

**ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ В. Н. КАРАЗИНА**

В. Г. Кириченко

Н. А. Азаренков



**ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ
СПЛАВОВ ЦИРКОНИЯ**

Харьков – 2012

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

В. Г. Кириченко

Н. А. Азаренков

**ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ
СПЛАВОВ ЦИРКОНИЯ**

*Учебное пособие для студентов старших курсов физических и
физико-технических специальностей, аспирантов и научных
работников*

Харьков – 2012

УДК 669.295:539.143.6

ББК 22.383

К-21

Утверждено к печати решением Ученого совета

Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина

(протокол № 2 от 25 февраля 2011 г.)

Рецензенты: С. Д. Лавриненко. Доктор физико-математических наук–
ННЦ «ХФТИ», В. И. Ткаченко. Доктор физико-математических наук–ННЦ
«ХФТИ»

К-21 Кириченко В. Г., Азаренков Н. А. Ядерно-физическое металловедение
сплавов циркония.- Х.:ХНУ имени В. Н. Каразина, 2012. - 405с.–209 ил.

ISBN 978-966-623-493-6

В пособии изложены основы нового раздела физического металловедения циркония – ядерно-физического металловедения сплавов циркония. В качестве ядерно-физического метода исследования сверхтонких взаимодействий применяли ядерный гамма–резонанс (эффект Мессбауэра). Приведены результаты ядерно-физического исследования сплавов циркония, подвергнутых комплексной термомеханической обработке, моделированию трансмутационных превращений, облучению и коррозии. Обсуждаются перспективы модифицирования поверхности твердых тел и структурно-фазовых превращений в сплавах циркония.

Для студентов старших курсов, аспирантов и научных работников.

© Харьковский национальный университет
имени В. Н. Каразина, 2012

© В. Г. Кириченко, Н. А. Азаренков 2012

© Дончик И. Н., макет обложки, 2012

СОДЕРЖАНИЕ

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ И КОРРОЗИИ НА СТРУКТУРУ СПЛАВОВ ЦИРКОНИЯ	311
§ 4.1. Аморфизация нанокристаллических включений интерметаллидов в сплавах Zr - Fe ⁵⁷ и Zr - Fe ⁵⁷ -М при ионном облучении	311
§ 4.2. Влияние импульсного лазерного облучения на структуру поверхностных слоев циркониевых сплавов	334
§ 4.3. Влияние легирования на стабильность микроструктуры и коррозионную стойкость циркониевых сплавов	359
§ 4.4. Формирование мультимасштабных структур в сплавах циркония	401
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	437
Литература	441

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ И КОРРОЗИИ НА СТРУКТУРУ СПЛАВОВ ЦИРКОНИЯ

§ 4.1. Аморфизация нанокристаллических включений интерметаллидов в сплавах Zr-Fe^{57} и $\text{Zr-Fe}^{57}\text{-M}$ при ионном облучении

*«Вновь наступило царство
страшное твое, о хаос!»
Александр Поп*

Имитационные эксперименты, включающие мощное электронное и гамма-облучение, ионное облучение используются для предварительного отбора наиболее перспективных материалов и частичного предсказания результатов реакторных испытаний. Так, при ионном облучении радиационные повреждения создаются в поверхностном слое глубиной 1000 Å. При этом эффективным методом анализа поверхностных слоев является мессбауэровская спектроскопия с регистрацией конверсионных электронов (МСКЭ) в геометрии обратного рассеяния. Исследование последствий радиационного воздействия в имитационных экспериментах с использованием циркониевых сплавов целесообразно проводить с помощью методов анализа структуры, элементного и фазового состава – рентгеноструктурного анализа – для контроля структуры циркониевой матрицы сплавов, рентгеноспектрального анализа – для определения элементного состава и фазового анализа методом МСКЭ слоев глубиной до 3000 Å. В данном разделе приведены результаты исследования с помощью МСКЭ изменения структуры и фазового состава интерметаллических нанокристаллических фаз в поверхностных слоях сплава цирконий–железо после ионного облучения и изотермического отжига.

Как хорошо известно, цирконий – единственный металл с высокой температурой плавления ($T=1852\text{ }^{\circ}\text{C}$), с наименьшим сечением поглощения тепловых нейтронов (0,18 барн). Эта особенность в сочетании с хорошей

совместимостью с ядерным горючим, сравнительно высокими технологическими свойствами (деформируемостью и свариваемостью) делают цирконий широко используемым материалом для ядерных реакторов на тепловых нейтронах, работающих при невысоком обогащении горючего и допускающих значительную степень выгорания [70]. В реакторах канального типа применение циркония существенно снижает поглощение нейтронов по сравнению с каналами, изготовленными из нержавеющей сталей. По совокупности своих ядерных и технологических свойств цирконий является одним из лучших материалов оболочек ТВЭЛов, охлаждаемых водой, паром и пароводяной смесью.

Проблема радиационной стойкости циркониевых сплавов решается путем определения основных механизмов, ответственных за процессы, протекающие в сплавах при термическом воздействии, механических нагрузках, радиационном воздействии, и методов эффективного контроля и управления этими процессами. Влияние интерметаллических включений на радиационную стойкость циркониевых сплавов изучено недостаточно. При этом не учитывалось различие структурно-фазового состояния приповерхностных слоев материала и материала в объеме, вдали от поверхности.

На основе обнаруженной приповерхностной сегрегации интерметаллических включений в сплавах циркония стало возможным использование этого эффекта для модификации поверхности сплавов с помощью ионного и лазерного облучения [71].

В таблице 3.10 приведены значения α , c , c/α , $\langle \epsilon \rangle^{1/2}$ (микроискажений 2-го рода), ρ (плотности дислокаций) для сплава Zr-0,63%Fe. Для йодидного циркония (отжиг 770 К, 15 часов) получили такие значения параметров решетки $\alpha=3,2291 \text{ \AA}$ и $c=5,1463 \text{ \AA}$ и $c/\alpha=1,5937$. Согласно рентгенографическим данным отношение параметров решетки c/a металлической фазы сплавов до отжига меньше, чем чистого α -Zr. 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, о чем говорит рост параметров a и c . Облучение незначительно влияет на параметры решетки ($a=3,2298$ Å, $c=5,1476$ Å).

Таблица 3.10. Рентгеноструктурные данные для деформированного и отожженного сплава Zr-0,63% Fe

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

На рис. 3.58 представлены результаты рентгеноспектрального анализа поверхности отожженного образца сплава Zr-0,63%Fe для обнаруженного на поверхности сплава интерметаллического включения.

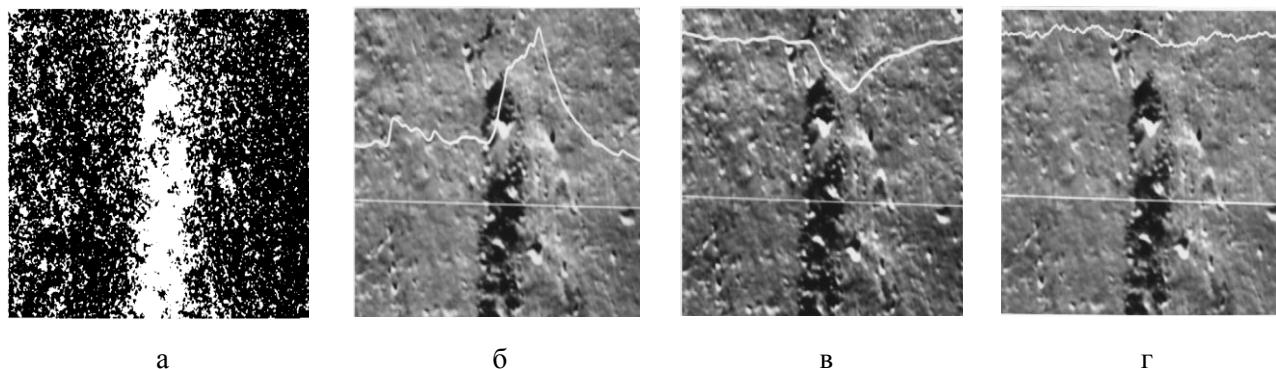


Рис. 3.58. Микрофотографии поверхности образца сплава цирконий-железо с интерметаллическим включением после отжига при 1070 К в течение 5 часов (увеличение 800).
(а) — рентгеновское изображение поверхности в Fe-излучении; распределение легирующих и технологических элементов по линии сканирования по поперечному сечению включения: Fe — (б), Zr — (в), C — (г)

Микрофотографии, приведенные на рис. 3.59, свидетельствуют о возможности прямого наблюдения распределения циркония и железа, соотношение которых в интерметаллическом включении примерно соответствует составу фазы Zr_3Fe , однозначно идентифицированной с помощью мессбауэровской спектроскопии в геометрии обратного рассеяния (рис. 3.32).

Термическая обработка позволяет достигать концентрации атомов-информаторов Fe от 2 до 6,5 % в приповерхностном слое по сравнению с 0,3–0,6 % в исходном состоянии без существенного изменения концентрации углерода по сечению интерметаллида, в отличие от роста концентрации кислорода в области интерметаллида [71]. Гомогенизирующий отжиг предназначен для получения в сплаве однородной структуры. Назначение холодной пластической деформации – получение мелкодисперсной структуры, благодаря которой облегчается миграция ядер-информаторов в приповерхностный слой при последующем изохронном отжиге. Параметры обработки образцов на этих этапах термомеханической обработки (степень деформации 90–98 %, отжиг при 770–1070 К в течение 1–20 ч) выбраны из расчета получения концентрации ядер-информаторов в пределах 2,5–6,5 %.

При других значениях параметров обработки не достигается требуемая концентрация ядер-зондов в поверхностном слое.

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

Для того чтобы получить распределения внедренных ионов наряду с R_p , и ΔR_p , нужно знать полную дозу Φ , которую можно выразить через заряд Q (Кл/см²), который обычно измеряется экспериментально в процессе имплантации:

$$\Phi = \frac{Q}{q_i}, \quad (3.19)$$

где q_i - заряд иона (для +1 - $q_i = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл).

Максимум концентрации внедрённых атомов C_{MAX} находится на глубине R_p ($< R_p >$) от поверхности и равен

$$C_{MAX} = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi} \Delta R_p}, \quad (3.20)$$

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

$$C(x) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi} \Delta R_p} \exp\left(-\frac{(x - R_p)^2}{2 (\Delta R_p)^2}\right), \quad (3.21)$$

где x – расстояние от поверхности образца.

Следует отметить, что в вышеприведенных рассуждениях не учитывалось диффузионное перераспределение внедренных атомов. В дополнение приведем выражения для потерь энергии в сложных мишенях.

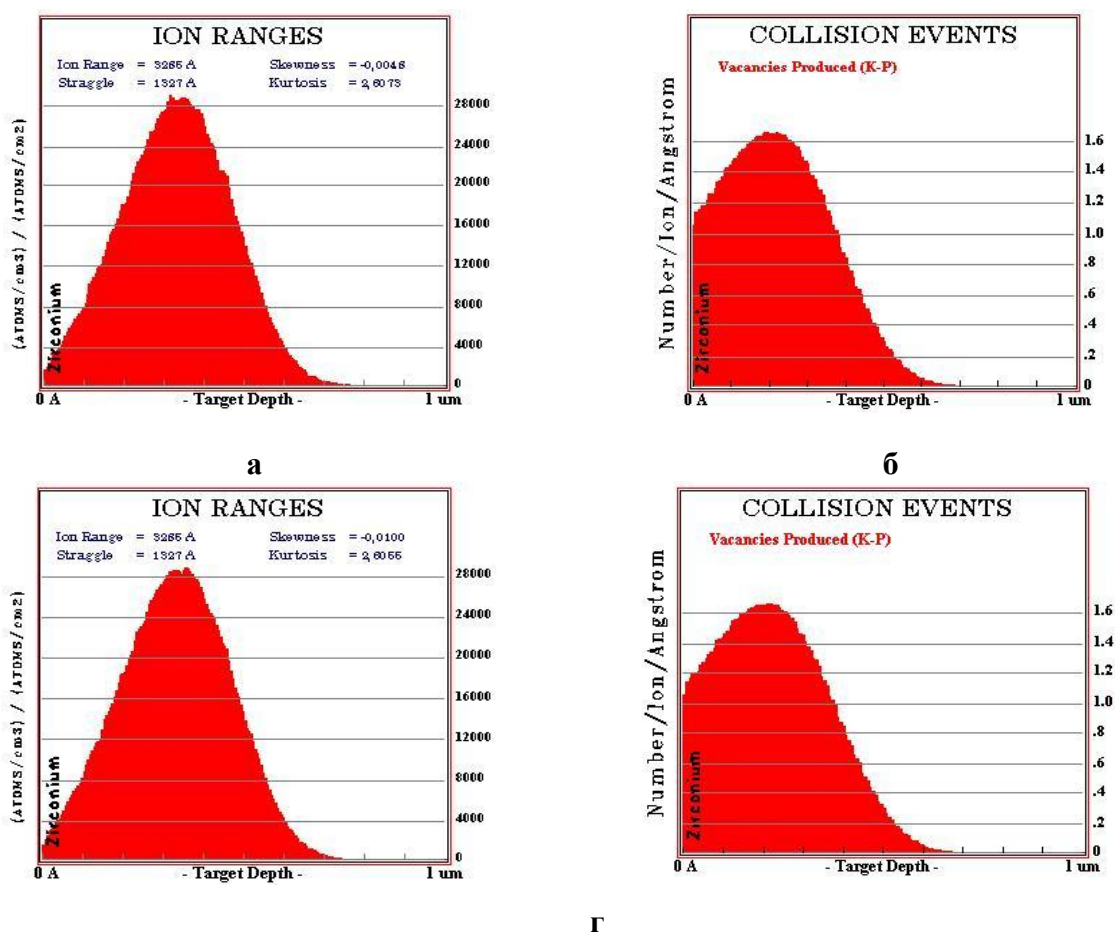
Потери энергии в сложных веществах, состоящих из атомов различной массы, можно считать аддитивными. В этом случае для расчетов проекционного пробега иона R_p и его дисперсии ΔR_p^2 можно использовать следующие формулы:

$$\frac{1}{R_p} = \sum_i \frac{x_i}{R_{pi}}, \quad \frac{R_p^2}{\Delta R_p^2} = \left[\sum_i \Lambda_i x_i \frac{R_i^2}{R_i (\Delta R_i)^2} \right] \left(\sum_i \Lambda_i \frac{1}{R_i} \right)^{-1}, \quad (3.22)$$

где x_i – относительное весовое содержание i -го компонента; $\Lambda_i = \frac{4M_1 M_i}{(M_1 + M_i)^2}$, (M_1 – масса иона, M_i – масса i -го компонента); R_{pi} – проекционный пробег иона в мишени, состоящей только из атомов i -го компонента.

Отметим, что вышеприведенные формулы можно использовать для расчета распределения имплантированных ионов в аморфных, поликристаллических твердых телах, если температура во время имплантации и отжига достаточно низкая и не вызывает перераспределения имплантированных примесей вследствие диффузии.

SRIM-2006 – это группа программ, которые вычисляют торможение и проникновение ионов с энергией (до ГэВ/нуклон) в вещество, используя квантово-механическое толкование столкновения иона с атомом (принимаядвигающийся атом как «ион», и все атомы мишени как «атомы»). Это вычисление сделано эффективным способом при помощи статистических алгоритмов, которые позволяют иону делать скачки между расчетными столкновениями и затем составляющий в среднем результат столкновения по прошедшему промежутку.



в

г

Рис. 3.59. Результаты расчетов с помощью программы SRIM: а) профиль концентрации атомов железа в поверхностном слое циркония при введенных 100000 ионах; б) профиль повреждений в поверхностном слое циркония после облучения ионами железа при 100000 ионах; в) профиль концентрации атомов железа в поверхностном слое циркония при 200000 ионах; г) профиль повреждений в цирконии после облучения ионами железа при 200000 ионах

В течение столкновений ион и атом взаимодействуют кулоновским способом, включая обмен и корреляционные взаимодействия между

сталкивающимися зарядами. Ион имеет длинную цепочку взаимодействий, создающие электронные возбуждения в пределах цепочки. Выбираем плоскости, в которых будет отображен результат и угол проникновения. Вводим слой, его толщину, можем добавить несколько элементов и готовое вещество в слой. Можем выбрать несколько слоев разной толщины. Вводим количество ионов по достижении которого будет сохраняться результат, общее число ионов и энергию налетающих частиц.

На рис. 3.59(а–г) представлены результаты расчетов с помощью программы SRIM профилей распределения атомов железа и профилей дефектов в чистом цирконии при облучении различным числом ионов железа.

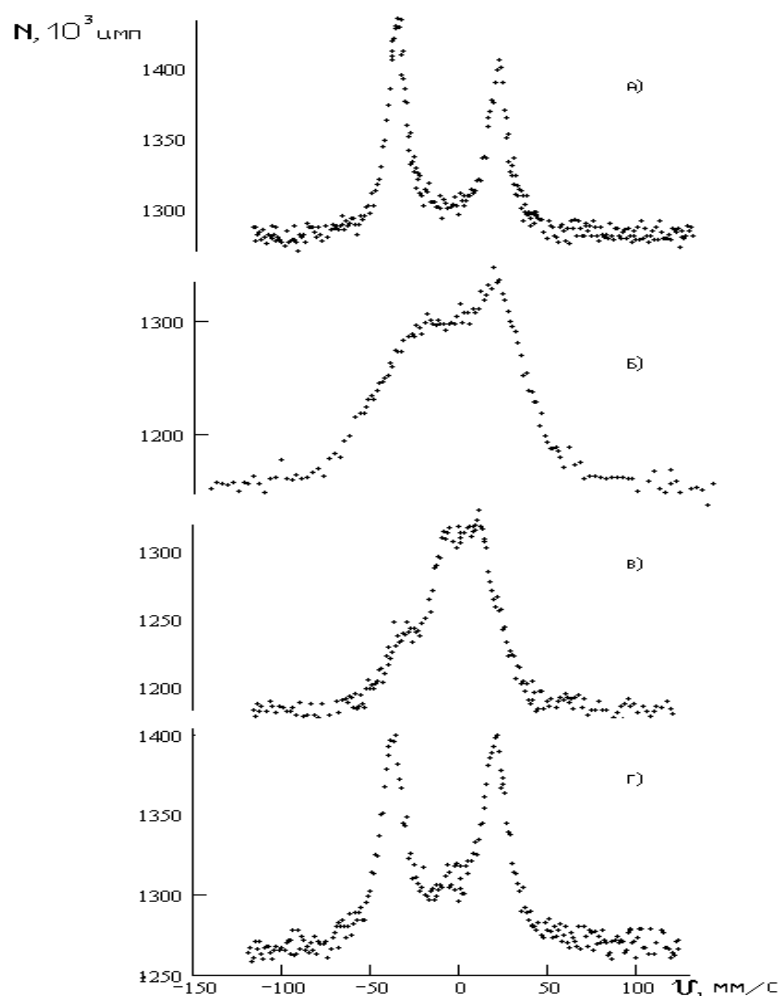


Рис. 3.60. Мессбауэровские спектры сплава Zr-0,63%Fe: а) после отжига; б) после облучения; в) облученная сторона после отжига при 370 К; г) облученная сторона после отжига при 970 К

Сегрегация интерметаллических включений в приповерхностном слое может оказывать существенное влияние на радиационную стойкость циркониевых сплавов. Для введения радиационных повреждений образцы облучали ионами Fe^{4+} . Облучение ионами Fe^{4+} при $T=300$ К дозой $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ сплавов $\text{Zr-0,31\%Fe}$, $\text{Zr-0,63\%Fe}$ приводит к значительному изменению фазового состава интерметаллидов в приповерхностном слое сплавов. На рис. 3.60 приведены мессбауэровские спектры сплава $\text{Zr-0,63\%Fe}$ облученной и необлученной сторон фольги, а также спектры облученной стороны после отжига.

Ионное облучение сплава привело к аморфизации интерметаллической фазы Zr_3Fe и переходу атомов Fe в метастабильную фазу $\text{Zr}_{76}\text{Fe}_{24}$.

Изохронный отжиг приводит к обратному превращению – распаду аморфной фазы через формирование на промежуточном этапе в диапазоне температур отжига 720–820 К метастабильной фазы $m\text{-Zr}_3\text{Fe}$ и переходу атомов Fe в кристаллическую фазу Zr_3Fe со структурой типа Re_3B .

Зависимость относительного содержания кристаллической фазы Zr_3Fe от температуры отжига сплава $\text{Zr-0,63\%Fe}$ приведена на рис. 3.61.

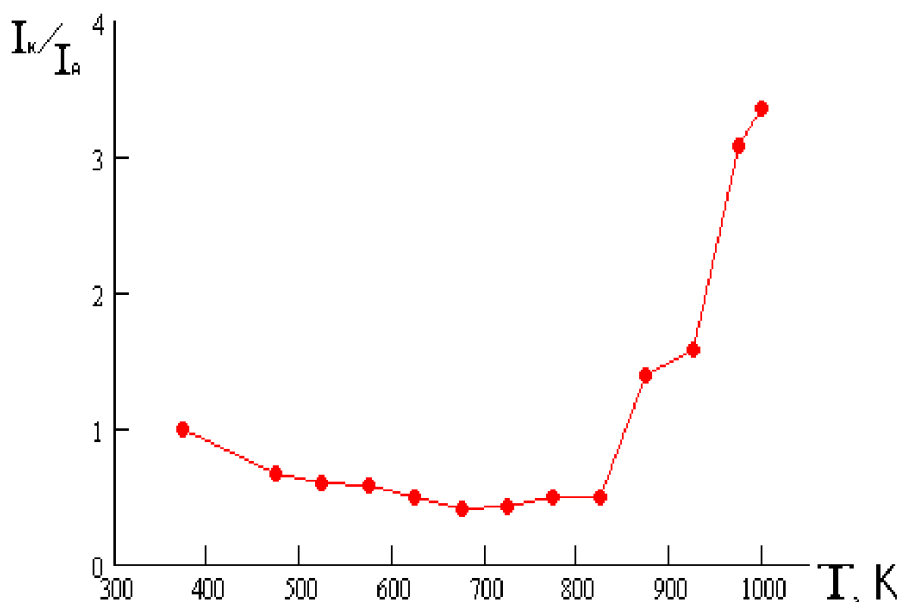


Рис. 3.61. Зависимость относительного содержания кристаллической фазы в поверхностном слое облученной стороны сплава Zr_3Fe от температуры изохронного отжига

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

С учетом значения для порядка реакции отжига $n=1$, что является достаточно корректным предположением [72], получено значение энергии активации процесса перехода атомов железа из метастабильной в кристаллическую фазу Zr_3Fe при изохронном отжиге в диапазоне 770–970 К, равное $1,2 \pm 0,2$ эВ.

Это значение эффективной энергии активации с точностью до указанной ошибки эксперимента совпадает с энергией активации, характерной для миграции железа в циркониевых сплавах по межфазным и межзеренным границам [36–38]. Процесс кристаллизации характеризуется образованием зародышей, растущих до наноразмеров.

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

Сегрегация интерметаллических включений в приповерхностном слое может оказывать существенное влияние на радиационную стойкость и других циркониевых сплавов. Заметим, что облучение ионами Fe^{4+} сплава $Zr-0,63\%Fe$ приводит к наиболее значительному изменению фазового состава интерметаллидов в приповерхностном слое сплава, связанному с особенно выраженной в бинарном сплаве максимальной степенью обогащения поверхностного слоя интерметаллидами. Максимальная сегрегация наблюдается для сплава $Zr-Fe$, а минимальная сегрегация реализуется в сплаве $ZrVFe$ [3]. Промежуточные уровни сегрегации достигаются в сплавах на основе $Zr-Fe$ с добавками в качестве третьего компонента таких элементов, как молибден, ниобий, медь, олово, хром.

Перспективность разработки новых тройных и четверных сплавов на основе циркония основана как на широком их использовании в ядерной энергетике, так и перспективе применения в качестве компонент топливных элементов водородной энергетике [73]. Проблемы радиационной и водородной стойкости циркониевых сплавов комплексно решаются на основе определения физических механизмов структурно-фазовых превращений, протекающих в сплавах при радиационном воздействии и взаимодействии с газами.

Как показано в [74], стабильность выделений вторых фаз во многом определяет сопротивление радиационному набуханию в сталях благодаря увеличению мощности стоков точечных дефектов и их рекомбинации в границах «матрица–выделение». Это утверждение, основанное на результатах многочисленных исследований, в определенной мере концептуально описывает ситуацию и в случае сложнолегированных сплавов на основе циркония с широким спектром границ «матрица–включение» разной степени когерентности.

Значительное внимание уделяется исследованиям стабильности сверхпроводящих интерметаллидов ZrV_2 под влиянием нейтронного облучения, зависимости структуры и параметров структурного перехода от дозы облучения [74]. Сверхпроводящие интерметаллические соединения ZrV_2 со структурой типа C15 характеризуются наличием структурного фазового превращения в диапазоне 100–130 К, скрытая теплота которого зависит от дозы облучения. При легировании интерметаллида ZrV_2 железом формируется сложная фаза $ZrV_{2-x}Fe_x$, характеризующаяся подобным структурным превращением. Аналогичные свойства проявляют выделения интерметаллических фаз ZrV_2 и $ZrV_{2-x}Fe_x$ в разбавленных сплавах на основе циркония, образующиеся при легировании ванадием, ванадием и железом соответственно. При этом также проявляется структурное превращение в интерметаллидах, выделяющихся в матрице α -Zr [5, 6].

В случае добавок ванадия формируется микроструктура сплавов с мелкодисперсным выделением твердых нанокристаллических частиц (со структурой близкой к массивному материалу) в металлической матрице [5].

Наличие структурного перехода в $ZrV_{2-x}Fe_x$ проявляется в существенном уширении одиночной линии поглощения при наблюдении эффекта Мессбауэра ниже температуры перехода. Это характерно как для массивного интерметаллида, так и для дисперсных нанокристаллических включений в сплаве $ZrVFe$. Влияние водорода на структуру интерметаллида ZrV_2 при насыщении до $ZrV_2H_{3,45}$ (допированного Fe^{57}) проявляется в квадрупольном расщеплении мессбауэровского спектра поглощения ($\Delta=0,83$ мм/с) [6].

Одной из характерных особенностей сплавов циркония с нанокристаллическими включениями интерметаллических фаз является обнаруженная в [3] и более подробно исследованная в [36–39] сегрегация включений интерметаллических фаз в приповерхностном слое (глубиной до 3000 Å), интенсивно протекающая при отжиге деформированных сплавов. Максимальная степень обогащения поверхностного слоя интерметаллидами наблюдается для сплава цирконий–железо, а минимальная сегрегация интерметаллидов в поверхностном слое реализуется в сплаве цирконий–железо–ванадий (рис. 3.54).

Кроме того, облучение сплавов $Zr-0,31\%Fe$ и $Zr-0,63\%Fe$ приводит к аморфизации кристаллической структуры интерметаллидов в приповерхностном слое сплавов. Облучение сопровождается переходом атомов железа из кристаллической фазы Zr_3Fe в аморфную фазу. При изохронном отжиге в диапазоне 370–970 К происходит кристаллизация аморфных интерметаллических включений.

Все вышеизложенное послужило основанием для проведения исследования стабильности нанокристаллических включений фазы $ZrV_{2-x}Fe_x$ в приповерхностном слое сплава $ZrVFe$ под влиянием ионного облучения. Этот вопрос тесно связан с проблемой стабильности микроструктуры сплавов и структуры интерметаллидов в сплавах циркония при внедрении водорода.

Рассмотрим результаты исследования влияния ионного облучения на поверхность тройных сплавов цирконий–железо–ванадий.

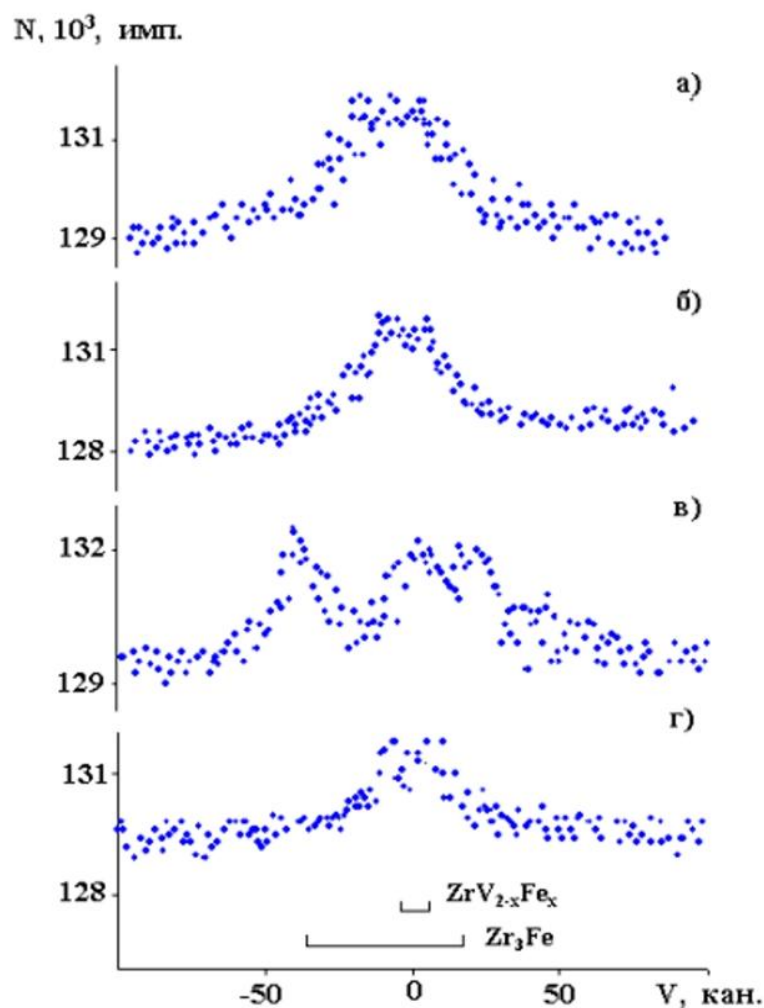


Рис. 3.62. Спектры конверсионных электронов поверхности сплава $\text{Zr-0,31\%Fe-0,28\%V}$. а) — облученная сторона фольги; б) — необлученная сторона; в) — облученная сторона после отжига при 970 К в течение 1 ч; г) — необлученная сторона после отжига при 970 К в течение 1 ч

Мессбауэровские спектры обратного рассеяния сплавов циркония описывают распределение интерметаллических фаз в приповерхностных слоях, и увеличение интенсивности спектров соответствует росту концентрации интерметаллических фаз в поверхностном слое глубиной до 0,3 мкм.

Согласно рентгенографическим данным, отношение параметров решетки c/a металлической фазы сплавов до отжига меньше, чем чистого $\alpha\text{-Zr}$. После облучения величина c/a не меняется, тогда как параметры решетки как для циркония, так и для сплава несколько увеличиваются. При этом наблюдается

уширение рентгеновских линий. Более высокие значения полуширин для облученных поверхностей образцов по сравнению с необлученными говорят о дополнительном упрочнении при облучении.

Возможно, это связано с уходом части атомов кислорода в Zr-матрицу при диффузии и миграции включений. Об этом говорит рост параметров a и c . Другой, более существенной, причиной уширения рентгеновских рефлексов облученной стороны сплавов и чистого циркония является увеличение плотности дислокаций в поверхностном слое, кроме того, на образовавшихся дефектах возможно формирование выделений второй фазы.

Спектры МСКЭ облученной ионами стороны фольги сплава и необлученной стороны (рис. 3.62а, б) соответствуют фазе типа $ZrV_{2-x}Fe_x$.

Видно, что интенсивность спектров для облученной стороны фольги больше, чем для необлученной. Кроме того, влияние ионного облучения на приповерхностный слой сплава $Zr-0,31\%Fe-0,28\%V$ проявляется в результате изохронного отжига в диапазоне 470–970 К с шагом 50 К в течение 1 ч при каждой температуре на завершающей стадии отжига.

Это выражается в виде появления дополнительных линий в спектре рассеяния МСКЭ облученной стороны фольги после отжига при 970 К, по сравнению с необлученной стороной (рис. 3.62в, г).

Сравнивая параметры дополнительных линий в спектре рассеяния облученной стороны фольги с известными значениями для железосодержащих фаз в сложнолегированных сплавах циркония можно прийти к выводу о принадлежности этих линий фазе Zr_3Fe (рис. 3.60а). По всей видимости, облучение ионами Fe^{4+} приводит как к увеличению плотности дислокаций в достаточно протяженном слое, так и к дроблению части интерметаллических включений $ZrV_{2-x}Fe_x$. Зародыши фазы Zr_3Fe образуются после облучения поверхностного слоя в результате частичного распада исходного интерметаллида.

Такой механизм формирования новой фазы после облучения ионами Fe^{4+} , в отличие от возможной коагуляции имплантированных атомов железа

(естественного изотопного состава с содержанием изотопа Fe^{57} – 2,19 %) подтверждается наблюдением линий рассеяния эффекта Мессбауэра на изотопе Fe^{57} атомов железа, ранее входивших в состав фазы $\text{ZrV}_{2-x}\text{Fe}_x$ (с содержанием изотопа Fe^{57} – 85 %).

Как было показано в 3.2 и 3.3, линия ликвидуса в системе Zr-V лежит выше соответствующей линии системы Zr-Fe для богатых цирконием сплавов. Коэффициенты распределения примесей Fe и V между твердой и жидкими фазами в сплавах на основе циркония при кристаллизации в соответствующих двойных системах примерно равны (соответственно, 0,27 и 0,32 при 1860 °C), и далее с понижением температуры коэффициенты распределения между твердыми фазами уменьшаются и различаются более чем вдвое.

Одним из возможных процессов распада исходной фазы и образования зародышей другой фазы, а именно Zr_3Fe , при облучении в нашем случае может быть ионное перемешивание, подобно наблюдавшемуся в металлических системах с компонентами, имеющими различающиеся температуры плавления. Кроме того, весьма вероятно, что из двух возможных механизмов упрочнения приповерхностного слоя при ионной имплантации – за счет выделений новой фазы и за счет дисперсионного упрочнения (без образования новой фазы) – основным является механизм сравнительно быстрого формирования новой фазы. Этот механизм основан на зародышеобразовании при облучении поверхности и последующем росте частиц новой фазы в процессе термического отжига.

В таблице 3.11 приведены значения параметров решетки a , c , c/a , полуширин β (105) для α -Zr и сплава. Для йодидного циркония (отжиг 770 K, 15 ч) получили такие значения параметров решетки: $a=3,2291$ Å, $c=5,1463$ Å и $c/a=1,5937$. Отношение параметров решетки c/a металлической фазы сплавов до отжига меньше, чем чистого α -Zr. После облучения величина c/a не меняется, тогда как параметры решетки как для циркония, так и для сплава несколько увеличиваются. При этом наблюдается уширение рентгеновских линий. Более высокие значения полуширин для облученных поверхностей образцов по

сравнению с необлученными говорят о дополнительном упрочнении при облучении.

**Таблица 3.11. Рентгеноструктурные данные для циркония и сплава
Zr-0,31%Fe-0,28%V**

Материал	Обработка	a , Å	c , Å	c/a	β , 10^{-2} , рад.
α -цирконий	необлученная сторона	3,2321	5,1514	1,592	2,691
	облученная сторона	3,2362	5,1453	1,592	3,345
Zr-0,31%Fe -0,28%V	необлученная сторона	3,2569	5,1499	1,591	3,418
	облученная сторона	3,2306	5,1487	1,591	5,090

Отметим, что при описанных выше изменениях в микроструктуре сплавов по данным МСКЭ наблюдается существенное обогащение поверхностного слоя циркониевых сплавов интерметаллическими включениями. Повышение концентрации интерметаллидов на поверхности можно проиллюстрировать с помощью рис. 3.63–3.68, на которых представлены микрофотографии, полученные с применением рентгеноспектрального анализа и характеризующие распределение на поверхности сплава Zr-0,63%Fe (после отжига при 770 К в течение 15 ч), материала циркониевой матрицы – Zr, легирующей добавки Fe и примеси C, входящих в состав интерметаллических фаз или осаждающихся на поверхности.

Видно, что на правой части обнаруженного на поверхности железосодержащего (рис. 3.65) интерметаллида одновременно с уменьшением интенсивности линии циркония при сканировании по этой части интерметаллида (рис. 3.64) проявляется увеличение интенсивности линии углерода (рис. 3.63), возможно связанного с наличием тонкой пленки углеродсодержащих соединений на одной части поверхности интерметаллида после отжига. Распределение железа одинаково интенсивно на обеих частях интерметаллида, что свидетельствует о различных механизмах появления железа и углерода на поверхности сплава.

