr+0,31% Fe+ +0,28% V; 12—Zr+0,5% Sn

Сплавы можно разделить на две группы: с коррозионной стойкостью, близкой к коррозионной стойкости промышленных сплавов Zr+1%Nb и Zr+2,5%Nb, и с меньшей коррозионной стойкостью. При коррозии в воде полуширины рефлексов (004) циркониевой матрицы уменьшаются, а полуширины рефлексов (III) диоксида циркония возрастают, что сопровождается разупрочнением матрицы сплавов при распаде интерметаллических включений и переходом ионов железа в оксидную пленку.

Ослабление рефлексов циркониевой матрицы минимально для сплавов на основе кальцийтермического циркония Zr-Nb-Sn-Fe и Zr-Nb-Sn и промышленных сплавов Э-110 и Э-125, а также сплава Zr-1%Sn; максимально ослабление для сплавов Zr-Fe-V и Zr-Fe-Mo, а также Zr-0,5%Nb при температуре окисления 350 °С. Интенсивность линий оксидной фазы также минимальна для сплавов 125 и 110, Zr-Nb-Sn-Fe и Zr-Nb-Sn, что удовлетворительно коррелирует с ослаблением интенсивности рефлексов циркониевой матрицы.

Также эти параметры коррелируют с минимальным относительным содержанием общего железа в оксидной пленке в виде аморфного парамагнитного гематита за счет добавки олова и ниобия в бинарный сплав цирконий-железо. Таким образом, и сплав 635 обладает повышенной коррозионной стойкостью за счет реализации нескольких факторов в четверном сплаве Zr-Fe-Nb-Sn, а именно: формирования стабильной однородно распределенной фазы $(\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Nb}_2$, минимальное содержание железа в форме аморфного гематита, преобладание структурных особенностей формирования оксидных пленок.

Наибольшая интенсивность линий оксида ZrO_2 наблюдается у сплавов с наибольшим ослаблением интенсивности линии $\alpha\text{-Zr}$ (002), а именно Zr-Fe-V. Содержание железа минимально в оксидных пленках на сплаве Zr-Fe-V, что объясняется низким обогащением поверхностного слоя интерметаллидами при предварительном отжиге сплавов.

Наряду с повышением коррозионной стойкости, высокая концентрация ионов железа в оксидной пленке ZrO_2 может приводить к обеднению циркониевой матрицы сплавов добавками при формировании оксидной пленки и к понижению механических свойств циркониевой матрицы сплавов в процессе эксплуатации, в частности к росту ползучести сплавов циркония.

Интересные выводы получены при анализе зависимостей относительного содержания железа в оксидной пленке S_+/S и относительного ослабления рентгеновского рефлекса матрицы $\alpha\text{-Zr}$ отношения I_0/I при росте окисной

пленки от прироста веса при коррозионных испытаниях – привеса dP/S (рис. 6.6, 6.7).

Рассмотрим данные рис. 6.6, на котором представлено уменьшение доли железа в окисной пленке S_+/S при увеличении привеса, то есть при росте толщины оксидной пленки. Эти данные хорошо согласуются с тем, что выделения железа концентрируются на границе металл–оксид. На рис. 6.7 приведено соотношение между рентгеновской толщиной оксидной пленки I_0/I и приростом веса при коррозионных испытаниях – привеса dP/S . Рентгеновские рефлексы в Zr матрице сужаются, в ZrO_2 – уширяются. Отклонения зависимости от линейного закона обусловлены различием в рентгеновской плотности оксидных пленок за счет легирования оксидных пленок добавками, введенными в цирконий.

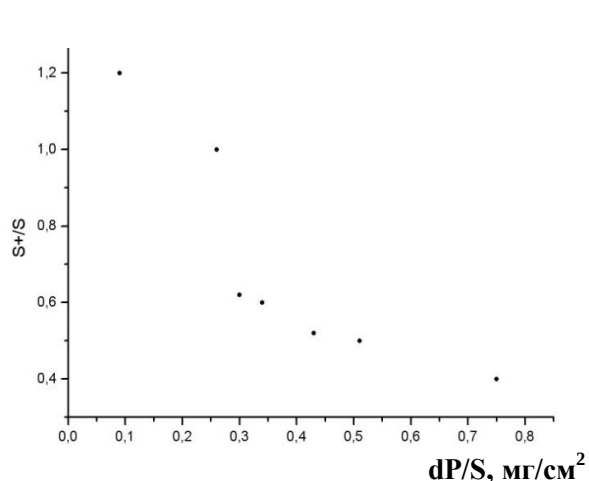


Рис. 6.6. Зависимость относительного содержания железа в оксидной пленке S_+/S от прироста веса при коррозионных испытаниях – привеса dP/S

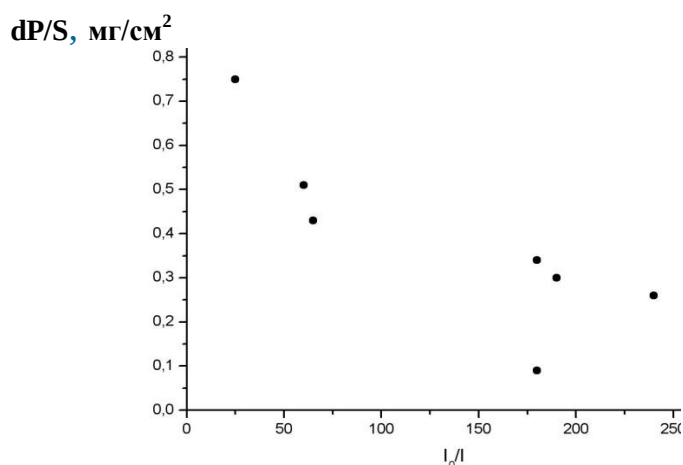


Рис. 6.7. Соотношение между рентгеновской толщиной оксидной пленки I_0/I и приростом веса при коррозионных испытаниях – привеса dP/S

Структура оксидной пленки на Zr и его сплавах, состоящей в основном из ZrO_2 , зависит от легирующих добавок, степени нестехиометрии ZrO_{2-x} , давления; при этом изменяется плотность оксида и диапазон фазовой стабильности; так, возможно образование кубической фазы при пониженных температурах.

Приведенные на рис. 6.4 и 6.5 соотношения дают возможность получать сведения и данные о связи между содержанием легирующих элементов, в частности железа, и толщиной оксидной пленки, полученной на основе рентгеновской плотности оксидных пленок без определения значений привеса, особенно в случае образцов неправильной формы.

На рис. 6.8. приведена зависимость относительного содержания железа в оксидной пленке от относительной электроотрицательности легирующих добавок. Рисунок демонстрирует следующее: чем больше разница в относительной электроотрицательности добавок, тем меньше относительное содержание железа в оксидной пленке. Это связано с тем, что в сплавах с минимальной разностью электротрицательности относительно циркония, например в сплавах с добавками ванадия или ниобия распределение интерметаллических фаз более однородно.

Следующей важной задачей является определение интервалов относительной стабильности микроструктуры сложнолегированных сплавов на основе циркония и структурно-фазового состояния оксидной пленки, образующейся при коррозии в воде высоких параметров и газовых средах в условиях относительной стабильности микроструктуры сплавов.

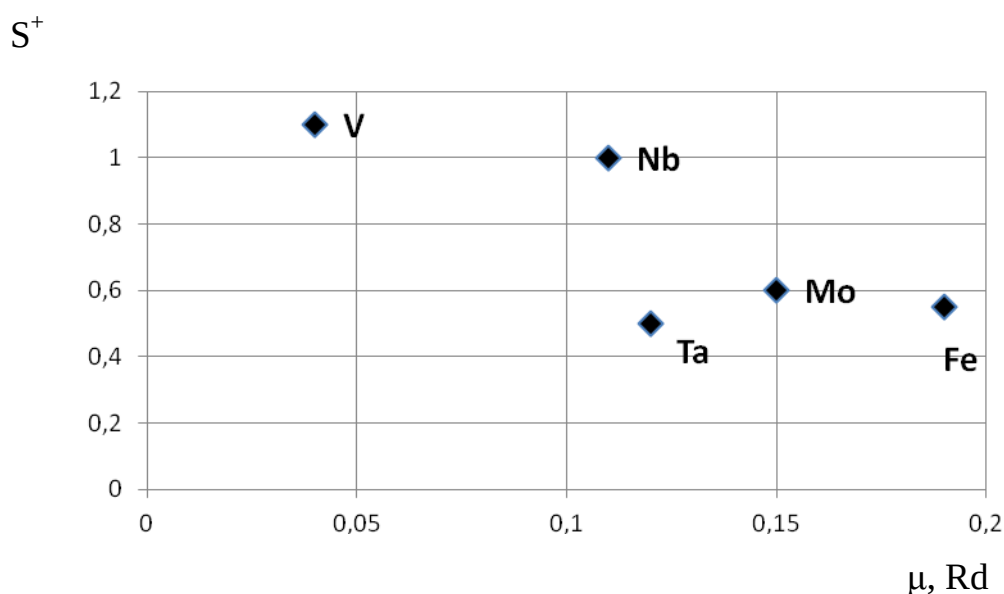


Рис. 6.8. Зависимость относительного содержания железа в оксидной пленке от относительной электроотрицательности добавок

По нашим данным, значения параметров решетки йодидного циркония, отожженного при 500 °С в течение 15 ч, составляют: $a=3,2291 \text{ \AA}$ и $c=5,1463 \text{ \AA}$ и

$c/a = 1,5937$. Зависимости от температуры отжига размеров блоков когерентного рассеяния D и микроискажений $\langle \epsilon \rangle^{1/2}$ в направлении (0001) практически не отличаются для различных сплавов. С отжигом величина c/a начинает расти, достигая значения, характерного для йодидного циркония. При этом наблюдается резкое сужение рентгеновских линий. Более высокие значения полуширин для деформированных образцов сплава по сравнению с йодидным цирконием говорят о дополнительном упрочнении сплава включениями. Возможно, это связано с уходом части атомов кислорода в Zr-матрицу при диффузии и миграции включений. Присутствие интерметаллидов сказывается в том, что для α -Zr значения D больше, а значения $\langle \epsilon \rangle^{1/2}$ – меньше, чем для сплавов. Полуширины рентгеновских рефлексов и оцененные по их значениям плотности дислокаций в циркониевой матрице сплавов больше, чем для α -Zr вплоть до температуры отжига 870 К, что указывает на упрочнение металлической матрицы интерметаллидами и уменьшение их влияния с повышением температуры отжига. Как отмечалось в 3.1, по данным электронной микроскопии выделения вторых фаз в деформированных сплавах распределены равномерно в металлической матрице. Размеры зерен до температур отжига 720–770 К составляют 1–5 мкм. Как и ранее, средний размер частиц интерметаллидов во всех деформированных железосодержащих сплавах перед отжигом равен 100–200 Å. При температурах выше 670 К в железосодержащих сплавах начинается рост зерен (до 50 мкм) и частиц выделений. В диапазоне температур 720–770 К происходят процессы возврата структурных свойств сплавов, при более высоких температурах отжига начинаются процессы рекристаллизации циркониевой матрицы, рост интерметаллидов и фазовые превращения в них.

В соответствии с этими данными для стабилизации структурно-фазового состояния сплавов перед коррозионными испытаниями был проведен отжиг при 970 К в течение 0,5 ч, а температуры коррозионных испытаний (570 и 620 К) были выбраны в температурном диапазоне стабильности микроструктуры сплавов.

Коррозия циркониевых сплавов в воде при 300 и 350 °С в течение 150 ч приводит к образованию окисной пленки, состоящей, по данным рентгеноструктурного анализа, из ZrO_2 . На рис. 6.9 представлены МСКЭ спектры сплава $Zr-0,5\%Fe-1\%Nb-0,5\%Sn$ в исходном перед окислением состоянии и после коррозии в воде в течение 15 и 150 ч. Исходный спектр интерметаллида до отжига состоит из линий фаз типа $(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$ (1) и $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$ (2). При отжиге наблюдаются рост выделений (сопровожаемый фазовым превращением $1 \rightarrow 2$) и рекристаллизация циркониевой матрицы. Видно, что спектр интерметаллида $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$ замещается уширенным дублетом с другими значениями изомерного сдвига δ и квадрупольного расщепления Δ .

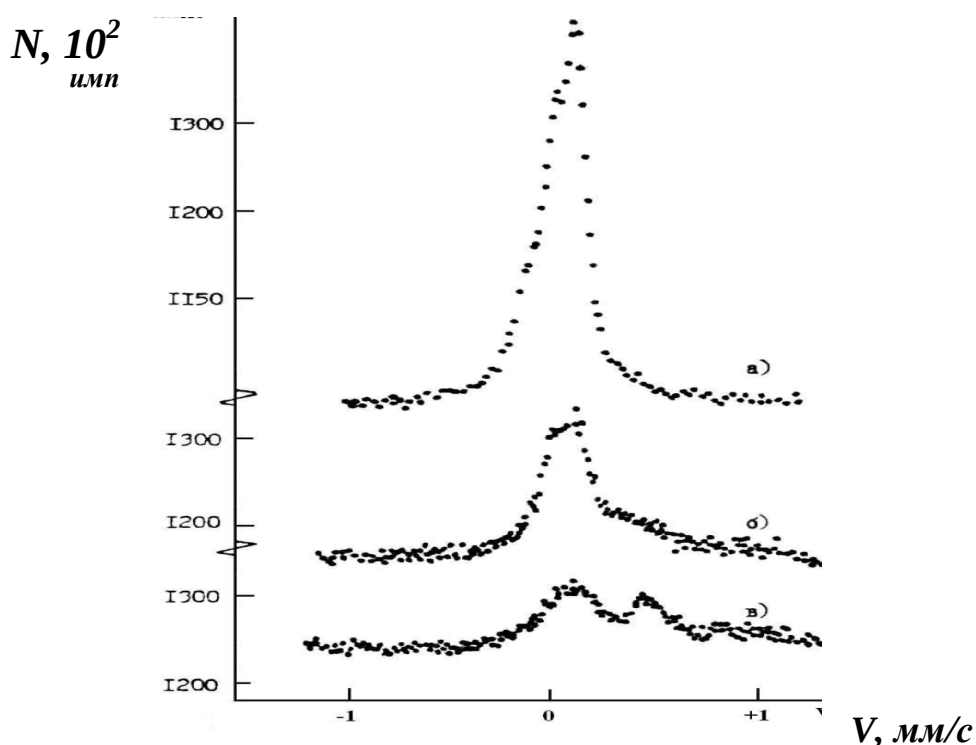


Рис. 6.9. МСКЭ спектры рассеяния поверхности сплава $Zr-0,5\%Fe-1\%Nb-0,5\%Sn$: а) после отжига при 970 К 0,5 ч б) коррозия в H_2O при 620 К 15 ч в) коррозия в H_2O при 620 К 150 ч

Спектры рассеяния (рис. 6.9) поверхности сплава $Zr-0,5\%Fe-1\%Nb-0,5\%Sn$ свидетельствуют о том, что на ранних стадиях окисления в воде при толщинах окисной пленки 0,3-0,5 мкм, кроме исходных железосодержащих

интерметаллических фаз в приповерхностном слое оксидной пленки образуются ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Ионы железа входят в ZrO_2 в виде Fe^{3+} (узел I: $\delta=0,30$ мм/с; $\Delta=0,95$ мм/с, узел II: $\delta=0,50$ мм/с; $\Delta=0,96$ мм/с) и Fe^{2+} ($\delta=0,84$ мм/с, $\Delta=1,4$ мм/с) в соотношении 4:1.

