

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ АТОМНЫХ РЕАКТОРОВ»
(АО «ГНЦ НИИАР»)

На правах рукописи

Обухов Александр Валерьевич

**ВЛИЯНИЕ РЕАКТОРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ И
ПОСЛЕРАДИАЦИОННОГО ОТЖИГА НА ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И
КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ВТОРЫХ ФАЗ В ЦИРКОНИЕВЫХ
СПЛАВАХ Э110 И Э635**

Специальность 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
Г.П. Кобылянский

Димитровград, 2022 год

Оглавление

Введение	4
Глава 1 Вторые фазы в сплавах на основе циркония и влияние на них реакторного облучения (литературный обзор).....	11
1.1 Отечественные и зарубежные сплавы Zr	11
1.2 Эволюция фазы $Zr(Cr,Fe)_2$ при нейтронном облучении.....	19
1.3. Эволюция фазы $Zr_2(Fe,Ni)$ при нейтронном облучении.....	29
1.4 Эволюция фазы $\beta-Nb$ при нейтронном облучении.....	31
1.5 Эволюция фазы $Zr(Nb,Fe)_2$ при нейтронном облучении.....	34
1.6 Эволюция Т-фазы при нейтронном облучении	37
1.7 Радиационно-индуцированная фаза	38
Выводы по главе 1	42
ГЛАВА 2 Исследуемые материалы и параметры их испытаний.....	44
2.1 Объекты исследований	45
2.2 Расчёт повреждающей дозы	48
2.3 Подготовка электронно-микроскопических объектов	51
2.4 Приготовление экстракционных лаково-угольных реплик	52
Выводы по главе 2.....	53
ГЛАВА 3 Оборудование и методы исследования.....	55
3.1 Просвечивающие электронные микроскопы	55
3.2 Определение средних размеров выделений вторых фаз.....	56
3.3 Определение концентрации выделений вторых фаз.....	58
3.4 Определение объёмной доли частиц второй фазы	59
3.5 Определение толщины фольги	59
3.6 Определение кристаллической структуры фаз.....	62
3.7 Определение элементного состава фаз	63
Выводы по главе 3.....	64

Глава 4 Эволюция вторых фаз в сплавах циркония при облучении и послерадиационных отжигах.....	65
4.1 Фаза β -Nb	65
4.1.1 До облучения	65
4.1.2 Влияние облучения в температурной области 40 - 70°C.....	67
4.1.3 Влияние облучения в температурной области 290 - 340 °C.....	70
4.1.4 Влияние послерадиационного отжига.....	79
4.1.5 Анализ результатов эволюции β -Nb под облучением	81
4.1.6 Выводы по разделу 4.1	83
4.2 Фаза Лавеса $Zr(Nb,Fe)_2$	85
4.2.1 До облучения	85
4.2.2 Влияние облучения в температурной области 40 - 70°C.....	88
4.2.3 Влияние облучения в температурной области 290 - 340 °C.....	91
4.2.4 Влияние послерадиационного отжига.....	101
4.2.5 Анализ данных об эволюции фазы Лавеса под облучением.....	102
4.2.6 Выводы об эволюции фазы Лавеса под действием нейтронного облучения	107
4.3 Т-фаза $(Zr,Nb)_2Fe$	109
4.4 Радиационно-индуцированная фаза	114
4.4.1 Условия образования и морфология	114
4.4.2 Анализ результатов исследования радиационно-индуцированной фазы	122
Выводы по главе 4.....	124
Заключение	126
Список использованных литературных источников	132
Список сокращений.....	143

Введение

Актуальность темы исследования

Сплавы циркония – основной конструкционный материал, применяемый в активных зонах легководных ядерных энергетических установок (ЯЭУ). Функциональные свойства изделий из этих сплавов зависят во многом от их легирующего состава. Так, легирование циркония ниобием в количестве 1% (сплав Э110) обеспечивает достаточный запас по механическим, коррозионным свойствам и сопротивлению размерным изменениям оболочек твэлов и дистанционирующих решёток для их надёжной и безопасной работы в жёстких условиях реакторного облучения в ЯЭУ. Дополнительное легирование сплава Э110 оловом и железом (сплав Э635) обеспечило высокий уровень прочностных характеристик и значительно повысило сопротивление радиационному формоизменению при приемлемых коррозионных свойствах, что явилось основанием для использования этого сплава в качестве материала элементов жёсткого каркаса (уголки, направляющие каналы (НК) и центральные трубы (ЦТ)) тепловыделяющих сборок (ТВС) реакторов ВВЭР-1000. Развитие атомной энергетики предусматривает совершенствование этого типа реакторов, что отражено в проектах ВВЭР-1000, ВВЭР-1200, ВВЭР-ТОИ и предусматривает улучшение эксплуатационных свойств материалов, применяемых для изготовления элементов активной зоны ядерного реактора.

Эксплуатационные свойства материалов зависят как от параметров облучения (плотность потока, флюенс и энергетический спектр нейтронов, температура облучения, водно-химический режим и пр.), так и от их микроструктуры (размер и форма зёрен, фазовый состав, элементный состав фаз и т.д.), которая под действием реакторного облучения изменяется – с ростом дозы облучения эволюционирует. Происходит изменение элементного состава фаз, их морфологии (размер, форма, концентрация и пр.), перераспределение легирующих элементов между частицами вторых фаз и матрицей, появление радиационно-индуцированной фазы, образование радиационных дефектов кристаллической решётки в виде кластеров и дислокационных петель, возможна трансформация

кристаллической решётки некоторых фаз. Такие радиационные изменения микроструктуры и элементного состава сопровождаются изменением прочности, пластичности, коррозионной стойкости и размеров изделий. Микроструктура материалов изделий ТВС может также изменяться и в процессе обращения с ними после эксплуатации (транспортировка, "мокрое" и "сухое" хранение), влияя на развитие макропроцессов в этих изделиях (термическая ползучесть, возврат механических свойств, нарушение герметичности и т.д.).

Требования к функциональным свойствам изделий из циркониевых сплавов повышаются как для обеспечения надёжной и безопасной работы ЯЭУ, в том числе нового поколения, так и для обращения с ядерным топливом на протяжении всего жизненного цикла (включая условия транспортировки и хранения), поэтому необходимо совершенствование сплавов циркония. Учитывая масштабность и сложность задач, предусматривающих также обеспечение конкурентных преимуществ отечественного атомного энергопромышленного комплекса, проблеме совершенствования сплавов циркония и технологии их производства уделяется большое внимание, что отражено в соответствующих отраслевых программах. Так, на НТС АО «ТВЭЛ» (22.09.2021г.) одобрен проект Программы «Развитие циркониевых материалов и технологий для атомной энергетики на период 2021-2025 годы», являющейся логическим продолжением действующей в предыдущем пятилетии аналогичной программы. Часть результатов исследований, вошедших в диссертацию, получена в рамках проекта РФФИ № 19-08-00799 по теме «Влияние облучения и послерадиационного отжига на анизотропию механических свойств сплава Zr-1%Nb».

Совершенствование циркониевых сплавов осуществляется в основном путём модифицирования их легирующего состава на основе моделей, учитывающих изменения их структуры и свойств под воздействием реакторного облучения и температуры. В частности, перераспределение железа между частицами вторых фаз и матрицей сплавов приводит к изменению их механических свойств и сопротивления радиационному формоизменению. Нахождение оптимального баланса легирующих элементов в сплавах циркония усложняется недостатком

знаний о механизмах процессов, связанных с факторами радиационного и температурного воздействия на структурные составляющие сплавов того или иного состава. Получение экспериментальных результатов, направленных на изучение влияния этих факторов на изменение элементного состава и кристаллической решётки частиц вторых фаз в применяемых сплавах циркония является весьма актуальным с точки зрения инициирования разработки на их основе новых моделей механизмов радиационного упрочнения, радиационного роста, ползучести, коррозии и т.д., позволяющих осуществлять попытки управления структурой сплавов на основе циркония.

Целью работы является выявление особенностей изменения морфологии, элементного состава и кристаллической структуры выделений вторых фаз в циркониевых сплавах Э110 и Э635 под действием реакторного облучения в области низких температур (40 - 70 °С) и температур 290 - 340 °С, а также влияния на них длительного послерадиационного отжига.

Для достижения указанной цели решены следующие задачи:

1. Выявление закономерностей перераспределения легирующих элементов между частицами вторых фаз и матрицей, сопровождающимся изменением размеров частиц, в сплавах Э110, Э635 и их модификаций в зависимости от температуры и дозы облучения с её экспериментально-расчётным определением для элементов ТВС ЯЭУ из сплавов циркония.

2. Выявление закономерностей перераспределения легирующих элементов между частицами вторых фаз и матрицей в сплавах Э110 и Э635, а также размеров частиц от температуры и длительности послерадиационного термического воздействия.

3. Анализ процесса трансформации кристаллической решётки и морфологии фазы Лавеса $Zr(Nb,Fe)_2$ под действием реакторного облучения с трактовкой механизма изменения состава и размера частиц β -Nb и фазы Лавеса при температурах облучения 40 - 70 °С и 290 - 340 °С.

4. Анализ условий зарождения, роста и морфологии радиационно-индуцированной мелкодисперсной фазы в сплавах Э110 и Э635.

Научная новизна работы

1. Определены закономерности изменения элементного состава частиц фазы β -Nb и их среднего размера при облучении до повреждающей дозы 35 сна в диапазонах температур облучения 40 - 70 °С и 290 - 340 °С.

2. Показано, что длительный послерадиационный отжиг при температурах 350 °С (240 суток) и 380 °С (468 суток) приводит к частичному возврату элементного состава частиц β -Nb и частиц фазы Лавеса к исходным (до облучения) значениям.

3. Впервые установлено, что низкотемпературное (40 - 70 °С) облучение до дозы 35 сна приводит к аморфизации частиц фазы Лавеса $Zr(Nb,Fe)_2$ в сплавах Э110 и Э635 с незначительным изменением их элементного состава. В области температур облучения 290 - 340 °С с ростом дозы облучения происходит поэтапная трансформация кристаллической решётки фазы Лавеса из ГПУ в ОЦК с одновременным выходом из неё железа в окружающую матрицу; процесс тем интенсивнее, чем меньше размер частиц.

4. Установлено, что во время облучения до повреждающей дозы 33 - 35 сна в области температур 290 - 340 °С концентрация радиационно-индуцированных мелкодисперсных частиц в бинарном сплаве Э110 больше в 6 раз, чем в многокомпонентном сплаве Э635. Низкотемпературное (40 - 70 °С) облучение вплоть до повреждающей дозы 35 сна не приводит к образованию радиационно-индуцированных частиц в этих сплавах.

Научная и практическая значимость работы

1. Полученные результаты были использованы АО «ВНИИНМ» при создании модификаций сплавов Э110 и Э635: Э110М (Zr-1Nb-0,12Fe) и Э635М (Zr-0,8Nb-0,35Fe-0,8Sn), которые опробованы в опытной эксплуатации в качестве материала оболочек твэлов в составе ТВС на 2-м блоке Балаковской АЭС; результаты также использованы при обосновании стойкости к радиационному формоизменению и коррозии в литиевом водно-химическом режиме PWR сплава Э110М в качестве оболочек твэлов ТВС-К для опытной эксплуатации на АЭС «Ringhals-4» (акт о внедрении АО «ВНИИНМ» №8/345 от 17.11.2021 г.).

2. Моделирование поведения твэлов после эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000 для обоснования их сухого хранения во многом базируется на результатах исследования микроструктуры оболочек из сплава Э110 после длительного послерадиационного отжига этих твэлов, часть из которых была получена в рамках проекта РФФИ № 19-08-00799 (2019-2021 г.г.) по теме «Влияние облучения и послерадиационного отжига на анизотропию механических свойств сплава Zr-1%Nb».

3. Выявленные единые закономерности изменения фазового состава сплавов циркония после облучения в реакторах ВВЭР-1000 и БОР-60 до одинаковых повреждающих доз являются обоснованием правомерности ускоренных радиационных испытаний в исследовательском реакторе с большей, чем в ЯЭУ, скоростью радиационного повреждения.

4. Результаты являются основой для разработки моделей фазового равновесия систем Zr-Nb и Zr-Nb-Sn-Fe, содержащих частицы второй фазы произвольного размера, с целью совершенствования состава циркониевых сплавов и прогнозирования внутриреакторного поведения изделий из них.

5. Часть полученных результатов вошла в отраслевую базу данных «Облученные Материалы Ядерной Техники (ОМЯТ)», раздел "Конструкционные материалы", разработанной в НИЯУ МИФИ (Свидетельство о государственной регистрации базы данных №2012621049 от 8.10.2012 г) [1], и использована в учебных процессах подготовки аспирантов и студентов старших курсов ДИТИ НИЯУ МИФИ (акт о внедрении ДИТИ НИЯУ МИФИ №4 от 22.11.2021г.).

Основные результаты и положения, выносимые на защиту

1. При температурах облучения 40 - 70 °С и 290 - 340 °С с ростом повреждающей дозы облучения содержание Nb в частицах β -Nb уменьшается, а их средний размер увеличивается; чем меньше температура облучения и меньше размер частиц, тем значительнее эти изменения. Облучение при температуре 40 - 70 °С не приводит к аморфизации данной фазы.

2. Послерадиационные отжиги при температуре 350 °С в течение 240 суток и при температуре 380 °С в течение 468 суток приводят к частичному

восстановлению элементного состава фазы Лавеса, а у фазы β -Nb – к частичному восстановлению ещё и размера частиц.

3. При низкотемпературном (40 - 70 °С) нейтронном облучении происходит аморфизация фазы Лавеса $Zr(Nb,Fe)_2$ при незначительном изменении элементного состава. Облучение в области температур 290 - 340 °С приводит к выходу атомов Fe из частиц фазы Лавеса в окружающую матрицу, сопровождающемуся поэтапной трансформацией монокристаллической ГПУ-фазы в поликристаллическую ОЦК. При этом выход Fe из фазы Лавеса в окружающую матрицу тем интенсивнее, чем меньше размер частиц, а процесс обеднения железом и трансформация кристаллической решётки заканчивается при достижении дозы 15 - 20 сна. Дальнейшее облучение вплоть до 57 сна не приводит к заметному изменению элементного состава частиц фазы Лавеса.

4. С ростом дозы облучения до 10 сна в области температур 290 - 340 °С концентрация мелкодисперсной радиационно-индуцированной фазы в сплаве Э110 и Э635 увеличивается, а при дальнейшем облучении выходит на постоянный уровень. При одинаковой дозе облучения в сплаве Э110 она больше примерно в 6 раз, чем в сплаве Э635. После облучения до дозы 35 сна в области температур 40 - 70 °С данная фаза не образуется.

Личный вклад автора

Под руководством Островского З.Е. автор участвовал в развитии методик пробоподготовки облучённых образцов из сплавов циркония, а также в получении первых результатов исследований их микроструктуры. Бóльшая часть представленных в диссертационной работе результатов была получена автором лично. При непосредственном участии автора в соавторстве с Кобылянским Г.П., Островским З.Е., Шишовым В.Н. и Новосёловым А.Е. были подготовлены к публикации статьи и доклады по теме диссертации. Лично автором был проведён анализ литературных и экспериментальных данных.

Апробация работы

Основные результаты работы были доложены на VI Российской конференции по реакторному материаловедению (11 – 15 сентября 2013 г., г.

Димитровград), на пятом, шестом и десятом Международном Уральском Семинаре «Радиационная физика металлов и сплавов» (г. Кыштым), на Всероссийской научно-технической конференции «Материалы ядерной техники 2014» (7 - 9 октября 2014 г, г. Звенигород), на Научно-технической конференции ОАО «ТВЭЛ» «Ядерное топливо нового поколения для АЭС. Результаты разработки, опыт эксплуатации и направления развития» (12-13 ноября 2014 года, г. Москва), на Отраслевом научном семинаре «Физика радиационных повреждений материалов атомной техники» (24 - 26 апреля 2018 года, г. Обнинск), на 21 Международном симпозиуме «Влияние радиации на материалы» (18 – 20 июня 2002 г., США), на 14, 15, 16, 17 и 18 Международном симпозиуме «Цирконий в ядерной промышленности» (13-17 июня 2004 г. Швеция, 24-28 июня 2007 г. США, 9-13 мая 2010 г. Китай, 3–7 февраля 2013 г. Индия и 15–19 мая 2016 г. США соответственно), на Отраслевом научном семинаре «Физика радиационных повреждений материалов атомной техники» (24 - 26 апреля 2018 года, г. Обнинск, АО «ГНЦ РФ-ФЭИ»), XI конференции по реакторному материаловедению (27 – 31 мая 2019 г., г. Димитровград), на научно-технической конференции «Материалы ядерной техники» (МАЯТ-2021) (25 ноября 2021 г. г. Москва).

Публикации

Основное содержание диссертации опубликовано в 18 научных изданиях, из них 4 статьи в реферируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 8 работ – в изданиях, входящих в международную базу данных Scopus, 4 статьи в журналах, входящих в национальную библиографическую базу данных научного цитирования, индексируемых в РИНЦ, 2 статьи в сборниках тезисов международной и российской научных конференций.

Объём и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка публикаций по теме диссертации, списка сокращений, списка использованных литературных источников. Диссертация изложена на 143 страницах, содержит 73 рисунка, 15 таблиц, список литературы из 94 наименований.

Глава 1 Вторые фазы в сплавах на основе циркония и влияние на них реакторного облучения (литературный обзор)

1.1 Отечественные и зарубежные сплавы Zr

В первой половине XX века, в самом начале развития реакторостроения, для изготовления элементов ТВС, в частности оболочек твэлов, делались попытки использовать нержавеющую сталь, бериллий и алюминий, но они имели недостатки, которые препятствовали их использованию. Поиск более подходящего материала привёл к тому, что в качестве конструкционного материала для ядерных реакторов был выбран цирконий [2, 3, 4]. За рубежом цирконий впервые был применён для изготовления активной зоны экспериментального ядерного реактора в 1953 году [5].

Чистейший цирконий обладает наивысшей коррозионной стойкостью, но, с практической точки зрения, чистый цирконий недостаточно прочен для успешного применения его как материала для изготовления оболочек твэлов в условиях высоких температур и давлений теплоносителя [6]. Кроме того, очистка циркония от загрязнений технически сложна и экономически невыгодна. Поэтому было решено легировать цирконий небольшим количеством таких элементов, как Nb, Sn, Fe, Cr и Ni, которые нейтрализуют действие некоторых вредных примесей и повышают прочностные свойства материала. Еще одной необычной особенностью циркониевых сплавов является то, что даже малая добавка легирующего элемента (как правило, менее 0,5%), является достаточной для существенных изменений в коррозионном поведении. Этот факт привёл к систематическому поиску легирующих элементов, которые улучшили бы как коррозионные, так и механические свойства, а также не обладали бы большим сечением захвата нейтронов [7].

Первым шагом при разработке циркониевых сплавов было определение легирующих элементов, которые улучшают коррозионное поведение губчатого

циркония настолько, чтобы оно было сравнимо с чистым кристаллическим цирконием. В результате исследований отобраны элементы: Sn и Nb [2].

Итак, были рассмотрены две основных системы сплавов:

- Zr-Sn (США), на основе которой появились Циркалои;
- Zr-Nb (Канада и СССР).

Система Zr-Sn

В США олово было выбрано как наиболее эффективная добавка, не ухудшающая реакторные свойства циркония. Работы по поиску оптимального состава циркониевого сплава системы Zr-Sn для эксплуатации в реакторе при температурах в районе 300°C привели к появлению семейства сплавов под названием "Циркалой". Ниже в таблице 1.1 перечислены основные сплавы этого семейства и их элементный состав.

Таблица 1.1 - Элементный состав сплавов типа Циркалой

Сплав	Среднее содержание, мас.%			
	Sn	Fe	Cr	Ni
Zry-1	2,5	-	-	-
Zry-2	1,5	0,12	0,1	0,05
Zry-3	0,25	0,25	-	-
Zry-4	1,5	0,22	0,1	-

Циркалои в целом представляют собой обогащённую Sn α -фазу циркония с добавками Fe, Cr и иногда Ni, присутствующих в виде интерметаллических частиц [8]. Zry-2 и Zry-4 производятся компанией Westinghouse (США) и начали применяться в конце 1950-х [7] как конструкционные материалы активных зон ядерных реакторов. Сплав Zry-2 применяется в реакторах типа BWR, где максимальная рабочая температура 288°C, а Zry-4 - в PWR (максимальная рабочая температура 330°C) [7, 9, 10].

Система Zr-Nb

Исторически легирование циркония оловом вошло в практику раньше, чем легирование ниобием. За рубежом при разработке сплавов Zr-Nb для эксплуатации при 300°C, большой успех был достигнут со сплавом Zr-2,5%Nb. Этот сплав хорошо себя показал, как материал для изготовления труб давления в реакторах CANDU (Канада).

В СССР развитие циркониевых сплавов для ядерных реакторов шло так же, как и на Западе. Сначала реакторы на легкой воде имели в основном оболочки из нержавеющей стали, позже начали применять циркониевые сплавы, так как они имеют меньший коэффициент поглощения тепловых нейтронов по сравнению со сталями. Способ производства циркония в бывшем СССР отличался от американского. В СССР было налажено производство йодидного (а позднее электролитического) циркония, а в США - губчатого, получаемого по методу Кролла. Йодидный цирконий отличается лучшим сопротивлением коррозии и требует меньшее количество легирующих добавок. Основной задачей в период разработки Zr-Nb сплавов было обеспечение коррозионной стойкости для работы в воде и пароводяной смеси при 300-350 °C. В 1950е годы учёные Р. С. Амбарцумян, А. С. Займовский и А. В. Никулина (АО "ВНИИНМ") разработали сплав Zr-1%Nb и Zr-2,5%Nb. Эти сплавы проектировались как материал для изделий а.з. ВВЭР и РБМК. Сплав **Zr-1%Nb (Э110)** стал использоваться для оболочек твэлов в реакторах РБМК и ВВЭР, а сплав **Zr-2,5%Nb (Э125)** благодаря повышенной механической прочности начал использоваться для канальных труб реакторов РБМК, для кожухов кассет реакторов ВВЭР и других монтажных и силовых деталей активных зон реакторов РБМК и ВВЭР [7]. Позже французские учёные, опираясь на положительный опыт использования сплава Э110, модифицировали его примесный состав и создали широко применяемый в настоящее время сплав М5.

Наряду с двухкомпонентными (Zr-Nb), в СССР велись работы и с многокомпонентными сплавами. В 1971 году появилось первое упоминание о многокомпонентном сплаве Э635 (Zr-1,2Sn-1Nb-0,4Fe). Его также разработали Р.

С. Амбарцумян, А. С. Займовский и А. В. Никулина. После первых испытаний было отмечено, что этот сплав не подвержен нодулярной коррозии, как сплав Э110, хотя равномерная оксидная плёнка оказалась толще по сравнению с Э110. Кроме этого, сплав показал высокую сопротивляемость к радиационно-термической ползучести и деформации радиационного роста (ДРР) [11]. Благодаря высокой прочности и размерной стабильности сейчас сплав Э635 широко используется для изготовления элементов каркаса (уголков, направляющих каналов и центральных труб) ТВС реакторов ВВЭР.

Дальнейшее развитие ядерной энергетики в России привело к ужесточению требований по размерной стабильности изделий (ТВЭЛ, ТВС), была поставлена задача повышения максимального уровня выгорания топлива до 70 МВт·сут/кгU, что должно привести к повышению тепловой и радиационной нагрузки на оболочку ТВЭЛ. Поэтому, несмотря на то, что за время эксплуатации сплав Э110 хорошо себя зарекомендовал (оболочка из Э110 обеспечивала выгорание топлива до 50 МВт·сут/кгU), начиная с 1990-х годов ведутся поиски перспективного материала для замены сплава Э110. В настоящее время разработано несколько модификаций сплава Э110 и Э635, имеющих улучшенные эксплуатационные параметры, например, сплав Э110М, который рекомендован в качестве оболочки ТВЭЛ реакторов ВВЭР и PWR [12]. Состав применяемых в России сплавов на основе циркония и их модификации приведён в таблице 1.2. Как видно из таблицы, в основном сплавы отличаются друг от друга содержанием Nb и Fe. Эти два элемента из-за ограниченной растворимости в α -Zr участвуют в образовании выделений вторых фаз. В качестве параметра, дающего информацию о содержании Nb и Fe в составе выделений вторых фаз, Шишовым В. Н. был предложен параметр R, который рассчитывается по формуле $R = \text{Fe} / (\text{Fe} + \text{Nb} \cdot 0,3)$, где Fe и Nb это массовое содержание этих двух элементов в сплаве. Из концентрации Nb вычитается 0,3, т.к. это количество растворено в матрице и в состав частиц не входит (0,3 принято за предел растворимости Nb в Zr при комнатной температуре). Олово не участвует в фазообразовании [13].

Таблица 1.2 – Содержание легирующих элементов в сплавах циркония, применяемых в России

Сплав	Содержание, мас.%			R
	Nb	Sn	Fe	
Э110	0,9 – 1,1	–	<0,05	< 0,08
Э110М	0,9 – 1,1	–	0,12	0,15
Э125	2,4 – 2,7	–	<0,05	<0,02
Э635	0,9 – 1,1	1,1 – 1,3	0,3 – 0,4	0,27 – 0,4
Э635М	0,8	0,8	0,3	0,38

В США после разработки и внедрения сплавов Zry-2 и Zry-4 продолжались работы по усовершенствованию коррозионных, механических свойств и улучшению размерной стабильности циркониевых сплавов. В итоге, были разработаны многокомпонентные сплавы ZIRLO и NSF по своему составу близкие к сплаву Э635. Сейчас в США оптимизированный по олову сплав ZIRLO считается самым перспективным и активно внедряется при изготовлении оболочек твэлов и элементов ТВС во многих странах [9].

Поиск оптимального состава циркониевого сплава для применения в реакторах на тепловых нейтронах вёлся и ведётся не только в США и России, но и в других странах. Переняв положительный опыт в разработке многокомпонентных сплавов типа Циркалой, ZIRLO, NSF и Э635, в Корее, Японии, Китае, во Франции и других странах также были разработаны свои многокомпонентные сплавы циркония. Эти сплавы относятся либо к системе Zr-Sn-Fe-(Cr,Ni,O), либо Zr-Nb-Sn-(Fe,O).

Итак, существует три категории сплавов циркония, которые используются в мировой ядерной энергетике: Zr-Sn, Zr-Nb и Zr-Sn-Nb. Добавляя небольшое количество Fe, Cr, Ni, Cu и т.д. в эти три категории составов получают сплавы, которые используются сейчас для изготовления оболочек твэлов и элементов ТВС: Zry-2, Zry-4, M5, ZIRLO, Э110, Э125 и Э635 [14].

При эксплуатации ядерного реактора на тепловых нейтронах изделия из данных сплавов подвергаются воздействию нейтронного облучения в водной среде при температуре около 300°C, что приводит к нарушению кристаллической решётки, перераспределению легирующих элементов, изменению фазового состава, гидрированию этих материалов. В результате происходит изменение механических свойств, формоизменение изделий, изменение коррозионного сопротивления, что, чаще всего, негативно сказывается на эксплуатационных свойствах всего изделия.

С момента внедрения сплавов циркония в качестве конструкционного материала при изготовлении элементов ТВС реакторов ВВЭР, проводятся научно-исследовательские работы по изучению влияния нейтронного облучения на микроструктуру этих материалов. Целью данных работ являлось изучение влияния нейтронного облучения на кристаллическую решётку, дислокационную структуру и фазовый состав сплавов циркония. Полученные данные используются для выявления закономерностей эволюции микроструктуры сплавов в условиях реакторного облучения, для прогнозирования поведения изделий из них и для разработки новых радиационно-стойких сплавов.

Известно, что свойства материала во многом зависят от элементного состава матрицы, размера и концентрации выделений вторых фаз. Например, установлено, что перераспределение легирующих элементов в процессе нейтронного облучения играет очень большую роль в коррозионном поведении и в стойкости к изменению размеров изделий [15]. Кроме того, механические свойства материала зависят от размера и концентрации частиц второй фазы [16]. По этой причине изучению изменения фазового состава сплавов циркония под действием нейтронного облучения уделяется большое внимание.

При исследовании фазового состава незаменимым и широко используемым является метод трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ). Этот метод позволяет непосредственно наблюдать в материале частицы вторых фаз размером от доли нанометра до нескольких микрон, получить информацию о типе и параметрах их кристаллической структуры, определять численное значение их

размера и концентрации, а при наличии энергодисперсионного рентгеновского анализатора в виде приставки - элементный состав частиц.

Частицы вторых фаз образуются в сплаве циркония при его изготовлении в процессе термомеханической обработки. Причиной этого является то, что растворимость легирующих элементов в высокотемпературной фазе β -Zr выше, чем в α -Zr и при термомеханической обработке изделия в процессе его охлаждения и переходе из области β -Zr в α -Zr происходит выпадение (выделение) растворённых легирующих элементов в виде частиц вторых фаз [8]. Как уже было упомянуто, в сплавах Zry-2 и Zry-4 основные легирующие элементы это: Sn, Cr, Fe, Ni (в сплаве Zry-4 никель содержится в малом количестве в виде примеси). Олово полностью растворено в матрице, а остальные элементы при изготовлении сплава формируют два типа частиц: $Zr_2(Fe,Ni)$ и $Zr(Cr,Fe)_2$. Соотношение концентраций этих двух фаз зависит от количества легирующих элементов. В сплаве Zry-2 примерно одинаковая концентрация $Zr(Cr,Fe)_2$ и $Zr_2(Fe,Ni)$, а в сплаве Zry-4 основной фазой является $Zr(Cr,Fe)_2$ [17].

В сплаве Э110 (Zr-1%Nb) в необлучённом состоянии, в зависимости от режима термообработки, могут образоваться несколько фаз:

α' -фаза - пересыщенный твёрдый раствор ниобия в цирконии. Образуется при мартенситном превращении, при отпуске или отжиге распадается на α -Zr и β -Nb.

β -Zr - высокотемпературная метастабильная фаза, которая может сохраниться в сплаве при закалке. Содержит Nb от 60 (при 970°C) до 20 ат.% (при 610°C). При отпуске распадается на α -Zr и β -Nb.

ω -фаза - метастабильная фаза. Образуется непосредственно в процессе закалки высокотемпературной фазы β -Zr или при её старении после закалки. При отжиге распадается на α -Zr и β -Nb.

β -Nb - является твердым раствором циркония в ниобии с содержанием Nb около 85-90 ат.%. Данная фаза выделяется из твёрдого раствора, пересыщенного ниобием, при термическом отжиге.

Итак, при закалке из β -области образуются фазы: α' , β -Zr и ω -фаза. Характер фазовых превращений и образование той или иной метастабильной фазы связаны со скоростью закалки, с содержанием ниобия в сплаве.

При изготовлении элементов конструкции а.з. ядерных реакторов из сплава Э110 по стандартной схеме термообработки с заключительным отжигом изделия при температуре 580°C в течение 3 часов микроструктура характеризуется равноосностью зёрен размером около 5-6 мкм с равномерно распределёнными частицами фазы β -Nb.

В сплавах циркония, содержащих Nb и Fe, может образоваться 3 фазы:

- **Zr(Nb,Fe)₂** - интерметаллидная фаза Лавеса - основная фаза в сплаве Э635;
- **(Zr,Nb)₂Fe (Т-фаза)** - образуется в железосодержащих сплавах при общем или локальном повышенном содержании Fe (более 0,4 мас.%);
- **β -Nb** – является основной фазой в бинарном сплаве Zr-Nb.

В зависимости от значения R, доля перечисленных фаз в общем количестве всех выделений вторых фаз в сплаве может быть различной. Так, например, в сплаве Э110М (R=0,15) основной второй фазой является β -Nb, а в сплаве Э635 (R=0,27 – 0,4) – фаза Лавеса.

В структуре промышленных изделий из сплава Э635 (трубы, листы, прутки), кроме частиц фазы Лавеса могут наблюдаться и крупные частицы Т-фазы размером до 1 мкм. Появление этих частиц связано с деформационно-термическими параметрами технологии изготовления изделий и с локально повышенной концентрацией Fe [18].

В отличие от Циркалов, присутствие Nb в сплавах Э110 и Э635 приводит к появлению в них под действием нейтронного облучения радиационно-индуцированной мелкодисперсной фазы.

При температурах эксплуатации легководных реакторов (270-370 °C) большинство выделений вторых фаз претерпевают изменения либо элементного состава, либо кристаллической структуры, либо того и другого [19].

При анализе эволюции избыточных фаз, присутствующих в сплаве Э110 и Э635, под действием нейтронного облучения полезным будет сравнение их

структурных изменений с изменениями, происходящими в фазах зарубежных сплавов. Важно сравнить радиационную стойкость этих фаз в зависимости от их кристаллической структуры и элементного состава. Ниже приведены и проанализированы литературные данные об эволюции кристаллической структуры и микрохимического состава вторых фаз в зарубежных и отечественных сплавах в условиях реакторного облучения.

1.2 Эволюция фазы $Zr(Cr,Fe)_2$ при нейтронном облучении

Исходное состояние

Фаза $Zr(Cr,Fe)_2$ образуется в сплавах Zr, содержащих легирующие элементы Cr и Fe (обычно это сплав Zry-2 и Zry-4). Она является модификацией интерметаллидной фазы Лавеса $ZrCr_2$ (ГПУ С14 типа $MgZn_2$) и образуется путём замещения некоторых атомов Cr атомами Fe. Железо может замещать от 30% (Zry-2) до 70% (Zry-4) атомов Cr в зависимости от состава сплава (количества Fe) и от термообработки [20].

Поскольку данная фаза является фазой Лавеса, то она имеет стехиометрическую формулу типа AB_2 , где А - атомы Zr, а В - смесь Cr и Fe. Элементный состав фазы можно выразить стехиометрической формулой $Zr(Cr_x, Fe_{1-x})_2$, где $0 < x < 1$. Например, при $x=0,42$ получится запись $Zr(Cr_{0,42}, Fe_{0,58})_2$, которая соответствует содержанию хрома $66,6 \cdot 0,42 = 28\%$, а железа $66,6 \cdot 0,58 = 39\%$, Zr - остальное, т.е. 33%. В иностранной литературе состав фазы может быть также указан через параметр $X_{Fe} = Fe/[Fe+Cr]$. Например, при $X_{Fe} = 0,53$ содержание $Fe = 0,53 \cdot 66,6 = 35\%$, а $Cr = (1 - 0,53) \cdot 66,6 = 0,47 \cdot 66,6 = 31\%$.

Описывая элементный состав фазы Лавеса, полезно будет дать её краткое описание. Фазы Лавеса это многочисленный класс родственных интерметаллических соединений, названный в честь изучавшего его немецкого кристаллографа Фрица Лавеса (нем. Fritz Laves). Возможности пространственного размещения атомов в кристаллической решетке данных фаз здесь играют такую важную роль, как ни в каком другом типе соединений. Это обусловлено

характерными свойствами металлической связи, в первую очередь ее ненасыщенностью и независимостью от направления [21].

Многие бинарные, а также тройные, соединения обладают общей стехиометрической формулой, близкой к AB_2 , и кристаллизуются в один из трёх следующих структурных типов:

- C14: типичный представитель $MgZn_2$ с ГПУ решёткой (АВАВАВ-)
- C15: типичный представитель $MgCu_2$ с ГЦК решёткой (АВСАВСАВС-)
- C36: типичный представитель $MgNi_2$ с ГПУ решёткой (АВАСАВАС-)

Фазы Лавеса составляют примерно 2/3 от общего числа интерметаллических фаз и большинство из них относятся к структурному типу C15 [22].

Компоненты А и В могут быть выбраны из любой группы периодической таблицы химических элементов, причем в определенных случаях один и тот же элемент может действовать как компонент А в сочетании с металлом с меньшим диаметром атома или как компонент В в сочетании с металлом, у которого больший диаметр атома (например, $MgCu_2$ и $CaMg_2$) [23]. Атомы А - большие атомы, а В - меньшие атомы [24]. Для атомов В координационное число 12, а для А – 16 [25].

Основным фактором, определяющим существование фаз Лавеса, является размерный чисто геометрический фактор, когда происходит заполнение пространства наиболее удобным способом. Максимальное заполнение пространства происходит, когда отношение атомных радиусов $R_A/R_B = \sqrt{3/2} \approx 1,225$. На самом деле это отношение в известных фазах Лавеса меняется от 1,05 до 1,68 [23]. Размерное соотношение является определяющим фактором образования фаз Лавеса, поэтому даже в тех случаях, когда соотношение радиусов металлических элементов не совпадает с идеальным, можно предполагать такую деформацию электронных оболочек, которая устанавливает соответствие размеров атомов плотной упаковке [22].

В большинстве тройных фаз Лавеса легко происходит замещение атомов одних элементов другими. Замещение может происходить как одного сорта, атомов, так и двух. Это имеет большое значение для модификации некоторых свойств материала, например, коррозионной стойкости [25].

Важным параметром, характеризующим состав фазы $Zr(Cr,Fe)_2$, является соотношение Fe/Cr. Использование этого соотношения позволяет исключить отрицательное влияние матрицы при анализе элементного состава частиц в фольге, но всё же является неточным по нескольким причинам:

1. Из-за большого диаметра зонда, который при анализе аморфного слоя может захватывать окружающую матрицу и кристаллическое ядро. Особенно это проявляется при анализе частиц малого диаметра или аморфного слоя малой толщины.
2. Из-за ограниченной точности EDX анализа. Даже при анализе состава матрицы наблюдается разброс этого параметра.

Поэтому величину соотношения Fe/Cr нужно считать примерной, оценочной [26]. Чем меньше Fe содержится в частицах данной фазы, тем ближе это соотношение к нулю (таблица 1.3). В зависимости от состава сплава (количества Fe) и от термообработки соотношение Fe/Cr может меняться от 0,5 до 2,5.

В таблице 1.3 приведены усреднённые данные по элементному составу и соотношению Fe/Cr в данной фазе в сплаве Zry-2 и Zry-4.

Таблица 1.3 - Элементный состав фазы $Zr(Cr,Fe)_2$

Сплав	Fe в сплаве, мас.%	Fe, % в фазе	Среднее содержание элементов, ат.%			Fe/Cr
			Zr	Cr	Fe	
Zry-2	0,12 - 0,17	33 - 53	33	36	31	0,7
Zry-4	0,18 - 0,23	58 - 70	33	25	42	1,9

Согласно литературным данным, в сплаве Zry-4 размер частиц фазы $Zr(Cr,Fe)_2$ может быть от 50 до 300 нм [27], а средний размер от 120 до 150 нм [28]. Особенностью строения являются дефекты упаковки (ДУ) (рисунок 1.1).

Фаза $Zr(Cr,Fe)_2$, как и $ZrCr_2$, может иметь два структурных типа: C14 (ГПУ) и C15 (ГЦК). Структурный тип C15 является высокотемпературным, а C14 - низкотемпературным. При охлаждении сплава процесс трансформации C15 в C14 происходит медленно [29] и иногда высокотемпературная фаза может быть обнаружена в сплаве даже при комнатной температуре, особенно если он был подвергнут закалке [30]. Высокотемпературный тип имеет ГЦК-кристаллическую

решётку с параметром $a=0,71\text{нм}$ [31], а низкотемпературный - ГПУ с параметрами $a=0,505\text{нм}$ и $c=0,8243\text{нм}$ [16]. Параметры решётки могут меняться в небольших пределах из-за присутствия ДУ или разного соотношения Fe/Cr [16].

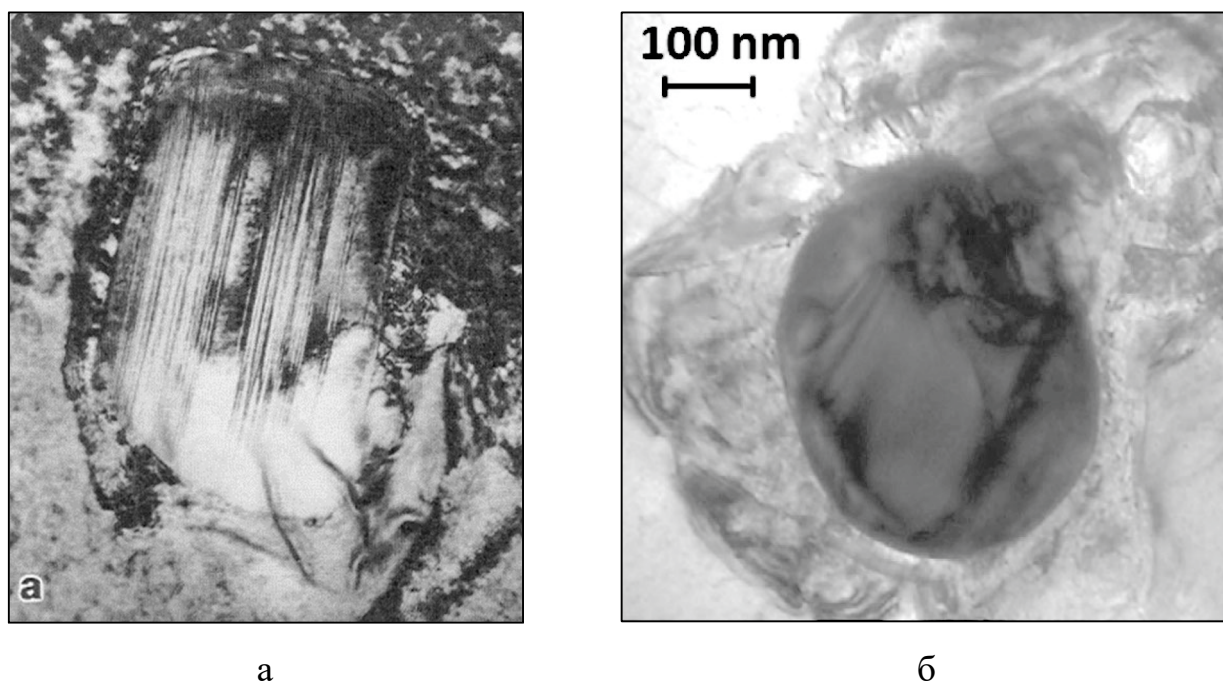


Рисунок 1.1 – Частица $\text{Zr}(\text{Cr},\text{Fe})_2$ в необлучённом сплаве Zry-2 [10] (а) и в Zry-4 [32] (б)

Влияние нейтронного облучения

При температурах облучения около $80\text{ }^\circ\text{C}$ и при температурах эксплуатации, характерных для легководных реакторов (LWR), от 270 до $370\text{ }^\circ\text{C}$ ($543\text{-}643\text{K}$), нейтронное облучение может привести к аморфизации, изменению элементного состава и даже к растворению выделений фазы $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$.

Аморфизация заключается в преобразовании первоначальной кристаллической решётки в аморфную структуру. Наличие аморфной структуры подтверждается микродифракционными картинками в виде гало, полученными от облучённых частиц данного типа (рисунок 1.2). Аморфизация фазы $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$ при нейтронном облучении это сложный процесс, описанный в своё время, различными исследователями: Griffiths M. и др. (1987г.) [33], Meng. X. (1989г.) [34], Pecheur D. (1993г.) [35], Taylor и др. (1999г.) [36] и Vajaj и др. (2002г.) [26]. Они пришли к выводу, что в основном это явление связано с двумя конкурирующими процессами: накопление радиационных дефектов и термический отжиг этих дефектов.

Накопление радиационных дефектов сопровождается баллистическим перемешиванием атомов. Отсюда следует, что скорость аморфизации зависит от температуры облучения (определяет скорость диффузии, т.е. термического отжига), от плотности потока нейтронов и элементного состава фазы (определяет скорость накопления радиационных дефектов).

Влияние реакторного облучения при температуре около 80 °С

Реакторное облучение приводит к образованию точечных дефектов, но при температурах около 80 °С скорость их рекомбинации низкая и возврат выбитых из узлов атомов, т.е. восстановление кристаллической решётки почти не происходит. По этой причине при низких температурах облучения скорость накопления нарушений кристаллической решётки велика. В результате аморфизация кристаллической решётки происходит быстро и завершается при достижении повреждающей дозы ~2 сна [20]. Некоторые исследователи внутри аморфной фазы обнаруживали маленькие (5 нм) кристаллические области, по размеру совпадающие с размером каскадов соударения. В этих объёмах возможны локальные процессы динамической рекристаллизации [33].

При длительном низкотемпературном облучении кроме аморфизации происходит небольшое изменение элементного состава частиц данной фазы за счёт выхода (выбивания) атомов Fe и Cr из частиц в окружающую матрицу. Однако, при таких низких температурах этот эффект слабо выражен. Факт выхода Fe и Cr из фазы был подтверждён послерадиационным отжигом. Отжиг проводился при температуре от 502 до 602 °С в течение 1 часа. После такого отжига в матрице вблизи исходных интерметаллидных частиц обнаружены новые частицы, что свидетельствует о растворении исходных выделений при облучении и переходе легирующих элементов в матрицу. Кроме этого произошла почти полная рекристаллизация аморфных частиц [33].

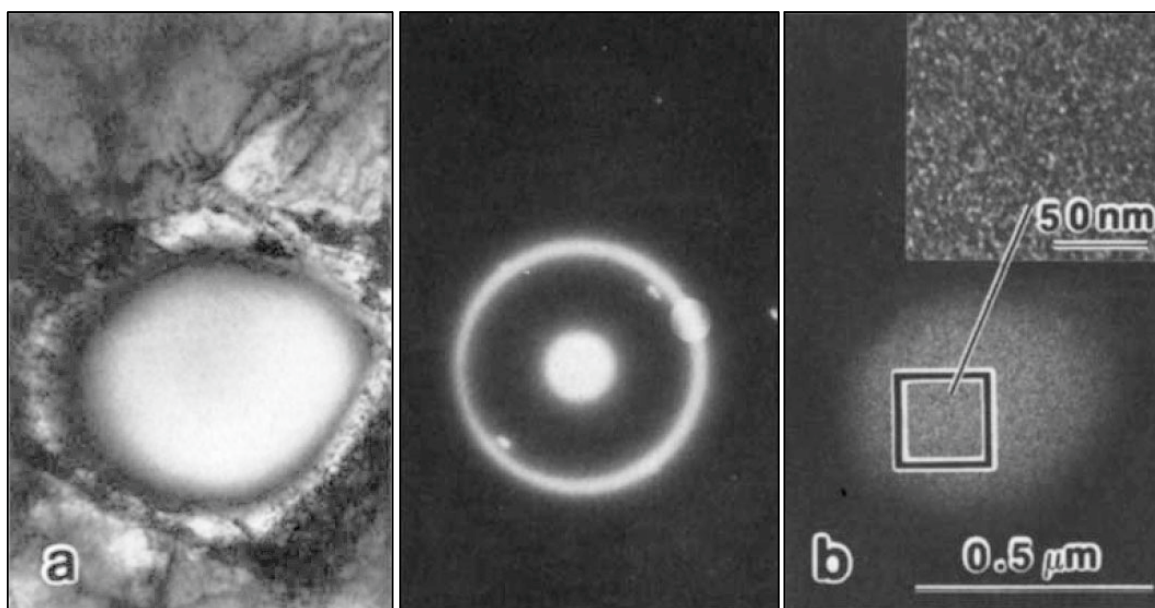


Рисунок 1.2 – Светлопольное (а) и темнопольное (b) изображения аморфизированной интерметаллидной частицы фазы $Zr(Fe,Cr)_2$ в сплаве $Zr_{70}Y_2$ из трубы каландра, облучённой до флюенса $6 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$ ($E > 1 \text{ МэВ}$) при температуре $77 \text{ }^\circ\text{C}$. Тёмное поле получено в свете участка диффузионного кольца, приведённого на микродифракционной картине. На темнопольном снимке видны микрокристаллические области внутри частицы [33]

Влияние реакторного облучения при температурах $270 - 370 \text{ }^\circ\text{C}$

При температурах $270 - 370 \text{ }^\circ\text{C}$ также происходит аморфизация кристаллической решётки фазы $Zr(Cr,Fe)_2$, но в отличие от низкотемпературного облучения, в этом случае скорость трансформации заметно ниже. При температурах от 270 до $370 \text{ }^\circ\text{C}$ скорость рекомбинации точечных дефектов немного уступает скорости их накопления. Разница в скоростях рекомбинации и накопления радиационных дефектов определяет скорость процесса аморфизации.