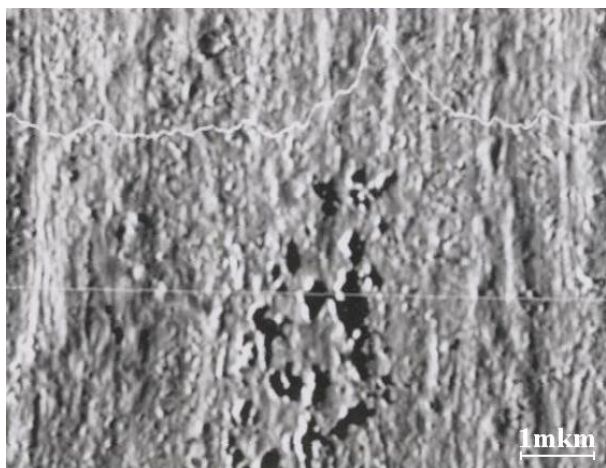


Рис. 3.63. Распределение С на поверхности сплава Zr-0,63%Fe после отжига

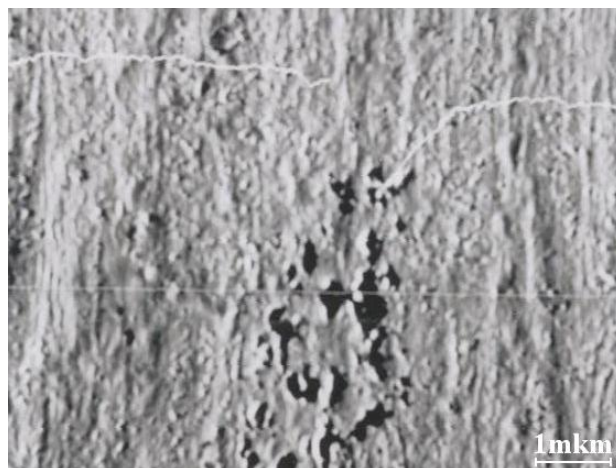


Рис. 3.64. Распределение Zr на поверхности сплава Zr-0,63%Fe

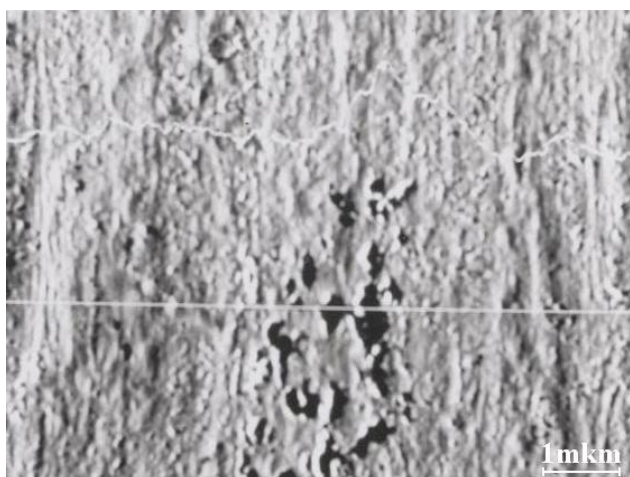


Рис. 3.65. Распределение Fe на поверхности сплава Zr-0,63%Fe

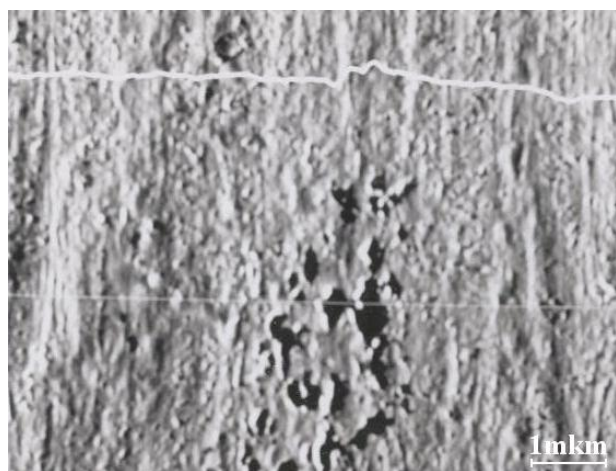


Рис. 3.66. Распределение O₂ на поверхности сплава Zr-0,63%Fe

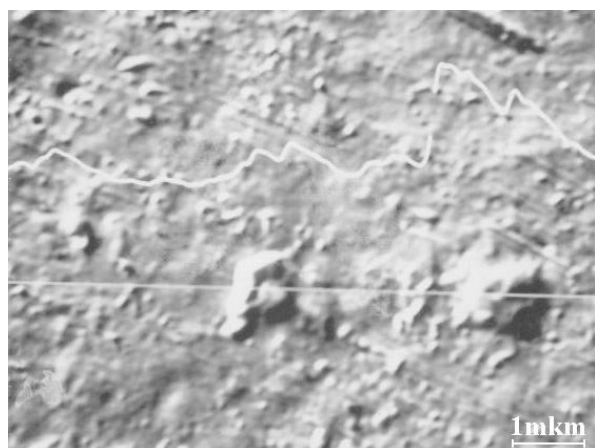


Рис. 3.67. Распределение Fe по линии сканирования поверхности сплава Zr-0,63%Fe после отжига

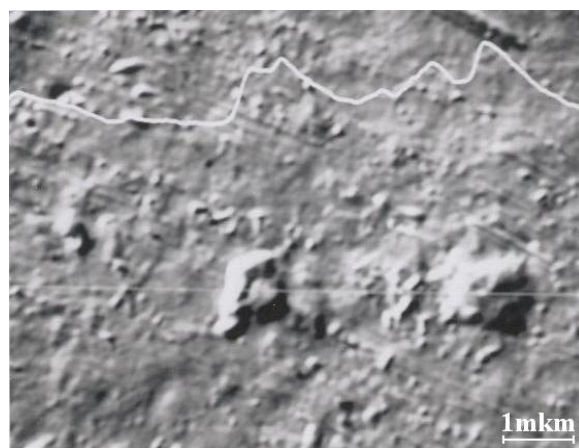


Рис. 3.68. Распределение С по линии сканирования поверхности сплава Zr-0,63%Fe после отжига

Возможно, это связано с уходом части атомов кислорода в Zr-матрицу при диффузии и миграции включений, о чем говорит рост рентгеновских параметров a и c .

Другой, более существенной, причиной уширения рентгеновских рефлексов облученной стороны сплавов и чистого циркония является увеличение плотности дислокаций в поверхностном слое, кроме того, на образовавшихся дефектах возможно формирование выделений второй фазы.

На рис. 3.69-3.72 представлены результаты расчетов с помощью программы SRIM-2003 профилей распределения атомов железа, а также введенных при облучении дефектов в чистом цирконии и в сплаве Zr-0,31%Fe-0,28%V.

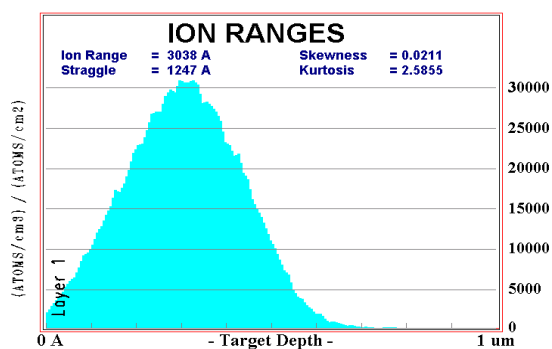


Рис. 3.69. Профиль концентрации атомов железа в поверхностном слое циркония после облучения ионами железа

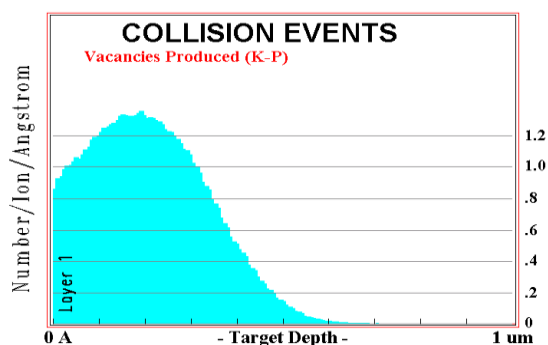


Рис. 3.70. Профиль повреждений в поверхностном слое циркония после облучения ионами железа

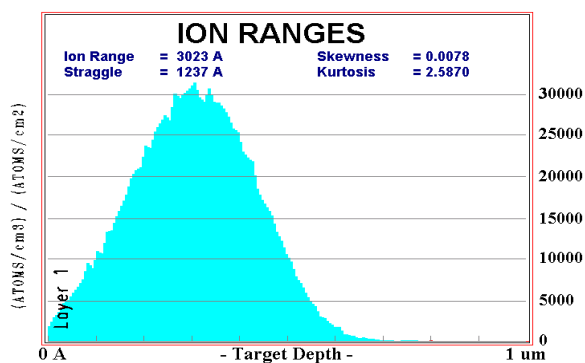


Рис. 3.71. Профиль концентрации атомов железа в поверхностном слое сплава ZrFeV после облучения ионами железа

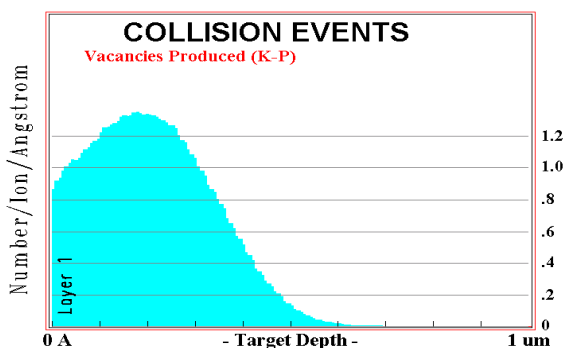


Рис. 3.72. Профиль повреждений в поверхностном слое сплава ZrFeV после облучения ионами железа

Расчетные профили распределения имплантированных атомов Fe и образовавшихся дефектов для сплава несколько отличаются от чистого циркония, что обусловлено сегрегацией интерметаллидов в данном сплаве в приповерхностном слое. Профили концентрации имплантированных ионов

железа, как и профили повреждений, находятся ближе к поверхности образца, чем для чистого циркония

На рис. 3.73(а–г) представлены зависимости пробега ионов и глубины проникновения от числа бомбардируемых ионов, введенных в программу расчета как для циркония, так и для сплава. Как видно, различия не наблюдается.

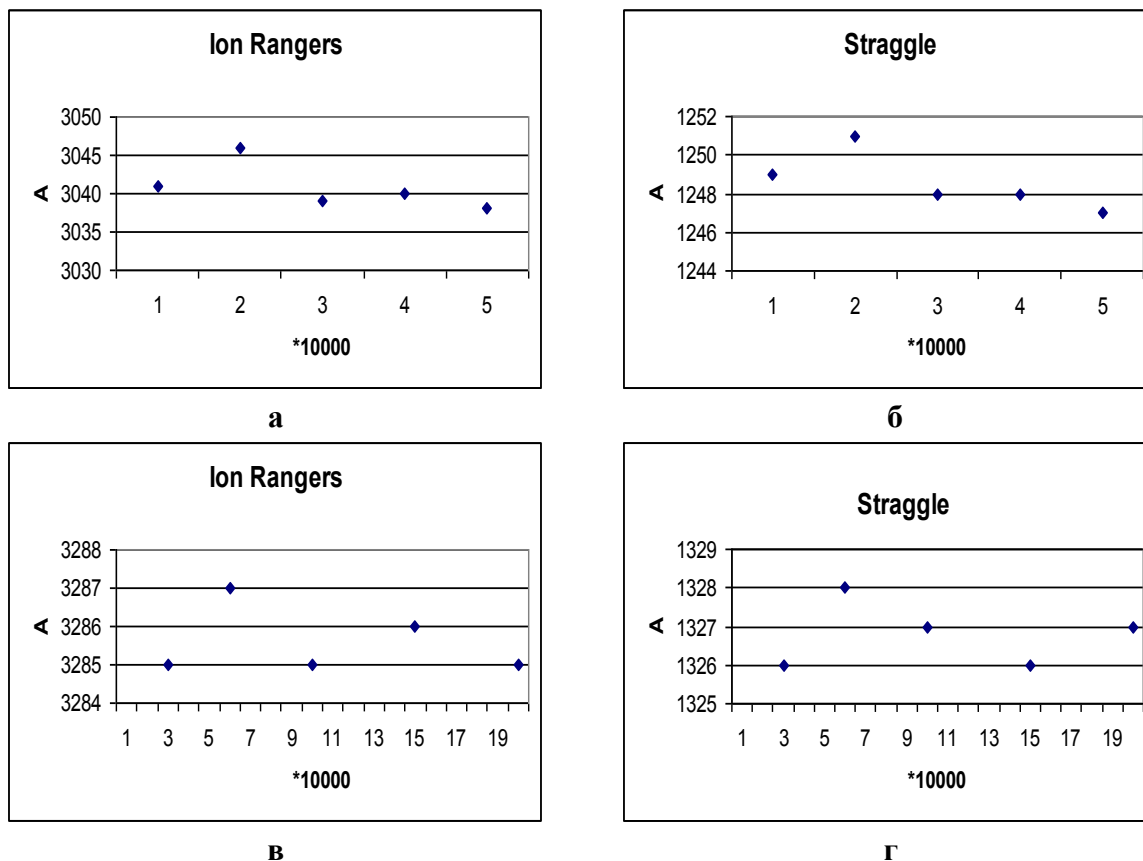


Рис. 3.73. а – зависимость пробега ионов от числа бомбардируемых ионов, введенных в программу для сплава ZrFeV; б – зависимость глубины проникновения от числа бомбардируемых ионов, введенных в программу для сплава ZrFeV; в – зависимость пробега ионов от числа бомбардируемых ионов, введенных в программу для чистого циркония; г – зависимость глубины проникновения от числа бомбардируемых ионов, введенных в программу для чистого циркония

Таким образом, в исходном состоянии сплава Zr-V-Fe^{57} обнаружена композиционная и структурная однородность поверхностных слоев сплавов, в

противоположность сплаву Zr-Fe^{57} . Причиной этого является отсутствие миграции нанокристаллических частиц железосодержащих интерметаллических включений в поверхностные слои сплава с добавками ванадия при термическом отжиге в диапазоне температур 570–1070 К. Облучение ионами Fe^{4+} при температуре 300 К флюенсом $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ сплавов $\text{Zr-0,31\%Fe-0,28\%V}$ приводит к изменению фазового состава интерметаллидов в приповерхностном слое сплавов за счет образования зародышей фазы Zr_3Fe . Это проявляется в росте частиц этой фазы при последующем изохронном отжиге в области температур выше 900 К.

Проблема повышения радиационной стойкости циркониевых сплавов и обеспечения высокой надежности эксплуатации изделий из них в условиях активной зоны легко водных ядерных реакторов при нейтронном облучении (до флюенсов 10^{26} н/м^2 и более) является по-прежнему актуальной и решается на основе разработки методов эффективного контроля и управления этими процессами. В активной зоне реакторов используются циркониевые сплавы с различными легирующими добавками (например, циркалои, сплавы $\text{Zr-1\%Nb}$ и $\text{Zr-2,5\%Nb}$). Сплавы обладают высокими механическими и прочностными характеристиками при температурах 570–590 К [4]. При этом важной задачей является оптимизация состава и структуры циркониевых сплавов.

Легирование ниобием бинарных сплавов цирконий–железо приводит к изменению фазового состава железосодержащих интерметаллидов в объеме сплавов (рис. 3.74). В тройных сплавах цирконий–железо–ниобий был использован эффективный метод исследования локального окружения атомов – мессбауэровская спектроскопия сверхтонких взаимодействий на ядрах атомов-зондов Fe^{57} с регистрацией электронов внутренней конверсии в геометрии обратного рассеяния в поверхностных слоях железосодержащих материалов глубиной до 0,1 мкм. По данным мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов и рентгеновского анализа, в сплавах циркония с добавками ниобия и железа была обнаружена композиционная и структурная неоднородность поверхностных слоев. На основе полученных данных были

построены трехмерные диаграммы, связывающие концентрационную и фазовую неоднородность для бинарных и тройных сплавов в поверхностных слоях с температурой и временем термической обработки деформированных сплавов.

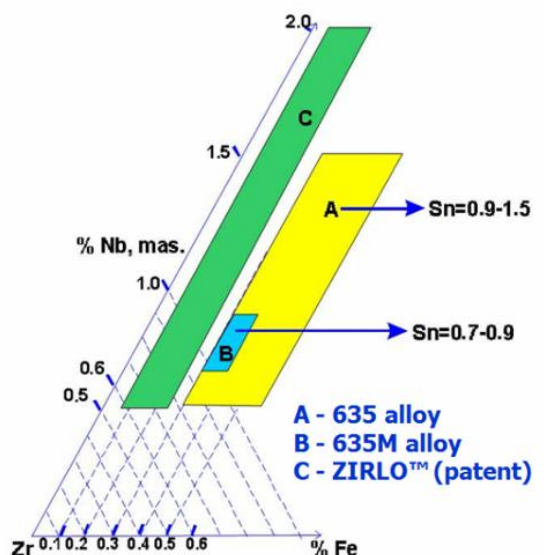


Рис. 3.74. Zr угол системы Zr-Nb-Fe для сплава Э635

Миграция нанокристаллических частиц железосодержащих включений в поверхностные слои сплавов при термическом отжиге в диапазоне температур 570–1070 К обусловлена высокой подвижностью границ зерен в циркониевой матрице. Имитационные эксперименты, использующие облучение тяжелыми ионами, достаточно эффективны при предварительном отборе перспективных материалов и прогнозировании результатов реакторных испытаний. Мессбауэровские исследования циркониевых сплавов, легированных изотопами Fe^{57} и Sn^{119} , позволяют проследить за диффузией легирующих элементов на малые расстояния в пределах 1–2 координационных сфер.

Рассмотрим результаты исследования с помощью мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов на изотопе Fe^{57} изменения структуры и фазового состава интерметаллических нанокристаллических фаз в поверхностных слоях сплава цирконий-ниобий-железо после ионного облучения и изохронного отжига. На рис.3.75 представлены характерные расчетные профили повреждений и концентрации при облучении ионами

железа сплава цирконий–железо–ниобий с повышенной концентрацией железа в поверхностном слое сплава.

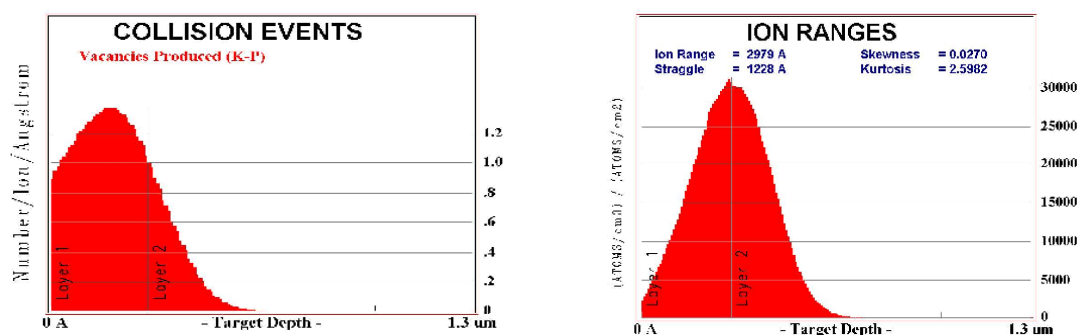


Рис. 3.75. Расчетные профили повреждений (слева) и концентрации (справа) для варианта 11 в таблице 3.12

Параметры концентрационных профилей в зависимости от состава сплава представлены в таблице 3.12. Видно, что пробег ионов и разброс пробегов (страгглинг) незначительно изменяются при существенном изменении состава и глубины (толщины) L поверхностного слоя сплава. Это дает возможность получения надежных результатов при использовании МСКЭ с глубиной регистрации до 0,3 мкм и достоверной трактовки этих результатов при изменении фазового состава поверхностного слоя и его структуры.

Таблица 3.12. Расчетные значения параметров концентрационных профилей в зависимости от состава и толщины поверхностного слоя

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

На рис. 3.76 приведены спектры облученной и необлученной поверхности сплава Zr-0,31%Fe-0,5%Nb сразу после облучения и после термического отжига в вакууме на различных его стадиях.

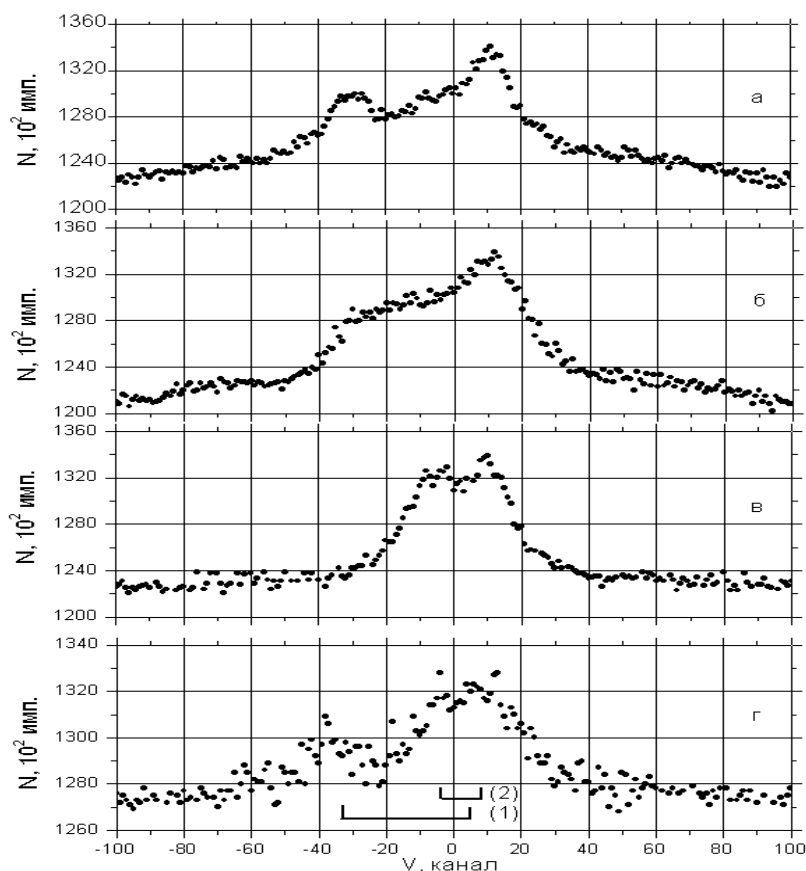


Рис. 3.76. Спектры поверхностей сплава Zr-0,31%Fe-0,5%Nb: а) необлученная; б) облученная; в) необлученная, изохронный отжиг $T=970\text{ K}$, $t=1\text{ ч}$; г) облученная, изохронный отжиг $T=970\text{ K}$, $t=1\text{ ч}$. Штрих-диаграммы (1) и (2) соответствуют фазам $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{Fe}$ и $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Fe}_2$

Видно, что и облучение, и последующий отжиг сопровождаются изменениями состава интерметаллических фаз.

Как было показано в [26–28], легирование α -Zr ниобием и железом приводит к выделению фаз интерметаллидов: $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{Fe}$ (1) и $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Fe}_2$ (2). При отжиге наблюдаются рост выделений, сопровождаемый фазовым превращением $1 \rightarrow 2$. Было получено среднее значение энергии активации процесса $E=(1,5 \pm 0,2)\text{ эВ}$. Оно меньше значения энергии активации диффузии примеси Fe в α -Zr ($2,06\text{ эВ}$), отнесенной к междоузельному механизму. Увеличение концентрации Nb до 1 и 2,5 % приводит к более высокому содержанию фазы 2 в исходном состоянии по сравнению со сплавом Zr-

0,5%Nb-0,31%Fe, а также к ускорению превращения 1→2. Для процесса поверхностной сегрегации получены значения эффективной энергии активации, оказавшиеся близкими для исследованных сплавов ($0,5 \div 0,7$ эВ). Такие значения энергии активации характерны для процессов, обусловленных миграцией границ зерен в поликристаллических материалах и диффузией атомов примесей по межфазным границам и свободной поверхности [28]. Увеличение содержания Nb до 2,5 % приводит к существенному снижению интенсивности сегрегации железосодержащих включений в поверхностный слой и, следовательно, к изменению динамики миграции включений.

В данном случае (рис. 3.76) спектр необлученной поверхности также представлен спектрами, характерными для фаз 1 и 2. Облучение сплава ионами Fe^{4+} приводит к переходу атомов железа, входящих в состав фазы 1, в фазу 2. Кроме того, при облучении в относительно небольшом количестве формируется аморфная фаза, что характерно для бинарной системы цирконий–железо. Значения параметров решетки йодидного циркония составляют $a=3,2291 \text{ \AA}$, $c=5,1463 \text{ \AA}$. Для сплава Zr-0,31%Fe-0,5%Nb соответствующие значения параметров решетки составляют $a=3,2297 \text{ \AA}$, $c=5,1480 \text{ \AA}$. Облучение сплава приводит к некоторому уменьшению значений параметров решетки металлической матрицы сплава: $a=3,2284 \text{ \AA}$, $c=5,1466 \text{ \AA}$.

Термический отжиг облученных сплавов приводит к различным последствиям для облученной и необлученной поверхности сплава. В поверхностном слое необлученной поверхности сплава происходят изменения фазового состава, характерные для процессов фазовых превращений 1→2, протекающих в деформированных сплавах и сопровождающиеся ростом фазы 2 за счет перехода атомов железа из фазы 1 в фазу 2. Таким образом, в отсутствие облучения термический отжиг приводит к распаду метастабильной фазы 1, образующейся при деформации сплава, и росту фазы 2 (рис. 3.76в).

В случае облучения сплава происходят, в известном смысле, обратные процессы: при последующем термическом отжиге замедляется или вовсе не протекает фазовое превращение 1→2 (рис. 3.76г). Это значит, что

метастабильная фаза $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{Fe}$ (1) не превращается в более стабильную фазу $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Fe}_2$ (2). Это может быть связано с рядом факторов, сопутствующих облучению. К ним относятся: увеличение концентрации железа в тонком поверхностном слое, рост внутренних упругих напряжений за счет имплантации атомов железа, значительно отличающихся по размеру от атомов циркония. Подобные явления при отжиге облученных сплавов наблюдались в случае сплава цирконий–железо–ванадий. Следует отметить, что ванадий и ниобий относятся к одной и той же подгруппе, обладают сходными свойствами, и, несмотря на различие в протекании процессов образования фаз в бинарных сплавах, их близость по значениям электроотрицательности имеет преобладающее значение в условиях облучения [75-80].

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

§ 4.2. Влияние импульсного лазерного облучения на структуру поверхностных слоев циркониевых сплавов

*Пусть занавес падет
и все поглотит Тьма!
Александр Поп*

Обнаружено значительное изменение структуры и фазового состава поверхности железосодержащих сплавов на основе циркония при импульсном облучении лучом лазера АИГ: Nd^{3+} с длительностью импульса 50 нс и энергией в импульсе до 5 Дж. Изменение структуры проявляется в обнаруженных на поверхности ступенчато-волновых формированиях и в релаксации напряжений в области включений интерметаллических фаз. Изменение фазового состава обусловлено различным характером движения включений железосодержащих фаз при лазерном облучении: от поверхности вглубь для деформированных сплавов и из глубины к поверхности для отожженных сплавов.

Дальнейшее использование и модернизация циркониевых ТВЭЛов обуславливает необходимость исследований структурно-фазового состояния сплавов циркония в различных условиях термомеханического, радиационного и коррозионного воздействия. В частности, к таким воздействиям относится лазерная импульсная обработка поверхности сплавов для проведения импульсного отжига поверхности изделий. Наиболее важным параметром, определяющим процессы радиационного роста циркониевых сплавов, являются кристаллографическая структура и текстура, наличие выделений вторых фаз, а основным видом радиационных дефектов в облученных сплавах являются дислокационные петли [81]. Анализ текстуры обычно проводится для оптимизации технологии обработки и контроля качества продукции.

Причиной повышенного радиационного роста могут быть также температурные градиенты в печи для обработки оболочек ТВЭЛов. Можно

достичь повышения качества термообработки циркониевых оболочек путем обеспечения равномерного распределения температуры в печи по поверхности оболочки и поддержания ее в строго заданных пределах либо быстрым сканированием по поверхности оболочки лазерного пучка. Результаты исследования влияния лазерного импульсного облучения на поверхность циркониевых сплавов могут быть использованы при контроле качества ТВЭЛов и при обработке их поверхности. Такой подход к решению проблемы радиационного роста оказывается гораздо более экономичным, чем введение дополнительного контроля текстуры. Важными технологическими процессами обработки оболочек с использованием луча лазера являются также лазерная резка и сварка [82].

Большинство лазерных технологических процессов связано с нагревом, плавлением и испарением вещества. Среди методов обработки материалов лазерным излучением выделяется поверхностное упрочнение лучом лазера с возможностью упрочнения локальных по глубине и площади объемов деталей, при этом твердость повышается на 15–20 % по сравнению с известными методами термообработки. Методы лазерной обработки зависят от плотности излучения лазера и времени его воздействия. Нагрев лазерным излучением определяет такие процессы, как отжиг материалов, а также наиболее распространенный метод лазерного поверхностного упрочнения за счет фазовых превращений в твердом состоянии в поверхностных слоях металлов и сплавов при очень быстром нагреве и последующем охлаждении. Путем плавления можно также осуществлять такие методы поверхностной обработки, как легирование, аморфизация, плакирование, лазерная очистка зерен металлов и сплавов. С помощью ударного нагружения проводится ударное упрочнение материалов. Лазерное упрочнение требует минимальной плотности потока излучения лазера (10^3 – 10^4 Вт/см²) при максимальном времени его воздействия (10^{-2} –1 с), в то время как ударное упрочнение требует максимальной плотности потока (10^8 – 10^{10} Вт/см²) при минимальной длительности воздействия излучения на поверхность, составляющей 10^{-6} – 10^{-8} с.

Действие лазерного излучения на непрозрачные среды в широком диапазоне плотностей потоков вплоть до 10^9 Вт/см² удовлетворительно описывается тепловой моделью. Отражательная способность в оптическом диапазоне длин волн составляет для большинства металлов 70–95 %, коэффициент поглощения также достаточно велик и составляет 10^5 – 10^6 см⁻¹. Стадия нагрева металлов и сплавов считается основной при анализе и исследовании технологических процессов, выполняемых без разрушения материалов. Поглощенная световая энергия передается глубинным слоям с помощью различных механизмов теплопроводности, из которых в диапазоне температур от сотен до десятков тысяч градусов основным для металлов является электронная теплопроводность.

Процесс лазерной имплантации сложен и включает различные механизмы и факторы преобразования материала в пленке и матрице при облучении. К ним относятся: импульсный нагрев и плавление материала; плазмообразование; микрометаллургические процессы сплавления элементов; эффективность внедрения диффузанта; диффузия и конвективное перемешивание компонентов в расплаве; термодиффузия; формирование однородного распределения; тепловое сопротивление границы «пленка–матрица»; лазерно–стимулированные твердофазные реакции; сегрегация; аморфизация. Нам представляется, что эти непростые и актуальные материаловедческие задачи необходимо решать одновременно в двух направлениях:

- исследование структурно-фазовых превращений в металлах и сплавах, поскольку именно структурно-фазовая стабильность и эволюция микроструктуры материала ответственны за длительную эксплуатацию изделий;
- развитие ядерно-физических методов исследования микроскопических механизмов эволюции и стабильности микроструктуры материалов.

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

поверхность циркония. Для решения этих задач является целесообразным применение мессбауэровской спектроскопии с регистрацией электронов внутренней конверсии в геометрии обратного рассеяния на ядрах Fe^{57} (МСКЭ) [83].

Импульсное лазерное облучение сплавов циркония в воздушной атмосфере при комнатной температуре не приводит к окислению поверхности сплава при воздействии импульсами лазера длительностью от 30 до 50 нс.



а



б



в



г

Рис. 3.77. Макрофотографии облученных лазером сплавов циркония. (x10) а) Zr-Fe-Mo деформированный; б) Zr-Fe-Ta деформированный; в) Zr-Fe-Ta отожженный при 770 К в течение 15 часов; г) Zr-Fe-Ta отожженный при 970 К в течение 15 ч

В экспериментах не наблюдали изменение массы образцов (для измерений использовали весы типа АДВ-200, точность взвешивания – 0,1 мг), что

свидетельствует о практически полном отсутствии распыления поверхности образцов. Наблюдали оплавление поверхности образцов, что демонстрируют макрофотографии облученных участков сплавов, приведенные на рис. 3.77.

Следует отметить, что на поверхности деформированных образцов сплавов (рис. 3.77а, б) вне зоны облучения наблюдали сплошные участки цветов побежалости синего цвета.

Лазерный времяпролетный масс-спектрометрический метод используется для количественного анализа и позволяет проводить исследования процессов, протекающих при взаимодействии лазерного излучения с веществом и при разлете плазмы. В работе [84] проведен послойный анализ циркония с оксидными пленками разной толщиной 2,5, 10 и 20 мкм с разрешением по глубине 0,1 мкм. Одновременно измерялся изотопный состав кислорода по глубине. Анализ включает последовательное облучение отдельных кратеров и интегрирование масс-спектров по большому числу кратеров. Использовался YAG:Nd лазер с плотностью мощности от $1 \cdot 10^9$ до $10 \cdot 10^9$ Вт/см², длительностью – 7 нс, диаметром пятна излучения – 70–200 мкм. Зависимости содержания кислорода относительно циркония от количества выстрелов лазера приведены на графике. Второй спад кривых на графике отображает границу оксидной пленки (рис. 3.78).

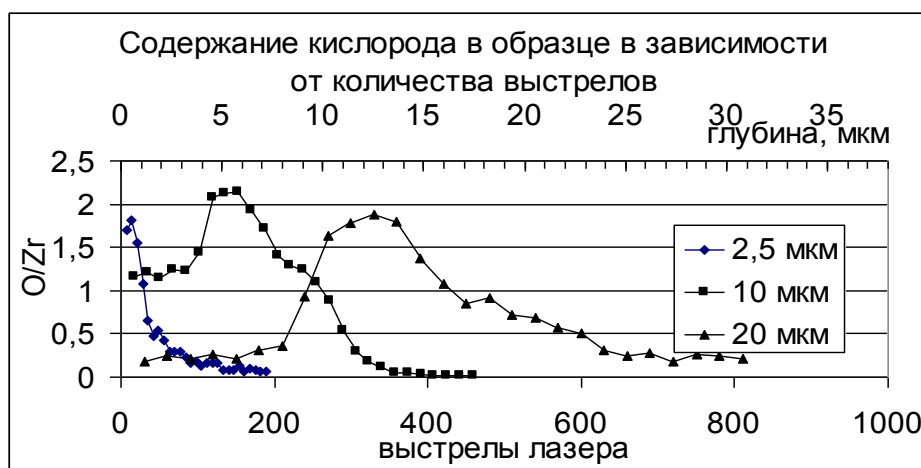


Рис. 3.78. Изменение содержания кислорода в образце в зависимости от количества выстрелов лазером. Второй спад кривых на графике отображает границу оксидной пленки

По данным стехиометрического состава, распределение кислорода в оксидной пленке должно быть примерно равномерным. Однако, в приповерхностном слое содержание кислорода понижено. По-видимому, в этой области заметное влияние на степень ионизации кислорода оказывают свойства оксидной пленки (проводимость и теплопроводность).

Измерение глубин кратеров при помощи профилографа и анализ кривых распределения кислорода по глубине показал, что за один импульс лазера испаряется слой материала мишени толщиной 0,04–0,05 мкм.

Это происходит и в нашем случае. По рентгеноструктурным данным, текстура поверхности циркониевых сплавов после облучения изменяется. В исходном состоянии ярко выражена текстура [001], на облученном пятне наблюдаются эффекты термического отжига, о чем свидетельствует сужение дифракционных максимумов (002) на 30 % в сплаве Zr-Fe-Nb и появление линий фазы Zr_2Fe в сплаве Zr-0,63%Fe.

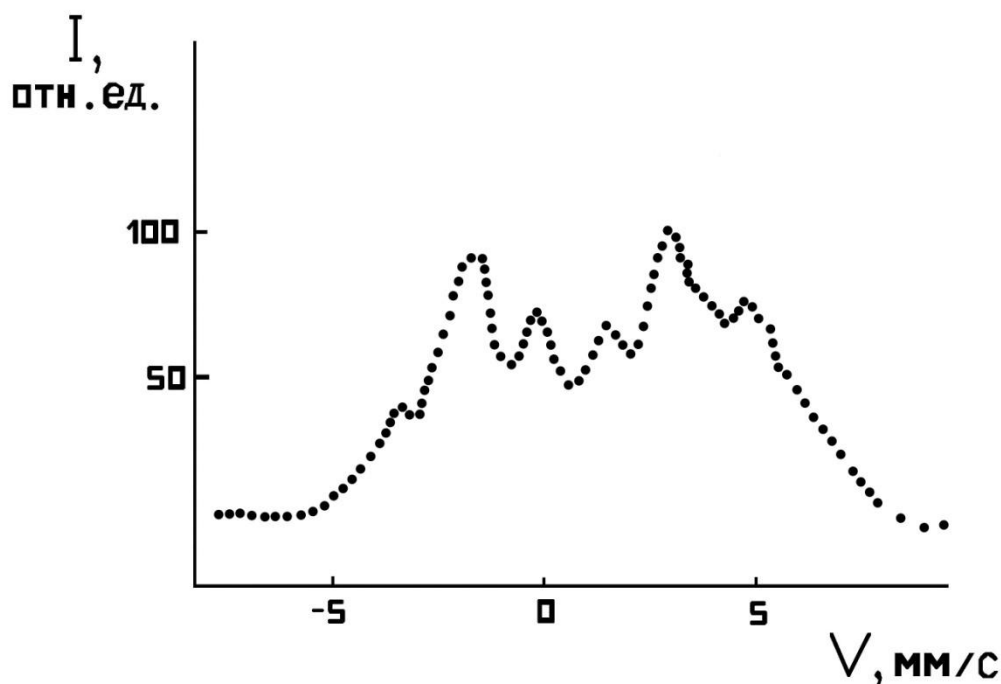


Рис. 3.79. Спектр обратного рассеяния аморфного слоя железа-57, полученного импульсным лазерным осаждением Fe^{57} на цирконий

Для определения возможности использования МСКЭ необходимо изучение структуры и состава слоев железа на поверхности циркония при

лазерном импульсном осаждении. Нанесение тонкого слоя металлического Fe^{57} методом импульсного лазерного осаждения приводит к образованию ферромагнитного железа в аморфном состоянии (рис. 3.79) [85–87].

Приведенный на рис.3.79 спектр слоя железа толщиной около 200 Å типичен для аморфных ферромагнетиков. Изомерный сдвиг положителен относительно кристаллического железа и равняется +0,18 мм/с, что свидетельствует об уменьшении электронной плотности на ядрах Fe^{57} в аморфной пленке по сравнению с кристаллическим железом. Линии спектра рассеяния уширены, что указывает на широкое распределение сверхтонких полей в аморфной фазе и связано с меньшей плотностью осаждаемых пленок.

Среднее значение сверхтонких полей в аморфных пленках составляет 240-250 кЭ, что значительно меньше, чем для кристаллического железа, для которого это значение составляет 330 кЭ. Основной причиной образования аморфных слоев при импульсном лазерном осаждении в наносекундном диапазоне, и отсутствие образования аморфных слоев при импульсном лазерном осаждении в микро- и миллисекундном диапазоне длительностей лазерных импульсов является значительное увеличение энергетических параметров лазерной эрозионной наносекундной плазмы. Это подтверждается результатами совместного лазерного и термического осаждения, когда в поток эрозионной лазерной плазмы добавляли «холодные» атомы из термического испарителя, после чего образовывались обычные поликристаллические пленки.

В процессе выдержки конденсатов происходит релаксация аморфной структуры к равновесному состоянию, при этом вылеживание пленок железа на цирконии не приводит к переходу части атомов железа в суперпарамагнитную фазу, соответствующую состояниям Fe^{3+} , как это наблюдалось для неметаллических подложек. При этом наблюдение линий трехвалентного железа свидетельствует об образовании аморфного оксида железа – гематита. Таким образом, отсутствие линий Fe^{3+} при выдержке осажденных аморфных конденсатов железа на цирконии свидетельствует о более высокой

стабильности пленок железа на цирконии и, следовательно, о возможности их использования при проведении лазерной имплантации.

В рамках упрощенной модели процесса лазерной имплантации металлических материалов энергия лазерного излучения поглощается в скин-слое облучаемого вещества пленки и практически мгновенно (за время порядка 10^{-11} с) передается решетке поглощающего материала. Материал, поглотивший излучение, быстро, за время порядка 1 нс, нагревается до температуры плавления. За счет теплового контакта между пленкой и матрицей по механизму теплопроводности происходит нагревание материала матрицы. При соответствующей толщине пленки и определенной (пороговой) плотности энергии лазерного излучения возможно одновременное существование расплава материала пленки и матрицы. Атомы пленки и матрицы взаимно перемешиваются в жидкой фазе в течение времени существования расплава. В результате диффузии формируется определенное распределение атомов пленки в поверхностном слое матрицы. Остывание материала сопровождается движением фронта отвердевания с характерными скоростями 10 м/с от границы раздела «жидкость–твердое тело» к поверхности. Это движение и «замораживает» концентрационное распределение легирующих атомов в поверхностном слое металлической матрицы.