При этом два узла ионов Fe^{3+} соответствуют тетраэдрическому и октаэдрическому положениям ионов железа в решетке ZrO_2 . При увеличении времени окисления линии рассеяния, соответствующие ионам Fe^{2+} , исчезают, и в спектрах рассеяния остаются только линии ионов Fe^{3+} (рис. 3.105в). МСКЭ спектры на ядрах Sn^{119} указывают на наличие атомов олова в твердом растворе замещения в цирконии в исходных сплавах и переходе атомов олова в соединение SnO_2 при коррозии сплавов в воде и кислороде.

При исследовании опытно-промышленного сплава $\text{Zr-1,3\%Sn-1\%Nb-0,4\%Fe-0,1O}_2$ установлено, что, при легировании кислородом, обнаружена субоксидная фаза $\text{ZrO}_{0,35}$, которая является упорядоченным твердым раствором кислорода в цирконии. Оксидная фаза $\text{ZrO}_{0,35}$ выделяется в виде упорядоченных доменов размером 3–5 нм. После рекристаллизационных отжигов происходит объединение выделений $\text{ZrO}_{0,35}$ в скопления размером до 20 нм [395]. Растворимость О в $\alpha\text{-Zr}$ $29\pm0,5\text{ат\%}$ ($6,75\pm0,1\text{вес\%}$). Кислород в цирконии, в отличие от других газовых примесей, традиционно рассматривается как легирующий элемент. В $\alpha\text{-Zr}$ атомы кислорода занимают октаэдрические положения. Температура $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ превращения повышается на 4-5 $^{\circ}\text{C}$ на каждые 0,01%О. Ширина области двухфазного состояния при O_2 около 50 К (относительно 1136 К) [396].

В нашем случае пик распределения примесей внедрения вблизи включений связан как с упругими напряжениями в этой области, так и с особенностями структуры интерметаллических фаз. Параметры a и c увеличиваются при повышении T отжига, что можно связать с увеличением средней концентрации кислорода в матрице циркония за счет рассасывания скоплений кислорода вблизи включений интерметаллических фаз в процессе их миграции, коагуляции и роста, а также поверхностной сегрегации при их взаимодействии

с мигрирующими границами зерен. В системе Zr-O растворимость кислорода составляет 29,2 ат%, при этом в области концентраций до 10–15 ат% O₂ параметры решетки α -Zr a и c линейно изменяются в зависимости от содержания кислорода [397].

Появление железосодержащих интерметаллидов на поверхности сплавов обусловлено ускоренной миграцией растущих в размерах нанокристаллических частиц интерметаллидов при отжиге деформированных сплавов. В процессе эксплуатации оболочек ТВЭЛов термический отжиг приводит к подобным процессам. Этот эффект наблюдается в широком диапазоне толщин образцов сплавов – от 50 мкм до 1 мм и связан с процессами миграции границ зерен при отжиге деформированных сплавов. Эти результаты подтверждаются мессбауровскими данными по увеличению поверхностной концентрации содержащих Fe⁵⁷ фаз. Обращает внимание поведение примеси кислорода в процессе отжига и, следовательно, в процессе миграции включений интерметаллических фаз. Пик содержания О в области вблизи включения уменьшается при повышении температуры отжига сплава Zr-1,03 ат% Fe, что соответствует ускорению миграции включений к поверхности.

Окисление циркониевых сплавов, содержащих Fe, в атмосфере кислорода при T=550-650 °C приводит к образованию магнитоупорядоченной фазы гематита α -Fe₂O₃, наряду с переходом ионов Fe³⁺ в оксидную пленку, состоящую как в случае коррозии в воде из ZrO₂ (рис. 6.10). В общем случае величина Δ спектра высокодисперсного гематита зависит от условий приготовления, в частности от температуры и материала подложки, способа получения, скорости формирования окисного слоя.

На рис. 6.11 представлена зависимость квадрупольного расщепления от изомерного сдвига. В нашем случае взяты значения квадрупольного расщепления и изомерного сдвига для мелкодисперсных железосодержащих фаз. В кристаллических железосодержащих оксидных фазах значения изомерных сдвигов для ионов Fe³⁺ в тетраэдрических положениях составляют 0,2–0,4 мм/с, в октаэдрических – 0,4–0,6 мм/с. Значения квадрупольного расщепления лежат в диапазоне 0,3–1,0 мм/с. Для ионов Fe²⁺ в тетраэдрических

положениях значения изомерного сдвига составляют 0,81–1,1 мм/с, в октаэдрических положениях – 1,1–1,4 мм/с.

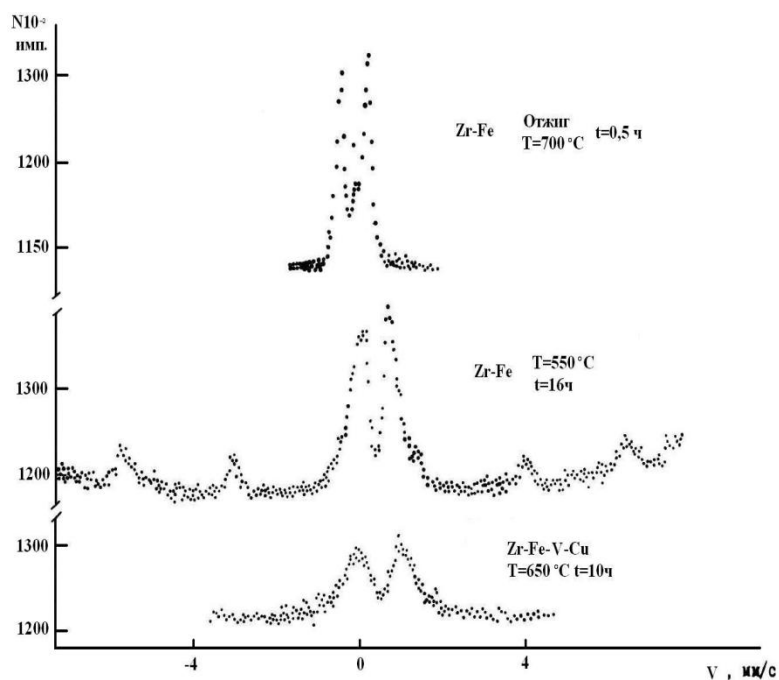


Рис. 6.10. Спектры обратного рассеяния поверхности сплавов циркония после отжига и коррозии в атмосфере кислорода

Исследование взаимосвязи коррозии циркониевых сплавов с фазовым составом окисных пленок с помощью эффекта Мессбауэра показало, что сопротивление коррозии сплавов циркония возрастает с ростом содержания ионов железа в оксидных пленках. При этом образуется широкий набор железосодержащих фаз в оксидных пленках FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 и твердый раствор ионов железа в ZrO_2 , т. е. оксидные пленки на сплавах существенно гетерофазны, а ионы железа в диоксиде циркония занимают положения внедрения в узлах октаэдрической и тетраэдрической симметрии. Рентгеноструктурный анализ окисленных фольг исследуемых сплавов позволил получить результаты относительного ослабления интенсивности рефлексов циркониевой матрицы в окисленных сплавах по сравнению с отожженными сплавами, а также значения интенсивности рефлексов оксидной фазы ZrO_2 .

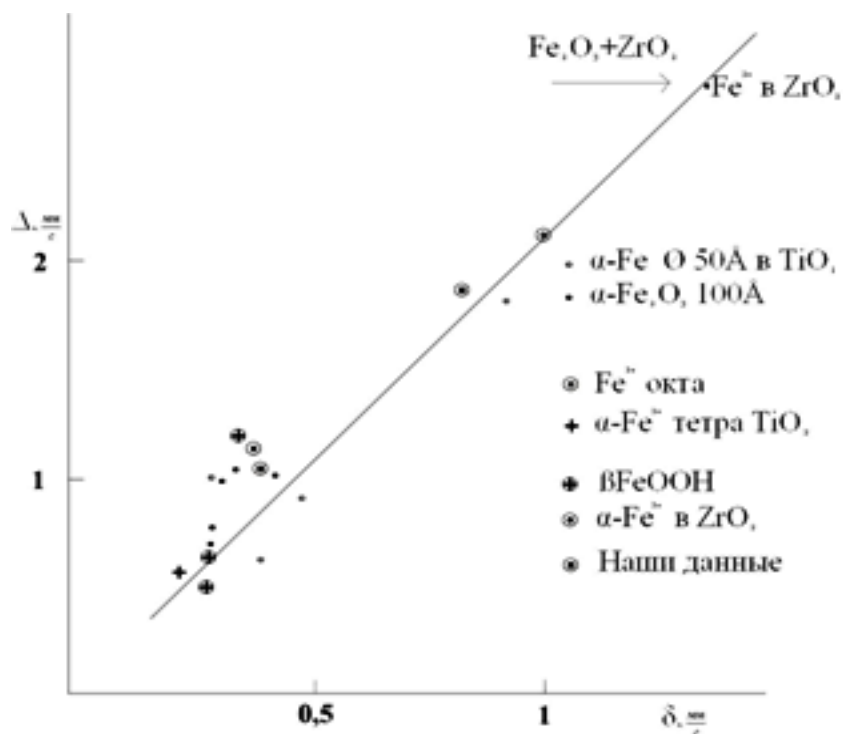


Рис. 6.11. Зависимость квадрупольного расщепления от изомерного сдвига спектров ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в различных оксидных фазах. Подгонка МНК

Таким образом, в результате проведения с помощью мессбауэровской спектроскопии и рентгеновского анализа экспериментального исследования фазового состава и структуры сплавов на основе циркония с добавками железа, олова, ниобия и ванадия показано, что даже в условиях относительной стабильности микроструктуры сплавов после коррозии в воде высоких параметров и кислороде наблюдается существенная гетерофазность оксидной пленки на сплавах циркония. Оксидная пленка состоит из диоксида циркония с ионами железа в октаэдрическом и тетраэдрическом положениях и железосодержащих аморфных мелкодисперсных оксидных фаз.

Состав пленки меняется в зависимости от вида агрессивной среды, температуры и времени выдержки. Повышенная концентрация ионов железа в оксидной пленке обусловлена миграцией интерметаллических включений и повышением их концентрации в поверхностных слоях сплавов при термическом или лазерном [263, 264] отжиге деформированных сплавов.

В наших экспериментах на ранней стадии коррозии Zr и его сплавов обнаружена моноклинная модификация ZrO_2 . В оксидных пленках

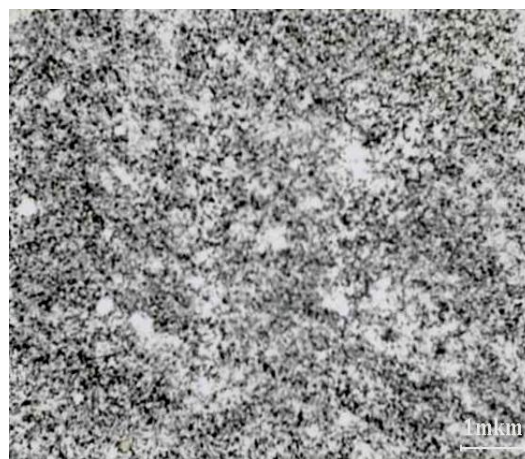
выполняются соотношения когерентности между моноклинной, тетрагональной и кубической структурами в виде $(001)m \parallel (110)t$, $(001)m \parallel (200)c$, $(200)c \parallel (110)t$.

Процессы аморфизации интерметаллических фаз при окислении были обнаружены нами ранее [384]. Кроме того, указывалось, что в механизме локализованного электронного переноса на границах раздела интерметаллид–оксид–газ и интерметаллид–оксид–вода высоких параметров существенными могут быть процессы туннелирования электронов через потенциальный барьер на границе интерметаллид–оксид. Это требует дальнейшего исследования, так как возможны восстановительные процессы при электрической диссоциации воды на O^- и H^+ . Анализ зависимости коррозионной стойкости циркониевых сплавов от относительной электроотрицательности легирующих добавок приводит к неоднозначному выводу.