Трансформация кристаллической решётки сопровождается изменением элементного состава частиц данной фазы. Обеднение железом и хромом частиц $Zr(Cr,Fe)_2$ приводит к изменению стехиометрии, т.е. к снижению суммы Cr и Fe ниже двух, в итоге, структура становится нестабильной и подверженной разупорядочению при нейтронном облучении [33]. Причиной изменения состава частиц является выход из них в окружающую матрицу атомов Fe и Cr. В результате

концентрация атомов Fe и Cr в частицах уменьшается, а вблизи аморфизированных частиц в окружающей матрице их содержание повышается. В некоторых случаях зона с повышенным содержанием Fe может простираться на 100 нм от частицы [36]. Из-за высокой диффузионной подвижности Fe по сравнению с Cr, эффект перераспределения этого элемента между фазой $Zr(Cr,Fe)_2$ и матрицей более ярко выражен и начинается на начальной стадии облучения [37].

Выход атомов Fe и Cr начинается из поверхностных слоёв, здесь же начинается процесс аморфизации кристаллической решётки. В процессе нейтронного облучения толщина поверхностного аморфизированного и обеднённого Fe слоя увеличивается. На границе между кристаллическим ядром и аморфным слоем существует максимальный градиент в содержании Fe, поэтому в процессе облучения на этой границе идёт максимальное баллистическое перемешивание и толщина аморфного слоя быстро увеличивается [39].

В конце концов, при достижении определённого флюенса нейтронов железо полностью выходит из частицы, а трансформация кристаллической решётки во всём объёме частицы заканчивается. Однако, даже при больших флюенсах нейтронов в материале могут встречаться не полностью аморфизированные частицы [20, 33].

Флюенс нейтронов, необходимый для этого, зависит от плотности потока нейтронов, от температуры и от размера частицы. Чем меньше диаметр, тем меньше времени необходимо для выхода Fe из её центра и завершения трансформации кристаллической решётки. При температурах облучения 280-300 °C частицы аморфизируются и почти полностью растворяются при флюенсе быстрых нейтронов больше $1 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$ ($E > 1 \text{ МэВ}$), что соответствует выгоранию топлива 50 МВт·сут/кгU. В реакторах PWR, где температура облучения выше, растворяются лишь мелкие частицы или вообще нет растворения [40].

На электронно-микроскопических снимках частично трансформированные частицы имеют двойную структуру и в иностранной литературе они называются дуплексными. На границе между кристаллическим ядром и аморфным слоем содержание Fe уменьшается резко (рисунок 1.3). На рисунке 1.4 представлены

снимки двух частиц на различных стадиях аморфизации, микродифракционные картины и энергодисперсионные рентгеновские спектры от центральной части (ядра) и аморфной периферии. Видно, что ядро частично аморфизированной частицы сохраняет своё кристаллическое строение и большое количество железа, а в аморфизированной области концентрация Fe снижается. Для сплава Zry-4 в кристаллическом ядре содержится примерно 40 ат.% Fe, а в аморфном слое около 10 ат.% [41], при этом отношение Fe/Cr уменьшается с 2 до менее, чем 0.5 [42]. По мере увеличения флюенса нейтронов содержание Fe в аморфной области продолжает снижаться.

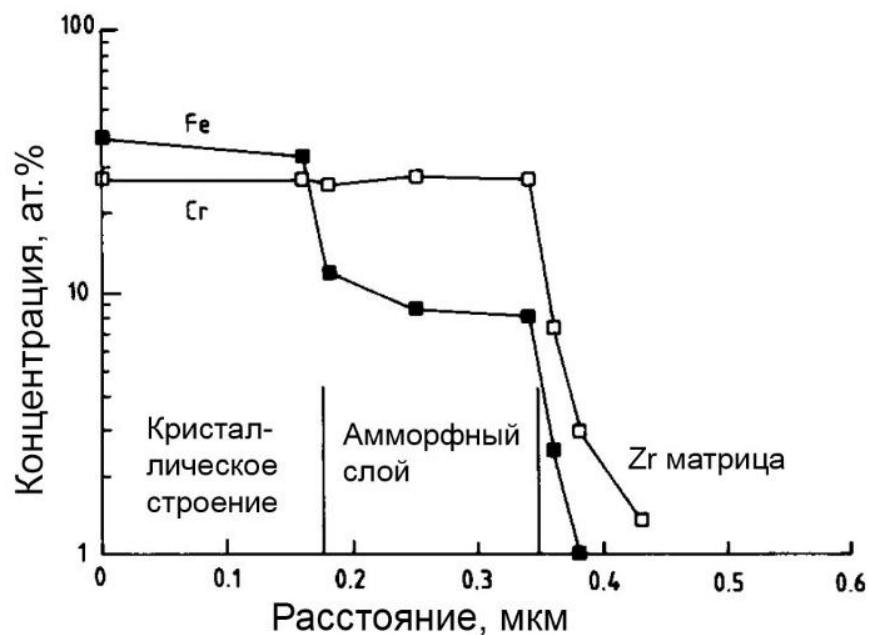


Рисунок 1.3 – Зависимость содержания Fe и Cr в частично аморфизированной частице $Zr(Cr,Fe)_2$ в сплаве Zry-2 в зависимости от расстояния до её центра. Содержание Fe в аморфном слое значительно меньше, чем в ядре, но больше, чем в матрице [41]

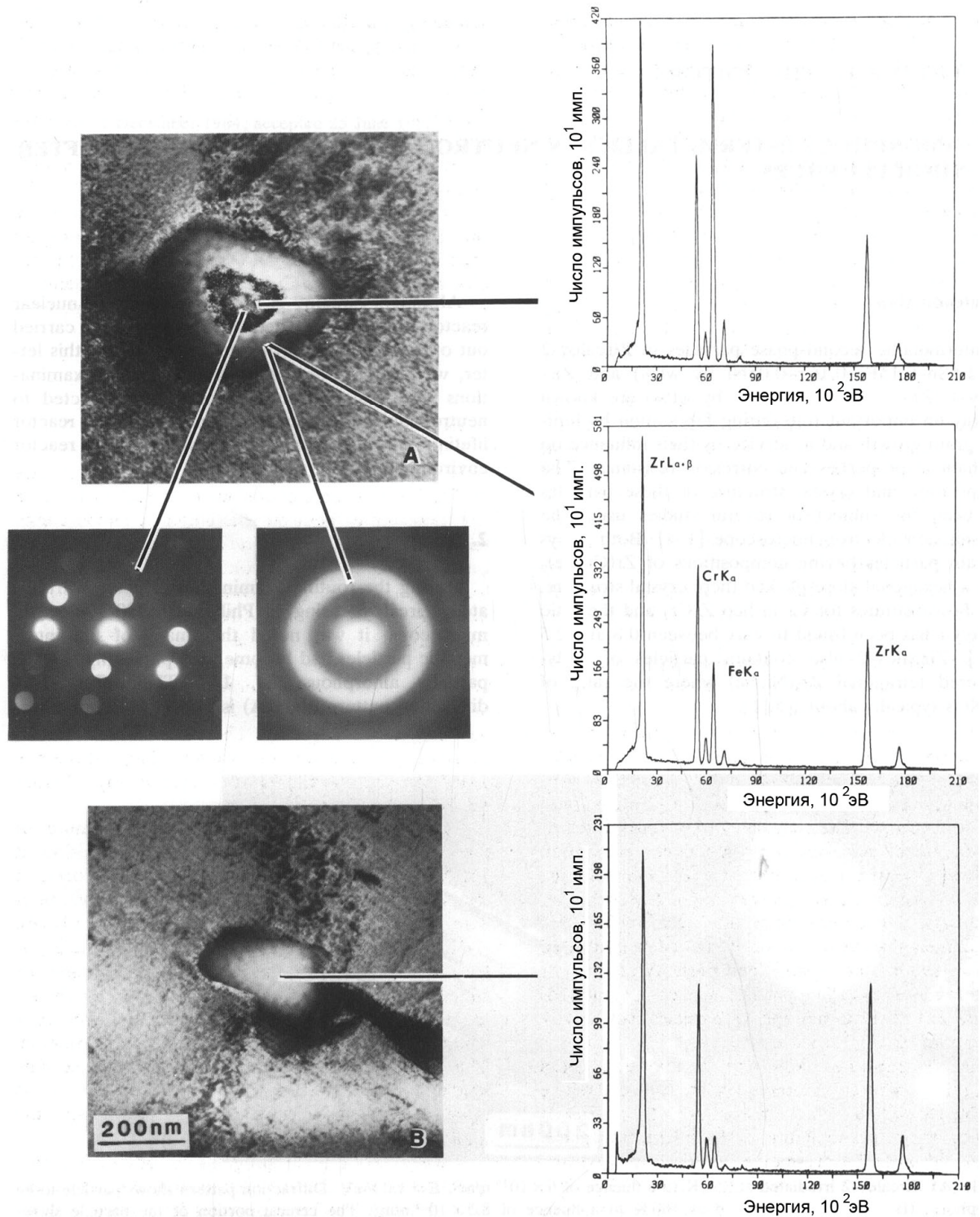


Рисунок 1.4 – $Zr_{90}Fe_{10}$ облучённый при 297 °С до флюенса $8 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$ ($E > 1 \text{ МэВ}$). (а) – частично аморфизированная частица $Zr(Fe,Cr)_2$ с МД-картинами от центра и границы, (б) – полностью аморфизированная частица в этом же образце [20]

По сравнению с Fe диффузионная подвижность атомов Cr гораздо ниже и процесс выхода этого элемента в матрицу занимает больше времени. Когда железо уже вышло из частицы, концентрация хрома по-прежнему может быть близка к

исходной (рисунок 1.4 и 1.5) и лишь длительное облучение приводит к его выходу. Некоторые исследования показали, что для выхода Cr из данной фазы необходимо достичь флюенса быстрых нейтронов $\sim 1,5 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$ ($E > 1 \text{ МэВ}$). По мере выхода Cr из частиц, происходит их растворение и уменьшение размера. Например, в работе [42] в сплаве Zry-4 после достижения повреждающей дозы 13 сна отмечено уменьшение среднего размера частиц с 310 нм до 200 нм. Полный выход хрома из частиц в матрицу, в конце концов, приводит к их растворению (рисунок 1.5).

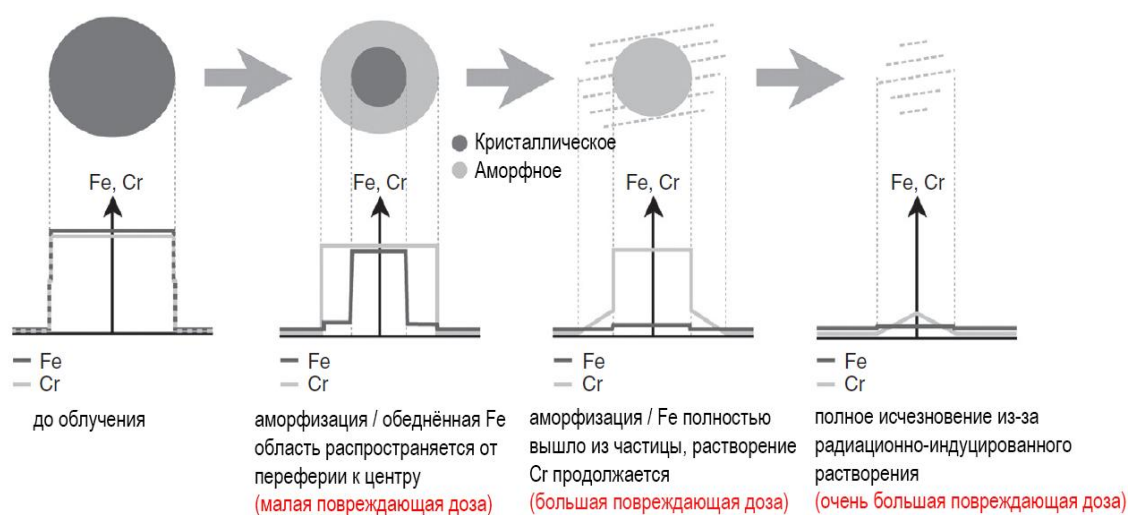


Рисунок 1.5 – Эволюция частиц $\text{Zr}(\text{Fe,Cr})_2$ при облучении в реакторе BWR. На рисунке представлена схематичная иллюстрация изменения элементного состава и кристаллической структуры [19]

Считается, что при этих температурах устойчивость кристаллической решётки к аморфизации зависит от концентрации Fe, обладающего высокой диффузионной подвижностью. Чем больше концентрация Fe, тем быстрее происходит рекомбинация точечных дефектов при нейтронном облучении [33]. По этой причине ядро частицы остаётся кристаллическим до тех пор, пока в нём сохраняется Fe выше определённого порогового значения.

Влияние реакторного облучения при температурах около 370 - 440 °С

При высоких температурах облучения диффузионная подвижность точечных дефектов способствует возникновению динамической рекристаллизации, препятствующей аморфизации частиц. В итоге, скорость термического отжига превышает скорость накопления радиационных дефектов и аморфизация частиц

фазы $Zr(Cr,Fe)_2$ не наблюдается (рисунок 1.6). Однако, обеднение и растворение некоторых частиц всё равно происходит, но степень повреждения, необходимая для аморфизации не достигается.

При растворении частиц фазы $Zr(Cr,Fe)_2$ железо и хром переходят в матрицу и участвуют в образовании новых вторичных частиц этого же типа на различных стоках [26, 33].

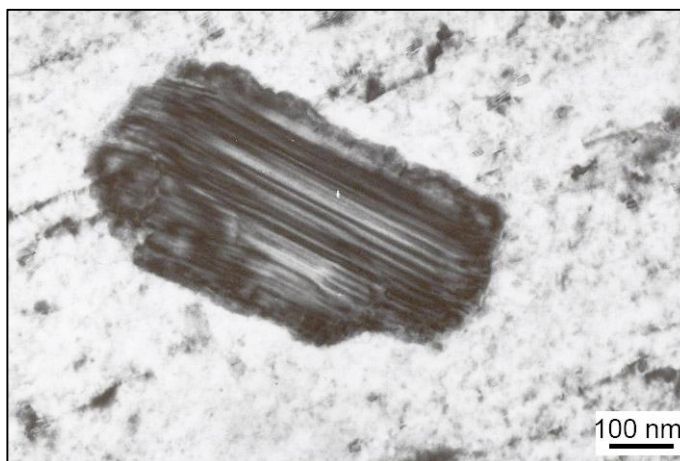


Рисунок 1.6 – Частица $Zr(Fe,Cr)_2$ после облучения до флюенса $4,9 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$ ($E > 1 \text{ МэВ}$) при температуре 397°C (аморфизации нет) [39]

1.3. Эволюция фазы $Zr_2(Fe,Ni)$ при нейтронном облучении

Исходное состояние

Фаза $Zr_2(Fe,Ni)$ образуется в сплавах Zr, содержащих легирующие элементы Fe и Ni и обычно наблюдается в сплаве Zry-2. Она является модификацией интерметаллидной фазы Цинтля Zr_2Ni (тип Al_2Cu [37, 35]) и образуется путём замещения некоторых атомов Ni атомами Fe. В сплаве Zry-2 количество Fe в фазе может быть от 14 до 20 ат.% при среднем значении 17 ат.% [43, 20, 44], т.е. Fe замещает половину атомов Ni. Элементный состав фазы в этом случае можно выразить стехиометрической формулой $Zr_2(Ni_{0,5}Fe_{0,5})$ (66:17:17). Отношение Fe/Ni около 1. Термическое старение может приводить к некоторому изменению состава по Fe и Ni [37]. Фаза имеет объёмно-центрированную тетрагональную кристаллическую решётку (ОЦТ) с параметром $a=0,65 \text{ нм}$ и $c=0,53 - 0,55 \text{ нм}$ [45, 46, 37]. Размер частиц находится в пределах от 0,2 до 0,3 мкм [37].

Влияние нейтронного облучения

При низкотемпературном нейтронном облучении (около 80 °С) данная фаза ведёт себя так же, как и фаза $Zr(Fe,Cr)_2$, т.е. становится аморфной даже при малых (~1,5 сна) повреждающих дозах. При этой температуре облучения внутри аморфных частиц обнаружены микрокристаллические области размером менее 5 нм. Изменение элементного состава по радиусу аморфных частиц не обнаружено [33].

При промежуточных (247 - 327°С) температурах облучения аморфизация фазы не происходит, но наблюдается радиационно-индуцированное растворение частиц данной фазы. Атомы Fe и Ni при нейтронном облучении выходят в окружающую матрицу, частицы уменьшаются в размерах и постепенно растворяются. При этом отношение Fe/Ni изменяется незначительно (от 1 до 0,8), что указывает на то, что скорость выхода железа лишь немного выше, чем никеля. Если сравнивать скорость выхода Fe (V_{Fe}), Cr (V_{Cr}) и Ni (V_{Ni}) из частиц вторых фаз, то можно написать соотношение $V_{Fe} > V_{Ni} \gg V_{Cr}$ (диффузионная подвижность железа и никеля примерно на два порядка выше, чем у хрома [47]). Поэтому при одних и тех же условиях облучения частицы фазы $Zr_2(Fe,Ni)$ растворяются быстрее, чем $Zr(Fe,Cr)_2$. При больших флюенсах нейтронов большинство частиц растворяется, на снимках видны лишь их следы (рисунок 1.7). Вплоть до самого растворения эта фаза сохраняет ОЦТ-решётку [33, 47].

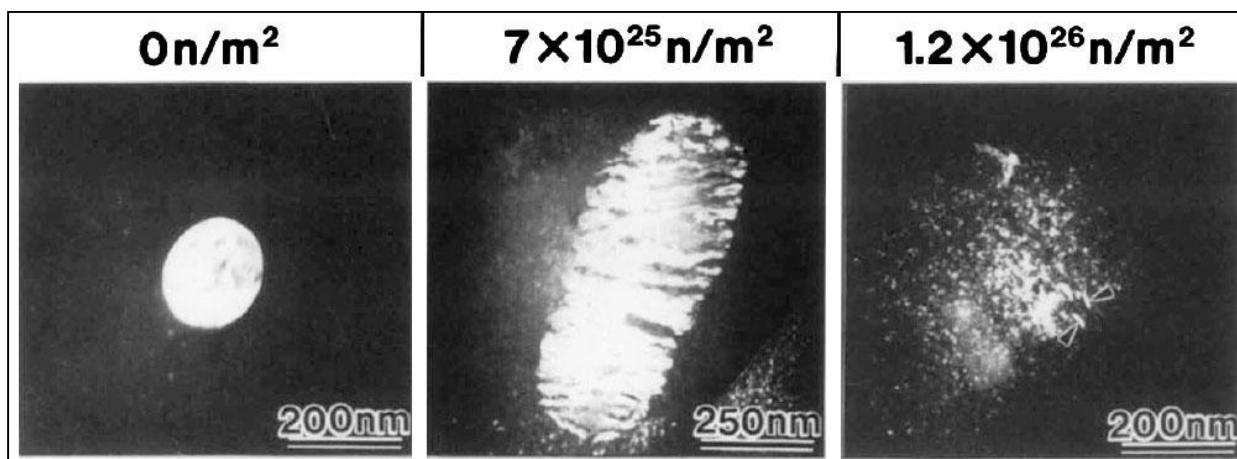


Рисунок 1.7 – Типичное темнопольное изображение частиц $Zr_2(Fe,Ni)$ в $Zr\gamma$ -2 в зависимости от флюенса быстрых нейтронов [47]

При высоких температурах облучения (367 - 437°C) частицы $Zr_2(Fe,Ni)$ сохраняют кристаллическую структуру, но происходит изменение их элементного состава. Элементы Fe и Ni выходят из частиц в матрицу. При этих температурах наблюдалось повторное выделением частиц данного типа на границах зёрен [33].

1.4 Эволюция фазы β -Nb при нейтронном облучении

Исходное состояние

Фаза β -Nb является β -твердым раствором циркония в ниобии, с содержанием Nb около 85-90% [48]. Она образуется в основном в бинарных сплавах Zr-Nb, содержащих Nb более 0,5 мас.% (Э110, Э125, М5), иногда встречается и в других ниобий-содержащих циркониевых сплавах (Э635). Выделение данной фазы происходит из-за ограниченной растворимости Nb в α -Zr, которая для бинарного сплава составляет от 0,3 до 0,6 мас.% [49, 50]. Растворимость Nb в циркониевых сплавах зависит от общего состава легирующих элементов, от количества примесей и от термообработки сплава.

Так как фаза β -Nb на 85-90% состоит из Nb, то она имеет кристаллическое строение этого химического элемента, т.е. кубическую объёмно-центрированную кристаллическую решетку (ОЦК) типа α -Fe (структурный тип A2) и пространственную группу $Im\bar{3}m$. Параметр кристаллической решётки зависит от содержания в данной фазе Zr и при его содержании 10-15 ат.% составляет 0,3319 нм [51, 52].

Обычно в изделиях из сплава Э110 или М5 выделения данной фазы имеют глобулярную форму, их средний диаметр находится в диапазоне от 35 до 60 нм, а концентрация около $1 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$ [39, 53, 54]. Учитывая объёмную долю всех частиц и их состав, можно констатировать, что до облучения в сплаве Zr-1%Nb эта фаза содержит примерно 0,5 мас.%, т.е. половину всего Nb, который есть в этом сплаве [51].

Влияние низкотемпературного (40 - 80 °С) нейтронного облучения

В работе [55] приводятся результаты исследования микроструктуры сплава Э125 после низкотемпературного облучения. Обнаружено, что после облучении до повреждающей дозы около 1,5 сна содержание атомов Nb в фазе β -Nb снижается с 90 до 70 ат.%. При дозах более 3 сна отмечено образование радиационно-индуцированной мелкодисперсной фазы в результате переноса ниобия из первичных выделений β -Nb в матрицу при отсутствии заметных изменений их среднего размера. Авторы объясняют наблюдаемые фазовые изменения радиационно-индуцированными диффузионными процессами с участием ниобия.

Влияние нейтронного облучения при температуре около 290 - 330 °С

Фаза β -Nb является радиационно-стойкой и сохраняет свою кристаллическую решётку при облучении вплоть до 35 сна. При этом средний размер частиц немного увеличивается, а концентрация уменьшается (рисунок 1.8) [39, 51, 56].

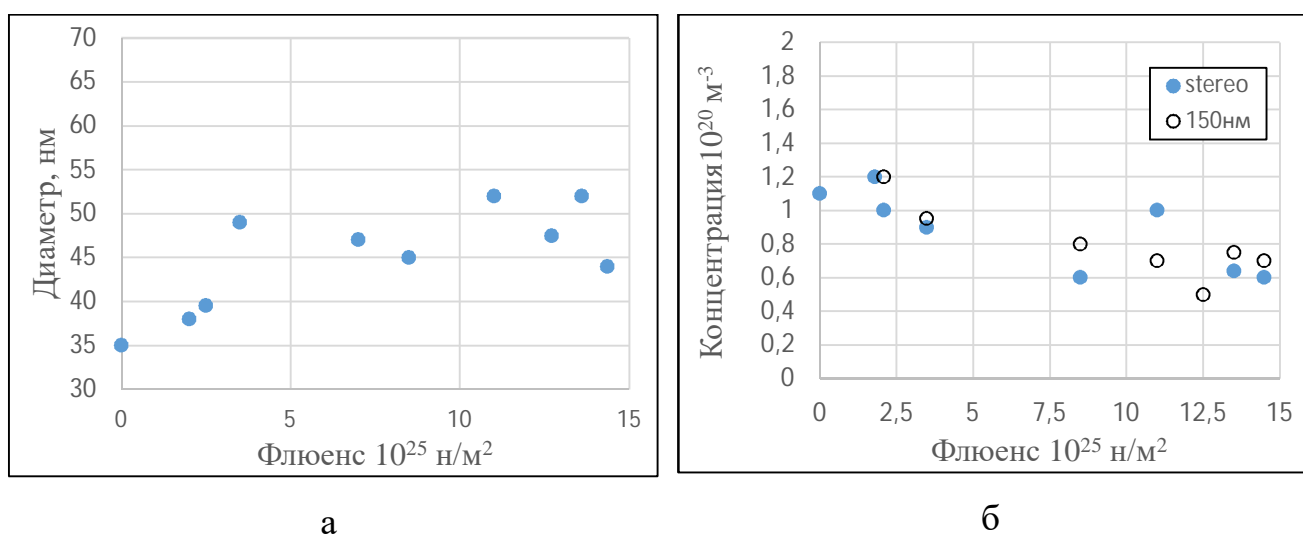


Рисунок 1.8 – Зависимость среднего диаметра (а) и концентрации (б) глобулярных частиц β -Nb от флюенса нейтронов. При определении концентрации частиц толщина фольги определялась либо по стереоснимкам, либо принималась равной 150 нм [51]

Нейтронное облучение при температуре 290 - 330°C приводит к уменьшению процентного содержания Nb с 85 - 90 ат.% (в исходном состоянии) до 50 - 55 ат.% (рисунок 1.9), что, как считается, является равновесным значением [51]. Это

равновесие соответствует реакторному облучению и отличается от термодинамического, которое достигается при термообработке (580 °С, 3 ч). Предполагается, что состав фазы меняется за счёт прихода атомов Zr из матрицы, что коррелирует с незначительным увеличением размера [57]. В статье [58] авторы приводят кинетическую модель увеличения размера частиц β -Nb при реакторном облучении, согласно которой в процессе нейтронного облучения происходит приток атомов Zr из матрицы за счёт баллистического перемешивания поверхностных атомов частиц фазы и матрицы.

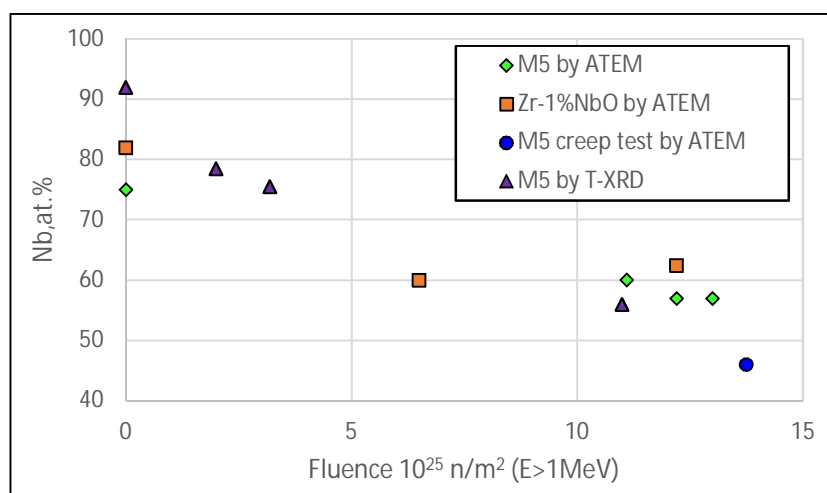


Рисунок 1.9 – Содержание Nb в частицах фазы β -Nb, полученное либо методом аналитической электронной микроскопии (АТЕМ), либо рассчитанное по параметрам кристаллической решётки (параметр получен методом Т-ХРД). Максимальная повреждающая доза составляет около 30 сна [51]

Уменьшение процентного содержания Nb в фазе приводит к увеличению параметра кристаллической решётки. Чем меньше доля Nb и соответственно больше доля Zr, тем параметр решётки фазы ближе к значению, соответствующему фазе β -Zr (высокотемпературная ОЦК фаза циркония). Зависимость периода решетки фазы β -Nb от содержания в ней ниобия представлена на рисунке 1.10.

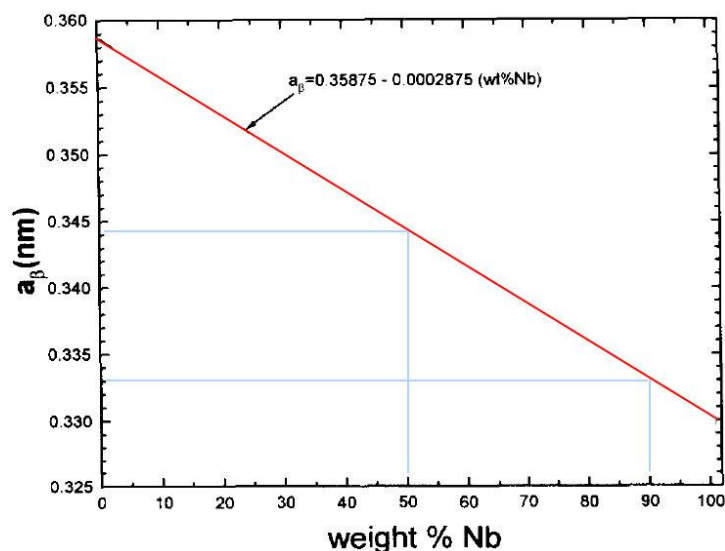


Рисунок 1.10 – Зависимость параметра решётки фазы β -Nb от содержания Nb. Параметр кристаллической решётки чистого Nb составляет 0,33нм, а у β -Zr – 0,35878 нм [59]

1.5 Эволюция фазы $Zr(Nb,Fe)_2$ при нейтронном облучении

До облучения

В циркониевых сплавах, содержащих Nb и Fe, образуется интерметаллическая фаза Лавеса $Zr(Nb,Fe)_2$. Для её образования кроме Nb достаточно малого количества Fe больше 150 ppm [60]. Растворимость Fe в α -Zr составляет около 120 ppm. Частицы данной фазы являются основным типом вторичной фазы в сплаве Э635, могут образовываться в экспериментальных сплавах, содержащих Nb и Fe, а также в малом количестве они присутствуют в сплаве M5, ZIRLO [52, 53, 61, 62]. Как любая другая фаза Лавеса, она имеет формулу типа AB_2 , где **A** - атом Zr, а **B** - смесь атомов Nb и Fe. Радиусы атомов Zr, Nb и Fe соответственно равны 158 пм, 143 пм и 124 пм [21]. Следовательно, отношение атомных радиусов элементов равно 1,183, что несколько меньше, чем идеальное отношение атомных радиусов $R_A/R_B = \sqrt{3/2} \approx 1,225$, характерное для фазы Лавеса [23]. Внутри атомной кристаллической решётки данной фазы атомам Nb и Fe свойственно замещать друг друга с сохранением стехиометрической формулы (состава) $Zr(Nb,Fe)_2$.

Фаза Лавеса $Zr(Nb,Fe)_2$ имеет ГПУ-кристаллическую решётку с параметрами $a=0,533$ нм и $c=0,874$ нм [49, 63], структурный тип C14, пространственную группу

Р6₃/mmс. Частицы данной фазы имеют глобулярную форму со средним размером около 150 нм. Часто частицы содержат дефекты упаковки, которые на ТЭМ-снимках выглядят как набор параллельных узких полос (рисунок 1.11а).

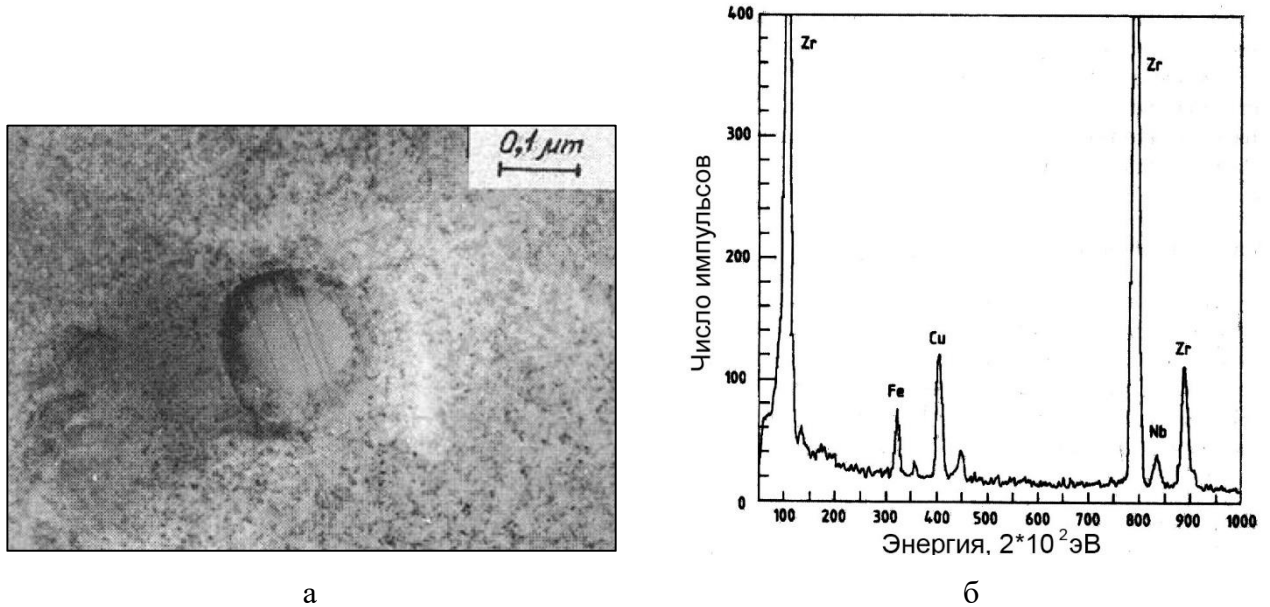


Рисунок 1.11 – Дефекты упаковки в одном из выделений фаза Лавеса $Zr(Nb,Fe)_2$ (а) и EDX-спектр от него (б) в необлучённом сплаве Э635 [64]

В сплаве Э635 фаза $Zr(Nb,Fe)_2$ имеет следующий состав: 35Zr-33Nb-32Fe (ат.%). В других циркониевых сплавах состав фазы может немного отличаться в зависимости от количества Fe в сплаве. Как видно из графика на рисунке 1.12, уменьшение содержания Fe в сплаве приводит к его снижению в фазе, а количество Nb при этом увеличивается. Этот эффект подтверждает взаимозаменяемость этих двух элементов в кристаллической решётке данной фазы. Стоит отметить, что при всех составах фаза Лавеса $Zr(Nb,Fe)_2$ сохраняет ГПУ решётку, однако параметры кристаллической решётки при увеличении содержания Nb увеличиваются по линейному закону [65]. Если в сплаве есть примесь Cr или Ni, то они также могут входить в состав данной фазы [66, 67].

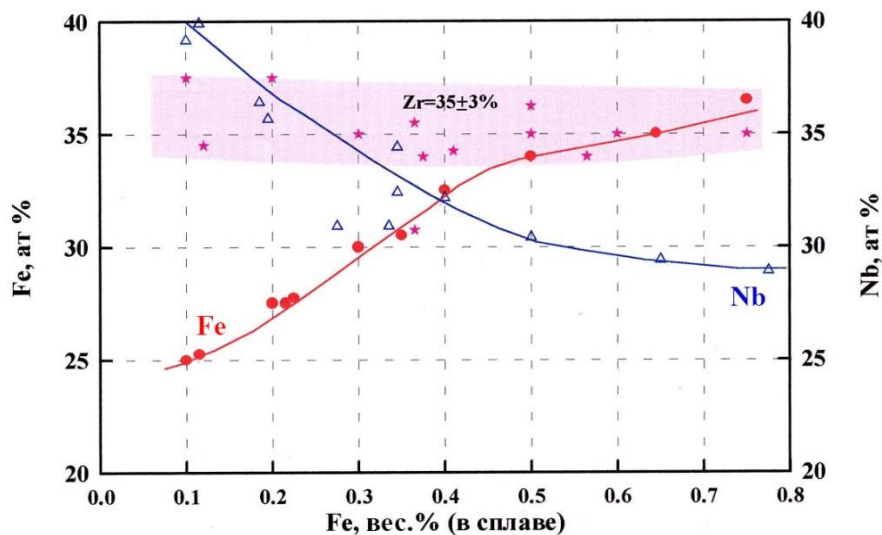


Рисунок 1.12 – Зависимость состава выделений фазы Лавеса $Zr(Nb,Fe)_2$ от состава сплава типа Э635, отличающихся содержанием Fe. Сплаву Э635 соответствует содержание Fe около 0,4 мас.% [68]

Влияние нейтронного облучения

При температурах эксплуатации легководных реакторов 270 - 370 °С нейтронное облучение приводит к изменению кристаллического строения и элементного состава фазы $Zr(Nb,Fe)_2$.

В сплавах M5 и ZIRLO исследование влияния нейтронного облучения на структуру фазы затруднено, т.к. таких частиц на фоне β -Nb очень мало, а их размер и внешний вид похожи [16]. Тем не менее, зарубежными исследователями отмечена трансформация кристаллической решётки из ГПУ в ОЦК с параметрами, характерными для β -Nb [51]. Например, после облучения сплава $Zr-0,5Nb-0,24Fe-0,5Sn$ до флюенса $6 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$ ($E > 1 \text{ МэВ}$) при температуре 342 °С все частицы фазы Лавеса стали частицами β -Nb [39]. На электронно-микроскопических снимках после трансформации частицы имеют "гранитный" контраст ("granite-like"). Такой контраст отражает поликристаллическую структуру трансформированной фазы.

Одновременно с трансформацией кристаллической решётки происходит и изменение её элементного состава [64]. Из фазы в окружающую матрицу выходит Fe. Обеднение железом начинается с поверхностных слоёв частиц и распространяется к центру (рисунок 1.13). Результатом обеднения фазы железом является трансформация кристаллической решётки, которая также начинается с

границы раздела частицы и матрицы. На промежуточной стадии трансформации наблюдаются блоки новой фазы в поверхностных слоях частиц [49]. Отмечено, что Fe выходит из частиц быстрее, чем из $Zr(Cr,Fe)_2$ в Zry-2 при такой же температуре [10].

В отличие от железа, которое начинает выходить из частиц фазы Лавеса уже на начальной стадии облучения, диффузия атомов Nb из частиц в матрицу не выявлена даже в непосредственной близости от них [38].

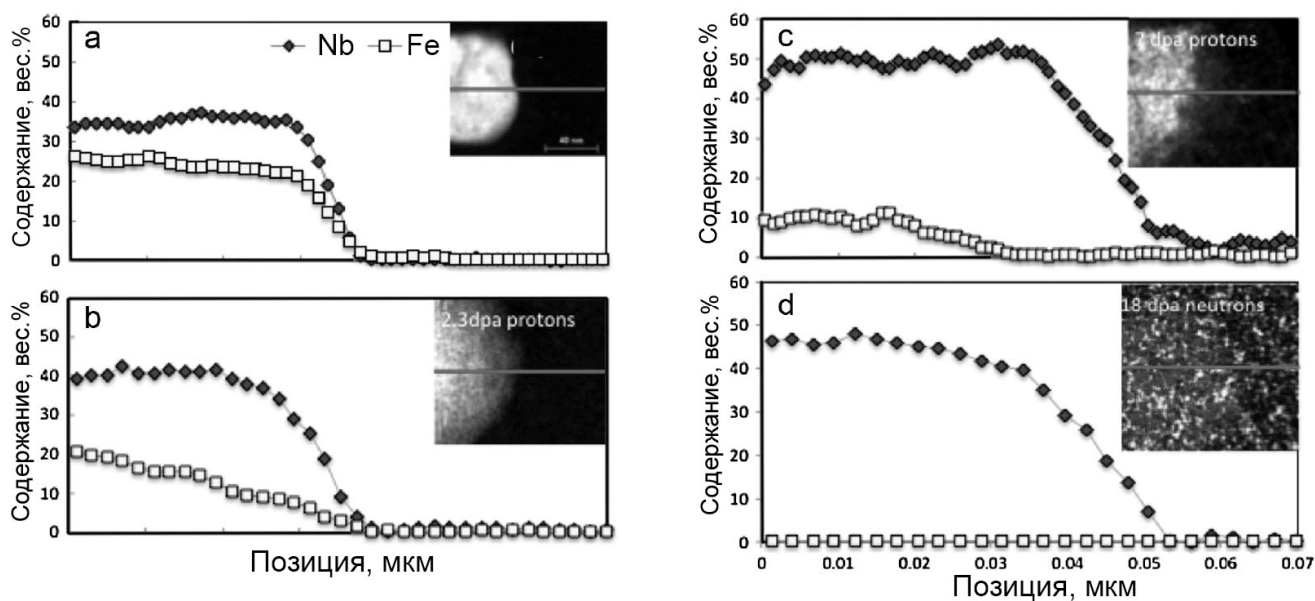


Рисунок 1.13 – Распределение Nb и Fe вдоль линии, пересекающей частицу $Zr(Nb,Fe)_2$ и окружающую матрицу в сплаве Low Tin ZIRLO до облучения (a), после облучения протонами до 2,3 сна (b) и до 7 сна (c), а также после нейтронного облучения до повреждающей дозы 18 сна (d) [38]

1.6 Эволюция T-фазы при нейтронном облучении

В сплавах циркония Zr-Nb-Fe при локальном повышенном, по сравнению с матрицей, содержании железа больше 0,4 мас.% образуется фаза $(Zr,Nb)_2Fe$. Образование той или иной фазы (β -Nb, $Zr(Nb,Fe)_2$, $(Zr,Nb)_2Fe$) в системе Zr-Nb-Fe зависит от соотношения Fe/Nb и от термообработки. В 1989 году вышло две статьи [69, 70], с результатами исследования фазового состава системы Zr-Nb-Fe. Проведенный рентгеноспектральный анализ сплавов [Zr-Nb-Fe] указал на

существование в системе Zr-Nb-Fe соединения тройного состава Zr + (8 - 10) ат.% Nb + (36 - 38) ат.% Fe, обозначенного ими как "Т-соединение". Возможно, что буква "Т" была взята из-за слова «тройная».

Эти частицы крупнее, чем фаза Лавеса и их размер может достигать 1 мкм [18]. Фаза имеет кристаллическую решётку ГЦК с параметром $a=1,215$ нм [63, 65]. Кристаллическая решётка $(Zr,Nb)_2Fe$ похожа на структуру фазы Zr_2Fe , которая в литературе часто имеет формулу Zr_4Fe_2 , поэтому Т-фазу иногда обозначают $(Zr,Nb)_4Fe_2$ [39, 71].

Частицы могут содержать около 60 ат.%Zr, от 8 до 15 ат.% Nb и от 32 до 35 ат.% Fe [60].

1.7 Радиационно-индуцированная фаза

При нейтронном облучении в сплавах циркония, легированных Nb, при температурах около 300 °С происходит образование новой радиационно-индуцированной фазы. После эксплуатации в ядерном реакторе она обнаруживается в изделиях из сплавов Э110, Э125, М5, Zr-1Nb-O [39, 51].

Эта фаза появляется после определённого инкубационного периода. Например, в сплавах типа Zr-1%Nb радиационно-индуцированные выделения (РИВ) обнаруживаются после флюенса $2 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$ ($E > 1 \text{ МэВ}$) [9], что соответствует повреждающей дозе около 3 сна. Поскольку эта фаза образуется только в сплавах, содержащих Nb, предполагается, что это термодинамически стабильная фаза $\beta\text{-Nb}$ и образуются при радиационно-индуцированной диффузии неравновесных радиационных точечных дефектов. Так как часть ниобия, растворённого в матрице, участвует в образовании РИВ, то его концентрация в матрице должна уменьшаться [39]. Считается, что основной причиной зарождения и роста частиц мелкодисперсной фазы является радиационно-ускоренная диффузия ниобия в матрице, а процесс введения циркония из матрицы в малые преципитаты ограничивается поверхностным натяжением [58].

После зарождения и на начальной стадии роста эти частицы выглядят круглыми (диаметр ~ 3 нм), т.е. они сферические. Это наблюдается при флюенсе $\sim 2 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$ ($E > 1 \text{ МэВ}$). При дальнейшем облучении они становятся плоскими дисками. Возможно, такая форма возникает из-за стремления минимизировать искажения решётки в этом месте и из-за анизотропии диффузии точечных дефектов. На снимках при призматической ориентации фольги частицы имеют вытянутую форму. При облучении длина и толщина РИВ постепенно выходят на постоянный уровень (рисунок 1.14, 1.15а). Средняя длина после зарождения составляет около 3,5 нм, а в процессе эволюции достигает ~ 7 нм. Средняя толщина равна 3,5 нм. Концентрация и объёмная доля РИВ выходят на насыщение после флюенса $8 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$ ($E > 1 \text{ МэВ}$) и составляет около $15 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$ и 0,2% соответственно (рисунок 1.15) [51].

На ТЭМ-снимках РИВ хорошо видны при призматической ориентации фольги и дифракционном векторе [0002] вдали от экстинкционного контура; в этом случае пропадает контраст от дислокационных петель $\langle a \rangle$ -типа. При этих условиях на светлом фоне становятся видны тёмные "иглы" (отсюда и происходит их общепринятое название "иглообразные" (needle-like)). Если $\langle a \rangle$ -петли отжечь, то РИВ можно наблюдать и при базисной ориентации фольги, тогда "иглы" видны в виде плейтлетов (platelets), которые при действующем рефлексе [0002] видны с ребра (рисунок 1.14).

При расчёте объёмной доли исследователи исходят из предположения, что РИВ – плоские цилиндры, тогда $V = \pi L^2 h / 4$ (L – длина, а h – толщина РИВ). График зависимости объёмной доли РИВ от флюенса приведён на рисунке 1.15. Видно, что значение объёмной доли увеличивается на начальной стадии облучения, а потом выходит на насыщение после флюенса $8 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$ ($E > 1 \text{ МэВ}$). Примерное оценочное значение объёмной доли после достижения постоянного значения составляет 0,2 % [51].

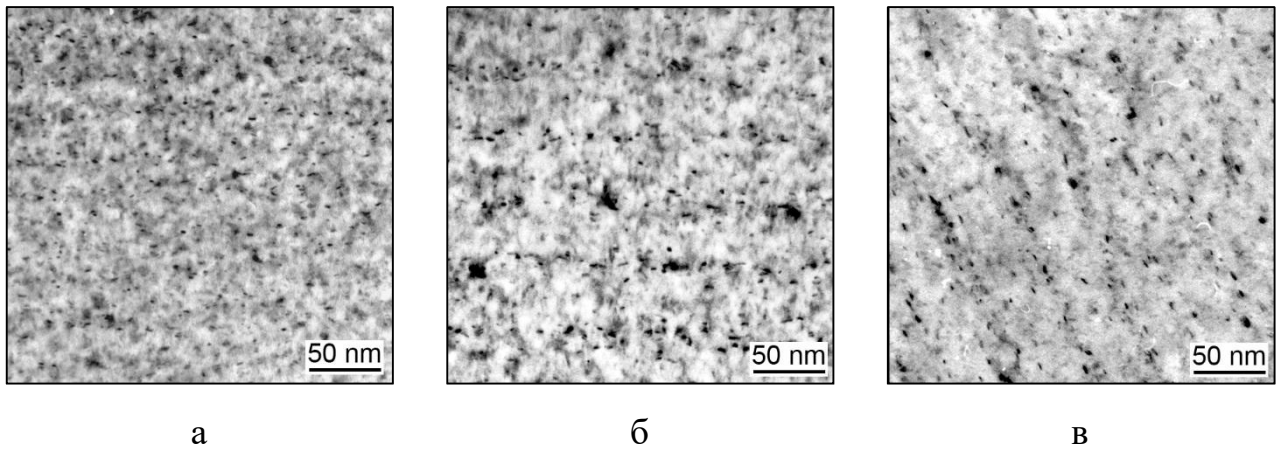
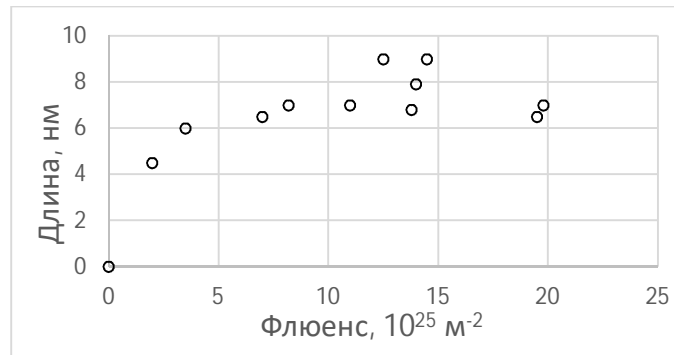
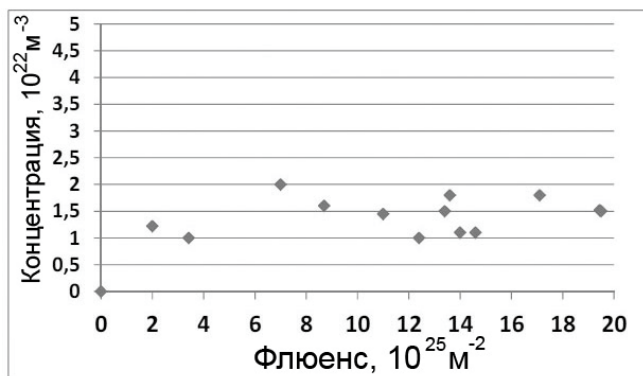


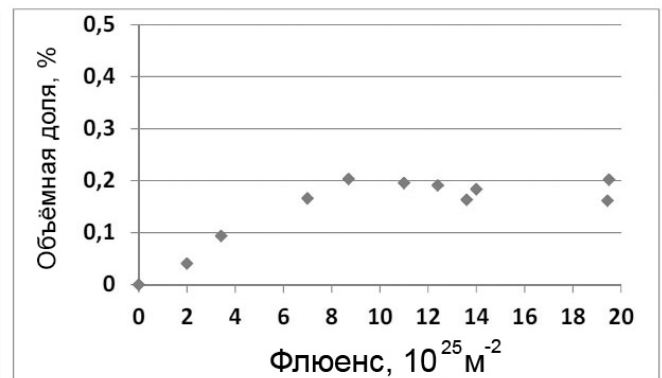
Рисунок 1.14 – Изображение иглообразных радиационно-индуцированных выделений в сплаве Zr-1NbO после облучения до флюенса быстрых нейтронов $2,8 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$ (а), $5,7 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$ (б) и $8,2 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$ (в) [39]



а



б



в

Рисунок 1.15 – Зависимость средней длины (а), концентрации (б) и объёмной доли (в) РИВ от флюенса быстрых нейтронов ($E > 1 \text{ МэВ}$) [51]

На основании данных Т-ХРД анализа было установлено, что данная радиационно-индуцированная фаза имеет параметр решётки 0,3415 нм, характерный для $\beta\text{-Nb}$, содержащего около 60 ат.% ниобия. Считается, что этот состав является равновесным, к которому стремится фаза $\beta\text{-Nb}$ при облучении.