Другой способ подготовки образцов сплавов циркония к лазерной имплантации при импульсном лазерном воздействии состоит в предварительной термомеханической обработке циркониевых сплавов [4]. Термомеханическая обработка включает насыщение приповерхностного слоя примесными атомами и интерметаллидами путем гомогенизирующего отжига при 920–1020 К в течение 30–100 часов, холодной пластической деформации до 90 % и отжига при 770–1070 К в течение 1–20 часов.

В таблице 3.13 приведены режимы обработки для сплава цирконий–железо.

Таблица 3.13. Режимы термомеханической обработки сплава цирконий-железо.

Состав сплава (мас.%)	Гомогенизирующий отжиг		Степень деформации, %	Отжиг температура $^{\circ}\text{C}$	Концентрация ионов Fe^{57} в приповерхностном слое, %
	Температура, К	Время, ч			
Fe 0,31; Nb 0,5; Zr ост.	970	50	95	700	3,5
Fe 0,31; Me0,5; Zr ост.	970	70	92	750	4
Fe 0,63	920	100	90	500	2,5
Zr ост.	750	30	98	800	2,8
	750	100	98	800	6,5
	650	30	90	500	2
Fe 0,63	600	20	85	450	0,85
Zr ост.	800	110	100	850	0,5

Используемые режимы обработки позволяют достигать концентрации атомов примеси в приповерхностном слое до 6,5 % по сравнению с 0,6 % в исходном состоянии. Примером подобного обогащения поверхностных слоев примесью Fe^{57} при термомеханической обработке сплавов является сплав $\text{Zr}+0,5\%\text{Sn}+0,5\%\text{Nb}+0,5\%\text{Fe}$ на основе кальцийтермического циркония.

На рис. 3.80 приведена зависимость концентрации железа в поверхностном слое от параметров обработки сплава: температуры и времени отжига.

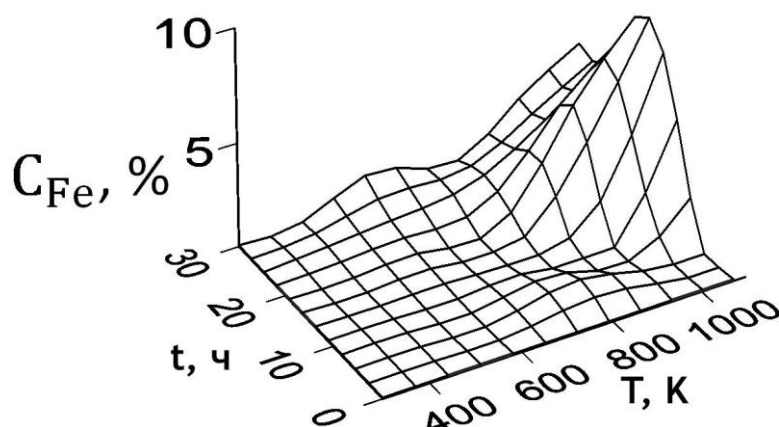


Рис. 3.80. Диаграмма, иллюстрирующая обогащение поверхностного слоя сплава $\text{Zr}+0,5\%\text{Sn}+0,5\%\text{Nb}+0,5\%\text{Fe}$ примесью Fe^{57}

Данные представлены в виде трехмерной диаграммы в координатах C-T-t, где C – концентрация атомов Fe^{57} , входящих в состав интерметаллической

фазы, T – температура отжига, t – время отжига. Такая диаграмма позволяет определить области структурной и фазовой устойчивости сплавов циркония, положение границы между различными структурно-фазовыми состояниями, а также параметры стабильности микроструктуры сплавов. Диаграмма позволяет наглядно продемонстрировать кинетику сегрегации в сплаве $Zr+0,5\%Sn+0,5\%Nb+0,5\%Fe$. Анализ диаграммы позволяет выявить область максимального роста концентрации атомов Fe^{57} в температурном диапазоне 900–1000 К при временах отжига 5–15 ч. Подобную неравномерность в развитии процесса сегрегации следует связывать со сменой механизмов миграции включений.

При проведении экспериментов по лазерному импульсному облучению сплавов циркония отмечены следующие особенности. Образуется широкий набор интерметаллических фаз. Наблюдается процесс аморфизации фаз. При облучении на поверхности сплава цирконий–железо образуются сложные структуры, обусловленные расплавлением поверхностного слоя и возможным ударным нагружением образцов сплава при облучении. Микроструктуры облученных участков отожженного сплава $Zr+0,63\%Fe$ представлены на рис. 3.81–3.84.

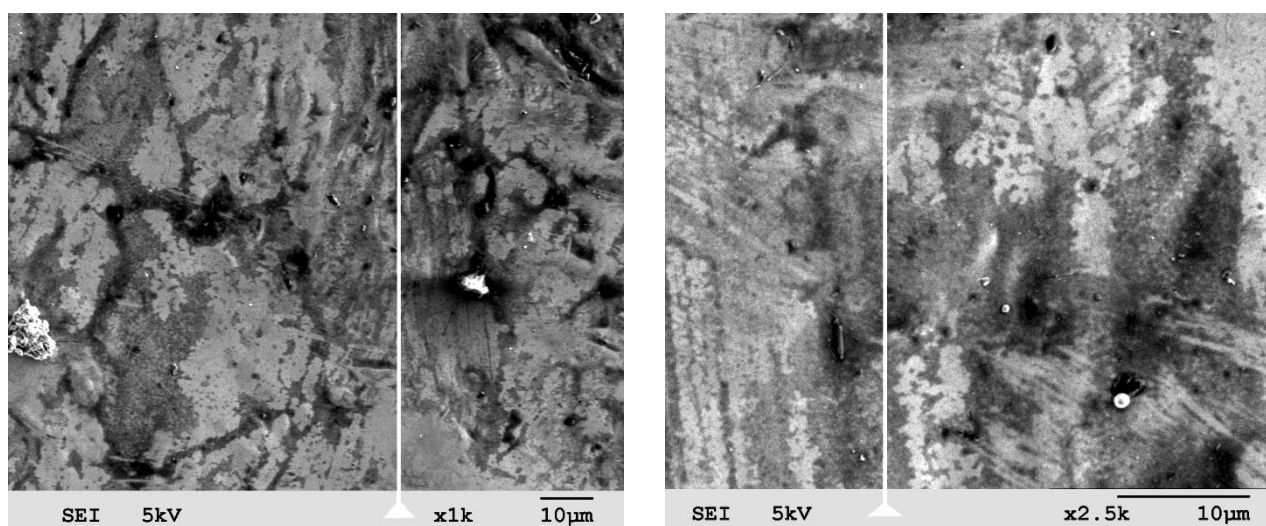
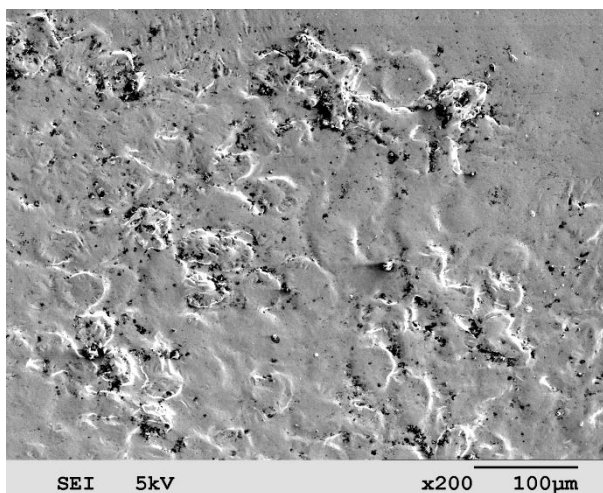
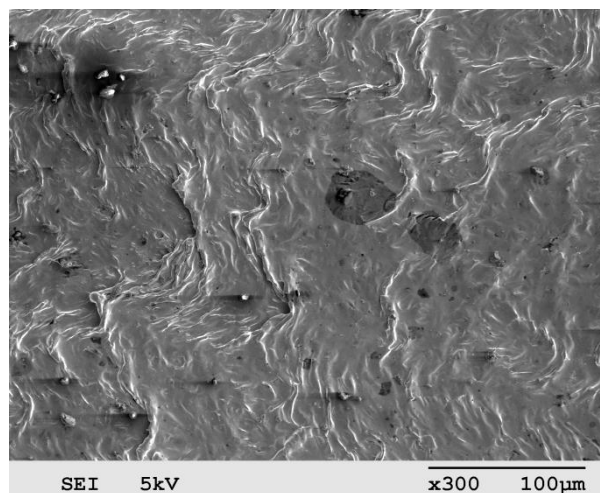


Рис. 3.81. Пограничная зона поверхности сплава цирконий-железо между необлученным (слева на каждой микрофотографии) и облученным участком образца, наблюдаемая при разном увеличении

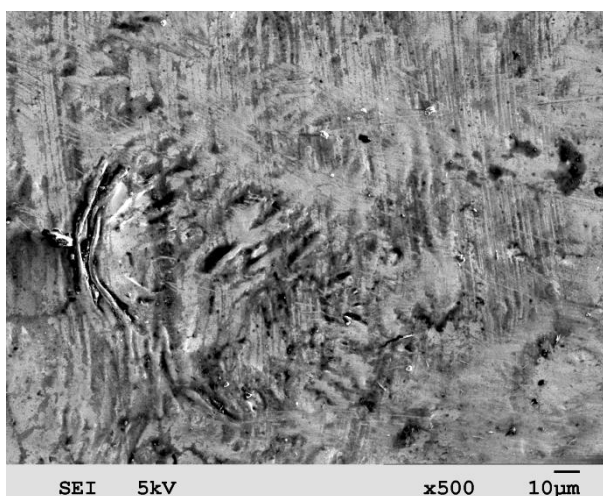
Интересным эффектом вследствие облучения является появление на поверхности сплава ступенчатых образований волнового типа, наблюдаемых при анализе микроструктуры облученных участков с разным увеличением (рис. 3.82). Подобные ступенчато-волновые образования наблюдали на поверхности кремния при термической релаксации [88].



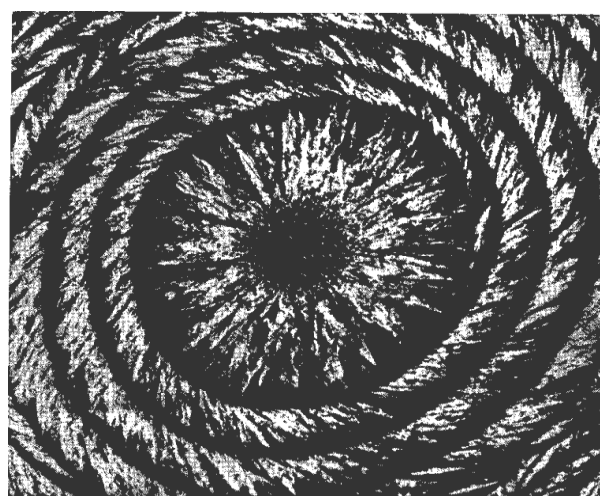
а



б



в



г

Рис. 3.82. Облученные участки поверхности сплава цирконий-железо: а, б - проявляющие эффекты волнового течения материала под воздействием движения зоны оплавления; в - создаваемые напряжениями при лазерном воздействии за счет возможного образования ударной волны; г - микрофотография кристаллов кремния, возникших под действием мощного лазерного импульса (x3450) [90]

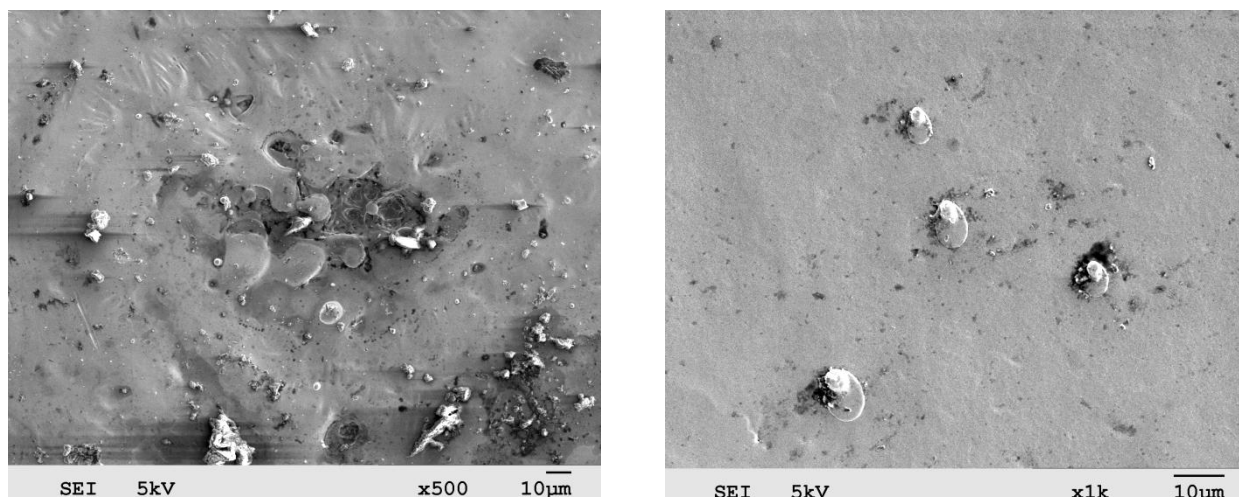


Рис. 3.83. Микроструктура облученной поверхности сплава цирконий-железо с включениями (слева) и каплями (справа) на поверхности и оплавленной зоной вокруг них

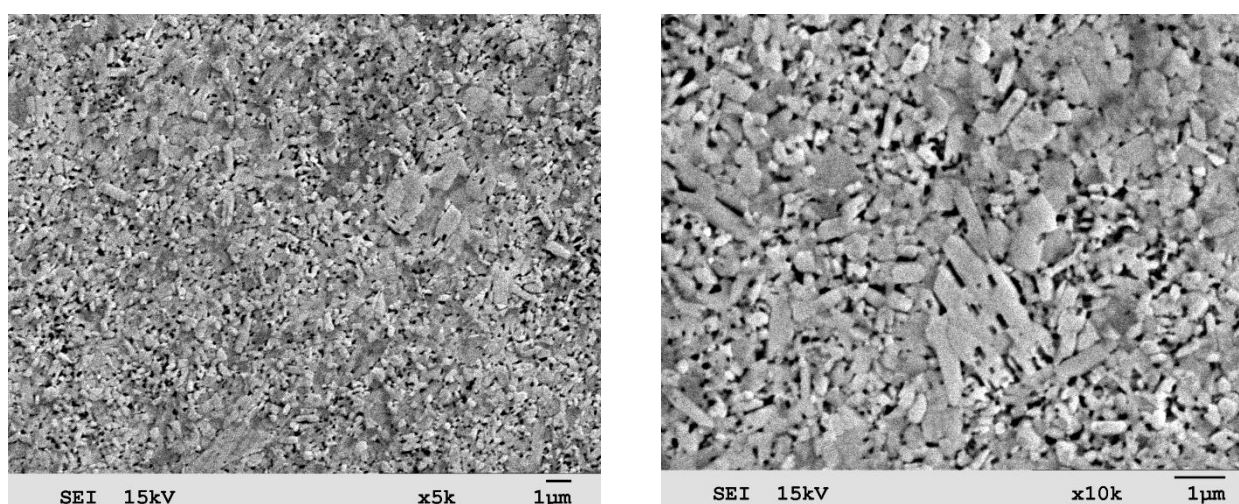


Рис. 3.84. Микроструктура облученной поверхности сплава цирконий-железо с проявлением дендритного строения оплавленной зоны

Кроме того, как показано в [89], при лазерном облучении GaAs (глубина расплава около 0,36 мкм) наблюдали генерацию значительного числа точечных дефектов с последующей кристаллизацией жидкой фазы и эффективным взаимодействием точечных дефектов с примесями в тонком поверхностном слое (до 300 Å).

Подобные волновые явления наблюдали при импульсном лазерном облучении аморфного кремния с расплавлением, остыванием и кристаллизацией кремния [90] (см. рис. 3.82г, приведенный для сравнения). В центре, где нагрев максимален, успевают образоваться только мельчайшие

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

В нашем случае волновая структура возникает в центральной части облученного пятна при развитии термических и, возможно, деформационных процессов при лазерном воздействии.

Формирование волновой структуры на поверхности циркониевых сплавов после лазерного облучения может быть также связано с процессами образования капиллярных волн в результате развития неустойчивости Кельвина–Гельмгольца [91] на границе расплавленный металл–лазерная эрозионная плазма с характерными значениями длин волн волнового профиля поверхности в диапазоне 20–50 мкм (рис. 3.82б).

Кроме того, на рис. 3.83 заметны капли металла, образовавшиеся при капельной эрозии сплава, обусловленной формированием при облучении волновой структуры на поверхности. Характерный размер капель составляет 2–8 мкм, что удовлетворительно согласуется с длиной волны ступенчато-волнового профиля в предположении отрыва верхних частей волн профиля.

На рис. 3.82в и рис. 3.83 наблюдается локализация деформации вблизи включений на поверхности облученного сплава, связанная с релаксационными процессами термических напряжений вблизи интерметаллических включений.

Появление термических напряжений связано с охлаждением поверхности после достижения очень высокой температуры при лазерном воздействии.

На рис. 3.84 представлена микроструктура поверхности зоны оплавления, на которой проявляются эффекты дендритного роста кристаллитов сплава после воздействия лазерного импульса.

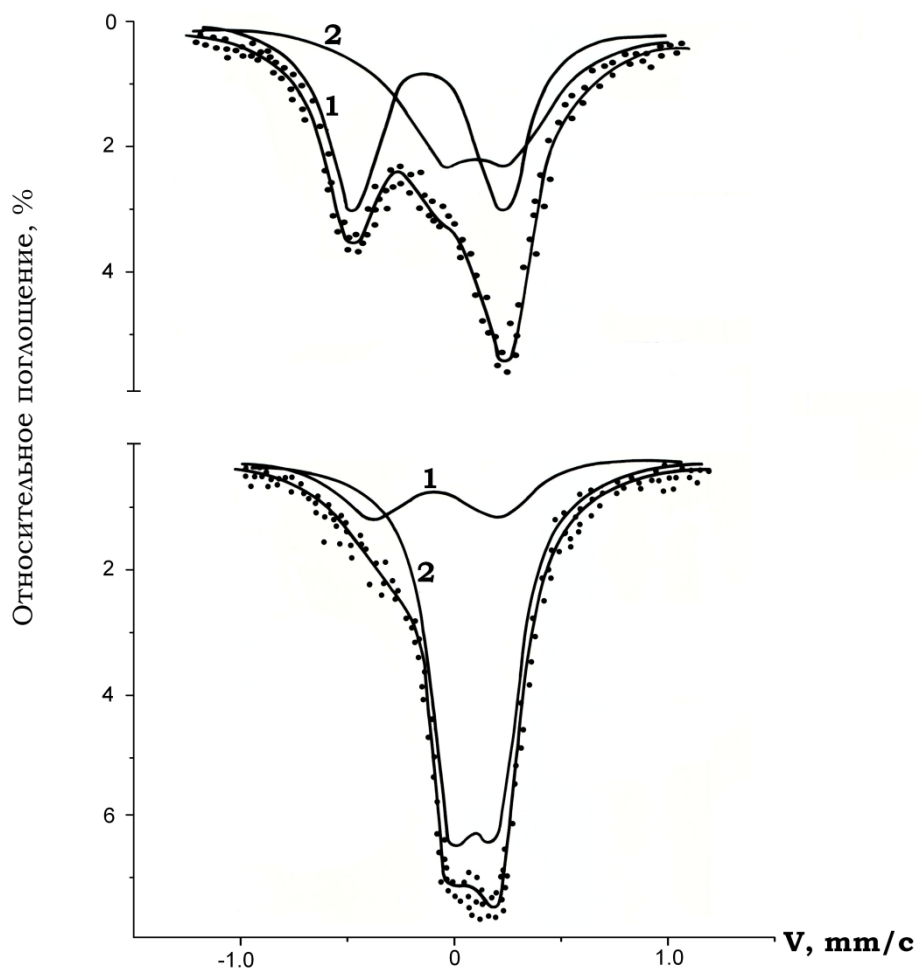


Рис. 3.85. Мессбауэровские спектры поглощения сплава Zr-0,31%Fe-0,5%Nb в исходном состоянии (деформация прокаткой до $\eta=92\%$) и после облучения импульсным пучком электронов (длительность $\tau=1,1$ мкс, энергия $E=240$ кэВ, сила тока в импульсе $I=3$ кА, число импульсов $n=1$)

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

Наряду с лазерным облучением использовалось импульсное электронное воздействие на поверхность сплавов циркония для определения его влияния на структуру интерметаллических включений.

Мощное электронное облучение использовалось для моделирования условий образования теплового пика – быстро релаксирующей термической зоны [92].

На рис. 3.85 приведены мессбауэровские спектры поглощения сплава Zr-0,31%Fe-0,5%Nb в исходном состоянии (деформация прокаткой до $\eta=92\%$) и после облучения импульсным пучком электронов (длительность $\tau=1,1$ мкс, энергия $E=240$ кэВ, сила тока в импульсе $I=3$ кА, число импульсов $n=1$). В исходном образце в циркониевой матрице сплава присутствуют включения интерметаллических фаз, а именно: фазы со структурой C16 $(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$ (1) и фазы со структурой C14 $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$ (2).

Импульсное электронное облучение приводит к распаду фазы 1 и переходу атомов железа в фазу 2 с увеличением относительного содержания этой фазы. Об этом свидетельствует ослабление интенсивности линий спектра фазы 1 и усиление интенсивности спектра фазы 2. В исходном состоянии сплава в фазе 1 находится около 55 % атомов железа, а после облучения доля атомов железа в этой фазе уменьшается до 32–38 % в зависимости от участка образца, подвергнутого облучению. Центральная часть образца после облучения оплавлена с обеих сторон фольги толщиной 50 мкм. Максимальная доля атомов железа, переходящих из фазы 1 в фазу 2, получена для этих оплавленных участков.

Подобное перераспределение атомов железа в сплаве Zr-Fe-Nb наблюдается при термическом отжиге сплава в диапазоне 770–970 К и длительностью отжига до 5–15 ч. Таким образом, при облучении импульсным пучком электронов сплава Zr-Fe-Nb происходит импульсный термический отжиг интерметаллических включений, приводящий к распаду метастабильной фазы $(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$.

Облучение сплава Zr-0,63%Fe тремя импульсами $\tau=20$ нс каждый с $E=2$ МэВ и $I=10-15$ кА приводит также к фазовым превращениям в сплаве, хотя и не так сильно выраженным, как в сплаве Zr-Fe-Nb. В исходном состоянии сплав характеризуется наличием в циркониевой матрице интерметаллических фаз: Zr_3Fe (фаза 1) и набор фаз Zr_2Fe , Zr_4Fe (условно фаза 2). Наблюдаемое перераспределение интенсивностей линий спектра поглощения сплава после облучений свидетельствует также о протекающем кратковременном термическом отжиге. Это приводит к распаду фазы 2 и росту относительной доли фазы 1 в сплаве, а также ее упорядочению, связанному, возможно, с укрупнением выделений интерметаллида Zr_3Fe . Детальное исследование последствий импульсного облучения осложняется разрушением образцов сплавов циркония.

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

Проведенное с помощью мессбауэровской спектроскопии в геометрии поглощения и рентгеноструктурного анализа исследование структуры и фазового состава сплавов Zr-Fe и Zr-Fe-Nb, подвергнутых импульсному лазерному облучению, единственным фактором воздействия которого является

тепловой, обнаружило изменение фазового состава в объеме сплавов, сходное с изменением после импульсного электронного облучения. Рентгеноструктурные данные также говорят о влиянии лазерного облучения на субструктуру сплавов.

Приведены МСКЭ спектры обратного рассеяния облученной импульсом лазера стороны сплава Zr-Fe-Sn-Nb и необлученной стороны. Видно, что кроме уменьшения интенсивности спектра облученной стороны по сравнению с необлученной, происходит перераспределение интенсивности линий в спектре рассеяния: интенсивность линий фазы $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{Fe}$ уменьшается, а интенсивность линий фазы $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Fe}_2$ увеличивается.

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

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

энергии падающего лазерного излучения; R – коэффициент отражения. Тогда изменение температуры данного слоя можно оценить из выражения [93]

$$\Delta T \approx \frac{(1-R)q}{c\rho} \sqrt{\frac{t_{\text{и}}}{2\chi}}, \quad (3.23)$$

где c – теплоемкость вещества; ρ – его плотность. Скорости нагрева вещества за счет поглощения лазерного излучения и его охлаждения за счет отвода тепла вглубь материала $\Delta T/t_{\text{и}}$ – можно считать примерно равными. Для $q=10^8$ Вт/см², $t_{\text{и}}=10$ нс их значения для большинства металлических материалов составляют 10^{10} – 10^{11} К/с.

Различные плотности световой энергии могут приводить к различным значениям температуры зоны облучения и толщины расплавленного слоя $d_{\text{пл}}$. Оценим эти величины. Температуру поверхности образцов при облучении их световым лучом лазера с гауссовым профилем интенсивности определим по формуле [94]

$$T_{\text{нов}}(t) = \frac{2E_{\text{и}}(1-R)}{\pi c \rho t_{\text{и}} \sqrt{\pi \chi}} \int_0^t \frac{p(t')}{\sqrt{t-t'}[r^2 - 4\chi(t-t')]} dt', \quad (3.24)$$

где $E_{\text{и}}$ – энергия в импульсе, r – радиус луча, $p(t')$ – распределение импульса во времени. Результаты расчетов по формулам (3.23) и (3.24) приведены на рис. 3.86. Оценка толщины расплавленного слоя $d_{\text{пл}}$, по данным рис. 3.86, дает значение около 0,65 мкм при соответствующем значении изменения температуры в слое около 2280 К (температура плавления циркония – 2125 К, температура кипения – 2850–2970 К). Максимальную глубину плавления d_{max} можно оценить следующим образом. Так как $d_{\text{max}} \sim \sqrt{\chi t_{\text{исп}}}$, где $t_{\text{исп}}$ – момент достижения температуры испарения $T_{\text{исп}}$, определяемый из соотношения

$$T_{\text{исп}} \cong \frac{2q}{k} \sqrt{\frac{\chi t_{\text{исп}}}{\pi}}, \quad (3.25)$$

где k – постоянная Больцмана, то отсюда следует формула для оценки максимальной глубины плавления:

$$d_{\max} \approx \frac{\sqrt{\pi} k T_{\text{исп}}}{2q} . \quad (3.26)$$

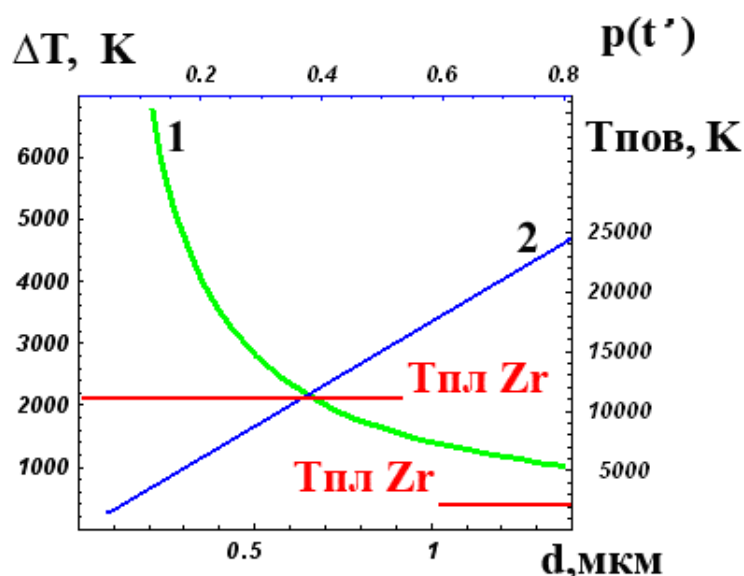


Рис. 3.86. Зависимости разности температур на границах поверхностного слоя от его толщины (1) и температуры поверхности образца от плотности энергии в импульсе (2).

В нашем случае циркониевых сплавов для глубины проплавления $d_{\max}$ получено значение 0,44 мкм, что по порядку величины совпадает со значением (0,65 мкм), полученным при анализе зависимостей, представленных на рис. 3.86. Вообще, для металлов при $q \approx 10^8$ Вт/см² значение $d_{\max}$ лежит в интервале 0,2–1,0 мкм. Таким образом, в нашем случае формирование поверхностного слоя циркониевых сплавов происходит в результате плавления и перераспределения компонентов при последующем охлаждении из жидкофазного состояния в поверхностном слое толщиной до 7000 Å.

Выше указывалось, что процессы миграции включений при отжиге деформированного сплава Zr+0,5%Sn+0,5%Nb+0,5%Fe, как показано на C-T-t диаграмме (рис. 3.80), приводят к сегрегации частиц интерметаллических фаз в поверхностном слое толщиной 0,1–0,3 мкм. Исходный спектр

деформированного сплава рис. 3.87а соответствует номинальному содержанию интерметаллической фазы $Zr(Nb_{1-x}Fe_x)_2$ в сплаве на поверхности и в объеме материала в отсутствие процессов миграции. Нормированная на концентрацию Fe^{57} интегральная интенсивность спектра исходного образца соответствует однородному распределению включений и используется для расчета коэффициента χ , описывающего сегрегацию (обогащение) поверхностного слоя интерметаллическими включениями. Расчет χ проводили по формуле

$$\chi = \frac{C / (1-y)}{C / (1-x)}, \quad (3.27)$$

где x – объемная концентрация изотопа Fe^{57} ; y – поверхностная концентрация в слое до 3000 Å примеси Fe^{57} в составе интерметаллической фазы.



Рис. 3.87. Спектры рассеяния поверхности деформированного неотожженного сплава $Zr+0,5\%Sn+0,5\%Nb+0,5\%Fe$.
а – необлученная сторона,
б – облученная сторона

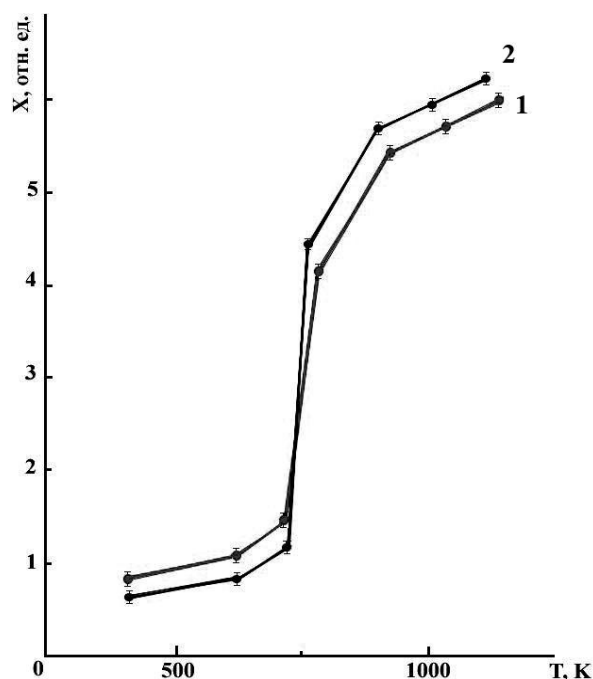


Рис. 3.88. Зависимость обогащения поверхностного слоя интерметаллидами в сплаве $Zr-0,31\%Fe-0,5\%Nb$ от температуры отжига (1) и изменение ее при лазерном облучении (2)

Для описания поверхностной сегрегации включений интерметаллических фаз, т.е. расчета коэффициента сегрегации χ , использовали экспериментальные данные, представленные в виде трехмерной диаграммы в координатах C-T-t (рис. 3.80). Представленная на рис. 3.88 зависимость 1 описывает рост коэффициента χ при повышении температуры изохронного отжига (время отжига при каждой температуре составляло 5 ч) в случае образцов сплавов не подвергнутых лазерному облучению.

По данным мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов, позволяющей анализировать поверхностные слои глубиной до 3000 Å, поведение деформированных сплавов с исходной мелкозернистой структурой при лазерном облучении (рис. 3.88а, б), а также отожженных сплавов до температур отжига 500 К, т. е. в условиях относительной стабильности исходной мелкозернистой структуры, существенно отличается от результатов лазерного воздействия на отожженные при более высоких температурах сплавы (рис. 3.88, зависимость 2).

В деформированных сплавах наблюдаются последствия импульсного отжига как циркониевой матрицы сплавов, так и интерметаллических фаз. Кроме того, за счет наличия в деформированных сплавах исходной мелкозернистой структуры при импульсном лазерном воздействии наблюдается движение включений интерметаллических фаз в объем образцов сплавов, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности линий интерметаллических фаз на облученной стороне (рис. 3.87б) по сравнению с необлученной стороной (рис. 3.87а). В исходном состоянии до облучения интенсивности спектров рассеяния обеих сторон были одинаковы.

В случае лазерного облучения отожженных сплавов (рис. 3.88) зависимость 2) наблюдается увеличение коэффициента сегрегации, т. е. рост концентрации интерметаллических включений в поверхностном слое, обусловленное миграцией включений к поверхности. Для определения скорости движения включений в поверхностном слое, доступном для анализа с помощью МСКЭ, необходимо знать размер включений и их распределение в

поверхностном слое. Это достаточно трудная задача. Лазерное импульсное облучение отожженных сплавов циркония, напротив, приводит к почти двукратному увеличению интенсивности спектров рассеяния, что и дает в результате рост коэффициента сегрегации после лазерного облучения (рис. 3.88, зависимость 2) для сплава цирконий–железо–ниобий. Тем не менее, приближенная оценка скорости движения включений к поверхности отожженных сплавов циркония дает приблизительно такое же значение, как и для деформированных сплавов, за счет того, что в отожженных сплавах размер включений составляет перед облучением около $600 \text{ \AA}$, по сравнению со значением $200 \text{ \AA}$ для деформированных сплавов.

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

По сравнению с ионным облучением сплавов циркония, характеризующимся аморфизацией интерметаллических включений в поверхностном слое без заметного изменения концентрации включений в поверхностном слое [11], лазерное облучение характеризуется иными последствиями, а именно различным характером движения включений железосодержащих фаз после лазерного воздействия: от поверхности вглубь деформированных сплавов и из глубины к поверхности в случае отожженных сплавов. В отожженных сплавах наблюдается увеличение концентрации включений в поверхностном, возможно, за счет термических градиентов и

напряжений, образующихся при лазерном воздействии. Подобные эффекты увеличения содержания интерметаллических включений в тонком поверхностном слое наблюдаются при термическом отжиге деформированных со степенью обжата до 95 % циркониевых сплавов. Противоположные эффекты наблюдаются при формировании напряженного поверхностного слоя в случае пластической деформации отожженных сплавов Zr-Fe и Zr-Fe-Ta [95].

В заключение раздела заметим, что одним из важных параметров, которые могут ограничить ресурс работы циркониевых оболочек твэлов, является деформационный радиационный рост (ДРР), зависящий от состояния атомов легирующих элементов. При исследовании сплавов NSF, Э635 и Zry-2, обогащенных мессбауэровскими изотопами Fe^{57} и Sn^{119} после закалки из области β -фазы в галлий и автоклавирования при $T=320\text{ }^{\circ}\text{C}$ течение 72 ч было показано, что только 30 % атомов железа находятся в твердом растворе в цирконии, а остальные – в выделениях Zr_3Fe и $(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$. В сплавах NSF и Э635 образуется фаза $Zr_2(Fe,Ni)$, в сплаве Zry-2 – фаза $Zr(Fe,Cr)_2$ [96, 97]. Это подтверждает результаты ранее проведенных нами исследований [4] по идентификации и эволюции фаз и выделений в α -области сплавов. При низких значениях смещений на атом (сна) не наблюдается немоного увеличения деформаций радиационного роста в зависимости, как от дозы, так и от степени холодной деформации. Так, нейтронное облучение ($E>1\text{ МэВ}$) сплавов Zircaloy-2 (Zr-1,3%Sn-0,17%Fe-0,1%Cr-0,07%Ni) при температуре 315-325 С в реакторных ячейках в зависимости от времени полного облучения и нейтронного потока приводит к значениям смещений на атом до 23 сна. Полученная нами на основе параметров облучения 3D диаграмма представляет картину введения повреждений при внутриреакторном облучении, которая соответствует ситуации создания повреждений начиная с исходного состояния при дальнейшем меняющемся во времени состоянии нейтронного поля в активной зоне реактора (рис. 3.89).

В процессе облучения в реакторе выделения могут увеличиться в размерах с учетом возможных процессов перераспределения атомов при облучении,

объясняющих взаимосвязь процессов перераспределения атомов и уровень ДРР. Радиационный отжиг ускоряет процесс, однако не изменяет этапов его развития.

Вторая гипотеза предполагает, что степень ДРР в большей мере определяется не присутствием или отсутствием того или иного соединения, а процессами перераспределения атомов. Чем стабильнее система, тем меньше уровень ДРР.

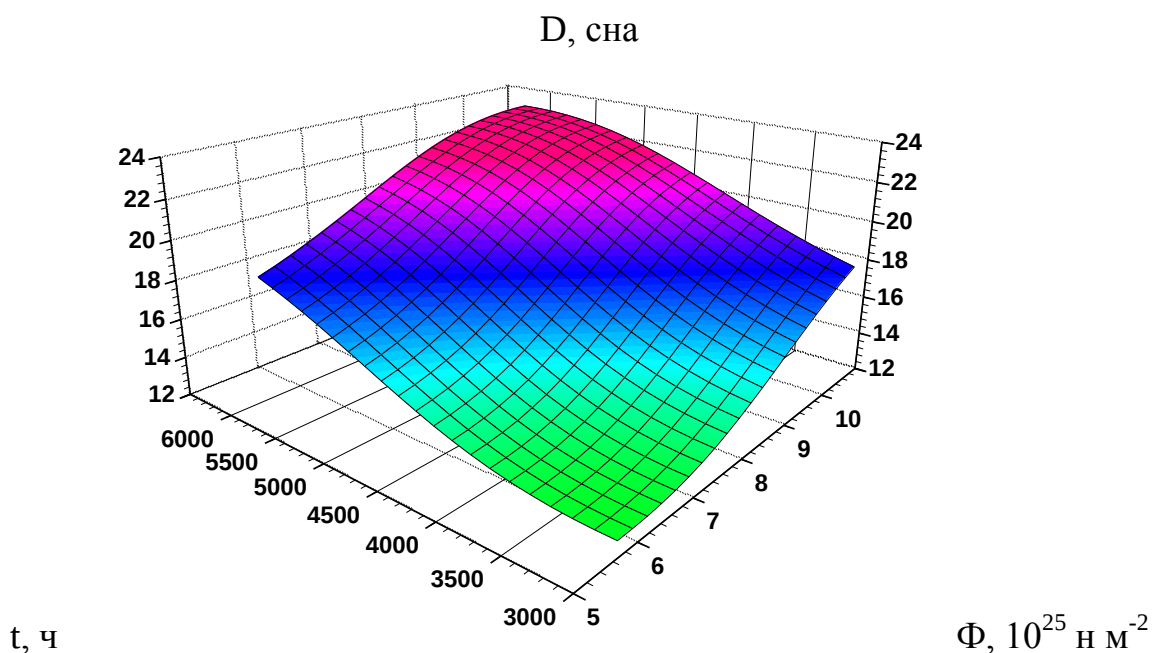


Рис. 3.89. 3D диаграмма смещений на атом в сплавах циркония в нейтронном поле в активной зоне ядерного реактора

Третья гипотеза предполагает, что в результате обработки образующиеся выделения имеют очень малый размер и именно это обстоятельство в большей мере влияет на уровень ДРР.