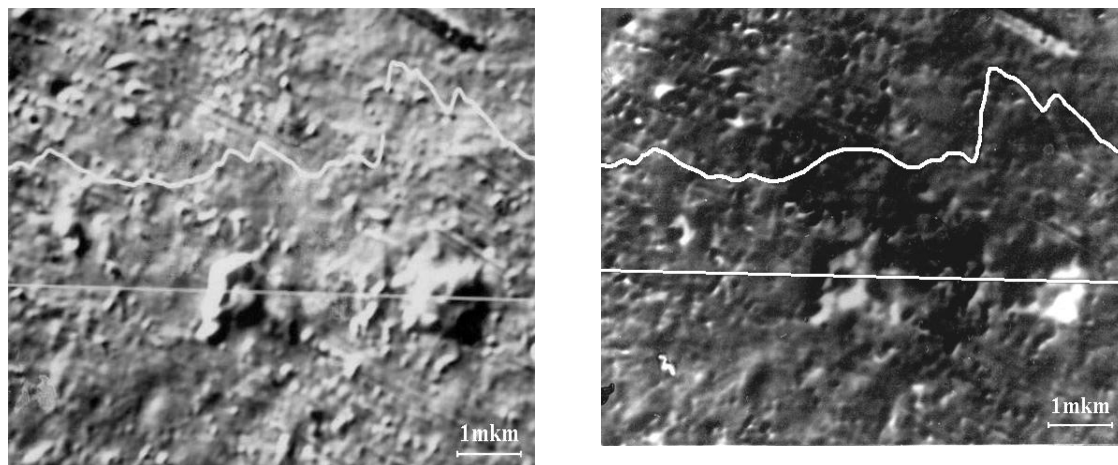
На рис. 6.12 приведены результаты электронномикроскопического и рентгеноспектрального анализа структуры образца сплава цирконий–железо–ниобий (сплав номер V). По данным электронной микроскопии выделения вторых фаз в сплаве распределены равномерно в металлической матрице (рис. 6.12а).



а



б



а

б

Рис. 6.12. Субструктура образца сплава цирконий-железо-ниобий (V): *а*) после отжига в вакууме при 870 К в течение 5 часов; *б*) изображение поверхности в рентгеновских лучах Fe; распределение по сечению интерметаллических фаз (по линии сканирования): *в*) Fe; *г*) Nb

Неоднородность распределения элементов Fe и Nb в области включения обусловлена образованием интерметаллидов $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{Fe}$ (1) и $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Fe}_2$ (2). Физический процесс укрупнения микроструктуры, высвобождения избыточной энергии поверхностей раздела, сегрегации частиц второй фазы на поверхности обусловлен более высокой растворимостью мелких частиц, имеющих большое отношение площади их поверхности к объему. При росте выделений, когда объемная диффузия является лимитирующим механизмом, обычно рассматривается простейшая модельная система, состоящая из двух сферических выделений, радиусы которых $r_1 < r_2$. Количество растворенных добавок возле выделений типа 1 будет больше, чем возле выделений типа 2. За счет этого возникает диффузионный поток от частиц типа 1 к частицам типа 2. В подавляющем большинстве случаев кинетика роста контролируется объемной диффузией, то есть пограничные барьеры для роста отсутствуют. Ход процесса не лимитирован подвижностью межфазных границ. Добавка ниобия в бинарный сплав Zr-0,51at%Fe существенно изменяет вид концентрационных зависимостей. Это проявляется в смещении начала роста концентрации в

поверхностном слое в область более высоких температур и больших времен, а также в уменьшении концентрации Fe^{57} в поверхностном слое.

В результате коррозионных испытаний в воде высоких параметров установлено, что коррозия сплавов приводит к образованию черной оксидной пленки на основе ZrO_2 с добавками легирующих компонент, в частности, железа в окисленном состоянии. По данным МСКЭ (рис. 6.13), железо находится в окисле ZrO_2 в виде ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} с ионными радиусами 0,80 Å и 0,67 Å соответственно.

По своим относительным размерам ионы Fe, замещая ионы Zr^{4+} (ионный радиус 0,82 Å) в решетке ZrO_2 , должны делать ее более компактной, согласуя с решеткой металла. Но железо при окислении циркониевого слоя не только занимает в окисле циркония положения замещения, но и образует собственные окислы и гидриды. Коррозия является неоднородной из-за участия в ней интерметаллидов и границ зерен, появления трещин и пор в окисной пленке. Параметры спектров также близки к параметрам оксидов Fe_2O_3 и Fe_3O_4 в мелкодисперсном (аморфном) состоянии.

N, имп., 10^3

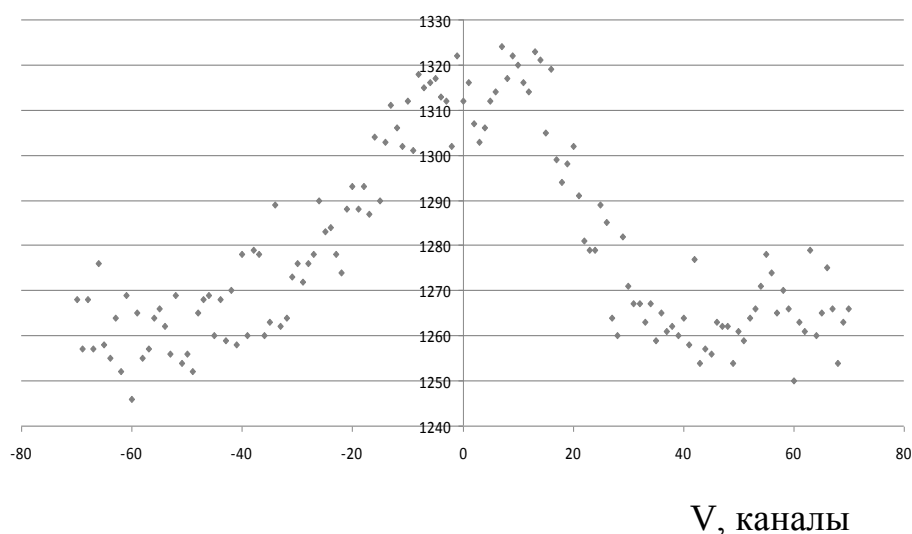


Рис. 6.13. МСКЭ спектр окисленной поверхности сплава $\text{Zr-0,51at\%Fe-0,5at\%Nb}$

Послойный анализ оксидной пленки (после коррозии в воде) путем последовательного металлического снятия слоев (шлифовка поверхности образцов) приводит к выводу об отсутствии других фаз в оксидной пленке (рис. 6.13). Представленные на рис. 6.14 зависимости величины эффекта рассеяния на ядрах Fe^{57} в фазах $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Fe}_2$ и ZrO_2 получены при послойном снятии поверхностных слоев окисленного образца сплава $\text{Zr}+0,5\%\text{Sn}+0,5\%\text{Nb}+0,5\%\text{Fe}$.

Эти зависимости свидетельствуют об уменьшении содержания атомов железа в оксидной пленке в составе фазы ZrO_2 и симбатном росте содержания железа в поверхностном слое в составе исходной интерметаллической фазы $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Fe}_2$ при приближении к границе оксид–металл.

На рис. 6.15 представлена зависимость величины эффекта рассеяния для сплава $\text{Zr}-0,5\%\text{Fe}-1\%\text{Nb}-0,5\%\text{Sn}$, характеризующая однородное распределение частиц интерметаллических включений в поверхностном слое сплава.

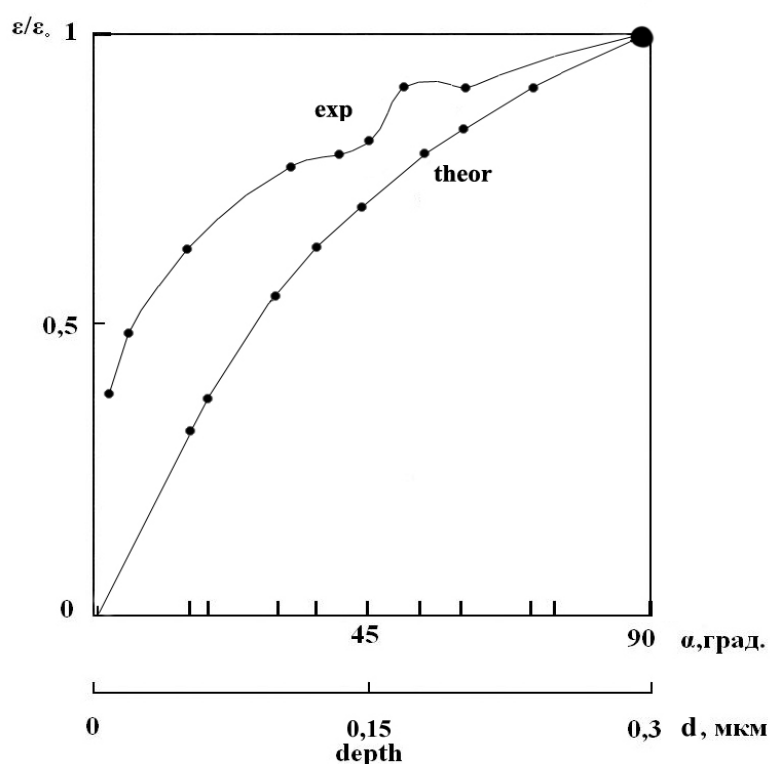


Рис. 6.14. Экспериментальная и теоретическая угловые зависимости величины эффекта рассеяния для сплава $\text{Zr}-0,5\%\text{Fe}-1\%\text{Nb}-0,5\%\text{Sn}$

Экспериментальная зависимость, представленная там же и полученная при послойном анализе поверхностного слоя с помощью регистрации

мессбауэровских спектров рассеяния конверсионных электронов для разных углов падения гамма-квантов на поверхность образца, существенно отличается от теоретической. Это свидетельствует о неоднородности распределения интерметаллидов в поверхностном слое, которая связана в данном случае с повышением концентрации интерметаллических фаз в слое глубиной до 0,2 мкм и удовлетворительно коррелирует с неоднородным распределением легирующих компонентов по сечению частиц интерметаллидов.

Подобного рода неоднородность распределения интерметаллидов в поверхностном слое обнаружена после облучения сплава в работе [263]. Как было показано, степень обогащения поверхностного слоя, т. е. коэффициенты сегрегации интерметаллических включений в сплавах циркония коррелируют со значениями электроотрицательности легирующих добавок по Мидеме, взятой относительно α -циркония в последовательности V, Cr, Nb, Mo, Ta, Cu, Fe [264].

Таким образом, возможна взаимосвязь коррозионной стойкости с относительной электроотрицательностью легирующих добавок относительно циркония в указанной последовательности. В сплавах системы Zr-Fe-Nb интенсивное развитие процесса сегрегации включений начинается с температур 870–900 К и времен термического отжига деформированных сплавов начиная с 5–10 мин. Увеличение содержания Nb до 2,5 % приводит к дальнейшему существенному снижению интенсивности сегрегации железосодержащих включений в поверхностный слой и, следовательно, к изменению динамики миграции включений. Неравномерность областей роста концентрации атомов железа в поверхностном слое, и, следовательно, неравномерность в развитии процесса сегрегации следует связывать со сменой механизмов миграции и торможения включений интерметаллидов. По нашим данным, объемная концентрация включений достигает 3%, а поверхностная концентрация составляет 10–14 %.

На рис. 6.16 представлена зависимость величины изменения веса в результате коррозионных испытаний. Как и ожидалось, коррозионная стойкость сплавов системы Zr-Nb повышена. Однако лабораторные испытания

и испытания в реакторе демонстрируют различную коррозионную стойкость сплавов. Например, для необлученных сплавов Zr-0,5;1;2,5%Nb при коррозии в кислородсодержащей воде коррозионная стойкость с ростом количества ниобия ухудшается, а при облучении наблюдается обратная зависимость [398].

Полученные результаты согласуются с результатами работы [399], в которой с помощью мессбауэровской спектроскопии в геометрии пропускания и рассеяния с регистрацией электронов конверсии выявлено неоднородное распределение атомов железа до глубины 1,5 мкм в оксидной пленке сложнолегированного циркониевого Zr-Fe-Cu-W сплава, окисленного в атмосфере кислорода при температуре 500 С. Обнаружено, что содержание атомов железа на поверхности оксидной пленки выше, чем в сплаве. В слоях глубиной до 0,3 мкм железо находится в основном в виде соединения $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и твердого раствора Fe^{3+} в ZrO_2 . С увеличением глубины слоя от поверхности оксидной пленки общее содержание атомов железа и относительное содержание $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, как и в нашем случае (рис. 3.116), уменьшаются.

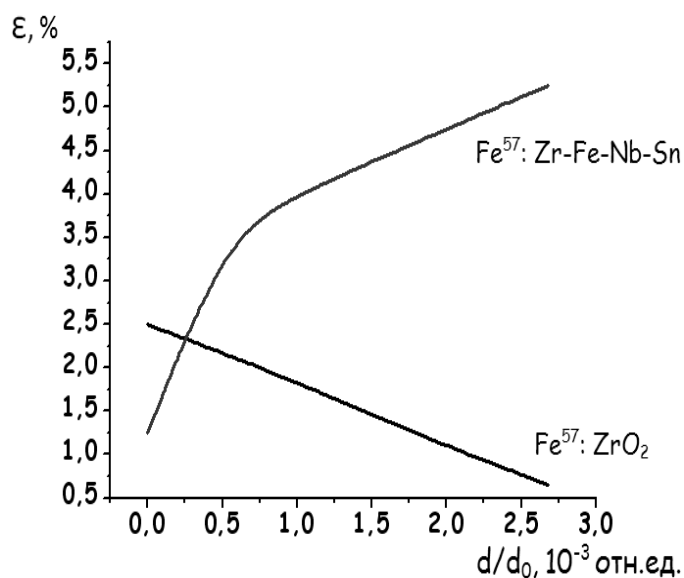


Рис. 6.15. Зависимости величин эффекта рассеяния на ядрах Fe^{57} в составе исходного интерметаллида и оксидной пленки в зависимости от глубины поверхностного слоя для сплава Zr+0,5%Sn+0,5%Nb+0,5%Fe (XI)

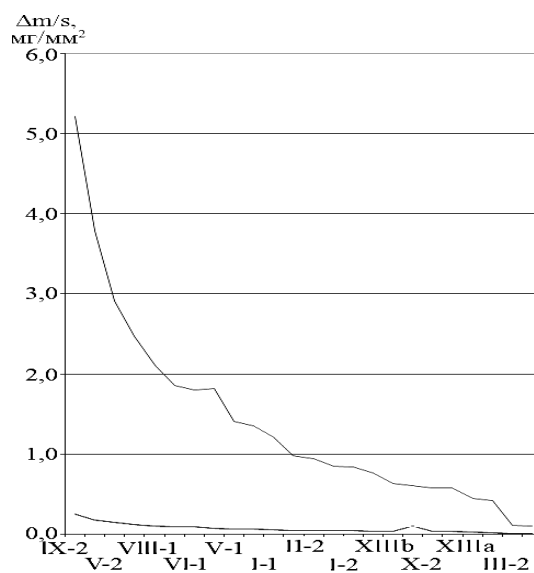


Рис. 6.16. Зависимость привеса от состава сплавов после окисления при 670 К в течение различного времени. Нижняя кривая – 20 ч, средняя – 70 ч, верхняя – 150 ч. Обозначения см. в 6.2

В нашем случае на ранней стадии коррозии формируется оксидный слой на основе ZrO_2 моноклинной модификации. Литературные данные о кристаллической структуре оксидного слоя весьма противоречивы, хотя они весьма важны для определения механизма, отвечающего за перелом кинетических кривых привеса. Как известно, рост оксидного слоя при коррозии циркония происходит на границе раздела металл–оксид за счет транспорта анионов кислорода через слой ZrO_2 , при этом перенос катионов циркония к поверхности практически не наблюдается.