Предполагается также, что это содержание Nb в РИВ в процессе облучения не изменяется [51]. На основании этого предположения и на основании величины объёмной доли был сделан вывод о том, что в сплаве Zr-1Nb после достижения максимального размера и концентрации РИВ, в них содержится примерно 0,1 мас.% всего ниобия, содержащегося в сплаве [51].

Многими исследователями отмечено упорядоченное расположение РИВ при призматической ориентации фольги. Упорядочение заключается в залегании частиц слоями в базисной плоскости и на фотографиях проявляется в виде рядов. На начальных стадиях облучения этот эффект не наблюдается. Расстояние между рядами составляет 50 нм. Часто плоскость залегания частицы имеет отклонение от базисной плоскости на угол от 20 до 30°. На электронно-микроскопических снимках это проявляется в виде разориентировки РИВ относительно направления $\langle 01\bar{1}0 \rangle$. Упорядочение отсутствует в изделиях, которые облучались без напряжения. На основании этого можно сделать вывод, что к упорядоченному расположению РИВ приводят внутренние напряжения [51].

Некоторыми исследователями отмечено также, что содержание Fe в количестве от 100 до 650 ppm не влияет на размер и концентрацию РИВ [51]. Близость глобулярных частиц β -Nb к РИВ также не влияет на их размер и концентрацию. Это согласуется с тем, что при нейтронном облучении при температурах около 300 °С отсутствует заметное растворение глобулярных частиц из-за очень низкой диффузионной подвижности Nb в Zr [39].

Выводы по главе 1

Обзор литературных данных показывает, что во многих странах ведутся научно-исследовательские работы по совершенствованию применяемых циркониевых сплавов с целью создания радиационно-стойкого сплава. Основные результаты этих работ регулярно представляются на Международном Симпозиуме "Цирконий в ядерной промышленности" и других научных форумах.

Большая часть опубликованных работ посвящена изучению изменений фазового состава зарубежных сплавов циркония Zry-2 и Zry-4, а именно эволюции интерметаллидных фаз $Zr(Cr,Fe)_2$, $Zr_2(Fe,Ni)$ под действием нейтронного облучения. Подробно описаны закономерности изменения их кристаллической решётки, элементного состава, перераспределения легирующих элементов между частицами и матрицей при разных температурах облучения.

Об эволюции фазы β -Nb под действием реакторного облучения при температуре 290 – 330 °С, в опубликованных статьях сообщается о снижении доли атомов ниобия, сохранении кристаллической решётки, увеличении размера и уменьшении концентрации частиц данной фазы. Однако отсутствуют данные о закономерности изменения элементного состава частиц фазы β -Nb от их размера и повреждающей дозы в указанном температурном диапазоне.

Опубликованные данные о низкотемпературном (менее 100 °С) облучении частиц фазы β -Nb получены на сплаве Zr-2,5Nb и ограничены повреждающей дозой 3 сна [55], что недостаточно для выявления особенностей и механизмов изменения этой фазы при низкотемпературном нейтронном облучении.

Представленные в литературе результаты об изменении элементного состава и морфологии фазы Лавеса $Zr(Nb,Fe)_2$ под действием реакторного облучения при температуре 290 – 330 °С содержат информацию о выходе атомов Fe из частиц в матрицу и о трансформации кристаллической решётки из ГПУ в ОЦК, однако, как отмечено в работе [72], авторы обращают внимание на отсутствие единого мнения исследователей об элементном составе фазы Лавеса $Zr(Nb,Fe)_2$, что может быть связано с редким применением методики определения элементного состава фазы на экстракционных репликах, особенно для облучённых сплавов. До сих пор не

раскрыт процесс трансформации фазы Лавеса, его поэтапность. Также нет данных о закономерностях изменения элементного состава частиц фазы Лавеса от их размера и повреждающей дозы в указанном температурном диапазоне и при низких (менее 100 °С) температурах, что ограничивает понимание радиационно-индуцированных явлений в данной фазе при нейтронном облучении.

В литературе отмечен факт образования под действием нейтронного облучения при температуре 290 – 330 °С в бинарном сплаве циркония М5 (аналог сплава Э110) мелкодисперсной фазы. Для указанной области температур приводятся зависимости среднего размера и концентрации этих частиц от флюенса нейтронов, но в литературе зависимость этих параметров от повреждающей дозы для сплавов других составов отсутствуют. Представленная в работе [55] информация об образовании радиационно-индуцированной фазы при низкотемпературном (менее 100 °С) облучении получена только на сплаве Zr-2,5Nb. То есть нет или недостаточно данных о закономерностях образования радиационно-индуцированной фазы в сплавах Э110 и Э635 при температурах менее 100 °С и в температурном диапазоне 290 – 340 °С.

В литературе также мало информации о влиянии послерадиационных отжигов на элементный состав и кристаллическую структуру частиц вторых фаз в сплавах Э110 и Э635.

Итак, проведённый анализ литературных данных продемонстрировал важность послереакторных микроструктурных исследований вторых фаз в сплавах циркония, применяемых в ядерной отрасли. Однако, опубликованный объём экспериментальных данных об эволюции избыточных фаз, содержащихся в российских сплавах Э110 и Э635 при реакторном облучении и при послерадиационных отжигах, недостаточен и нуждается в более детальных исследованиях и анализе, что подтверждает актуальность представляемой диссертационной работы.

ГЛАВА 2 Исследуемые материалы и параметры их испытаний

Для изучения влияния реакторного облучения на элементный состав и кристаллическую структуру вторых фаз циркониевых сплавов исследовали микроструктуру фрагментов компонентов ТВС после эксплуатации в реакторах типа ВВЭР-1000, плоских и трубчатых образцов из циркониевых сплавов после облучения в исследовательском реакторе БОР-60, а также направляющего канала СУЗ исследовательского реактора МИР. Был исследован фазовый состав образцов циркониевых сплавов после облучения в ядерном реакторе СМ при температуре менее 100°C.

Также был исследован фазовый состав образцов из облучённых сплавов циркония, подвергнутых после облучения термическому отжигу в условиях автоклава и в гелиевой среде.

Исследования выполнены на отечественных сплавах Э110, Э635 и Э125 как стандартного (штатного), так и экспериментального состава, а также на сплаве NSF, изготовленном в США на заводе Wha Chang. Содержание кислорода в большинстве сплавов было меньше 0,1%, а в сплавах Э110М и экспериментальных типа Э635 – 0,13%. Легирующий состав сплавов представлен в таблице 2.1.

Для сравнения микроструктурных параметров образцов изделий, облучённых в реакторе ВВЭР-1000, с образцами, облучёнными в исследовательских реакторах, был сделан перевод значений достигнутого выгорания топлива в соответствующие им значения повреждающей дозы. Метод перевода описан в разделе 2.2.

Исследования микроструктуры элементов ТВС реактора ВВЭР-1000 после длительных послерадиационных отжигов были выполнены в рамках проекта РФФИ № 19-08-00799 А «Влияние облучения и послерадиационного отжига на анизотропию механических свойств сплава Zr-1%Nb», действующий в 2019-2021 годах (в конкурсе на лучшие проекты фундаментальных научных исследований) по направлению «Фундаментальные основы инженерных наук» (протокол заседания бюро совета РФФИ №7(204) от 28 мая 2018 года).

2.1 Объекты исследований

В таблицах 2.1 – 2.4 приведена информация об исследованных сплавах и образцах, данные о параметрах реакторного облучения и сведения о параметрах послерадиационных испытаний (отжигов).

Термические испытания в автоклаве при температуре 350 °С в течение 240 суток проведены на фрагменте оболочечной трубы Ø9,15x7,72 после облучения в исследовательском реакторе БОР-60, а испытания в электрообогреваемом модуле в гелиевой среде при температуре 380 °С в течение 468 суток на фрагменте оболочки твэла после эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000 (таблица 2.5)

Таблица 2.1 - Легирующий состав исследованных циркониевых сплавов циркония

Марка или условное обозначение сплава	Массовая доля легирующих элементов, %		
	Nb	Fe	Sn
Э110	0,9 – 1,1	0,01 (примесь)	-
Э110 опт.	0,9 – 1,1	0,045	-
Э110М	0,9 – 1,1	0,12	-
Э635	0,9 – 1,2	0,30-0,47	1,10 – 1,42
Э635М	0,8	0,35	0,8
Э635э1 ¹	0,7	0,3	1,2
Э635э2	1	0,3	0,6
Э635э3	1	0,2	0,6
Э635э4	0,8	0,24	-
Э635э5	1	0,035	0,5
Э635э6	1	0,3	0,4
Э635э7	1	0,6	1,2
Э635э8	1	0,4	1

¹ с индексом "э" приводится состав экспериментальных сплавов

Таблица 2.2 – Характеристика образцов после облучения изделий в реакторах типа ВВЭР-1000

Объект исследований	Сплав	Время облучения, лет	Повреждающая доза, сна	Температура облучения, °С
Оболочка твэла	Э110	2,5-6	2,0 – 12,7	290 - 340
Оболочка твэла	Э635	6	2,0 – 17,5	290 – 340
Оболочка твэга	Э110	2,5	3,5 - 14	290 - 340
ЦТ	Э635	3	7 - 10	290 - 323
НК	Э635	5-6	2,5 - 16	290 - 323
уголок каркаса (УК)	Э635	6	17	310

Таблица 2.3 – Характеристика образцов, облучённых в реакторе БОР-60

Сплав	Тип образца	Повреждающая доза, сна
Э110	труба Ø9,15x7,72	10, 33
Э110Г	труба Ø9,15x7,72	18
Э110М	труба Ø9,15x7,72	10 - 25
Э635	труба Ø9,15x7,72	0,8 - 15
Э635	пластинка	23 - 33
Э635	лопатка образца	5,5
Э635М	труба Ø9,15x7,72	10 - 25
Э635э6	труба Ø9,15x7,72	10
NSF	пластинка	57
Э635э5	пластинка	23

Таблица 2.4 – Характеристика образцов после низкотемпературного облучения

Сплав	Объект исследования	Реактор	T _{обл} , °С	Повреждающая доза, сна
Э110	канал СУЗ	МИР	40 - 70	35
Э635	труба Ø9,15x7,72	СМ-2	60	5,3

Таблица 2.5 – Характеристика образцов после облучения и последующего отжига

Сплав	Объект исследования	Реактор (повреждающая доза)	Параметры послерадиационного отжига	
			Температура, °С	Время
Э110, Э125, Э635	отрезок трубы Ø9,15x7,72	БОР-60 (10 сна)	350 (автоклав)	240 суток
Э110	оболочка твэла Ø9,15x7,72	ВВЭР-1000 (18 сна)	380 (печь, гелий)	468 суток

Данные о размере, концентрации, морфологии и элементном составе первичных фаз получали на необлучённых образцах сплава Э110, Э110М, Э125, Э635 и Э635М, произведённых на Чепецком механическом заводе.

Температура облучения образцов, вырезанных из оболочек твэлов, НК, ЦТ, УК, определяется температурой эксплуатации соответствующих изделий. В некоторых случаях в диссертационной работе на графиках приведены значения высотных координат на оболочке твэла или НК, откуда были вырезаны образцы для исследования. Каждой координате соответствует определённая температура облучения (температура теплоносителя) и достигнутая повреждающая доза. Приводимые в работе значения температуры на поверхности оболочек твэлов и на направляющих каналах при эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000 являются расчётными и определялись, используя график, приведённый на рисунке 2.1.

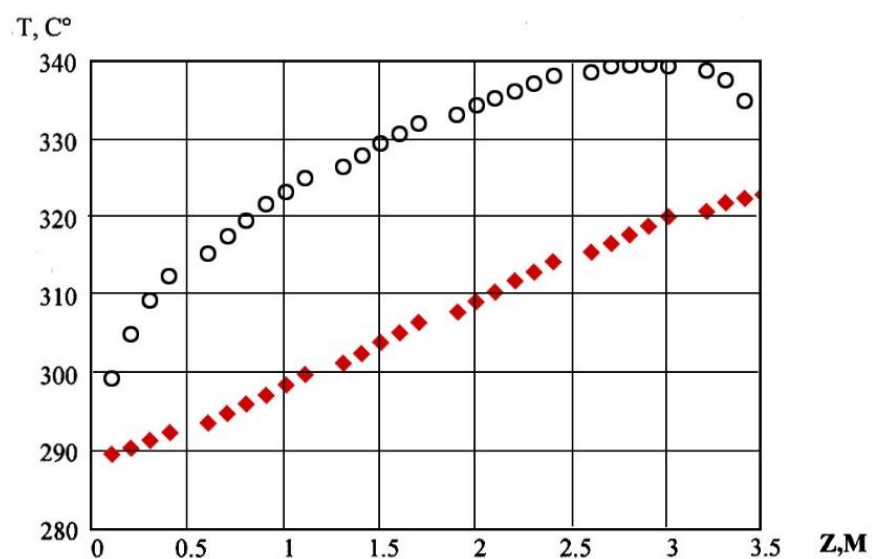


Рисунок 2.1 – Расчётные данные распределения температуры (Т) на поверхности оболочки твэла (пустые кружки) и на направляющем канале (чёрные ромбики) реактора ВВЭР-1000 по высоте (Z) [73]

2.2 Расчёт повреждающей дозы

Так как для выявления закономерностей эволюции фазового состава под действием реакторного облучением были отобраны образцы из циркониевых сплавов, облучённые как в исследовательских, так и энергетических реакторах, отличающихся плотностью потока и спектром нейтронов, то была поставлена задача приведения степени радиационного повреждения, полученного каждым из образцов, к значениям повреждающей дозы.

При изучении изделий, отработавших в энергетическом реакторе, в качестве эксплуатационного параметра используют, как правило, выгорание топлива (МВт·сут/кгU), которое напрямую не характеризует степень радиационного повреждения конструкционных материалов ТВС. Поэтому была проведена работа по выявлению зависимости между значением выгорания топлива и достигнутой повреждающей дозы. В результате был найден коэффициент пропорциональности между этими двумя характеристиками.

В сплавах циркония, содержащих ниобий, при облучении в ядерном реакторе происходит наработка различных изотопов Nb. В частности, на ^{93}Nb по реакции (n, γ) нарабатывается радиоактивный изотоп ^{94}Nb с периодом полураспада 2000 лет. Так как период полураспада ^{94}Nb значительно больше, чем время облучения, то количество образовавшегося изотопа прямо пропорционально достигнутой дозе радиационного повреждения. Для расчёта повреждающей дозы было выбрано несколько оболочек твэлов и НК после эксплуатации в реакторах ВВЭР-1000 Калининской АЭС и Балаковской АЭС. Из каждого изделия было вырезано несколько образцов с разными высотными координатами, что позволило получить образцы, облучённые до различных повреждающих доз. Всего для определения коэффициента пропорциональности было исследовано 36 образцов.

Расчёт повреждающей дозы для каждого образца проводили в 2 этапа: экспериментальное определение удельной активности каждого образца и расчётное восстановление значений повреждающей дозы на основе активности образцов и априорного спектра нейтронов для активной зоны реактора ВВЭР-1000.

Регистрацию гамма-излучения от образцов оболочек проводили с помощью полупроводникового ОЧГ-детектора ORTEC GEM10P4-70PL и многоканального анализатора ORTEC DSPEC jr 2.0. Образцы размещали на расстоянии 110 мм от детектора для минимизации систематической погрешности из-за эффекта каскадного суммирования гамма-квантов.

На гамма-спектрах присутствовали две линии с энергией 702,6 кэВ и 871,1 кэВ, принадлежащие изотопу ^{94}Nb . Измеряли площадь каждого из этих пиков полного поглощения (ППП). Зная массу образца, время набора спектра и эффективность регистрации (определялась по калибровочной кривой) рассчитывали удельную активность (Бк/мг) каждого образца.

Расчёты повреждающей дозы в оболочках твэлов были выполнены с использованием программы SPECTER [74]. Исходными данными для неё являются задаваемое многогрупповое представление энергетического спектра нейтронов, время облучения и химический состав материала.

Метод расчёта удельной активности образцов и набранной ими повреждающей дозы подробно изложен в статье [75]. Суммарная погрешность определения повреждающей дозы составила около 13%.

Для исследованных оболочек твэлов отношение удельной активности образцов из газосборника к удельной активности образцов из середины оболочки находится в интервале от 0,1 до 0,4 (рисунок 2.2). Такое же соотношение должно быть и для значений повреждающей дозы, т.к. удельная активность образца и значение достигнутой повреждающей дозы прямо пропорциональны. Причиной разброса значений (от 0,1 до 0,4) может быть различная плотность потока нейтронов, которая зависит от конструктивных особенностей активной зоны, от места расположения твэла в активной зоне и от удаления до края топливного столба. Данный график позволяет найти соотношение между повреждающими дозами не только для образцов, вырезанных из оболочек твэлов, но и из НК и ЦТ, т.к. во время эксплуатации они испытывают на себе то же самое радиационное воздействие, что и оболочки твэлов (если не рассматривать внутреннюю поверхность со стороны ядерного топлива).

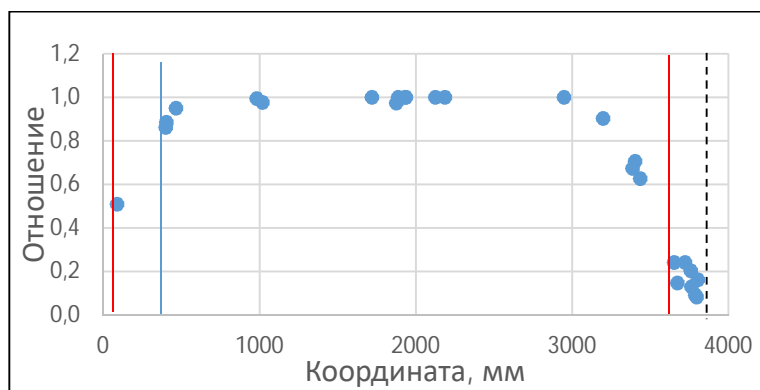


Рисунок 2.2 – Отношения удельных активностей образцов, вырезанных из оболочек ТВЭлов, к максимальному значению удельной активности (для каждого изделия). Вертикальными сплошными линиями отмечены границы топливного столба, а пунктирной – длина ТВЭла до заглушки

На основании полученных данных об удельных активностях и из нейтронно-физических расчётов были получены значения повреждающей дозы для выбранных образцов. Коэффициент пересчёта удельной активности в повреждающую дозу равен 85,7 (рисунок 2.3).

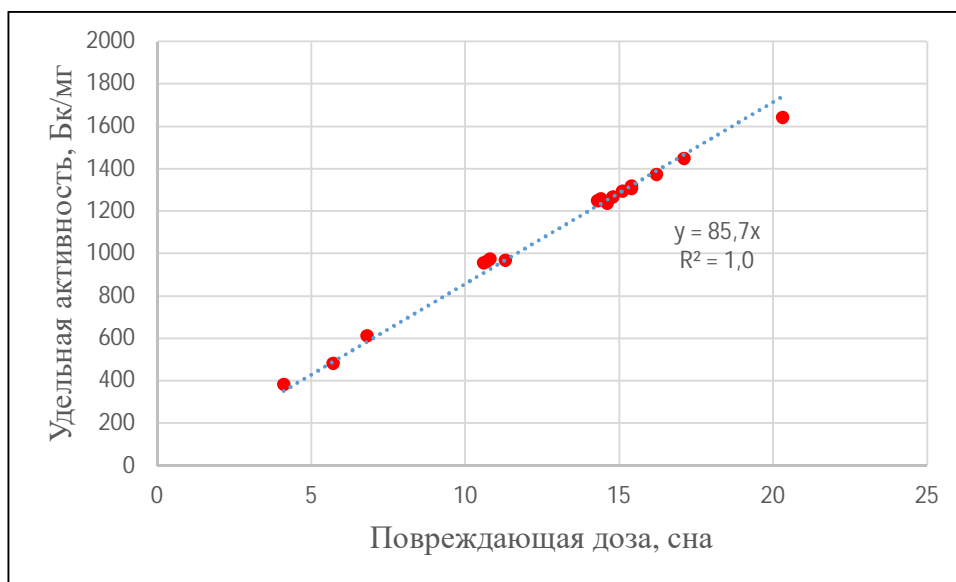


Рисунок 2.3 – Зависимость расчётной повреждающей дозы от удельной активности образцов, вырезанных из оболочек ТВЭлов после эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000

На рисунке 2.4 приведена зависимость выгорания топлива в исследованных твэлах от рассчитанной повреждающей дозы, набранной материалом оболочек; коэффициент пропорциональности между повреждающей дозой и выгоранием топлива равен 0,26. Полученная зависимость позволяет оценить значения повреждающей дозы на определённом участке оболочки твэла, зная выгорание топлива на данном высотном уровне.

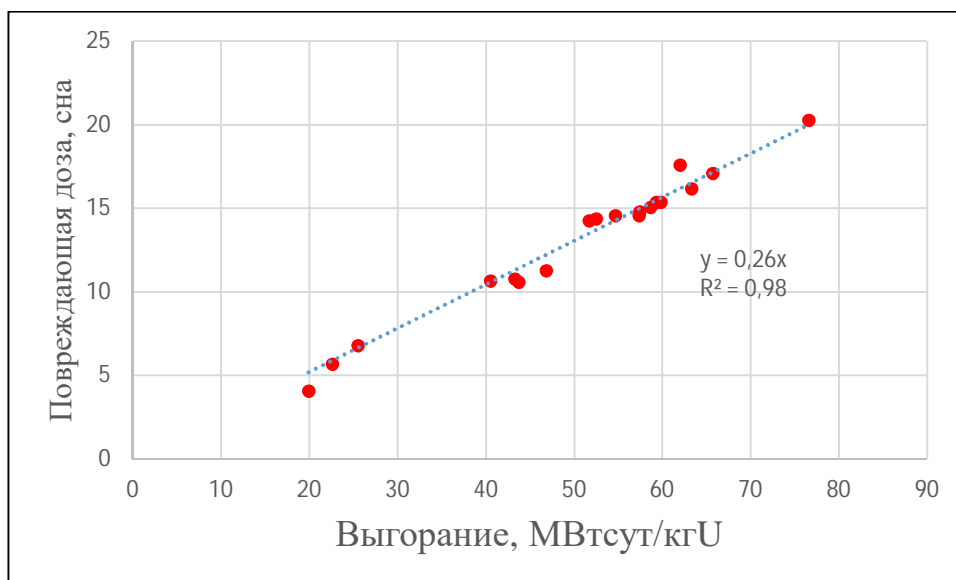


Рисунок 2.4 – Зависимость повреждающей дозы от выгорания ядерного топлива в исследованных твэлах после эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000

Для оценки повреждающей дозы образцов, вырезанных из НК, уголков жёсткого каркаса, оболочек твэлов в области газосборника, а также ЦТ, сначала находили повреждающую дозу оболочки ближайшего твэла, учитывая выгорание, на уровне центра топливного столба. Затем, зная координату вырезки образца и пользуясь соотношением между повреждающими дозами по высоте оболочки твэла реактора ВВЭР-1000 (рисунок 2.2), оценивали повреждающую дозу исследуемого образца.

2.3 Подготовка электронно-микроскопических объектов

Для электронно-микроскопических исследований образцы готовили из трубчатых (фрагменты оболочек твэлов, НК, ЦТ) и плоских объектов (модельные образцы, фрагменты уголков жёсткого каркаса). Работы с облучёнными

материалами на начальном этапе производили в защитной камере с помощью манипуляторов и внутрикамерного оборудования. После этого заготовки образцов вывозили в защитный перчаточный бокс, где завершающие работы по утонению образца производили вручную с помощью пинцета и различных приспособлений.

В защитной камере из трубчатых объектов заготовку в виде диска диаметром 3 мм вырезали медным трубчатым сверлом с применением алмазной пасты АСН-40/28 ПОМГ. Фрагменты плоских изделий сначала утоняли на шлифовальной бумаге до толщины 0,3 мм, затем из них пробойником вырубали дисковую заготовку диаметром 3 мм. Полученную перечисленными способами дисковую заготовку утоняли вручную в перчаточном защитном боксе на шлифовальной бумаге до толщины ~0,1 мм. Утонение заготовок, вырезанных из трубчатых объектов, производили таким образом, чтобы область исследования оказалась в приблизительно в середине трубки (по её толщине). Начиная с толщины ~0,3 мм использовали только шлифовальную бумагу с зернистостью P2500.

Окончательную обработку образцов производили электролитически в двухструевой установке Tenipol фирмы Struers. Для электрополировки использовали электролит на основе метилового спирта с добавлением 5% хлорной кислоты плотностью 1,5 г/см³ и 35% монобутилового эфира этиленгликоля. Рабочая температура электролита минус 20 °С, напряжение электрополировки около 18 вольт. После появления отверстия в диске процесс полировки автоматически прекращался, образец промывали в этиловом спирте и сушили с помощью фильтровальной бумаги.

2.4 Приготовление экстракционных лаково-угольных реплик

Разработан метод приготовления лаково-угольных реплик от облучённых в ядерном реакторе сплавов циркония, который позволяет исключить радиационный фон от облучённых образцов и паразитное влияние матрицы, что положительно сказывается на точности элементного анализа выделений вторых фаз с помощью системы рентгеновского микроанализа. Приготовление реплики проводили следующим образом.

После механической полировки образца производили химическое травление его поверхности с помощью электролита. Используемый электролит: $45\% \text{HNO}_3 + 45\% \text{H}_2\text{O} + 10\% \text{HF}$. Цель травления - растворить матрицу в поверхностных слоях образца, так, чтобы на поверхности остались только частицы второй фазы. Затем на протравленную поверхность наклеивали целлюлозную плёнку, смягчённую в ацетоне. После высыхания плёнку с приклеенными к ней частицами вторых фаз отделяли от образца и напыляли на неё угольную плёнку. На напылённую угольную плёнку наносили каплю желатина. После высыхания желатина целлюлозную плёнку растворяли в ацетоне, а желатин растворяли в 10% растворе роданистого аммония. После растворения основы реплики оставшуюся угольную плёнку с экстрагированными частицами второй фазы вылавливали на медную сетку (200 mesh).

Готовая реплика представляла собой угольную подложку, прозрачную для электронов с извлечёнными из образца частицами вторых фаз.

Выводы по главе 2

Для проведения микроструктурных исследований были отобраны:

- фрагменты изделий и конструкции ТВС (оболочки твэлов, НК, ЦТ, уголки каркаса) реакторов типа ВВЭР после эксплуатации, облучённых до повреждающих доз от 2 до 19 сна,
- образцы после облучения в исследовательском ядерном реакторе БОР-60 при температуре 315 - 330 °С до повреждающих доз от 0,8 сна до 57 сна,
- образцы, облучённые в низкотемпературном диапазоне 40 - 70 °С в исследовательском ядерном реакторе СМ и МИР (повреждающая доза около 5 и 35 сна).
- образцы после облучения и последующего отжига при температуре 350 °С в течение 240 суток и оболочки твэлов, испытанных при температуре 380 °С в течение 468 суток.

Для облучённых сплавов циркония были отработаны методики подготовки электронно-микроскопических образцов.

Наведённая активность от объектов исследования после их облучения в ядерном реакторе определяет специфику работы с ними, а именно:

- дистанционное обращение с помощью манипуляторов или пинцета;
- вырезка и шлифовка образцов в защитной камере и перчаточном боксе;
- применение индивидуальных средств защиты;
- транспортировка образцов в защитном контейнере;
- приготовление лаково-угольных реплик.

Получена зависимость повреждающей дозы, накопленной материалом оболочки тепловыделяющих элементов после эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000 от выгорания ядерного топлива. Сделана оценка величины повреждающей дозы в оболочке тепловыделяющих элементов на участке газосборника.

ГЛАВА 3 Оборудование и методы исследования

В данной главе приводятся характеристики исследовательского оборудования, которое применялось для получения экспериментальных данных, а также методы получения результатов и их обработки.

3.1 Просвечивающие электронные микроскопы

Исследования микроструктуры образцов проводились на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2000 FXII (фирма JEOL) при ускоряющем напряжении 120кВ и TECNAI G2 20 STWIN (фирма FEI) при ускоряющем напряжении 200 кВ. В таблице 3.1 приведены основные технические характеристики этих микроскопов.

3.1 - Основные технические характеристики микроскопов

Характеристика	Значение	
	JEM	TECNAI
Разрешение по точкам, нм	0,5	0,25
Разрешение по линиям, нм	0,2	0,144
Угол наклона образца	$\pm 45^\circ$	$\pm 40^\circ$
Диапазон увеличений	x50 – x800 000	x19 – x910 000
Ускоряющее напряжение	80 – 120 кВ	20 – 200 кВ

Элементный анализ выделений избыточных фаз проводился с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализатора, как приставки к электронному микроскопу. На микроскопе JEM-2000 FXII использовалась система рентгеновского микроанализа EDAX GENESIS XM 2 60, а на микроскопе TECNAI G20 STWIN - Inca Energy TEM с детектором X-MaxTEM 80mm².

Характеристики анализатора EDAX GENESIS XM 2 60:

- Детектор Si(Li), площадь детектора 10 мм²
- Разрешение не хуже 132эВ на линии Mn K α при скорости счета 1 000 имп/сек;

- Определяемые элементы: от Be до Pu;
- Скорость счета от 1 000 до 200 000 имп/сек;
- Охлаждение жидким азотом (постоянно);
- Окно детектора: ультра-тонкое (SUTW);
- Необходимый угол наклона образца 30°.

Характеристики анализатора INCA Energy TEM:

- Детектор Si(Li), площадь детектора 80 мм²
- Разрешение не хуже 127эВ на линии Mn Ka при скорости счета 20 000 имп/сек;
- Определяемые элементы: от Be до Pu;
- Скорость счета от 1 000 до 200 000 имп/сек;
- Охлаждение методом Пельтье (без применения жидкого азота);
- Окно детектора: ультра-тонкое полимерное (SATW);
- Необходимый угол наклона образца 15°;
- Время охлаждения детектора (выход на рабочий режим) ~4 минуты.

На микроскопе JEM-2000 FXII изображение микроструктуры фиксировалось с помощью цифровой фотокамеры Mega View III с использованием программы Analysis v. 3.2, а на микроскопе TECNAI G2 20 STWIN с помощью цифровой фотокамеры Orius SC200D 2 с использованием программы Digital Micrograph v1.9. Данные программы использовались и для обработки полученных снимков (измерение линейных размеров, площадей, количества объектов).

3.2 Определение средних размеров выделений вторых фаз

Размеры частиц определяли по их проекционному изображению прямым способом, т.е. путём измерения диаметра проекции каждой частицы на электронно-микроскопическом снимке. Так как обычно частицы вторых фаз имеют округлую форму, близкую к шарообразной, то измеряли диаметр. В случае если проекция частицы имела другую глобулярную форму, то определяли её эквивалентный

диаметр, т.е. диаметр круга, площадь которого равна площади сечения измеряемой частицы.

Для измерения размера частиц электронно-микроскопические снимки получали при оптимальном для этого увеличении микроскопа. Количество снимков выбиралось таким, чтобы общее количеством измеренных частиц (объём выборки) составляло не менее 300 штук.

Средний размер \bar{d} частиц вторых фаз определяли как среднее арифметическое всех измеренных размеров по формуле:

$$\bar{d} = \frac{\sum d_i}{N}, \quad (3.1)$$

где N – общее количество частиц, d_i – диаметр i -ой частицы.

За размер мелкодисперсной радиационно-индуцированной фазы в виде пластинчатых выделений размером до 15 нм брали длину их проекции, т.е. максимальный размер. Снимки данных частиц были получены при увеличении микроскопа от 300 000 до 400 000.

При измерении линейных размеров объектов на электронно-микроскопических снимках была оценена систематическая и случайная погрешность.

Наибольший вклад в величину систематической погрешности даёт ошибка, связанная с погрешностью самого микроскопа (абберации, астигматизм, не соответствие токов в линзах увеличению и т.д.). Согласно литературным данным [75], погрешность увеличения электронного микроскопа составляет примерно 5%, если при этом соблюдаются соответствующие предосторожности (выполнена юстировка, правильное положение объекта по высоте, настроена резкость). Поэтому на основании авторитетных литературных данных [76] систематическая погрешность, связанная с микроскопом, была принята равной **5%**.

В процессе определения среднего размера частиц, диаметр каждого выделения определялся однократным прямым измерением на снимке. Поэтому на основании лишь одного измерения невозможно оценить случайную погрешность, а значит дисперсию и СКО. Для оценки величины случайной погрешности была

проведена серия многократных измерений нескольких частиц. Случайная ошибка составила примерно 5%.

Учитывая систематическую и случайную погрешности, ошибка измерения линейных размеров в просвечивающем электронном микроскопе принята равной около 10%.

При анализе среднего размера частиц вторых фаз для анализа разброса их размеров относительно среднего значения в диссертации приведены гистограммы распределения частиц по размеру. Для построения распределения полученный массив данных разбивали на ряд размерных интервалов или групп. Чаще всего производили разбивку на 20 групп. Колоколообразный профиль гистограммы с одним пиком является признаком нормального распределения.

3.3 Определение концентрации выделений вторых фаз

Концентрация - число частиц в единице объема. При просвечивании электронным лучом фольги, имеющей конечную толщину t , концентрацию выделений вторых фаз определяли по формуле:

$$\rho = \frac{N}{S \cdot (t + \bar{d})}, \quad (3.2)$$

где N - число частиц на снимке;

S - площадь снимка;

t - толщина фольги;

\bar{d} - средний размер выделений.

Сумма $t + \bar{d}$ определяет объём материала, в котором находятся центры частиц, видимых на изображении, если же их центры расположены вне этого объёма, то они не видны. Т.е. если частица видна на изображении, значит её центр находится в фольге толщиной $t + \bar{d}$ [77].

Ошибка определения концентрации выделений вторых фаз оценена равной примерно 30%, которая в основном связана с точностью определения толщины фольги.

3.4 Определение объёмной доли частиц второй фазы

Объёмная доля – безразмерная величина, равная отношению объёма какого-то вещества в объёме (V_1) к общему объёму (V). В случае с частицами вторых фаз объёмная доля равна отношению суммарного объёма всех частиц в выбранном объёме материала к этому объёму. Обычно значение умножают на 100%, чтобы получить процентное содержание.

Объёмная доля обозначается по-разному (Q , α , φ , ΣV и т.д.) и её можно вычислить двумя способами.

1. По формуле (3.3), вычислив суммарный объём всех глобулярных частиц и объём фольги на снимке.

$$\varphi = \frac{V_1}{V} \quad (3.3)$$

$$\text{В свою очередь, } V_1 = \sum \frac{\pi}{4} \bar{d}_i^3, \quad (3.4),$$

где d_i – эквивалентный диаметр i -й частицы.

2. По формуле, используя концентрацию (ρ) и средний диаметр (\bar{d}) частиц второй фазы в материале. В зависимости от формы частицы, формула может иметь различный вид:

$$\text{для сферических} - \varphi = \frac{\pi}{4} \cdot \bar{d}^3 \cdot \rho \quad (3.5)$$

$$\text{для цилиндрических} - \varphi = \frac{\pi}{4} \cdot \bar{d}^2 \cdot \rho \cdot h \quad (3.6)$$

$$\text{для чечевицеобразных} - \varphi = \frac{\pi}{6} \cdot \bar{d}^2 \cdot \rho \cdot h \quad (3.7),$$

где h – средняя толщина частицы.

3.5 Определение толщины фольги

Толщина исследуемой фольги определялась тремя способами:

- по экстинкционным контурам на границе зёрен;
- по СВВД картинам в сходящемся пучке электронов;
- экспертная оценка.

В первом случае зерно или прилегающий к границе зерна участок фольги должны находиться в дифракционных условиях, соответствующих двулучевому приближению. В этом случае получали темнопольное изображение малоугловой границы зерна в свете рефлекса $\bar{\mathbf{g}}$ и производили подсчёт числа светлых экстинкционных контуров на этой границе. С учётом действующего вектора $\bar{\mathbf{g}}$, по таблице экстинкционных длин [76] определялось значение экстинкционного расстояния $\xi_{\mathbf{g}}$. Тогда толщина фольги принималась равной числу экстинкционных полос, умноженных на величину $\xi_{\mathbf{g}}$. Погрешность этого метода составляет $\pm 1/2 \xi_{\mathbf{g}}$, что составляет для циркония в зависимости от действующего отражения значение порядка (15 ÷ 50) нм [76].

Во втором случае получали микродифракционную картину с выбранного участка фольги в сходящемся пучке электронов. При этом дифракционное пятно представляет собой диск, на котором проявляется тонкая структура дифрагированного пучка. Съёмку проводили при двулучевом приближении.

При динамических условиях дифракции и при учете аномального поглощения, что реализуется в относительно толстых кристаллах, толщина фольги определялась по формуле:

$$t = \frac{\sqrt{2} \cdot d^2}{\lambda} \sqrt{\left(\frac{R_1}{2R}\right)^2 - 2\left(\frac{R_2}{2R}\right)^2 + \left(\frac{R_3}{2R}\right)^2}, \quad (3.8)$$

где d - межплоскостное расстояние, соответствующее действующему вектору $\bar{\mathbf{g}}$;
 λ - длина волны электронов (при ускоряющем напряжении 120кВ $\lambda=0,003348$ нм, при 200 кВ – $\lambda=0,00251$ нм);

R_1, R_2, R_3 - расстояние от главного максимума дифрагированного пучка до трех минимумов интенсивности, следующих один за другим (см. схему на рисунке 3.1);

R - расстояние между прямым и дифрагированным пучком.

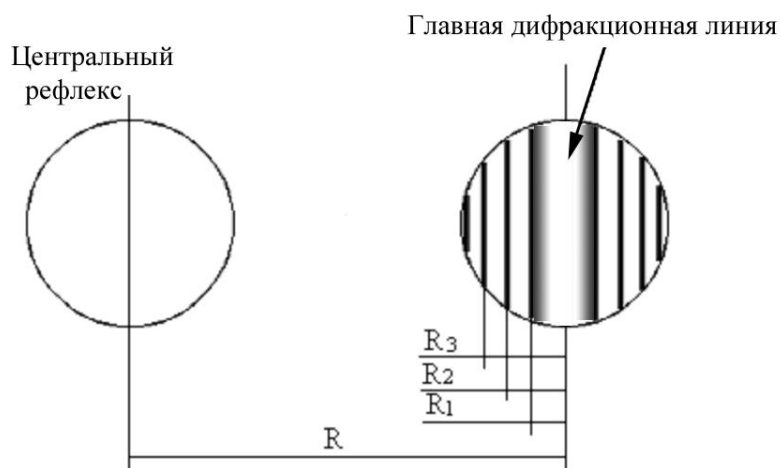


Рисунок 3.1 – Схематическое изображение дифракционных пятен в режиме СВВД при динамических условиях дифракции

Величины R_1 , R_2 , R_3 и R измерялись на электронном изображении в пикселах.

В случае кинематического приближения, когда аномальное поглощение отсутствует, что реализуется для тонких фольг, толщина фольги будет равна:

$$t = \frac{2R \cdot d^2}{\Delta R \cdot \lambda}, \quad (3.9)$$

где ΔR - расстояние между двумя соседними минимумами в распределении интенсивности дифрагированного пучка. Остальные обозначения приведены выше.

Метод определения толщины фольги по тонкой структуре дифрагированного пучка гораздо точнее, чем по подсчету экстинкционных контуров на границе зерна. По оценкам относительная погрешность в данном случае не превышает 10%. Однако этот метод для облучённых материалов трудно применить из-за насыщенности кристаллической решётки радиационными дефектами.

В третьем случае, когда не было возможности применить первые два, толщина фольги оценивалась по удалённости от края фольги, по степени прозрачности участка фольги для электронов, по степени размытия рефлексов на электронограмме. В итоге, учитывая перечисленные критерии, в большинстве случаев делалась экспертная оценка толщины фольги.

3.6 Определение кристаллической структуры фаз

Анализ типа и параметров кристаллической решётки проводили по микродифракционным картинам методом сопоставления измеренных углов и межплоскостных расстояний с расчётными значениями. Микродифракции были получены либо с применением селекторной диафрагмы (метод SAD), либо в сходящемся пучке электронов (картины Косселя – Мелленштедта [78]). Для получения нескольких сечений обратной решётки от одного и того же объекта исследования (частицы фазы) использовали гониометр для наклона образца. Измерение расстояний и углов между рефлексами проводили на полученных снимках микродифракционных картин.

При использовании метода сходящегося пучка электронов диаметр электронного пучка был около 30 нм, что в большинстве случаев позволяло освещать им только исследуемую частицу второй фазы, не захватывая окружающую матрицу. Это позволило исключить наложение друг на друга микродифракционных картин от исследуемой фазы и матрицы, что упрощает их анализ.

Межплоскостное расстояние семейства плоскостей в кристаллической решётке рассчитывали по формуле:

$$d = \lambda L / R, \quad (3.10)$$

где d – расстояние между атомными плоскостями (межплоскостное расстояние) на которых произошло преломление пучка электронов и формирование данного рефлекса;

R – измеренное расстояние между центральным и анализируемым рефлексами;

λL – постоянная прибора.

Произведение λL является характеристикой оптической системы микроскопа в режиме микродифракции и в целом остаётся величиной постоянной, меняясь незначительно в зависимости от положения образца по высоте и фокусировки объективной линзы.

В качестве эталона для определения величины λL использовали микродифракции от матрицы (в сплаве циркония это α -Zr). Зная индексы сечения

обратной решётки матрицы (эталона) определяли расстояния R и d , а по формуле (3.10) - постоянную прибора λL . Полученное значение постоянной прибора использовали при анализе МД от неизвестной фазы.

3.7 Определение элементного состава фаз

При взаимодействии электронного пучка с материалом исследуемого образца возникает характеристическое рентгеновское излучение. Применение энергодисперсионного рентгеновского анализатора, как приставки к просвечивающему электронному микроскопу, позволяет определить элементный состав фаз исследуемого материала. Часть результатов анализа элементного состава частиц вторых фаз, представленных в диссертационной работе, получена с помощью системы рентгеновского микроанализа GENESIS XM 2 60 (фирма EDAX) на микроскопе JEM-2000 FXII, а часть – с помощью системы рентгеновского микроанализа INCA Energy TEM на микроскопе TECNAI G2 20 STWIN.

Элементный состав выделений второй фазы в основном определяли, используя экстракционные лаково-угольные реплики. Иногда при исследовании частиц фазы Лавеса применяли фольги, в этом случае, чтобы исключить влияние матрицы, находили отношение Fe/Nb.

В диссертации элементный состав выделений вторых фаз приведён в атомных процентах. Результаты количественного анализа и погрешность рассчитывали с помощью программ обработки спектров, входящих в состав систем рентгеновского микроанализа GENESIS и INCA.

В представленной работе приведены графики зависимости состава выделений вторых фаз от их размера (рисунок 3.2). Для построения графиков были получены энергодисперсионные рентгеновские спектры от разных по величине частиц, при этом стремились охватить весь диапазон размеров от минимального до максимального. В среднем для построения одного графика производили элементный анализ 20 частиц. Диаметр электронного пучка выбирали таким, чтобы интенсивность генерируемого рентгеновского характеристического излучения была от 3000 до 6000 имп./сек., при этом "живое" время набора спектра составляло

от 100 до 200 секунд. При анализе частиц малого диаметра интенсивность характеристического излучения была меньше указанных значений, в этом случае увеличивали время набора спектра.

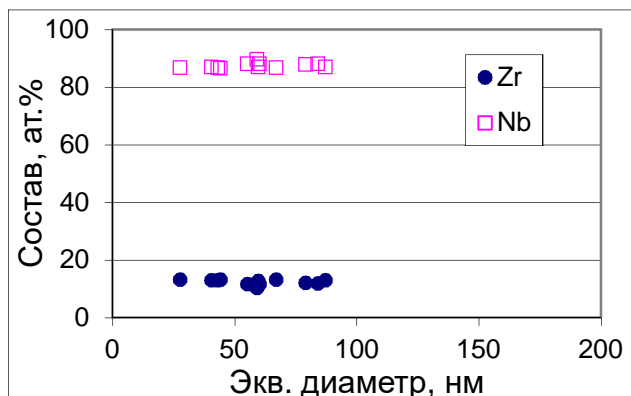


Рисунок 3.2 – Пример графика зависимости состава частиц фазы β -Nb от размера в необлучённом сплаве Э110

Выводы по главе 3

Для проведения микроструктурных исследований облучённых сплавов циркония были отработаны методы исследования микроструктуры:

- Измерение размеров и концентрации объектов микроструктуры;
- Определение объёмной доли частиц вторых фаз;
- Определение типа и параметров кристаллической решётки методом дифракции от выделенной области и методом дифракции в сходящемся пучке электронов;
- Исследование микроструктуры в отражённом пучке электронов (темнопольные снимки);
- Определение состава частиц вторых фаз, извлечённых на лаково-угольную реплику.

Применение перечисленных методов ТЭМ-исследований к изучению характеристик фазового состава циркониевых сплавов позволило выявить особенности изменений формы, размера, элементного состава и кристаллической структуры выделений вторых фаз под действием реакторного облучения.

Глава 4 Эволюция вторых фаз в сплавах циркония при облучении и послерадиационных отжигах

В данной главе приведены результаты исследования выделений вторых фаз в циркониевых сплавах после облучения в ядерном реакторе и выполнен анализ полученных результатов.