§ 4.3. Влияние легирования на стабильность микроструктуры и коррозионную стойкость циркониевых сплавов

**А в зеркале двойник
бурбонский профиль прячет.
Анна Ахматова**

Мессбауэровская спектроскопия на ядрах Fe^{57} и Sn^{119} эффективно применяется при исследовании окисления, азотирования, наводороживания и коррозии циркониевых сплавов. Коррозия циркониевых сплавов в кислороде, высокотемпературной воде высокого давления приводит к образованию оксидных фаз в оксиде циркония. Мессбауэровская спектроскопия позволяет контролировать коррозионную стойкость циркониевых сплавов. С помощью мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов и рентгеноструктурного анализа проведено исследование приповерхностных слоев сплавов на основе циркония после окисления в различных средах. Определены условия формирования стабильной микроструктуры сплавов. Изучен фазовый состав и структура оксидных пленок на поверхности сплавов на основе циркония с добавками железа, олова, ниобия и ванадия. Выявлено, что оксидные пленки, формирующиеся на сплавах, существенно гетерофазны, имеют переменный состав, определяемый типом агрессивной среды, температурой и временем окисления.

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. Легирование циркония практически всегда приводит к образованию набора интерметаллических фаз разного состава и симметрии. Зависимость коррозионной стойкости циркониевых сплавов от структуры и свойств интерметаллических включений сложна и

неоднозначна. Предполагается, что однородное распределение мелкодисперсных частиц интерметаллических фаз на начальной стадии коррозии способствует образованию пластичной однородной оксидной пленки. Вхождение легирующих элементов в состав диоксида циркония (ZrO_2) приводит к формированию монофазной пленки. При формировании оксидов легирующих элементов и циркония пленка является гетерофазной [98].

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. На поверхности железосодержащих интерметаллических фаз может образовываться гетерофазная оксидная пленка, состоящая из слоя ZrO_2 и пленок Fe_3O_4 и Fe_2O_3 [99]. Кроме того, коррозионная стойкость сплавов определяется не только фазовым составом, дисперсностью и равномерностью распределения по поверхности частиц интерметаллических фаз, но и микроструктурой металлической матрицы.

Значительное число работ, посвящено исследованиям процессов коррозии [100–113] и наводораживания [114–117] сплавов циркония. Наводораживание сплавов циркония приводит к образованию гидридов сложного состава. По экспериментальным данным фаза ZrFe_2 не образует стабильных при 300 К гидридов, но при увеличении концентрации циркония поглощение водорода возрастает, при этом образуется ZrH_2 и ZrFe_2 . Кроме того, присутствует тройной гидрид, содержащий одновременно Fe и Zr. Стабилизированная кислородом фаза Zr_2FeO_x поглощает водород. Кристаллическая структура ее не изменяется при наводораживании и, в отличие от сплавов Zr-Fe, содержащих более 33%Zr, не распадается при нагреве вплоть до 1120 К. Наводораживание богатых железом аморфных сплавов с цирконием повышает температуру Кюри

и увеличивает магнитный атомный момент железа. Кроме того, наводороживание аморфного сплава $Zr_{76}Fe_{24}$ приводит к повышению температуры кристаллизации примерно на 150 К, отличаются также и продукты кристаллизации. Диффузия водорода в аморфном сплаве замедлена, так как пренебрежимо малы изменения мессбауэровских спектров при выдержке наводороженных образцов в течение 5 недель. Исходный аморфный сплав $Zr_{76}Fe_{24}$ кристаллизуется в смесь Zr_3Fe и Zr_2FeO_x (и, возможно, $\alpha-Zr$), а наводороженный образец после кристаллизации представлен только фазой Zr_2FeO_x (и возможно, ZrH_2). Наводороживание интерметаллидов $Zr_{75}Fe_{25}$ и $Zr_{75}(Co_{25}Fe^{57})$ приводит к образованию стабильных при 300 К гидридов, которые распадаются при температурах выше 670 К. В гидридах наблюдались, по меньшей мере, две фазы с ромбической решеткой, параметр асимметрии ГЭП в интерметаллидах $\eta=0,6$, в гидридах $\eta=1$. При наводороживании аморфного сплава $Zr_{76}Fe_{24}$ параметр асимметрии меняется от 0,7 до 0,9. Увеличение изомерного сдвига на 0,5 мм/с при наводороживании сплавов системы $Zr(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ было объяснено уменьшением электронной плотности 4s-состояний железа за счет образования низколежащей зоны металл–водород. Это предположение согласуется с обнаружением в $ZrMn_2H_3$ энергетической полосы, расположенной на 6,5 эВ ниже уровня Ферми. Увеличение изомерного сдвига (ИС) при наводороживании сплава $Zr_2(NiFe)$ было обнаружено и объяснено изменением атомного объема при введении водорода.

Коррозия циркониевых сплавов в кислороде, высокотемпературной воде высокого давления приводит к образованию оксидных фаз Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO , металлического железа, твердого раствора железа в оксиде циркония. Был предложен способ контроля коррозионной стойкости циркониевых сплавов с помощью мессбауэровской спектроскопии [118]. Исследование взаимосвязи коррозионной стойкости циркониевых сплавов с фазовым составом оксидных слоев с применением мессбауэровской спектроскопии показало, что коррозионная стойкость сплавов возрастает с увеличением содержания α -железа в оксидных пленках независимо от состава сплава и условий испытаний.

Скорость протекания коррозионного процесса замедляется при повышенном содержании ионов Fe^{4+} (до 0,1%) в ZrO_2 и одновременной стабилизации содержания $\alpha\text{-Fe}$ в оксидной пленке. Положительное влияние железа связывается с пластифицирующим характером воздействия металлических фаз на оксидную пленку. Таким образом, железосодержащие оксидные пленки на сплавах циркония, подвергнутых коррозии, неоднородны по составу и гетерофазны.

Коррозия оловосодержащих циркониевых сплавов также приводит к появлению набора фаз в оксидной пленке: SnO_2 , SnO , $\beta\text{-Sn}$ (после коррозии в водяном паре при 770 К [34]). Коррозия сплава $\text{Zr-1,07at\%Sn}$ в кислороде при 820 К приводит к образованию микрокристаллов оксида олова [100]. Динамика колебаний атомов олова в оксидной фазе характеризуется заметным ангармонизмом, особенно на начальной стадии коррозии.

Такой ангармонизм был обнаружен с помощью эффекта Мессбауэра на ядрах Sn^{119} и весовых кинетических измерений скорости окисления при изучении сплава $\text{Zr-1,07at\%Sn}$, окисленного в течение различных интервалов времени при 550 °С в кислороде. Показано, что 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 , а температурная зависимость эффекта Мессбауэра для этих состояний олова определяется временем окисления. Сделано предположение, что олово в цирконии создает пути облегченной диффузии ионов кислорода и способствует ускорению коррозии.

Олово является одним из легирующих компонентов, влияющих на коррозионную стойкость циркониевых сплавов. До сих пор не предложено единого микроскопического механизма, описывающего участие примеси олова и других элементов в процессе окисления циркониевых сплавов. Обычно считают, что олово входит в решетку ZrO_2 в виде примеси замещения и может находиться в трех- или четырехвалентном состояниях. Существование твердого раствора замещения олова в ZrO_2 не является экспериментально доказанным, и вполне

возможно, что олово в окисной фазе представлено выделениями SnO_2 . Можно ожидать, что в частично окисленном сплаве Zr-Sn примесь олова может находиться в состояниях атома замещения в твердом растворе Zr-Sn, входить в состав комплекса из иона олова и кислорода, вакансий и других примесей, образовывать микровыделения SnO_2 по границам зерен сплава, находиться в виде атома замещения в двуокиси циркония, выпадать в виде частиц SnO_2 и $\alpha\text{-Sn}$ в окисной пленке. Величина изомерного химического сдвига спектров поглощения ядрами Sn^{119} обусловлена валентными состояниями атома олова. Квадрупольное расщепление или уширение спектра – градиентом электрического поля в месте поглощающего атома, причем градиент связан также с валентным состоянием олова; интенсивность линии поглощения определяется долей атомов олова, входящей в состав той или иной фазы, и величиной межатомного взаимодействия атомов олова с окружением.

На рис. 3.90 приведена зависимость привеса образцов чистого циркония и сплава Zr-1,07ат%Sn. В обоих случаях зависимости подобны: 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. Добавка олова в йодидный цирконий вызывает понижение его коррозионной стойкости, причем расхождение кривых для чистого и загрязненного циркония увеличивается с ростом времени окисления.

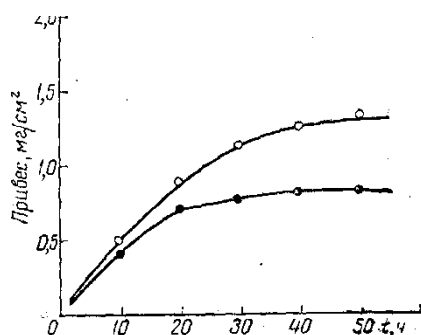


Рис. 3.90. Зависимость привеса образцов йодидного Zr (•) и Zr-1,07ат%Sn (○) от времени окисления при 550 °С в атмосфере чистого кислорода

Спектр поглощения ядрами Sn^{119} не подвергнутого окислению сплава Zr-

1,07 ат. % Sn представлен синглетной линией с величиной сдвига при комнатной температуре, равной $1,74 \pm 0,02$ мм/сек относительно BaSnO₃. Окисление сплава при 2–10 ч привело к уменьшению интенсивностей линий в среднем на 13 % и увеличению сдвига. При окислении более 10 ч положение линии, соответствующей ядрам Sn¹¹⁹ в твердом растворе Zr-Sn, оставалось неизменным и равным $1,8 \pm 0,03$ мм/сек. Изменение положения линии может быть отнесено к влиянию атомов кислорода, растворенных в матрице сплава и находящихся по соседству с атомами олова. Постоянство сдвига при окислении сплава свыше 10 ч указывает на то, что кристаллическая решетка сплава около примесных атомов олова насыщается кислородом до своей предельной величины уже в течение первых 10 ч окисления и при дальнейшем увеличении продолжительности окисления ближайшее окружение атомов олова остается в основном неизменным.

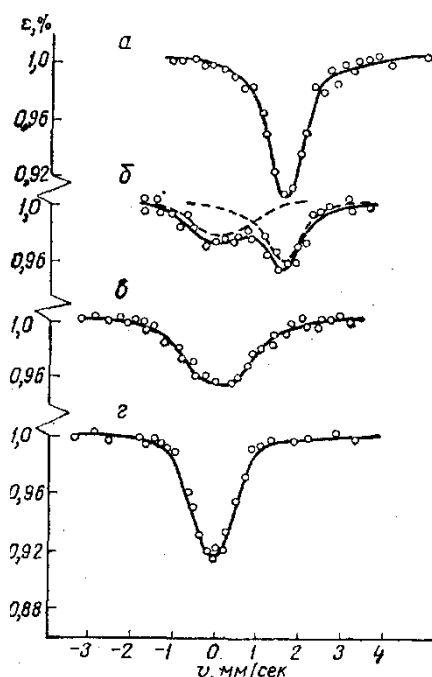


Рис. 3.91. Спектры поглощения сплавов Zr-Sn, полученные при комнатной температуре: *а* — неокисленного сплава; *б* — сплава, окисленного в течение 50 ч; *в* — полностью окисленного сплава; *г* — спектр SnO₂. Точки — эксперимент, сплошные и штриховые линии — компьютерная подгонка

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. 3.91).

Для полностью окисленного образца спектр представлен только левой линией. Для идентификации зарядового состояния атомов олова, определяющих интенсивность левой линии спектра поглощения сплава, был снят спектр двуокиси олова, приготовленной химическим окислением $\beta\text{-Sn}$. 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. Отсюда можно сделать вывод, что примесь олова в окисной фазе в основном находится в четырехвалентном состоянии. Кластеры Sn, которые предположительно могут содержаться в окисной пленке, должны давать пик поглощения со сдвигом около 2,6 мм/сек относительно BaSnO_3 . 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 [100]), показали, что с понижением температуры до 4,2 К спектры подвергнутых окислению сплавов сохранили свою дублетную структуру и дополнительной линии $\beta\text{-Sn}$ не обнаружено. Спектры поглощения полностью окисленного сплава представляли собой широкую симметричную линию. Если сравнить ширины линий для неокисленного и полностью окисленного сплавов и SnO_2 , то их отношения оказываются равными 1:1,85:1,11. Отсутствие разрешенной сверхтонкой структуры спектра полностью окисленного сплава позволяет предположить наличие в окисной фазе набора различных положений атомов олова, среднее зарядовое состояние которых близко к состоянию Sn^{4+} , но с разными величинами градиента электрического поля в области ядер олова. 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 $0,45 \pm 0,02$. Полученные значения для 300, 78 и 4,2 К приведены в таблице 3.15. Из вида спектра полностью окисленного сплава нельзя сделать окончательного вывода о наличии или отсутствии фазы твердого раствора $\text{ZrO}_2 - \text{SnO}_2$, поскольку нам неизвестны параметры спектров таких соединений, если они существуют. Широкая линия поглощения полностью окисленного сплава, а также пониженное значение f' по сравнению с SnO_2 позволяют предположить, что в окисной фазе размеры кристаллов соединения, в состав которого входят ионы олова Sn^{4+} , очень малы. Согласно теории [119], вероятность эффекта Мессбауэра f' в микрокристаллах, в частности если поверхности микрокристалла свободны от химического взаимодействия с окружающим материалом, может быть меньше вероятности на ядрах массивного образца, если связь поверхности микрокристалла с окружающей средой более слабая, чем межатомное взаимодействие внутри него. 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.

Таблица 3.15. 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)

- В скобках указана площадь пика по отношению к его площади при T=300 K

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 ослабления сил связи поверхностных атомов с более глубоко лежащими атомными слоями и возможного 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 K. Это позволяет предположить наличие сильного ангармонизма колебаний атомов олова в данном случае, что может быть вызвано большой дисперсностью и дефектностью кристаллической решетки микрокристаллов SnO₂. Увеличение времени окисления до 70 ч приводит к возрастанию f' в области температур 78–4,2 K (см. табл. 3.15).

Аналогичная ситуация имеет место и для положений олова в металлической фазе. Менее всего зависит от температуры вероятность эффекта для примесных атомов в матрице циркония, не подвергнутой окислению. Окисление в течение 60 ч приводит к наиболее резкой зависимости от температуры, увеличение времени окисления до 70 ч дает температурную

зависимость, лежащую между кривой для образца, окисленного в течение 50 ч и кривой для неокисленного сплава.

В таблице 3.15 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 . Для частично окисленных образцов приведены относительные изменения площадей пиков с температурой, причем за единицу принята площадь пика при комнатной температуре. Можно констатировать, что величина межатомного взаимодействия примесного атома олова с его окружением непрерывно изменяется как в окисной, так и в металлической фазах. Уже отмечалось, что при небольшой продолжительности окисления 2–10 ч интенсивность пика поглощения атомов олова, находящихся в твердом растворе Zr-Sn, уменьшается на 13 % без появления пика, соответствующего окисной фазе. Возможно, что уменьшение вызвано скоплением кислорода около атомов олова, ослабляющим связь последнего с окружением и локально разрыхляющим кристаллическую решетку.

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). Сопутствующее этому постепенное увеличение зависимости от температуры величины f' для окисной фазы можно объяснить увеличением размера и уменьшением дефектности кристаллической структуры кристаллов SnO_2 .

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. Олово в частично окисленном сплаве Zr-Sn находится в двух зарядовых состояниях, одно из

которых совпадает с зарядовым состоянием Sn^{4+} в SnO_2 , а другое – с состоянием примесного атома замещения в решетке циркония с растворенным в ней кислородом. Формирование ближайшего окружения атомов олова в металлической фазе при внедрении ионов кислорода заканчивается в начальный период процесса окисления порядка 10 ч (для фольг толщиной 40 мкм). 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. Как в металлической фазе, так и в окисле возможно существование атомов олова с очень ослабленными межатомными связями.

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.

На рис. 3.92 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.

Под спектром рис. 3.92б 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. 3.92б, основной вклад в спектр сплава после коррозии дает

мелкодисперсный аморфный парамагнитный гематит.

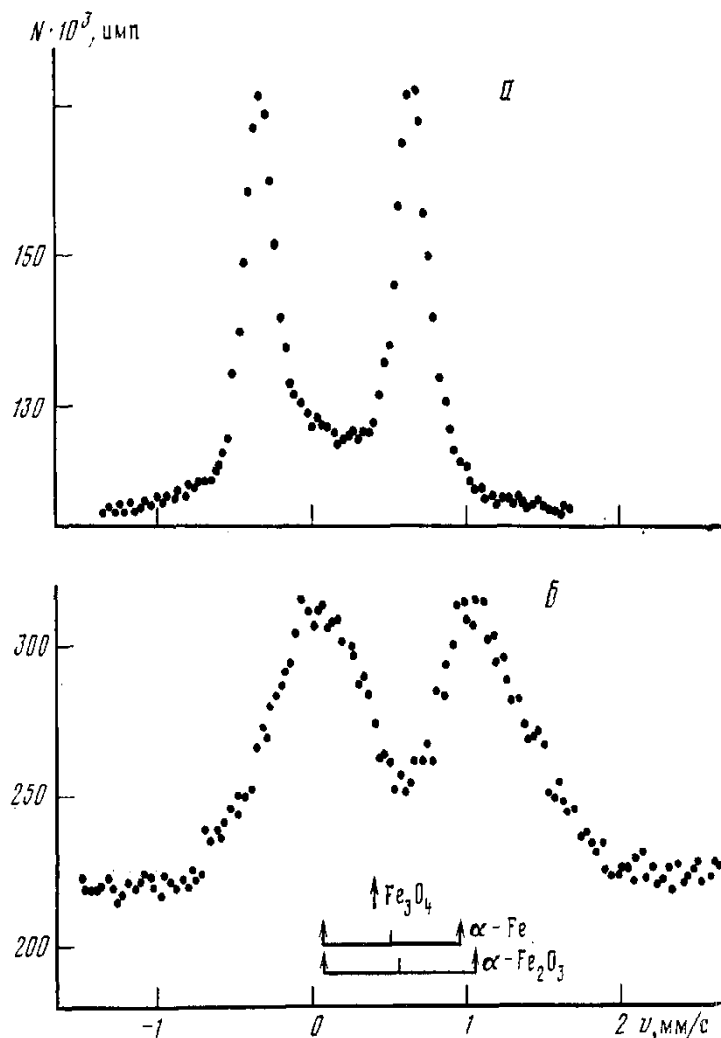


Рис. 3.92. Мессбауэровские спектры рассеяния сплава $\text{Zr}+0,63\%\text{Fe}$ перед окислением (а) и после окисления в воде высоких параметров в течение 150 ч (б)

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

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 . 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.

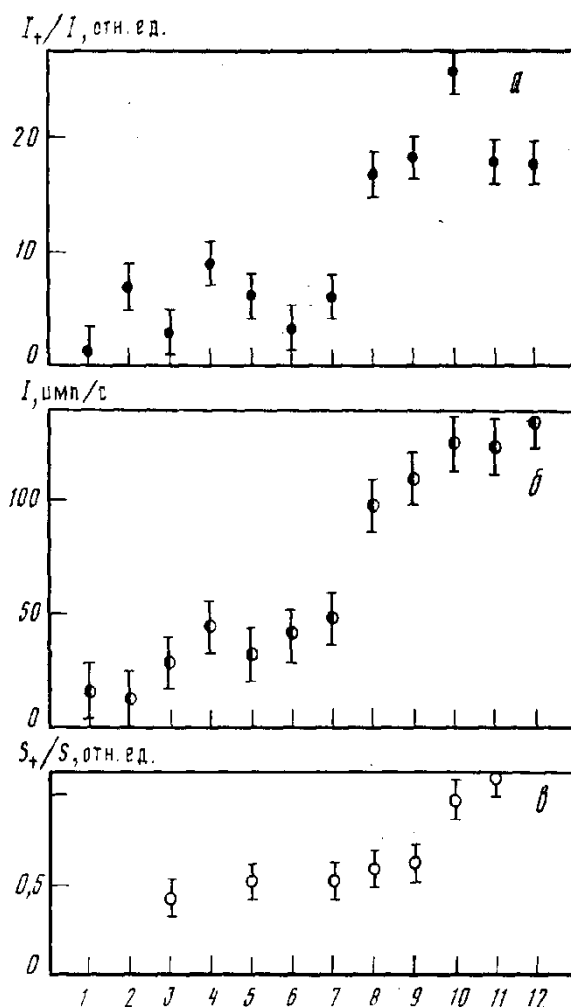


Рис. 3.93. Диаграммы, иллюстрирующие корреляцию между коррозионной стойкостью сплавов и содержанием аморфного гематита в оксидной пленке

На рис. 3.93 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 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на интерметаллиде увеличивается и толщина

слоя ZrO_2 , что качественно согласуется с моделью электрохимической коррозии. 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.

Интересные соотношения получены при анализе зависимостей относительного содержания железа в оксидной пленке S_+/S и относительного ослабления рентгеновского рефлекса матрицы α -Zr отношения I_0/I при росте окисной пленки от прироста веса при коррозионных испытаниях – привеса dP/S (рис. 3.94, 3.95).

Рассмотрим рис. 3.94, 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. 3.95 приведено соотношение между рентгеновской толщиной оксидной пленки I_0/I и приростом веса при коррозионных испытаниях – привеса dP/S .

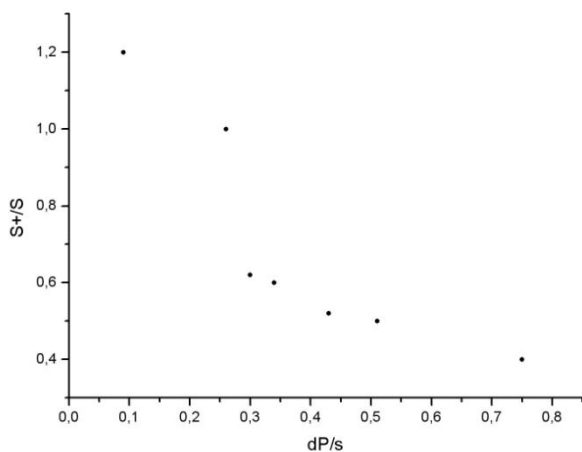


Рис. 3.94. Зависимость относительного содержания железа в оксидной пленке S_+/S от прироста веса при коррозионных испытаниях – привеса dP/S

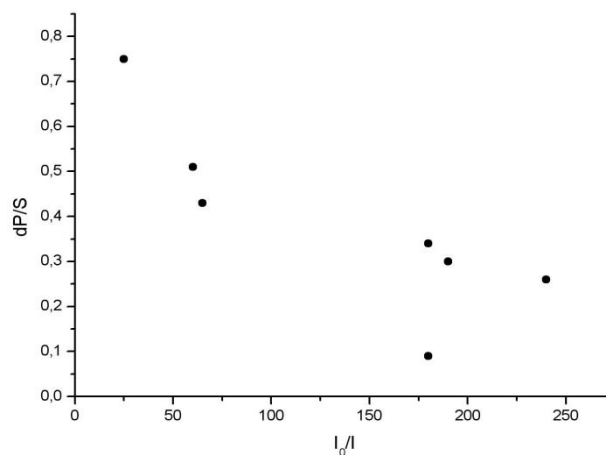


Рис. 3.95. Соотношение между рентгеновской толщиной оксидной пленки I_0/I и приростом веса при коррозионных испытаниях – привеса dP/S

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.

При исследовании коррозионной стойкости циркалоя-2 и бинарных сплавов Zr с Fe, Cr, Sn и Ni окисленных в расплавах солей при 300 и 400 °C было обнаружено, что присутствие интерметаллических фаз в системе Zr-Fe вызывает ускоренный локализованный поток электронов, который приводит к низкому отрицательному окислительному потенциалу и увеличению скорости коррозии. В то же время было показано, что коррозия в кислороде в широком диапазоне давлений сплава Zr-0,5%Y протекает в 6 раз быстрее, чем для чистого циркония в интервале 400–565 °C, хотя энергии активации процесса коррозии близки (≈ 32 ккал/моль). Энергии активации соответствуют зернограницной диффузии кислорода через оксидную пленку. 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. 3.94 и 3.95 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.

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.

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

$c/a=1,5937$ (табл. 3.16). Согласно рентгенографическим данным отношение параметров решетки c/a металлической фазы сплавов до отжига меньше, чем для чистого α -Zr. В таблице 3.17 приведены результаты для деформированного α -Zr и сплавов Zr-0,63%Fe, Zr-0,31%Fe-0,28%V, Zr-0,31%Fe-0,5%Nb. В таблице приведены значения $\langle \varepsilon \rangle^{1/2}$ (микроискажений 2-го рода), ρ (плотности дислокаций) для сплавов на основе α -Zr. Зависимости от температуры отжига размеров блоков когерентного рассеяния D и микроискажений $\langle \varepsilon \rangle^{1/2}$ в направлении (0001), полученные по данным рентгеноструктурного анализа, 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, о чем говорит рост параметров a и c .

Таблица 3.17. Значения параметров решетки a и c , блоков ОКР (D), искажений ($\langle \varepsilon \rangle^{1/2}$), плотности дислокаций ρ для циркониевой матрицы до и после отжига в течение 15 часов при заданной температуре отжига

Состав	Параметры	Деформация	T=570 K	T=670 K	T=770 K
Zr	$a, \text{\AA}$	3,2288	3,2294	3,2294	3,2291
	$c, \text{\AA}$	5,145	5,1457	5,1459	5,1463
	c/a	1,5935	1,5934	1,5934	1,5937
	$D, \text{\AA}$	420	630	800	2300
	$\langle \varepsilon \rangle^{1/2} 10^3$	2,237	1,452	1,002	0,546
	$\rho, 10^{10}$	5,81	2,51	1,24	0,26
Zr-0,63%Fe	$a, \text{\AA}$	3,2348	3,2346	3,2309	3,2292
	$c, \text{\AA}$	5,1433	5,1433	5,1455	5,147
	c/a	1,59	1,59	1,5928	1,5939
	$D, \text{\AA}$	260	380	530	1500
	$\langle \varepsilon \rangle^{1/2} 10^3$	3,22	1,84	1,66	1,01
	$\rho, 10^{10}$	13,5	5,27	3,41	0,73
Zr-0,31%Fe-0,28%V	$a, \text{\AA}$	3,2416	3,2334	3,2302	3,23
	$c, \text{\AA}$	5,1468	5,1468	5,1464	5,1461

	c/a	1,5877	1,5918	1,5932	1,5932
	$D, \text{\AA}$	320	375	450	900
	$\langle \varepsilon \rangle^{1/2} 10^3$	3,11	2,3	1,54	0,45
	$\rho, 10^{10}$	10,7	6,7	3,75	0,55
Zr-0,31%Fe- 0,51%Nb	$a, \text{\AA}$	3,2353	3,2365	3,2312	3,2297
	$c, \text{\AA}$	5,1437	5,1436	5,1446	5,148
	c/a	1,5899	1,5899	1,5922	1,5939
	$D, \text{\AA}$	250	310	490	1290
	$\langle \varepsilon \rangle^{1/2} 10^3$	3,23	2,08	1,49	0,42
	$\rho 10^{10}$	14,08	7,31	3,31	0,35

Присутствие интерметаллидов сказывается в том, что для α -Zr значения D больше, а значения $\langle \varepsilon \rangle^{1/2}$ – 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. Параметры решетки деформированных сплавов и их отношения c/a отличаются от соответствующих значений для деформированного α -Zr. Отжиг сплавов снимает искажения, вследствие чего параметры решетки металлической фазы и отношения c/a становятся близкими к соответствующим значениям для α -Zr.

По данным электронной микроскопии выделения вторых фаз в деформированных сплавах распределены равномерно в металлической матрице (рис. 3.96). Размеры зерен до температур отжига 720–770 К составляют 1–5 мкм.

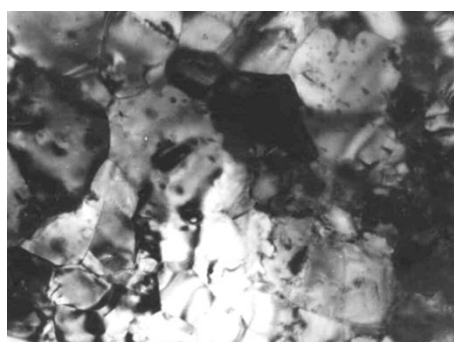


Рис. 3.96. Структура сплава Zr-0,31%Fe-0,51%Nb после отжига при 770 К в течение 15 ч. 60000^x

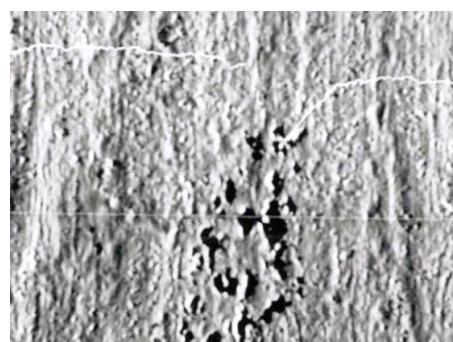


Рис. 3.97. Распределение Zr по линии сканирования поверхности сплава Zr-0,63%Fe после отжига. 800^x

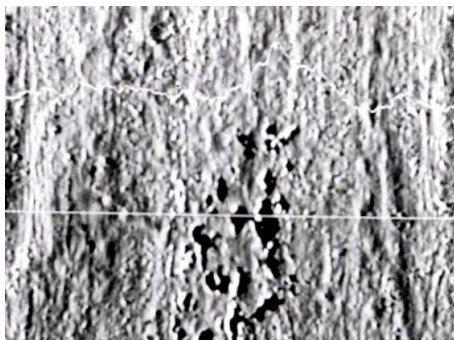


Рис. 3.98. Распределение Fe по линии сканирования поверхности сплава Zr-0,63%Fe после отжига. 800°

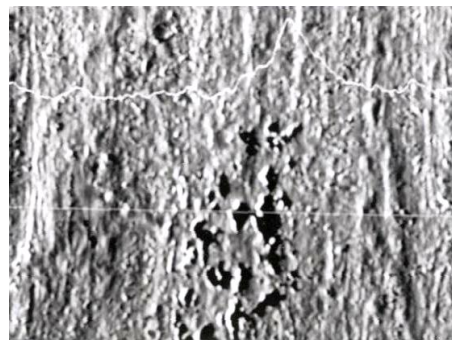


Рис. 3.99. Распределение C по линии сканирования поверхности сплава Zr-0,63%Fe после отжига. 800°

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. Так, отжиг при 970 К в течение 15 ч приводит к увеличению размера частиц в сплаве Zr-0,63%Fe до 1100 Å, в сплаве Zr-0,31%Fe-0,5%Nb – до 600 Å, в сплаве Zr-0,31%Fe-0,28%V – до 700 Å.

В двойных сплавах Zr-1%Sn выделений интерметаллидов не обнаружено, что объясняется занятием атомами олова положений примеси замещения в матрице α -Zr. Таким образом, 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 этим 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.

При исследовании опытно-промышленного сплава Zr-1,3%Sn-1%Nb-0,4%Fe-0,1O₂ установлено, что, в соответствии с данными о повышении прочности и сопротивления высокотемпературной нагрузки Zr-сплавов при легировании кислородом, обнаружена субоксидная фаза ZrO_{0,35}, которая является упорядоченным твердым раствором кислорода в цирконии. Наличие оксидной фазы наряду с интерметаллидами Zr₃Fe и Zr(NbFe)₂ в данном сплаве

приводит в процессе холодной прокатки к выстраиванию выделений $ZrO_{0,35}$ вдоль определенных кристаллографических направлений, что сопровождается появлением четкой системы сателлитов около рефлексов α -Zr на рентгеновских дифрактограммах. Оксидная фаза $ZrO_{0,35}$ имеет параметры элементарной ячейки этой фазы $a=0,565$ нм, $c=0,520$ нм и объем $V=0,144$ нм³ и выделяется в виде упорядоченных доменов размером 3–5 нм. После рекристаллизационных отжигов происходит объединение выделений $ZrO_{0,35}$ в скопления размером до 20 нм [110]. Растворимость О в α -Zr $29\pm0,5$ ат% ($6,75\pm0,1$ вес%). Кислород в цирконии, в отличие от других газовых примесей, традиционно рассматривается как легирующий элемент. В α -Zr атомы кислорода занимают октаэдрические положения. Температура $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ превращения повышается на 4-5 °С на каждые 0,01%О. Ширина области двухфазного состояния при O_2 около 50 К (относительно 1136 К) [120].

По рентгеноспектральным данным, анализ элементов С, О, Fe по линии пересечения интерметаллического включения в поверхностном слое отожженных сплавов Zr-Fe, Zr-Fe-Sn показывает, что неоднородность распределения элементов Zr и Fe в области включения за счет образования интерметаллидов сопровождается неоднородным распределением примесей внедрения С и О вблизи включения (рис. 3.97 – 3.103).

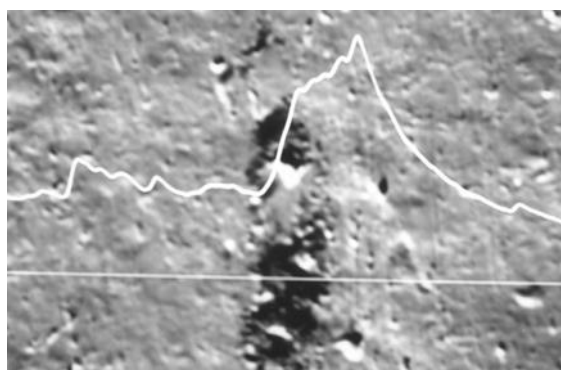


Рис. 3.100. Распределение Fe по линии пересечения интерметаллического включения в сплаве Zr-1,03 ат% Fe

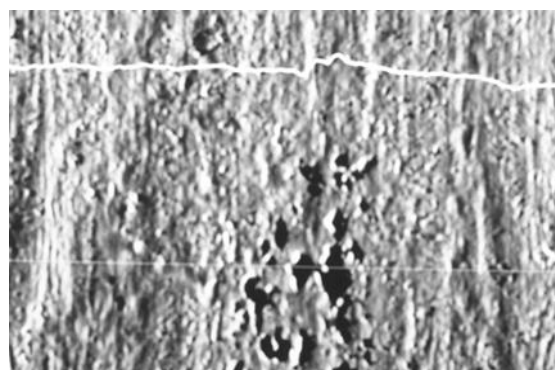


Рис. 3.101. Распределение О по линии пересечения интерметаллического включения в сплаве Zr-1,03 ат% Fe

Пик распределения примесей внедрения вблизи включений связан как с упругими напряжениями в этой области, так и с особенностями структуры интерметаллических 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 $Zr-1,03\text{ат}\%\text{Fe}$, что соответствует ускорению миграции включений к поверхности.

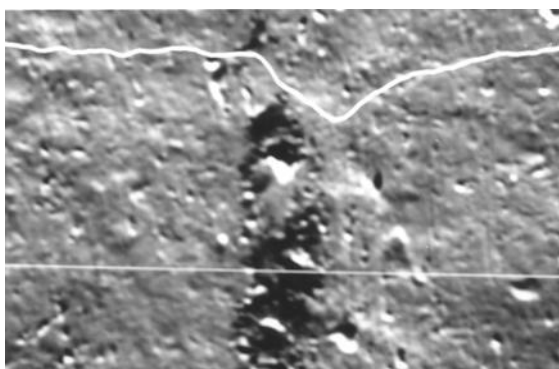


Рис. 3.102. Распределение О по сечению интерметаллического включения в сплаве $Zr-1,03\text{ат}\.\%\text{Fe}$. Т отжига=970 К

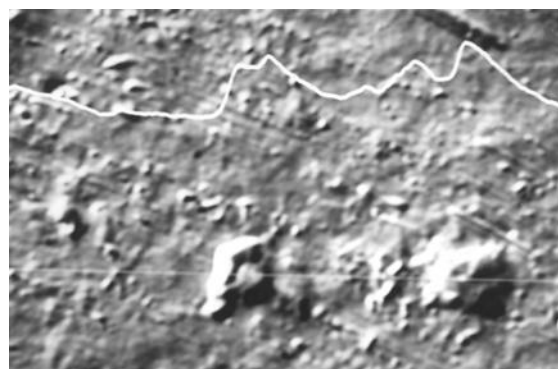


Рис. 3.103. Распределение С по сечению интерметаллического включения в сплаве $Zr-1,03\text{ат}\.\%\text{Fe}$. Т отжига=770 К

Результаты рентгеноспектрального элементного анализа согласуются с рентгеноструктурными данными об изменениях значений параметров решетки a и c циркониевой матрицы в процессе термического отжига при повышении температуры отжига. Параметры a и c увеличиваются при повышении Т 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 29,2ат%, при этом в области концентраций до 10–15ат% O_2 параметры решетки $\alpha-Zr$ a и c линейно изменяются в зависимости от содержания кислорода.

Повышение концентрации интерметаллидов на поверхности можно проиллюстрировать с помощью рис. 3.97–3.99, на которых представлены микрофотографии, полученные с применением рентгеноспектрального анализа и характеризующие распределение материала циркониевой матрицы α -Zr, легирующей добавки Fe и примеси C, входящих в состав интерметаллических фаз или осаждающихся на поверхности сплава Zr-0,63%Fe (после отжига при 770 К в течение 15 ч). Видно, что на правой части обнаруженного на поверхности железосодержащего интерметаллида одновременно с уменьшением интенсивности линии циркония при сканировании по этой части интерметаллида проявляется увеличение интенсивности линии углерода, возможно связанного с наличием тонкой пленки углеродсодержащих соединений на одной части поверхности интерметаллида после отжига.

Распределение железа одинаково интенсивно на обеих частях интерметаллида, что свидетельствует о различных механизмах появления железа и углерода на поверхности сплава. Появление железосодержащих интерметаллидов на поверхности сплавов (кроме сплава Zr-0,31%Fe-0,28%V) обусловлено ускоренной миграцией растущих в размерах нанокристаллических частиц интерметаллидов при отжиге деформированных сплавов. 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.

На рис. 3.104 представлена теоретическая зависимость величины эффекта рассеяния для сплава Zr-0,5%Fe-1%Nb-0,5%Sn, характеризующая однородное распределение частиц интерметаллических включений в поверхностном слое сплава. Экспериментальная зависимость, представленная там же и полученная при послойном анализе поверхностного слоя с помощью регистрации мессбауровских спектров рассеяния конверсионных электронов для разных углов падения гамма-квантов на поверхность образца, существенно отличается от теоретической. Это свидетельствует о значительной 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 (рис. 3.104–3.106). Подобного рода неоднородность распределения интерметаллидов в поверхностном слое обнаружена после облучения сплава в работе [121]. 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 [109]. Таким образом, возможна взаимосвязь коррозионной стойкости с относительной электроотрицательностью легирующих добавок относительно α -циркония в указанной последовательности.