С одной точки зрения, в сплавах Zr при температурах вплоть до 520 К перелом кинетических кривых привеса не связан с растрескиванием, а с развитием пористости оксидных пленок. К развитию пористости приводят процессы рекристаллизации. При этом считают, что на начальной стадии оксидная пленка является тетрагональной модификацией ZrO_2 , стабилизированной напряжениями сжатия (таблица 6.2). Релаксация напряжений во внешних слоях приводит к ее превращению в моноклинную модификацию. С другой стороны, в тонкой окисной пленке и на границе металл–окисел возникают сжимающие напряжения. Внешний слой подвержен растягивающим напряжениям.

Трещины, образующиеся под действием этих напряжений, – первопричина перелома кинетических кривых. Легирование влияет на этот процесс, изменяя пластичность окисного слоя. В нашем случае это приводит к значительному различию микроискажений в оксидной пленке и в циркониевой матрице сплавов (табл. 6.3). Различие в величинах микроискажений увеличивается при росте температуры коррозионных испытаний до 620 К: микроискажения в циркониевой матрице снижаются, а в оксидном слое растут.

Таблица 6.2. Значения микроискажений $\langle \epsilon \rangle^{1/2} 10^3$ матрицы циркония и оксида после коррозии (H_2O , $T=570$ К, 150 ч)

Микроискажения матрицы циркония и оксида	Zr+1%Sn (I)	Zr+0,63%Fe (III)	Zr+0,31%Fe+0,5%Nb (V)	Zr-1%Nb (XII)
$\langle \epsilon \rangle^{1/2} 10^3$	8,02	7,56	6,56	6, 93

Матрицы циркония, $\langle \epsilon \rangle^{1/2} 10^3$ Оксида ZrO_2	1,25	0,87	1,20	1,31
--	------	------	------	------

6.3. Влияние электронной структуры добавок на коррозионную стойкость сплавов

Рассмотрим влияние электронной структуры легирующих добавок на коррозионную стойкость циркониевых сплавов. В различных подходах к разработке сплавов варьируют тип и состав легирующих элементов для получения требуемой прочности. Легирование циркония, в частности, выбор добавок, основан на представлениях теории Вагнера – Хауффе и предположении, что эти добавки легируют не только матрицу сплавов, но и окись циркония, являющуюся полупроводником *n*-типа, влияя тем самым на тип проводимости и сцепление окисной пленки с металлом. Но эта теория применима к плотной гомогенной окисной пленке, притом скорость окисления предполагается определяемой диффузией ионов и переносом электронов в пленке. Существует несколько причин изменения электронной составляющей электропроводности окисной пленки. Одна из них связана с железосодержащими интерметаллидами под тонкой пленкой ZrO_2 , которая образуется на интерметаллидах. Легирующие добавки увеличивают электронную проводимость диоксида циркония, интерметаллиды циркония с Fe, Cr и Ni дают пленки с высокой проводимостью.

При переносе электронов, локализованном в выделениях интерметаллидов, возможно туннелирование электронов через оксидную пленку. Модель электрохимической коррозии сплавов учитывает как легирование ZrO_2 примесями, так и гетерофазность оксидного слоя. Положительное влияние добавок связывается с увеличением электронной проводимости приповерхностного слоя. Кроме того, через оксидную пленку ионы Fe диффундируют к поверхности с образованием оксидов Fe_2O_4 и Fe_2O_3 . Электропроводность такого сложного барьерного слоя зависит от относительных толщин слоев оксидов ZrO_2 , Fe_3O_4 и Fe_2O_3 . Примеси железа в

диоксиде циркония сильно увеличивают электронную проводимость, не влияя на ионную проводимость. В выделениях интерметаллидов перенос электронов локализован. Если проводимость поверхности неоднородна, процессы переноса кислорода и рост оксида будут развиваться вблизи высокопроводящих включений. Основной вклад в полную электронную проводимость при окислении может давать электропроводность поверхности. Этот эффект становится более значимым при увеличении расстояния между выделениями интерметаллидов и роста ионного переноса в условиях равномерного распределения границы кристаллитов оксида. Возможно, что при коррозии в воде протоны мигрируют в интерметаллиды быстрее, чем электроны в противоположном направлении, что увеличивает электропроводность слоя [398].

Попытаемся обнаружить связь между коррозионной стойкостью и электронной структурой легирующих добавок, выбрав в качестве основной характеристики электронной структуры электроотрицательность по Мидеме.

Особенностью циркониевых и титановых сплавов является полиморфное превращение ГПУ (α) $\rightarrow$ ОЦК (β) и электронный фазовый переход [400], сопровождающийся аномалиями кинетических, упругих и высокочастотных свойств [401-404]. При этом надо учитывать реальную электронную структуру циркониевых сплавов. В [404] выполнены расчеты электронной структуры примесей 3d-переходных металлов в ОЦК (β) и ГПУ (α) фазах Ti и Zr, а также 4d-переходных металлов в α - и β -фазах Zr с использованием самосогласованного метода функций Грина.

Электронную структуру одиночных примесей в идеальном кристалле рассчитывали методом ЛМТО функций Грина [404]. В приближении атомных сфер выражение для одноэлектронной функции Грина имеет вид

$$G(R_n + r, R_n + r', E) = \sum Y_L(\hat{r}) R_{nl}(r, E) p_{nl}^{1/2} \left[T_{LL}^{nnl} - \left(\frac{1}{p_{nl}} - \frac{1}{p_{nl}(E - E_{nl}^*)} \right) \delta_{nnl} \right] p_{n'l'}^{1/2} R_{n'l'}(r', E) Y_{L^{10}}(\hat{r}') \quad (6.1)$$

Здесь $Y_L(\hat{r})$ - вещественные сферические гармоники; $L=(l,m)$; R_n — радиус-вектор n -й атомной сферы; $p_{nl} = 2(2l+1)(D_{nl}+l+1)/(D_{nl}-1)$ – потенциальная функция; D_{nl} —логарифмическая производная радиального решения R_{nl} , нормированного на единицу в атомной сфере радиуса S , $p=d R_{nl}(E)/dE$.

Исследование энергии внедрения примеси в рамках функционала локальной спиновой плотности основывалось на том, что изменение полной энергии кристалла складывается на вариации одноэлектронных энергий, учитывающих сложное изменение межатомных взаимодействий в дефектной системе. Для того, чтобы иметь возможность сравнивать энергетические характеристики в ряду примесей с различными «атомными» энергиями, последние необходимо вычесть и рассматривать лишь изменение энергии (ΔE) окружающего кристалла при образовании одиночного дефекта. Поскольку в примесных расчетах потенциал менялся лишь в узле 0, ΔE сводится к изменению лишь зонной энергии и может быть определена с использованием формулы Ллойда для интегральной плотности состояний [16]:

$$\Delta E = \frac{1}{\pi} \int_{E_F}^E dE \left\{ \text{Im} Sp \ln[1 - \Delta T^{00}(E)] - \left[N(E) - \tilde{N}(E) \right] (E - E_F) \right\}. \quad (6.2)$$

Из вычисления разности энергий примесей в обеих фазах следует в полном согласии с экспериментом, что все перечисленные примеси являются β -стабилизаторами, т. е. все примеси переходных металлов стабилизируют ОЦК - фазу. Для примесей Nb и Mo в ГПУ фазе Zr рассчитанная величина энергии внедрения имеет отрицательное значение, свидетельствующее о повышенной тенденции к сплавообразованию у данных элементов. Энергии внедрения ΔE большинства примесей 3d-металлов в Zr больше, чем в Ti, что коррелирует с экспериментальным фактом их меньшей растворимости в Zr, чем в Ti. Важно подчеркнуть, что $\Delta E > 0$ как в ОЦК, так и в ГПУ фазах Ti и Zr, то есть имеет место лишь относительная стабилизация ОЦК фазы, в то время как абсолютно обе фазы дестабилизируются. И действительно, равновесными фазами при

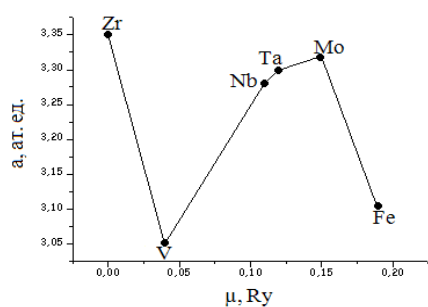
низких температурах для всех 3d-примесей, кроме V, является α -твердый раствор и интерметаллиды [404].

На рис. 6.17 в зависимости от относительной электроотрицательности μ приведены параметры электронной структуры примесей в α -Zr.

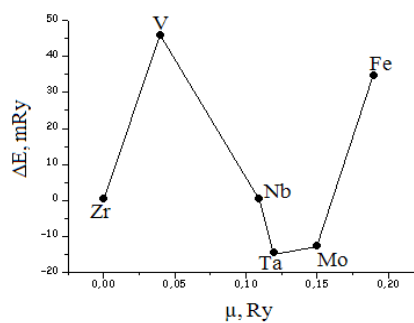
Параметры электронной структуры примесей в α -Zr – атомный размер примеси в α -Zr, энергия внедрения (ΔE) примеси в цирконий; плотность состояний ($N(E_F)$) на уровне Ферми примеси. Кроме того, на рис. 6.17г приведены данные об относительном содержании оксидной железосодержащей фазы ($S_+/S_{исх.}$) в поверхностном слое сплавов, а на рис. 6.17д – значения изомерного сдвига на ядрах Fe^{57} в матрицах Zr и примесей.

Эти данные удовлетворительно согласуются между собой.

Рассмотрим примеси Nb и V в цирконии. Для Nb получено минимальное значение параметра ($S_+/S_{исх.}$), характеризующего повышенную коррозионную стойкость, добавка V уменьшает коррозионную стойкость (рис. 6.16г). Это хорошо согласуется с данными по электронной структуре примесей в цирконии. В случае Nb повышенная коррозионная стойкость согласуется со значениями атомного размера, энергии внедрения, плотности состояний на уровне Ферми и значениями изомерного сдвига на ядрах Fe^{57} , близкими к таким для атомов циркония в матрице α -Zr. В случае V пониженная коррозионная стойкость согласуется со значительно отличающимися от циркония параметрами электронной структуры: с минимальным атомным размером примеси в цирконии, максимальной энергией внедрения, большей плотностью состояний на уровне Ферми и меньшим значением изомерного сдвига, что отвечает большей s-электронной плотности на ядрах Fe^{57} .



а



б

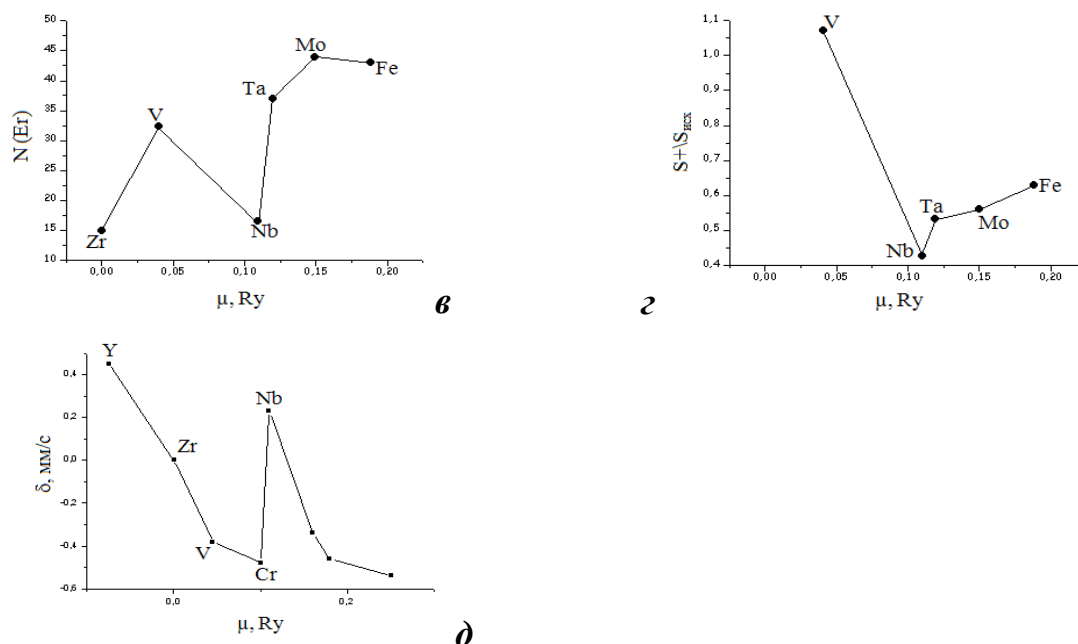


Рис. 6.17. Зависимости от электроотрицательности: а) размера атомной сферы примеси; б) энергии внедрения; в) плотности состояний на уровне Ферми; г) толщины оксидного слоя; д) изомерного сдвига на ядрах Fe⁵⁷ в матрицах металлов

Анализ зависимости коррозионной стойкости циркониевых сплавов от относительной электроотрицательности μ легирующих добавок приводит к выводу, что коррозионная стойкость коррелирует, как со значениями μ , так и с параметрами электронной структуры примесей в цирконии: значениями атомного размера примесей в α -Zr; значениями плотности состояний на уровне Ферми примесей при легировании циркония; изменением энергии внедрения примесей в цирконий; изомерным сдвигом на ядрах Fe⁵⁷; значениями s-электронной плотности на ядрах Fe⁵⁷. Коррозионная стойкость наиболее высока в случае сплавов Zr-Fe-Nb-Sn, что соответствует среднему уровню сегрегации интерметаллидов в сплаве, более однородному их распределению на поверхности и в объеме, уменьшению плотности состояний на уровне Ферми, минимальному значению энергии внедрения примесей в сплав, наибольшей близости атомных радиусов примеси с радиусом циркония.