4.1 Фаза β -Nb

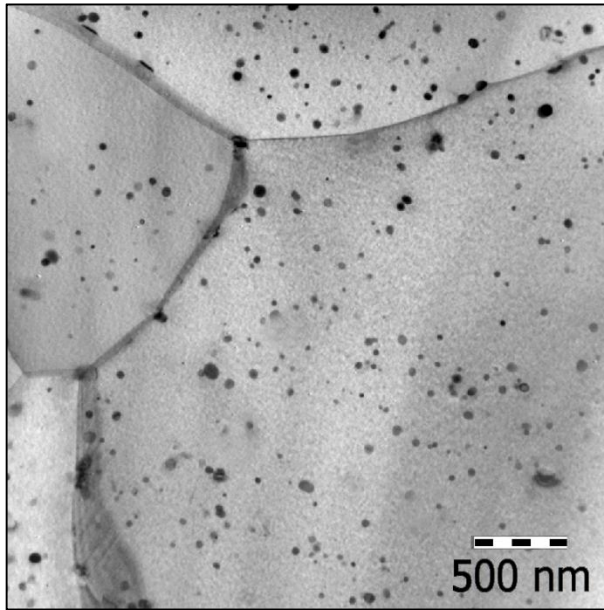
4.1.1 До облучения

Фаза β -Nb является основной избыточной фазой в российских сплавах Э110, Э110М, Э110опт и Э125. Частицы данной фазы имеют глобулярную форму (рисунок 4.1) и обычно в материале оболочечных труб распределены равномерно, изредка выстраиваются в ряды вдоль направления прокатки [81]. Минимальный размер может составлять несколько нанометров, а максимальный до 200 нм. Средний размер частиц зависит от термомеханической обработки и в различных плавках или изделиях находится в диапазоне от 35 нм до 50 нм. Гистограммы распределения частиц данной фазы по размеру для двух разных плавки представлены на рисунке 4.1 в и 4.1 г. Концентрация частиц в необлучённом состоянии находится в интервале от $18 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$ до $35 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$. Значения среднего диаметра, концентрации и объёмной доли для двух плавки сплава Э110 приведены в таблице 4.1.

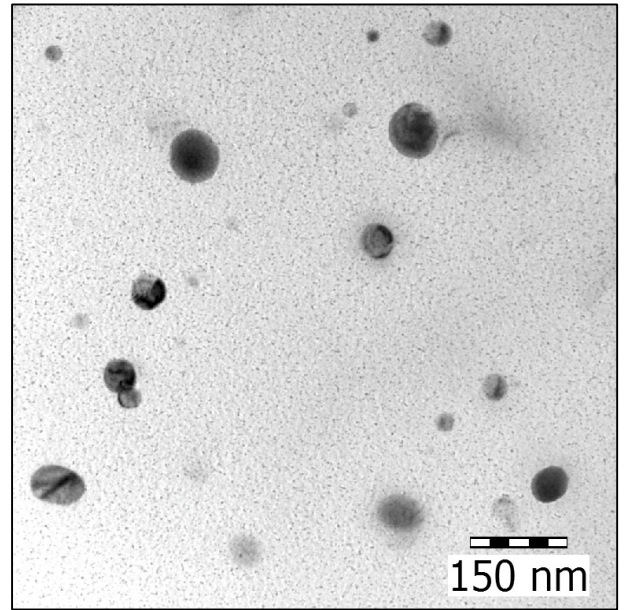
В необлучённом состоянии частицы β -Nb содержат около 90 ат.% Nb и его содержание почти не зависит от размера частиц [82]. Для частиц диаметром менее 50 нм (рисунок 4.2) содержание Nb по мере уменьшения диаметра немного снижается. Отмечено, что элементный состав фазы не зависит от содержания Nb в сплаве и от наличия примеси Fe. Например, её состав одинаков в сплавах Э110 и Э125, а также в сплаве Э110М, содержащем 1 мас.%Nb и 0,12 мас.%Fe (рисунок 4.2г).

Тип кристаллической решётки и её параметры были определены по микродифракционным картинам Косселя - Мелленштедта (рисунок 4.3). Анализ микродифракций показал, что данная фаза обладает ОЦК-решёткой с параметром

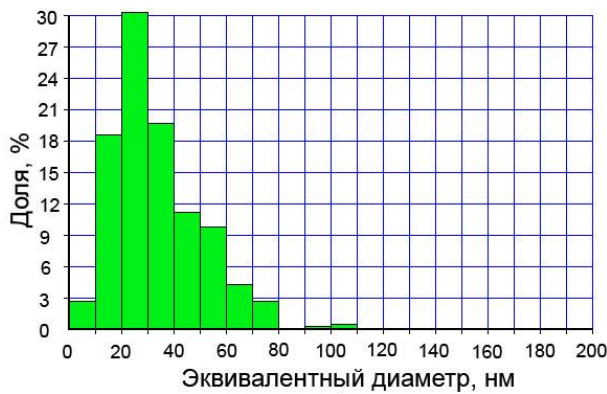
решётки около 0,331 нм, что хорошо согласуется с результатами других исследователей [16].



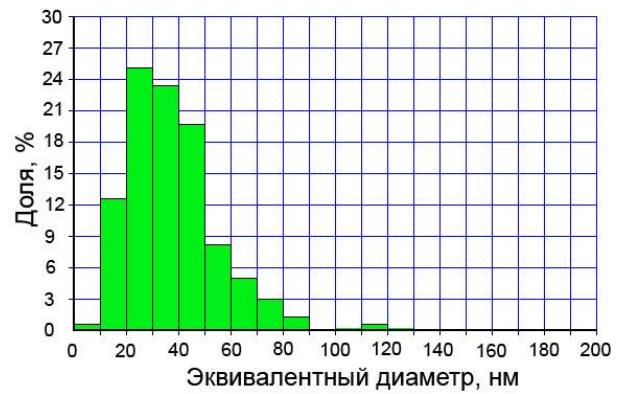
а



б



в



г

Рисунок 4.1 – Частицы β -Nb при разных увеличениях микроскопа (а, б) в двух разных слитках (плавках) необлучённого сплава Э110 и гистограммы распределения частиц по размерам (в, г) в них соответственно

Таблица 4.1 – Средний диаметр, концентрация и объёмная доля частиц фазы β -Nb в двух плавках необлучённого сплава Э110

Условный номер плавки	Средний диаметр, нм	Концентрация, 10^{19} м^{-3}	Объёмная доля, %
1	38	23	1,1
2	34	35	1,2

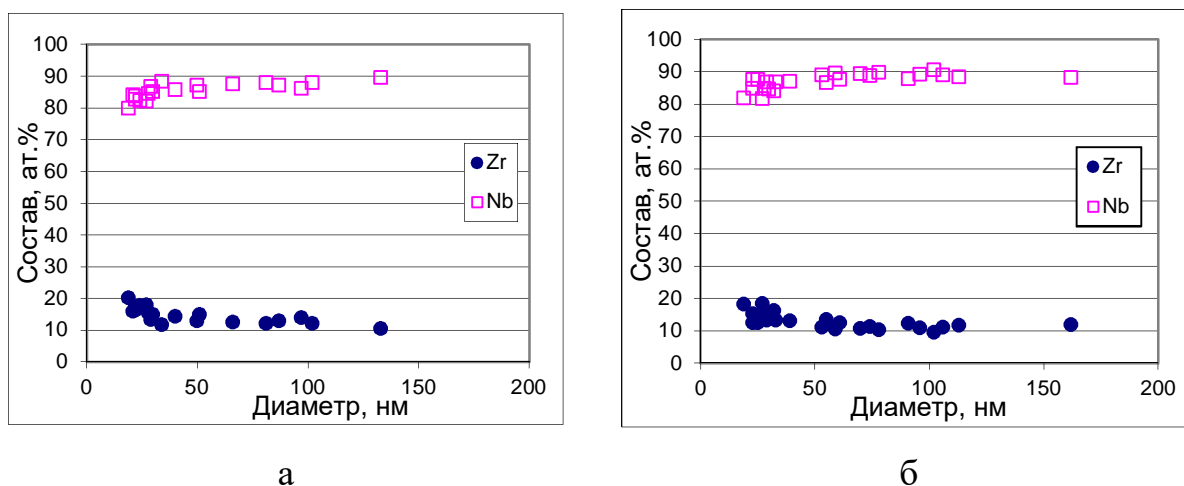


Рисунок 4.2 – Графики зависимости элементного состава частиц β -Nb от их размера в необлучённых сплавах Э110 (а) и в Э110М (б)

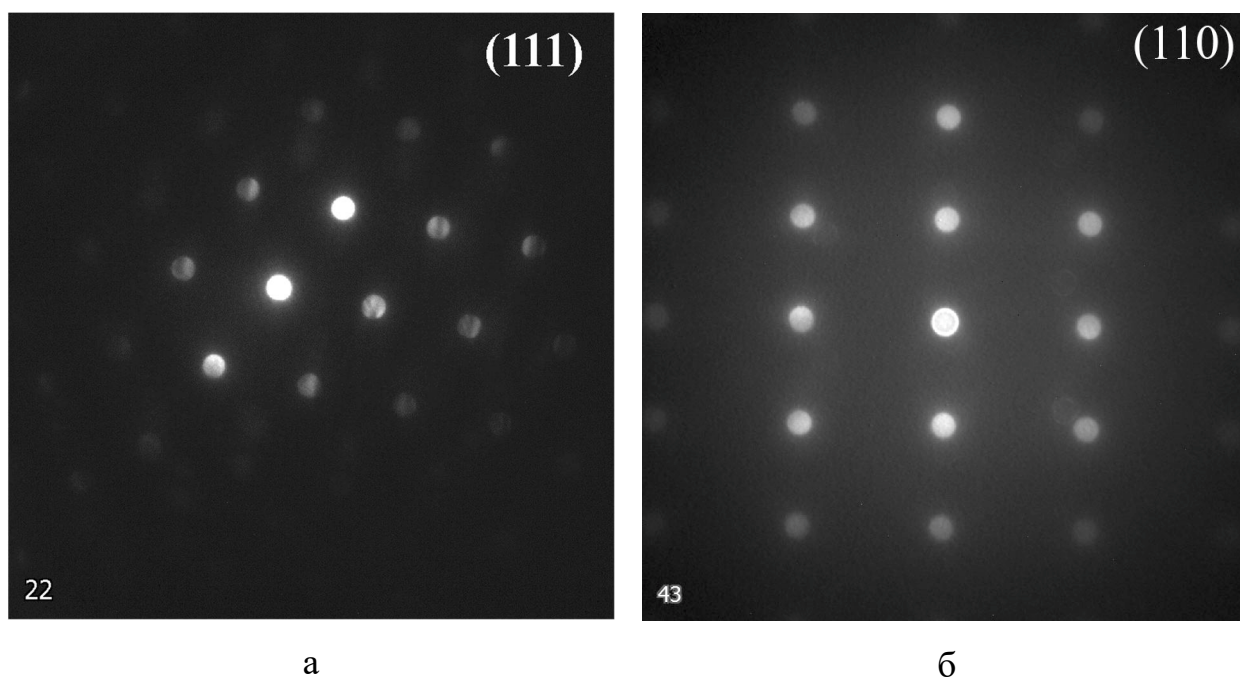


Рисунок 4.3 – Микродифракционные К-М картины от частиц β -Nb в необлучённом сплаве Э110

4.1.2 Влияние облучения в температурной области 40 - 70°C

После облучения при температуре 40 - 70 °C был исследован материал трубы СУЗ из сплава Э110, отработавшей в реакторе МИР в течение 37 лет [79, 89]. За время эксплуатации в центральной части изделия была достигнута повреждающая доза 35 сна. Для исследования было выбрано два образца: из центральной и верхней

части изделия. Верхняя часть была далеко за пределами а.з., поэтому облучение её нейтронами почти не происходило и микроструктуру данного образца можно считать близкой к необлучённому состоянию. Облучение при этой температуре привело к значительному изменению элементного состава частиц β -Nb и к образованию в них радиационных дефектов в виде дислокационных петель.

При определении элементного состава частиц β -Nb были построены графики зависимости их состава от размера (рисунок 4.4). Из графиков видно, что чем меньше диаметр частицы, тем меньше ниобия она содержит. В центральной части изделия, где повреждающая доза была максимальной, частицы, в зависимости от размера, содержат от 20 до 40 ат.% ниобия.

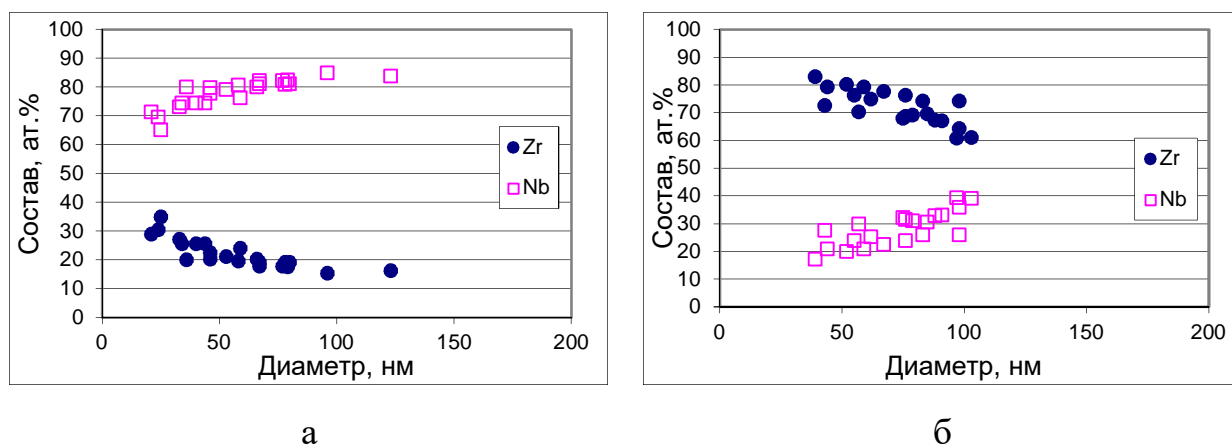
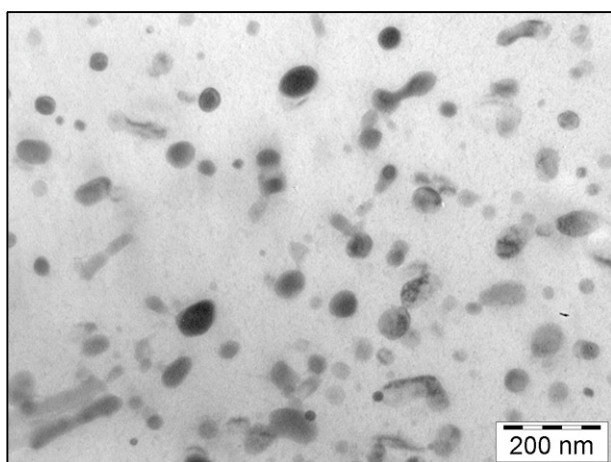
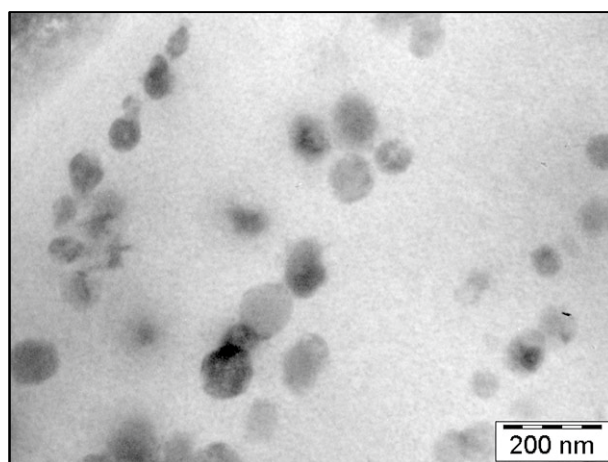


Рисунок 4.4 – Графики зависимости элементного состава частиц β -Nb в верхней части (а) и центральной части (б) трубы СУЗ реактора МИР после 37 лет эксплуатации при температуре 40 - 70 °С

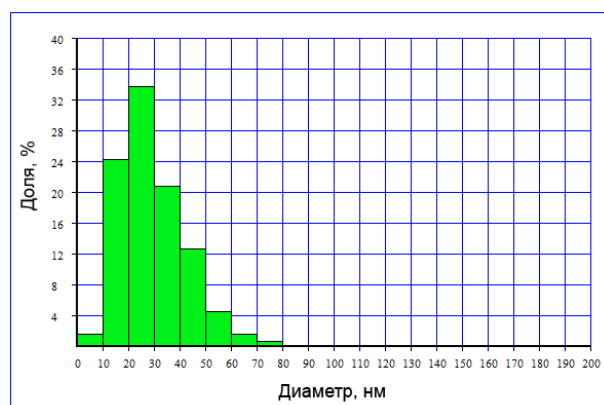
Средний размер частиц β -Nb в верхней части трубы СУЗ около 30 нм, а в центральной части – 65 нм, т.е. за время эксплуатации средний размер частиц увеличился примерно в 2 раза. Увеличение размера частиц не привело к заметному изменению их формы, которая осталась близкой к сферической (рисунок 4.5).



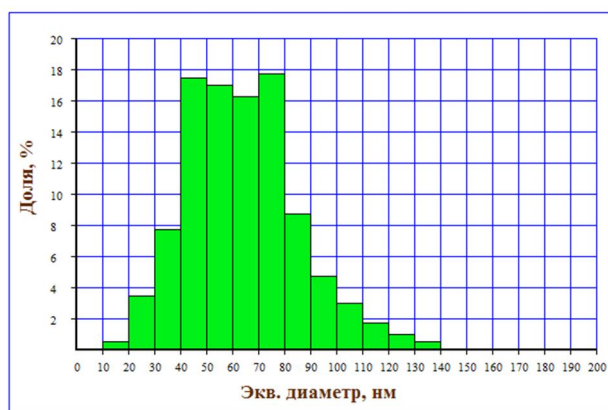
а



б



В



Г

Рисунок 4.5 – Частицы фазы β -Nb и их распределение по размерам в верхней (а, в) и центральной части (б, г) трубы СУЗ реактора МИР после 37 лет эксплуатации при температуре 40-70 °С

Полученные микродифракционные картины от частиц β -Nb показали, что столь длительное нейтронное облучение при температуре 40-70 °С не привело к аморфизации данной фазы, она сохранила первоначальную ОЦК-решётку. В верхней части трубы, которая почти не подверглась нейтронному облучению, параметр решётки $a=3,307 \text{ \AA}$. В центральной части изделия, где была достигнута максимальная повреждающая доза, параметр решётки $a=3,52 \text{ \AA}$, что близко к значению $a=3,617 \text{ \AA}$ для β -Zr. Если сравнивать параметр кристаллической решётки и элементный состав частиц фазы β -Nb до и после облучения, то видно, что данная фаза по своему составу и кристаллической решётке приближается к фазе β -Zr, т.е. под действием нейтронного облучения при температурах менее 100 °С происходит

постепенная трансформация β -Nb в β -Zr с сохранением типа кристаллической решётки. Возможно, что уже на этой стадии этот тип фазы в облучённом образце правильнее обозначить, либо как "фаза β -Zr", либо "трансформированная фаза β -Nb".

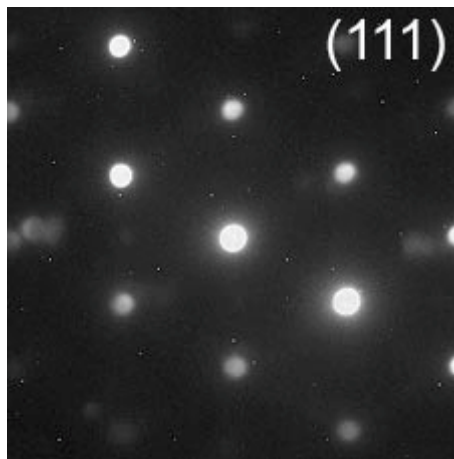


Рисунок 4.6 – Микродифракционная картина от частицы фазы β -Nb после облучения до повреждающей дозы 35 сна при температуре 40 – 70 °С

4.1.3 Влияние облучения в температурной области 290 - 340 °С

Под действием нейтронного облучения в условиях ядерного реактора на тепловых нейтронах в частицах β -Nb образуются радиационные дефекты (рисунок 4.7) и происходит изменение их элементного состава. Процентное содержание атомов Zr в фазе увеличивается, а Nb соответственно уменьшается. Зарубежные исследователи указывают, что минимально возможное содержание Nb в облучённых частицах β -Nb составляет 50%, т.е. отношение Zr/Nb стремится к значению 1. По их мнению, такой состав является равновесным при температуре облучения около 300°С [51]. Однако полученные в НИИАР данные демонстрируют, что содержания Nb в частицах малого диаметра может снижаться вплоть до 40 – 50 ат.% [83]. При этом из фазы атомы ниобия не диффундируют в матрицу, что подтверждается отсутствием повышенного содержания Nb в матрице вблизи частиц β -Nb (рисунок 4.8) [81].

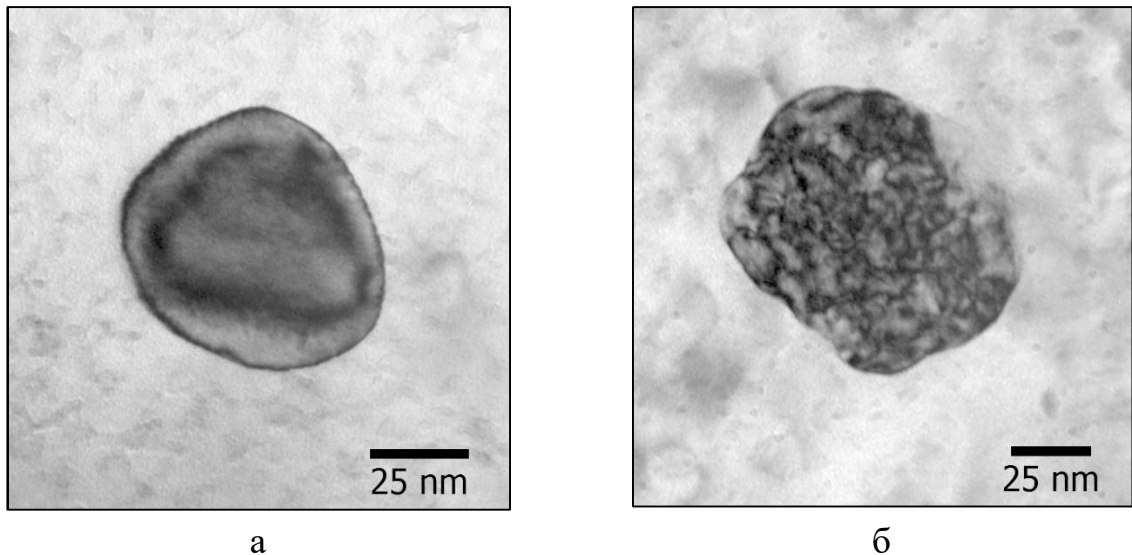


Рисунок 4.7 – Структура фазы β -Nb до (а) и после нейтронного облучения (б) при температуре 340 °С до повреждающей дозы 11,4 сна

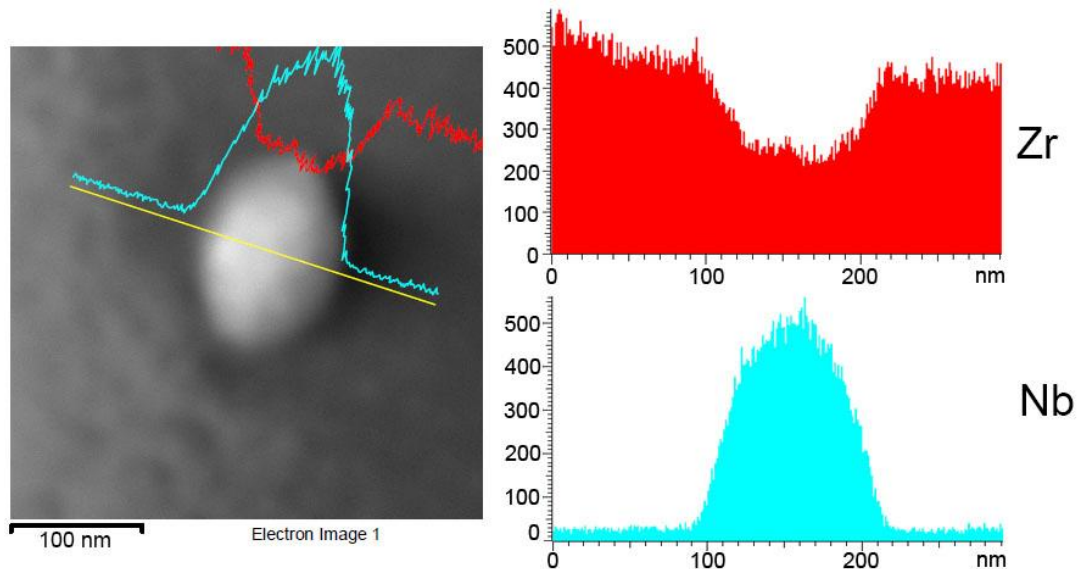


Рисунок 4.8 – Распределение Zr и Nb вдоль линии сканирования, пересекающей частицу β -Nb и матрицу в сплаве Э110 после облучения в ядерном реакторе ВВЭР-1000 до повреждающей дозы 11 сна

В отличие от необлучённого состояния, элементный состав частиц β -Nb после облучения зависит от их размера (рисунок 4.9). В частицах бóльшего диаметра процентное содержание атомов Nb выше, чем в маленьких. Например, после нейтронного облучения до повреждающей дозы 23 сна в частицах диаметром 150 нм содержится около 55 ат.% Nb, а в частицах 50 нм – 40 ат.%. Скорее всего, это объясняется тем, что изменение элементного состава начинается в первую

очередь с периферийных областей, распространяясь к центру, и для крупных частиц требуется больше времени для изменения элементного состава по всему объёму фазы. В итоге за одно и то же время соотношение атомов Nb и Zr в крупных частицах изменяется не так сильно, как в частицах малого размера.

На рисунке 4.10 приведены графики зависимости содержания Nb в частицах диаметром 50 нм и 150 нм от достигнутой повреждающей дозы после облучения в реакторе БОР-60 и ВВЭР-1000. Зависимости одинаковые, что свидетельствует о схожем (одинаковом) воздействии облучения в этих реакторах на элементный состав фазы β -Nb. Из графиков видно, что наиболее быстро состав частиц изменяется на начальной стадии облучения в интервале от 0 до 20 сна. Далее содержание Nb уменьшается медленно или изменение состава почти прекращается, т.е. система "матрица – фаза β -Nb" приближается к определённому равновесному состоянию, характерного для этих условий облучения.

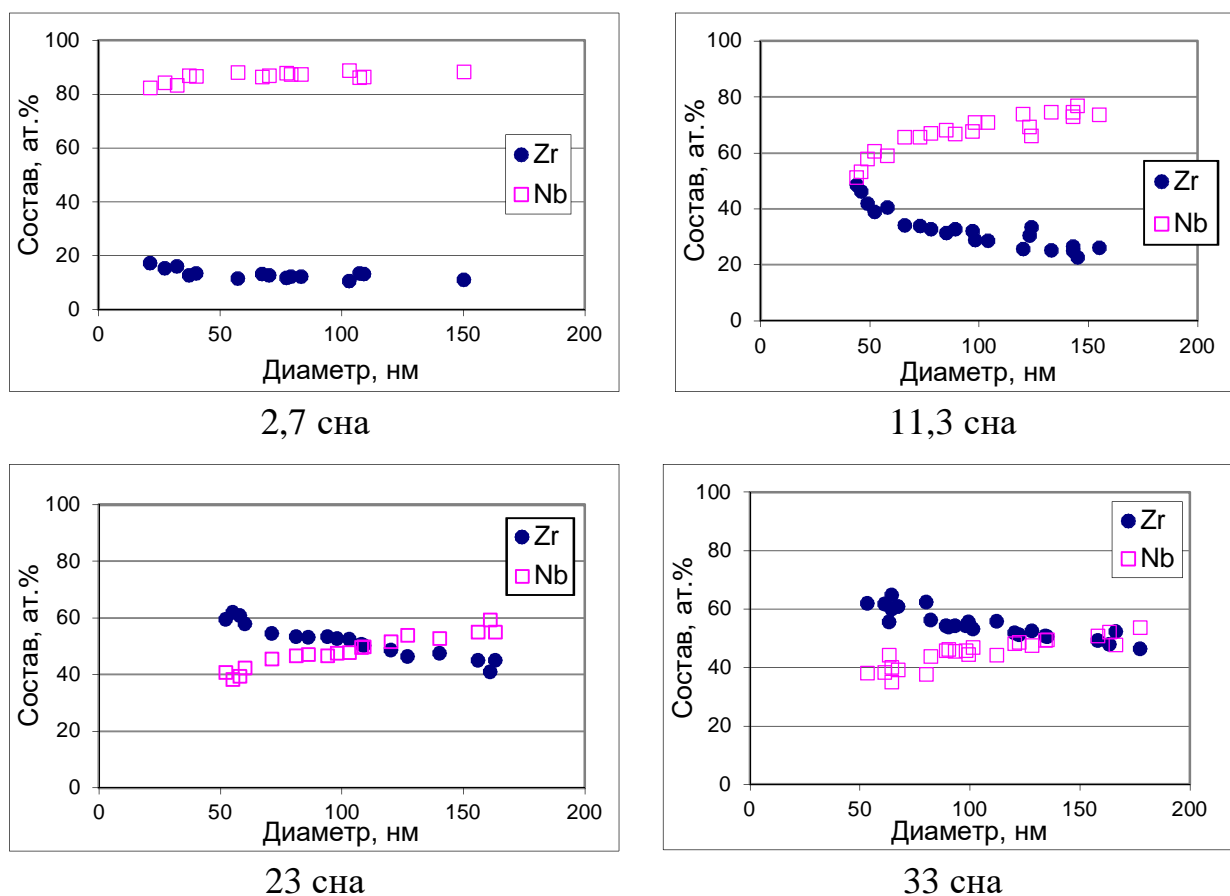


Рисунок 4.9 – Графики зависимости состава частиц β -Nb от их размера после облучения до различных повреждающих доз

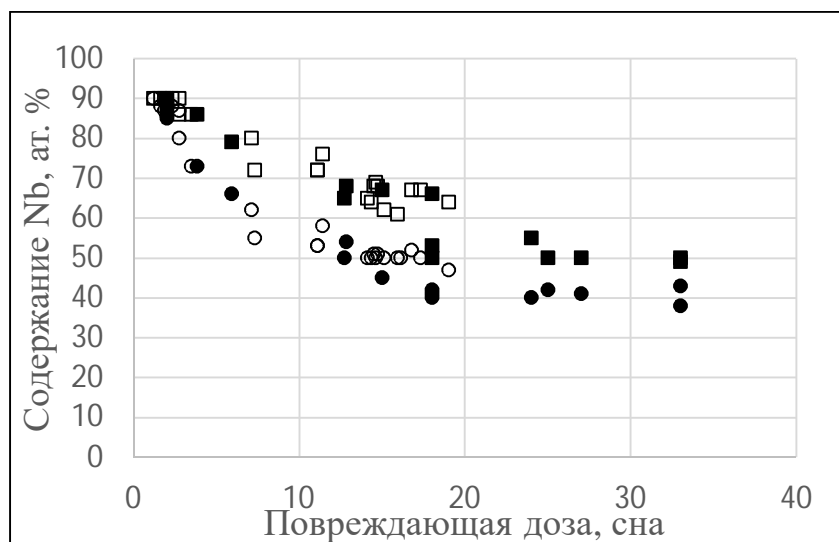


Рисунок 4.10 – Графики зависимости содержания Nb в частицах β -Nb диаметром 50 нм (○, ●) и 150 нм (□, ■) от достигнутой повреждающей дозы после облучения в реакторе ВВЭР-1000 (○, □) и БОР-60 (●, ■)

Проведён анализ содержания Nb и Zr в частицах фазы β -Nb по высоте оболочек твэлов из сплава Э110 после эксплуатации в ядерном реакторе ВВЭР-1000. Для этого из нескольких оболочек отработавших твэлов на разных высотных отметках были вырезаны образцы. Для каждого образца было определено значение набранной повреждающей дозы, подготовлена экстракционная лаково-угольная реплика и проведён элементный анализ частиц фазы β -Nb. В зависимости от координаты вырезки по высоте твэла, образцы имели различную повреждающую дозу и температуру облучения, что отразилось на элементном составе фазы.

Графики зависимости процентного атомного содержания Nb в частицах фазы β -Nb размером 50 нм, 100 нм и 150 нм по высоте оболочки отработавшего твэла представлены на рисунке 4.11. Из графика видно, что при минимальной повреждающей дозе 2,3 сна (район газосборника твэла) элементный состав частиц β -Nb близок к исходному. По мере увеличения повреждающей дозы, т.е. приближения к центральной части оболочки, располагающейся вблизи

центральной плоскости а.з., процентное содержание Nb в частицах снижается, поскольку именно этот участок изделия подвергается максимальному радиационному повреждению (11 сна).

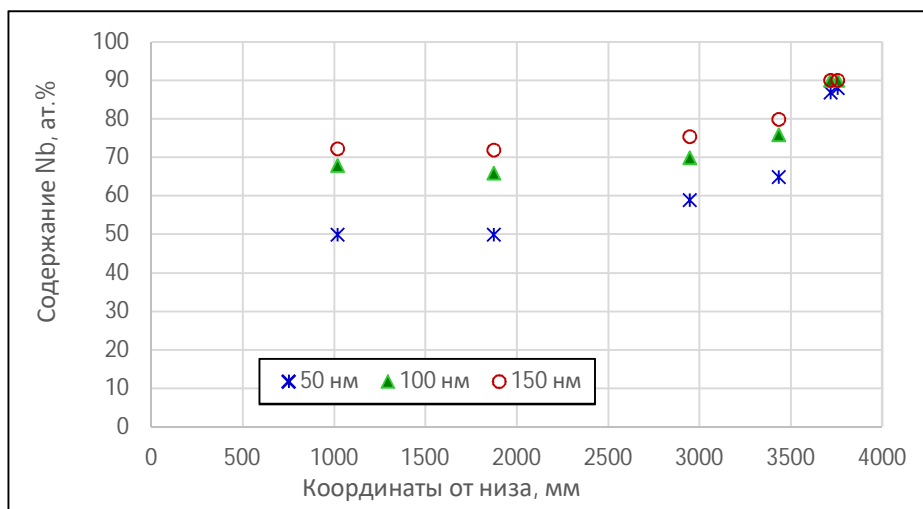


Рисунок 4.11 – Содержание Nb в частицах β -Nb диаметром 50нм, 100нм и 150нм на различных высотных отметках оболочки твэла из сплава Э110, отработавшего в реакторе ВВЭР-1000 в течение трёх лет (повреждающая доза на координате 1020 мм - 11,4 сна)

Изменение элементного состава частиц β -Nb происходит, скорее всего, за счёт прихода в них из матрицы атомов циркония в результате баллистического перемешивания [58], что и приводит к уменьшению процентного содержания атомов Nb. Приток дополнительных атомов Zr должен приводить к увеличению диаметра частиц β -Nb, что было подтверждено многочисленными ТЭМ-исследованиями [39, 51, 56, 82]. В некоторых случаях увеличение диаметра частиц достигает 30 процентов от первоначального размера. Для надёжного исследования данного эффекта были проведены измерения диаметра большого количества частиц (не менее 300 штук) в образцах из центра и верхней части оболочек отработавших твэлов из сплава Э110. Выбор оболочек твэлов как объектов исследования обеспечивает условие, когда сравниваемые образцы в исходном состоянии имеют одинаковую термомеханическую обработку, а значит размер и концентрацию частиц β -Nb.

Для определения того, насколько увеличивается диаметр частиц при нейтронном облучении, было взято два значения диаметра: средний диаметр

частиц в оболочке из области газосборника ($D_{\text{газосборник}}$), где состояние материала близко к необлучённому, и средний диаметр частиц из центральной части оболочки ($D_{\text{центр}}$), где степень облучения оболочки твэла максимальна. Увеличение среднего диаметра вычислялось по формуле:

$$\Delta = \frac{D_{\text{центр}} - D_{\text{газосборник}}}{D_{\text{газосборник}}} \cdot 100\% \quad (4.1)$$

На рисунке 4.12 представлены полученные результаты. По оси X отложены значения разницы повреждающей дозы между центром оболочки и газосборником. Хотя на графике прямая зависимость увеличения диаметра от повреждающей дозы не наблюдается, однако во всех случаях имеет место увеличение диаметра частиц β -Nb ($\Delta > 0$).

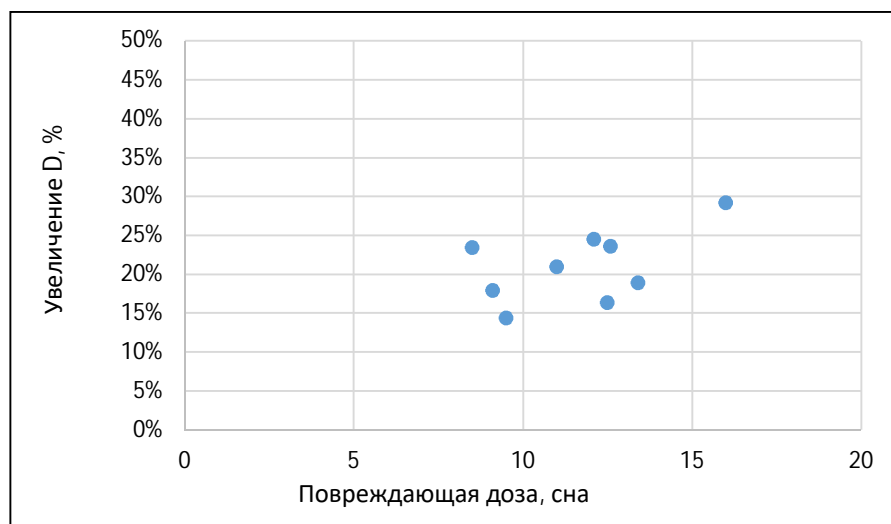


Рисунок 4.12 – Увеличение среднего диаметра частиц β -Nb с ростом дозы повреждения

Наряду с увеличением диаметра частиц β -Nb при нейтронном облучении отмечено уменьшение их концентрации. В таблице 4.2 приведены значения концентрации частиц фазы β -Nb в оболочках восьми отработавших в реакторе ВВЭР-1000 твэлов. Как и в случае со средним диаметром частиц, для сравнения были взяты образцы, вырезанные из газосборника и из центра оболочки, т.е. образцы с минимальной и максимальной для каждого изделия повреждающей дозой (значения рассчитанной повреждающей дозы указаны в таблицах). Из

приведённых результатов видно, нейтронное облучение приводит к уменьшению концентрации частиц фазы β -Nb. Данный эффект может быть следствием растворения некоторого количества частиц малого диаметра. В результате увеличения диаметра частиц при уменьшении их концентрации происходит увеличение их объёмной доли в сплаве (таблица 4.3).

Таблица 4.2 - Концентрация частиц β -Nb в оболочках восьми отработавших твэлов ВВЭР на уровне газосборника и в центре оболочки

Твэл	Газосборник		Центр		Уменьшение концентрации, %
	концентрация, 10^{20} м^{-3}	повреждающая доза, сна	концентрация, 10^{20} м^{-3}	повреждающая доза, сна	
1	2	0,6	1,7	4,4	15
2	0,9	2,2	0,7	9	22
3	1,3	1,2	1,2	10,7	8
4	1,1	2,8	0,8	11,4	27
5	1,2	2,5	0,8	11,1	33
6	1,3	1,8	1,2	14,3	8
7	1,8	4	1,2	16	33
8	2,1	5	1,2	19	43

Таблица 4.3 - Объёмная доля частиц β -Nb в оболочках восьми отработавших твэлов реактора ВВЭР на уровне газосборника и в центре оболочки

Твэл	Газосборник		Центр		Увеличение объёмной доли, %
	объёмная доля, %	повреждающая доза, сна	объёмная доля, %	повреждающая доза, сна	
1	1,1	0,6	1,7	4,4	55
2	1,1	2,2	1,3	9	18
3	1,1	1,2	1,2	10,7	9
4	1	2,8	1,2	11,4	20
5	1,6	2,5	1,9	11,1	19
6	0,8	1,8	1,2	14,3	50
7	1,3	4	1,5	16	15
8	1	5	1,4	19	40

Так как по высоте активной зоны температура оболочки тепловыделяющих элементов и НК увеличивается от низа к верху (разница составляет 30 – 40 градусов

(рисунок 2.1), то возможно различие в элементном составе частиц фазы β -Nb в нижней и в верхней части этих изделий. Для выявления значимости этого эффекта были проведены исследования элементного состава частиц фазы β -Nb в одном образце, вырезанном из оболочки твэла после эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000, вблизи внутренней и внешней поверхности оболочки твэла. Расчётная разница температур облучения в этом случае составляет около 20 °С. На рисунке 4.13 приведены зависимости содержания Nb в частицах от их размера вблизи внутренней и внешней поверхности оболочки твэла, т.е. облучённых при температуре 315 °С и 335 °С. На основании представленных результатов, разница в составе частиц не выявлена.

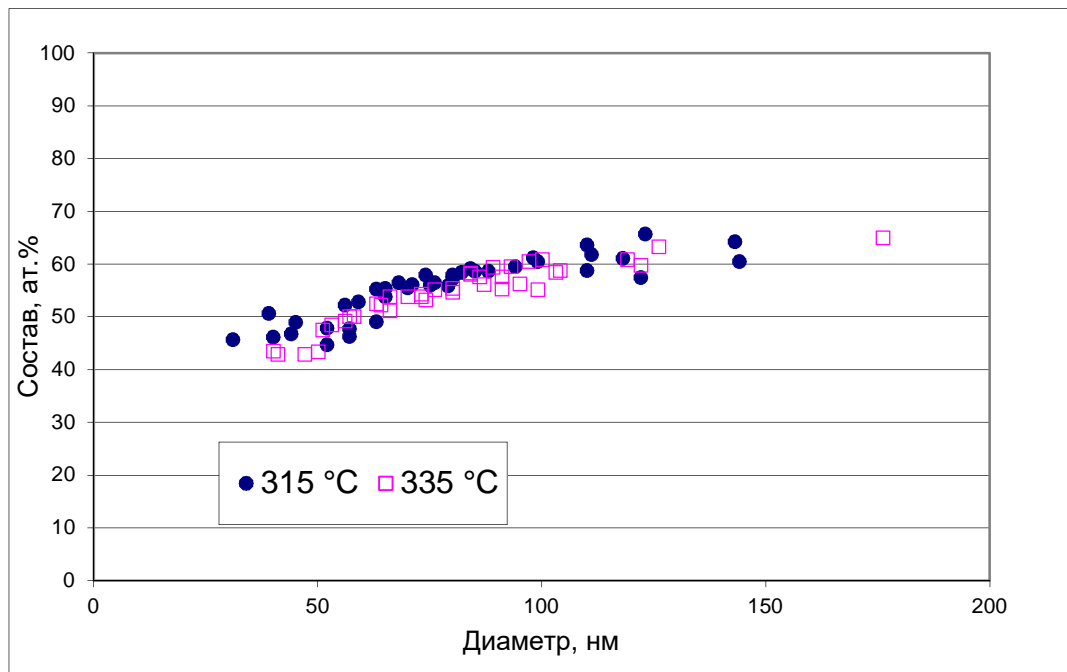


Рисунок 4.13 – Зависимости содержания Nb в частицах фазы β -Nb после облучения до повреждающей дозы 14,8 сна при температуре около 315 °С и 335 °С

Миграция атомов Zr из матрицы в фазу β -Nb приводит к увеличению параметров кристаллической решётки. Несмотря на то, что фаза сохраняет ОЦК кристаллическую решётку, её параметры увеличиваются за счёт увеличения количества атомов Zr, которые имеют больший диаметр, чем атомы Nb. Как известно [21], диаметр атома Zr составляет около 0,32 нм, а Nb – 0,29 нм. Поэтому

после нейтронного облучения параметр решётки находится в интервале от 0,332 нм, соответствующему фазе β -Nb (90%Nb-10%Zr) в необлучённом сплаве, до 0,352 нм, соответствующему фазе β -Zr (20%Nb-80%Zr). Изменение параметра решётки происходит в соответствии с графиком на рисунке 4.14. Обычно при повреждающей дозе около 30 сна параметр решётки равен 0,345 нм.

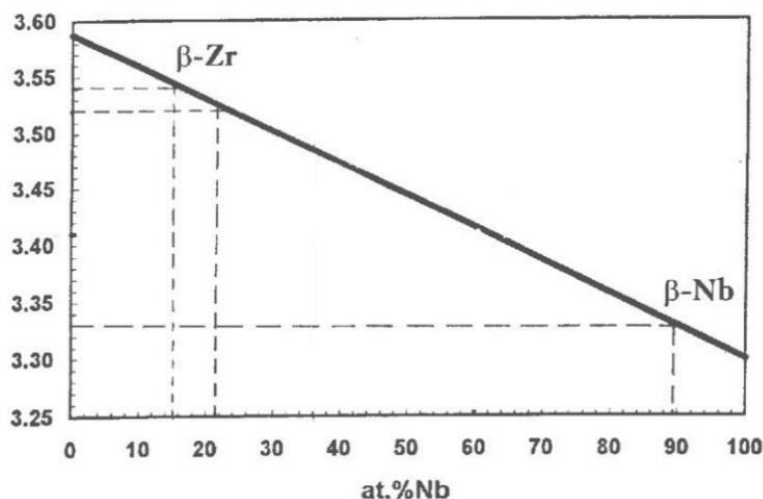
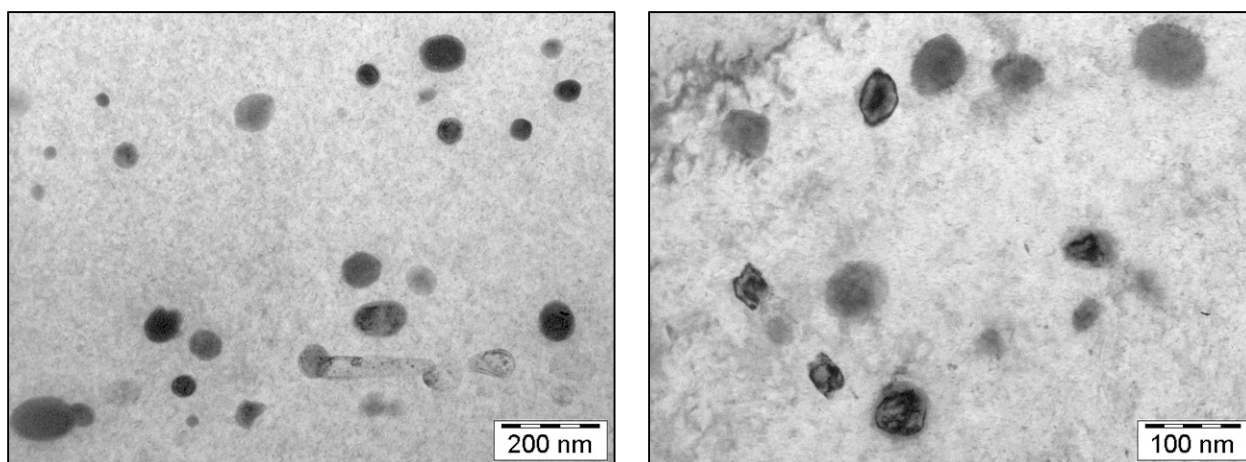


Рисунок 4.14 – Зависимость параметра решётки фазы β -Nb от содержания ниобия [80]

Ещё одним результатом миграции атомов Zr в фазу β -Nb является некоторое изменение её формы [84]. До облучения частицы фазы β -Nb имеют глобулярную форму, близкую к сферической (рисунок 4.7а и 4.15а). После нейтронного облучения глобулярность сохраняется, но отмечено появление на поверхности некоторых частиц небольших выступов (рисунок 4.7б), а в случае с частицами малого диаметра – вытянутость и явная угловатость (рисунок 4.15б). Причина этого изменения формы может быть связана с некогерентностью кристаллической решётки частиц фазы β -Nb и матрицы, а также с тем, что по некоторым наиболее плотноупакованным кристаллографическим направлениям частицы и матрицы диффузия атомов происходит быстрее, чем по менее плотноупакованным.