Коррозия циркониевых сплавов в воде при 300 и 350 °C в течение 150 ч приводит к образованию окисной пленки, состоящей, по данным рентгеноструктурного анализа, из ZrO_2 . На рис. 3.105 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 .

Спектры рассеяния (рис. 3.105) поверхности сплава $Zr-0,5\%Fe-1\%Nb-0,5\%Sn$ свидетельствуют о том, что на ранних стадиях окисления в воде при толщинах оксидной пленки 0,3–0,5 мкм, кроме исходных железосодержащих интерметаллических фаз в приповерхностном слое оксидной пленки образуются ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} .

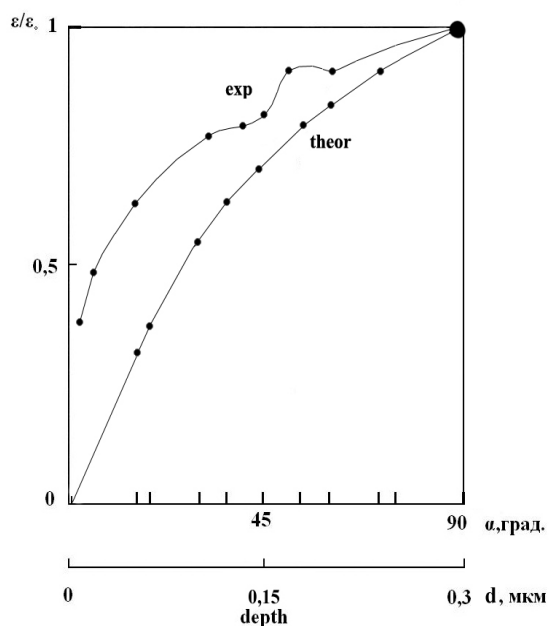


Рис. 3.104. Экспериментальная и теоретическая угловые зависимости величины эффекта рассеяния для сплава Zr-0,5%Fe-1%Nb-0,5%Sn

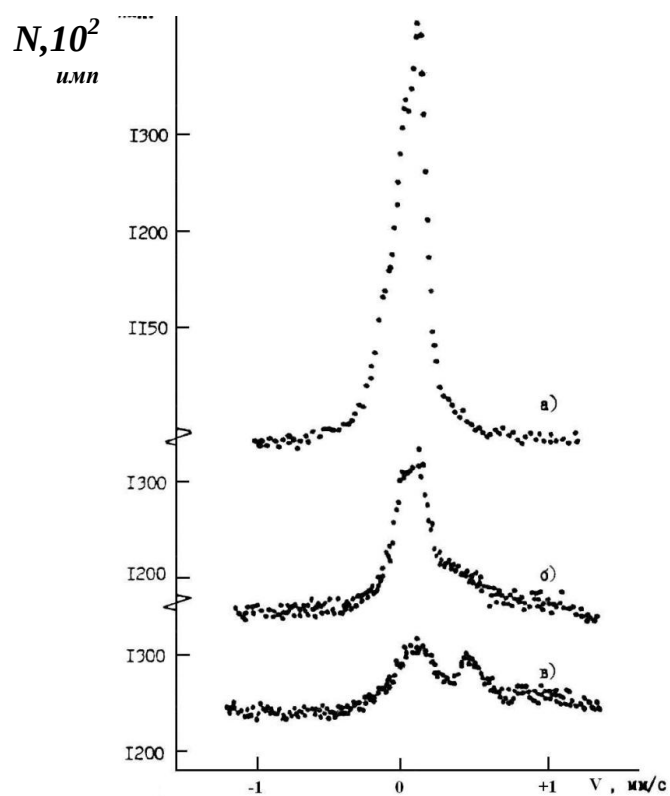


Рис. 3.105. МСКЭ спектры рассеяния поверхности сплава Zr-0,5%Fe-1%Nb-0,5%Sn: а) после отжига при 970 К 0,5 ч б) коррозия в H₂O при 620 К 15 ч в) коррозия в H₂O при 620 К 150 ч

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.

Окисление циркониевых сплавов, содержащих Fe, в атмосфере кислорода при $T=550-650$ °С приводит к образованию магнитоупорядоченной фазы гематита $\alpha-Fe_2O_3$, наряду с переходом ионов Fe^{3+} в оксидную пленку, состоящую как в случае коррозии в воде из ZrO_2 (рис. 3.106). 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. 3.107 представлена зависимость квадрупольного расщепления от изомерного сдвига.

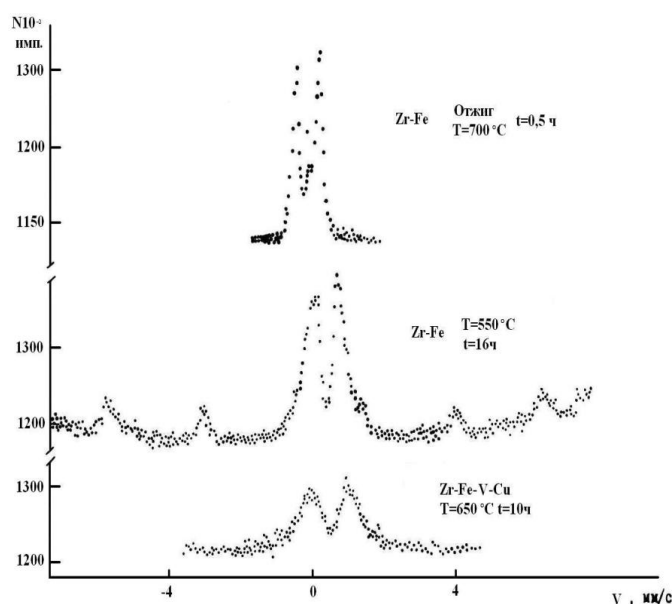


Рис. 3.106. Спектры обратного рассеяния поверхности сплавов циркония после отжига и коррозии в атмосфере кислорода.

В нашем случае взяты значения квадрупольного расщепления и изомерного сдвига для мелкодисперсных железосодержащих фаз. В кристаллических железосодержащих оксидных фазах значения изомерных сдвигов для ионов Fe^{3+} 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 Fe^{2+} в тетраэдрических положениях значения изомерного сдвига составляют 0,81–1,1 мм/с, в октаэдрических положениях – 1,1–1,4 мм/с.

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.

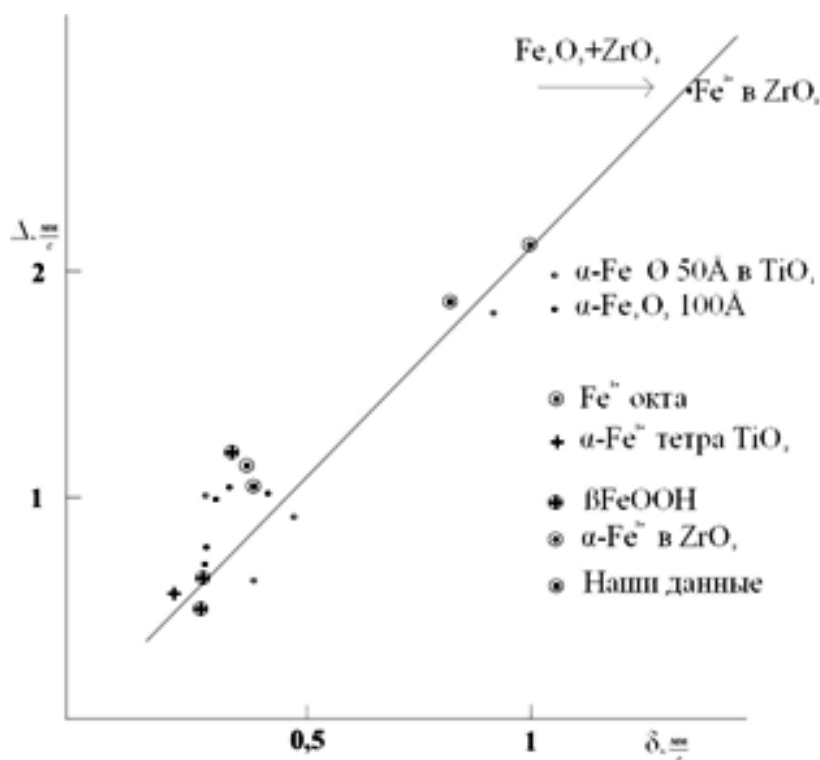


Рис. 3.107. Зависимость квадрупольного расщепления от изомерного сдвига спектров ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в различных оксидных фазах. Подгонка МНК

Рентгеноструктурный анализ окисленных фольг исследуемых сплавов позволил получить результаты относительного ослабления интенсивности рефлексов циркониевой матрицы в окисленных сплавах по сравнению с отожденными сплавами, а также значения интенсивности рефлексов оксидной фазы ZrO_2 . 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 хорошо коррелирует с ослаблением интенсивности рефлексов циркониевой матрицы. Наибольшая интенсивность линий оксида ZrO_2 наблюдается также у сплавов с наибольшим ослаблением интенсивности линии α -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.

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 было 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 [3, 4] отжиге деформированных сплавов.

Далее рассмотрим возможности мессбауэровской спектроскопии в определении химического состояния атомов железа и их перераспределения в оксидных пленках циркониевых сплавов и выявлении их взаимосвязей с коррозионной стойкостью циркониевых сплавов. Для понимания процессов, происходящих в оксидных пленках, необходимы сведения о возможности образования твердых растворов железа в ZrO_2 . Исследования физико-химического состояния атомов железа в спеченных образцах ZrO_2 и α - Fe_2O_3 показали существование твердых растворов атомов железа в ZrO_2 . Выявлено, что 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. Проведенные температурные исследования показали согласие теоретической зависимости вероятности резонансного поглощения $f'(T)$ с экспериментальными результатами, позволившими определить дебаевские температуры для обоих состояний атомов железа (460 ± 30 К и 490 ± 30 К). Анализ результатов показал, что все три состояния атомов железа Fe_I^{2+} , Fe_{II}^{+2} , Fe^{+3} соответствуют твердым растворам Fe

в двуокиси циркония и что наиболее предпочтительными будут твердые растворы замещения. В зависимости от коррозионной среды, легирующих добавок и температуры коррозионных испытаний железо переходит в оксидные пленки в виде различных соединений и фаз, включая α -Fe. На основе полученных данных объяснена положительная роль атомов железа в повышении коррозионной стойкости циркониевых сплавов.

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 [121]. Из-за низких концентраций атомов железа в циркониевых сплавах применение известных методов исследований, кроме мессбауэровской спектроскопии, малоэффективно.

Коррозионные процессы в циркониевых сплавах очень чувствительны и к дополнительному легированию и коррозионной среде. Окисление в кислороде и водяном паре при атмосферном давлении ($T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$) двойных ($\text{Zr-0,7}\div\text{1,13мас\%Fe}$) и сложнолегированных сплавов с добавками атомов меди, вольфрама и олова ($0,4\div\text{1,3мас\%}$) показали, что наиболее коррозионно-стойкими являются сплавы с добавками меди и вольфрама. Атомы железа в оксидных пленках этих сплавов, в зависимости от легирования и коррозионной среды, имеют различия в химических состояниях и различия по концентрациям фаз и соединений железа. Общими для всех случаев является то, что в оксидных пленках обнаружены твердые растворы ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , (иногда Fe^{4+}) в ZrO_2 , а также железо в металлическом состоянии (α -Fe). Существенными различиями является то, что при окислении в кислороде образуется соединение $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, а при коррозии в паре образуется соединение Fe_3O_4 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а также твердые растворы железа в гидридах циркония ZrH , ZrH_2 [113]. Кроме того, в зависимости от легирующих добавок изменяются соотношения отдельных фаз

и соединений железа. В сплавах с добавками меди и вольфрама до 50 % железа может находиться в состоянии α -Fe, в двойных сплавах и особенно в сплавах с добавками олова содержание α -Fe значительно меньше. Наиболее интересным является тот факт, что наблюдается корреляция между коррозионной стойкостью, переходом к ускоренной коррозии и содержанием α -Fe. В оксидных пленках сплавов, обладающих лучшей коррозионной стойкостью при этой температуре, образуется наибольшее содержание α -Fe. После перехода к ускоренной коррозии содержание α -Fe уменьшается, а содержание соединений α -Fe₂O₃ и Fe₃O₄ увеличивается.

Распределение атомов железа по глубине оксидной пленки исследовано методом регистрации 6,3 кэВ излучения и электронов конверсии. Выяснено, что в оксидных пленках, полученных при окислении в кислороде и коррозии в паре (T=500 °C) в слоях вблизи границы раздела «сплав – коррозионная среда» атомы железа находятся в виде соединений α -Fe₂O₃ и FeO, а также в виде твердых растворов ионов Fe²⁺, Fe³⁺ в ZrO₂. Металлическое железо расположено ближе к границе раздела оксидная пленка – сплав, причем по мере приближения к этому разделу его содержание возрастает, а содержание соединения α -Fe₂O₃ уменьшается. Процессы перераспределения атомов железа в оксидных пленках, полученных при высоких давлениях (10,0 МПа, T=500 °C) в паре, отличаются от процессов, происходящих при атмосферном давлении. Эти отличия связаны прежде всего с тем, что в оксидных пленках образуется соединение α -Fe₂O₃, как и в кислороде, и не образуется соединение Fe(OH)₃. Однако общим является то, что в момент перехода к ускоренной коррозии наблюдаются значительные количественные изменения в содержании α -Fe и α -Fe₂O₃ и других состояний атомов железа. Сравнение содержания α -Fe и α -Fe₂O₃ в оксидных пленках двойных сплавов и сплавов, легированных медью, вольфрамом и оловом, показывает, что добавки, улучшающие коррозионную стойкость, способствуют образованию большего количества α -Fe. Кроме того, переход к ускоренной коррозии сопровождается уменьшением содержания α -

Fe и увеличением α -Fe₂O₃. Таким образом, полученные данные при атмосферном давлении и в паре, и в кислороде имеют одинаковые тенденции, а именно уменьшение содержания α -Fe и увеличение содержания α -Fe₂O₃, после перехода к ускоренной коррозии. Полученные данные позволили объяснить роль атомов железа в улучшении коррозионной стойкости циркониевых сплавов [114] и предложить способ контроля коррозионных свойств циркониевых сплавов [118]. Во-первых, в отличие от существующих теорий коррозии [99], которые основаны на однофазности ZrO₂, показано, что оксидные пленки циркониевых сплавов неоднородны по составу и многофазны. Исходя из этого экспериментального факта, естественно предположить, что гетерогенизация влияет на защитные свойства оксидных пленок. Как выяснено экспериментально, наблюдается наиболее четкая взаимосвязь между концентрацией металлической фазы и коррозионным поведением. Пока и поскольку количество металлической фазы не начинает уменьшаться по мере роста оксидной пленки, ее деградация не происходит. Деградация реализуется быстрее и протекает интенсивнее при относительно меньшем содержании металлической фазы. Положительная роль металлических фаз можно связать с пластифицирующим действием мелкодисперсных частиц (>200 Å) на оксидную пленку, способствующим реализации напряжений в двуокиси циркония без разрушения. Распределение пластифицирующих частиц вблизи границы раздела сплав – оксидная пленка способствует не только снижению напряжений, но перекрытию путей проникновения кислорода в возникающих микродефектах при их заполнении металлическими частицами.

Рассмотрим некоторые особенности формирования оксидных пленок на поверхности сплавов циркония.

В работе [122] приведены данные о формировании на поверхности сплава циркалой-4 смеси кристаллической и аморфной фаз. Как и ранее, наблюдались объемные дефекты нанометрового масштаба представляющего собой аморфные кластеры атомов [109]. В [123] при малых временных коэффициентах, эти кластеры были расшифрованы как аморфные оксидные фазы с примесью α -

Fe_2O_3 в аморфном состоянии. Такие небольшие участки с гладкой поверхностью вблизи границ «оксид–металл» идентифицированы как поверхность аморфных фаз. Зерна колонного типа и равновесные зерна размером меньше 0,1 мкм обнаружены в оксидных пленках, однако границы зерен не обнаружены вблизи границы «оксид-металл» на участках с аморфной структурой.

Микроструктурная эволюция оксидных пленок неминуемое явление в течение коррозионного процесса. Необходимо задерживать микроструктурную эволюцию оксида для повышения коррозионной стойкости. На часть этих вопросов мы попытались ответить в ранее выполненных работах [100–109]. Мы обнаружили, что даже в бинарном сплаве Zr-1,07%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 .

В нижнем слое оксидных пленок существующие дефекты, такие как точечные, линейные, поверхностные и объемные, образуются в оксидных кристаллах в течение роста оксида. Такие процессы, как диффузия, аннигиляция, конденсация вакансий и образование трещин под действием нагрузки, под действием температуры и в течение длительного времени обуславливают эволюцию микроструктуры и кристаллической структуры.

На рис. 3.108 показана смешанная область кристаллической и аморфной структуры в циркалое-4.

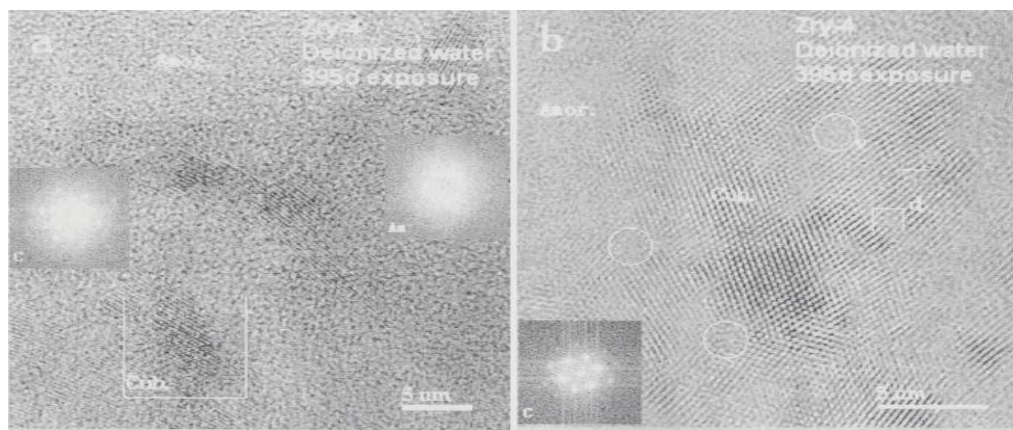


Рис. 3.108. Смешанная область кристаллической и аморфной структуры в циркалое-4

Диффузия, аннигиляция и конденсация точечных дефектов во многом определяют эволюцию микроструктуры. Внешнее воздействие (механическое напряжение, температура, время) во многом определяет процессы формирования объемных дефектов (пор), которые уменьшают связывающее напряжение между зернами. Под действием поверхностного натяжения оксидной пленки, зерна постепенно становятся сферическими.

Большинство линейных дефектов являются краевыми дислокациями.

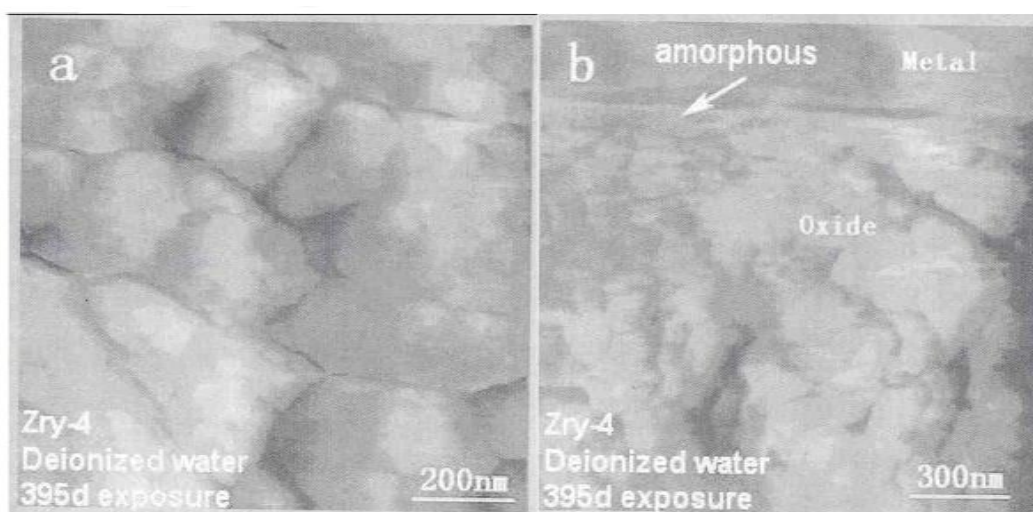


Рис. 3.109. Зеренная морфология поверхности оксидной плёнки

Несколько объемных дефектов в нанометрическом масштабе, идентифицированы как кластеры (скопления) атомов, поведение которых подобно поведению аморфного состояния, т. е. в кластерах отсутствует кристаллический порядок в расположении атомов. Зерна колонного типа и равноосные зерна, размером менее чем 100 нм без призматических зерен обнаружены в области оксидной пленки. В циркалое-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 (рис. 3.109). Кислород диффундирует в основном по границам кристаллитов ZrO_2 , поэтому увеличением размеров кристаллитов и толщины плёнки можно объяснить отклонение кинетики окисления от параболического закона. При окислении циркалоя-2 при 500 °C формируется столбчатая структура окисного

слоя, выделения второй фазы могут мешать росту столбчатых кристаллов при более низких температурах.

В нескольких областях возле границы раздела оксидной и металлической поверхности обнаружена аморфная фаза. В нижнем слое оксидных пленок, существующие дефекты такие как точечные, линейные, поверхностные и объемные, образуются в оксидных кристаллах в течении роста оксида. Разнообразие микроструктуры оксидной пленки является причиной микроструктурной эволюции и поведения оксидов. В оксидных пленках выполняются соотношения когерентности между моноклинной, тетрагональной и кубической структурами в виде $(001)m \parallel (110)t$, $(001)m \parallel (200)c$, $(200)c \parallel (110)t$.

В наших экспериментах на ранней стадии коррозии Zr и его сплавов обнаружена моноклинная модификация ZrO_2 . Такие процессы аморфизации интерметаллических фаз при окислении были обнаружены нами ранее [103]. 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 тунелирования 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.

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 связи с большим влиянием размера выделений фазы $Zr(Fe, Cr)_2$ на коррозионную стойкость сплава циркалой-4 исследовали кинетику роста выделений, которая также контролирует рост оксидного слоя. Определяли кривые распределения выделений по размерам и их характеристические параметры (тип и модальную частоту) при отжиге после закалки из β -области.

Экспериментальные данные по распределению выделений сравнивали с теоретическими данными, рассчитанными Лифшицем, Слезовым, Вагнером и Кальвайтом для механизма оствальдской коагуляции.

Величина выделений D в сплаве следующим образом связана с температурой T и продолжительностью выдержки τ : $D^3 - D_0^3 = (k/T^2) \exp\{-Q/RT\} \tau$, где $k = 1,11 \cdot 10^{-11} \text{ (м}^3/\text{с) K}^2$.

В работах [124; 125] приведены значения атомного объема для α -Zr и 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 $D_r = 5,9 \cdot 10^{-6} \exp(Q_r/RT)$, где $Q_r = 0,6Q_v$ при размере зерна 5–11 мкм с толщиной границы h . На установившейся стадии окисление циркалоя в парах H_2O и смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ в интервале 1100–1600 °С происходит по параболическому закону с энергией активации 94 кДж/г-ат. С ростом температуры до 1500 °С константа скорости окисления увеличивается в интервале 45–300 мг/дм²·с $h^{1/2}$. Выше 1500 °С (температуры перехода ZrO_2 из тетрагональной в кубическую модификацию) кинетика окисления циркалоя становится отличной от параболической. Известно, что легирование кислородом существенно повышает прочность и сопротивление высокотемпературной ползучести циркониевых сплавов, предназначенных для ТВЭЛных оболочек реакторов. Механизм влияния кислорода на механические свойства такого материала является до конца невыясненным и сводится обычно к твердорастворному упрочнению.

На основе полученных данных, малая часть которых изложена выше, можно привести схему эволюции микроструктуры при коррозии циркониевых сплавов (рис. 3.110).

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.



Рис. 3.110. Схема эволюции микроструктуры при коррозии сплавов циркония

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 поверхности.

В материалах 15-го симпозиума по проблемам циркония в ядерной промышленности приведены данные о формировании оксидного слоя на поверхности промышленного сплава Zry-4 (циркалой-4) после испытаний в автоклаве в деаэрированной воде при температуре 530 К, давлении 18 МПа и экспозиции 365 дней. В таких условиях образовалась оксидная пленка, состоящая из смеси кристаллической и аморфной оксидных фаз [123]. Как и в наших работах [100–109], посвященных исследованию начальной стадии коррозии бинарных и тройных сплавов на основе циркония с различными легирующими добавками, в циркалое-4 наблюдали объемные дефекты нанометрового масштаба, представляющие собой аморфные кластеры в оксидной пленке. В работах [107; 109] 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 - $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$. Авторами работы [123] наблюдаемые на микрофотографиях поперечных шлифов окисленных образцов небольшие участки на дне оксидной пленки с гладкой поверхностью вблизи границы оксид–металл были идентифицированы как поверхности аморфных фаз.

Кроме того, в упомянутых выше материалах симпозиума изложены 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. Поэтому детального изучения требуют вопросы, связанные с влиянием фазового состава сплава на структуру оксидной пленки с выяснением роли интерметаллических фаз в процессах взаимодействия сплавов с коррозионно-активными средами.

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

На рис. 3.111 приведены результаты электронномикроскопического и рентгеноспектрального анализа структуры образца сплава цирконий–железо–ниобий (сплав номер V). По данным электронной микроскопии выделения вторых фаз в сплавах распределены равномерно в металлической матрице (рис.

3.111a). Средний размер частиц вторых фаз в железосодержащих сплавах перед отжигом равен 100–200 Å. Отжиг при 970 К в течение 15 ч приводит к увеличению размера частиц до 700–1100 Å. До температур ниже 720–770 К происходит возврат структурных свойств сплава цирконий–железо–ниобий. По рентгеноспектральным данным для сплава цирконий–железо–ниобий распределение элементов Fe, Nb, O и C по линии пересечения интерметаллического включения в поверхностном слое неоднородно. 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) и сопровождается неоднородным распределением примесей внедрения C и O вблизи включений. Обнаруженный пик распределения примесей внедрения вблизи включений связан с упругими напряжениями в этой области и с особенностями структуры интерметаллических фаз.

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.

На рис. 3.112 приведена диаграмма C-T-t миграции и сегрегации включений в сплаве Zr-0,51at%Fe-0,5at%Nb. 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.

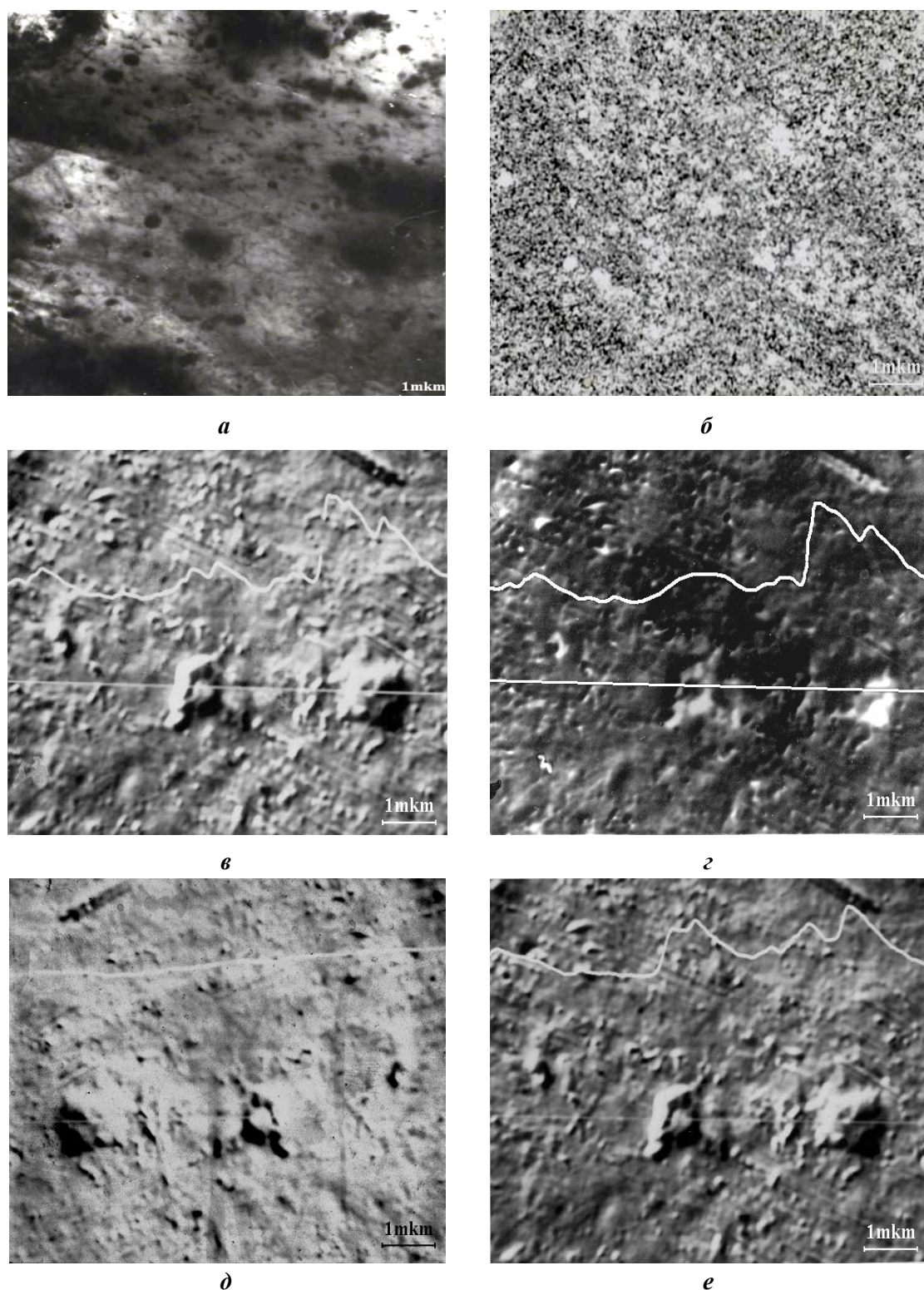


Рис. 3.111. Субструктура образца сплава цирконий-железо-ниобий (V): *a*) после отжига в вакууме при 870 К в течение 5 часов; *б*) изображение поверхности в рентгеновских лучах Fe; распределение по сечению интерметаллических фаз (по линии сканирования): *в*) Fe; *г*) Nb; *д*) O; *е*) C

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.

На рис. 3.113 приведена трехмерная C-T-t диаграмма миграции и сегрегации включений в сплаве Zr-0,51ат%Fe-2,5ат%Nb. 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 %.

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.

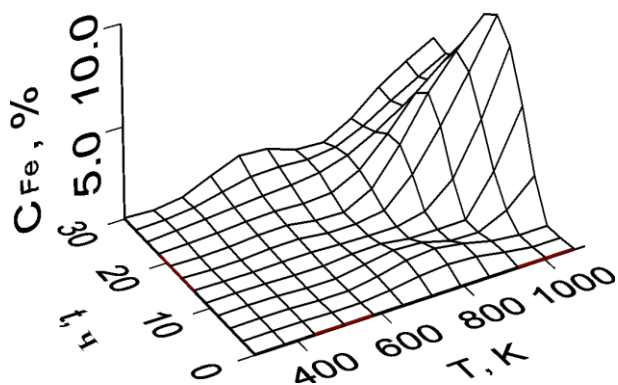


Рис. 3.112. C-T-t диаграмма миграции и сегрегации включений в сплаве Zr-0,51ат%Fe-0,5ат%Nb

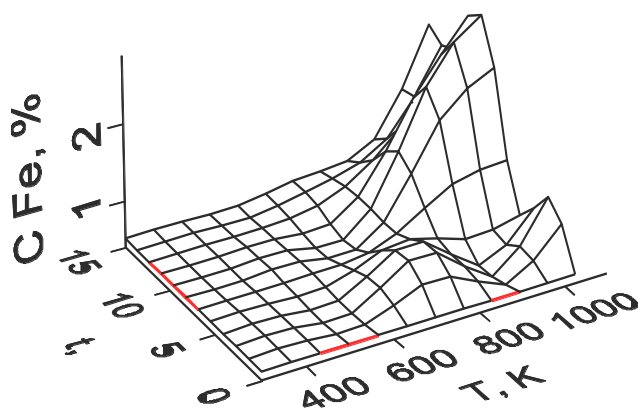


Рис. 3.113. C-T-t диаграмма миграции и сегрегации включений в сплаве Zr-0,51ат%Fe-2,5ат%Nb

По данным МСКЭ (рис. 3.114), 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.

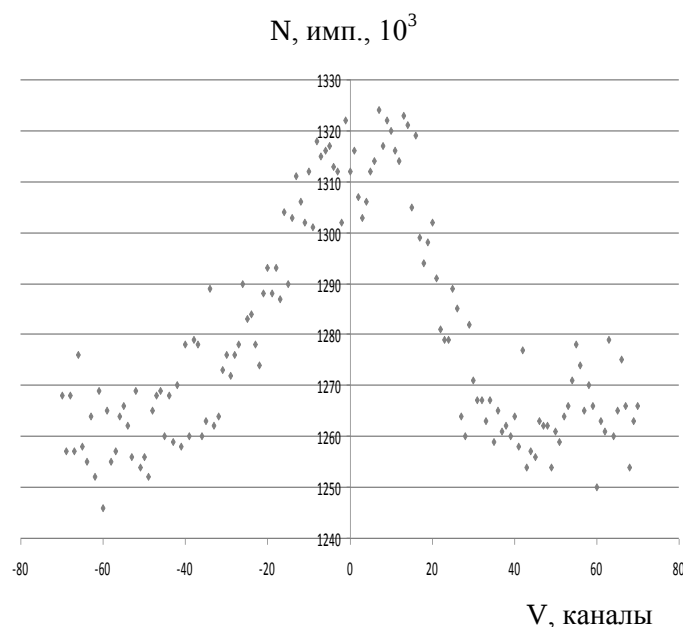


Рис. 3.114. МСКЭ спектр окисленной поверхности сплава $Zr-0,51at\%Fe-0,5at\%Nb$

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. 3.115).

Представленные на рис. 3.115 зависимости величины эффекта рассеяния на ядрах Fe^{57} в фазах $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$ и ZrO_2 получены при послойном снятии поверхностных слоев окисленного образца сплава $Zr+0,5\%Sn+0,5\%Nb+0,5\%Fe$.

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 $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$ при приближении к границе оксид–металл.

Полученные результаты согласуются с результатами работы [112], 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 $\alpha-Fe_2O_3$ и твердого раствора Fe^{3+} в ZrO_2 . С увеличением глубины слоя от поверхности оксидной пленки общее содержание атомов железа и относительное содержание $\alpha-Fe_2O_3$, как и в нашем случае (рис. 3.116), уменьшаются.

На рис. 3.116 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 [124].

В [125] показано, что коррозия циркалов общая (равномерная) и нодулярная (неравномерная) связаны с выделением и коагуляцией интерметаллических частиц, содержащих Fe, Cr и Ni. Равномерная коррозия наблюдается, когда процесс выделения интерметаллических частиц незавершен или происходит во время коррозионных испытаний. В нашем случае это сплав $Zr+0,63\%Fe$, на поверхности которого, по-видимому, образуется слой интерметаллида достаточно высокой степени сплошности. В то же время нодулярная коррозия имеет место, когда выделения интерметаллических

частиц в значительной степени коагулированы. Выделение интерметаллических частиц происходит, когда в сплаве содержание $(\text{Fe}+\text{Cr}) > 4 \cdot 10^{-4} \%$. Стехиометрия и кристаллическая структура интерметаллидов в циркалое-2 и циркалое-4 различны [125].

В циркалое-2 наблюдают 2 типа интерметаллических частиц: 80 % – частицы фазы $(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{Zr}$ (с соотношением атомных концентраций Fe к Cr в фазе равным 0,8) и 20 % – частицы, содержащие Fe, Cr и Ni. В циркалое-4 присутствуют только частицы с гексагональной кристаллической решеткой состава $(\text{Fe}_{16}\text{Cr})_2\text{Zr}$.

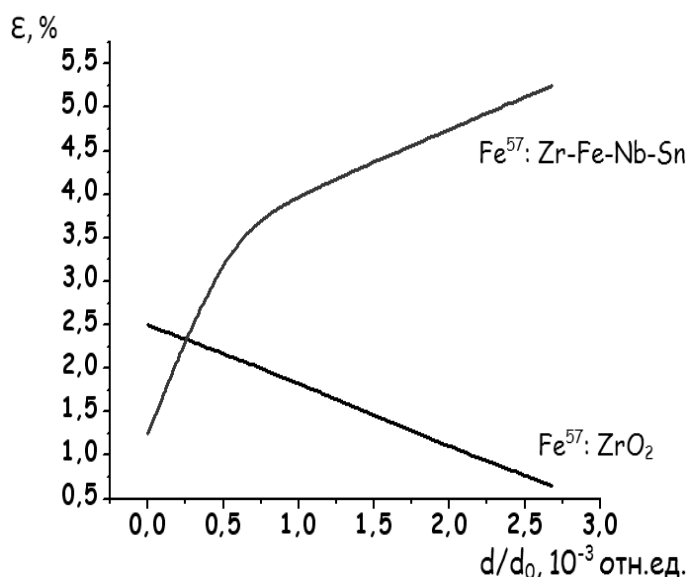


Рис. 3.115. Зависимости величин эффекта рассеяния на ядрах Fe^{57} в составе исходного интерметаллида и оксидной пленки в зависимости от глубины поверхностного слоя для сплава $\text{Zr}+0,5\%\text{Sn}+0,5\%\text{Nb}+0,5\%\text{Fe}$ (XI)

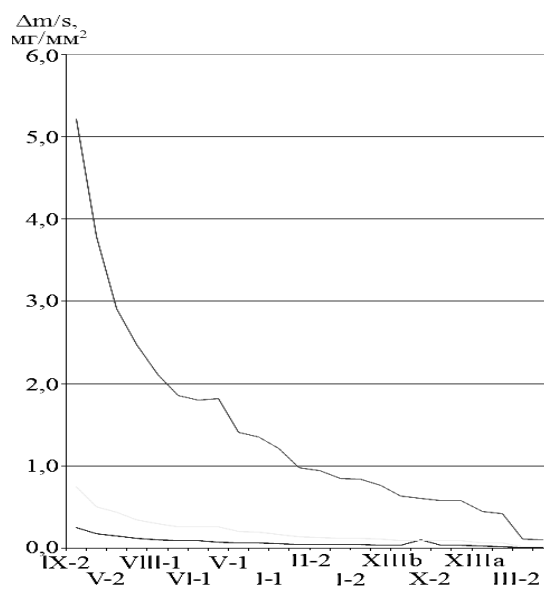


Рис. 3.116. Зависимость привеса от состава сплавов после окисления при 670 К в течение различного времени. Нижняя кривая – 20 ч, средняя – 70 ч, верхняя – 150 ч. Обозначения см. в 2.6

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 3.18). Релаксация напряжений во внешних слоях приводит к ее превращению в моноклинную модификацию. Большие частицы интерметаллидов приводят к образованию пустот в пленке, поэтому их размеры должны быть <1 мкм. При толщинах пленки 100–200 Å поверхность покрыта эпитаксиальными островками ZrO_2 , оксид становится сплошным при толщине 1000–2000 Å [126].