В материалах 15-го симпозиума по проблемам циркония приведены данные о формировании оксидного слоя на поверхности промышленного сплава Zry-4 (циркалой-4) после испытаний в автоклаве в деаэрированной воде при температуре 530K, давлении 18 МПа и экспозиции 365 дней. В таких

условиях образовалась оксидная пленка, состоящая из смеси кристаллической и аморфной оксидных фаз [405]. Как и в наших работах [384–393], посвященных исследованию начальной стадии коррозии бинарных и тройных сплавов на основе циркония с различными легирующими добавками, в циркалоев-4 наблюдали объемные дефекты нанометрового масштаба, представляющие собой аморфные кластеры в оксидной пленке. В работах [391; 392] при значительно меньших временах экспозиции и иных условиях коррозии на основе данных мессбауэровской спектроскопии эти кластеры были идентифицированы как мелкодисперсные выделения оксидных фаз с примесью α - $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Кроме того, можно изложить задачи будущих исследований. Поскольку эволюция микроструктуры оксидных пленок является одним из основных процессов, определяющих ход коррозионных явлений при испытаниях циркониевых сплавов, то необходимо детальное изучение эволюции микроструктуры оксидов для повышения коррозионной стойкости. В дальнейших исследованиях необходимо изучить эффекты влияния легирующих элементов на поверхностную энергию оксида циркония и эффекты влияния частиц вторых фаз в оксидных пленках на процессы конденсации вакансий и рост пор. Таким образом, как следует из приведенных выше данных, структура двойных, тройных и более сложных сплавов циркония, их фазовый состав, предварительная термомеханическая обработка, старение сплавов во многом определяют процессы взаимодействия с газами и коррозионную стойкость циркониевых сплавов в агрессивных средах.

Отметим следующие важные результаты исследований коррозии Zr-сплавов.

Коррозия циркалоев общая (равномерная) и нодулярная (неравномерная) связаны с выделением и коагуляцией интерметаллических частиц, содержащих Fe, Cr и Ni [406]. Равномерная коррозия наблюдается, когда процесс выделения интерметаллических частиц незавершен или происходит во время коррозионных испытаний.

В нашем случае это сплав $Zr+0,63\text{вес.}\%Fe$, на поверхности которого, по-видимому, образуется слой интерметаллида достаточно высокой степени сплошности. Стехиометрия и кристаллическая структура интерметаллидов в циркало-2 и циркало-4 различны [407]. При толщинах пленки 100–200 Å поверхность покрыта эпитаксиальными островками ZrO_2 , оксид становится сплошным при толщине 1000–2000 Å [408]. Скорость равномерной коррозии значительно падала при среднем размере частиц 0,04–0,05 мкм, в то время как нодулярная коррозия резко возрастала, когда средний диаметр частиц $>0,06$ мкм [409]. Пути образования атомарного кислорода и вакансий является реализация последовательных процессов – формирование интерметаллической фазы Zr_2Fe (типа $CuAl_2$), которая при дальнейшем окислении превращается в фазу типа $NiTi_2$. В [410, 411] приведены для α -Zr значения объемного коэффициента диффузии $D_v=5,9 \cdot 10^{-6} \exp(-Q_0/RT) \text{ м}^2/\text{с}$, где $Q_v=218 \text{ кДж/моль}$. Параметры зернограницной диффузии в α -Zr следующие $D_g=5,9 \cdot 10^{-6} \exp(Q_g/RT)$, где $Q_g=0,6Q_v$ при размере зерна 5–11 мкм с толщиной границы h .

Полученные нами результаты согласуются с данными по физико-химическому состоянию атомов железа в спеченных образцах ZrO_2 и α - Fe_2O_3 в виде твердых растворов атомов железа в ZrO_2 . После спекания при высокой температуре образуются состояния атомов железа, соответствующие Fe^{2+} , Fe^{3+} , причем состояние Fe^{2+} , имеет две модификации (Fe_I^{2+} , Fe_{II}^{+2}). Окисление полученных образцов на воздухе позволяло переводить часть атомов железа из указанных состояний в α - Fe_2O_3 , а отжиг в вакууме – в исходное состояние [412–414].

По мнению авторов [225, 226] легирование железом повышает коррозионную стойкость, а в сочетании с другими элементами снижает и радиационный рост. Ряд теорий и гипотез коррозионных процессов циркониевых сплавов не учитывает изменения состояния атомов железа в оксидных пленках, и поэтому не могут достоверно объяснить роль железа в повышении коррозионной стойкости.

В данной работе показано, что оксидные пленки циркониевых сплавов неоднородны по составу и многофазны и гетерогенизация влияет на защитные

свойства оксидных пленок. В работе [393] нами приведены данные об особенностях формирования оксидных пленок на поверхности сплавов циркония, о формировании на поверхности сплава циркониевых сплавов смеси кристаллической и аморфной фаз. Наблюдались объемные дефекты нанометрового масштаба представляющего собой аморфные кластеры атомов, эти кластеры были расшифрованы как аморфные оксидные фазы с примесью α - Fe_2O_3 в аморфном состоянии.

Распределение частиц вблизи границы раздела «сплав – оксидная пленка» способствует не только снижению напряжений, но перекрытию путей проникновения кислорода. Мы обнаружили, что даже в бинарном сплаве $\text{Zr}-1,07\%\text{Sn}$ при коррозии в кислороде образуются мелкодисперсные частицы оксида SnO_2 в матрице ZrO_2 . В наших экспериментах на ранней стадии коррозии Zr и его сплавов обнаружена моноклинная модификация ZrO_2 .

Для повышения коррозионной стойкости необходимо задерживать микроструктурную эволюцию оксида. На часть этих вопросов мы попытались ответить в работах [384-393].

6.4. Формирование мультимасштабных структур в сплавах циркония

В нано-, мезо-, микро- и макромасштабах твердотельных структур проводятся многочисленные исследования с помощью различных экспериментальных и компьютерных методов в следующих направлениях: структура дефектов и дислокаций, динамические свойства дефектов, динамика дислокаций, поверхность и поверхностные дефекты, структура границ зерен, моделирование микроструктуры на нано- и мезоуровнях, спектроскопия, измерения зарядовой плотности.

В несколько иной трактовке многомасштабного моделирования выделяется направление компьютерного анализа начиная с атомного уровня и завершая макрокристаллическими структурами [415, 416].

На основе модели регулярных мультимасштабных структур были исследованы процессы формирования крупномасштабных структур в мультидиапазоне характерных размеров 0,1–10 нм на поверхности

монокристалла графита и фазовые полиморфные превращения в цирконии. В сплавах на основе циркония впервые предложена формулировка анализа моделирования и исследования мультимасштабных структур на основе обнаруженной сегрегации выпадающих в матрице Zr железосодержащих интерметаллических фаз [264]. Эти процессы обусловлены симбатными процессами роста зерен, миграции границ зерен, совместно с включениями интерметаллических фаз, ростом зерен и ростом включений фаз в мультидиапазонах с характерными размерами 1–50 мкм, 10–100 нм, 20–30 нм (рис. 6.18 – 6.20).

Такие параметры мультидиапазонов связаны с соответствующими процессами модификации и эволюции нано-, микро- и макроструктуры:

- коагуляция частиц интерметаллических фаз (нанометрический масштаб 20 – 100 нм),
- изменение степени когерентности связи интерметаллических фаз с циркониевой матрицей при сложном легировании сплавов (масштаб 20 – 30 нм)
- сегрегация интерметаллических фаз в тонких поверхностных слоях при термическом отжиге (масштаб 100 – 300 нм)
- миграция межзёренных границ и рост зерен циркониевой матрицы в микроструктурном диапазоне (масштаб 1 – 100 мкм).

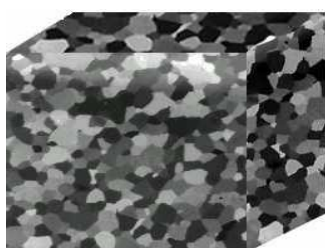


Рис. 6.18.
Структурная схема
образца с
макроструктурой в
диапазоне 100 мкм – 1
см



Рис. 6.19.
Микрофотография
структуры Zr сплава в
диапазоне 10 – 100 мкм

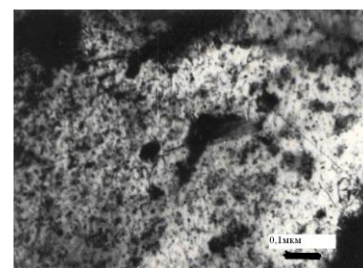
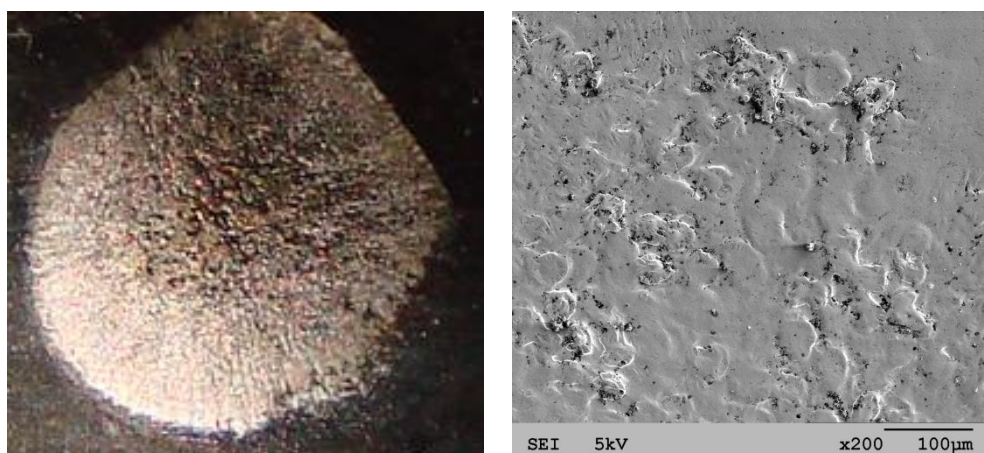


Рис. 6.20.
Микрофотография
структуры сплава Zr-
0,51%Fe-0,5%Nb в
диапазоне 0.1 – 1 мкм

Процессы формирования многомасштабных структур происходят в выделенных взаимосвязанных характерных мультидиапазонах 20 – 300 нм и 1 – 100 мкм. что проиллюстрировано данными, приведенными на рис. 6.21.

Физические процессы, происходящие при полиморфных и мартенситных превращениях, легировании циркония, деформации и двойниковании, выпадении в металлической матрице частиц вторых фаз и интерметаллидов, сегрегации и миграции фаз, облучении циркония и его сплавов, коррозии циркония и его сплавов, росте оксидных пленок на цирконии и его сплавах существенно расширяют нанометрический диапазон формирования структур.

Тем самым возникает настоятельная необходимость анализа мультимасштабных структур, включая в рассмотрение следующие иерархические уровни масштабирования: нанометрический уровень; мезоскопический уровень; микроструктурный уровень; макроструктурный уровень. Микроструктурный уровень масштабирования ярко проявляется в обсуждавшемся выше явлении приповерхностной сегрегации интерметаллидов размером до 0,2–0,5 мкм в сплавах $Zr-Fe^{57}$ и $Zr-Fe^{57}-M$ ($M=Nb, Mo, Ta, Cr, Cu$), начиная с температур отжига 773 К. Так, например, оценка подвижности M изменяется в пределах 10^{-12} – 10^{-16} м⁴/Дж·с для различных режимов обработки деформированных сплавов, в том числе пучковой и лазерной [141]. В таблице 6.3 приведены некоторые параметры приведенных уровней мультимасштабирования.