а

б

Рисунок 4.15 – Изменение формы частиц β -Nb в результате нейтронного облучения в реакторе ВВЭР-1000. (а) – область газосборника твэла (повреждающая доза 2,8 сна), (б) – центр оболочки твэла (повреждающая доза 16,3 сна)

4.1.4 Влияние послерадиационного отжига

Проведены эксперименты по отжигу облучённых образцов из циркониевых сплавов типа Zr-Nb в условиях автоклава. Предварительно образцы были облучены в реакторе БОР-60 при температуре около 325 °С до флюенса нейтронов $2 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$ ($E \geq 0,1 \text{ МэВ}$), что соответствует повреждающей дозе 10 сна. Последующий отжиг производился в автоклаве при температуре 350 °С в течение 240 суток [85]. Были также исследованы оболочки твэлов из сплава Э110, отработавшие в ядерном реакторе ВВЭР-1000, с последующим отжигом и без отжига (твэлы-свидетели). Отжиг твэлов производили в гелиевой среде в условиях, моделирующих стационарный режим сухого хранения при температуре 380 °С. Время послерадиационного отжига составило 468 суток [84, 86].

На рисунке 4.16 приведены графики зависимости элементного состава частиц β -Nb от их размера в облучённом сплаве Э110 до и после послерадиационных термических испытаний. Из графиков видно, что длительный отжиг при температуре от 350 до 380 °С привёл к изменению элементного состава. Процентное содержание Nb увеличилось, приблизившись к содержанию в необлучённом состоянии. Характер зависимости состава от размера частиц до и после отжига

почти не изменился, что указывает на одинаковое воздействие такой термообработки на частицы разных диаметров.

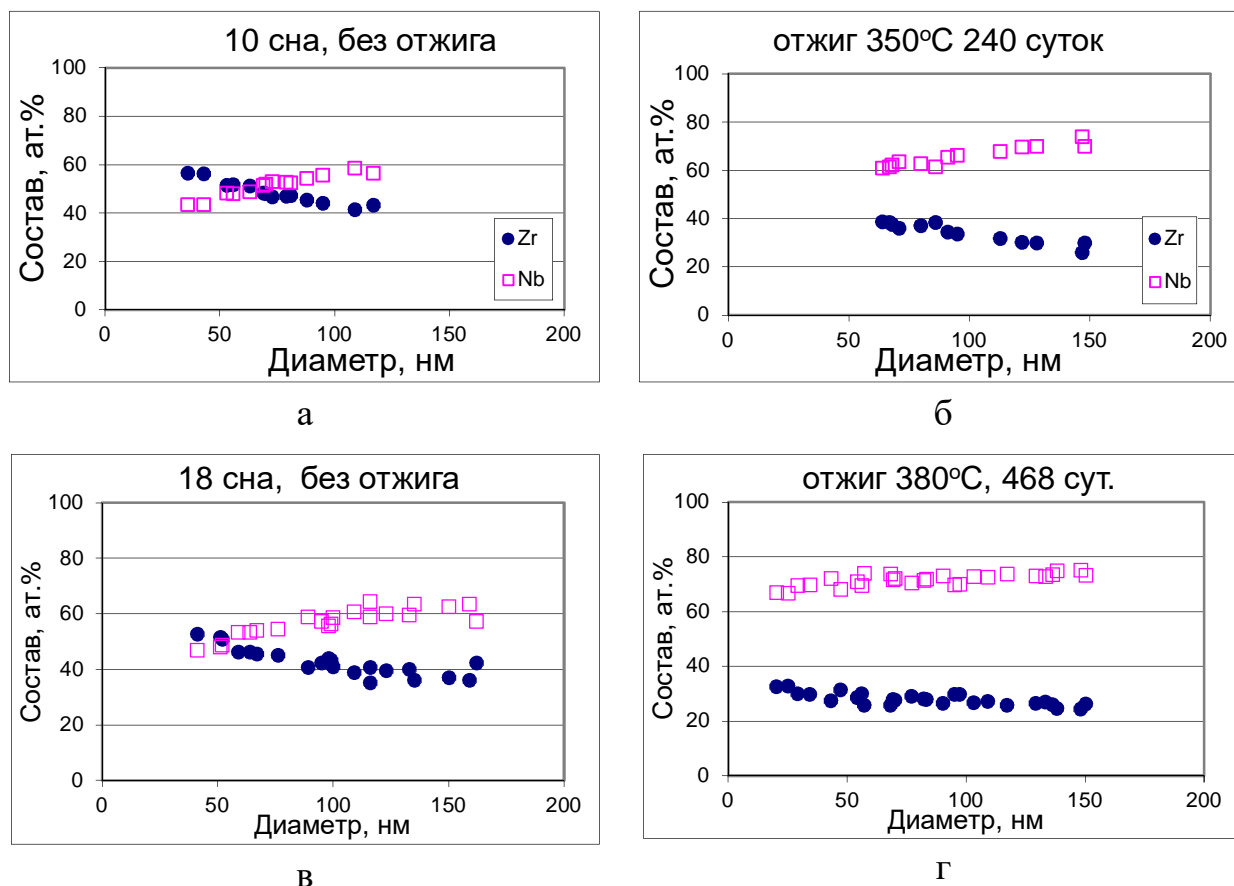


Рисунок 4.16 – Графики зависимости элементного состава частиц β -Nb от их размера в облучённом в реакторе БОР-60 (а, б) и в реакторе ВВЭР-1000 (в, г) сплаве Э110 до термического отжига (а, в) и после него (б, г)

Эти результаты указывают на то, что длительное термическое воздействие при температурах около 350 °С и выше в сплаве системы Zr-Nb вызывает протекание диффузионных процессов, которые стремятся вернуть фазу β -Nb к первоначальному элементному составу.

Отмеченные изменения в элементном составе привели к уменьшению среднего размера частиц и увеличению их концентрации (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Средний размер и концентрация частиц фазы β -Nb в облучённом сплаве Э110 и Э125опт до и после послерадиационного отжига

Состояние образцов	Э110 (10 сна)		Э125опт (10 сна)		Э110 (18 сна)	
	D_{cp} , нм	ρ , $10^{19}M^{-3}$	D_{cp} , нм	ρ , $10^{19}M^{-3}$	D_{cp} , нм	ρ , $10^{19}M^{-3}$
до отжига	46	10	74	10	54	12
после отжига	42	17	62	17	43	22

4.1.5 Анализ результатов эволюции β -Nb под облучением

Итак, представленные экспериментальные данные показывают, что нейтронное облучение при температуре 290 - 340 °С приводит к возникновению (активации) процессов, стремящихся перевести систему "матрица-фаза β -Nb" в некое новое равновесное состояние. Во время такого облучения данная система испытывает на себе воздействие двух факторов: нейтронного облучения и повышенной, по сравнению с комнатной, температуры облучения. Нейтронное облучение инициирует (производит) баллистическое перемешивание атомов фазы и окружающей матрицы [58], что в совокупности с температурой 290 - 340 °С ведёт к изменению элементного состава фазы с сохранением кристаллической структуры.

Полученные результаты позволяют представить эволюцию частиц фазы β -Nb в условиях реакторного облучения следующим образом.

Под действием реакторного облучения происходит выбивание некоторых атомов Nb и Zr из своих мест в кристаллической решётке фазы β -Nb. Таким образом происходит накопление радиационных дефектов. Некоторые из них аннигилируют, а некоторые остаются в виде кластеров и радиационных дислокационных петель. На границе частицы происходит то же самое, однако здесь места выбитых атомов Nb чаще занимают атомы Zr, пришедшие из матрицы, где их концентрация значительно выше, и, возможно, из-за своей большей диффузионной подвижности. В результате процентное содержание Zr в поверхностных слоях частицы β -Nb постепенно увеличивается. По мере облучения миграция атомов Zr за счёт баллистического перемешивания распространяется вглубь частицы, и её состав изменяется не только в поверхностных слоях, но и во всём объёме. В итоге

процентное содержание атомов Nb постепенно снижается и в конце концов достигает примерно 40 - 50 ат.%, после чего изменение элементного состава замедляется и данная концентрация Nb, возможно, становится близкой к равновесной для существующих параметров облучения (температура, плотность потока нейтронов, спектр нейтронов). Замещение атомов Nb атомами Zr, имеющими бóльший диаметр, приводит к увеличению параметра кристаллической решётки. Так как во время облучения процессы баллистического перемешивания происходят не только в самой частице, но и в поверхностных слоях частицы и прилегающей матрице, то граница фазы постепенно расширяются за счёт перехода некоторой части атомов ниобия в матрицу, а матричных в частицу. В результате размер частицы фазы β -Nb увеличивается, также процесс перераспределения атомов между частицей и матрицей приводит к изменению формы, что обусловлено некогерентностью фаз.

Если предположить, что выявленное уменьшение атомной доли Nb в фазе происходит за счёт трансмутации атомов Nb, то полученные результаты исследований это не подтверждают. Методом EDX не обнаружено новых элементов в составе фазы β -Nb даже после облучения до больших значений повреждающей дозы.

Анализ результатов ТЭМ-исследований трубы СУЗ из реактора МИР, отработавшей 37 лет при температуре 40-70 °С показал следующее. При таких температурах облучения выявлено снижение процентного содержания Nb в частицах фазы β -Nb вплоть до 20-25 ат.% в частицах малого размера, что в 2 раза меньше, чем при температуре облучения 290-340 °С (при одинаковой повреждающей дозе). Столь большая разница в элементном составе является следствием более низкой диффузионной подвижности атомов ниобия при температуре 40-70 °С. В результате, после баллистического выбивания из частиц фазы β -Nb возврат атомов ниобия обратно в фазу из-за низкой диффузионной подвижности затруднён, по сравнению с облучением при температуре 290-340 °С, что и приводит к более существенному изменению состава и размера частиц фазы. Также большую роль могло сыграть длительное время облучения - 37 лет (время

облучения при температуре 290 - 340 °С не превышало 6 лет). Это длительный промежуток времени, в течение которого компоненты сплава могли приблизиться к равновесному состоянию, соответствующему данным условиям облучения.

Кроме того, исследования показали, что диффузионной подвижности атомов Zr и Nb при температуре облучения 40 - 70 °С всё же достаточно для восстановления радиационных повреждений кристаллической решётки фазы β -Nb. Стабильность ОЦК-кристаллической решётки фазы β -Nb может быть связана и с тем, что высокотемпературная фаза β -Zr, к которой за время облучения по элементному составу приблизились частицы β -Nb, также имеет данный тип решётки.

4.1.6 Выводы по разделу 4.1

Представленные результаты показали, что реакторное облучение в температурном диапазоне 40 - 70 °С и 290 - 340 °С приводит к изменению элементного состава, размера и формы частиц фазы β -Nb, однако кристаллическая структура (ОЦК) сохраняется в обоих температурных диапазонах даже при высокодозном облучении, что указывает на радиационную стойкость данной фазы.

Выявлены следующие закономерности эволюции фазы β -Nb при реакторном облучении:

- При низкотемпературном облучении ($T_{\text{обл}}=40 - 70$ °С) доля атомов Nb в фазе уменьшается, диаметр частиц и параметр кристаллической решётки увеличивается. Чем меньше диаметр частицы, тем значительнее эти изменения. После достижения повреждающей дозы 35 сна минимальная атомная доля ниобия в фазе составляет около 20 - 25%, исходная ОЦК-кристаллическая решётка при этом сохраняется, а диаметр увеличивается в 2 раза по сравнению с исходным состоянием.
- При облучении в диапазоне температур 290 - 340 °С также происходит уменьшение процентного содержания Nb в частицах фазы β -Nb, что связано с перераспределением атомов Nb и Zr между фазой и матрицей. Содержание

Nb зависит от размера частиц и от степени радиационного повреждения. Чем меньше диаметр частицы, тем меньше в ней доля атомов ниобия. Минимальное процентное содержание атомов ниобия в частицах составляет 40 - 50 ат.%. Изменение элементного состава сопровождается изменением формы частиц, увеличением их диаметра и увеличением параметра решётки. Увеличение диаметра может достигать 15 - 25% по сравнению с исходным.

- Чем меньше температура облучения, тем значительнее уменьшение процентного содержания Nb и увеличение размера частиц фазы β -Nb, что связано с преобладанием процесса баллистического перемешивания над обратной диффузией выбитых нейтронами атомов фазы.
- Длительный послерадиационный отжиг при температурах 350 °C и 380 °C приводит к увеличению концентрации частиц фазы β -Nb, уменьшению их среднего диаметра и к увеличению процентного содержания атомов ниобия, т.е. значения этих характеристик стремятся к значениям до облучения.

На данный момент связь между эволюцией фазы β -Nb под действием реакторного облучения и изменением эксплуатационных свойств сплава Э110 не является очевидной, но полученные результаты имеют практическое значение с точки зрения понимания процессов взаимодействия между собой системы "матрица-фаза β -Nb" при нейтронном облучении, они позволяют прогнозировать её поведение в широком диапазоне температур 40 – 340 °C при облучении вплоть до повреждающей дозы 35 сна и демонстрируют обратимость выявленных диффузионных процессов миграции атомов Zr и Nb в данной системе в условиях послерадиационного отжига.

4.2 Фаза Лавеса $Zr(Nb,Fe)_2$

4.2.1 До облучения

Фаза Лавеса $Zr(Nb,Fe)_2$ образуется в циркониевых сплавах, содержащих Nb и Fe. В зависимости от количества Nb и Fe в сплаве могут образовываться фазы: β -Nb, фаза Лавеса $Zr(Nb,Fe)_2$ и Т-фаза $(Zr,Nb)_2Fe$. Соотношение Nb и Fe определяет долю каждой фазы в общем количестве частиц. Так как растворимость Fe в цирконии очень мала (120 ppm), то даже малые добавки этого легирующего элемента (более 120 ppm) приводят к выделению избыточной железосодержащей фазы [67]. Экспериментально в сплавах, содержащих 1 мас. % ниобия, фаза Лавеса обнаруживается при концентрации Fe от 0,03 (300 ppm) до 0,4 мас. % (сплавы с бóльшим содержанием Fe не исследовались). При исследовании фазового состава различных модификаций сплава системы Zr-Nb-Fe фаза Лавеса была обнаружена при значениях $R=Fe/(Fe+Nb_{-0.3})$ от 0,02 (Zr-2,5Nb-0,04Fe) до 0,5 (Zr-0,6Nb-0,3Fe). При $R \approx 0,33$, например, в сплаве Э635, фаза Лавеса составляет от 99 до 100% от общего количества всех частиц в сплаве.

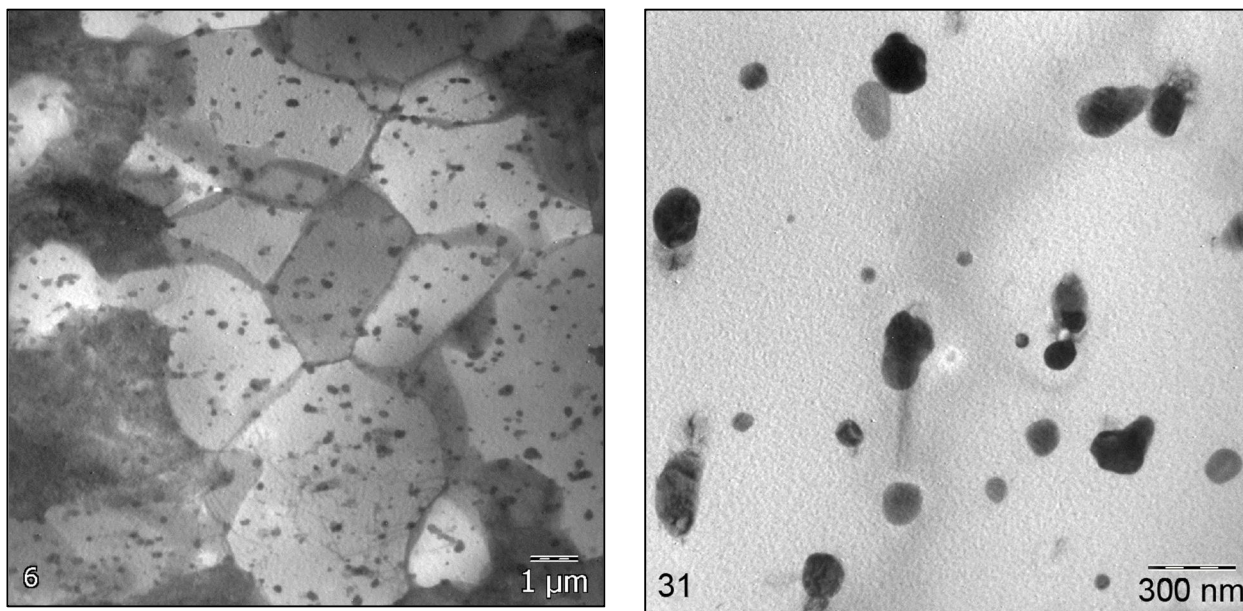
Размер частиц находится в диапазоне от 25 до 500 нм. Средний размер от 100 нм до 150 нм. В таблице 4.5 в качестве примера приведены значения среднего размера, концентрации и объёмной доли частиц фазы Лавеса в двух разных изделиях из сплава Э635.

Таблица 4.5 – Средний размер и концентрация частиц фазы Лавеса в необлучённом сплаве Э635

Сплав / тип образца	Средний диаметр, нм	Концентрация, 10^{19} м^{-3}	Объёмная доля, %
Э635 / труба $\varnothing 9,1 \times 7,73$ мм	130	1,8	3,6
Э635 / труба $\varnothing 12,6 \times 10,9$ мм	118	2,3	3,3

Выделения фазы Лавеса в материале трубчатых изделий обычно распределены равномерно внутри зёрен (рисунок 4.17а). Мелкие частицы по форме близки к сферическим, а крупные – глобулярные, имеющие угловатую форму (рисунок 4.17б). Вблизи частиц при термомеханической обработке иногда

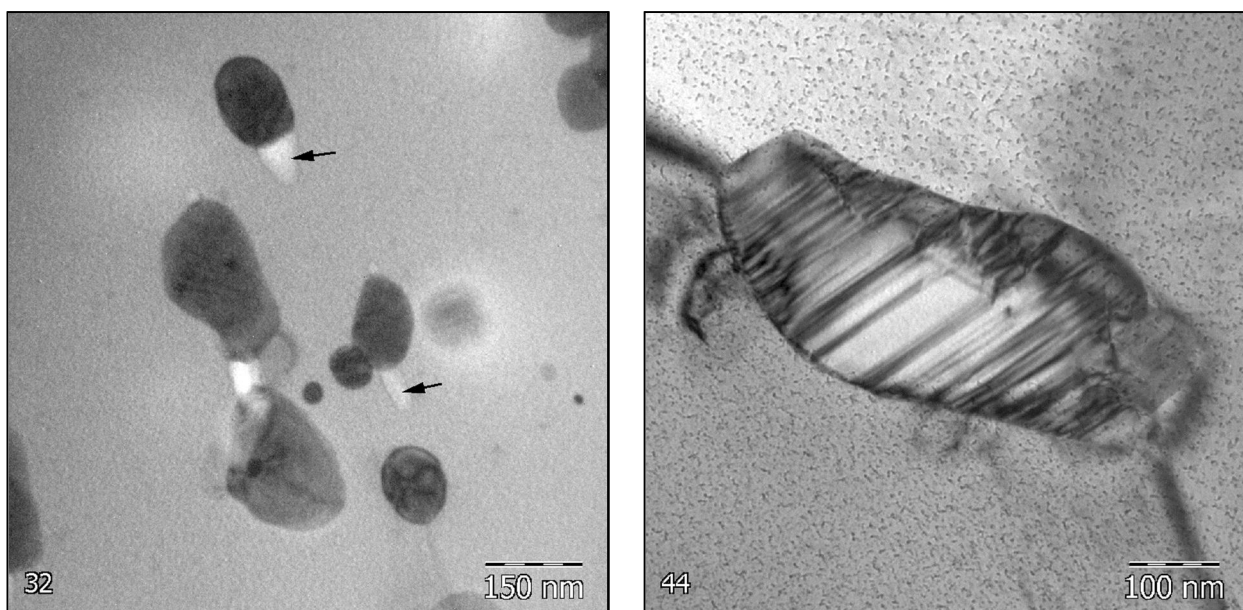
образуются небольшие поры (раковины) размером до 100 нм. На рисунке 4.18а некоторые поры указаны стрелками. Внутри частиц фазы Лавеса в необлучённом состоянии обычно наблюдаются дефекты упаковки (рисунки 4.18б). Концентрация частиц в сплаве Э635 около $2 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$.



а

б

Рисунок 4.17 – Частицы фазы Лавеса в необлучённом сплаве Э635 при разных увеличениях микроскопа



а

б

Рисунок 4.18 – Поры (раковины) вблизи частиц фазы Лавеса (а) и дефекты упаковки в одной из частиц (б) в необлучённом сплаве Э635

Фаза Лавеса в среднем содержит (ат.%) 35%Zr, 35%Nb и 30%Fe, что соответствует стехиометрической формуле $Zr(Nb,Fe)_2$ [63, 87]. В зависимости от соотношения в сплаве легирующих элементов Nb и Fe при постоянном количестве Zr на уровне 36 ат.%, количество Nb может изменяться от 28 до 45 ат.%, а Fe от 20 до 37 ат.% (рисунок 4.19). Состав частиц почти не зависит от их размера и лишь в области малых размеров содержание Fe в частицах незначительно снижается (рисунок 4.19).

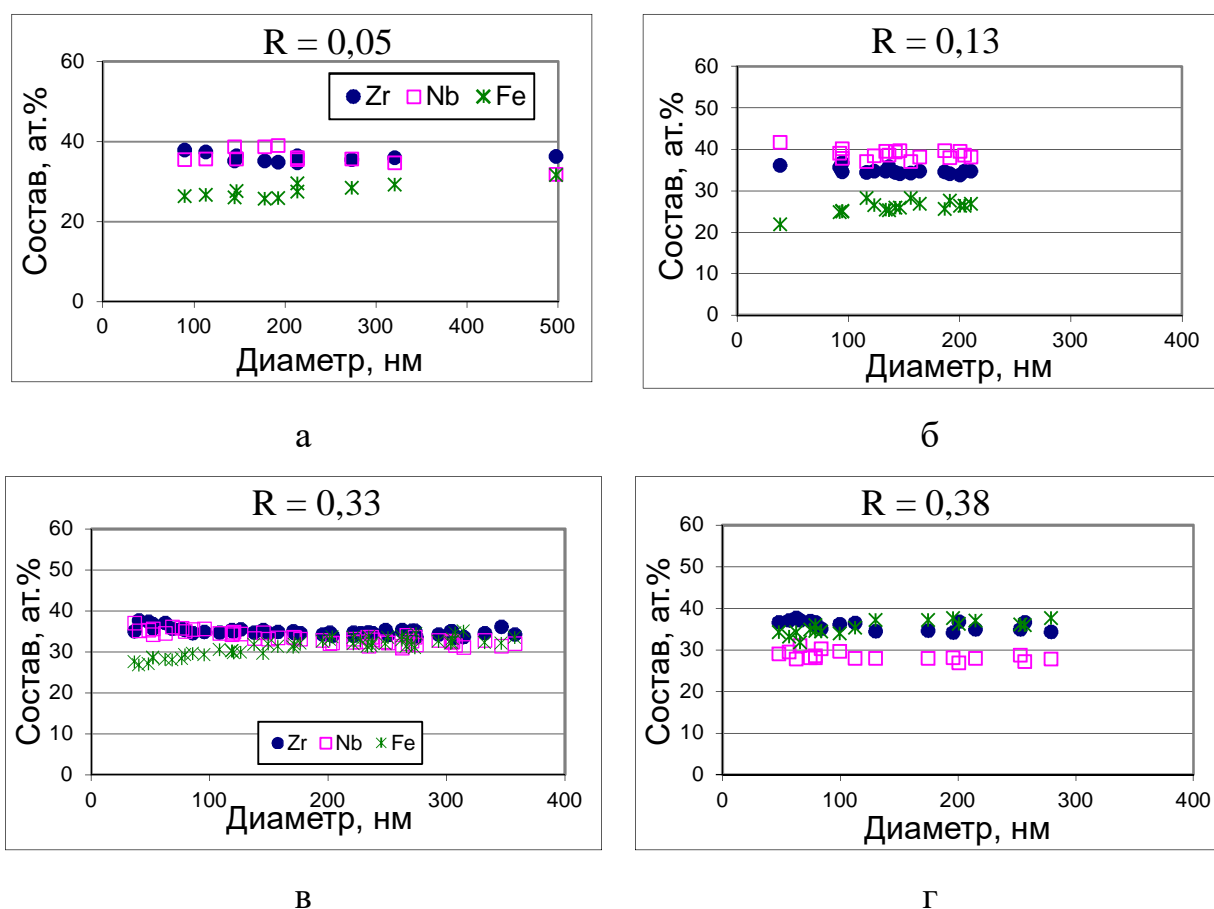


Рисунок 4.19 – Графики зависимости состава частиц фазы Лавеса $Zr(Nb,Fe)_2$ от их размера в сплаве Э635э5 (Zr-1Nb-0,035Fe-0,5Sn) (а), Э110М (Zr-1Nb-0,12Fe) (б), Э635 (в) и Э635М (Zr-0,8Nb-0,3Fe-0,8Sn) (г)

В качестве параметра, характеризующего содержание Fe внутри фазы Лавеса, удобно рассматривать отношение Fe/Nb. Данный параметр позволяет исключить или значительно снизить влияние окружающей циркониевой матрицы при анализе элементного состава частиц фазы Лавеса в фольге. В зависимости от значения R,

отношение Fe/Nb может быть в диапазоне от 0,7 ($R=0,02$) до 1,4 ($R=0,38$). В необлучённом сплаве Э635 ($R\approx 0,33$) для фазы Лавеса отношение Fe/Nb равно примерно 1.

Анализ микродифракционных картин показал, что фаза Лавеса $Zr(Nb,Fe)_2$ в необлучённом состоянии имеет ГПУ решётку с параметрами $a=0,53$ нм и $c=0,87$ нм [88]. На рисунке 4.20 представлены фотографии картин Косселя - Мелленштедта от одной из частиц фазы Лавеса. Полученные микродифракционные картины от частиц с дефектами упаковки имеют тяжи в направлении $\langle 0001 \rangle$ (рисунок 4.20 б), что указывает на то, что дефекты упаковки находятся в базисной плоскости кристалла.

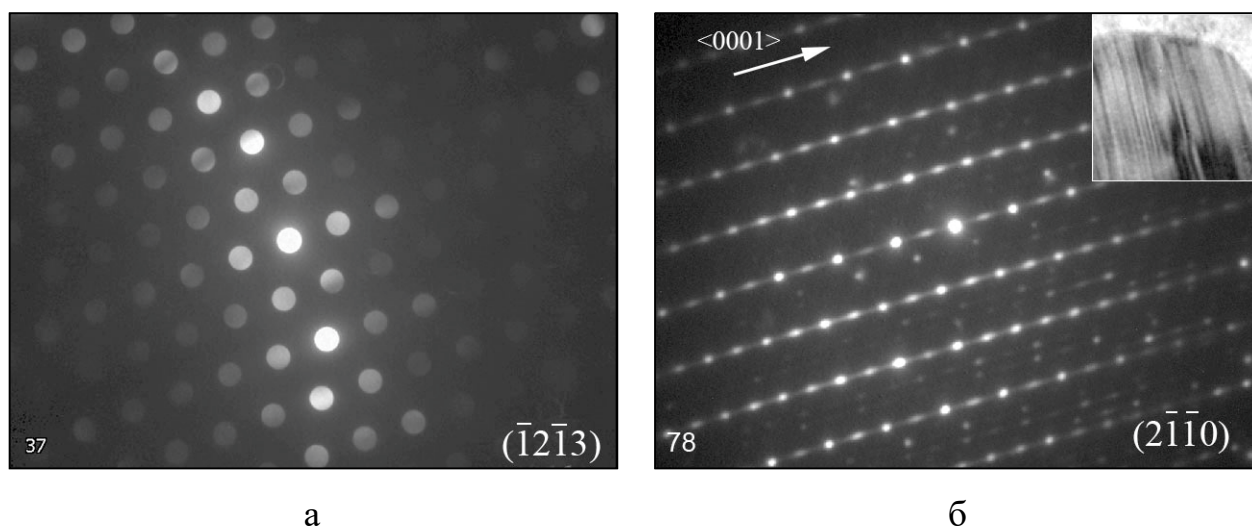


Рисунок 4.20 – Микродифракционная картина Косселя - Мелленштедта (а) и микродифракционная картина (б) от частиц фазы Лавеса $Zr(Nb,Fe)_2$ в необлучённом сплаве Э635. На рисунке (б) кроме микродифракционной картины приведено изображение частицы с дефектами упаковки, от которой была получена микродифракция

4.2.2 Влияние облучения в температурной области 40 - 70°C

После облучения в реакторе СМ-2 до повреждающей дозы 5,3 сна при температуре около 60 °С был исследован материал оболочечной твэльной трубы из сплава Э635. Проведённый анализ микродифракционных картин от частиц фазы Лавеса показал, что низкотемпературное нейтронное облучение привело к нарушению кристаллической решётки и в результате к аморфизации фазы Лавеса

[81]. Микродифракционные картины, полученные от аморфизированных частиц вместо сетки рефлексов содержат диффузные кольца (рисунок 4.21 а). При этом элементный состав фазы Лавеса почти не изменился и близок к исходному (рисунок 4.21 б). В частицах содержится (ат.%) цирконий в количестве (36-38)%, ниобий (38-39)% и железо (23-26)%. Отношение Fe/Nb составляет около 0,7. Градиент концентрации железа по радиусу частиц не выявлен. Средний размер выделений фазы Лавеса около 125 нм, а концентрация $\sim 1,8 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$.

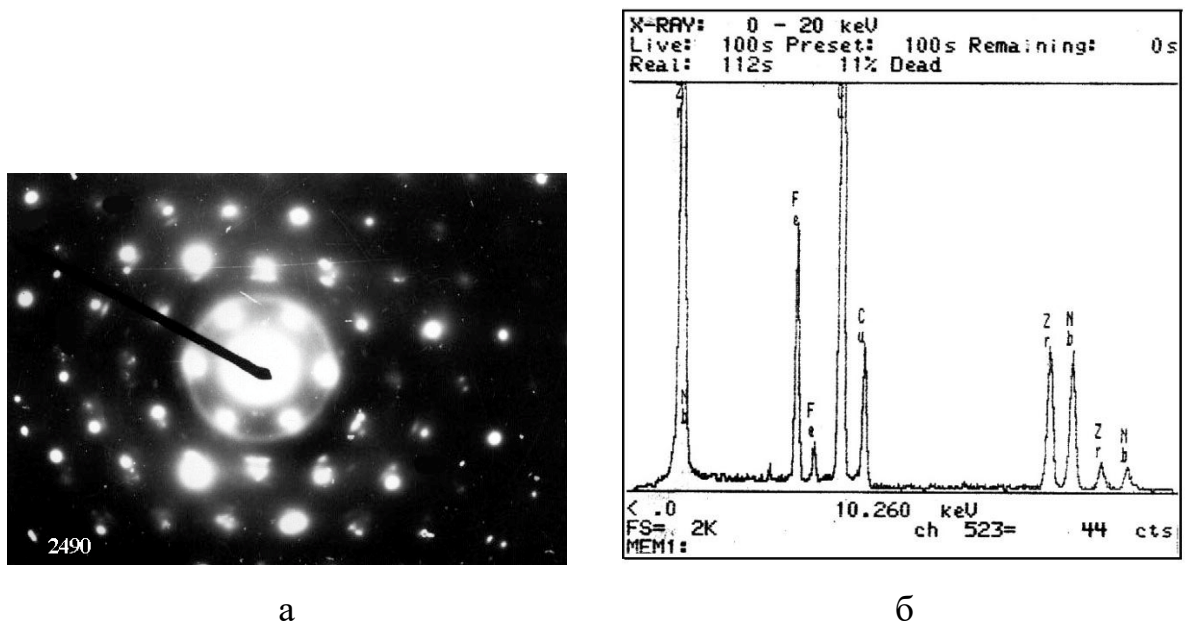


Рисунок 4.21 – Микродифракционная картина от одного из выделений фазы Лавеса и окружающей его матрицы (а), а также энергодисперсионный рентгеновский спектр от одного из выделений, извлечённых на лаково-угольную реплику (б) после облучения в реакторе СМ-2 до повреждающей дозы 5,3 сна

Также были проведены исследования частиц фазы Лавеса, обнаруженных в направляющей трубе канала СУЗ, отработавшей 37 лет в реакторе МИР [79, 89]. За время эксплуатации температура облучения изменялась от 40 до 70°C, а повреждающая доза достигла 35 сна. Труба канала была изготовлена из сплава Э110, в ней было обнаружено небольшое количество частиц фазы Лавеса (рисунок 4.22а). Материал трубы исследован в центральной и в верхней части изделия. В верхней части трубы канала СУЗ облучение отсутствовало, т.е. материал можно считать исходным (необлучённым).

В данном случае длительное низкотемпературное нейтронное облучение также привело к аморфизации фазы Лавеса, что следует из полученных от частиц микродифракционных картин, на которых присутствует гало (рисунок 4.22б). От частиц, извлечённых на лаково-угольную реплику, были получены энергодисперсионные рентгеновские спектры, на основании которых построены графики зависимости состава частиц от размера (рисунок 4.23). Один график соответствует исходному состоянию фазы Лавеса, а второй – облучённому. Из графиков видно, во-первых, что состав частиц почти не зависит от размера, а во-вторых, содержание Nb и Fe изменилось незначительно, в отличие от Zr. Отношение Fe/Nb в необлучённом образце составляет 0,62, а в облучённом около 0,49, т.е. за время облучения уменьшилось на 21%. Учитывая длительность облучения и набранную повреждающую дозу 35 сна, можно отметить, что уменьшение незначительное и является результатом малой диффузионной подвижности этих двух элементов за время облучения.

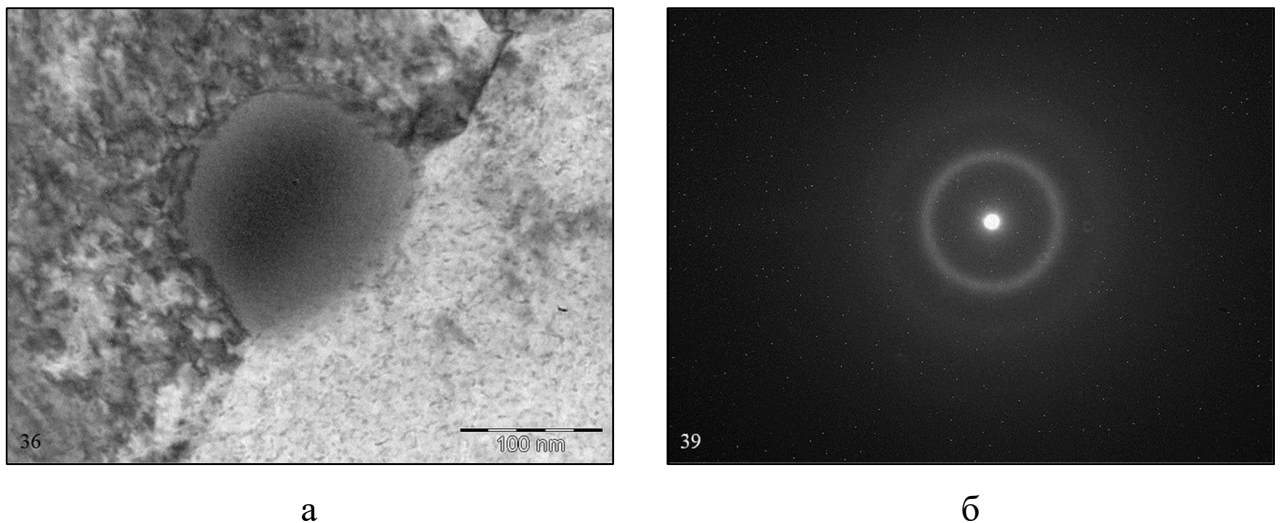


Рисунок 4.22 – Аморфная частица фазы Лавеса после облучения в реакторе МИР в течение 37 лет при температуре от 40 до 70 °С (а) и микродифракционная картина от неё (б).

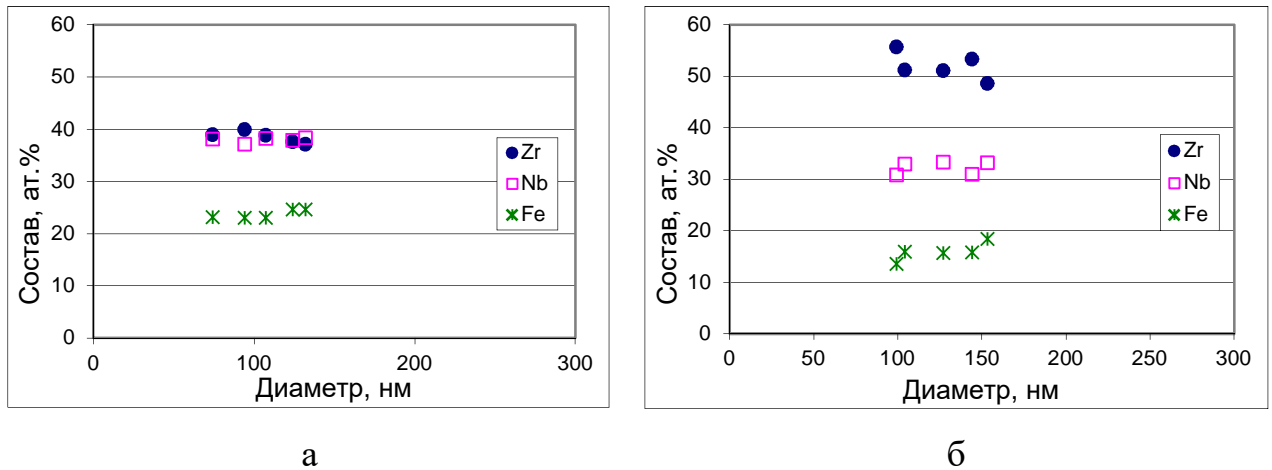


Рисунок 4.23 – Графики зависимости состава частиц фазы Лавеса от размера в необлучённом состоянии (а) и после облучения (б) в реакторе МИР

4.2.3 Влияние облучения в температурной области 290 - 340 °С

При нейтронном облучении в температурной области 290-340 °С в условиях ядерного реактора происходит изменение элементного состава и трансформация кристаллической решётки фазы Лавеса [87, 90, 94]. Анализ элементного состава показал, что уже на ранних стадиях облучения содержание Fe в частицах начинает снижаться и при дальнейшем облучении стремится практически к нулю. При этом, по мере выхода Fe из частиц фазы Лавеса, его концентрация в матрице сплава постепенно увеличивается [90]. Эти два факта позволяют сделать вывод о том, что атомы Fe в процессе нейтронного облучения выходят из частиц фазы Лавеса в окружающую матрицу.

На рисунке 4.24 приведены графики зависимости содержания Zr, Nb и Fe в частицах фазы Лавеса, извлечённых на лаково-угольную реплику, в зависимости от достигнутой повреждающей дозы. Из графиков видно, что при повреждающих дозах до 11 сна включительно наблюдается зависимость содержания Fe и Nb в частицах от их диаметра: чем меньше диаметр частицы фазы Лавеса, тем меньше Fe она содержит. Согласно представленным графикам, железо полностью отсутствует во всех частицах, включая самые крупные, при достижении повреждающей дозы 15 - 20 сна. После выхода Fe из частиц, его содержание в матрице становится равным количеству, содержащемуся в сплаве, например, для

сплава Э635 это 0,35 - 0,4 мас.% [91]. При этом анализ элементного состава матрицы показал, что Fe после выхода из фазы Лавеса распределяется равномерно по телу зерна. При дальнейшем нейтронном облучении элементный состав частиц фазы Лавеса почти не меняется, они содержат около 55 ат.% Zr и 45 ат.% Nb. Остаточная концентрация Fe, согласно данным элементного анализа частиц, извлечённых на лаково-угольную реплику, близка к нулю. Для дополнительной иллюстрации процесса обеднения мелких и крупных частиц фазы Лавеса железом, на рисунке 4.25 приведены графики зависимости содержания Fe в частицах размером 50 нм и 250 нм от повреждающей дозы. Видно, что при достижении повреждающей дозы около 15 сна, в частицах размером 250 нм количество атомов Fe близко к нулю.

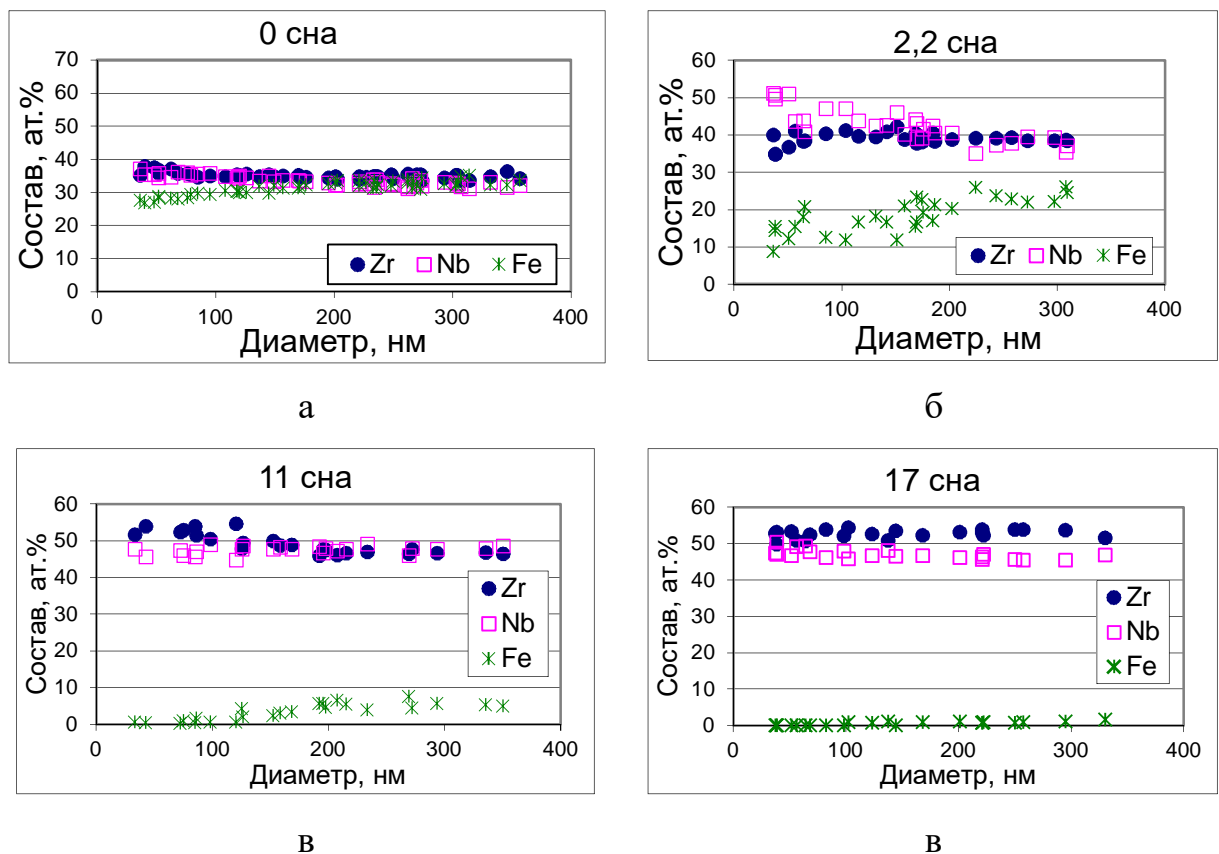


Рисунок 4.24 – Графики зависимости состава частиц фазы Лавеса $Zr(Nb,Fe)_2$ от их размера в сплаве Э635 после облучения до различных повреждающих доз в реакторе ВВЭР-1000

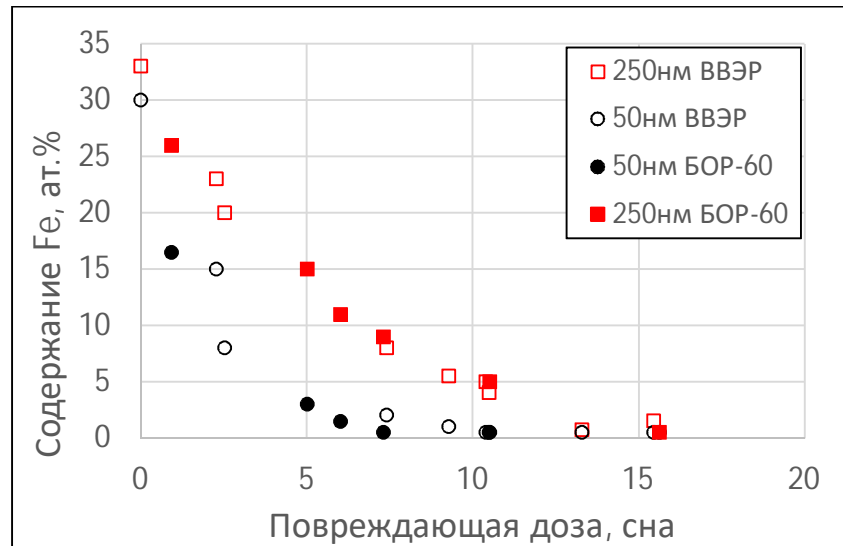


Рисунок 4.25 – Содержание Fe в частицах фазы Лавеса диаметром 50 нм и 250 нм в зависимости от достигнутой повреждающей дозы в сплаве Э635 после облучения в реакторе БОР-60 и ВВЭР-1000

Для проверки сходимости результатов исследования элементного состава частиц фазы Лавеса, извлечённых на лаково-угольную реплику и в фольге, был проведён сравнительный анализ результатов, полученных на тех и других частицах фазы. На рисунке 4.26 приведены графики зависимости отношения Fe/Nb в центре частиц фазы Лавеса от их размера, полученные при анализе элементного состава этой фазы в фольге и на реплике от одного и того же облучённого образца. Видно, что точки накладываются друг на друга, т.е. разница практически отсутствует. Кроме этого, в том и другом случае наблюдается большой разброс в значениях для частиц одного размера. Величина разброса на графиках также примерно одинакова. Разброс содержания Fe в частицах фазы Лавеса, возможно, связан с различной ориентацией кристаллических решёток матрицы и частиц фазы Лавеса друг относительно друга. Так как и матрица и фаза Лавеса обладают анизотропной ГПУ кристаллической решёткой, то существуют предпочтительные пути миграции атомов Fe, где атомам двигаться легче. Поэтому частицы одного и того же размера, но по-разному ориентированные внутри одного зерна матрицы, могут спустя определённое время нейтронного облучения иметь различное содержание Fe.