Таблица 3.18. Значения микроискажений $\langle \epsilon \rangle^{1/2} \cdot 10^3$ 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)
$\langle \epsilon \rangle^{1/2} \cdot 10^3$ Матрицы циркония,	8,02	7,56	6,56	6, 93
$\langle \epsilon \rangle^{1/2} \cdot 10^3$ Оксида ZrO_2	1,25	0,87	1,20	1,31

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. 3.18). Различие в величинах микроискажений увеличивается при росте температуры коррозионных испытаний до 620 К: микроискажения в циркониевой матрице снижаются, а в оксидном слое растут.

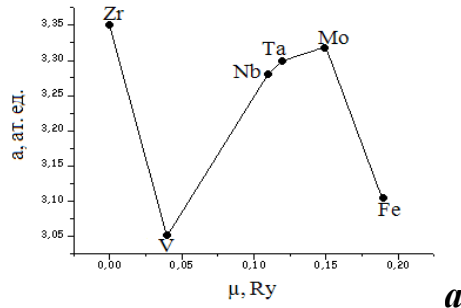
Как показано в [126], скорость равномерной коррозии значительно падала при среднем размере частиц 0,04–0,05 мкм, в то время как нодулярная коррозия резко возрастала, когда средний диаметр частиц $>0,06$ мкм. Кристаллографическая решетка частиц изменялась от кубической к гексагональной в процессе α -отжига после β -закалки. По другим данным, оксидная пленка состоит из микрокристаллов моноклинной ZrO_2 . Количество кубической ZrO_2 мало для сплавов с добавками Cu, Fe, Cr, Mo и больше для Al, Sn, Nb.

Особенностью циркониевых и титановых сплавов является полиморфное превращение ГПУ (α) $\rightarrow$ ОЦК (β) и электронный фазовый переход [126], сопровождающийся аномалиями кинетических, упругих и высокочастотных свойств [127-130]. При этом надо учитывать реальную электронную структуру циркониевых сплавов.

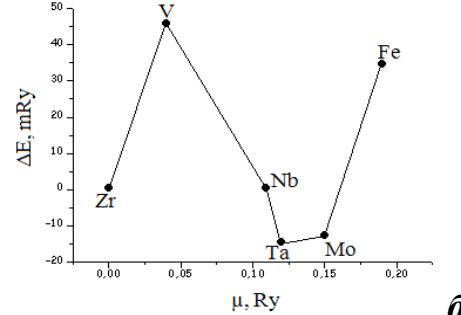
В [131] выполнены расчеты электронной структуры примесей 3d-переходных металлов в ОЦК (β) и ГПУ (α) фазах Ti и Zr, а также 4d-переходных металлов в α - и β -фазах Zr с использованием самосогласованного метода функций Грина. Из вычисления разности энергий примесей в обеих фазах следует в полном согласии 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. На рис. 3.117 в зависимости от относительной электроотрицательности μ приведены 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.

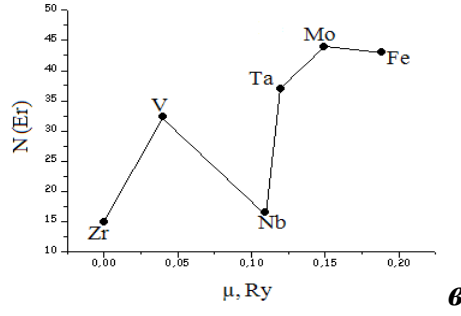
Кроме того, на рис. 3.117г приведены данные об относительном содержании оксидной железосодержащей фазы ($S_+/S_{исх.}$) в поверхностном слое сплавов, а на рис. 3.117д – значения изомерного сдвига на ядрах Fe^{57} в матрицах Zr и примесей.



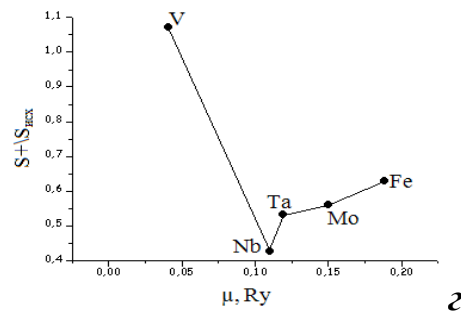
a



б



в



г

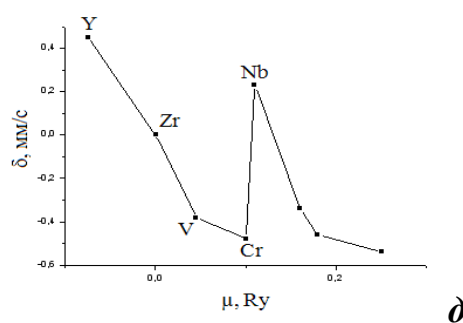


Рис. 3.117. Зависимости от электроотрицательности: а) размера атомной сферы примеси; б) энергии внедрения; в) плотности состояний на уровне Ферми; г) толщины оксидного слоя; д) изомерного сдвига на ядрах Fe^{57} в матрицах металлов

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. 3.117г). 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} .

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 Fe^{57} ; значениями s-

электронной плотности на ядрах Fe^{57} . 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.

§ 4.4. Формирование мультимасштабных структур в сплавах циркония

**Всякий слышит лишь то,
что понимает.**

Плавт

В начале 21-го века в физике твердого тела выкристаллизовалось новейшее направление исследований на основе новых аппаратных и технических новинок 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). В ряде работ употребляются термины – многомасштабное моделирование, крупномасштабное моделирование.

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, электронная дифракция, электронная спектроскопия, функционал плотности, моделирование микроструктуры на нано- и мезоуровнях, спектроскопия и изображение наноструктур, магнитные эффекты в материалах, диффузное и

малоугловое рассеяние, измерения зарядовой плотности. Детальнее эти исследования включают:

- методы и технику прямой визуализации и электронно-дифракционного изображения структур на нано-, мезо,- и макромасштабном уровнях, применение этих методов к исследованию динамических процессов в веществе в объеме и на поверхности материала, структуру и динамические свойства дефектов и методы высокоразрешающей спектроскопии;

- метод функционала плотности и близкие *ab-initio* подходы к моделированию структуры объема и поверхности, количественную интерпретацию электронных дифракционных картин, высокоразрешающую спектроскопию энергетических потерь электронов, а также информацию, получаемую с использованием других количественных методов для определения структуры и электронной плотности;

- структуру и динамику дефектов, методы прямого наблюдения дефектов, дислокаций и границ зерен, а также другие дифракционные и близкие методы, например, рентгеновскую и нейтронную дифракцию, и туннельную микроскопию и спектроскопию поверхности;

- методы, основанные на *in-situ* механической деформации, и другие методы для *in-situ* модификации свойств вещества в комбинации с методами моделирования и количественной интерпретации наблюдений *in-situ*;

- применение указанных методик к практическим проблемам материаловедения, связанным с производством энергии.

В несколько иной трактовке многомасштабного моделирования выделяется направление компьютерного анализа начиная с атомного уровня и завершая макрокристаллическими структурами (рис. 3.118) [132].

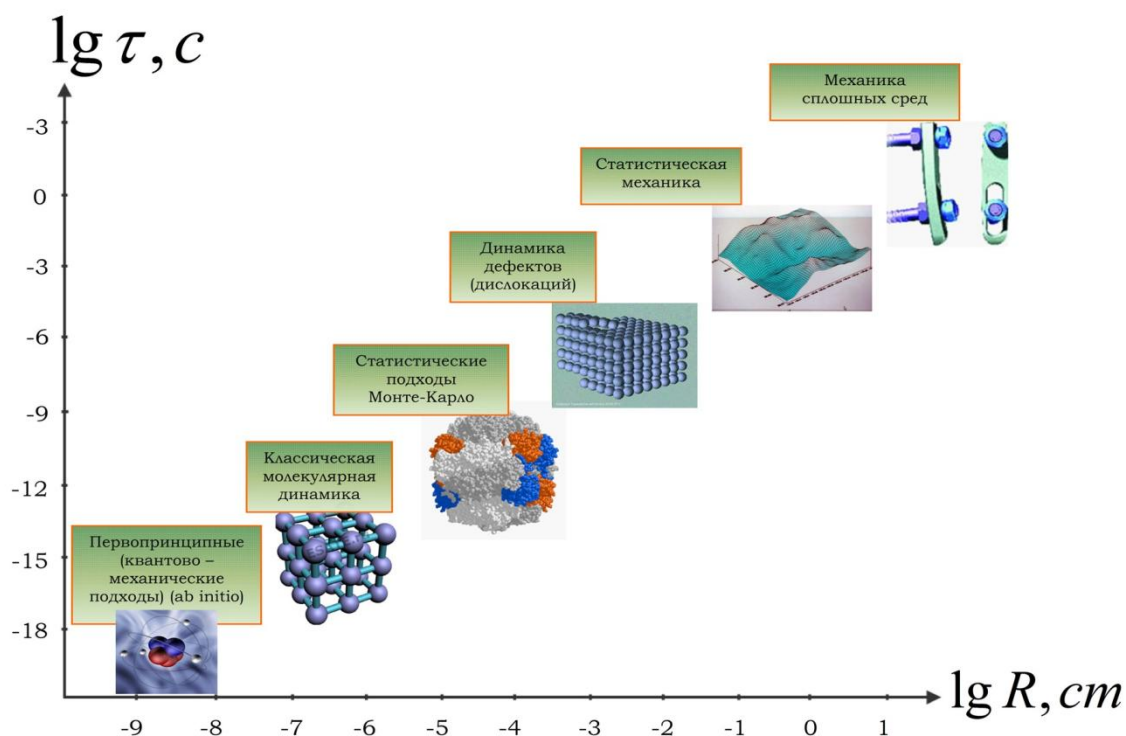


Рис. 3.118. Схема многомасштабного компьютерного моделирования структур в пространстве время—расстояние

Наиболее широко трехмерное мультимасштабное моделирование начинает применяться в физике твердого тела и материаловедении.

Так, при исследовании перспективных аморфных сплавов Ni-Mo-B проведено структурное исследование процессов кристаллизации и фазовых превращений выше температуры стеклования и обнаружено расслоение на области, обогащенные молибденом или бором. Образующиеся нанокристаллы имеют различную структуру и состав и проявляют характерные признаки мультимасштабного формирования наноструктур (рис. 3.119).

В нанокристаллах размером 2–5 нм не образуются дефекты, при увеличении размеров до 20–50 нм наблюдаются многочисленные линейные дефекты.

В качестве иной по своей сути иллюстрации методов мультимасштабного моделирования рассмотрим формирование мультимасштабных структур на поверхности графита.

Ранее [133; 134] на основе модели регулярных мультимасштабных структур были исследованы процессы формирования крупномасштабных структур в мультидиапазоне характерных размеров 0,1-10 нм на поверхности монокристалла графита.

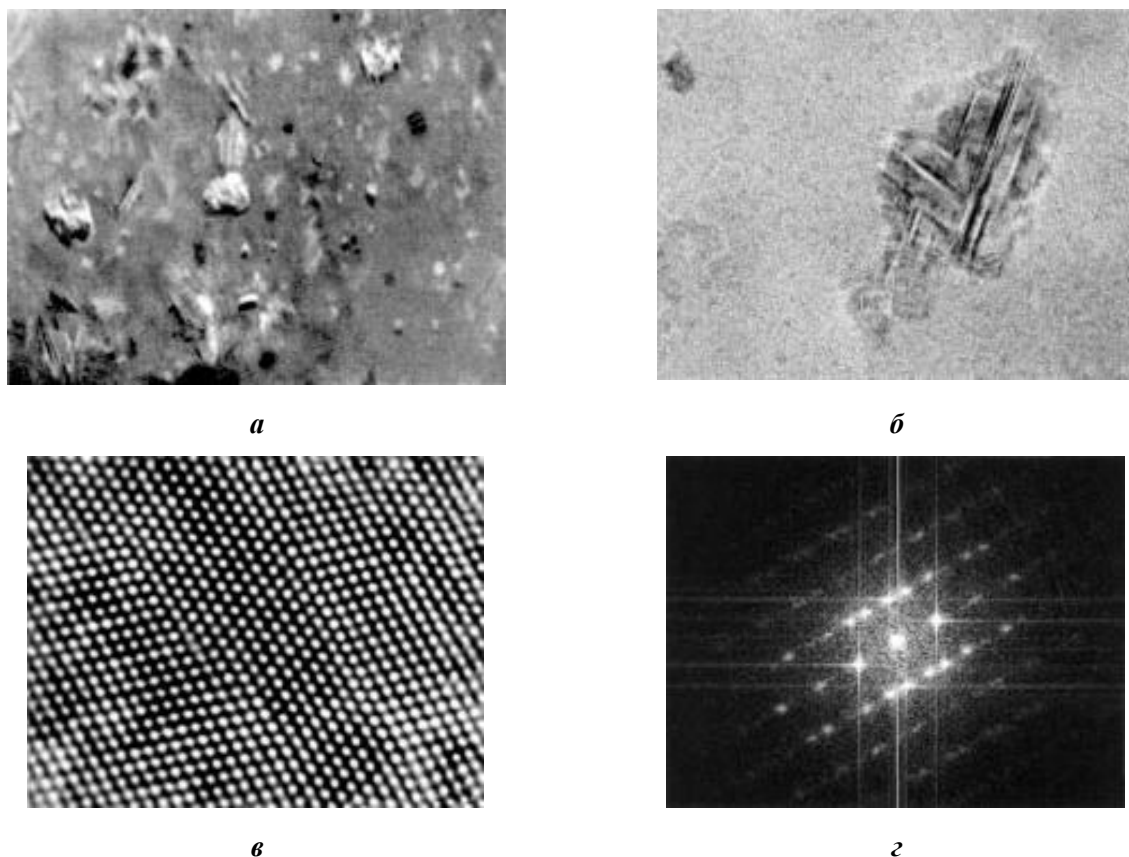


Рис. 3.119. Формирование мультимасштабных структур при кристаллизации аморфного сплава Ni-Mo-B: а) сплав на начальной стадии кристаллизации (характерный масштаб 50 нм); б) сплав на стадии расслоения — твердый раствор Mo в Ni (масштаб 10 нм); в) выбранный участок (масштаб 1 нм); Фурье преобразование структуры с масштабом 1 нм

Первоначально практический интерес к графиту и его производным был вызван острой необходимостью его использования в ядерных установках, в том числе энергетических [135]. К настоящему времени этот интерес значительно расширился вследствие разработки процессов интеркалирования графита, открытия фуллеренов и нанотрубок, создания моноатомных слоев графена (*Graphene*) [136]. Графен является химически активным (в отличие от родственного материала графита) и представляет собой «лист», состоящий из

одного слоя атомов углерода, которые располагаются в вершинах двумерной гексагональной сетки. После предсказания существования графана, который образуется при добавлении атомов водорода к графену, он был недавно получен путем помещения в газообразный водород и пропускания через газ электрического тока [137]. Атомы водорода присоединяются к атомам углерода поочередно: один сверху «листа», другой снизу, немного деформируя плоскую структуру исходного материала. Графан может найти применение в наноэлектронике, водородной энергетике, так как нагрев графана приводит к выделению, запасенного при его образовании атомарного водорода.

Электронная структура атомов углерода формируется при последовательном заполнении $1s^2 2s^2 2p^2$ -оболочек [138]. В плоскости xy для состояний p^2 могут участвовать две связи p_x и p_y и седла вдоль биссектрис xy $\langle 110 \rangle$. Это приводит к формированию 3-х связей в углеродной сетке на поверхности графита (рис. 3. 120). Графит представляет результат образования трех σ -связей длиной 1,418 Å с тремя гибридными орбиталями sp^3 каждого атома, что приводит к образованию монослоев в виде гексагональных сеток. Четвертые sp^3 -орбитали атомов углерода образуют двухэлектронные π -связи, резонирующие по гексагональным кольцам, как в бензольном кольце с полуторными связями ($\sigma + 1/2\pi$). Простейший подход Бравэ к спайности реализуется именно в случае графита. Видно, что скол графита приводит к модуляции спайности. Такая модуляция (гофрировка) проявляется при геометрическом построении соседних слоев (рис. 3.120) [140].

Между слоями, которые удалены друг от друга на большое расстояние ($c/2 = 3,354$ Å), действуют очень слабые силы Ван дер Ваальса. Слои чередуются в последовательности АВАВ (гексагональная форма) и АВСАВС (ромбоэдрическая). Слои графита легко скользят по плоскостям базиса (001). Модуляция (гофрировка) плоских углеродных слоев графита дает структуру алмаза. Поэтому наноструктура поверхности и монослоев графита имеет определяющее значение при полиморфных и структурных превращениях.

Создание и применение графена вызывает необходимость исследования новых свойств монокристаллических слоев графита и их связи с особенностями электронного строения атомов углерода в модификации графита.

Рассмотрим формирование монокристаллических поверхностных слоев графита и моделирование отщепления монокристаллических слоев 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. 3.120а), так как структура графита сложнее, чем требует правило $K=8-N$ (где K – координационное число, N – номер группы). Значение координационного числа $K=3$ не может дать замкнутый координационный многогранник, поэтому в двумерном случае необходим учет атомов в смежных слоях и разделение их на атомы двух сортов (рис. 3.120б).

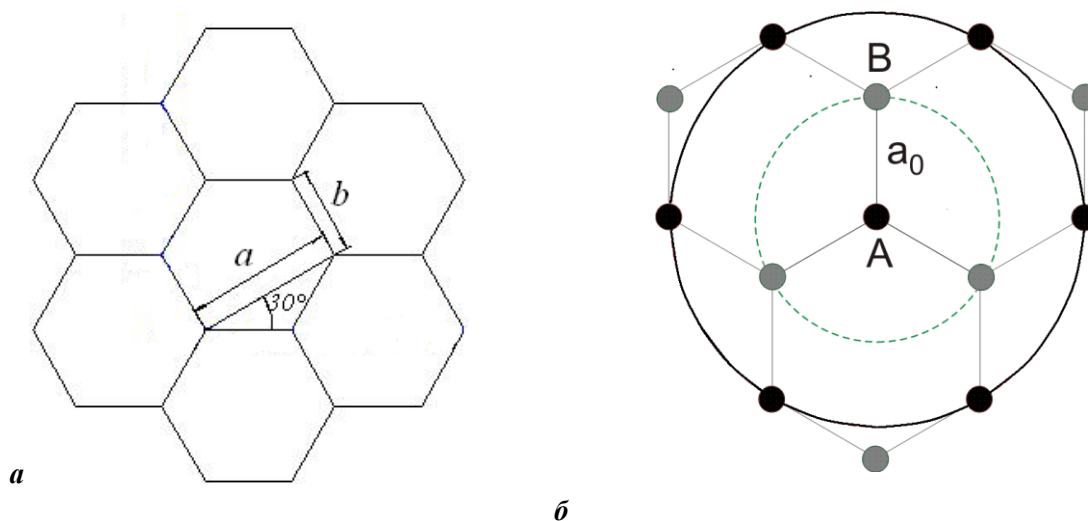


Рис. 3.120. Структура графита характеризуется параметрами a и b (а). сплошная окружность соответствует ближайшим соседям из подрешетки кристалла (А), пунктирная окружность соответствует атомам (В) из второй подрешетки (б)

На рис. 3.121 приведены профили распределения электронной плотности для различных по масштабу изображений участка высокоориентированного графита в выбранных выше направлениях (рис. 3. 120а).

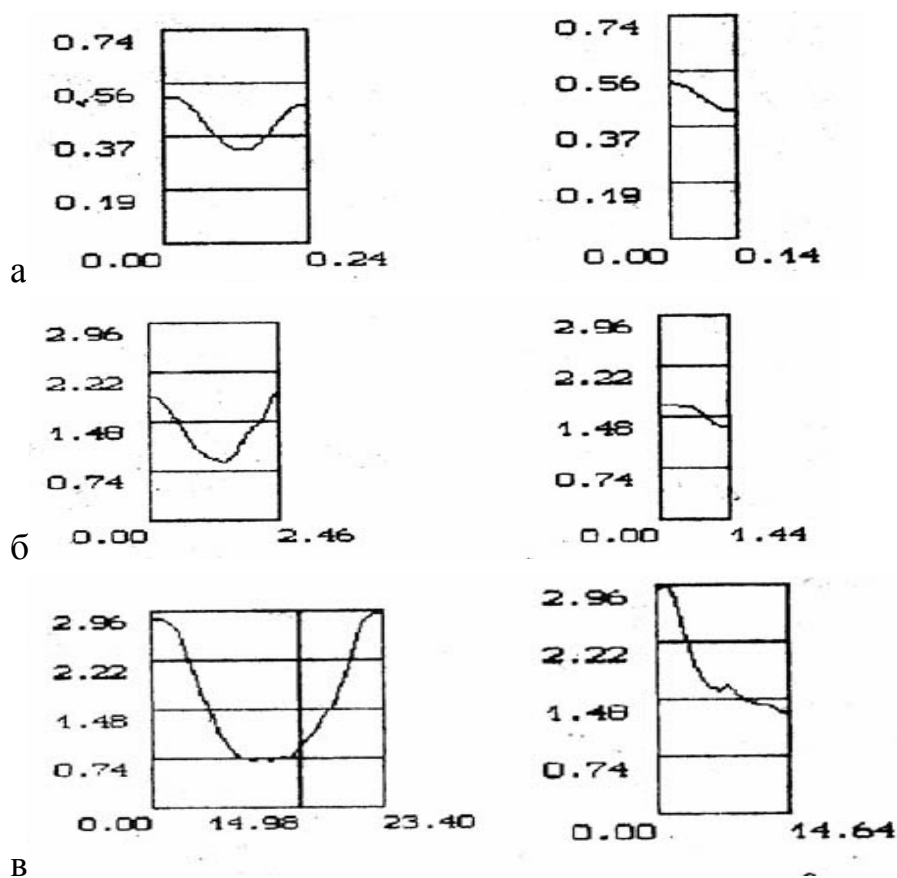


Рис. 3.121. Распределение электронной плотности на поверхности графита для различных по масштабу структур: а) $a_1=2,4 \text{ \AA}$, $b_1=1,4 \text{ \AA}$; б) $a_2=24,6 \text{ \AA}$, $b_2=7 \text{ \AA}$; в) $a_3=234 \text{ \AA}$, $b_3=146 \text{ \AA}$

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.

z , нм

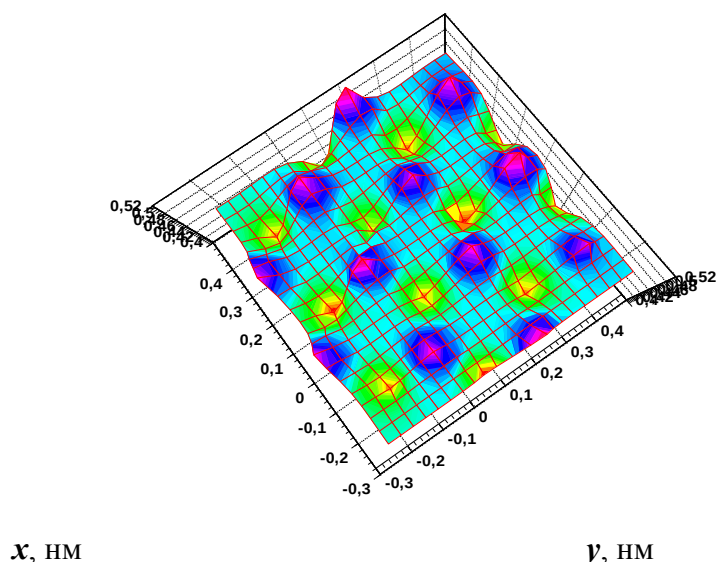


Рис. 3.122. Наноструктура моноатомного слоя графита для ячейки 7x7 на x-y шкале 0,8×0,8 нм. Вид сверху

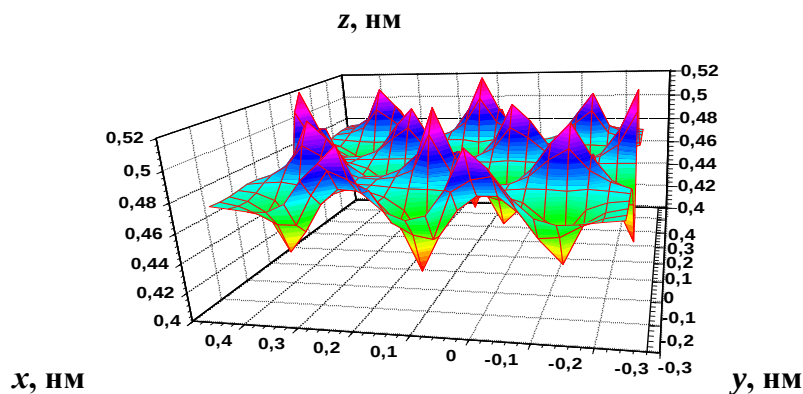


Рис. 3.123. Наноструктура моноатомного слоя графита для ячейки 7x7 на x-y шкале 0,8×0,8 нм. Вид сбоку в направлении оси y.

Полученные экспериментальные данные были использованы при построении трехмерных диаграмм для ячеек 7x7 с помощью программы Harvard Chart XL 2,0. Эти 3D диаграммы отражают строение моноатомного поверхностного слоя графита.

На рис. 3.122 – 3.130 представлены структуры моноатомного слоя высокоориентированного графита в исходном монокристаллическом слое и в более крупных масштабах. Ближайшее окружение атомов углерода на поверхности реального кристалла графита на X-Y-шкале 0,8x0,8 нм (рис. 3.122) качественно совпадает с приведенными ранее данными для графена (рис.3. 120б).

z, нм

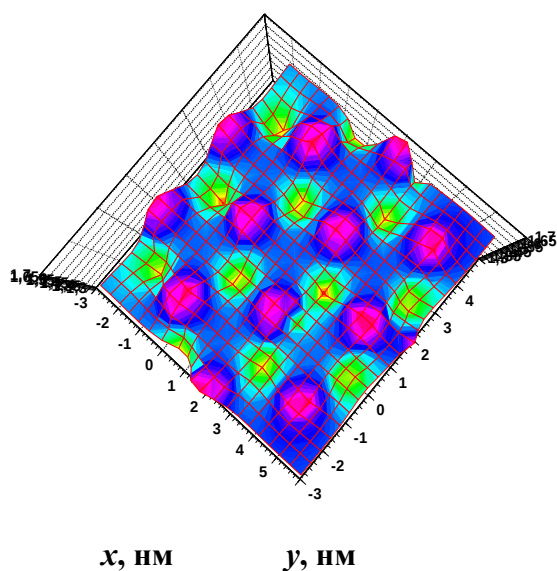


Рис. 3.124. Наноструктура моноатомного слоя графита для ячейки 7x7 ячеек на x-y шкале 9x9 нм. Вид сверху

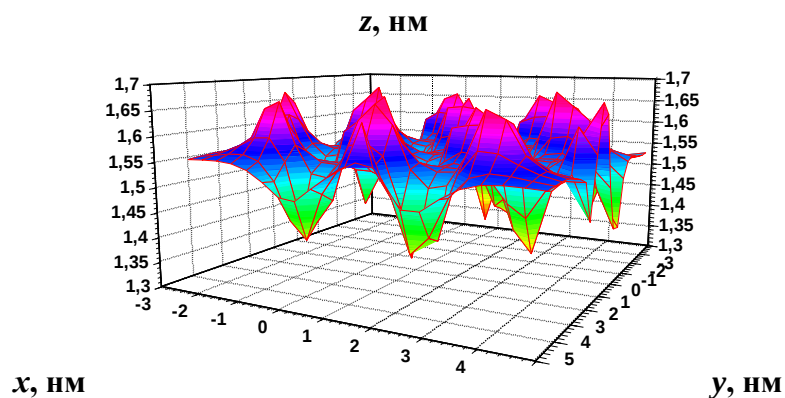


Рис. 3.125. Наноструктура моноатомного слоя графита для ячейки 7x7 ячеек на x-y шкале 9x9 нм. Вид сбоку в направлении оси y

В случае ячейки 7x7 отклонение пропорционально увеличению коэффициента подобия при переходе к поверхностным структурам с крупномасштабной модуляцией, как и в случае ячейки 1x1.

В реальном моноатомном слое кристалла графита наблюдаются отклонения атомов от равновесной электронной плотности, представленной относительно некоторой средневзвешенной плоскости, причем три ближайших соседа центрального атома 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 нм, к 0,8 и далее к 90 нм повторяет симметрию расположения структурных единиц монослоя графита.

Для элементарной ячейки графита z -компонента в направлении свободного полупространства имеет отклонение 0,04 нм, которые в нижнем полупространстве, т.е. в направлении второго верхнего слоя графита увеличиваются до 0,1 нм, что обусловлено межслойными связями.

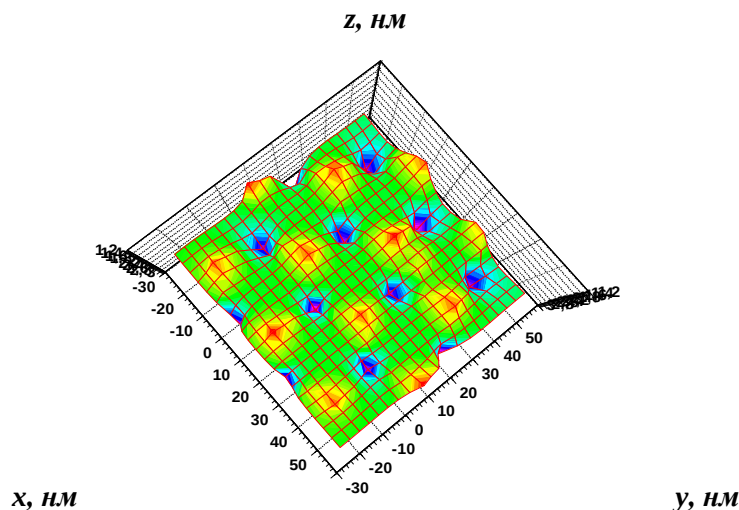
Важным в полученных данных является несколько взаимно дополняющих факторов.

Первое – это факт наличия вертикальной составляющей модуляции первичной структуры – ячейки 7×7 на x - y шкале $0,8 \times 0,8$ нм, вторичной – структуры ячейки 7×7 на x - y шкале 9х9 нм и третичной – ячейки 7×7 на x - y шкале 90х90 нм – т. е. существенная модуляция поперечной относительно плоскости поверхности компоненты электронной плотности.

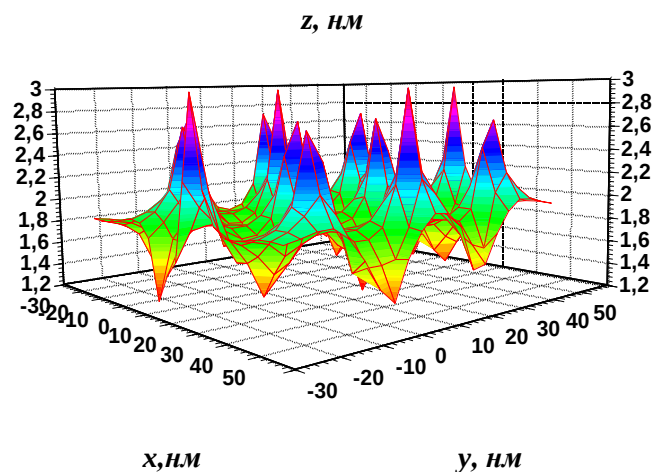
Второе – это факт подобия первичной структуры – ячейки 7×7 на x - y шкале $0,8 \times 0,8$ нм и вторичной – структуры ячейки 7×7 на x - y шкале 9х9 нм, а также ячейки 7×7 на x - y шкале 90х90 нм.

Для анализа этих эффектов целесообразно ввести треугольные ячейки, которые имеют различные конфигурации ближайших соседей, как на рис. 3.120. Для анализа полученных данных можно ввести такие параметры: Z_+ – вертикальное смещение атомов вверх; Z_- – вертикальное смещение атомов вниз; x – поперечное смещение атомов в слое [139]. Полученные зависимости смещения $Z^+(\bullet)$ и $Z^-(\blacklozenge)$ от $\lg x$ для ячеек 1×1 и 7×7 представлены на рис. 3.128 и 3.129.

Из графиков видно, что вертикальное смещение в ячейке 1×1 значительно больше для большей по площади ячейки 7×7 на всех уровнях масштабирования.



**Рис. 3.126. Наноструктура моноатомного слоя графита для ячейки 7x7
ячеек на x-y шкале 90x90 нм. Вид сверху**



**Рис. 3.127. Наноструктура моноатомного слоя графита для ячейки 7x7
ячеек на x-y шкале 9x9 нм. Вид сбоку в направлении оси y**

При анализе самоподобных ячеек в зависимости от поперечных смещений x можно определить коэффициенты подобия с помощью соответствующих значений $lgx=0,5$ и $lgx=1,5$. Тогда значения коэффициентов подобия лежат в диапазонах 3,5–4 и 35–40 соответственно. Таким образом, существенным является наличие модуляции поверхностной компоненты электронной плотности. Эти значения меньше, чем приведенные в [137] и полученные с помощью теоретической модели самоподобия поверхности графита. Такое различие (примерно в 2,5 раза) может быть обусловлено тем, что в

теоретической модели подразумевается выполнение условия трансляционной симметрии на поверхности графита, что в реальном моноатомном слое достаточно малых поперечных размеров может и не выполняться.

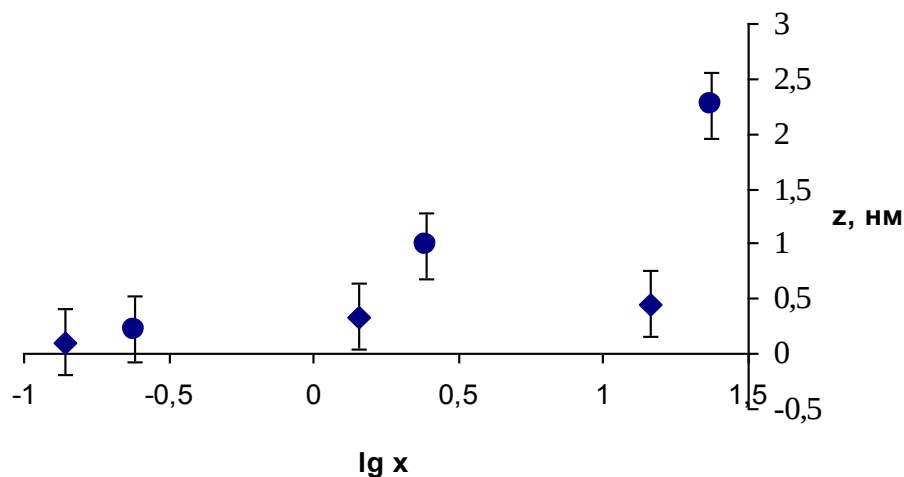


Рис. 3.128. Зависимости вертикального смещения Z^+ (●) и Z^- (◆) от поперечного смещения x для ячеек 1x1

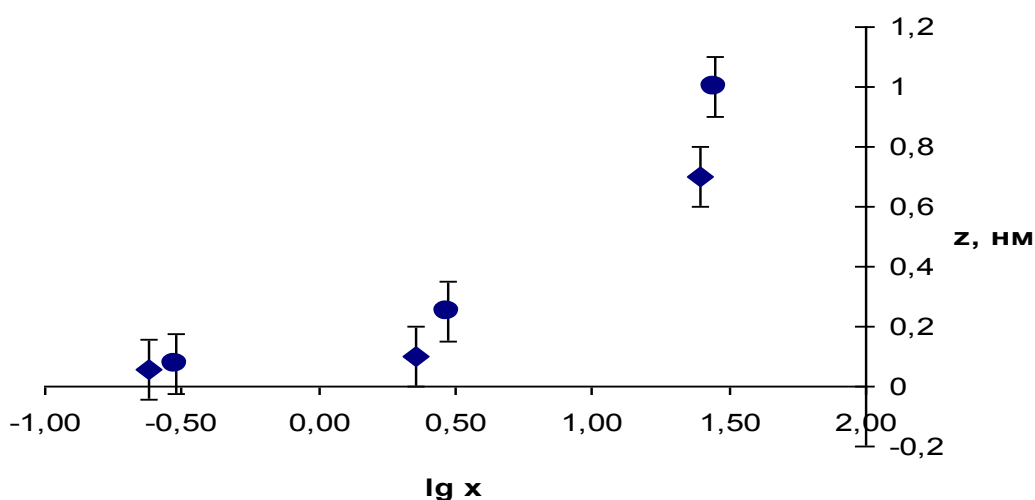


Рис. 3.129. Зависимости вертикального смещения Z^+ (●) и Z^- (◆) от поперечного смещения x для ячеек 7x7

Более того, сравнивая топографию ячеек 7x7 для различных уровней масштабирования (рис. 3.121–3.127) можно отметить, что при переходе к более высоким уровням масштабирования заметным становится отклонение от строгой периодичности расположения групп атомов в моноатомном слое. Возможно, в данном случае проявляется нарушение трансляционной

инвариантности, как в случае потери трансляционной симметрии в кластерах, содержащих от 10 до 10000 атомов [140]. Полученные результаты анализа структуры моноатомного слоя поверхности графита показывают, что реальная структура поверхности графита существенно отличается от близкой к идеальной моноатомной гексагональной сетке графена.

Наблюдается хорошее геометрическое соответствие в расположении ближайших соседей как на поверхности графита, так и в сетке графена. Следует отметить, что размер ребра шестиугольника в графеновой сетке несколько больше ($0,246 \text{ \AA}$), чем на поверхности графита ($0,24 \text{ \AA}$), что, возможно, обусловлено межслойным взаимодействием атомов углерода в графите. Заметим, что три ближайших соседа центрального атомов углерода отклоняются в противоположную сторону, что, возможно, объясняет комбинаторную очередность присоединения атомов водорода к графену при образовании графана.

Таким образом, обнаружена периодическая модуляция электронной плотности по поверхности моноатомного слоя при моделировании наноструктуры моноатомного слоя графита на базе ячеек 7×7 . Распределение электронной плотности по обе стороны моноатомного слоя различается и коррелирует с коэффициентом самоподобия и значением параметра гексагональной решетки. Наблюдаемые различия по направлению и масштабированию моноатомного слоя на поверхности графита необходимо учитывать при анализе процессов образования и получения графена и графана.