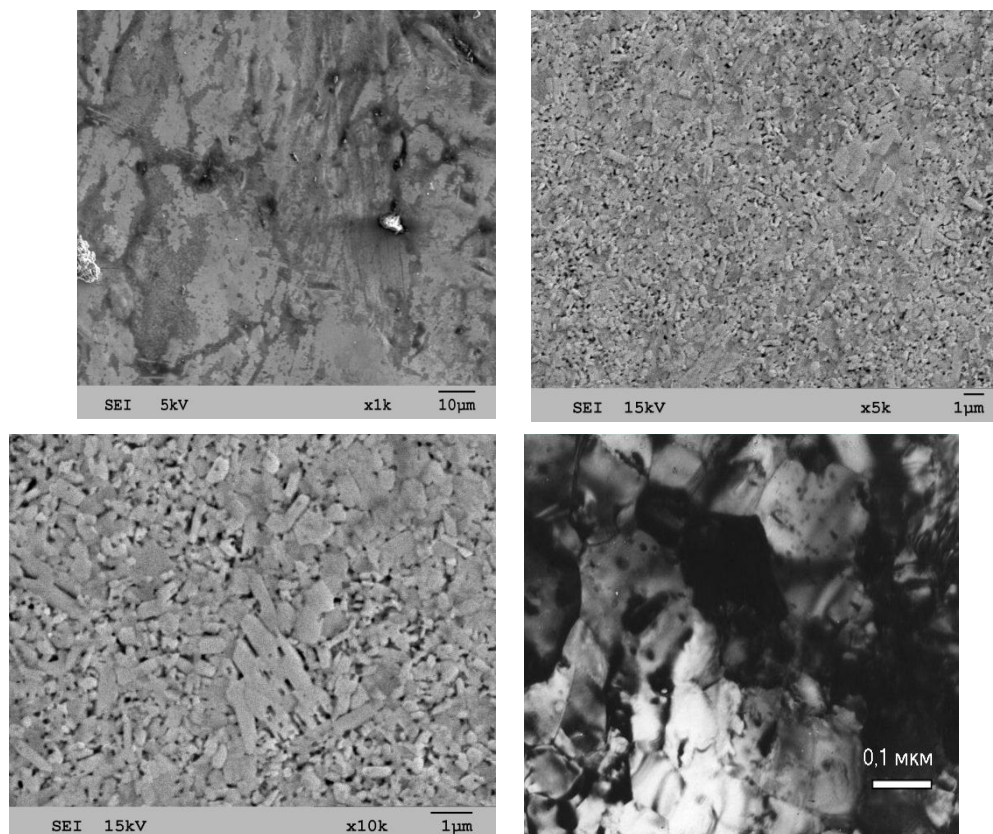


Рис. 6.21. Характерные примеры формирования мультимасштабных структур в результате одного эксперимента – лазерного импульсного облучения поверхности циркониевого сплава (§ 3.7) при изменении масштабирования в пределах от 5 мм (слева вверху) до 0,1 мкм (справа внизу)

Таблица 6.3. Мультимасштабные структуры в цирконии и его сплавах

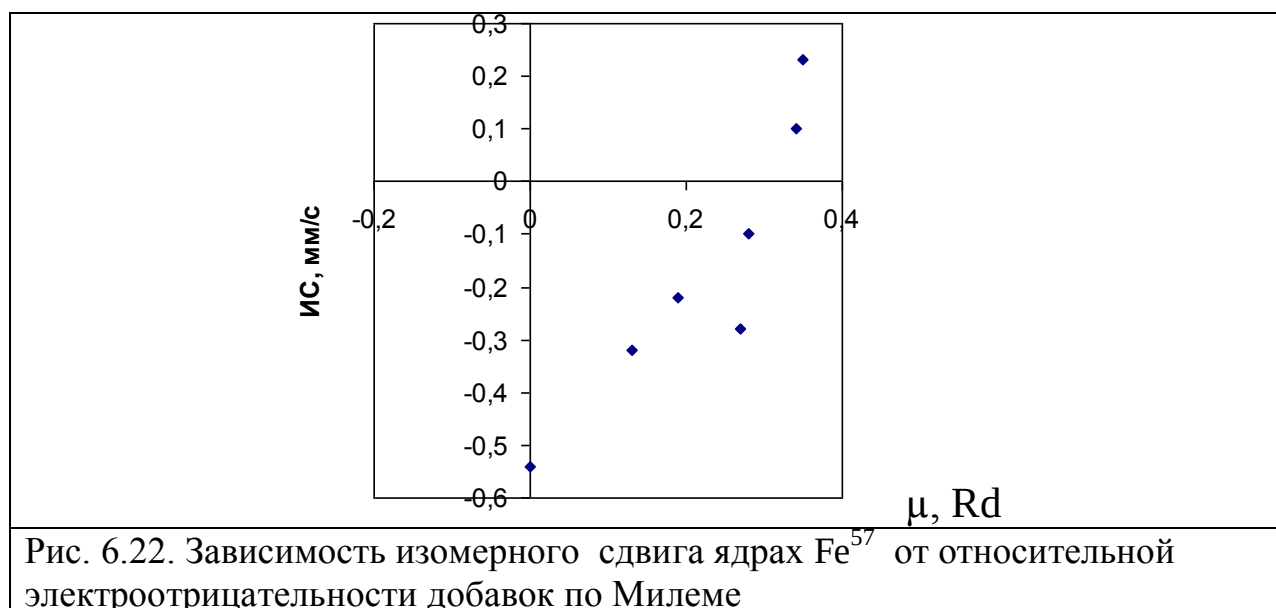
Масштаб структуры	Характерные размеры	Сплав и генезис структуры	Эволюция структуры
Наноструктура Элементарная ячейка α -Zr	$a = 3,2317 \text{ \AA}$ $c = 5,1476 \text{ \AA}$ $c/a = 1,5928$	Zr: α -фаза	Полиморфное $\alpha \rightarrow \beta$ превращение при повышении температуры при 1135 К
Элементарная ячейка β -Zr.	$a = 3,609 \text{ \AA}$		Превращение $\beta \rightarrow \alpha$ при понижении температуры
Полиморфное превращение β -Zr $\leftrightarrow \alpha$ -Zr ¹	Зародыши α -фазы в форме пластин	Плоскость габитуса α -пластин $\{111\}_\beta$	
β -Zr с добавкой ^{59}Fe		Быстрая диффузия Fe в β -Zr по вакансионно-межузельному механизму	Fe ускоряет самодиффузию Zr с линейным коэффициентом $b = 47$
Zr-N ₂	$a = 3,26 \text{ \AA}, c = 5,22 \text{ \AA}$		
Zr-H ₂	$a = 3,2335 \text{ \AA}, c = 5,1520 \text{ \AA}$ $c/a = 1,539$		
Zr-1 мас.%Nb	$c/a = 1,5931 \text{ \AA}$		
Zr - (0,0036 - 0,21)вес.%Fe			Предел растворимости (0,01±0,001) вес% Fe

Zr-1,3%Sn-1%Nb-0,4%Fe-0,1O ₂ , фаза ZrO _{0,35}	Для фаз ZrO _{0,35} : $a = 5,65 \text{ \AA}$, $c = 5,20 \text{ \AA}$ объем $V = 144 \text{ \AA}^3$	Подобно интерметаллидам Zr ₃ Fe и Zr(NbFe) ₂ образуется субоксидная фаза ZrO _{0,35} - упорядоченный твердый раствор кислорода в цирконии	Оксидная фаза выделяется в виде кластеров размером 3-5 нм. Наблюдается выделение ZrO _{0,35} и объединение выделений ZrO _{0,35} до 20 нм
Мезоструктура	Предвыделения наноструктур размером 10 Å - 100 Å. Тонкие пленки на поверхности циркония. Выделения оксидных фаз в матрице. Двойники и мартенситные пакеты. $a = 3,21 + 0,010 \text{ \AA}$, $c = 5,155 + 0,005 \text{ \AA}$, $c/a = 1,604 + 0,006$	Zr-1,1 мас.%Cu; 0,2 мас.%Cu	
Коррозия циркалоя-4 (Zry-4)	Частицы оксидов от 5 нм до 200-300 нм	Рост аморфных и кристаллических частиц до морфологии зерен колонного типа с включениями аморфных оксидов	
ZrO ₂ на поверхности циркалоя -2	Аморфные фазы в пленках тоньше 1000 Å	ZrO ₂ в пленка 1000-2000 Å	
Сплавы Э635 и Zry-2 с изотопами ⁵⁷ Fe та ¹¹⁹ Sn	Только 30% атомов железа входят в твердый раствор в цирконии, а другие - в выделения Zr ₃ Fe и (Zr _{1-x} Nb _x) ₂ Fe в сплавах Э635 та Zr ₂ (Fe,Ni) и Zr(Fe,Cr) ₂ в сплаве Zry-2	Пересыщенный твердый раствор при отжиге частично распадается, после автоклавирувания появляются интерметаллические соединения железа. Реакторные материалы содержат выделения	
ZrO ₂ (в зависимости от легирующих добавок) - в 3 модификациях - моноклинной, тетрагональной и кубической ²	В оксидной пленке - столбчатые и равноосные зерна меньше 100 нм в циркалоя-2 при толщинах пленки 100-200 Å поверхность сплава покрыта эпитаксиальными островками ZrO ₂ . Слой ZrO ₂ полностью покрывает сплав при толщинах от 1000-2000 Å	Кислород диффундирует по границам кристаллитов ZrO ₂ , поэтому увеличением размеров кристаллитов и толщины пленки можно объяснить отклонение кинетики окисления от параболического закона	При окислении циркалоя-2 при 500 °C формируется столбчатая структура оксидного слоя, выделения второй фазы могут препятствовать росту столбчатых кристаллов в циркалоях при низких температурах
Окисление α-Zr в водяном паре в диапазоне	Размер кристаллов оксида изменяется в диапазоне	Рост оксидов на Zr происходит за счет переноса кислорода по	

$T = 350\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$	$d = 0,004 - 0,011\text{ мкм}$	границам зерен оксида “короткими путями” к металлу	
Микроструктура	1 – 100 мкм	Миграция межзеренных границ и рост зерен циркониевой матрицы в микроструктурном диапазоне (1–100 мкм). Микротрещины.	
Макроструктура	100 мкм – 1 мм	Крупные зерна в поликристаллах, большие блоки в монокристалле. Толстые оксидные пленки, макротрещины	

\

Наноструктурный уровень проявляется в представленной на рис. 6.22 характерной зависимости изомерного сдвига (ИС) на ядрах атомов Fe^{57} в металлических матрицах Y, Zr, V, Cr, Nb, Ta, Mo, Fe, Ni от электроотрицательности легирующих добавок в составе интерметаллических фаз в указанной последовательности. Увеличение изомерного сдвига в случае мессбауэровского изотопа Fe^{57} соответствует уменьшению s-электронной плотности на ядрах Fe^{57} (масштаб 10^{-12} см) в данных металах. \



Последовательность позиционирования легирующих добавок коррелирует с аналогичными зависимостями от относительной электроотрицательности таких

параметров: описывающих атомную структуру (масштаб 10^{-8} см) – размерный фактор, отношение c/a для циркониевой матрицы сплавов, квадрупольное расщепление (искажение кристаллической структуры) и описывающих эволюцию микроструктуры, миграцию и сегрегацию фаз (разделы 3 - 5).

Таким образом, как на наноструктурном, так и микроструктурном уровнях возможно единое описание различных структурных и фазовых превращений и физических явлений в сплавах циркония. Так, динамика миграции мелкодисперсных частиц железосодержащих интерметаллических включений в поверхностные слои деформированных сплавов при их термическом отжиге в диапазоне температур 570–1070 К обусловлена высокой подвижностью границ зерен в циркониевой матрице. Эти эффекты тесно связаны с процессами формирования мультимасштабных структур в мультидиапазонах 20–300 нм и 1–100 мкм.

Такие параметры мультидиапазонов связаны с одновременно развивающимися процессами коагуляции частиц интерметаллических фаз, сегрегации интерметаллических фаз в тонких поверхностных слоях при термическом отжиге, изменения степени когерентности связи интерметаллических фаз с циркониевой матрицей при сложном легировании сплавов в первом случае и миграцией межзеренных границ, ростом зерен циркониевой матрицы – во втором случае.

6.5. Свойства поверхности циркония с гексагональной структурой на примере графита

В процессах формирования многокомпонентных кристаллических систем, таких как кристаллизация, полиморфные и мартенситные превращения, эпитаксиальный рост монокристаллов и тонких пленок, образование гетероструктур, должны выполняться фундаментальные симметричные и кристаллогеометрические соотношения. При этом возникает проблема анализа соотношений симметрии кристаллов с федоровской группой $\Phi = G^3_3$ и симметрией входящих структурных элементов. В зависимости от типа симметрии элементов G^3_0 иногда можно указать простые соотношения с

симметрией положения в кристалле. В большинстве структур элементы находятся в узлах с более низкой симметрией с выполнением принципа Кюри. Фундаментальными требованиями являются принцип минимума свободной энергии $F=U-TS$ и выполнение условий максимально плотной упаковки атомов в кристалле. Аналогично предпереходным структурным состояниям, наблюдаемым в металлах при полиморфных превращениях (например, в Ti, Zr, Hf), обнаружены многообразные предпереходные состояния в сплавах и многокомпонентных металлических системах при мартенситных превращениях [275]. При этом на микроскопическом уровне реализуется неустойчивость кристаллической решетки по отношению к смещениям атомов динамического или статического характера, что проявляется в формировании зон локальной неустойчивости различного масштаба.

Теория диссипативных структур позволяет объяснить механизмы возникновения упорядоченных структур в открытых неравновесных системах с диссипацией. Кристалл, являясь упорядоченной системой атомов, представляет собой пример диссипативной структуры. Кроме того, в последнее время особое внимание привлекают явления формирования регулярных пространственных структур с распределенными крупномасштабными дефектами. Во многих случаях топология структуры, образованной такими дефектами, оказывается подобной топологии основной кристаллической решетки.

Структуры кристаллического типа могут быть описаны с помощью функции электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ и обладают, благодаря своей периодичности, четко выраженным узким линейчатым спектром в $\mathbf{k}$ -пространстве. Именно в условиях слабого превышения потока энергии над диссипативными процессами формируются пространственные структуры с линейчатым пространственным спектром [417].

С точки зрения теории диссипативных структур любая структура и, в частности, кристаллическая решетка формируется в результате некоторого процесса – первичной неустойчивости, обладающей определенным инкрементом (обратным характерным временем развития) и насыщающей нелинейностью. Эта нелинейность обусловлена отклонением от положения

равновесия достаточно однородной подсистемы атомов, внутри которой преобладают двухчастичные взаимодействия с ближайшими соседними атомами. На стадии первичной неустойчивости процесс формирования периодической структуры практически завершается. Кроме основного механизма взаимодействия, в системе зачастую присутствуют вторичные неустойчивости, проявляющие себя лишь в условиях, когда процесс построения первичной структуры близок к завершению. Это обстоятельство дает основания рассматривать процесс их возникновения как вынужденное нарушение симметрии, а сами нарушения – распределенными дефектами основной структуры. Подобные каскадные процессы обычно реализуются в средах с поглощением или с потерями на излучение энергии, где возникающие регулярные структуры можно считать диссипативными. В средах с кубической нелинейностью (а такой тип нелинейности наиболее характерен для систем рассматриваемого типа) такие вторичные процессы носят характер модуляционных неустойчивостей резистивного или диссипативного типа.