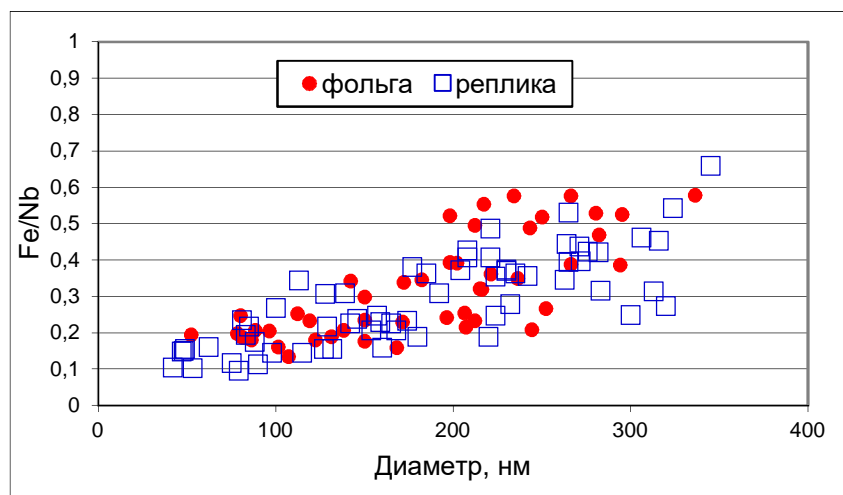
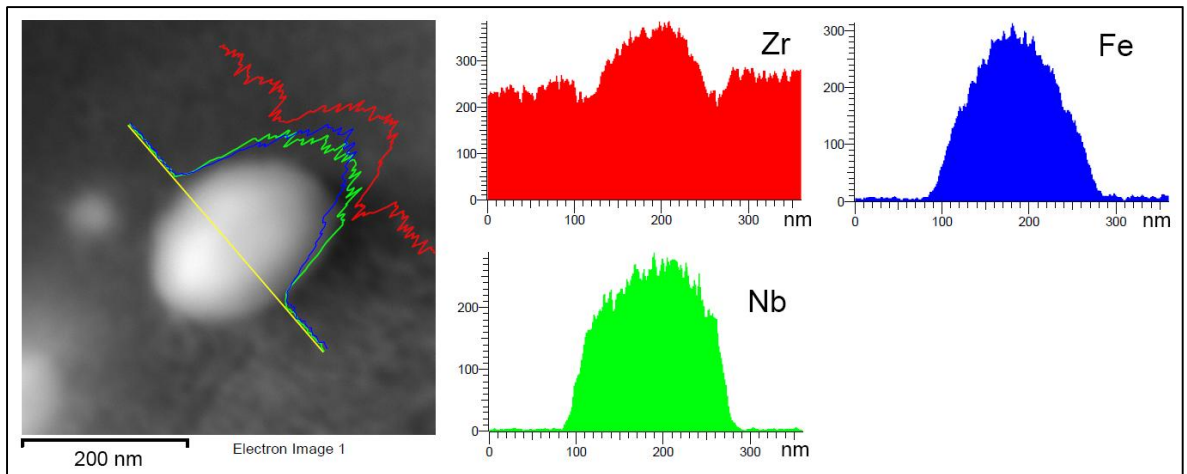
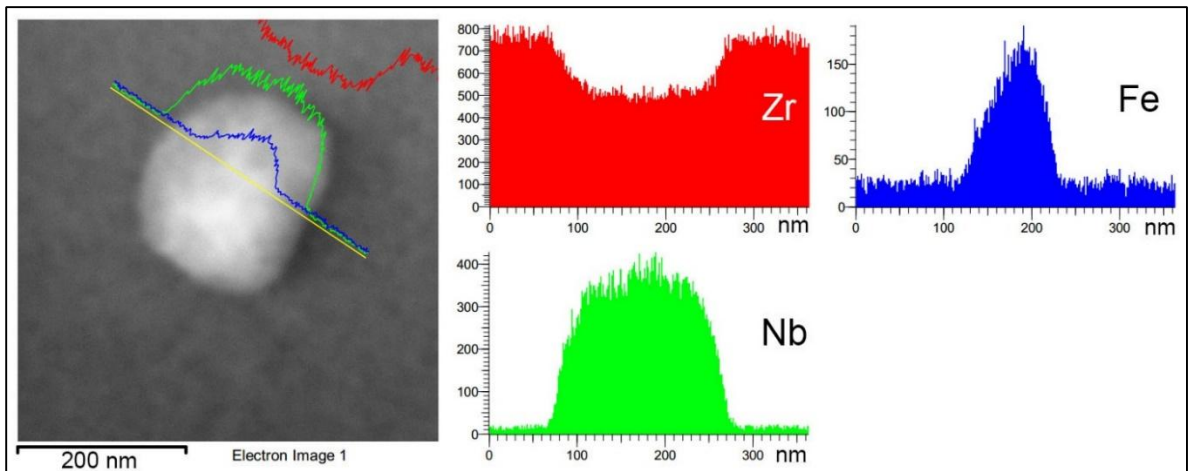


Рисунок 4.26 – Графики зависимости отношения Fe/Nb в центре частиц фазы Лавеса от их размера, полученные при анализе элементного состава этой фазы в фольге и на реплике от образца, облучённого до повреждающей дозы около 2 сна при температуре облучения около 323 °С

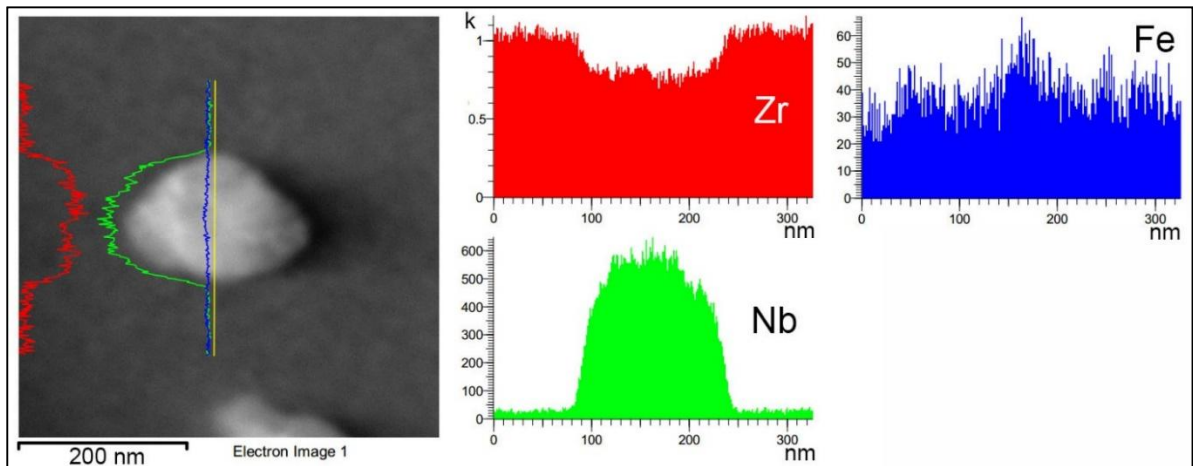
Анализ распределения Zr, Nb и Fe внутри частиц фазы Лавеса и окружающей их матрицы показал, что в процессе нейтронного облучения железо покидает частицу постепенно, диффундируя из центра к периферии, а оттуда в матрицу [90]. На рисунке 4.27 приведены распределения Zr, Nb и Fe вдоль линии сканирования, проходящей через центр частицы фазы Лавеса и окружающую матрицу в сплаве Э635 после облучения в реакторе ВВЭР-1000 до различных повреждающих доз. На рисунках видна различная степень обеднения частиц фазы Лавеса железом. До момента полного выхода Fe в матрицу его максимальная концентрация находится в ядре, а минимальная – на периферии [92]. Перед тем как Fe полностью покидает выделение, оно в небольшом количестве остаётся лишь в самом центре, а в оболочке (периферии) оно почти отсутствует (рисунок 4.27 б).



а



б



в

Рисунок 4.27 – Распределение Zr, Nb и Fe вдоль линии сканирования, проходящей через центр частицы фазы Лавеса в образце из сплава Э635 после облучения до повреждающей дозы 2,5 сна (а), 13 сна (б) и 14 сна (в)

Одновременно с выходом Fe из частиц фазы Лавеса в матрицу происходит изменение её кристаллической решётки [88, 90]. Исходная ГПУ-кристаллическая

решётка трансформируется в ОЦК решётку с параметром $a = 0,345$ нм, характерным для фазы β -Nb после нейтронного облучения.

Полученные результаты ТЭМ-исследований фазы Лавеса после облучения до различных повреждающих доз указывают на процесс трансформации данной фазы, который происходит постепенно и включает в себя изменение элементного состава, кристаллической решётки и морфологии. Процесс трансформации фазы Лавеса можно разделить на 4 этапа.

На первом этапе периферийная область фазы Лавеса обедняется железом. В этой области начинается изменение кристаллической решётки, образуется переходная (промежуточная) кристаллическая структура, насыщенная дефектами, которая имеет равномерный однотонный контраст, похожий на контраст от аморфной фазы (рисунок 4.28). В отражающем положении от области с промежуточной кристаллической решёткой на электронограмме наблюдается сложная сетка рефлексов, которая не относится ни к ГПУ, ни к ОЦК кристаллическим решёткам (рисунок 4.28 в, г, д). В ядре частиц содержание Fe близко к исходному (рисунок 4.28 е), и в нём сохраняется ГПУ-решётка. К сожалению, из-за того, что почти всегда в исследуемой фольге граница между частицей и матрицей по отношению к пучку электронов является наклонной, анализ изменения содержания Fe на краю частиц фазы Лавеса затруднён.

На втором этапе (рисунок 4.29) вся частица имеет переходную кристаллическую решётку. В отражающем положении в электронном микроскопе частица имеет крапчатый контраст (рисунок 4.29 а и б), а при слабом отражающем положении - равномерный однотонный контраст (рисунок 4.29в). При больших увеличениях микроскопа на данном этапе трансформации внутри фазы Лавеса видна большая концентрация микроскопических образований размером около 1,5 нм, похожих на радиационные дислокационные петли (рисунок 4.29г). Вся частица обеднена железом. В центре частицы его количество максимально, а на периферии – минимально (рисунок 4.29д).

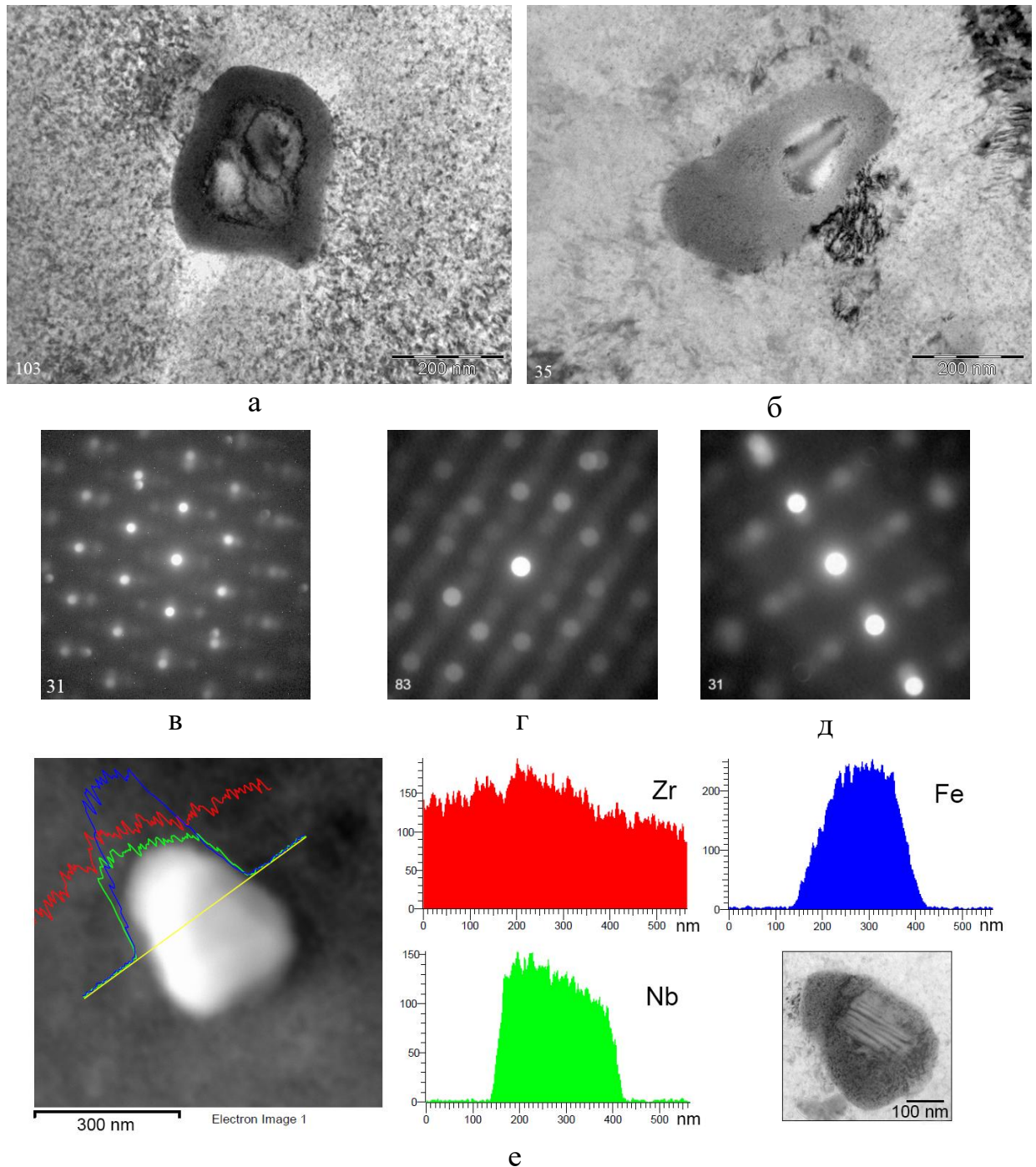


Рисунок 4.28 – Первый этап трансформации фазы Лавеса под действием нейтронного облучения: (а) и (б) – изображения частиц с изменённой оболочкой (периферией) и сохранившим исходную структуру ядром; (в), (г) и (д) – микродифракционные картины от подвергнувшегося изменениям края частиц; (е) - распределение Zr, Nb и Fe вдоль линии сканирования, проходящей через центр частицы фазы Лавеса после облучения до повреждающей дозы 2,5 сна

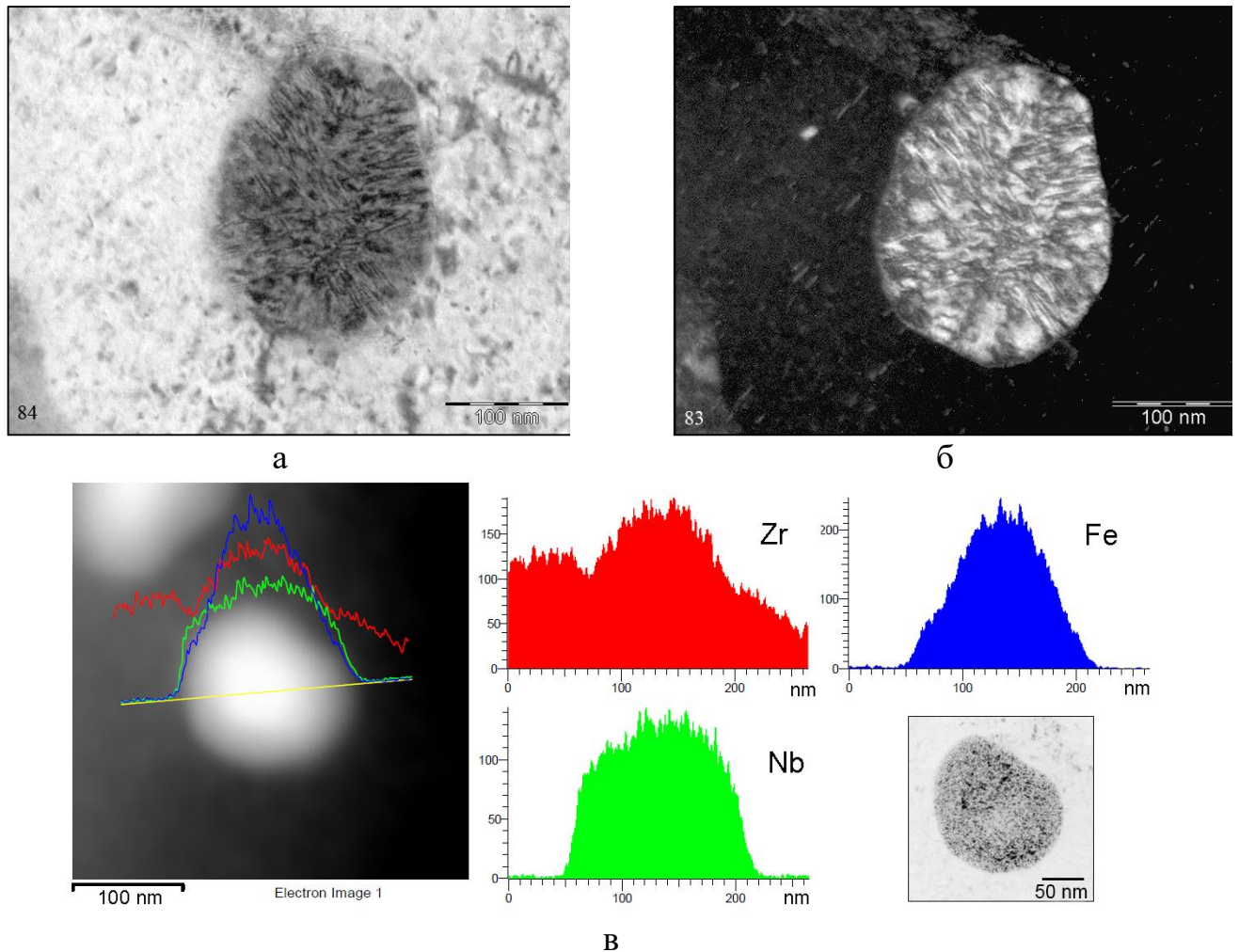


Рисунок 4.29 – Второй этап трансформации фазы Лавеса под действием нейтронного облучения: (а) и (б) – соответственно светлопольное и темнопольное изображения частицы в отражающем положении; (в) - распределение Zr, Nb и Fe вдоль линии сканирования, проходящей через центр частицы фазы Лавеса после облучения до повреждающей дозы 2,5 сна

На третьем этапе (рисунок 4.30) в поверхностных слоях частицы фазы Лавеса Fe почти отсутствует, в этой области наблюдаются блоки с ОЦК-решёткой ($a = 0,345$ нм). Так как кристаллическая решётка образовавшихся блоков соответствует β -Nb в облучённом состоянии, то их можно назвать блоками фазы β -Nb. Ядро частицы по-прежнему имеет переходную кристаллическую решётку, в ней присутствует небольшое количество железа (рисунок 4.30 г).

На четвёртом (окончательном) этапе вся частица состоит из блоков β -Nb (рисунок 4.31). Железо в частице отсутствует. В результате трансформации исходная монокристаллическая частица с ГПУ-кристаллической решёткой становится поликристаллом, состоящим из блоков фазы β -Nb с ОЦК-решёткой [88,

94]. То, что бывшая фаза Лавеса после трансформации состоит из блоков, приводит к тому, что при наблюдении под микроскопом она имеет, так называемый, "гранитный" контраст (рисунок 4.31 а, б).

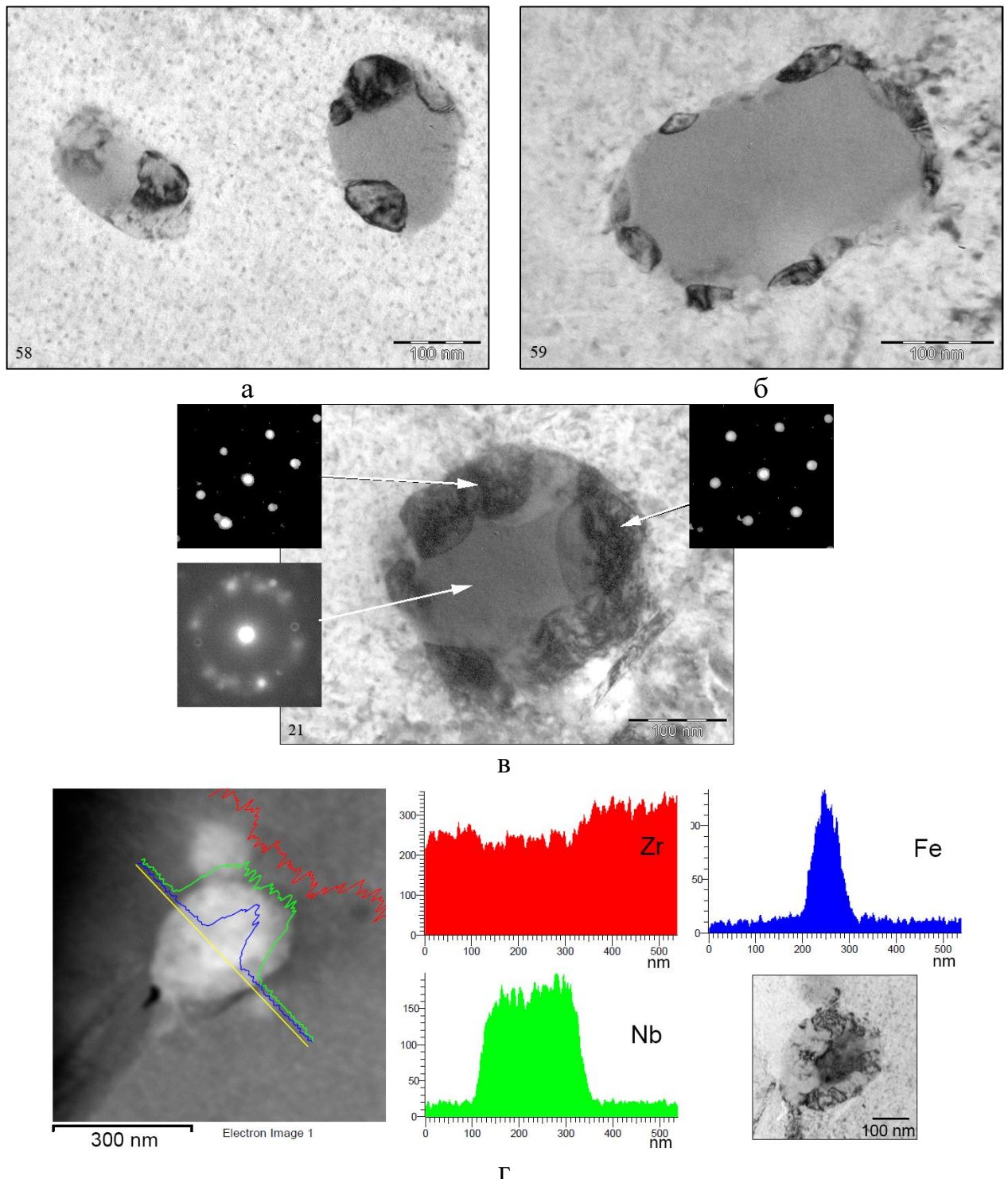


Рисунок 4.30 – Третий этап трансформации фазы Лавеса: (а) и (б) - частицы разных размеров с блоками β -Nb; (в) – МД картины от двух образовавшихся блоков β -Nb и ядра частицы; (г) - распределение Zr, Nb и Fe вдоль линии сканирования, проходящей через центр частицы после облучения до повреждающей дозы 13 сна

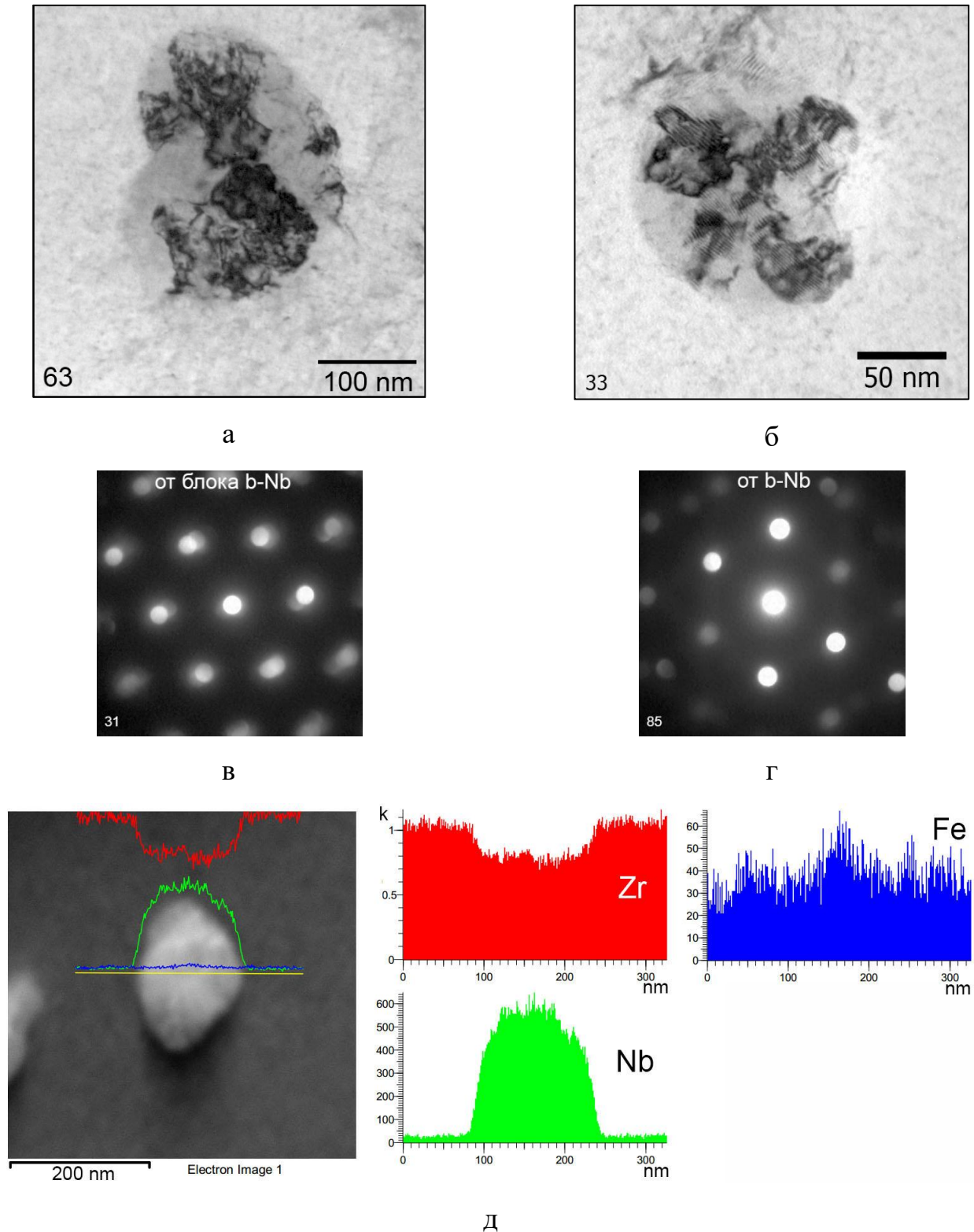


Рисунок 4.31 – Четвёртый этап трансформации фазы Лавеса: (а) и (б) – частицы, состоящие из блоков β -Nb; (в) и (г) – МД картины от двух образовавшихся блоков β -Nb; (д) - распределение Zr, Nb и Fe вдоль линии сканирования, проходящей через центр частицы после облучения до повреждающей дозы 13 сна

На рисунке 4.32 приведены графики зависимости среднего эквивалентного диаметра и концентрации частиц фазы Лавеса от повреждающей дозы. Для исследования были вырезаны образцы на разных высотных отметках НК и ЦТ после эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000, что дало возможность проследить за изменением диаметра и концентрации частиц при разных значениях повреждающей дозы. По высоте НК температура теплоносителя, а значит и материала НК, изменяется от 290 до 325 °С [73], влияние этого разброса температур на размер и концентрацию фазы Лавеса не анализировалось. Как видно из графиков, какая-либо зависимость размера частиц и их концентрации от достигнутой повреждающей дозы отсутствует.

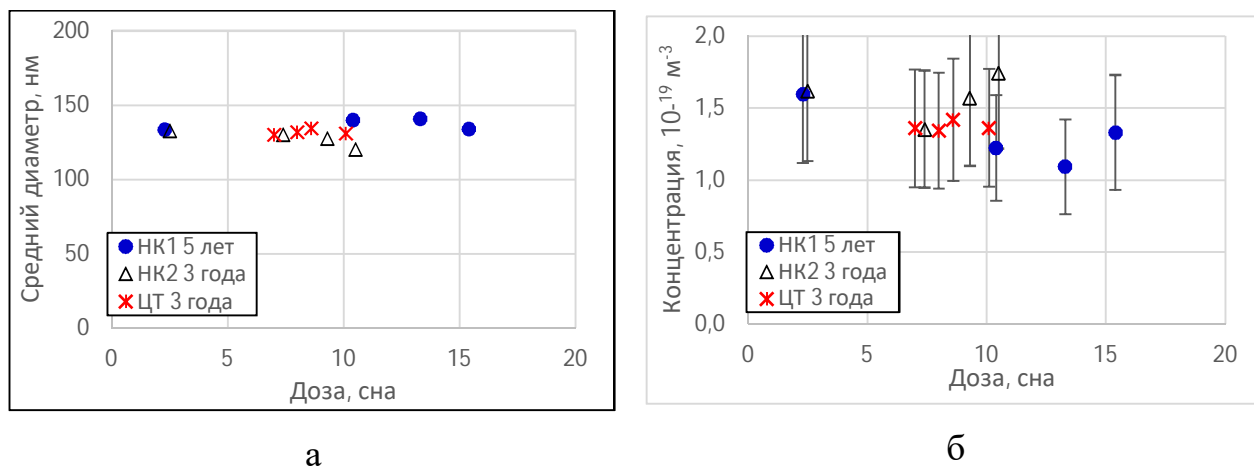


Рисунок 4.32 – Зависимость среднего эквивалентного диаметра частиц фазы Лавеса и их концентрации от повреждающей дозы в двух НК и ЦТ из сплава Э635 после эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000 в течение 3 и 5 лет

4.2.4 Влияние послерадиационного отжига

Были проведены исследования фазы Лавеса в сплаве Э635, облучённого в ядерном реакторе, после отжига в условиях автоклава. Сплав был облучён в реакторе БОР-60 при температуре около 325°С до повреждающей дозы 10 сна. Последующий отжиг производили в автоклаве при температуре 350°С в течение 240 суток [85].

Для анализа влияния отжига на элементный состав выделений фазы Лавеса в облучённом сплаве Э635 на рисунке 4.33 приведены два графика зависимости отношения Fe/Nb в частицах фазы Лавеса от их размера. Первый график получен

на облучённом образце без отжига, а второй – после отжига в автоклаве. При сравнении графиков видно, что до отжига частицы фазы Лавеса содержат меньше железа (для частицы диаметром 100 нм отношение $Fe/Nb \approx 0,06$), а после отжига содержание Fe в фазе увеличилось (для частицы диаметром 100 нм $Fe/Nb \approx 0,15$). Следовательно, проведённый отжиг облучённого сплава Э635 при температуре около 350 °С привёл к частичному возврату атомов Fe из матрицы обратно в фазу Лавеса. Влияние послерадиационного отжига на кристаллическую структуру не выявлено.

Средний диаметр частиц фазы Лавеса в облучённом сплаве Э635 до отжига 104 нм, а после отжига 108 нм, а концентрация $1,6 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$ и $1,5 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$ соответственно, т.е. большой разницы не наблюдается.

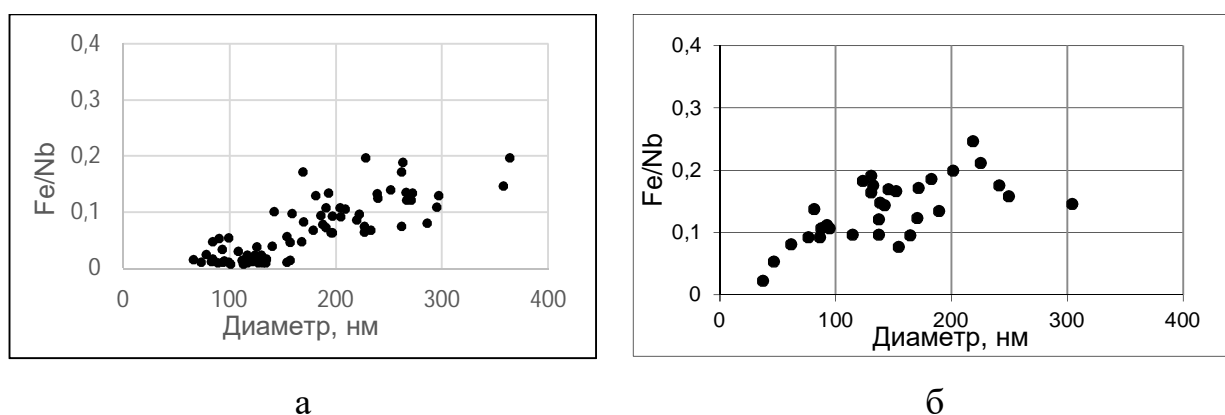


Рисунок 4.33 – Графики зависимости отношения Fe/Nb в частицах фазы Лавеса от их размера в облучённом до повреждающей дозы 10 сна сплаве Э635 до (а) и после (б) отжига при температуре 350°С в течение 240 суток

4.2.5 Анализ данных об эволюции фазы Лавеса под облучением

Представленные экспериментальные данные показывают, что нейтронное облучение при температурах 290-340°С так же, как и в случае с фазой β -Nb, инициирует процессы, стремящиеся перевести систему "матрица-фаза Лавеса" в новое равновесное состояние. Баллистическое перемешивание атомов при нейтронном облучении [41] и термический отжиг образующихся радиационных дефектов при температуре облучения от 290 до 340°С создают условия для

перераспределения легирующих элементов между фазой Лавеса и матрицей, а также способствуют трансформации её кристаллической решётки.

Выход атомов Fe из частиц фазы Лавеса в матрицу приводит к снижению суммарного количества $(Nb+Fe) < 2$, в итоге, первоначальная ГПУ структура фазы Лавеса $Zr(Nb,Fe)_2$ становится нестабильной и подверженной разупорядочению при нейтронном облучении. Такая же причина потери стабильности отмечена и в отношении фазы Лавеса $Zr(Cr,Fe)_2$ в Циркалоях [35].

Два процесса (баллистическое перемешивание и термический отжиг), действующие одновременно, стремятся перевести систему "матрица-фаза Лавеса" в новое равновесное состояние, соответствующее условиям реакторного облучения (температура облучения, плотность потока нейтронов, спектр нейтронов). Трансформация фазы Лавеса является её переходом из исходного равновесного состояния в новое с новым элементным составом и кристаллической решёткой.

Процесс трансформации фазы можно описать следующим образом. На начальном этапе облучения, подвергаясь потоку нейтронов и воздействию повышенной температуры, атомы Fe начинают диффундировать (мигрировать) из фазы Лавеса в окружающую матрицу. Как было отмечено в литературном обзоре, Fe обладает более высокой диффузионной подвижностью по сравнению с Zr и Nb, и этот эффект хорошо наблюдается при перераспределении Fe между фазой $Zr(Cr,Fe)_2$ и матрицей в сплавах типа Циркалой. Итак, миграция атомов Fe начинается с поверхностных слоёв частиц. На освободившиеся от атомов Fe места в поверхностных слоях приходят атомы Fe из областей, которые находятся дальше от границы раздела фаз и так далее. В результате происходит постепенное снижение концентрации Fe в частице фазы Лавеса от периферии к центру. На первом этапе трансформации максимальное и близкое к исходному количество Fe находится в ядре частицы, а минимальное – на периферии (рисунок 4.34). Ступенчатое изменение содержания Fe по радиусу частицы фазы Лавеса на данном этапе не наблюдается. При снижении концентрации Fe ниже определённого порогового значения ($(Nb+Fe) < 2$), кристаллическая решётка ГПУ начинает деформироваться, в ней накапливаются радиационные точечные дефекты.

Присутствие железа в фазе, до его выхода в матрицу, возможно, способствовало рекомбинации образующихся точечных дефектов.

На втором этапе трансформации доля атомов Fe снижается во всём объёме фазы Лавеса, включая ядро, но в поверхностных слоях концентрация железа по-прежнему выше нуля.

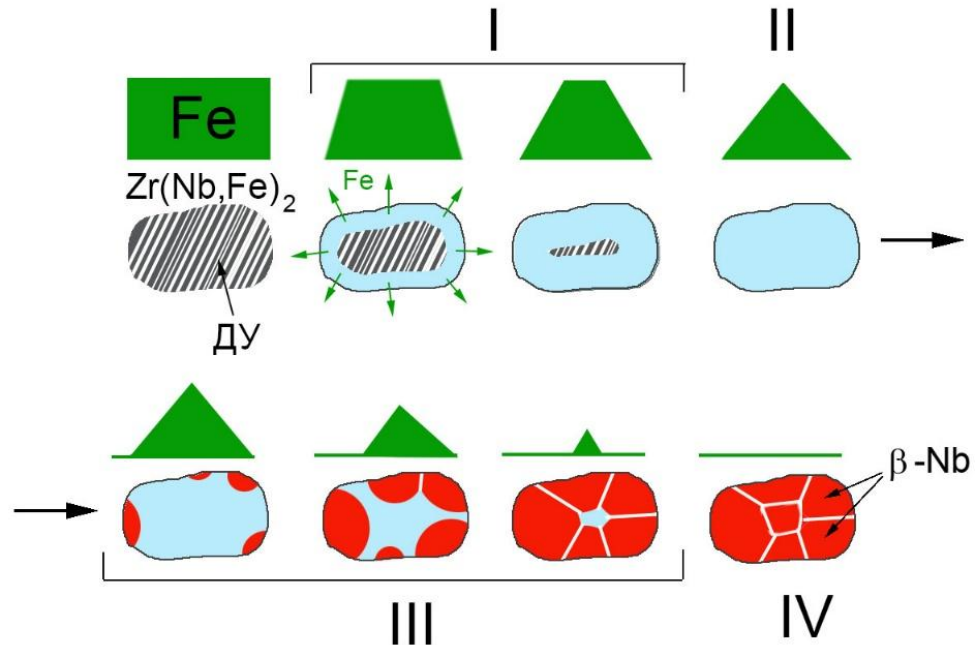


Рисунок 4.34 – Схема поэтапной трансформации фазы Лавеса (I – IV - этапы трансформирования с образованием блочной структуры; над частицей схематично показано содержание Fe вдоль её поперечного сечения)

Далее, по мере выхода железа из фазы в матрицу, в определённый момент времени (начинается третий этап трансформации) поверхностные слои частицы почти не содержат железо и через эту область проходит (транзитом) лишь малое количество атомов Fe, мигрирующих из ядра в матрицу. Протяжённость времени от начала выхода железа в начале облучения и до начала данного этапа зависит от размера частицы, от температуры облучения и от плотности потока нейтронов. Чем больше диаметр частицы, чем ниже температура облучения и чем меньше плотность потока нейтронов, тем больше необходимо времени для выхода железа из частицы в матрицу. Здесь важно отметить, что содержание Fe в частицах даже одного размера может быть различным (это видно из графиков отношения Fe/Nb

от размера частиц). Как уже было сказано выше, этот эффект может быть связан с взаимной ориентацией кристаллических решёток частицы и матрицы, которые являются анизотропными.

В той области частицы фазы Лавеса, в которой концентрация Fe близка к нулю, начинается образование кристаллической ОЦК решётки. После выхода атомов Fe из первоначальной кристаллической ГПУ решётки от неё остаётся каркас ("скелет"), насыщенный радиационными дефектами. Под действием нейтронного облучения в условиях повышенной температуры начинается трансформация в решётку, характерную для β -Zr и β -Nb, т.е. ОЦК-решётку, состоящую из атомов Zr и Nb. Тем самым фаза стремится перейти в новое устойчивое состояние. На границе раздела фазы Лавеса и матрицы зарождаются ОЦК кристаллы, которые, постепенно увеличиваясь, распространяются вглубь частицы по мере обеднения её железом.

На завершающем этапе трансформации бывшая фаза Лавеса является поликристаллом, состоящим из блоков (монокристаллов) фазы β -Nb и содержащим только Zr и Nb примерно в равных пропорциях. Возможно, что эта фаза также содержит остатки Fe в количестве десятых долей атомных процентов, но на фоне матрицы его концентрацию сложно определить методом EDS. Дальнейшее облучение новой фазы не приводит к заметному изменению её элементного состава (рисунок 4.35). В процессе трансформации фазы Лавеса отношение Fe/Nb в ней уменьшается примерно от 1 (необлучённое состояние) до 0,005 (после трансформации).

Трансформация кристаллической решётки происходит поэтапно по мере увеличения повреждающей дозы, но при одном и том же значении повреждающей дозы в образце могут быть частицы, находящиеся на двух соседних этапах трансформации.

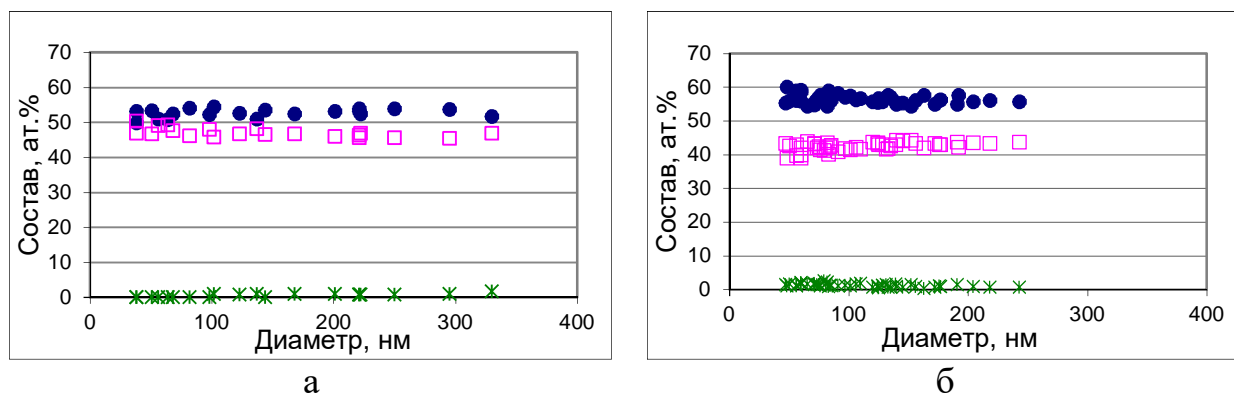


Рисунок 4.35 – Содержание Zr, Nb и Fe в частицах трансформированной фазы Лавеса в сплаве Э635 после облучения в реакторе ВВЭР-1000 до повреждающей дозы около 10 сна (а) и в сплаве Zr-1Nb-0.3Fe-1Sn (NSF) после достижения повреждающей дозы 57 сна (б)

Подобные эволюционные процессы происходят и в фазе Лавеса $Zr(Fe,Cr)_2$, которая присутствует в сплавах типа Циркалой и также обладает кристаллической ГПУ решёткой. При нейтронном облучении в данной фазе происходит постепенный выход атомов Cr из частиц фазы в матрицу. Однако, в отличие от фазы $Zr(Nb,Fe)_2$, после полного истощения фазы железом происходит аморфизация её кристаллической решётки.

Ещё одной особенностью трансформации фазы Лавеса $Zr(Nb,Fe)_2$ является то, что размер частиц до и после трансформации практически не меняется. Проведённые нами исследования не выявили заметных изменений размеров. Причиной этого может быть то, что размер исходной фазы Лавеса определялся размером некоего каркаса, состоящего из атомов Zr и Nb, а атомы Fe, как атомы меньшего диаметра, заполняли определённые пустоты в кристаллической решётке. Последующий выход Fe из частиц в матрицу и перестройка кристаллической решётки не влияют заметным образом на размер частиц.

В миграции Fe из фазы Лавеса в матрицу большое значение имеет температура облучения.

Данные по низкотемпературному облучению (40 - 70 °C) указывают на важную роль температуры облучения при эволюции фазы Лавеса. Низкотемпературное нейтронное облучение приводит к аморфизации фазы Лавеса, что, скорее всего, происходит из-за того, что выбиваемые из своих мест в

кристаллической решётке атомы, составляющие фазу, не могут вернуться обратно в узлы решётки из-за низкой диффузионной подвижности и в результате упорядочение атомов в объёме всей частицы постепенно нарушается. Такие же изменения происходят в частицах фазы Лавеса $Zr(Fe,Cr)_2$ даже при температуре облучения около $330^\circ C$, т.е. более высокой температуре, что, возможно, связана с различной диффузионной подвижностью атомов Nb и Cr. В фазе $Zr(Nb,Fe)_2$ после полного выхода Fe начинается перестройка кристаллической решётки, оставшиеся атомы Zr и Nb образуют новую радиационностойкую фазу β -Nb, но в случае с фазой $Zr(Fe,Cr)_2$, образование новой фазы не происходит и при дальнейшем облучении она полностью растворяется.

4.2.6 Выводы об эволюции фазы Лавеса под действием нейтронного облучения

Из представленных результатов следует, что реакторное облучение в температурном диапазоне $40 - 70^\circ C$ до повреждающей дозы 5,3 сна приводит к аморфизации фазы Лавеса, элементный состав при этом не изменяется, но длительное облучение приводит к уменьшению отношения Fe/Nb – после облучения до повреждающей дозы 35 сна отношение Fe/Nb уменьшается на 21%.

Реакторное облучение при температурах $290 - 340^\circ C$ приводит к изменению элементного состава и размера частиц фазы Лавеса. В частности, выявлены следующие закономерности эволюции данной фазы при реакторном облучении:

- В процессе нейтронного облучения атомы Fe выходят из фазы Лавеса в окружающую матрицу. Процентное содержание Fe в фазе уменьшается с 30% (необлучённое состояние) почти до нуля, а отношение Fe/Nb уменьшается с 1 до 0,05 после достижения повреждающей дозы около 15-20 сна. обеднение железом начинается с поверхностных слоёв и распространяется к центру частиц до полного выхода этого элемента из фазы. Чем меньше размер частицы, тем при меньшем значении повреждающей дозы железо полностью выходит из неё.

- После перехода в матрицу, атомы железа растворяются в ней равномерно; его концентрация увеличивается от 120 ppm (необлучённое состояние) до содержания этого легирующего элемента в сплаве.
- Выход железа из фазы Лавеса приводит к поэтапной трансформации её кристаллической решётки из ГПУ в ОЦК с параметром $a=0,345$ нм, характерным для фазы $\beta\text{-Nb}$ после нейтронного облучения. Можно выделить 4 этапа трансформации, итогом которой является поликристаллическая фаза, состоящая из блоков $\beta\text{-Nb}$. Начало каждого этапа трансформации напрямую связано с количеством Fe в частице.
- Влияние процесса трансформации частиц фазы Лавеса на их размер и концентрацию не выявлено.
- После трансформации фазы Лавеса дальнейшее нейтронное облучение не приводит к заметному изменению её элементного состава.

Выход железа из частиц в матрицу положительно сказывается на сопротивлении деформации радиационного роста, т.к. растворённое железо затрудняет процесс образования радиационных $\langle c \rangle$ -дислокаций, появление которых связывается с началом стадии ускоренного радиационного роста [93]. Кроме этого, растворённое в матрице железо после его выхода из частиц фазы Лавеса замедляет образование и рост мелкодисперсной радиационно-индуцированной фазы, что объясняет худшие коррозионные свойства сплава Э635 в воде под давлением, чем у сплава Э110 [85].

Послерadiационный отжиг фазы Лавеса после облучения (повреждающая доза 10 сна, $T_{\text{обл}}=325$ °C) при температуре 350 °C в течение 240 суток приводит к частичному возврату Fe из матрицы в частицы. До отжига частицы фазы Лавеса содержат меньше железа (для частицы диаметром 100 нм отношение $\text{Fe/Nb} \approx 0,06$), чем после отжига (для частицы диаметром 100 нм отношение $\text{Fe/Nb} \approx 0,15$).

4.3 Т-фаза $(Zr,Nb)_2Fe$

Т-фаза $(Zr,Nb)_2Fe$ образуется в циркониевых сплавах, содержащих в качестве легирующих элементов Nb и Fe и в основном в сплавах при $R > 0,3$, хотя была обнаружена и в образце из экспериментального сплава Э635э2, где $R = 0,22$. Причиной появления данной фазы в сплавах с $R < 0,33$ может быть локальное повышенное содержание Fe (локальная неоднородность) [81].

Размер частиц Т-фазы находится в диапазоне от 100 нм до 1000 нм. Чаще всего частицы данной фазы располагаются группами (рисунок 4.36 а), в этом случае локальная концентрация частиц может достигать $3 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$. При электролитическом утонении образца с помощью электролита на основе метилового спирта происходит вытравливание данной фазы (рисунок 4.36).