Графены представляют собой двумерные фрагменты гексагональной графитовой поверхности. Идеальную двумерную пленку в свободном состоянии нельзя получить из-за термодинамической нестабильности. Но при наличии в пленке дефектов или ее деформации в третьем измерении пленка может существовать без контакта с подложкой. Поэтому свободные пленки графена существуют и образуют поверхность сложной волнистой формы, с латеральными размерами пространственных неоднородностей около 5–10 нм и высотой 1 нм. Однако одной из основных проблем остается массовое

производство высококачественных образцов графена. Возможным решением поставленной задачи может стать реализация синтеза графен-оксида (ГО). При окислении графит расщепляется на отдельные слои, которые и формируют ГО. Непосредственно графен можно в дальнейшем получить в результате термического расширения. Поскольку длина C–O связи не превышает 0,3 нм, наблюдаемый размер шероховатости (0,6 нм) указывает на искажение плоской структуры графена в результате окисления. Обработка экспериментальных данных показывает, что 15 % атомов углерода, входящих в состав исследованных пленок, характеризуется графитоподобным состоянием, в то время как состояние остальных 85 % атомов соответствует атомарному углероду. Расстояние между слоями графенов в таком материале составляет 0.386 нм, что несколько превышает соответствующую величину для графита (0,335 нм). Таким образом, полученные графеновые листы обладают наследственной «памятью» об исходной структуре графита. Возможно, волнистость листов графена с указанными выше латеральными размерами пространственных неоднородностей объясняется не только наличием дефектов, но и наследованием крупномасштабных неоднородностей на поверхности высокоориентированного графита, обнаруженных нами ранее.

На поверхности тонких графитовых пленок толщиной от 1 до 100 атомных слоев углерода наблюдаются топологические особенности: линейные выступы, периодические структуры нанометрического масштаба, спонтанное расщепление пленок. В нескольких моноатомных слоях наблюдается переход от 2D к 3D графиту. Электронная структура быстро развивается с увеличением количества слоев, приближаясь к 3D свойствам уже при 10 слоях. Более того, только графен и его двойной слой имеют простой электронный спектр – оба являются бесщелевыми полупроводниками с одним типом электронов и одним типом дырок. Для трех и более слоев спектр значительно усложняется: появляется несколько типов носителей заряда и зона проводимости значительно перекрывается с валентной зоной. Это позволяет считать, и

однослойный, и двухслойный, и даже 3-9-слойный графен различными типами 2D кристаллов.

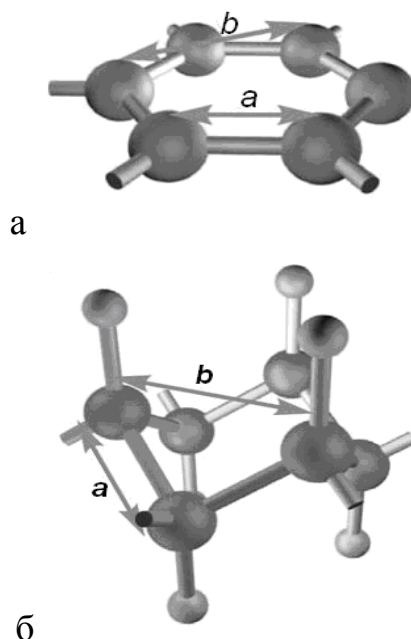


Рис. 3.130. Кристаллическая структура графена (а) и графана (б)

Более многослойные структуры должны рассматриваться как тонкие пленки графита. В результате химической реакции графена с водородом образуется совершенно новое вещество – графан, которое при очень низких температурах ведёт себя как изолятор. Графан тоже обладает двумерной гексагональной кристаллической структурой, но с меньшим параметром решетки, чем у графена (рис. 3.130). Большими шарами показаны атомы углерода, маленькими – атомы водорода, a – длина связи между атомами углерода, b – постоянная кристаллической решетки. Значения для графана $a=1,42 \text{ \AA}$, $b=2,42 \text{ \AA}$, что практически не отличается от аналогичных параметров для графена ($a=1,42 \text{ \AA}$, $b=2,46 \text{ \AA}$).

Рассмотрим структурные особенности поверхностного нанометрического (моноатомного) слоя графита по данным сканирующей электронной микроскопии для выяснения причин латеральных (медиальных) отклонений в моноатомных углеродных листах с учетом атомного окружения углерода в слое графита.

На рис. 3.131а представлено топографическое изображение участка поверхности графита, полученное с максимальным увеличением. Шестиугольник (рис. 3.131б) состоит из атомов с разным уровнем локальной плотности состояний. Наблюдаются значительные периодические отклонения в высоте изображения двух соседних атомов (точнее – положений локальных максимумов электронной плотности) на расстояниях, характерных для размера элементарной ячейки графита (рис. 3.131в, г), в направлениях a и b . Кроме того, обращает на себя внимание при дальнейшем увеличении топографического изображения (рис. 3.131а) отклонение от формы окружности проекции атома углерода (рис. 3.132) на поверхности. На основе этих данных невозможно получить более точные сведения о симметрии атомов углерода на поверхности графита. Поэтому была разработана техника секционирования экспериментальных данных, приведенных на рис. 3.131(в, г), заключающаяся в построении с помощью программы Harvard Chart XL 2,0 полученных значений во всех возможных направлениях a и b (рис. 3.133). Выберем топограммы верхнего моноатомного слоя поверхности графита (рис. 3.131в, г). Для секционирования экспериментальных данных использовали гексагональную плоскую сетку (рис. 3.133). Техника секционирования и использование программы Harvard XL 2,0 позволяют представлять в виде трехмерных диаграмм различные варианты возможных структур и типов ячеек.

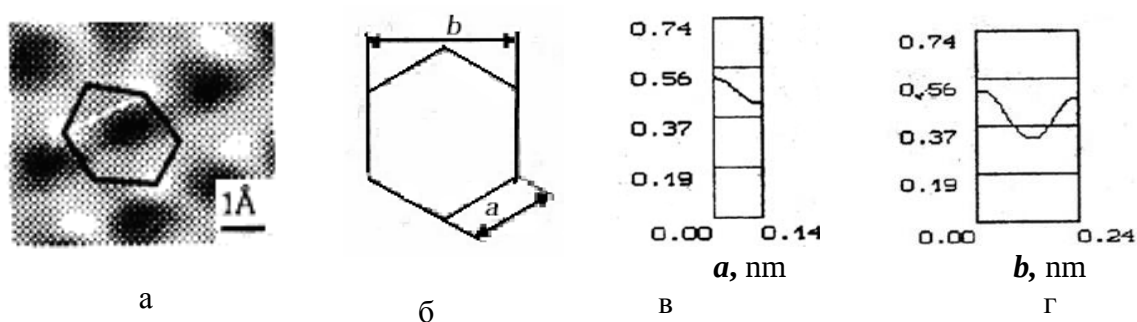


Рис. 3.131. Топографическое изображение поверхностной ячейки графита (а), параметры ячейки (б), используемые в схеме секционирования экспериментальных данных вдоль направлений a и b (в, г)

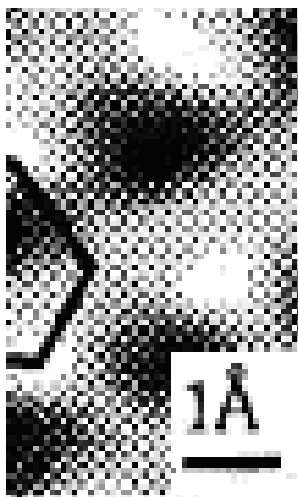


Рис. 3.132. Увеличенное изображение участка рис. 3.131а, демонстрирующее возможное искажение проекции атома углерода

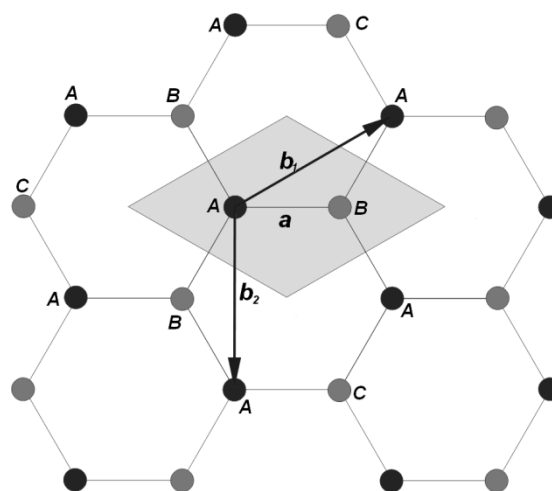


Рис. 3.133. Ближайшие атомы углерода в окружении центрального узла (А) решётки. Первые ближайшие соседи атомы В, вторые соседи за атомами В обозначены как (А), а третьи соседи как атомы С

К таким поверхностным структурам относятся следующие: ячейка с тригональной симметрией с учетом только трех первых ближайших соседей (рис. 3.134); ячейка с учетом только шести вторых ближайших соседей (рис. 3.135); ячейка с учетом трех первых и шести вторых ближайших соседей (рис. 3.136); и, наконец, ячейка (точнее три ячейки) с учетом трех первых, шести вторых и трех третьих ближайших соседей (рис. 3.137).

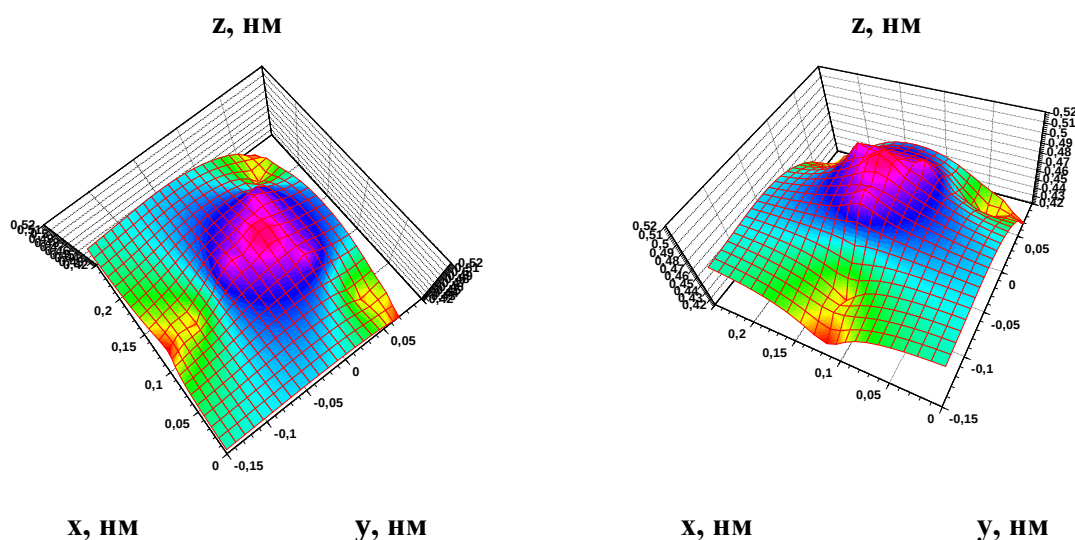
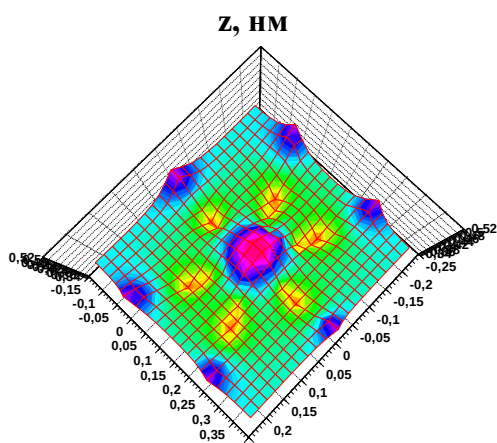
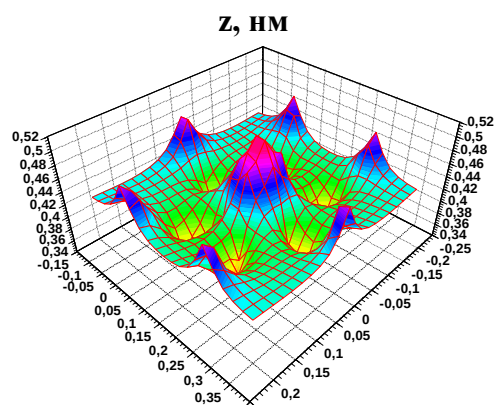


Рис. 3.134. Топография ячейки тригональной симметрии с учетом только трех первых ближайших соседей(слева – вид сверху, вид вдоль плоскости (ху) – справа)



x, нМ

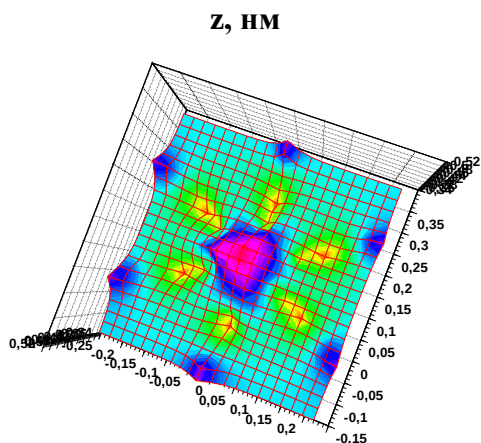
y, нМ



x, нМ

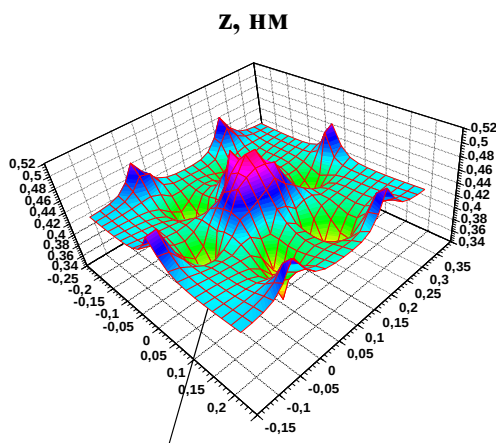
y, нМ

Рис. 3.135. Топография ячейки с учетом только шести вторых ближайших соседей атома углерода(слева – вид сверху, вид вдоль плоскости (xy) – справа)



x, нМ

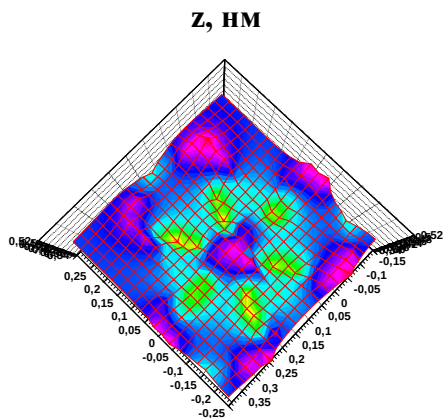
y, нМ



x, нМ

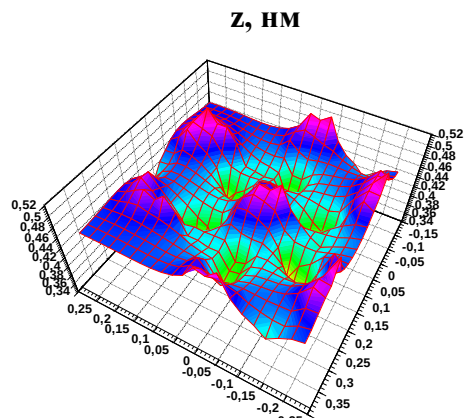
y, нМ

Рис. 3.136. Топография ячейки с учетом трех первых и шести вторых ближайших соседей (слева – вид сверху, вид вдоль плоскости (xy) – справа)



x, нМ

y, нМ



x, нМ

y, нМ

Рис. 3.137. Топография ячейки с учетом трех первых, шести вторых и трех третьих ближайших соседей (слева – вид сверху, вид вдоль плоскости (x-y) – справа)

На рис. 3.134 показан атом углерода, прямое изображение которого восстановлено из экспериментальных данных рис. 3.131 по схеме секционирования. Сферическая симметрия атома углерода и три мостиковые связи в плоскости xy (рис. 3.134) согласуются с литературными данными.

Это новый простой прямой способ получения трехмерного изображения атомов в реальном наномасштабе по экспериментальным данным сканирующей туннельной микроскопии с использованием техники секционирования. Обращает на себя внимание то, что в результате анализа диаграмм, приведенных на рис. 3.135-3.137, наряду с основной структурой с характерными размерами и симметрией элементарной ячейки графита, обнаруживаются тетрагональные структурные особенности симметрии центральных атомов построенных ячеек.

Они проявляются, начиная с построения диаграмм с одновременным учетом первых и вторых соседей (рис. 3.135). Все 12 атомов – ближайших соседей можно разбить на 4 группы по 3 атома, образующих друг с другом конфигурации, определяемые построенной равнодействующей и образующие углы между ними от 90 до 110 градусов.

Как хорошо известно, углерод имеет внешнюю $2s^2 2p^2$ -конфигурацию и вследствие гибридизации sp^3 образует с водородом и галогенами простые молекулы CH_4 , CF_4 , CCl_4 и т. д., имеющие форму правильного тетраэдра с валентными углами $109^\circ 30'$. Молекулы с разными лигандами – CH_3F , $CHCl_3$, CHI_3 , CH_3OH и т. п. – имеют почти правильное тетраэдрическое строение с валентными углами, лежащими в пределах от 107 до 113° . Взаимное отталкивание четырех связей друг от друга в этих случаях всегда приводит к тетраэдрической форме молекулы. Таким образом, внешняя электронная конфигурация углерода полностью определяет геометрию образуемых молекул.

Такую тенденцию к тетраэдричности в трехмерном случае оказывается можно наблюдать в двумерном случае. Это проявляется в тенденции к тетрагональности окружения атома углерода в плоской гексагональной структуре ячейки на поверхности графита при учете вторых и третьих соседей

выбранного произвольно атома углерода (рис. 3.136, 3.137), что соответствует реальной структуре поверхности графита (рис. 3.132а, 3.133).

Такие тетрагональные особенности атомов углерода отмечались нами ранее при обнаружении крупномасштабных структур на поверхности графита. В результате исследования влияния ориентированной Ag-подложки на поведения углеродных нанотрубок (УНТ) было обнаружено, что нанотрубки при нанесении на подложку $\langle 100 \rangle$ Ag в сверхвысоком вакууме принимают волнообразную форму. При этом, по данным зондовой микроскопии, высота такой волны составляет до 0,01 нм, однако этого достаточно для того, чтобы изменилась зонная структура нанотрубки. Такую волнообразную форму могут принимать далеко не все УНТ, а лишь нанотрубки с малым диаметром, при этом эпитаксия является ключевым фактором при формировании волнообразной структуры нанотрубки. В случае поверхности графита условия и эпитаксии, и нанометрических размеров выполняются.

Для анализа полученных данных используем введенные ранее параметры: Z^+ – вертикальное смещение атомов вверх; Z^- – вертикальное смещение атомов вниз; x – смещение атомов в плоскости xy (рис. 3.138). Полученные значения Z^+ и Z^- для близких значений x таковы: в случае ячейки с тригональной симметрией с учетом только трех первых ближайших соседей 0,05 и 0,05 нм; только шести вторых ближайших соседей 0,08 и 0,09 нм; с учетом трех первых и шести вторых ближайших соседей 0,09 и 0,08 нм; и, наконец, для ячейки с учетом трех первых, шести вторых и трех третьих ближайших соседей 0,07 и 0,1 нм. Практически эти значения очень близки друг к другу, хотя можно отметить тенденцию к превышению Z^- над Z^+ при росте числа ближних соседей.

Эти факты согласуются с известным противоречием теоретически предсказанной нестабильности двумерных кристаллов и результатом получения стабильного графена. Такой противоречивый дуализм объясняют тем, что 2D кристаллы остаются в метастабильном состоянии потому, что после извлечения из 3D материалов их малые линейные размеры (<1 мкм) и сильные межатомные связи препятствуют образованию дислокаций или других

дефектов кристаллической решетки вследствие тепловых флуктуаций даже при повышенной температуре.

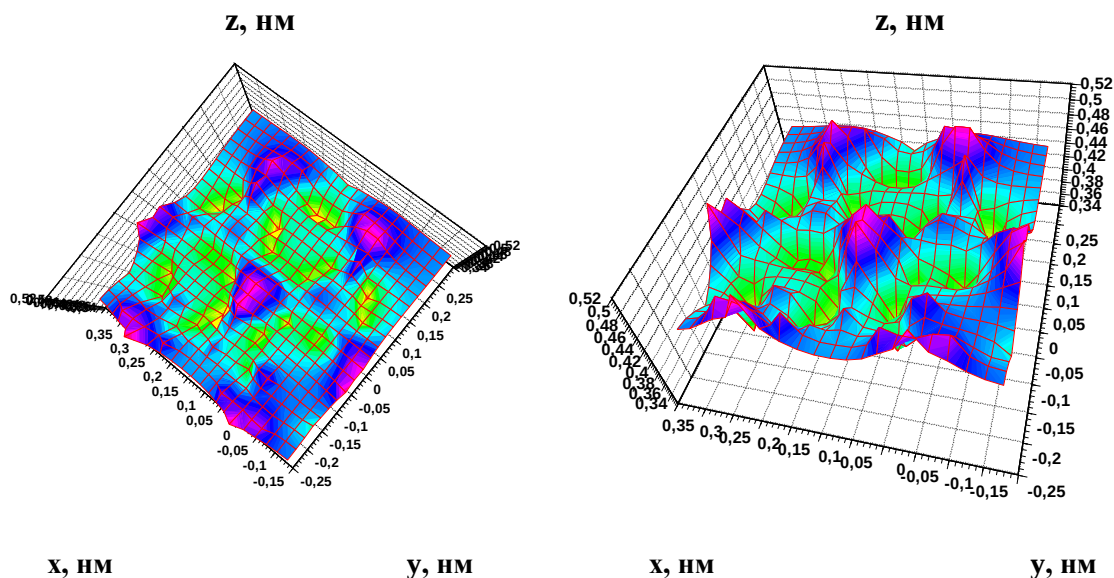


Рис. 3.138. Топография реальной ячейки с учетом трех первых, вторых и третьих соседей со связями между ними (слева – вид сверху, вид вдоль плоскости (xy) – справа)

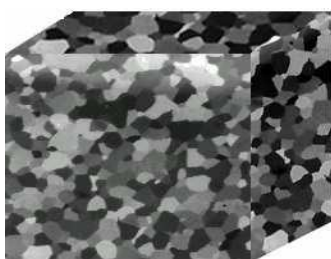
Дополнительным аргументом служит тот факт, что извлеченные 2D-кристаллы становятся практически стабильными вследствие мягкого сжатия в третьем измерении. Это ведет к увеличению энергии упругой деформации, но подавляет тепловые колебания и приводит к образованию волнообразной структуры поверхности графена.

Кроме того, деформация плоского углеродного листа приводит к отклонению от sp^2 -гибридизации, а изменения заселенности на различных участках поверхности (на атомах ребер и террас) ведут себя неодинаково. Так, заселенность s-состояний на атомах террас незначительно уменьшается, а заселенность s-состояний на атомах ребра растет. Заселенность p_y -состояний, направленных вдоль ребер листа, остается практически неизменной на атомах террасы, на атомах же ребер уменьшается с увеличением угла деформации. Электронная структура изолированной молекулы фуллерена C_{60} с учетом «перескоков» π -электронов между атомами C может характеризоваться образованием «длинных» и «коротких» связей между атомами C на

поверхности молекул C_{60} , обусловленных электрон-фононным взаимодействием.

Приведенные факты свидетельствуют о том, что обнаруженная нами мультимасштабная неоднородность моноатомного слоя на поверхности высокоориентированного графита носит достаточно общий характер и обязана своим происхождением следующим факторам: типу симметрии ячейки в 2D слое, потенциалу межатомного взаимодействия атомов углерода в графите, дефектам в слое. Возможно, поверхностные крупномасштабные структуры наследственно передаются полученным из графита новым углеродным объектам.

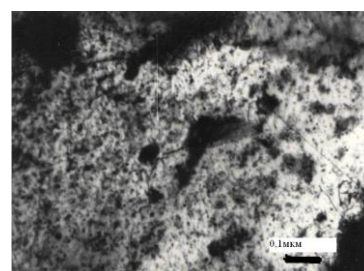
Как было показано ранее в параграфе 1.2, на основе модели регулярных мультимасштабных структур были исследованы процессы формирования крупномасштабных структур в мультидиапазоне характерных размеров 0,1–10 нм на поверхности монокристалла графита и фазовые полиморфные превращения в цирконии. В сплавах на основе циркония впервые предложена формулировка анализа моделирования и исследования мультимасштабных структур на основе обнаруженной сегрегации выпадающих в матрице Zr железосодержащих интерметаллических фаз [142].



**Рис. 3.139. Структурная
схема образца с
макроструктурой в
диапазоне 100мкм — 1 см**



**Рис. 3.140.
Микрофотография структуры
Zr сплава в диапазоне 10 — 100
мкм**



**Рис. 3.141.
Микрофотография
структуры сплава Zr-
0,51%Fe-0,5%Nb в
диапазоне
0.1 — 1 мкм**

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. 3.139 – 3.141).

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).

Процессы формирования многомасштабных структур происходят в выделенных взаимосвязанных характерных мультидиапазонах 20 – 300 нм и 1 – 100 мкм, что проиллюстрировано данными, приведенными на рис. 3.142.

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 $\text{Zr-Fe}^{57}\text{-M}$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Mo}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Cu}$), начиная с температур отжига 773 К.

Для процесса поверхностной сегрегации получены значения эффективной энергии активации (0,5–0,7 эВ), характерные для процессов миграции границ зерен в поликристаллических материалах и диффузии атомов примесей по межфазным границам и поверхности.

Пластическая деформация сплавов осуществляется на мезоскопическом масштабном уровне приводит к ослаблению интенсивности спектров МСКЭ на ядрах Fe^{57} , что обусловлено как уменьшением доли интерметаллических включений в приповерхностном слое, так и механоактивированными процессами связанными с измельчением частиц при перерезании выделений дислокациями.

Динамика миграции включений в процессе их сегрегации в сплаве $\text{Zr-0,51at\%Fe-0,8at\%Ta}$ удовлетворительно согласуется с результатами анализа миграции включений в бинарном сплаве Zr-Fe (0,51at% и 1,03at%). На микроструктурном уровне максимальное значение скорости миграции интерметаллических фаз в поверхностный слой, оцененное по таким кривым, для исследованных сплавов составляет $V=10^{-9}\text{--}5\cdot 10^{-10}$ м/с. Сравнение этих данных со значениями скоростей миграции границ зерен подтверждает предположение о переносе интерметаллических фаз в поверхностный слой при перемещении границ зерен.

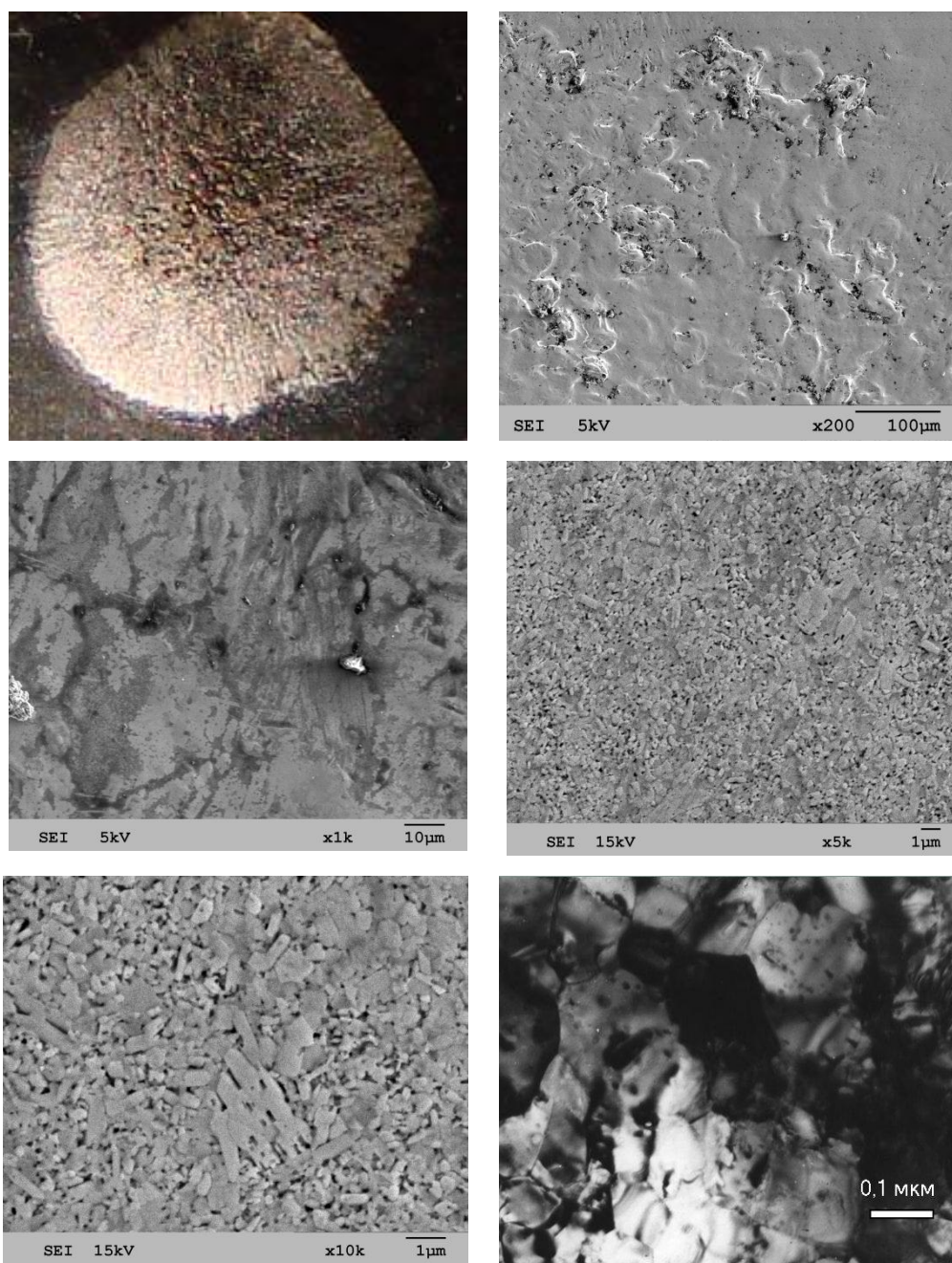


Рис. 3.142. Характерные примеры формирования мультимасштабных структур в результате одного эксперимента – лазерного импульсного облучения поверхности циркониевого сплава (§ 3.7) при изменении масштабирования в пределах от 5 мм (слева вверху) до 0,1 мкм (справа внизу)

Подвижность M границ зерен можно оценить из выражения: $V=M \cdot \Delta F$, где ΔF – движущая сила процесса (запасенная энергия пластической деформации). Тогда 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 3.19 приведены некоторые параметры приведенных уровней мультимасштабирования.

Таблица 3.19. 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 $\leftrightarrow$ α -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 $\pm$ 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 $\text{\AA}$ - 100 $\text{\AA}$. 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 водяном паре в диапазоне T = 350–700 °C	Размер кристаллов оксида изменяется в диапазоне d = 0,004 - 0,011 мкм	Рост оксидов на Zr происходит за счет переноса кислорода по 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	

Как и ранее (раздел 3.6), построенные трехмерные диаграммы в координатах C (ат% Fe^{57})- $T(K)$ - t позволяют проводить анализ и расчет параметров миграции частиц включений фаз и миграции границ зерен. В сплавах системы Zr-Fe-Ta (рис. 3.143) интенсивное развитие процесса сегрегации включений начинается с температур 870–900 К и времен термического отжига деформированных сплавов, начиная с 5–10 мин.

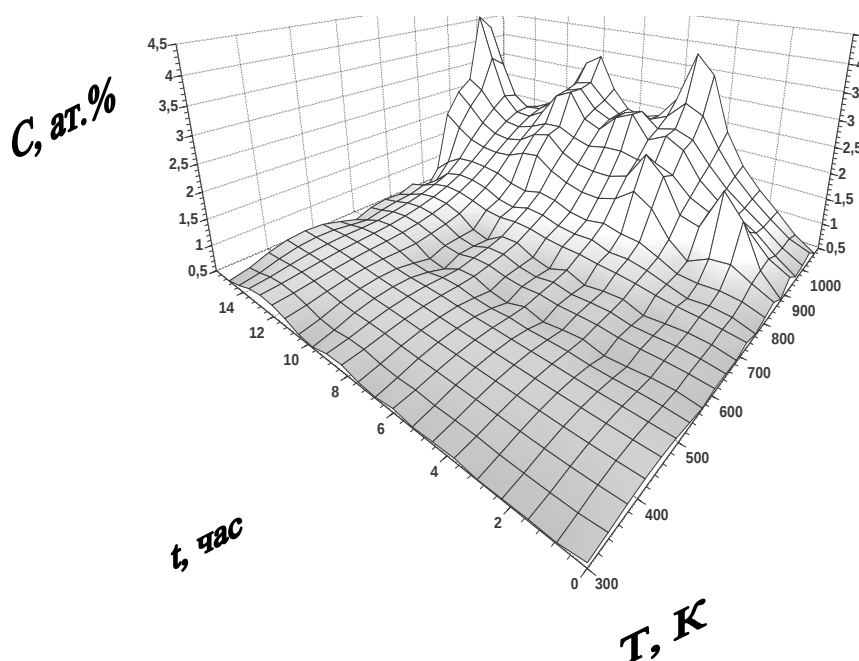


Рис. 3.143. Трехмерная диаграмма в координатах C - t - T , иллюстрирующая поверхностную сегрегацию в сплаве Zr-0,51%Fe-0,8%Ta

Наноструктурный уровень проявляется в представленной на рис. 3.144 характерной зависимости изомерного сдвига (ИС) на ядрах атомов Fe^{57} от электроотрицательности легирующих добавок в составе интерметаллических фаз в последовательности Y, Zr, V, Cr, Nb, Ta, Mo, Fe, Ni. Увеличение изомерного сдвига в случае мессбауэровского изотопа Fe^{57} соответствует уменьшению s -электронной плотности на ядрах Fe^{57} (масштаб 10^{-12} см) в данных металлах.

Последовательность позиционирования легирующих добавок полностью 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);
- описывающих эволюцию микроструктуры, миграцию и сегрегацию фаз (разделы 3.3, 3.5).

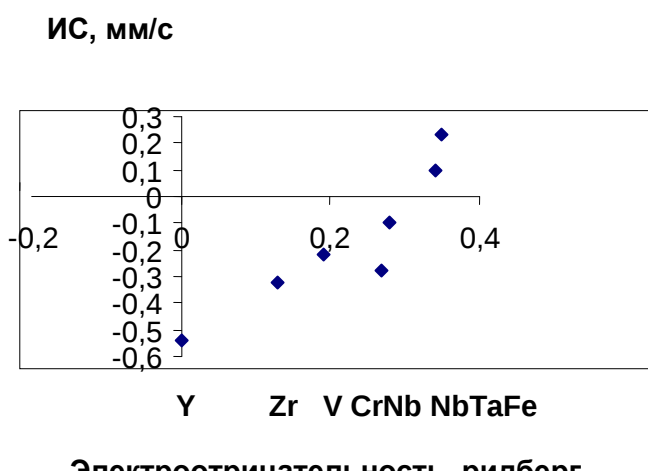


Рис. 3.144. Соотношение между изомерными сдвигами на ядрах атомов Fe^{57} и относительной электроотрицательностью легирующих добавок в составе интерметаллических фаз в последовательности Y, Zr, V, Cr, Nb, Ta, Mo, Fe, Ni

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.

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 [142-144]. 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 [144]. 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. Уравнения кинетики точечных дефектов на уровне с масштабом параметра

решетки a дополняются уравнениями для создаваемых в материале полей напряжений и деформаций. 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. Это на следующем структурном уровне приводит к образованию микро- и макротрещин в образце. Для описания можно использовать феноменологические уравнения химической кинетики для модели роста кластера коллоидного агрегата [145].

На разных структурных уровнях можно задавать разные стохастические модели, обладающие сходным качественным поведением. Преимущество стохастического подхода на разных структурных уровнях состоит в том, что для описания можно дополнительно привлекать различные вероятностные характеристики случайного процесса. Иерархическая соподчиненность различных структурных уровней влечет аналогичные соотношения соподчинения для соответствующих времен жизни процессов.

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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современное материаловедение и металловедение, в рамках которых, интенсивно развиваются: радиационное материаловедение, физика радиационных явлений, микроэлектроника, физика тонких пленок, металловедение чистых металлов и сплавов, – настоятельно требует не только использования принципиально новых фундаментальных концепций и моделей создания перспективных материалов с наперед заданными свойствами, но и применения уникальных методов локального исследования физических свойств твердых тел на атомном и ядерном уровне. К таким относятся методы ядерно-физических исследований, среди которых выделяется эффект Мессбауэра, – основа ядерной гамма-резонансной спектроскопии (ЯГРС).

С использованием ЯГРС решали и решают такие проблемы: исследование динамики кристаллической решетки, изучение электронной структуры сплавов, магнитных свойства металлов, сплавов и квазиодномерных магнетиков, анализ материалов и процессов металлургического передела черных металлов, изучение структурно-фазовых превращений в реакторных материалах при термомеханической обработке, сварке, облучении и коррозии, исследование процессов формирования тонкопленочных магнитооптических структур и металлических сверхрешеток, моделирование структуры и фазового состава радиоактивных отходов, создание магнитных импульсных преобразователей и гироскопических устройств.

В результате исследований, проведенных в области физического металловедения на материалах, содержащих железо, олово, золото (чистые металлы, разбавленные и концентрированные сплавы, интерметаллиды, окислы, гидриды, карбиды, нитриды), изучены процессы перераспределения электронной плотности, колебательные смещения атомов из положений равновесия и диффузионные перемещения в широком диапазоне температур, формирование ближнего и дальнего атомного порядка, процессы

кластерообразования и выделения отдельных фаз, происходящие при изменении состава и температуры.

Исследования в физике радиационных явлений дали возможность анализа основных путей изучения радиационных дефектов в металлах. Экспериментальные данные о сверхтонких взаимодействиях, регистрируемых с помощью ядер-зондов, в твердых телах позволили уточнить структуру радиационных дефектов, их роль в радиационно-стимулированных превращениях. Полученные данные способствуют созданию материалов для атомной техники, характеризующихся высокой радиационной и коррозионной стойкостью.

Ядерно-физические методы микроскопического исследования твердых тел широко используются для всестороннего изучения конструкционных материалов ядерных реакторов, – циркониевых сплавов, аустенитных и ферритных сталей, неорганических соединений. Мессбауэровская спектроскопия позволяет информативно исследовать электронную и спиновую структуру, локальное атомное окружение ядер-зондов (Fe-57, Sn-119, J-129 и др.) в металлах, сплавах, интерметаллических соединениях в объеме и на поверхности конструкционных материалов. Применение мессбауэровской спектроскопии в изучении циркония и его сплавов с добавками Fe-57 и Sn-119 способствовало получению новых данных о структуре и фазовом составе интерметаллических фаз, фазовых превращениях и сегрегационных процессах в сложнолегированных сплавах при комплексной термомеханической обработке, электронном, ионном и лазерном облучении, коррозии и наводораживании.