Кристаллическая решетка может сформироваться в результате одного из описанных выше процессов), обусловленных первичной неустойчивостью с насыщающей нелинейностью. Эта нелинейность обусловлена отклонением от положения равновесия атомов кристалла, за счет преобладающих двухчастичных взаимодействий. На стадии первичной неустойчивости процесс формирования периодической структуры практически завершается, а затем происходит сужение спектра возмущений из-за нелинейного механизма конкуренции возмущений [418, 419]. Анализ развития и насыщения таких неустойчивостей существенно облегчается из-за наличия малого параметра – отношения амплитуд вторичной структуры (модуляции) к амплитуде первичной.

Как и в рассмотренном ранее случае образования самоподобных структур на поверхности графита эволюционное уравнение в средах с преимущественной кубической нелинейностью, описывающее формирование пространственных структур, запишем в виде [418]:

$$\mathbf{L}_k(\varepsilon)\mathbf{a}_k \equiv \frac{\partial a_k}{\partial t} + \varepsilon(k)a_k = \iiint dk_1 dk_2 dk_3 a_{k_1} a_{k_2} a_{k_3} \delta(k - k_1 - k_2 - k_3) [V_{k,k_1,k_2,k_3} + \alpha S_{k,k_1,k_2,k_3}] + f_k$$

(6.3)

где a_k – Фурье-образ возмущений. Матричные элементы взаимодействия пространственных мод V_{k,k_1,k_2,k_3} и S_{k,k_1,k_2,k_3} определяются видом взаимодействия возмущений в системе и отвечают за формирование первичной структуры кристалла и её модуляции – вторичной фазы (при малых α). Предположим, что такой процесс происходит при образовании предпороговых структур при полиморфных превращениях.

Величина $\varepsilon(k)$ имеет локальные максимумы вблизи $k = k_{0i}$ ($i = 1, 2, \dots$) и быстро убывает при удалении от этих точек, причем, если волновые векторы k заметно отличаются от k_{0i} , то $\varepsilon(k_{0i}) < 0$, что определяет сильное подавление таких возмущений, например, за счет эффектов выноса энергии фононами из области взаимодействия при полиморфных превращениях. Однако, этого мало для формирования пространственной структуры. Выбор системой пространственной ориентации происходит за счет наличия у функций $\sim V$ и S (или у соответствующего интеграла – потенциала Ляпунова, если последний существует) локальных минимумов в этих направлениях (точнее, для определенной симметрии связанных группировок обратных векторов решетки). Величины $|k_{0i}|^{-1}$ отвечают минимумам потенциала взаимодействия отдельных атомов, а $\max \varepsilon(k_{0i})/V$ определяет плотность среды. Согласно [419] линейный оператор $L_k(\varepsilon)$ определяет выбор вида спектра в k -пространстве, заданный типом двухчастичного взаимодействия и определяет характерные значения длин волновых векторов (обратных характерному размеру) среды, обусловленные балансом сил притяжения и отталкивания при двухчастичном взаимодействии. Собственные значения оператора и длины собственных волновых векторов определяются как $\varepsilon(k_{0i})$ и $|k_{0i}|$, соответственно.

Нелинейные слагаемые, пропорциональные V и S соответственно, позволяют учесть основные многочастичные взаимодействия, а именно взаимодействия ближайших соседей при трансформации структуры. По

существованию, практически не изменяя характерных равновесных размеров между узлами – атомами (и, тем самым, длин собственных векторов $|\mathbf{k}_{0i}|$), нелинейные слагаемые, пропорциональные V и S , определяют их ориентацию, то есть формируют пространственную периодическую структуру. Матричный элемент $V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3}$ определяет характеристики элементарной ячейки в объеме кристалла. Эффекты на границе определяются поправкой $\alpha S_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3}$, где α – коэффициент, характеризующий отношение поверхностных сил к силам объемного характера, а $S_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3}$ – матричный элемент, учитывающий наличие границы. При достижении спектральными амплитудами величин $\varepsilon_1/\min V$, где $\varepsilon_1 = \varepsilon(\mathbf{k}_{0i})$, влияние на эволюцию системы более слабого физического механизма, обусловленного наличием границы, возрастает. При достижении интенсивности первичной структурой некоторых критических значений, возникает вторичная неустойчивость модуляционного типа. В таком случае должны существовать зависящие от $|a_k|^2$ характерные параметры порядка R и их критические значения R_{cr} . Величина превышения порога вторичной неустойчивости $\varepsilon_2 = (R_{2\max} - R_{2cr})/R_{2cr}$ (где $R_{2\max}$ – величина, соответствующая стационарному состоянию при $\alpha=0$) определяет характерные времена развития вторичного процесса, интенсивность и пространственные масштабы модуляции первичной структуры.

Подобно максимумам вторичной неустойчивости расположена система собственных волновых векторов прямой решетки с коэффициентом подобия $\varepsilon_2 = (R_{2\max} - R_{2cr})/R_{2cr}$. Это приводит к значению коэффициента подобия, пропорциональному (ε_2^{-1}) для первичной и вторичной структур, характеризующих, например, полиморфное превращение типа ГПУ - ОЦК.. Так, в цирконии происходит переход от структурного типа А3 к структурному типу А2 с изменением симметрии решетки: $C6/mmc - Im3m$. Амплитуда модуляции первичной структуры пропорциональна ε_2 . Параметр, определяющий неустойчивость первичной кристаллической решетки, можно положить равным отношению интенсивности модуляции к интенсивности первичной структуры и он оказывается пропорциональным ε

Таким образом, возникающая в кристаллах при фазовых превращениях регулярная предпороговая структура в нелинейной среде неустойчива. Эволюция неустойчивости первичной решетки кристалла приводит к регулярному крупномасштабному смещению атомов из положений, характерных для исходной совершенной решетки. В зонах наибольшего отклонения атомов происходит пространственный сдвиг атомных рядов. При рассматриваемых превращениях (с образованием предпороговых структур) отношение параметра элементарной ячейки кристалла и характерной крупномасштабной атомной сетки порядка 10^{-3} . Соответственно, получим оценку для $\varepsilon_2 \sim 10^{-3}$. Вследствие этого следует предполагать, что характерное время формирования предпороговых структур в 10^3 раз превышает время формирования регулярной атомной решетки. Появление нового масштаба времен, большого по сравнению с характерными временами жизни фононов, качественно совпадает с основным результатом с учетом эффектов внутримодовых ангармонизмов.

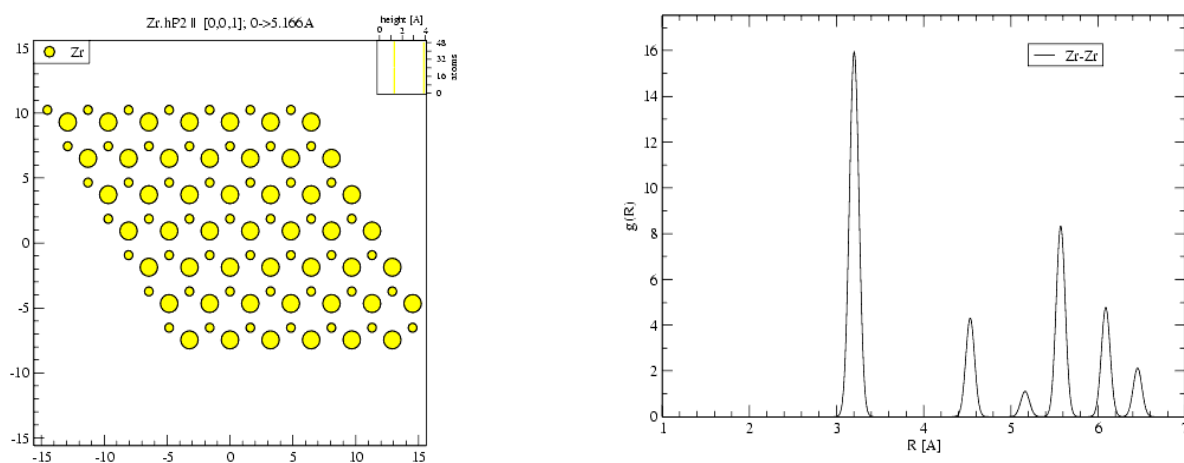


Рис. 6.23. Гексагональная сетка поверхности циркония (слева) и функция взаимодействия атомов циркония в зависимости от расстояния между ними (справа)

На рис. 6.23 приведена структура поверхности циркония в плоскости параллельно направлению $[001]$ и вид парного взаимодействия атомов циркония в зависимости от расстояния $[420]$.

Формирование самоподобных и мультимасштабных структур при полиморфных превращениях, таким образом, является скорее общим правилом,

чем исключением в тех случаях, когда первичный процесс и вторичная неустойчивость развиваются в узких интервалах в пространстве волновых чисел, а рост возмущений вне этих интервалов сильно подавлен.

Графит является популярным ядерным материалов, как и цирконий. Кроме того, графит как слоистый кристалл позволяет получать атомно-гладкую поверхность с двумерной гексагональной структурой путем скола. Такая двумерная поверхностная гексагональная сетка соответствует базисной плоскости решетки циркония. Поэтому обсуждаемые процессы формирования структур на поверхности циркония можно проиллюстрировать экспериментальными результатами исследования атомно-чистой поверхности графита методом сканирующей туннельной микроскопии [421-424]. На основе модели регулярных мультимасштабных структур были исследованы процессы формирования крупномасштабных структур в мультидиапазоне характерных размеров 0,1-10 нм на поверхности монокристалла графита.

Первоначально практический интерес к графиту и его производным был вызван острой необходимостью его использования в ядерных установках, в том числе энергетических [425]. К настоящему времени этот интерес значительно расширился вследствие разработки процессов интеркалирования графита, открытия фуллеренов и нанотрубок, создания моноатомных слоев графена (*Graphene*) [426].

Создание и применение графена вызывает необходимость исследования новых свойств моноатомных слоев графита и их связи с особенностями электронного строения атомов углерода в модификации графита. Рассмотрим формирование моноатомных поверхностных слоёв графита и моделирование отщепления моноатомных слоёв от поверхности графита.

В качестве объекта исследования использовался высокоориентированный кристалл графита. Очистку поверхности графита и одновременно образование реальной атомной поверхности кристалла слоистого типа производили скалыванием верхнего слоя кристалла непосредственно перед измерением. Исследование поверхности графита методом сканирующей туннельной микроскопии проводили при нормальных условиях на сканирующем

туннельном микроскопе СТМ-1. Направления сканирования выбирались в направлениях a и b (рис. 6.24а). В двумерном случае необходим учет атомов в смежных слоях и разделение их на атомы двух сортов (рис. 6.24б). На рис. 6.25 приведены профили распределения электронной плотности для различных по масштабу изображений участка в выбранных выше направлениях (рис. 6.24а). Профили получены сканированием в режиме стабилизации туннельного тока при максимальном увеличении. Наблюдались упорядоченные ряды гексагональной структуры графита: шестиугольник состоит из атомов с разным уровнем локальной плотности состояний. Отметим значительные периодические отклонения в высоте положений локальных максимумов электронной плотности не только двух соседних атомов. Такие отклонения наблюдаются и на расстояниях, значительно превышающих характерный размер элементарной ячейки. При этом наблюдается увеличение перепада высот при сканировании таких структур. Полученные экспериментальные данные были использованы при построении трехмерных диаграмм для ячеек 7×7 с помощью программы Harvard Chart XL 2,0. Эти 3D диаграммы отражают строение моноатомного поверхностного слоя графита.

На рис.6.26 и 6.27 представлена структура моноатомного слоя высокоориентированного графита в различных масштабах.

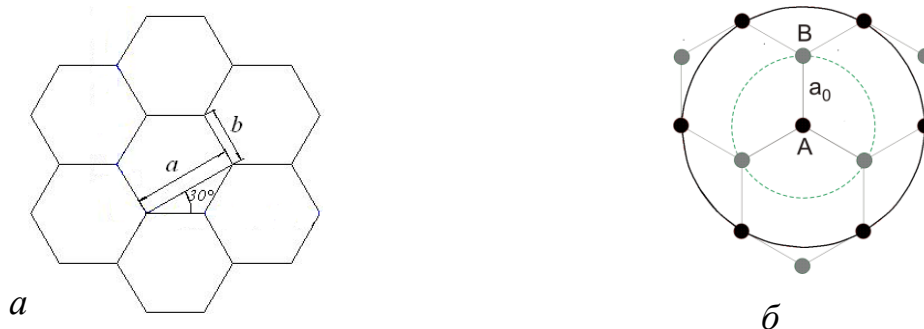


Рис. 6.24. Структура графита характеризуется параметрами a и b (а). сплошная окружность соответствует ближайшим соседям из подрешётки кристалла (А), пунктирная окружность соответствует атомам (В) из второй подрешетки (б)

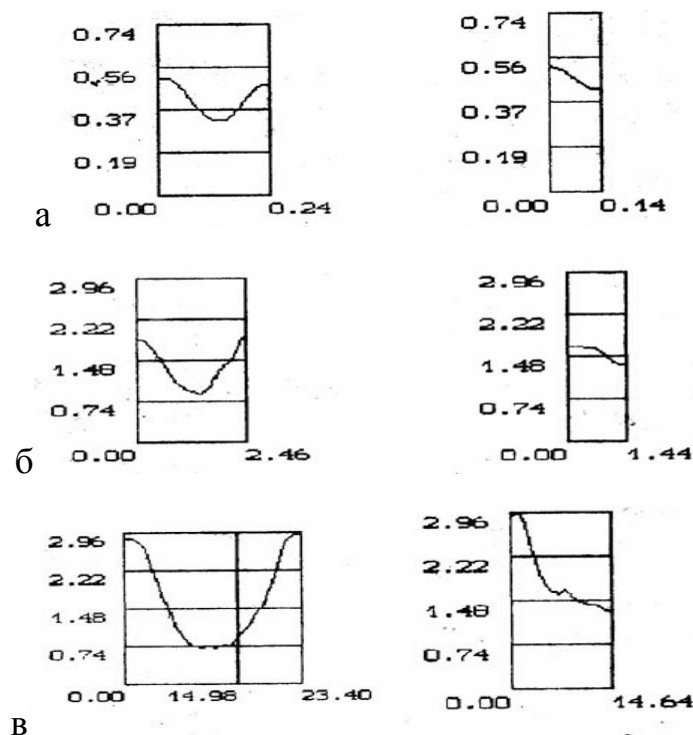


Рис. 6.25. Распределение электронной плотности на поверхности графита для различных по масштабу структур: а) $a_1=2,4 \text{ \AA}$, $b_1=1,4 \text{ \AA}$; б) $a_2=24,6 \text{ \AA}$, $b_2=7 \text{ \AA}$; в) $a_3=234 \text{ \AA}$, $b_3=146 \text{ \AA}$

В случае ячейки 7×7 отклонение пропорционально увеличению коэффициента подобия при переходе к поверхностным структурам с крупномасштабной модуляцией, как и в случае ячейки 1×1 . В реальном моноатомном слое кристалла графита наблюдаются отклонения атомов от равновесной электронной плотности, представленной относительно некоторой средневзвешенной плоскости, причем три ближайших соседа центрального атомов углерода отклоняются в противоположную сторону.