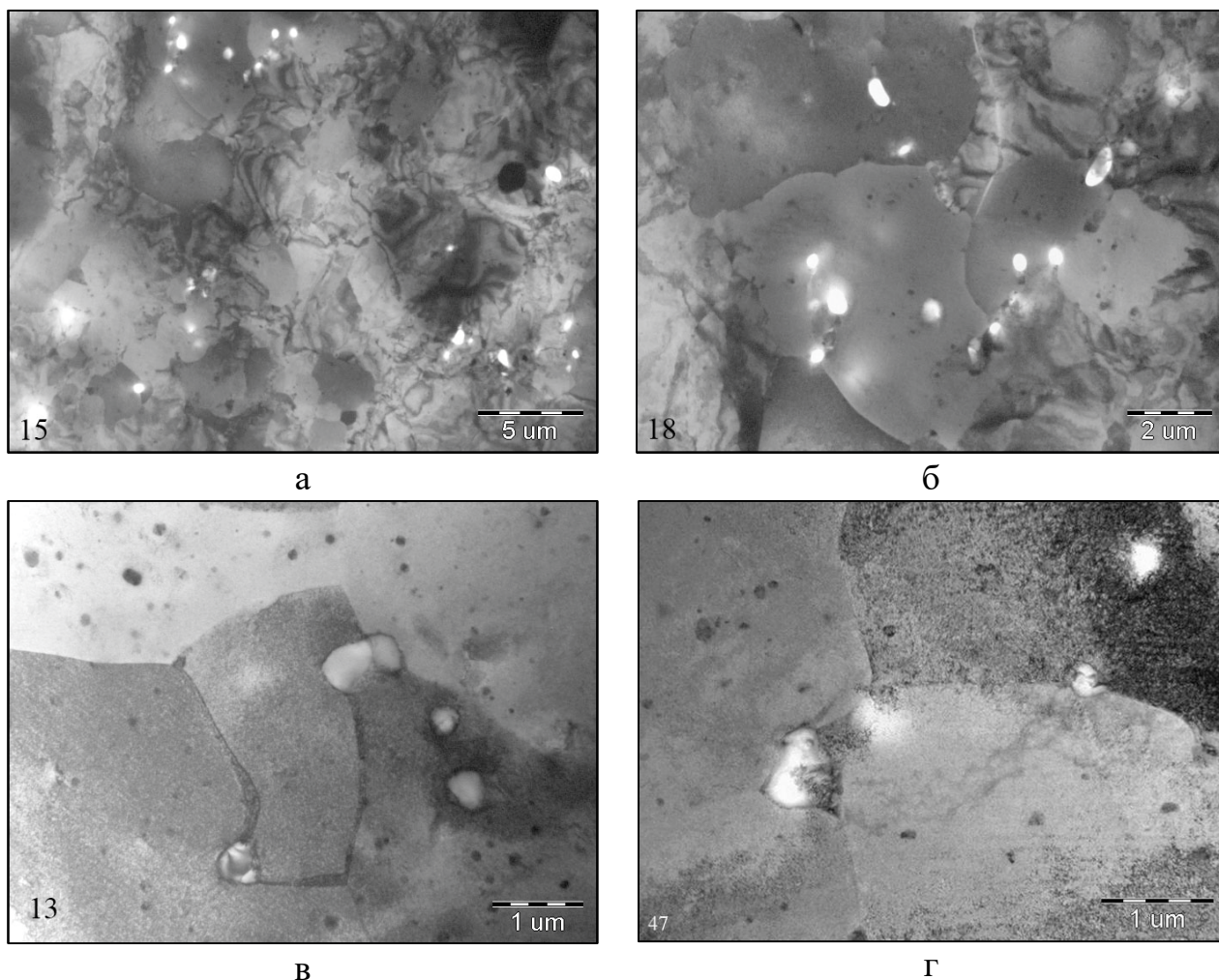


Рисунок 4.36 – Выделения Т-фазы в уголке каркаса из сплава Э635 после облучения в реакторе ВВЭР-1000 до повреждающей дозы 17 сна (а, б), в сплаве NSF (в) и в сплаве Э635э4 (г) после облучения в реакторе БОР-60 при температуре около 320 °С до повреждающей дозы 18 сна

На поверхности частиц Т-фазы во время реакторного облучения образуется тонкая оболочка толщиной до 25 нм (рисунок 4.37) [87, 88]. Были проведены исследования элементного состава оболочки и самих выделений по их поперечному сечению. Исследования проводили на экстрагированных частицах, извлечённых на лаково-угольную реплику. Наблюдения показали, что при отделении реплики от образца оболочка очень часто отслаивалась от самого выделения, как это можно видеть на рисунке 4.37 г.

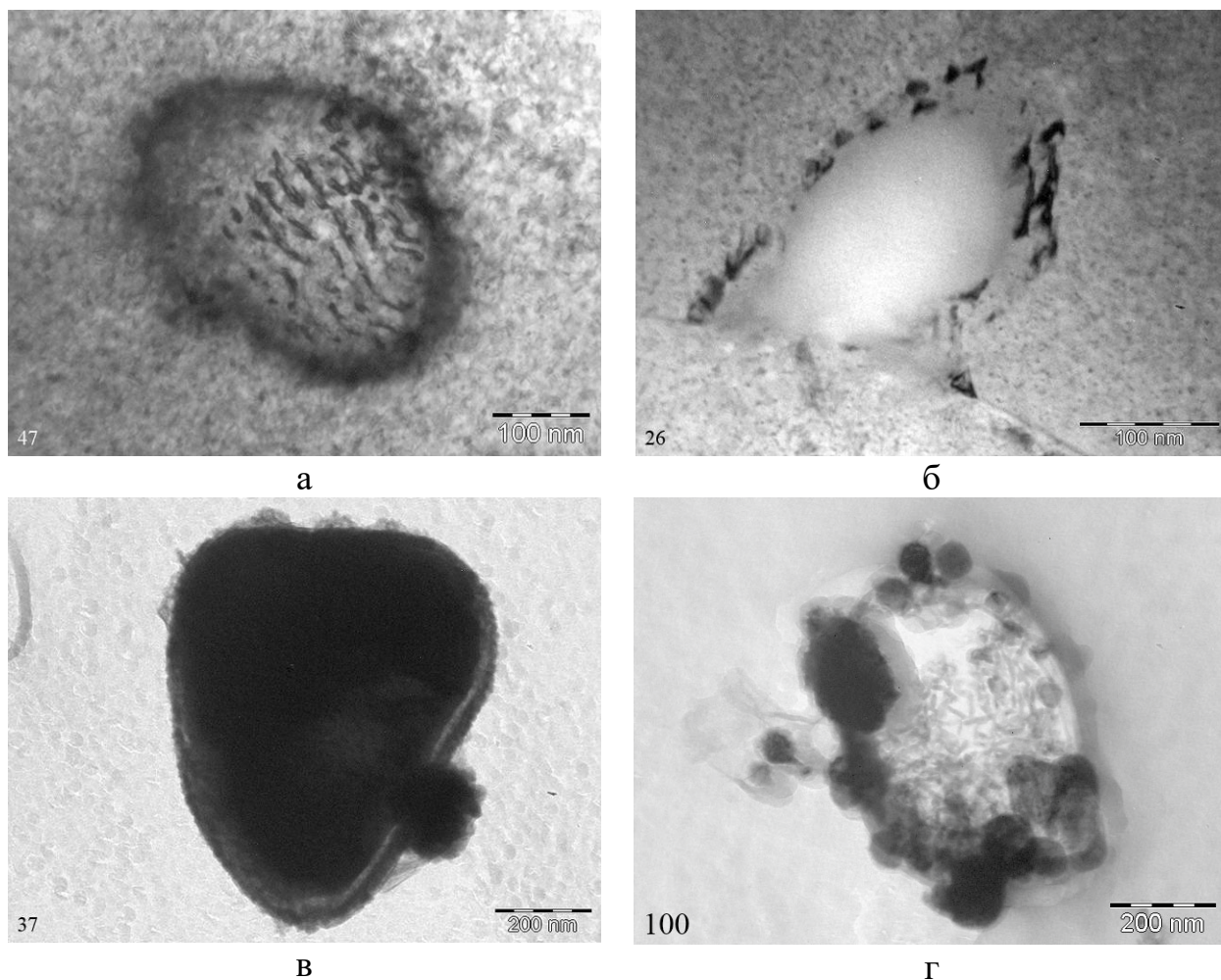


Рисунок 4.37 – Частица Т-фазы с оболочкой в фольге (а,б), на лаково-угольной реплике (в) и отпечаток частицы Т-фазы на лаково-угольной реплике с отслоившейся оболочкой (г). На рисунке (г) кроме отслоившейся оболочки Т-фазы присутствуют округлые частицы β -Nb, которые при травлении образца переместились в эту часть реплики

Анализ распределения элементов, входящих в состав Т-фазы, по поперечному сечению показал, что их концентрация изменяется от центра к краю (рисунок 4.38). Хотя график распределения Zr, Nb и Fe построен на основании

результатов элементного анализа состава частиц, извлечённых на реплику, на графике в качестве дополнения также указано содержание этих элементов в матрице (получено при исследовании фольги). Из графика видно, что в оболочке Т-фазы по сравнению с центром у циркония в области оболочки на кривой концентрации наблюдается провал, у ниобия – четко выраженный максимум, а содержание железа монотонно уменьшается до уровня его концентрации в матрице.

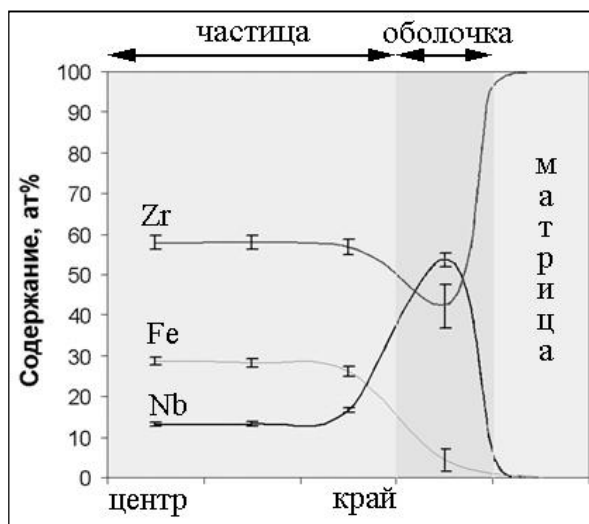
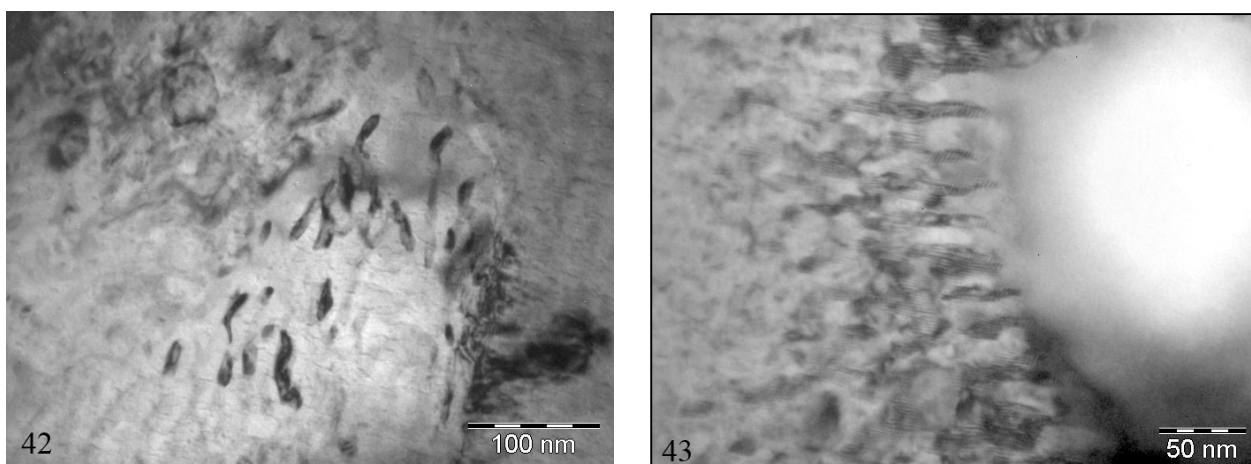


Рисунок 4.38 – Распределение Zr, Nb и Fe по поперечному сечению частицы Т-фазы и оболочки

Если предположить, что до облучения элементный состав частиц Т-фазы был одинаковым по всему сечению, то, по всей видимости, в процессе реакторного облучения происходит выход атомов Fe из частиц в окружающую матрицу, как в случае с фазой Лавеса. В областях матрицы, примыкающих к поверхностным слоям Т-фазы наблюдаются вытянутые образования, ориентированные от частицы вглубь матрицы (рисунок 4.37 б и 4.39). Эти образования, скорее всего, являются результатом диффузии (миграции) атомов Fe от частицы в матрицу, что приводит к образованию в этой области дополнительной фазы.



а

б

Рисунок 4.39 – Радиационно-индуцированные образования на границе раздела "частица Т-фазы- матрица" после облучения до повреждающей дозы 13 сна

Проведённый элементный анализ частиц Т-фазы $(Zr,Nb)_2Fe$ в облучённых нейтронами при температуре около 320 °С сплавах циркония до различных повреждающих доз показал, что они содержат примерно 56 ат.%Zr, 12 ат.%Nb и 32 ат.%Fe, и их состав при облучении вплоть до повреждающей дозы 40 сна остаётся без видимых изменений [88].

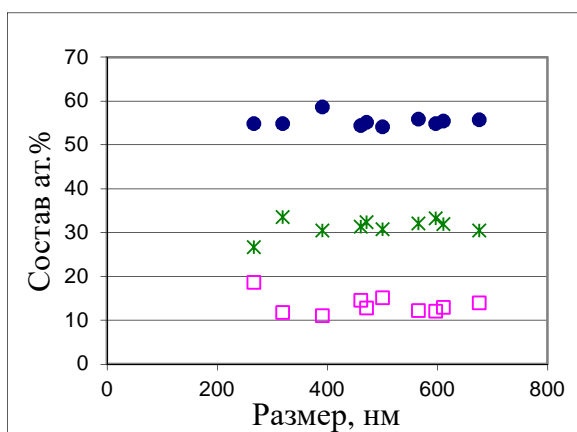


Рисунок 4.40 – График зависимости содержания Zr, Nb и Fe в частицах Т-фазы в зависимости от их размера в сплаве Э635э2 после облучения в реакторе БОР-60 до повреждающей дозы 10 сна

В таблице 4.6 приведены данные по усреднённому элементному составу Т-фазы, обнаруженной в различных изделиях из сплавов Zr-Nb-Fe-(Sn) после облучения в ядерных реакторах БОР-60 и ВВЭР-1000 до различных повреждающих доз. Были построены графики зависимости содержания Zr, Nb и Fe в частицах Т-

фазы от их размера. Один из графиков приведён на рисунке 4.40, как видно из графика, элементный состав частиц Т-фазы почти не зависит от размера.

Таблица 4.6 - Содержание Zr, Nb, Fe (ат.%) в облучённой Т-фазе (реплика)

Сплав	Реактор	Повреждающая доза, сна	Изделие	Zr	Nb	Fe
Zr-Nb-Fe *		-		55-63	10-15	22-35
Э635э7	БОР-60	20	труба Ø9,1x7,73	62	11	27
Э635	БОР-60	40	пластинка	59	15	25
Э635	ВВЭР-1000	13	НК	57	12	31
Э635	ВВЭР-1000		УК	58	12	30
Э635э2	БОР-60	10	труба Ø9,5x8,33	55	13	32

* – зарубежные статьи [52, 62]

Анализ кристаллической решётки показал, что под действием реакторного облучения до повреждающих доз вплоть до 40 сна изменения кристаллической решётки не происходят и Т-фаза по-прежнему имеет ГЦК кристаллическую решётку [88, 93].

Выводы по эволюции Т-фазы под облучением

На основании представленных результатов исследования данной фазы после облучения можно отметить следующее:

- При реакторном облучении на поверхности Т-фазы образуется оболочка толщиной около 10 нм, которая по сравнению с ядром, обеднена Fe и обогащена Nb.
- Элементный состав частиц Т-фазы после облучения до повреждающей дозы 10 сна не зависит от размера.
- При реакторном облучении вплоть до 40 сна кристаллическая решётка Т-фазы не изменяется.

4.4 Радиационно-индуцированная фаза

4.4.1 Условия образования и морфология

В условиях реакторного облучения в температурном диапазоне 290-340 °С в сплавах циркония, содержащих Nb, образуется мелкодисперсная радиационно-индуцированная фаза. И в сплаве Э110, и в сплаве Э635 частицы данной фазы образуются уже на начальной стадии облучения [82, 87, 88, 90]. В сплаве Э110 частицы радиационно-индуцированной фазы были обнаружены после облучения до повреждающей дозы около 2 сна, а в сплаве Э635 – 5 сна. Изображение частиц фазы в сплаве Э110 и Э635 на стадии зарождения при малых значениях повреждающей дозы приведено на рисунке 4.41.

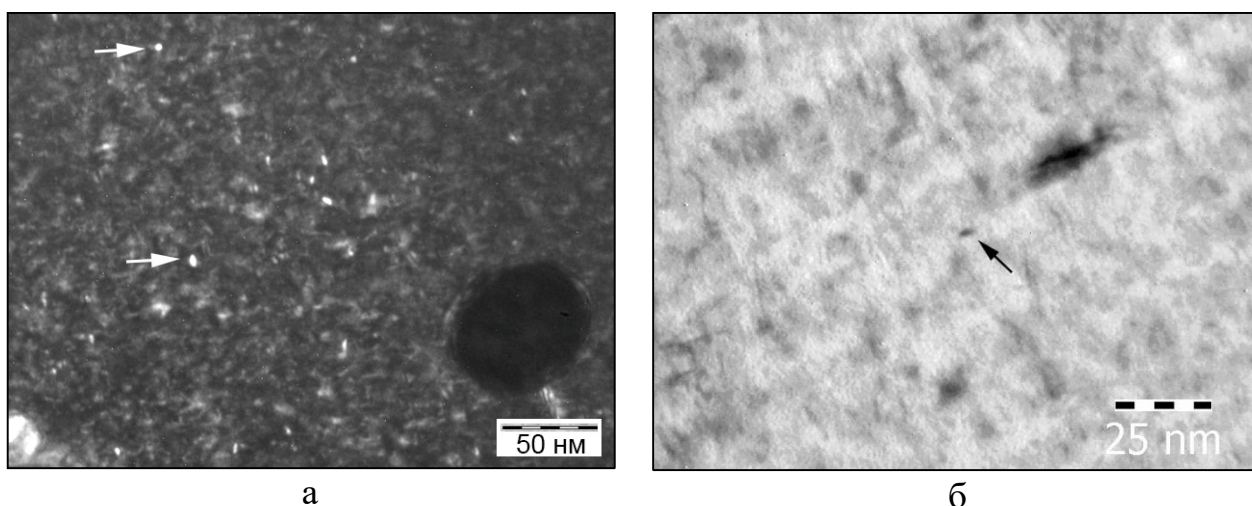


Рисунок 4.41 – Частицы мелкодисперсной радиационно-индуцированной фазы в сплаве Э110 после облучения до повреждающей дозы 4 сна (а) и в сплаве Э635 после облучения до повреждающей дозы 6 сна (б)

Наиболее отчетливо частицы радиационно-индуцированной фазы видны в фольгах с призматической ориентацией при действующем векторе $g=[0002]$ вдали от экстинкционного контура, где контраст от радиационных дефектов в матрице минимален. При таких дифракционных условиях и ориентации кристалла матрицы частицы имеют вытянутую форму и на снимках выглядят как тёмные штрихи (рисунок 4.42). Однако, на начальной стадии зарождения частицы данной фазы имеют круглую, предположительно сферическую форму. Штрихи направлены вдоль направления $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ с отклонением от данного направления до $\pm 45^\circ$ при среднем отклонении $\pm 20^\circ$ (рисунок 4.43).

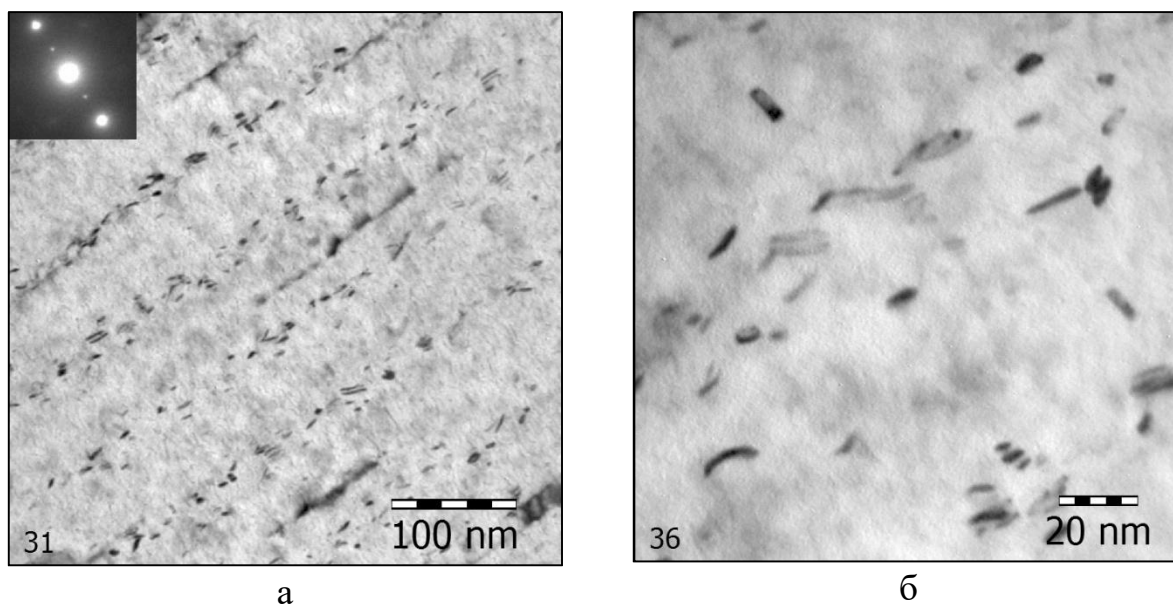


Рисунок 4.42 – Частицы мелкодисперсной радиационно-индуцированной фазы при разных увеличениях микроскопа в сплаве Э110 после облучения в реакторе типа ВВЭР-1000 до повреждающей дозы 12 сна

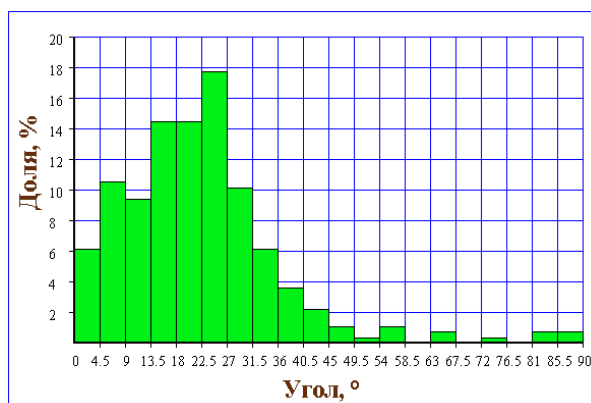


Рисунок 4.43 - Распределение углов отклонения продольной оси частиц мелкодисперсной радиационно-индуцированной фазы относительно направления $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ в сплаве Э110 после облучения в реакторе ВВЭР-1000 до повреждающей дозы 17,4 сна

При определённых дифракционных условиях и при базисной или пирамидальной (наклонной) ориентации кристалла матрицы радиационно-индуцированные выделения (РИВ) имеют круглую или овальную форму и видны на светлопольных или темнопольных снимках за счёт возникновения на них муарового узора. На рисунке 4.44 приведены снимки фольги с базисной ориентацией, на которых, помимо дислокационных петель, видны такие частицы с

контрастом параллельного муарового узора с периодом, равным ~ 2 нм (на рисунке 4.44а некоторые частицы указаны стрелками).

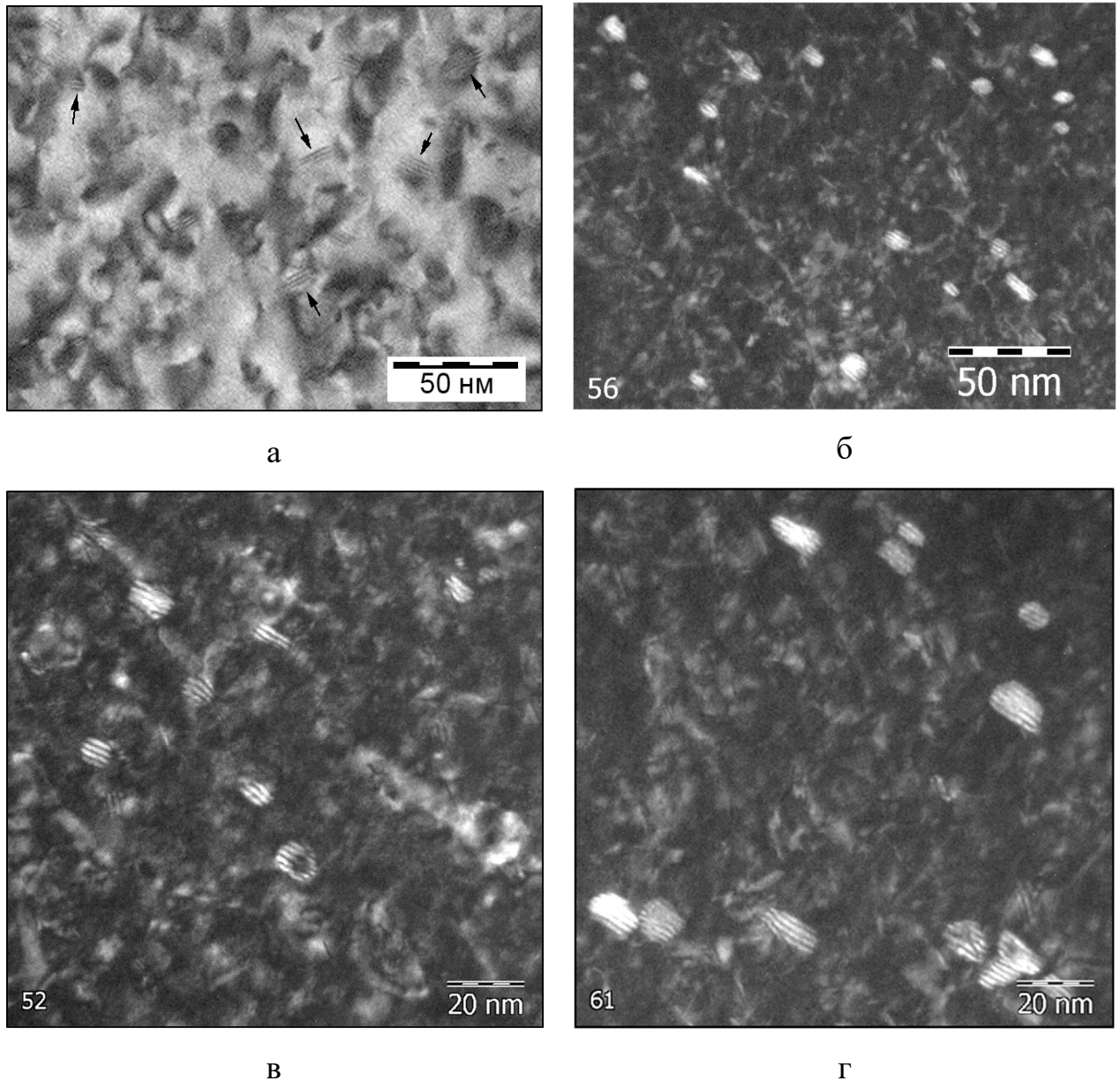


Рисунок 4.44 – Светлопольное (а) и темнопольное (б,в,г) изображение РИВ с контрастом параллельного муарового узора при базисной ориентации фольги в образце из сплава Э110 после облучения до повреждающей дозы 17 сна (а) и 9 сна (б, в, г)

Изображение РИВ в виде штрихов на фотографиях при призматической ориентации кристалла матрицы, их изображение, близкое к круглому или овальному при базисной ориентации, и появление муарового узора при базисной ориентации фольги позволяют предположить, что частицы мелкодисперсной фазы

являются плоскими, залегают в базисной плоскости кристаллической решётки матрицы и имеют одну из форм, представленных на рисунке 4.45. В работе [51] французские исследователи предположили, что эти частицы имеют форму плейтлетов (platelets), т.е. круглых пластинок или сплюснутых цилиндров (рисунок 4.45 а), однако, на наш взгляд, для плоских частиц, образовавшихся между базисными плоскостями кристаллической решётки, наиболее естественной формой является форма, представленная либо на рисунке 4.45 б, либо на рисунке 4.45 в.

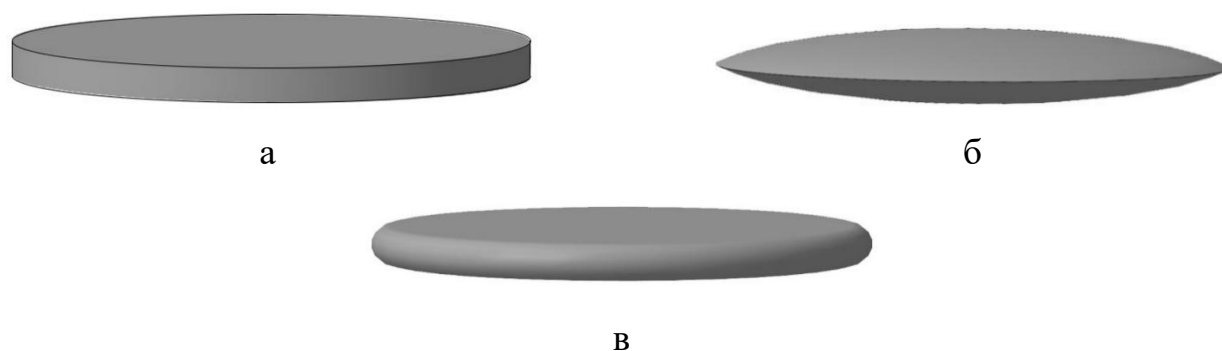
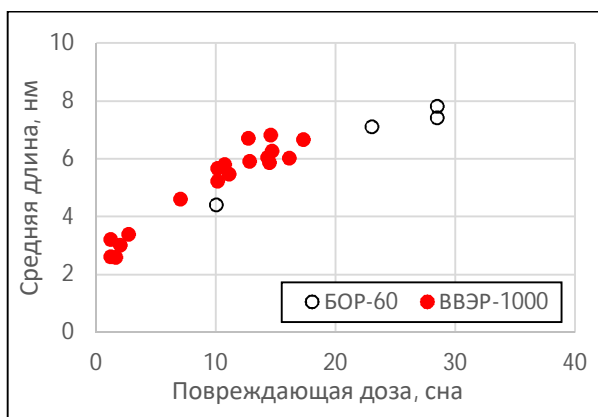
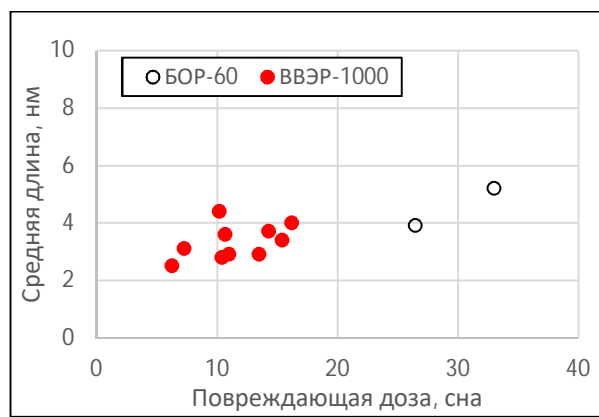


Рисунок 4.45 – 3D модели возможных вариантов формы мелкодисперсных радиационно-индуцированных выделений: а - диск, б – семя чечевицы, в - сплюснутая сфера

В сплаве Э110 и Э635 после зарождения размер и концентрация РИВ постепенно увеличиваются и при достижении повреждающей дозы (примерно 15-20 сна) увеличение размера почти прекращается (рисунок 4.46). В сплаве Э110 средняя длина частиц достигает 7-8 нм, а в сплаве Э635 – 4-5 нм [88]. Концентрация РИВ в сплавах Э110 и Э635 выходит на насыщение после достижения повреждающей дозы около 10 сна (рисунок 4.47). Из графиков на рисунке 4.47 видно, что после облучения до одной и той же повреждающей дозы концентрация РИВ в сплавах Э110 и Э635 различна. Например, после облучения в реакторе ВВЭР-1000 при температуре около 310 °С до дозы 10 сна в сплаве Э110 концентрация РИВ составляет примерно $17 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$, а в сплаве Э635 $\sim 3 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$, т.е. концентрация данных частиц в сплаве Э110 примерно в 6 раза больше, чем в сплаве Э635.

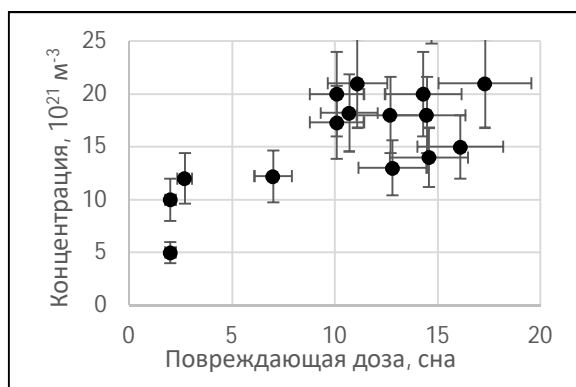


а

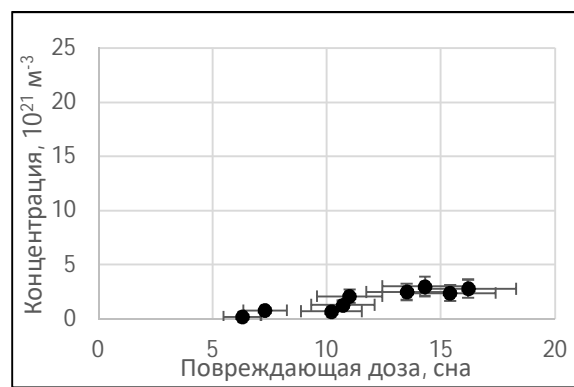


б

Рисунок 4.46 – Зависимость средней длины частиц мелкодисперсной фазы от повреждающей дозы в сплаве Э110 (а) и сплаве Э635 (б) после облучения в реакторе ВВЭР-1000 и БОР-60



а



б

Рисунок 4.47 – Графики зависимости концентрации РИВ от достигнутой повреждающей дозы в сплаве Э110 (а) и Э635 (б) после облучения в реакторе ВВЭР

При призматической ориентации фольги и действующем векторе $g=[0002]$, частицы мелкодисперсной радиационно-индуцированной фазы имеют тенденцию располагаться рядами вдоль направления $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ (рисунок 4.48) [81, 92]. Расстояние между рядами на фотографиях составляет от 60 до 80 нм. Следует отметить, что такой же эффект упорядочения наблюдается и для радиационных дислокационных петель. На начальной стадии зарождения и образования РИВ ряды не проявляются, но по мере роста их размера и концентрации ряды становятся всё более чёткими. При исследованиях было отмечено, что такое выстраивание в ряды

происходит не во всех сплавах циркония и, возможно, зависит от присутствия в сплаве железа и внутренних напряжений [90].

Стоит также отметить, что вблизи глобулярных частиц фазы β -Nb не наблюдается повышенной концентрации РИВ (рисунок 4.49).

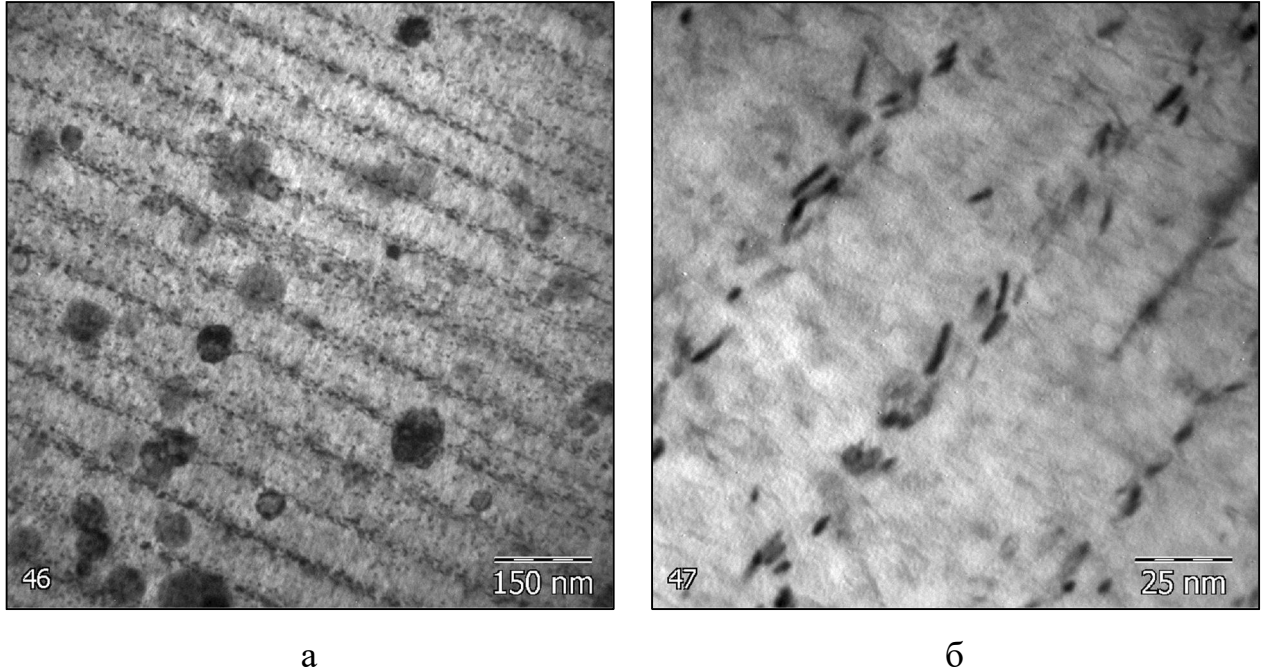


Рисунок 4.48 – Ряды РИВ при разных увеличениях микроскопа в сплаве Э110 после облучения в реакторе ВВЭР-1000 до повреждающей дозы около 11 сна

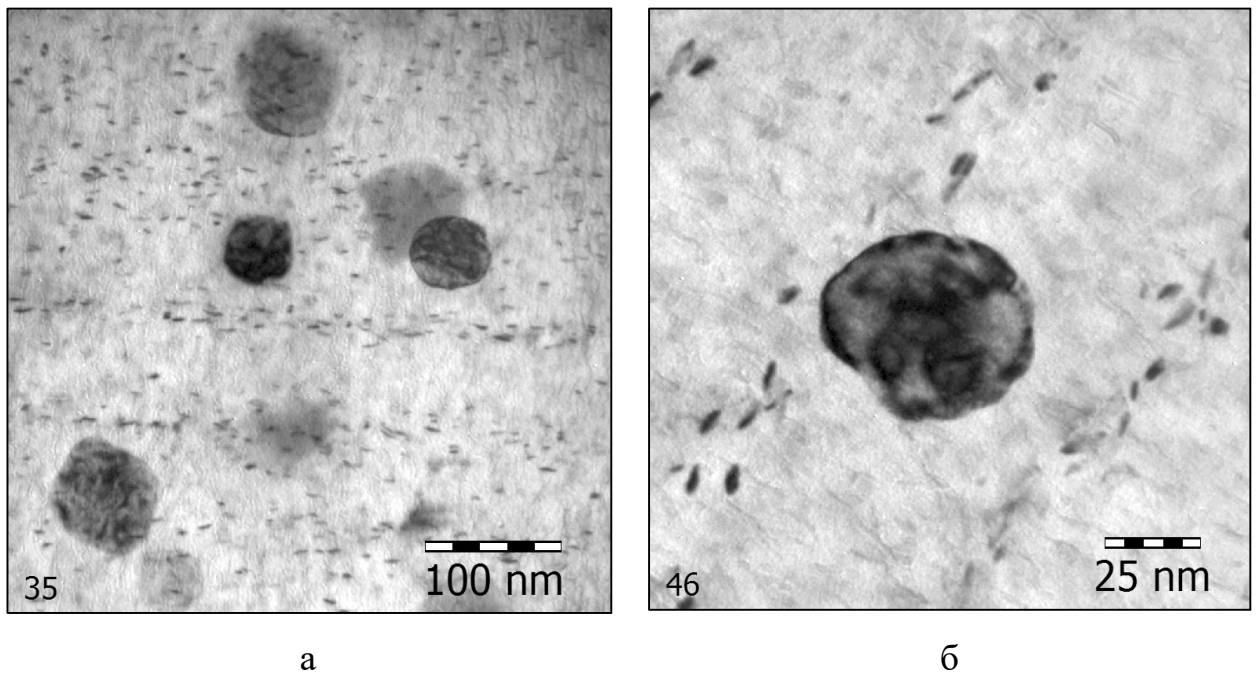


Рисунок 4.49 – Частицы β -Nb в окружении РИВ в сплаве Э110 после облучения в реакторе ВВЭР-1000 до повреждающей дозы 10 сна (а) и 11 сна (б)

Ещё одной особенностью расположения частиц мелкодисперсной радиационно-индуцированной фазы в сплавах циркония является наличие зоны вдоль границ зёрен шириной от 35 до 80 нм, где эти частицы отсутствуют (рисунок 4.50). Следует отметить, что в пределах этой зоны радиационные дислокационные петли также отсутствуют [91].

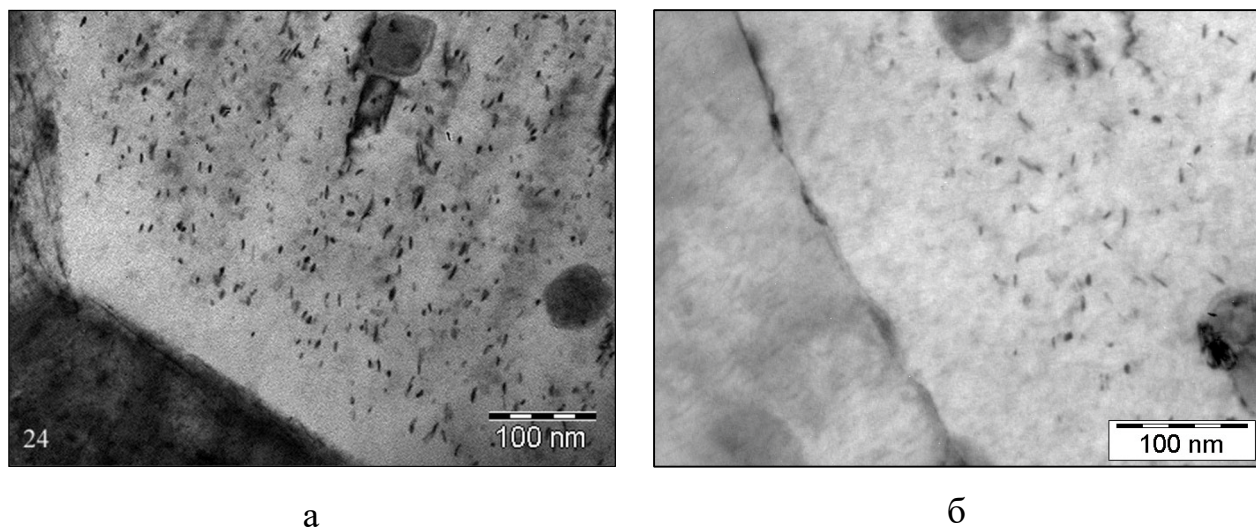


Рисунок 4.50 – Зона вдоль границ зёрен, в которой отсутствуют РИВ в сплаве Э110 после облучения в реакторе ВВЭР-1000 до повреждающей дозы 17 сна (а) и БОР-60 до повреждающей дозы 26 сна (б)

Определить кристаллическую решётку данной фазы по микродифракционным картинкам не удалось из-за её малой величины. По этой же причине невозможно определить её элементный состав. При приготовлении экстракционной лаково-угольной реплики РИВ из сплава не извлекались, что, скорее всего, связано с их растворением при химическом травлении. Однако, то что данная фаза образуется только в сплавах циркония, содержащих Nb, в частности, в сплаве Э110, позволяет предположить, что эти частицы являются фазой β -Nb [81]. Проведённый зарубежными исследователями Т-XRD анализ кристаллической решётки этой радиационно-индуцированной фазы в сплаве M5TM дал возможность утверждать, что она является фазой β -Nb [51].

Как показали исследования сплава Э110 после облучения в реакторе МИР в течение 37 лет до повреждающей дозы 35 сна при температуре 40 – 70 °С, частицы радиационно-индуцированной фазы не образуются при таком низкотемпературном

облучении. На рисунке 4.51 в качестве примера приведены снимки фольги, полученные при призматической ориентации фольги и действующем векторе $g=[0002]$. На фотографиях видны лишь глобулярные частицы β -Nb, а радиационно-индуцированная фаза не видна, хотя дифракционные условия для этого созданы.

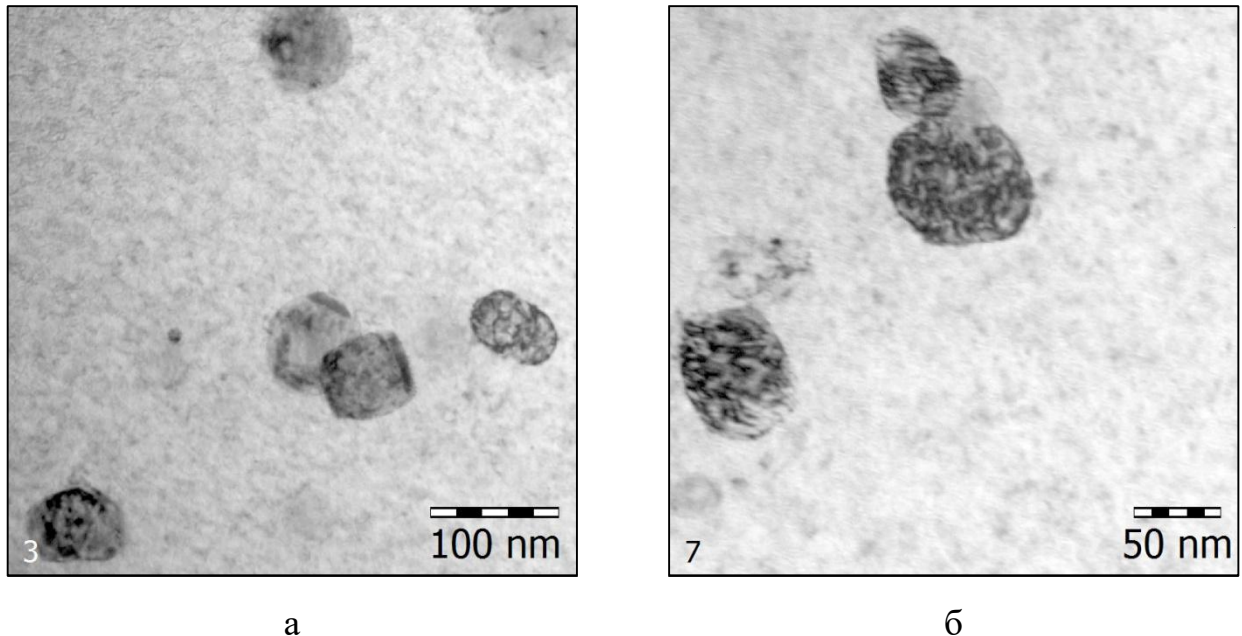
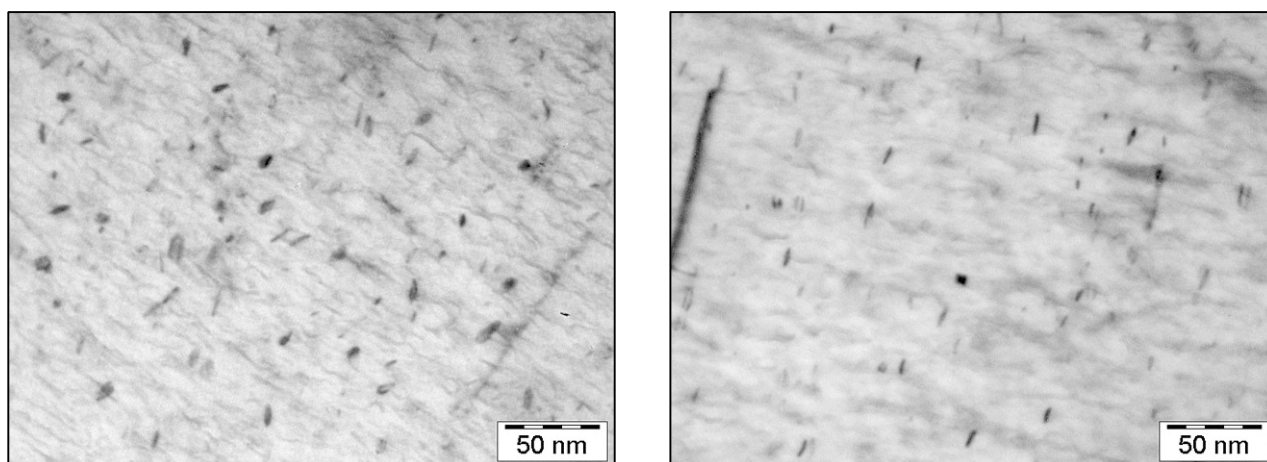


Рисунок 4.51 – Отсутствие РИВ в образце из сплава Э110 после облучения до повреждающей дозы 35 сна при температуре 40 – 70 °С. Снимки получены при призматической ориентации фольги и действующем векторе $g=[0002]$

Эксперименты по послерадиационному отжигу при температуре около 380°С в течение 468 суток облучённого в реакторе ВВЭР-1000 сплава Э110 показали, что данный отжиг не привёл к заметному изменению размера и концентрации РИВ (рисунок 4.52) [84].