В пособии описаны методические основы ядерно-физического металловедения. Приведены результаты исследования локального окружения ядер-зондов: идентифицированы метастабильные и стабильные интерметаллические фазы при сложном легировании циркония, проанализирована кинетика процессов миграции и роста интерметаллических включений в сплавах. Определены границы стабильности микроструктуры двойных, тройных и четверных сплавов на основе циркония. Обнаружена

сегрегация интерметаллических фаз в тонком поверхностном слое при высокотемпературном отжиге деформированных сплавов, обусловленная миграцией границ зерен и связанная с процессами фазового расслоения и коагуляции включений. Ионное и лазерное импульсное облучение сплавов приводит к аморфизации интерметаллических фаз в тонком поверхностном слое с последующей их кристаллизацией через образование метастабильных фаз в процессе термического отжига. Определена кинетика кристаллизации образующихся после облучения аморфных фаз, изучены особенности миграции включений фаз при импульсном облучении. В результате исследования процессов коррозии циркониевых сплавов в различных средах обнаружено образование набора мелкодисперсных и аморфных оксидных фаз в оксидной пленке, отмечена важная роль процессов внутреннего окисления при коррозии бинарных сплавов. Проведено сравнение экспериментальных значений параметров сегрегации и миграции интерметаллических фаз с расчетными, полученными согласно модели образования сплавов и формирования интерметаллических фаз.

Коррозия циркониевых сплавов в воде высоких параметров приводит к формированию гетерофазной оксидной пленки, содержащей железо в составе как оксидных аморфных фаз, так и в составе интерметаллидов. Влияние электронной структуры примесей в цирконии проявляется в корреляции зависимостей коррозионной стойкости, атомного размера примесей, плотности состояний на уровне Ферми, энергии внедрения примесей и s-электронной плотности на ядрах Fe^{57} от электроотрицательности примесей по Мидеме.

Весь комплекс приведенных данных по мультимасштабному моделированию различных металлов, сплавов и материалов и процессов, происходящих в них при радиационном воздействии, позволяет судить о высокой перспективности использования мультимасштабного подхода в радиационном материаловедении и физике радиационных явлений.

Анализ данных по перспективе дальнейшего развития материаловедения конструкционных материалов ядерной энергетики свидетельствует о

необходимости развития прикладных и фундаментальных исследований при решении следующих проблем:

- разработка и модернизация конструкционных материалов, системы программных модулей и кодов многоцелевого назначения для обоснования проектов и безопасности АЭС с ВВЭР;
- исследование коррозии и отложения продуктов окисления в активной зоне и парогенераторах;
- получение данных по теплофизическим и физико-химическим свойствам топлива и оболочки;
- разработка критериев целостности ТВЭЛной оболочки;
- водородная безопасность и пассивация конструкционных материалов;
- проблемы топливного цикла, новых материалов инновационной энергетики;
- нейтронная физика и трансмутация;
- гидродинамика и термомеханика теплоносителей, взаимодействие с конструкционными материалами;
- мультимасштабная консолидация разработок новых сплавов циркония и расчетных кодов на единой вычислительной платформе с учетом современной технологии программирования.

Этот далеко не полный, перечень проблем, в решении которых может активно работать сформированное направление в металловедении – ядерно-физическое металловедение. Исследования и работы в этом направлении продолжаются, и являются наиболее эффективными и информационно ценными при использовании широкого набора экспериментальных ядерно-физических методов, таких как ЯГР, ЯМР, ЭПР, СРОР и других в совокупности с компьютерным, мультимасштабным и металловедческим моделированием.

Литература

1. Wyatt L. M. Materials of construction for steam power plant / L. M. Wyatt. – London: Elsevier Applied Science Publishers, 1976. – 312 p.
2. Енергетична стратегія України на період до 2030 року та дальшу перспективу. Міністерство палива та енергетики України. Національна академія наук України. Стратегія розвитку ядерної енергетики [Електронний ресурс]. – Режим доступу <http://www.atom.gov.ua/nngc/esu2030/chapter4>. 2006.
3. Кириченко В. Г. Мессбауэровское исследование приповерхностной сегрегации в сплавах циркония / В. Г. Кириченко, В. В. Чекин // Сб. "Взаимодействие мессбауэровского излучения с веществом". – М.: Изд-во МГУ, 1987. – С. 18–21.
4. Кириченко В. Г. Структурно-фазовые превращения в сложнолегированных сплавах циркония при термомеханической обработке, облучении и коррозии: дис. канд. физ.-мат. наук / Кириченко Валерий Григорьевич. – Харьков: ХГУ, 1989. – 209 с.
5. Взаимодействие добавок ванадия и меди с примесными атомами железа в α -Zr / [Игрушин В. В., Кириченко В. Г., Петельгузов И. А., Чекин В. В.] // Известия АН СССР. Сер. Металлы. – 1982. – № 1. – С. 87–90.
6. Влияние добавок Sn, V, Cr, Mo, Nb, и Ta на локальное окружение примесных атомов Fe в α – Zr / [Игрушин В. В., Кириченко В. Г., Петельгузов И. А., Чекин В. В.] // Физика металлов и металловедение. – 1983. – Т. 55. № 6. – С. 1143–1149.
7. Vincze I. Correlation between amorphous and metastable crystalline alloys / I. Vincze, F. van der Woude // J.Non-Cryst.Solids. – 1980. – v. 42, N. 1-3. – P. 499–508.
8. An Appraisal of the Phases of the Zirconium-Iron System / [Aubertin F., Gonser U., Campbell S. J., Wagner H.-G.] // Z.Metallk. – 1985. – Bd. 75. N. 4. – P. 237–244.
9. Maurer M. Local structure of amorphous and crystalline FeZr_x (x=2,3) phases: Mossbauer spectroscopy and EXAFS investigations / Maurer M., Frieds J. M. and Sanchez J. P. // J.Phys. F. Vttal. Phys. – 1985.-v. 15, N. 7. – P. 1449–1465.

10. Perovic A. The promonotectoid region of the Nb-Zr System / A. Perovic, G. C. Weatherly // J. Phase Equilibria. – 1997. – 18, N 3. – P. 245–248.
11. Zirconium and its applications in the nuclear industry / [M. Armand, D. Charouet, R. Syre and R. Tricot] // Mater et Techn. – 1997. – V. 65, N 9-10. – P. 579–593.
12. Свечников В. Н. Промежуточные фазы в системе железо-цирконий / Свечников В. Н., Пан В. М., Спектор А. Ц. // Журнал неорганич. химии. – 1963. – Т. 8. № 9 – С. 2118–2123.
13. Stupel M. M. Determination of Fe solubility in α -Zr by Mossbauer spectroscopy/ M. M. Stupel, B. Z. Weiss // Scr.met. – 1985. – v. 19, N. 6. – P. 739–740.
14. Rhines F. N. The zirconium-iron system / F. N. Rhines, R. W. R. W. Gould // Advan. X-ray Anal. – 1963. – V. 6. – P. 62–73.
15. Investigation of the ferromagnetic order in a crystalline Fe₂Zr alloy / Congiu F. et al. // J. Magn. Magn. Mater. – 2004. – V. 272–276. – P. 1123–1125.
16. Vincze I. Local structure of amorphous Zr₃Fe / I. Vincze, F. van der Woude // Solid State Comm. – 1981. – V. 37. – P. 567–570.
17. Aubertin F. An appraisal of the phases of the Zirconium-Iron system / Aubertin F., Gonser U., Campbell S. // Z. Metallkunde. – 1985. – Bd. 76. № 4. – S. 237–244.
18. Matcovic T. The study of the Zr-Fe system / Matcovic T., Kesic-Racan M., Matcovic P. // Metalurgija. – 1986. – V. 25. № 3. – P. 87–91.
19. Sawiski J. A. Mossbauer spectroscopy of iron implanted and doped in ZrO₂ / Sawiski J. A., Marest G. B., Julian S. R. // Nucl. Instr. Meth. – 1988. – B. 32. – P. 79–85.
20. Русаков В. С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем / В. С. Русаков – Алматы: ОПНИ ИЯФ НЯЦ РК, 2000. – 431 с.
21. Miedema A. R. Cohesion in alloys-fundamentals of a semi-empirical model / A. R. Miedema // Physica. – 1980. – V. 100B. – P. 1–28.
22. Mossbauer study of the amorphous alloy Zr₁₀₀ – xFex / [Ghafari M., Gonser U., Wagner H. G., Naka M.] // Nucl. Instr. Meth. – 1982. – V. 199. – P. 197–201.

23. Kadyrzhanov K. K. Thermal stabilization of phase and structural state in binary lamellar metallic systems / Kadyrzhanov K. K., Rusakov V. S., Turkebaev T. E. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2006. – V. 18. – P. 4113–4126.
24. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3 т. / Н. П. Лякишев – М.: Машиностроение, 1997. – 586 с.
25. Кириченко В. Г. Мессбауэровские данные для Fe-57 в сплавах циркония / В. Г. Кириченко, В. В. Чекин // Применение мессб. спектроскопии в материаловедении. – Ижевск, 1989. – С. 57.
26. Кириченко В. Г. Структурно-фазовые превращения при термомеханической обработке α -Zr, легированного Nb и Fe / Кириченко В. Г., Снурникова А. И., Чекин В. В. // Физика металлов и металловедение. – 1985. – Т. 59. № 5. – С. 943–946.
27. Кинетика фазового превращения железосодержащих интерметаллидов при отжиге α -Zr, легированного Nb и Fe / [Игрушин В. В., Кириченко В. Г., Чекин В. В., Петельгузов И. А.] // Физика металлов и металловедение. – 1988. – Т. 65. №1. – С. 137–140.
28. Модификация нанокристаллических включений интерметаллидов в сплаве Zr - ^{57}Fe при легировании ниобием / [Кириченко В. Г., Руденко П. Л., Снурникова А. И., Третьяков М. В.] // Вісник Харківського національного університету. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". – 2003. – Вип. 2/22. – С. 98–102.
29. Кириченко В. Г. Особенности образования интерметаллидов в сплавах Zr - Fe^{57} - М (М=V, Cr, Nb, Mo, Cu, Ta) / В. Г. Кириченко, А. И. Кирдин // Вісник Харківського національного університету. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". – 2006. – № 721. Вип. 1/29/. – С. 65–81.
30. Исследование состава поверхности и состояние компонентов в интерметаллидах ZrMo_2 , ZrW_2 и гидридах $\text{ZrMo}_2\text{H}_{0,8}$, $\text{ZrMo}_2\text{H}_{1,8}$ / Хан Ашраф З., Шапиро Е. С., Антошин Г. В., Эриванская Л. А., Лунин В. В., Миначев Х. М. // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1985. – №1. – С. 68–73.
31. Алексеева З. М. Изотермические сечения диаграммы состояния Zr-Fe-Nb

- в интервале температур 1600-850 С / З. М. Алексеева, Н. В. Короткова // Металлы. – 1989. – №1. – С. 199–205.
32. Справочник по ядерной энерготехнологии / [Ф. Ран, А. Адамантиадес, Дж. Кентон, Ч. Браун]. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 752 с.
33. Герасимов А. С. Справочник по образованию нуклидов в ядерных реакторах / Герасимов А. С., Зарицкая Т. С., Рубик А. П. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 575 с.
34. SCANUK: A collaborative programme to develop new zirconium cladding alloys / [Tyzack C., Hurst P., Slattery G. e.a.] // J.Nucl.Maret. – 1977. – V. 66. – N 1/2. – P. 163 – 186.
35. Кириченко В. Г. Моделирование ядерных трансмутационных эффектов и их влияние на состав интерметаллидов в циркониевых сплавах / В. Г. Кириченко, А. И. Кирдин // Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна. Сер. фізична, "Ядра, частинки, поля". – 2006. – №. 744. Вип. 3(3). – С. 66–74.
36. Моделирование влияния ядерных трансмутационных эффектов на состав интерметаллидов в циркониевых сплавах: труды XVIII Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. 08-13 сентября 2008, Алушта, Крым. / [Азаренков Н. А., Воеводин В. Н., Кириченко В. Г., Литовченко С. В.] – XVIII ICPRP – С. 79–80.
37. Игрушин В. В. Фазовые превращения при отжиге в деформированных железосодержащих сплавах на основе α -Zr / В. В. Игрушин, В. Г. Кириченко, В. В. Чекин // Вопросы применения ядерных излучений. – М.: МИФИ, 1991. – С. 119–123.
38. Модификация нанокристаллических включений интерметаллидов в сплаве Zr- ^{57}Fe при легировании ниобием / [Кириченко В. Г., Руденко П. Л., Снурникова А. И., Третьяков М. В.] // Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна. Сер. фізична, "Ядра, частинки, поля". – 2003. – № 601. Вип. 2(22). – С. 98–102.
39. Кириченко В. Г. Особенности образования интерметаллидов в сплавах Zr - Fe^{57} - М (М=V, Cr, Nb, Mo, Cu, Ta) / В. Г. Кириченко, А. И. Кирдин // Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". – 2006. – № 721.

Вип. 1(29). – С. 67–72.

40. Кириченко В. Г. Поверхностная сегрегация и электронная структура интерметаллических фаз в сплавах циркония / В. Г. Кириченко // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: физика радиац. повреждений и радиац. материаловедение. – 1998. – Вып. 3(69) – 4(70). – С. 71–73.

41. Тарараева Е. М. Двойные диаграммы состояния циркония: сб. «Диаграммы состояния металлических систем» / Е. М. Тарараева, О. С.Иванов. – М.: Наука, 1971. – С. 31–41.

42. Фазовые превращения в деформированных сплавах на основе α -Zr при отжиге и облучении в вакууме: труды 3го Междун. Симпозиума: «Вакуум. Технологии и оборудование» / Кириченко В. Г. – Харьков 1999. – Т.2. – С. 323–325.

43. Кириченко В.Г Влияние облучения на локализованные в поверхностном слое нанокристаллические включения интерметаллидов в сплаве $ZrFe^{57}$ / Труды XVI Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. 6–11 сентября 2004. –Алушта, 2004.– С. 101–102.

44. Влияние электронной структуры на радиационное охрупчивание металлов: труды XVII Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. 04–09 сентября 2006. [Пархоменко А. А., Ожигов Л. С., Азаренков Н. А., Кириченко В. Г., Литовченко С. В.] 2006, – Алушта.– С. 39–40.

45. Кириченко В. Г. Поверхностная сегрегация и электронная структура интерметаллических фаз в сплавах циркония / В. Г. Кириченко // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: физика радиац. повреждений и рад. материаловедение. – 1998. – Вып. 3(69), 4(70). – С. 71–73.

46. Кириченко В. Г. Влияние легирующих элементов на поверхностную сегрегацию и структуру интерметаллических фаз в сплавах циркония / В. Г. Кириченко // Вопросы атомной науки и техн. Сер.: физика радиац. поврежд. и рад. материаловед. – 1999. – Вып. 1(73), 2(74). – С. 101–106.

47. Кириченко В. Г. Особенности сегрегации примесных атомов Fe^{57} в приповерхностных слоях деформированных бинарных сплавов цирконий-железо при отжиге / В. Г. Кириченко, В. А. Шкуропатенко // The Journal of Kharkiv National University. "Nuclei, Particles, Fields". – 2001. – No. 541. Iss. 4/16/. – P. 93–95.
48. Кириченко В. Г. Исследование миграции и сегрегации включений интерметаллических фаз в сплавах циркония для ядерных реакторов / Кириченко В. Г., Руденко П. Л., Снурникова А. И. // Вісник Харківського університету, серія: фізична "Ядра, частинки, поля". – 2000. – № 469, вип. 1, – С. 78–80.
49. Zhang C. S. The Segregation of Fe on the Zr Surface / Zhang C. S., Li B., Norton P. R. // Surf. Sci. – 1995. – V. 338. – P. 157–168.
50. Миграция интерметаллических включений при отжиге деформированного сплава Zr-Fe^{57} : тезисы докладов международной конференции «Физика конденсированного состояния вещества при низких температурах», 20-22 июня 2006г. / Кириченко В. Г., Кирдин А. И. – Харьков, 2006, – С. 275–277.
51. Кириченко В. Г. Фазовый состав и миграция включений интерметаллидов в сплаве Zr-Fe^{57} / В. Г. Кириченко, А. И. Кирдин // Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Сер.:фізична "Ядра, частинки, поля". – 2005. – № 710. Вип. 3/28/. – С. 78–84.
52. Buschow R. Y. J. Magnetic and electrical transport properties of amorphous Zr-Fe alloys / R. Y. J. Buschow and P. H. Smit // J. Magn. Mater. – 1981. – V. 23. – Н. 85–91.
53. Cabane J. Grain boundaries in metals and alloys: contribution of segregation and diffusion / J. Cabane // Physical Chemistry of the Solid State. Ed. P. Lcombe. – Elsevier Sci. Publ. – 1984. – P. 201–214.
54. Trampenau J. Fast diffusion of ^{59}Fe in $\beta\text{-Zr}$ and $\beta\text{-Zr-Fe}$ alloys / J. Trampenau, Ch. Herzig // J. Phys.: Condens. Matter. – 1990 – 2. – P. 9345—9354.
55. Каур И. Диффузия по границам зерен и фаз / И. Каур, В. Густ. – М.:

Машиностроение, 1991. – 448 с.

56. Fundamental Materials Problems in Nuclear Reactors: II Int. Conf. on Strength of Metals / A. L. Bement, Jr. – 1970. – V. 2,3. – P. 693–728.

57. Мартин Дж. Стабильность микроструктуры металлических систем / Дж. Мартин, Р. Доэрти. – М.: Атомиздат, 1978. – 280 с.

58. Кириченко В. Г. Влияние ванадия на сегрегацию примесных атомов Fe^{57} в приповерхностных слоях сплавов на основе циркония / В. Г. Кириченко, А. И. Снурникова // Вісник Харківського національного університету. Сер.: фізична "Ядра, частинки, поля". – 2002. – № 569. Вип. 3(19). – С. 94–96.

59. Gelles D. S. Microstructural examination of several commercial alloys neutron irradiated to 100 DPA / D. S. Gelles // J. Nucl. Mater. – 1987. – V.148. #2. – P. 136–144.

60. Колобов Ю. Р. Физическая модель движения кристаллических включений в металлах / Ю. Р. Колобов, Л. Д. Маврина // ФММ. – 1991. – Т. 93. – С. 923–926.

61. Alonso J. A. Electronegativity scale for metals / J. A. Alonso, L. A. Girifalko // Phys. Rev. B. – 1979. – V. 19. – P. 3889–3895.

62. Кириченко В. Г. Модификация нанокристаллических включений интерметаллидов в сплаве $\text{Zr} - ^{57}\text{Fe}$ при легировании ниобием / В. Г. Кириченко, П. Л. Руденко // Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Сер.: фізична "Ядра, частинки, поля". – 2003. – № 601. Вип. 2/22. – С. 113–117.

63. Соколов Б. К. Взаимодействие границ зерен и дисперсных включений растворимой фазы / Б. К. Соколов // ФММ. – 1977. – Т. 43. Вып. 5. – С. 1028–1035.

64. Miedema A. R. On the enthalpy of formation of diatomic intermetallic molecules / A. R. Miedema and Karl A Gingerich // J. Phys. B: Atom. Molec.Phys. – 1979. – Vol. 12, No. 14. –**P.**

65. Кириченко В. Г. Проявление переноса плотности d-электронов в интерметаллидах тройных сплавов Zr-Fe-M / В. Г. Кириченко, В. В. Чекин //

- Применение мессб. спектроскопии в материаловедении. Ижевск. – 1989. – С. 82.
66. Vitek V. Interatomic forces and structure of grain boundaries / Vitek V., De Hosson J. // Comput. Based Microsc. Deser. Struct. And Prep Mater. – 1986. – P. 137–150.
67. Гуров К. П. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах / Гуров К. П., Карташкин Б. А., Угасте Ю. Э. – М.: Наука, 1981. – 352 с.
68. Гегузин Я. Е. Движение макроскопических включений в твердых телах / Я. Е. Гегузин, М. А. Кривоглаз – М.: Металлургия, 1971. – 350 с.
69. Гегузин Я. Е. Диффузионная зона / Я. Е. Гегузин – М.: Наука, 1979. – 344 с.
70. Металлы и сплавы для атомной техники: сб. научн. трудов / под ред. В. С. Емельянова. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 92 с.
71. А.С. №1253279 СССР, А1 МКИ G01N1/28. Способ подготовки образцов сплавов циркония к исследованию радиационных повреждений / Кириченко В. Г. (СССР). - № 3825806/22-02 (1534600); заявл. 17.12.84; опубл. 1985.
72. Упрочнение и охрупчивание оболочечных сплавов циркония в условиях нейтронного облучения / [Цыканов В. А., Финько А. Г., Самсонов Б. В., Покровский А. С.] – 1979. – 24 с. – (Препринт НИИАР-44 (403), Димитровград).
73. Влияние нейтронного облучения и внедрения водорода на фазовые переходы в интерметаллиде ZrV_2 / [А. Н. Тимошевский, А. И. Наскидашвили, А. П. Ковтун, В. В. Немошкаленко] // Металлофизика. – 1987. – Т.9. №3. – С. 3–11.
74. Воеводин В. Н. Эволюция структурно-фазового состояния и радиационная стабильность конструкционных материалов/ Труды XVI Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, 6-11 сентября 2004. / – Алушта, 2004. – С. 9–10.
75. Кириченко В. Г. Сверхтонкие взаимодействия и радиационные повреждения в металлах / Кириченко В. Г., Чекин В. В., Резниченко Э. А. //

Вопросы атомной науки и техники. Сер. физика радиац. поврежд. и радиац. материаловедение. – 1982. – Вып. 3 (22). – С. 3–12.

76. Кириченко В. Г. Аморфизация нанокристаллических включений интерметаллидов в сплаве Zr - Fe⁵⁷ при ионном облучении / В. Г. Кириченко, А. Л. Прысь // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". – 2004 – № 619. Вип. 1/23/. – С. 105—109.

77. Влияние ионного облучения на стабильность включений интерметаллидов в сплаве Zr-V-Fe⁵⁷/ [Кириченко В. Г., Кирдин А. И., Прысь А. Л., Харченко О. В.] // Вісник Харківського університету імені В. Н. Каразіна. Серія фізична “Ядра, частинки, поля”. – 2004. – № 642. Вип. 3(25). – С. 65–69.

78. Влияние ионного облучения на структуру нанокристаллических фаз в сплаве Zr- Fe⁵⁷ с добавками ниобия / Кириченко В. Г., Кирдин А. И. // Вісник Харківського університету імені В. Н. Каразіна. Серія фізична “Ядра, частинки, поля”. – 2005. – № 664. Вип. 2(27). – С. 79–82.

79. Кириченко В. Г. Влияние ионного облучения на нанокристаллические включения интерметаллидов в сплаве ZrFe⁵⁷/ Труды XVII Международного совещания «Радиационная физика твёрдого тела».(г. Севастополь, 9-14 июля 2007) / Кириченко В. Г., Азаренков Н. А., Литовченко С. В. – М., 2007. – С. 619–624.

80. Кириченко В. Г. Исследование структурно-фазовых превращений в поверхностных слоях сплавов циркония при импульсном лазерном воздействии / В. Г. Кириченко // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. – 1998. – Вып. 6(7), 7(8). – С. 181–185.

81. Морящев С. Ф. Применение лазерной резки и сварки в атомной промышленности / С. Ф. Морящев // Атомная техника за рубежом. – 1987. – №8. – С. 11–16.

82. Аморфизация железа и хрома при лазерном испарении / [Багмут А. Г., Косевич В. М., Николайчук Г. П., Кириченко В. Г.] // Письма в журнал технической физики. – 1988. – Т. 14. Вып. 23. – С. 2187–2190.

83. Влияние импульсного лазерного облучения на структуру поверхностных слоев циркониевых сплавов / [Кириченко В. Г., Кирдин А. И., Коваленко Т. В., Остапов А. В.] // Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". – 2007. – №. 777. Вип. 2(34). – С.41–50.
84. Мартыненко Ю. В. О капельной эрозии металлов под действием срывов плазмы в токамаках / Ю. В. Мартыненко, П. Г. Московкин // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. – 2000. – Вып. 1, № 2. – С. 65–69.
85. Применение ядерно-физических методов для изучения аморфных металлов / [Кириченко В. Г., Багмут А. Г., Николайчук Г. П., Долганюк И. М.] // Проблемы ядерной физики и космических лучей. – Харьков: "Вища школа", 1989. – С.68–71.
86. О природе точечных дефектов, возникающих при импульсном лазерном облучении / [Гусаков М. Г., Кондратова Т. Н., Минаждинов М. С., Ларюшин А. И.] // ФТП. – 1991. – Т. 25. № 3. – С. 369–371.
87. Атаев Б. М. Импульсный лазерный отжиг полупроводников / Б. М. Атаев // Физика и химия обработки материалов. – 1988. – №4. – С. 5–10.
88. Toroczka Z. Nanoscale Fluctuations at Solid Surfaces / Z. Toroczka, E. D. Williams // Physics Today. – 1991. – Dec. – P. 24–28.
89. Влияние ионного и лазерного облучения на поверхность альфа-железа и сталей. XX Международное совещание «Радиационная физика твёрдого тела», Севастополь, 5 – 10 июля 2010 г. / [Азаренков Н. А., Кириченко В. Г., Леонов В. Н.]. – М., –2010. – С. 317–325.
90. Изменение структуры нанометрических приповерхностных слоев сталей при ионном и лазерном облучении. Конференция «XIX Петербургские чтения по проблемам прочности, посвященные 130-летию со дня рождения академика АН УССР Н.Н.Давиденкова». Санкт-Петербург, 13–15 апреля 2010г. / [Кириченко В. Г., Леонов В. Н.] – С. 128–131.
91. Перспективы применения наноструктурных материалов в атомной энергетике.. VI International Conference “Strategy of Quality in Industry and Education”. June 4-11 2010, Varna, Bulgaria. PROCEEDINGS Volume 1(P.1).

International Scientific Journal Acta Universitatis Portica Eu[inus. Special number. [Азаренков Н.А., Кириченко В. Г., Ковтун Г.П.] Дніпропетровськ, Варна.–2010. –С. 40–44.

92. Структура интерметаллидов и фазовые превращения в сплавах на основе циркония при отжиге и облучении импульсным пучком электронов / [Чекин В. В., Кириченко В. Г., Резниченко Э. А., Снурникова А. И., Игрушин В. В., Ткач Ю. В.] // Вопросы атомной науки и техники. Сер. физика радиац. поврежд. и радиац. материаловедение. – 1982. – Вып. 4 (23). – С. 3–8.

93. Conversion electron mossbauer spectroscopy (CEMS) of irradiated zirconium alloys: proc. contr. pap. int. conf. "Physics in Ukraine" .Kiev / Kirichenko V. G., Igrushin V. V. – ВІТР, 1993. – Р. 109.

94. Кириченко В. Г. Влияние ионной и лазерной обработки на поверхность сталей / В. Г. Кириченко, В. Н. Леонов // Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". – 2010. – № 899. Вип. 2/46/. – С. 87–92.

95. Кириченко В.Г. Формирование нановключений аморфных фаз при ионном облучении сплавов циркония. XIX Петербургские чтения по проблемам прочности, посвященные 130-летию со дня рождения академика АН УССР Н.Н.Давиденкова 13 – 15 апреля 2010 г., Санкт-Петербург. Т.2. –С.125–128.

96. Быковский Ю. А. Ионная и лазерная имплантация металлических материалов / Быковский Ю. А., Неволин В. Н., Фоминский В. Ю. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 238 с.

97. Мессбауэровская конверсионная спектроскопия системы $Ti-^{57}Fe$ после лазерного облучения / [Дехтяр И. Я., Немошкालенко В. В., Тищенко М. М., Разумов О. Н., Томашевский Н. А.] // Металлофизика. – 1983. – № 9. – С. 140–143.

98. Cox B. Mechanisms of zirconium alloy corrosion in nuclear reactors / B. Cox // The Journal of Corrosion Science and Engineering. – 2003. – V. 6. – P. 14–67.

99. Effect of Water Chemistry and Composition on Microstructural Evolution of Oxide on Zr-Alloys. 15th International Symposium on Zirconium in the Nuclear

Industry (June 25-28, Sunriver, Oregon, USA). [Электронный ресурс] / Zhou Banghin, Li Qiang, Yao Meiyi e.a. – Session 3. Corrosion. #17. Режим доступа : <http://www.astm.org/jai>.

100. Исследование состояний олова при окислении сплава цирконий-олово/ [Чекин В. В., Кириченко В. Г., Яценко А. С., Великодный А. И., Петельгузов И. А.] // Физика металлов и металловедение. – 1976. – Т. 41, № 4. – С. 782—786.

101. Исследование сложнолегированных сплавов циркония при термомеханической обработке и коррозии в воде: тезисы докладов II Всесоюзного совещания по ядерно-спектроскопическим исследованиям сверхтонких взаимодействий. Грозный, 1987 / [Игрушин В. В., Кириченко В. Г., Снурникова А. И., Чекин В. В.]. – С.221.

102. Структурно-фазовые превращения в сложнолегированных сплавах циркония / [Игрушин В. В., Кириченко В. Г., Коллеров Э. П., Мнев В. Н., Снурникова А. И., Чекин В. В.] // Известия АН СССР. Сер. Металлы. – 1989. – № 6. – С. 956–959.

103. Влияние аморфизации оксидных фаз на дефектность окисленных сплавов на основе циркония. Эволюция дефектных структур в металлах и сплавах. 2я Междун. школа-симпозиум. Барнаул, 1994 / Кириченко В. Г., Игрушин В. В., Снурникова А. И. – С. 212.

104. Мессбауэровская спектроскопия циркониевых сплавов с добавками Fe-57 и Sn-119. Вопросы атомной науки и техники. Труды конфер. «Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике». 1999 / Кириченко В. Г. – с. 102.

105. Фазовые превращения при отжиге в деформированных железосодержащих сплавах на основе α -Zr/ Вопросы применения ядерных излучений. [Игрушин В.В., Кириченко В. Г., Чекин В.В.].М.: МИФИ, 1991. – С.119–123.

106. Ядерная гамма - резонансная спектроскопия металлов, сплавов и неорганических материалов. Труды 15 международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. 10-15 июня 2002. Алушта, Крым / [Кириченко В. Г., Куклин В. М., Великодный А. И., Игрушин

В. В.]. – С. 352–353.

107. Особенности влияния электронной структуры легирующих добавок на коррозионную стойкость сплавов циркония. Труды XVI Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. 6-11 сентября 2004г / В. Г. Кириченко, И. А. Петельгузов. – Алушта, –2004. – С. 174–175.

108. Кириченко В. Г. Влияние легирования на стабильность микроструктуры и коррозионную стойкость циркониевых сплавов / Кириченко В. Г., Петельгузов И. А., Кирдин А. И. // Вісник Харківського національного університету. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". – 2006. – №. 732. Вип. 2/30/. – С. 60–66.

109. Кириченко В. Г. Влияние электронной структуры легирующих добавок на коррозионную стойкость циркониевых сплавов / Кириченко В. Г., Кирдин А. И., Остапов А. В. // Вісник ХНУ. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". – 2008. – № 794. Вип. 1(37). – С. 41–50.

110. Политика Т. М. О влиянии кислорода на структуру циркониевого сплава / Политика Т. М., Заводчиков С. Ю., Данилов В. И. // Эволюция дефектных структур, Барнаул. – 1998. – С. 2.

111. ЯГР-исследования двуокиси циркония, легированной железом / [Бабикова Ю. Ф., Иванов А. В., Филиппов В. П., Абрамцев В. Н.] // Кристаллография. – 1982. – Т. 27. Вып. 2. – С. 391–394.

112. ЯГР-исследование взаимосвязи кинетики коррозии и перераспределения атомов легирующих элементов в окисных пленках циркониевых сплавов / [Бабикова Ю. Ф., Грузин П. Л., Иванов А. В., Филиппов В. П.] // Известия Высших Учебных Заведений, серия Физика. – 1981. – № 1. – С. 70–74.

113. Взаимосвязь кинетики коррозии циркониевых сплавов с фазовым составом окисных пленок. Реакторное материаловедение. Труды конференции по реакторному материаловедению (Алушта, 29 мая–1 июня 1978 г.) / Хайковский А. А., Абрамцев В. Н. – М.: 1978. – Т. 5. – С. 217–254.

114. А. с. № 519618. Способ определения коррозионных свойств железосодержащих циркониевых сплавов / Бабикова Ю. Ф., Грузин П. Л.,

- Филиппов В. П., Хайковский А. А., Абрамцев В. Н., Штань И. И. – 1976.
115. Войтович Р. Ф. Окисление циркония и его сплавов / Р. Ф. Войтович. – Киев: Наукова думка, 1989. – 287 с.
116. Basic properties of zirconium alloys with respect to mechanical and corrosion behavior. Mater. Nucl. React. Core Appl.: Proc. Int. Conf., Bristol. 27-29 Oct., 1987 / Maussner G., Ortlieb E., Weidinger H.-G. – Vol. 1. – London, 1987. – С. 49–55.
117. Miedema A.R. Cohesion in alloys-fundamentals of a semi-empirical model / A. R. Miedema // Physica. – 1980. – 100B – P. 1–28.
118. Akebi M. Technical Aspects at Early Days of Nuclear Development-Birth of Zirconium Alloys and Channel Type Reactors / M. Akebi // Nuclear Safety Research Association. – Kharkov, Nov. – 2003. –16 p.
119. Influence of final recrystallization heat treatment on Zircaloy-4 strip corrosion / Foster John P., Dougherty J., Burke M. G., Bates J. F., Worcester S. // J. Nucl. Mater. – 1990. – 173, № 2. – С. 164–178.
120. Feibelman P. J. Relaxation of hcp (0001) Surfaces: a chemical view / P. J. Feibelman // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 53. № 20. – P. 13740–13746.
121. Sawiski J. A. Mossbauer spectroscopy of iron implanted and doped in ZrO₂ / Sawiski J. A., Marest G. B., Julian S. R. // Nucl. Instr. Meth. – 1988. – B 32. – P. 79–85.
122. Фазовые превращения в деформированных сплавах на основе α -Zr при отжиге и облучении в вакууме: труды 3 Междун. Симпозиума. "Вакуум. Технологии и оборудование" / Кириченко В. Г. – Харьков, 1999. – Т. 2. – С. 323–325.
123. Effect of water chemistry and composition on microstructural evolution of oxide on Zr-alloys. 15th International symposium on Zirconium in the nuclear industry (June 25-28 2007, Sunriver, Oregon, USA) / Zhou Banghin, Li Qiang, Yao Meiyi e.a. – Session 3. Corrosion. № 17.
124. Fubelmon P. J. Relaxation of hcp (0001) surfaces: a chemical view / P. J. Fubelmon // Phys Rev.B. – 1996. – V. 53, № 20. – P. 13740–13746.
125. 15th International symposium on Zirconium in the nuclear industry (June 25-

- 28 2007, Sunriver, Oregon, USA. [Электронный ресурс]. Режим доступа : <http://www.astm.org/jai>.
126. Cox B. Oxidation of zirconium and its alloys / B. Cox // Adv. Corros. Sci. and Technol. / Ed. Fontana M. J. et al. N. Y – L.: Plenum Press, 1976. – V. 5. – 398 p.
127. Исследование методом ЯГР влияния дополнительного легирования железосодержащих циркониевых сплавов на перераспределение атомов железа в окисных пленках / [Бабикова Ю. Ф., Батеев А. Б., Грузин П. Л. и др.] // Ядерные излучения в науке и технике. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – С. 23.
128. Федоров Г. Б. Диффузия в реакторных материалах / Г. Б. Федоров, Е. А. Смирнов – М.: Атомиздат, 1978. – 161 с.
129. F. J. Berry. Iron-zirconium oxides: an investigation of structural transformations by X-ray diffraction, electron diffraction, and iron-57 Mossbauer spectroscopy / Berry Frank J. / Solid State Chem. – 1989. – 83, № 1. – С. 91–99.
130. Особенности распада твердых растворов сплавов на основе циркония и бериллия по данным мессбауэровской спектроскопии. Материалы НПК МОМ, «Создание материалов с заданными свойствами: методология и моделирование» / [Гладков В. П., Дубинская Ю. Л., Петров В. И., Филиппов В. П., Шиканова Ю. А.]. – М.: 2004. – С. 164.
131. Электронная структура примесей переходных металлов в титане и цирконии / [В. П. Антропов, В. И. Анисимов, М. И. Кацнельсон, А. И. Лихтенштейн, А. В. Трефилов] // ФММ. – 1989. – Т. 68. Вып. 5. – С. 846–853.
132. Сторишко В. Е. Аналитические установки ИПФ НАНУ на базе электростатических ускорителей для характеристики реакторных материалов и валидации теоретического моделирования радиационных дефектов. «Развитие атомной энергетики России и Украины – фактор устойчивого международного сотрудничества». Энергодар, Украина, 20-22 октября 2009 г.
133. Николис Г. Самоорганизация в неравновесных системах / Г. Николис, И. Пригожин – М.: Мир, 1979. – 512 с.
134. Путилов А. В. Разработки ФГУП ВНИИНМ в области нанотехнологий и наноматериалов для атомной отрасли / А. В. Путилов // Российские

нанотехнологии. – 2007. – Т. 2, № 9-10. – С. 6–11.

135. Клименков В. И. Изменение свойств графита под действием облучения нейтронами / В. И. Клименков, Ю. И. Алексенко // Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии (1-5 июля 1955 г.). – М.: АН СССР, 1955. – 322 с.

136. Electric field effect in atomically thin carbon films / Novoselov K. S. et al. – Science 306, 666 (2004). – DOI:10.1126/science. 1102896.

137. Shioyama H. Cleavage of graphite to grapheme / H. Shioyama / J. Mat. Sci. Lett. – 2001. – 20. – С. 499–500.

138. Кириченко В. Г. Формирование мультимасштабных структур на поверхности графита / В. Г. Кириченко, Е. С. Мельникова // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". – 2008. – №. 832. Вип. 4/40/. – С. 67–70.

139. Кувшинов А. В. Анализ моделей атомной структуры поверхности кремния (111)-(7×7) / А. В. Кувшинов, О. П. Пчеляков // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1986. – 10. – С. 72–78.

140. Кириченко В. Г. Особенности формирования и моделирование моноатомных слоев графита / В. Г. Кириченко, Е. С. Мельникова // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". – 2009. – №. 859. Вип. 2/42/. – С. 95–100.

141. Кириченко В. Г. Особенности структуры нанометрических поверхностных слоев графита / В. Г. Кириченко, Е. С. Мельникова // Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". – 2009. – № 878. Вип. 4/44/. – С. 79–85.

142. Тапилин В. М. Однослойный графитовый лист как модель ступенчатой поверхности кристалла / В. М. Тапилин // Журнал структурной химии. – 2005. – Том 46, № I. – С. 11–20.

143. Олемской А. И. Синергетика конденсированных сред / А. И. Олемской, А. А. Кацнельсон. – М., 2003.

144. Ryazanov V. V. Lifetime distributions in the methods of non-equilibrium

statistical operator and superstatistics / V. V. Ryazanov // European Physical Journal B. – 2009. – V. 72, №. 4. – С. 629–639.

145. Зубарев А. Ю. Фрактальная структура коллоидного агрегата / А. Ю. Зубарев, А. О. Иванов – Доклады АН, 2002. – Т. 383, № 4. – С. 472–477.