Обнаруженная периодическая модуляция поверхностной электронной плотности (крупномасштабная гофрировка), характер которой подобен мелкомасштабной модуляции электронной плотности в пределах элементарной ячейки на поверхности графита, на более высоком иерархическом структурном уровне при переходе от масштаба $0,8 \text{ нм}$, к $0,8$ и далее к 90 нм повторяет симметрию расположения структурных единиц монослоя графита.

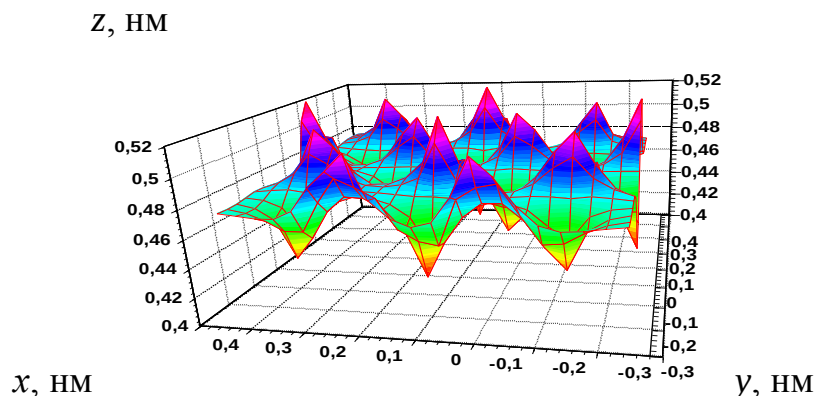


Рис. 6.26. Наноструктура моноатомного слоя графита для ячейки 7х7 на x - y шкале $0,8 \times 0,8$ нм. Вид сбоку в направлении оси z

Важным в полученных данных является несколько взаимно дополняющих факторов. Первое – это факт наличия вертикальной составляющей модуляции первичной структуры – ячейки 7х7 на x - y шкале $0,8 \times 0,8$ нм, вторичной – структуры ячейки 7х7 на x - y шкале 9х9 нм и третичной – ячейки 7х7 на x - y шкале 90х90 нм – т. е. существенная модуляция поперечной относительно плоскости поверхности компоненты электронной плотности. Второе – это факт подобия первичной структуры – ячейки 7х7 на x - y шкале $0,8 \times 0,8$ нм и вторичной – структуры ячейки 7х7 на x - y шкале 9х9 нм, а также ячейки 7х7 на x - y шкале 90х90 нм.

Для анализа полученных данных можно ввести такие параметры: Z_+ – вертикальное смещение атомов вверх; Z_- – вертикальное смещение атомов вниз; x – поперечное смещение атомов в слое [430]. Полученные зависимости смещения $Z^+(\bullet)$ и $Z^-(\blacklozenge)$ от $\lg x$ для ячеек 1х1 и 7х7 представлены на рис. 6.28 и 6.29.

При анализе самоподобных ячеек в зависимости от поперечных смещений x можно определить коэффициенты подобия с помощью соответствующих значений $\lg x = 0,5$ и $\lg x = 1,5$. Тогда значения коэффициентов подобия лежат в диапазонах 3,5–4 и 35–40 соответственно.

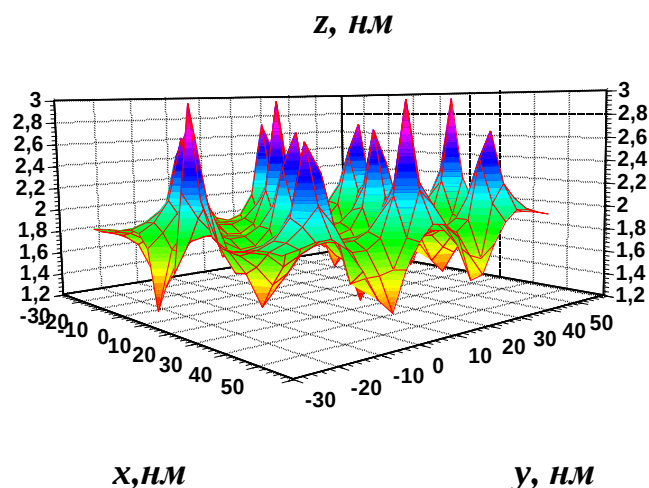


Рис. 6.27. Наноструктура моноатомного слоя графита для ячейки 7х7 ячеек на x-y шкале 90х90 нм. Вид сбоку в направлении оси y

Таким образом, существенным является наличие модуляции поверхностной компоненты электронной плотности. Эти значения меньше, чем приведенные в [419] и полученные с помощью теоретической модели самоподобия поверхности графита. Возможно, в данном случае проявляется нарушение трансляционной инвариантности, как в случае потери трансляционной симметрии в кластерах, содержащих от 10 до 10000 атомов [431]. Полученные результаты анализа структуры моноатомного слоя поверхности графита показывают, что реальная структура поверхности графита существенно отличается от близкой к идеальной моноатомной гексагональной сетке графена. Обнаружена периодическая модуляция электронной плотности по поверхности моноатомного слоя при моделировании наноструктуры моноатомного слоя графита на базе ячеек 7х7. На рис. 6.30 показан атом углерода, прямое изображение которого восстановлено из экспериментальных данных по схеме секционирования.

Сферическая симметрия атома углерода и три мостиковые связи в плоскости xy (рис. 6.25) согласуются с литературными данными. Это новый простой прямой способ получения трехмерного изображения отдельных атомов в реальном наномасштабе по экспериментальным данным сканирующей туннельной микроскопии с использованием техники секционирования.

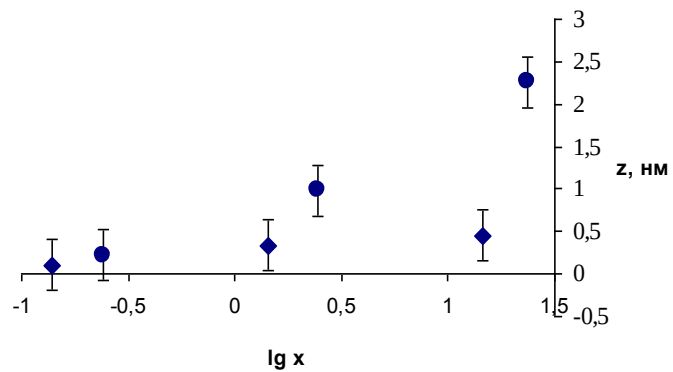


Рис.6.28. Зависимости вертикального смещения $Z^+(\bullet)$ и $Z^-(\blacklozenge)$ от поперечного смещения x для ячеек 1x1

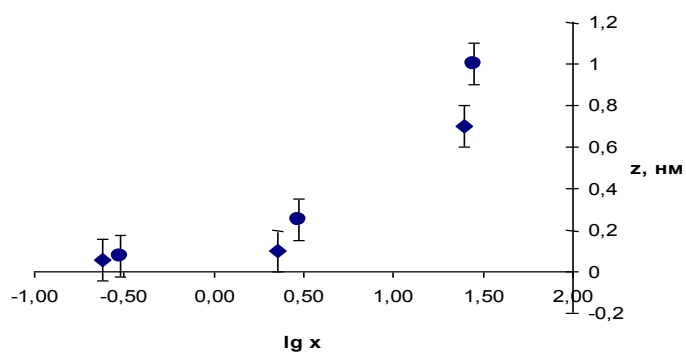


Рис. 6.29. Зависимости вертикального смещения $Z^+(\bullet)$ и $Z^-(\blacklozenge)$ от поперечного смещения x для ячеек 7x7

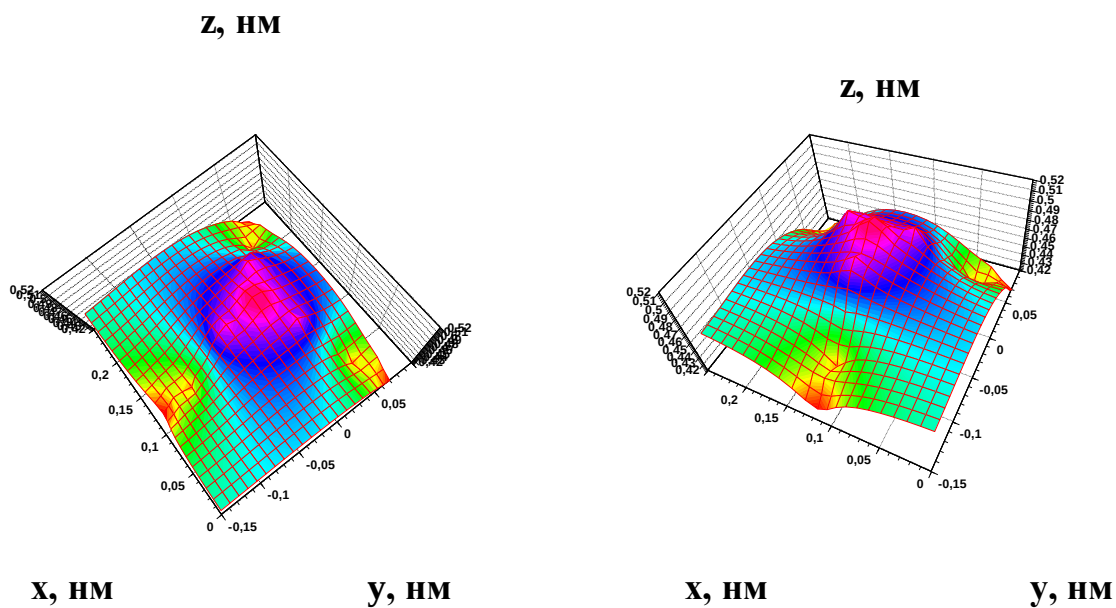


Рис. 6.30. Топография ячейки с учетом только трех первых ближайших соседей(слева – вид сверху, вид вдоль плоскости (xy) – справа)

Предложенные нами и описанные выше методы мультимасштабирования для циркония и циркониевых сплавов и графита, как модельной системы соответствуют реализуемым подходам к решению задач мультимасштабного моделирования радиационных эффектов в материалах радиационной техники, таких как иерархическая стохастическая модель влияния радиационных воздействий на времена жизни реакторных материалов [430-438]. В этих работах моделирование микроструктурных превращений в металлах проводится на основе моделирования микроструктурных изменений, фазовых превращений, фазового расслоения и структурообразования при облучении.

В мультимасштабном подходе проводится самосогласованное моделирование из квантово-механических принципов (*ab-initio*) процессов миграции атомов и формирования кристаллов, эта информация транслируется на уровень молекулярной динамики (*ab-initio-molecular dynamics*). Проведены расчеты электронной структуры чистого циркония и его сплавов с ниобием, а также циркония, обогащенного вакансиями. Это позволило определить подвижность атомов и параметры межатомного взаимодействия. Такой формализм эффективно описывает системы на двух иерархических уровнях, относящихся к динамике отдельных атомов и мезоскопических областей в целом. Это позволило описать формирование упорядоченных структур при облучении.

Данный подход к описанию механизма радиационных повреждений в твердых телах основан на рассмотрении нескольких иерархически соподчиненных структурных уровней [437]. Каждый из уровней характеризуется своими параметрами порядка и пространственными и временными масштабами. При анализе трехуровневой схемы на нулевом уровне носителями разрушения выступают вакансии и междоузельные атомы. На этом уровне неоднородность распределения напряжений и деформаций и их локализация в области с характерным размером $\xi \gg a$ приводит к возникновению следующего структурного уровня. На следующем структурном уровне образуются микро- и макротрещины. Для описания можно использовать феноменологические уравнения химической кинетики для модели роста

кластера коллоидного агрегата [438]. Конечным результатом таких моделей должно быть определение на основе наблюдаемых характерных наноструктур, микроструктуры и макроструктур механизмов образования радиационных повреждений в циркониевых сплавах, эволюции и нестабильности выделений, эволюции структурно-фазового состояния, динамики изменения характеристик радиационного роста.

Выводы

Легирование циркония практически всегда приводит к образованию интерметаллических фаз разного состава и структуры. Зависимость коррозионной стойкости циркониевых сплавов от структуры и свойств интерметаллических включений сложна и неоднозначна. Однородное распределение мелкодисперсных частиц фаз на начальной стадии коррозии способствует образованию пластичной однородной оксидной пленки. При формировании оксидов легирующих элементов и циркония ZrO_2 пленка является гетерофазной [384]. На поверхности железосодержащих интерметаллических фаз образуется гетерофазная оксидная пленка, состоящая из слоя ZrO_2 и пленок Fe_3O_4 и Fe_2O_3 [385].

Коррозия сплава $Zr-1,07\text{ат}\%\text{Sn}$ в кислороде при 820 К приводит к образованию микрокристаллов оксида олова. Примесные атомы олова в окисленном образце находятся в двух зарядовых состояниях, совпадающих с состоянием олова в SnO_2 и состоянием примеси в сплаве $Zr-Sn$.

В физике твердого тела выкристаллизовалось новейшее направление исследований на основе в области нанофизики и нанотехнологий, призванное объединить все многообразие физических эффектов на множествах иерархических структурных уровней. Это междисциплинарное направление названо мультимасштабным моделированием материалов (multiscale materials modeling).