а

б

Рисунок 4.52 – Радиационно-индуцированная фаза при призматической ориентации фольги и действующем векторе $g=[0002]$ в облучённом до повреждающей дозы 18 сна сплаве Э110 до (а) и после термического отжига при температуре 380°C в течение 468 сут. (б). Различие в концентрации связано с разной толщиной участков фольги на снимках

4.4.2 Анализ результатов исследования радиационно-индуцированной фазы

Зарождение и рост мелкодисперсной пластинчатой фазы, содержащей ниобий, в условиях реакторного облучения свидетельствует о происходящих радиационно-стимулированных процессах перераспределения атомов ниобия, растворённых в твёрдом растворе матрицы. После начала нейтронного облучения при температуре 290 - 340 °С твёрдый раствор матрицы попадает в неравновесное состояние и для данной окружающей среды оказывается пересыщен ниобием, что приводит к выпадению новой фазы. Новая фаза мелкодисперсная, что является следствием малой диффузионной подвижности Nb в α -Zr при данной температуре. Атомы ниобия образуют новую фазу в микрообъёме, соизмеримом с размером новой фазы, т.е. не более 20 нм. О столь малой диффузионной подвижности Nb в Zr свидетельствует и отсутствие заметного повышенного количества Nb вблизи частиц β -Nb даже после достижения повреждающих доз около 23 сна.

Пластинчатая форма, скорее всего, связана с анизотропией кристаллической решётки матрицы. Так как пластинки РИВ залегают в базисной плоскости

кристаллической решётки матрицы, то именно эта плоскость и является плоскостью предпочтительной диффузии атомов Nb, которые участвуют в процессе роста данной фазы.

Согласно полученным результатам, концентрация РИВ в сплаве Э110 примерно в 6 раз больше, чем в сплаве Э635. Эта разница связана с элементным составом матрицы, а именно, с содержанием в ней Sn, Nb и Fe. В необлучённом состоянии содержание Nb в матрице этих сплавов примерно одинаково и составляет от 0,3 до 0,6 мас.%. Основное различие в элементном составе матриц этих сплавов связано с содержанием олова и железа. В матрице сплава Э635 в необлучённом состоянии находится не более 120 ppm (0,012 мас.%) железа, но уже в начале облучения при температуре облучения 290 - 340°C происходит его выход из фазы Лавеса в матрицу и концентрация Fe увеличивается до 0,4мас.%. В результате, сравнивая элементный состав матрицы сплавов Э110 и Э635 после облучения до повреждающей дозы 10 сна, единственным существенным различием является наличие или отсутствие в матрице сплавов олова и железа. Можно сделать вывод о том, что присутствие в твёрдом растворе матрицы этих двух легирующих элементов напрямую влияет на процесс зарождения и роста частиц радиационно-индуцированной фазы. Растворённые в матрице железо и олово препятствуют миграции атомов Nb, диффузионная подвижность которых низка при указанной температуре облучения [33], замедляя процесс зарождения и роста РИВ.

Ещё одним фактором, оказывающим влияние на зарождение РИВ и подтверждающая диффузионную природу их образования, является температура облучения. Так, в сплаве Э110 после облучения в реакторе МИР в течение 37 лет до повреждающей дозы 35 сна при температуре 40 - 70 °С частицы радиационно-индуцированной фазы не образуются при таком низкотемпературном облучении. Стоит отметить, что в работе [55] сообщается об обнаружении мелкодисперсной радиационно-индуцированной фазы в сплаве Э125 после облучения до повреждающей дозы 3 сна при температуре 40 – 80 °С. Однако, полученные нами результаты исследования фазового состава сплава Э110 после низкотемпературного облучения показали низкую диффузионную подвижность

атомов Nb при таких температурах облучение и, как следствие, отсутствие радиационно-индуцированной фазы. Возможно, появление радиационно-индуцированной фазы на основе ниобия в сплаве Э125 связано с тем, что этот сплав циркония содержит в 2,5 раза больше ниобия, чем сплав Э110, в котором эти частицы не обнаружены.

Кроме этого, исследования показали, что при температуре облучения 290 - 340 °С концентрация РИВ в сплаве Э110 выходит на постоянный уровень около $17 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$ после достижения повреждающей дозы 10 сна, что согласуется с результатами зарубежных исследований, в которых в сплаве М5 (аналог сплава Э110М) концентрация РИВ также вышла на тот же постоянный уровень ($15 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$) после облучения в реакторе РWR до повреждающей дозы около 12 сна [51].

Образование радиационно-индуцированной фазы за счёт выхода Nb из пересыщенного им твёрдого раствора матрицы способствует снижению внутренних напряжений в кристаллической решётке матрицы сплава, что, в свою очередь, положительно влияет на коррозионные свойства материала. В связи с этим повышенная концентрация РИВ в сплаве Э110 позволяет объяснить его лучшую коррозионную стойкость в условиях ЯЭУ по сравнению со сплавом Э635 [85].

Выводы по главе 4

Реакторное облучение циркониевых сплавов системы Zr-Nb и Zr-Nb-Sn-Fe приводит к радиационному повреждению материала, к перераспределению легирующих элементов и, в результате, к изменению фазового состава. В частности при температуре облучения около 290 - 340 °С увеличивается размер частиц β -Nb, уменьшается процентное содержание Nb в них; из частиц фазы Лавеса $\text{Zr}(\text{Nb},\text{Fe})_2$ железо выходит в матрицу, что приводит к трансформации ГПУ-кристаллической решётки в ОЦК; образуется мелкодисперсная фаза.

При длительном низкотемпературном облучении ($T_{\text{обл}} = 40 - 70 \text{ } ^\circ\text{C}$) происходит аморфизация фазы Лавеса $\text{Zr}(\text{Nb},\text{Fe})_2$ при незначительном изменении элементного состава, в частицах β -Nb доля атомов ниобия уменьшается до 20 - 25%

с сохранением кристаллической решётки, а размер этих частиц увеличивается в два раза.

Послерadiационные отжиги при температурах 350 °С и 380 °С приводят к частичному восстановлению элементного состава частиц фазы β -Nb и фазы Лавеса $Zr(Nb,Fe)_2$.

Литературные данные и приводимые в данной диссертационной работе результаты исследований показывают, что выход во время облучения Fe из вторых фаз ведёт к изменениям кристаллической решётки (аморфизация или трансформация). Важная роль Fe в фазообразовании отмечена для всех сплавов Zr, включая Циркалои и другие зарубежные сплавы.

Закономерности эволюции β -Nb и фазы Лавеса под действием реакторного облучения не зависят от процентного содержания легирующих элементов и примесей в сплаве.

Следует также отметить, что в АО "ВНИИНМ" (Шишов В.Н. и др.) ранее исследовали фазы в необлучённых сплавах циркония, в том числе фазу Лавеса $Zr(Nb,Fe)_2$ [53, 64]. Но в данной диссертационной работе приведены собственные результаты диссертанта, характеризующиеся более полным набором исследуемых объектов (различающихся составом сплавов, повреждающей дозой и температурой облучения) и более подробным их анализом, а также своеобразием подхода к выявлению закономерностей эволюции частиц при радиационном и термическом воздействии, включающего, в том числе, анализ зависимостей изменения размера частиц от параметров облучения и изменения элементного состава частиц от их размера.

Заключение

Выполненный в диссертационной работе комплекс исследований особенностей изменения элементного состава и кристаллической структуры выделений вторых фаз в бинарных (Zr-Nb) и многокомпонентных (Zr-Nb-Sn-Fe) циркониевых сплавах, на примере сплавов Э110 и Э635, в результате их облучения в исследовательских ядерных реакторах и реакторах типа ВВЭР может служить основой для совершенствования сплавов циркония и термомеханической обработки элементов активных зон водоохлаждаемых атомных реакторов; вносит существенный вклад в решение научно-технической проблемы обеспечения их радиационной стойкости. Решены методические проблемы оценки повреждающей дозы для изделий ЯЭУ из сплавов циркония на основе определения в них активности образовавшихся радиоактивных изотопов для выявления закономерностей её влияния на элементный состав, размеры и кристаллическую структуру вторых фаз.

Основные научные и практические результаты диссертационной работы заключаются в следующем:

1. Экспериментально установлены и статистически подтверждены радиационно-индуцированные изменения элементного состава и размера фазы β -Nb.

При низкотемпературном (40 - 70 °С) облучении нейтронами за счёт радиационно-индуцированного баллистического перемешивания атомов фазы с атомами окружающей матрицы происходит уменьшение процентного содержания атомов ниобия в бета-фазе. Чем меньше частица, тем в большей степени происходит данное изменение элементного состава. После достижения повреждающей дозы 35 сна частицы диаметром 50 нм содержат около 20 - 25 атомных процентов Nb за счёт увеличения доли атомов Zr, что приводит к

увеличению диаметра частиц примерно в 2 раза по сравнению с исходным. Кристаллическая решётка сохраняется, т.е. β -Nb превращается в β -Zr.

При температуре облучения 290 - 340 °С доля атомов Nb в фазе также уменьшается, но наряду с радиационно-индуцированным баллистическим перемешиванием в фазе протекают диффузионные процессы, частично восстанавливающие состав фазы и размеры частиц. При данной температуре облучения элементный состав частиц β -Nb также зависит от их размера. Минимальное процентное содержание ниобия на уровне 40 – 50 ат.% обнаружено в частицах диаметром 50 нм. Увеличение доли Zr сопровождается увеличением диаметра частиц фазы до 15 - 25% при достижении дозы 10 сна.

2. Выявлено изменение элементного состава фазы β -Nb и фазы Лавеса во время длительных послерадиационных термических отжигов при температуре 350 °С в течение 240 суток и при температуре 380 °С в течение 468 суток. В результате длительных отжигов элементный состав данных фаз частично восстанавливается к исходному необлучённому состоянию.

3. Нейтронное облучение в температурной области 40–70 °С до повреждающей дозы 35 сна приводит к аморфизации фазы Лавеса при незначительном изменении её элементного состава, по сравнению с необлучённым состоянием.

Показано, что при температуре облучения 290–340 °С с ростом повреждающей дозы до 15 - 20 сна происходит постепенный выход в матрицу железа из фазы Лавеса, который сопровождается поэтапной трансформацией монокристаллической решётки ГПУ в поликристаллическую фазу с решёткой ОЦК и параметрами решётки, соответствующей фазе β -Nb, с сохранением начального размера.

4. При повреждающих дозах выше 2 - 5 сна и температуре облучения 290–340 °С в сплавах Э110, Э635 и их модификациях образуется мелкодисперсная радиационно-индуцированная фаза. При достижении дозы около 10 сна её концентрация в указанных сплавах выходит на насыщение. При этом концентрация

РИВ в сплаве Э110 в 6 раз больше, чем в сплаве Э635 при достижении одной и той же повреждающей дозы. Низкотемпературное облучение (40 – 70 °С) вплоть до повреждающих доз 35 сна не приводит к образованию радиационно-индуцированной фазы в этих сплавах.

Характер зависимости и степень изменения элементного состава частиц β -Nb и фазы Лавеса одинаковы как при облучении в реакторе ВВЭР, так и в реакторе БОР-60, что указывает на схожие радиационно-индуцированные процессы, происходящие в частицах вторых фаз при облучении в этих двух реакторах, отличающихся спектром и плотностью потока нейтронов.

Благодарности

Научной основой для исследований, которая предопределила успешное решение поставленной задачи, явились труды ученых в области трансмиссионной электронной микроскопии циркониевых сплавов и радиационной физики конденсированных сред: Адамсона Р., Гриффитса М., Шишова В.Н., Гуровича Б.А. и других ученых. Автор благодарен коллегам за помощь в изучении радиационных явлений в циркониевых материалах: Островскому З.Е., Новосёлову А.Е., Шамардину В.К., Шишову В.Н., Кобылянскому Г.П. и другим сотрудникам, вклад которых в обсуждении экспериментальных данных, изложенных в диссертации, был определяющим.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

Публикации в изданиях, входящих в перечень ВАК:

1. Кобылянский, Г. П. Влияние длительного отжига, моделирующего параметры сухого хранения ТВЭЛов ВВЭР-1000, на механические свойства оболочек из сплава Э110 в продольном направлении / Г. П. Кобылянский, А. О. Мазаев, Е. А. Звир, С. Г. Еремин, Е. В. Чертопятов, **А. В. Обухов** // Физика и химия обработки материалов. - 2021. – 4. – С. 42 – 49.
2. Кобылянский, Г.П. Исследование микроструктуры и механических свойств оболочек твэлов ВВЭР-1000 после термических испытаний, моделирующих

режимы сухого хранения / Г. П. Кобылянский, **А. В. Обухов**, А. О. Мазаев, Е. А.Звир, П. А. Ильин, Д. Е. Маркелов // Деформация и разрушение материалов. - 2018. - № 10. - С. 22–27.

3. Львов, П. Е. Термодинамика фазового равновесия бинарных сплавов, содержащих наноразмерные преципитаты / П. Е. Львов, В. В. Светухин, **А. В. Обухов** // Физика твердого тела. - 2011. - Т. 53. № 2. - С. 394-399.

4. Кобылянский, Г. П. Радиационные повреждения циркониевого сплава Э635 в элементах конструкций ТВС ВВЭР-1000 / Г. П. Кобылянский, А. Е. Новоселов, **А. В. Обухов**, З. Е. Островский, В. Н. Шишов, А. В. Никулина, В. А. Маркелов // Физика и химия обработки материалов. – 2009. - №3. - С.30-41.

Публикации в базе данных SCOPUS

5. Markelov, V. A. Preliminary Irradiation Effect on Corrosion Resistance of Zirconium Alloys / V. A. Markelov, V. V. Novikov, A. Yu. Shevyakov, A. Yu. Gusev, M. M. Peregud, V. F. Konkov, S. G. Eremin. A. S. Pokrovsky, **A. V. Obukhov** // Zirconium in the Nuclear Industry: 18th Int. Symp. ASTM STP 1543. – 2017. - P. 857-880.

6. Suresh, Y. Effect of alloying elements, cold work, and hydrogen on the irradiation induced growth behavior of zirconium alloy variants / Y. Suresh, R. Adamson, G. Kobylyansky, J.-H. Chen, D. Gilbon, S. Ishimoto, T. Fukuda, L. Hallstadius, **A. Obukhov**, S. Mahmood // Zirconium in the Nuclear Industry: 18th Int. Symp. ASTM STP 1597. – 2017. - P. 748-795.

7. Shishov, V. N. Corrosion, dimensional stability and microstructure of VVER-1000 E635 alloy FA components at burnups up to 72 MWday/kgU / V. N. Shishov, V. A. Markelov, A. V. Nikulina, V. V. Novikov, M. M. Peregud, A. Yu. Shevyakov, I. N. Volkova, G. P. Kobylyansky, A. E. Novoselov, **A. V. Obukhov** // Zirconium in the Nuclear Industry: 17th Int. Symp. ASTM STP 1543. – 2015. – P. 628-650.

8. Kobylyansky, G. P. Radiation damage of E635 alloy under high dose irradiation in the VVER-1000 and BOR-60 reactors // G. P. Kobylyansky, A. E. Novoselov, **A. V.**

Obukhov, Z. E. Ostrovsky, V. N. Shishov, M. M. Peregud, V.A. Markelov // Zirconium in the Nuclear Industry: 16th Int. Symp. ASTM STP 1529. - 2012. – P. 827-852.

9. Shishov, V. N. Structure-phase state, corrosion and irradiation properties of Zr-Nb-Fe-Sn system alloys /V N. Shishov, M. M. Peregud, A. V. Nikulina, V. F. Kon'kov, V. V. Novikov, V. A. Markelov, T. N. Khokhunova, G. P. Kobylyansky, A. E. Novoselov, Z E. Ostrovsky, **A. V Obukhov** // Zirconium in the Nuclear Industry: 15th Int. Symp. ASTM STP 1505. - 2009. – P. 724-743.

10. Kobylyansky, G. P. Irradiation-induced growth and microstructure of recrystallized, cold worked and quenched Zircaloy-2, NSF and E635 alloys / G. P., A. E. Novoselov, Z. E. Ostrovsky, **A. V. Obukhov**, V. Yu. Shishin, V. N. Shishov, A. V. Nikulina, M. M. Peregud, S. T. Mahmood, D. W. White, Y-P. Lin, M. A. Dubecky // Zirconium in the Nuclear Industry: 15th Int. Symp. ASTM STP 1505. - 2009. – P. 564-582.

11. Shishov, V. N. Influence of structure – phase state of Nb containing Zr-alloys on irradiation induced growth / V. N. Shishov, M. M. Peregud, A. V Nikulina, Yu. V. Pimenov, G. P. Kobylyansky, A. E. Novoselov, Z. E. Ostrovsky, **A. V. Obukhov** // Zirconium in the Nuclear Industry: 14th Int. Symp. ASTM STP 1467. - 2005. - P. 666-685.

12. Kobylyansky, G. P. Peculiarities of structural and behavioral changes of some zirconium alloys at damage dose up to 50 dpa / G. P. Kobylyansky, A. E. Novosyolov, Z. E. Ostrovsky, V. K. Shamardin, **A. V. Obuhov**, V. N. Shishov, M. M. Peregud, A. V. Nikulina // Effects of radiation on materials: Proc. of 21st Int. Symp., ASTM STP 1447. - 2004. - P. 727-740.

Публикации в других изданиях

13. Сагалов С.С. Расчётно-экспериментальное определение повреждающей дозы оболочек топливных элементов после эксплуатации в реакторах ВВЭР-1000 // С. С. Сагалов, А. В. Обухов, А. Р. Белозерова, Л. В. Захарова // Сб. трудов ГНЦ РФ НИИАР, Димитровград. – 2021. – Вып.1. - С. 37-49.

14. Обухов, А.В. Влияние облучения в реакторе ВВЭР-1000 на характеристики вторых фаз в циркониевых сплавах Э110 и Э635 / **А.В. Обухов**, Г.П. Кобылянский,

С.С. Сагалов [и др.] // Тезисы XI конференции по реакторному материаловедению (Димитровград). – 2019. – С. 82 – 83.

15. Кобылянский, Г. П. Состояние топлива и оболочек твэлов реактора ВВЭР-1000 после термических испытаний в режиме сухого хранения // Г. П. Кобылянский, А. О. Мазаев, О. Н. Никитин, **А. В. Обухов**, П. А. Ильин, Е. А. Звир // Сб. трудов ГНЦ РФ НИИАР, Димитровград. – 2018. – Вып.4. - С. 12-22.

16. Обухов, А. В. Радиационная повреждаемость циркониевого сплава Э110 при высокодозном облучении направляющей трубы в исследовательском реакторе МИР / **А. В. Обухов**, Г. П. Кобылянский // Сб. трудов ГНЦ РФ НИИАР, Димитровград. – 2018. – Вып.4. - С. 3-11.

17. Обухов, А.В. Закономерности эволюции выделений вторых фаз в циркониевых сплавах Э110 и Э635 под действием нейтронного облучения / **А.В. Обухов**, Г.П. Кобылянский // Тезисы конференции МАЯТ-2014 (Москва). – 2014. – С. 52.

18. Шишов, В. Н. Микроструктура и формоизменение циркониевых сплавов / В. Н. Шишов, В. А. Маркелов, А. В. Никулина, В. В. Новиков, М. М. Перегуд, А. Е. Новоселов, Г. П. Кобылянский, З. Е. Островский, **А. В. Обухов** // Вопросы атомной науки и техники. серия: Материаловедение и новые материалы. – 2006. – Вып.1 (66). – С. 313-328.

Список использованных литературных источников

1. Отраслевая база данных облучённых реакторных материалов [Текст] / Б. А. Калинин, Г. Н. Елманов, О. Н. Севрюков, В. Л. Якушин // X Российская конференция по реакторному материаловедению, Димитровград, 22-31 мая 2013 г.: Тез. докл. – Димитровград: НИИАР. 2013. С. 4 – 25.
2. Krishnan, R. Zirconium alloys in nuclear technology [Text] / R. Krishnan, M. K. Asundi // Proc. Indian Acad. Sci. - Vol.4, Pt.1, 1981 pp.41-56.
3. Ма, Б. М. Материалы ядерных энергетических установок [Текст] / Б. М. Ма - Пер. с англ. под ред. Ю. Ф. Чернилина - М.: Энергоатомиздат, 1987. – 408 С.
4. Robert, P. Syre Zirconium Activities in Europe: 1945–1984 [Text] / Syre R. Robert Zirconium in the Nuclear Industry: 7th Int. Symp. ASTM STP 939. – 1987. - P. 35-46.
5. Kintner, E. E. The first days of MARK- I commander [Text] / E. E. Kintner // U. S. Navy A.S.N.E. Journal, February. - 1960. - P. 9-14
6. Ажажа, В. М. Цирконий и его сплавы: технологии производства, области применения [Текст] / В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, С. Д. Лавриненко [и др.] // Обзор. Харьков: ННЦ ХФТИ. - 1998. – 89 С.
7. Motta, Arthur T. Corrosion of Zirconium Alloys Used for Nuclear Fuel Cladding [Text] /Arthur T. Motta, Adrien Couet, Robert J. Comstock // Annual Review Mater. Res. - 2015. - P. 311–343
8. Banerjee, S. Phase Transformations Examples from Titanium and Zirconium Alloys [Text] / S. Banerjee, P. Mukhopadhyay // Elsevier - First edition - 2007. – 813 P.
9. Sabol, G. P. ZIRLO™ – An Alloy Development Success [Text] / G. P. Sabol // Zirconium in the Nuclear Industry: 14th Int. Symp. ASTM STP 1467. – 2006. P. 3-24.
10. Griffiths, M. Evolution of Microstructure in Zirconium Alloys During Irradiation [Text] / M. Griffiths, J. F. Mecke, J. E. Winegar // Zirconium in the Nuclear Industry: 11th Int. Symp. ASTM STP 1295, - 1996. - P. 580-602.
11. Кобылянский, Г.П. Радиационная стойкость циркония и сплавов на его основе / Г.П. Кобылянский, А.Е. Новоселов // Справочные материалы по реакторному

- материаловедению. Под ред. В.А. Цыканова. Димитровград: ГНЦ РФ НИИАР. - 1996. – 175 С.
12. Никулина, А.В., Циркониевый сплав Э110М для оболочек твэлов реакторов ВВЭР-1000 и PWR / А.В. Никулина, В.А. Маркелов, В.В. Новиков, М.М. Перегуд, В.Ф. Коньков, М.Н. Саблин, О.Ю. Милешкина // ВАНТ серия Материаловедение и новые материалы. - 2018 - С.22 - 29
 13. Shishov, V. N. The evolution of microstructure and deformation stability in Zr-Nb-Fe (Sn,O) alloys under neutron irradiation / V.N. Shishov // Zirconium in the Nuclear Industry: 16th Int. Symp. ASTM STP 1529, - 2012. - P. 37-66.
 14. Zhou, B. X. Optimization of N18 Zirconium Alloy for Fuel Cladding of Water Reactors / B.X. Zhou, M.Y. Yao, Z.K. Li, [et al.] // J. Mater. Sci. Technol. - 2012. - Vol. 28(7). – P. 606-613.
 15. Griffiths, M. A Review of Microstructure Evolution in Zirconium Alloys During Irradiation / M. Griffiths // J. of Nucl. Mater. – 1988. – Vol. 159. – P. 190-218.
 16. Béchade, J. L. X-ray diffraction analysis of secondary phases in zirconium alloys before and after neutron irradiation at the MARS synchrotron radiation beamline / J. L. Béchade, D. Menut, S. Doriot [et al.] // J. of Nucl. Mater. – 2013. – Vol. 437. – P. 365-372.
 17. Pecheur, D. Effect of irradiation on the precipitate stability in Zr alloys / D. Pecheur, F. Lefebvre, A.T. Motta [et al.] // J. of Nucl. Mater. – 1993 – Vol. 205. - P.445-451.
 18. Саблин, М.Н. Влияние структурно-фазового состояния на коррозионную стойкость труб из сплава Э635 / М. Н. Саблин, А. В. Никулина, В. М. Балашов [и др.] // Вестник Томского государственного университета. – 2014. - № 4(30) - С. 95-106.
 19. Adamson, R. B. Properties of zirconium alloys and their applications in light water reactors (LWRs) / R. B. Adamson, P. Rudling // Materials Ageing and Degradation in Light Water Reactors - Woodhead Publishing. – 2013. – P. 151–245.
 20. Gilbert, R. W. Amorphous intermetallics in neutron irradiated Zircalloys after high fluences / R. W. Gilbert, M. Griffiths, G. J. C. Carpenter // J. of Nucl. Mater. - 1985 – Vol. 135. - P. 265-268.

21. Шульце, Г. Металлофизика / Г. Шульце; пер. с англ. А. К. Натансона под ред. Я. С. Утевского - М.: Мир. – 1971. – 503 С.
22. Уманский, Я. С. Физика металлов. Атомное строение металлов и сплавов / Я.С. Уманский, Ю. А. Скаков - М.: Атомиздат. – 1978. – 352 С.
23. Кан, Р. У. Физическое металловедение. Том 1. Атомное строение металлов и сплавов / Р. У. Кан, П. Хаазен; пер. с англ. под ред. О. В. Абрамова, Ч. В. Копецкого, А. В. Серебрякова - М.: Metallurgia. – 1987. – 640 С.
24. Юм-Розери, В. Введение в физическое металловедение / В. Юм-Розери пер. с англ. В. М. Глазова, С. Н. Горина – Metallurgia. – 1967. – 204 С.
25. Livingston, J. D. Laves-phase superalloy? / J. D. Livingston // Phys. stat. sol. – 1992. – 131 – P. 415-423
26. Bajaj, R. Effects of Neutron Irradiation on the Microstructure of Alpha-Annealed Zircaloy-4 / R. Bajaj, B. F. Kammenzind, D. M. Farkas // Zirconium in the Nuclear Industry: 13th Int. Symp. ASTM STP 1423. – 2002. P. 400-426.
27. Anada, H. Corrosion Behavior of Zircaloy-4 Sheets Produced Under Various Hot-Rolling and Annealing Conditions / H. Anada, K. Nomoto, Y. Shida // Zirconium in the Nuclear Industry: 10th Int. Symp. ASTM STP 1245. – 1994. - P. 307-327.
28. Francis, E. M. Iron redistribution in a zirconium alloy after neutron and proton irradiation studied by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) using an aberration-corrected (scanning) transmission electron microscope / E.M. Francis, A. Harte, P. Frankel [et al.] // J. of Nucl. Mater. – 2014. – Vol. 454. – P. 387–397.
29. Meng, X. Y. Intermetallic precipitates in Zircaloy-4 / X. Y. Meng, Derek O. Northwood // J. of Nucl. Mater. – 1985. – Vol. 132. - P. 80-87.
30. Anderson, Ken R. Microstructural and Microchemical Analyses of Extracted Second-Phase Precipitates in Alpha-Annealed and Beta-Quenched Zircaloy // Ken R. Anderson, Ram Bajaj // Microscopy and Microanalysis – 2014. – Vol. 20. - P 500-501.
31. Meng, X. Intermetallic Precipitates in Zirconium-Niobium Alloys / X. Meng, D. O. Northwood // Zirconium in the Nuclear Industry: 8th Int. Symp. ASTM STP 1023. – 1989. - P. 478-486.

32. Couet, Adrien Microbeam X-ray absorption near-edge spectroscopy study of the oxidation of Fe and Nb in zirconium alloy oxide layers / Adrien Couet, Arthur T. Motta, Benoit de Gabory, Zhonghou Cai // *J. of Nucl. Mater.* – 2014. – Vol. 452. – P. 614–627.
33. Griffiths, M. Phase instability, decomposition and redistribution of intermetallic precipitates in Zry-2 and Zry-4 during neutron irradiation / M. Griffiths, R. W. Gilbert, J. C. Carpenter // *J. of Nucl. Mater.* – 1987. – Vol. 150. - P. 53-66.
34. Meng, X. Second phase particles in Zircaloy-2 / X. Meng, Derek O. Northwood // *J. of Nucl. Mater.* – 1989. – Vol. 168 (1989) - P. 125-136.
35. Pecheur, D. Effect of irradiation on the precipitate stability in Zr alloys / D. Pecheur, F. Lefebvre, A.T. Motta [et. al.] // *J. of Nucl. Mater.* – 1993. – Vol. 205. - P. 445-451.
36. Taylor, D. F. Amorphization of Laves-phase precipitates in Zircaloy-4 by neutron irradiation / D. F. Taylor, H. R. Peters, W. J. S. Yang // *Proceedings of the 9th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors (TMS).* – 1999. – P. 153 – 160.
37. Yang, W. J. S. Precipitates in Zircaloy: Identification and the effects of irradiation and thermal treatment / W. J. S. Yang, R. P. Tucker, B. Cheng, R. B. Adamson // *J. of Nucl. Mater.* – 1986. - Vol. 138. - P. 185-195.
38. Francis, E. M. Iron redistribution in a zirconium alloy after neutron and proton irradiation studied by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) using an aberration-corrected (scanning) transmission electron microscope / E. M. Francis, A. Harte, P. Frankel [et. al.] // *J. of Nucl. Mater.* – 2014. – Vol. 454. – P. 387–397.
39. Doriot, S. Microstructural stability of M5TM alloy irradiated up to high neutron fluences / Sylvie Doriot, Didier Gilbon, Jean Luc Béchade [et. al.] // *Zirconium in the Nuclear Industry: 14th Int. Symp. ASTM STP 1467.* – 2005. - P. 175-201.
40. Garzarolli, F. Optimization of Zry-2 for high burnups / F. Garzarolli, B. Cox, P. Rudling // *Zirconium in the Nuclear Industry: 16th Int. Symp. ASTM STP 1529.* – 2012. - P.711-728.

41. Motta, A. T. A Ballistic Mixing Model for the Amorphization of Precipitates in Zircaloy under Neutron Irradiation A. T. Motta, Lemaignan, C. / J. Nucl. Mater. - 1992 – Vol. 195 - P. 277–285.
42. Gilbon, D. Effect of Irradiation on the Microstructure of Zircaloy-4 / D. Gilbon, C. Simonot // Zirconium in the Nuclear Industry: 10th Int. Symp. ASTM STP 1245. - 1994, - P. 521-548.
43. Kruger R. M. Effects of microchemistry and precipitate size on nodular corrosion resistance of Zry-2 / R. M. Kruger, R. B. Adamson, S. S. Brenner // J. of Nucl. Mater. – 1992. – Vol. 189. – P. 193-200.
44. Ng-Yelim, J. A replica technique for extracting precipitates from zirconium alloys for transmission electron microscopy analysis / J. Ng-Yelim, O. T. Woo, G. J. C. Carpenter // Journal of Electron Microscopy Technique. – 1990. - Vol. 15. - Issue 4. - P.400-405.
45. Vitikainen, E. Transmission electron microscopy studies on intermetallics in some zirconium alloys / Esa Vitikainen, Pertti Nenonen // J. of Nucl. Mater. – 1978 – Vol. 78. - P. 362-373.
46. Anada, H. Microstructure of Oxides on Zircaloy-4, 1.0Nb Zircaloy-4, and Zircaloy-2 Formed in 10.3-MPa Steam at 673 K / H. Anada, K. Takeda // Zirconium in the Nuclear Industry: 11th Int. Symp. ASTM STP 1295. – 1996. - P. 35-54.
47. Etoh, Y. Neutron irradiation effects on intermetallic precipitates in Zircaloy as a function of fluence / Y. Etoh, S. Shimada // J. of Nucl. Mater. -1993. – Vol. 200 - P. 59-69.
48. Займовский, А. С. Циркониевые сплавы в атомной энергетике / А. С. Займовский, А. В. Никулина, Н. Г. Решетников // М.: Энергоатомиздат. - 1981. – 256 С.
49. Averin, S. A. Evolution of dislocation and precipitate structure in Zr alloys under long-term irradiation / S. A. Averin, V. L. Panchenko, A. V. Kozlov [et al.] // Zirconium in the Nuclear Industry: 12fth Int. Symp. ASTM STP 1354 – 2000. - P. 105-121.

50. Woo, O. T. The role of Fe on the solubility of Nb in α -Zr / O. T. Woo, M. Griffiths // J. of Nucl. Mater. – 2009. – Vol. 384 - P.77-80.
51. Doriot, S. Microstructural evolution of M5™ alloy irradiated in PWRs up to high fluences-comparison with other Zr-based alloys / S. Doriot, B. Verhaeghe, J.-L. Bechade [et. al.] // Zirconium in the Nuclear Industry: 17th Int. Symp. STP 1543. – 2015. - P. 759-799.
52. Toffolon-Masclat, C. Studies of second phase particles in different zirconium alloys using extractive carbon replica and an electrolytic anodic dissolution procedure / Caroline Toffolon-Masclat, Jean-Christophe Brachet, Gilles Jago // J. of Nucl. Mater. – 2002. – Vol. 305. - P. 224-231.
53. Shishov, V. N. Influence of neutron irradiation on dislocation structure and phase composition of Zr-base alloys / V. N. Shishov, A. V. Nikulina, V. A. Markelov [et. al.] // Zirconium in the Nuclear Industry: 11th Int. Symp. ASTM STP 1295. – 1996. - P. 603-622.
54. Kaczorowski, D. Impact of Iron in M5™ / D. Kaczorowski, J. P. Mardon, P. Barberis [et. al.] // Zirconium in the Nuclear Industry: 17th Int. Symp. STP 1543. – 2015. - P. 159-183.
55. Аверин, С.А., Эволюция структуры сплава Zr-2,5%Nb при длительном низкотемпературном нейтронном облучении / С.А. Аверин, В.Л. Панченко, В.А. Цыгвинцев, В.И. Пастухов // Металловедение и термическая обработка металлов, Металлы, - №3. - 2021. - С. 75 - 80.
56. Шишов, В. Н. Эволюция структуры сплавов на основе циркония, облученных в реакторе / В.Н. Шишов, А.В. Никулина, В.А. Маркелов [и др]. // Сб. докладов четвертой межотраслевой конференции по реакторному материаловедению. Димитровград, 15-19 мая 1995 г. - Т.2. Димитровград, 1996. С. 156-177.
57. Bossis, P. In PWR Comprehensive study of high burn-up corrosion and growth behavior of M5 and recrystallized low-tin Zircaloy-4 / P. Bossis, B. Verhaeghe, S. Doriot [et. al.] // Zirconium in the Nuclear Industry: 15th Int. Symp. STP 1505. - 2009. - P. 430-453.

58. Светухин, В. В. Моделирование процесса роста ниобиевых преципитатов в сплаве Zr-1%Nb при облучении / В. В. Светухин, П. Е. Львов, А. Е. Новосёлов, Г. П. Кобылянский, В. Н. Шишов // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион №4, 2007, - С.105-111.
59. Cuello, G. J. Structural properties and stability of the bcc and omega phases in the Zr-Nb system / G. J. Cuello, A. Fernandez Guillermet, G. B. Grad [et. al.] // J. of Nucl. Mater. – 1995. – Vol. 218. P. 236-246.
60. Toffolon-Masclet, C. Study of Nb and Fe Precipitation in a-Phase Temperature Range (400 to 550°C) in Zr-Nb-(Fe-Sn) Alloys / C. Toffolon-Masclet, P. Barberis, J.-C. Brachet [et. al.] / Zirconium in the Nuclear Industry: 14th Int. Symp. STP 1467. – 2005. - P.81-101.
61. Erwin, K. T. Observation of second-phase particles in bulk zirconium alloys using synchrotron radiation / K. T. Erwin, O. Delaire, A. T. Motta [et. al.] // J. of Nucl. Mater. – 2001. – Vol.294. - P. 299-304.
62. Kim, H. G. Ex-Reacto corrosion and oxide characteristics of Zr– Nb–Fe alloys with the Nb/Fe ratio / H. G. Kim, J.-Y. Park, Y. H. Jeong // J. of Nucl. Mater. – 2005. - Vol. 345. - P. 1–10.
63. Toffolon, C. Experimental study and preliminary thermodynamic calculations of the pseudo-ternary Zr-Nb-Fe-(O, Sn) System / C. Toffolon, J. C. Brachet, C. Servant [et. al.] // Zirconium in the Nuclear Industry: 13th Int. Symp. ASTM STP 1423. – 2002. - P. 361-383.
64. Nikulina, A. V. Irradiation-induced microstructural changes in Zr-1%Sn-1%Nb-0,4%Fe / A.V. Nikulina ,V.A. Markelov , M.M. Peregud [et. al.] // J. of Nucl. Mater. – 1996. – Vol. 238. – P. 205-210.
65. Ramos, C. Some new experimental results on the Zr–Nb–Fe system / C. Ramos, C. Saragovi, M. S. Granovsky // J. of Nucl. Mater. – 2007. – Vol. 366. – P. 198-205.
66. Park, J.–Y. Corrosion and Oxide Properties of HANA Alloys / J.-Y Park, B.-K. Choi, S. J. Yoo, Y. H. Jeong // Zirconium in the Nuclear Industry: 15th Int. Symp. ASTM STP 1505. - 2009. – P. 471-485.

67. Гурович, Б. А. Деградация материалов оболочек твэлов на основе циркония в условиях эксплуатации реакторов типа ВВЭР / Б.А. Гурович, А.С. Фролов, Е.А. Кулешова [и др.] // Вопросы материаловедения. Серия: Радиационное материаловедение. – 2018. - №3 (95). – С. 191-205.
68. Shishov, V. N. Influence of zirconium alloy chemical composition on microstructure formation and irradiation induced growth / V. N. Shishov, M. M. Peregud, A. V. Nikulina [et. al.] // Zirconium in the Nuclear Industry: 13th Int. Symp. ASTM STP 1423. -2002. - P. 758-779.
69. Алексеева, З. М. Изотермические сечения диаграммы состояния Zr-Nb-Fe в интервале температур 1600-850°C / З. М. Алексеева, Н. В. Короткова // Металлы. - 1989. - № 1. - С. 199-205.
70. Короткова, Н. В. Топология диаграммы состояния Zr-Nb-Fe в интервале температур 500-800 °C / Н. В. Короткова, З. М. Алексеева // Металлы. - 1989. - № 3. - С. 207-214.
71. Toffolon-Masclat, C. Contribution of thermodynamic calculations to metallurgical studies of multi-component zirconium based alloys / C. Toffolon-Masclat, J. C. Bracket; C. Servant [et al.] // Zirconium in the Nuclear Industry: 15th Int. Symp. ASTM STP 1505. - 2009. – P. 754-775.
72. Harte, A. The characterisation of second phases in the Zr-Nb and Zr-Nb-Sn-Fe alloys: A critical review / Allan Harte, Malcolm Griffiths, Michael Preussa // Journal of Nuclear Materials Volume 505, July 2018, Pages 227-239.
73. Светухин, В. В. Моделирование кинетики коррозии циркониевых оболочек твэлов реактора ВВЭР-1000 / В. В. Светухин, А. Е. Новосёлов, Г. П. Кобылянский [и др.] // Сборник статей. Моделирование поведения под облучением реакторных материалов. - под редакцией д.ф.-м.н. В. В. Светухина, д.ф.-м.н. В. Н. Голованова, д.т.н. В. Д. Рисованого – Ульяновск: УлГУ. – 2007. - С.91-98.
74. Greenwood, L. R. SPECTER: Damage calculations for Materials Irradiations / L. R. Greenwood, Smither R. K. // Technical Report: Argonne National Lab., IL (USA) - ANL/FPP/TM-197, 1985. - 65 P.

75. Сагалов, С.С. Расчётно-экспериментальное определение повреждающей дозы оболочек топливных элементов после эксплуатации в реакторах ВВЭР-1000 / С. С. Сагалов, А. В. Обухов, А. Р. Белозерова, Л. В. Захарова // Сб. трудов ГНЦ РФ НИИАР, Димитровград. – 2021. – Вып.1. - С. 37-49.
76. Хирш, П. Электронная микроскопия тонких кристаллов / П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон [и др.] // Пер. с англ. по ред. Л. М. Утевского. – М.: Мир. – 1968. – 575 С.
77. Салтыков, С.А. Стереометрическая металлография / С. А. Салтыков // М., Металлургия. - 1976. – 273 С.
78. Williams, D .B. Transmission electron microscopy: a textbook for materials science / D. B. Williams, C. B. Carter // Second edition – Ney Work: Springer- 2009.
79. **Обухов, А. В.** Радиационная повреждаемость циркониевого сплава Э110 при высокодозном облучении направляющей трубы в исследовательском реакторе МИР / А.В. Обухов, Г.П. Кобылянский // Сб. трудов ГНЦ РФ НИИАР, Димитровград. – 2018. – Вып.4. - С. 3-11.
80. Grade, G. B. Lattice Parameter of Zr-Nb bcc Phase: Neutron Scattering Study and Assessment of Experimental Data / G. B. Grade Z. // Zeitschrift fuer Metallkunde, Bd. – 1995. - Vol. 86(6). - P. 395-400.
81. Шишов, В. Н. Микроструктура и формоизменение циркониевых сплавов / В. Н. Шишов, В. А. Маркелов, А. В. Никулина, В. В. Новиков, М. М. Перегуд, А. Е. Новоселов, Г. П. Кобылянский, З. Е. Островский, А. В. Обухов // Вопросы атомной науки и техники. серия: Материаловедение и новые материалы. – 2006. – Вып.1 (66). – С. 313-328.
82. Shishov, V. N. Influence of structure – phase state of Nb containing Zr-alloys on irradiation induced growth / V. N. Shishov, M. M. Peregud, A. V Nikulina, Yu. V. Pimenov, G. P. Kobylansky, A. E. Novoselov, Z. E. Ostrovsky, A. V. Obukhov // Zirconium in the Nuclear Industry: 14th Int. Symp. ASTM STP 1467. - 2005. - P. 666-685.
83. Обухов, А. В. Закономерности эволюции выделений вторых фаз в циркониевых сплавах Э110 и Э635 под действием нейтронного облучения / А. В. Обухов, Г.

- П. Кобылянский // Всероссийская научно-техническая конференция «Материалы Ядерной Техники МАЯТ-2014», Звенигород, 07-09 октября 2014 г.: Тез. докл. – Москва: ВНИИНМ. – 2014.
84. Кобылянский, Г.П. Исследование микроструктуры и механических свойств оболочек твэлов ВВЭР-1000 после термических испытаний, моделирующих режимы сухого хранения / Г. П. Кобылянский, А. В. Обухов, А. О. Мазаев, Е. А. Звир, П. А. Ильин, Д. Е. Маркелов // Деформация и разрушение материалов. - 2018. - № 10. - С. 22–27.
85. Markelov, V. A. Preliminary Irradiation Effect on Corrosion Resistance of Zirconium Alloys / V. A. Markelov, V. V. Novikov, A. Yu. Shevyakov, A. Yu. Gusev, M. M. Peregud, V. F. Konkov, S. G. Eremin. A. S. Pokrovsky, A. V. Obukhov // Zirconium in the Nuclear Industry: 18th Int. Symp. ASTM STP 1597. – 2017. - P. 857-880.
86. Кобылянский, Г. П. Состояние топлива и оболочек твэлов реактора ВВЭР-1000 после термических испытаний в режиме сухого хранения // Г. П. Кобылянский, А. О. Мазаев, О. Н. Никитин, А. В. Обухов, П. А. Ильин, Е. А. Звир // Сб. трудов ГНЦ РФ НИИАР, Димитровград. – 2018. – Вып.4. - С. 12-22.
87. Shishov, V. N. Structure-phase state, corrosion and irradiation properties of Zr-Nb-Fe-Sn system alloys /V N. Shishov, M. M. Peregud, A. V. Nikulina, V. F. Kon'kov, V. V. Novikov, V. A. Markelov, T. N. Khokhunova, G. P. Kobylyansky, A. E. Novoselov, Z. E. Ostrovsky, A. V Obukhov // Zirconium in the Nuclear Industry: 15th Int. Symp. ASTM STP 1505. - 2009. – P. 724-743.
88. Kobylyansky, G. P. Radiation damage of E635 alloy under high dose irradiation in the VVER-1000 and BOR-60 reactors // G. P. Kobylyansky, A. E. Novoselov, A. V. Obukhov, Z. E. Ostrovsky, V. N. Shishov, M. M. Peregud, V.A. Markelov // Zirconium in the Nuclear Industry: 16th Int. Symp. ASTM STP 1529. - 2012. – P. 827-852.
89. Обухов, А. В. Радиационная повреждаемость циркониевого сплава Э110 при высокодозном облучении направляющей трубы в исследовательском реакторе МИР / А. В. Обухов, Г. П. Кобылянский // Сб. трудов ГНЦ РФ НИИАР, Димитровград. – 2018. – Вып.4. - С. 3-11.

90. Shishov, V. N. Corrosion, dimensional stability and microstructure of VVER-1000 E635 alloy FA components at burnups up to 72 MWday/kgU / V. N. Shishov, V. A. Markelov, A. V. Nikulina, V. V. Novikov, M. M. Peregud, A. Yu. Shevyakov, I. N. Volkova, G. P. Kobylansky, A. E. Novoselov, A. V. Obukhov // *Zirconium in the Nuclear Industry: 17th Int. Symp. ASTM STP 1543.* – 2015. – P. 628-650.
91. Kobylansky, G. P. Irradiation-induced growth and microstructure of recrystallized, cold worked and quenched Zircaloy-2, NSF and E635 alloys / G. P., A. E. Novoselov, Z. E. Ostrovsky, A. V. Obukhov, V. Yu. Shishin, V. N. Shishov, A. V. Nikulina, M. M. Peregud, S. T. Mahmood, D. W. White, Y-P. Lin, M. A. Dubecky // *Zirconium in the Nuclear Industry: 15th Int. Symp. ASTM STP 1505.* - 2009. – P. 564-582.
92. Kobylansky, G. P. Peculiarities of structural and behavioral changes of some zirconium alloys at damage dose up to 50 dpa / G. P. Kobylansky, A. E. Novosyolov, Z. E. Ostrovsky, V. K. Shamardin, A. V. Obuhov, V. N. Shishov, M. M. Peregud, A. V. Nikulina // *Effects of radiation on materials: Proc. of 21st Int. Symp., ASTM STP 1447.* - 2004. - P. 727-740.
93. Suresh, Y. Effect of alloying elements, cold work, and hydrogen on the irradiation induced growth behavior of zirconium alloy variants / Y. Suresh, R. Adamson, G. Kobylansky, J.-H. Chen, D. Gilbon, S. Ishimoto, T. Fukuda, L. Hallstadius, A. Obukhov, S. Mahmood // *Zirconium in the Nuclear Industry: 18th Int. Symp. ASTM STP 1597.* – 2017. - P. 748-795.
94. Кобылянский, Г. П. Радиационные повреждения циркониевого сплава Э635 в элементах конструкций ТВС ВВЭР-1000 / Г. П. Кобылянский, А. Е. Новоселов, А. В. Обухов, З. Е. Островский, В. Н. Шишов, А. В. Никулина, В. А. Маркелов // *Физика и химия обработки материалов.* – 2009. - №3. - С.30-41.

Список сокращений

а.з. – активная зона ядерного реактора

ТВЭЛ - тепловыделяющий элемент

ВВЭР – водо-водяной энергетический реактор

ДУ – дефект упаковки

НК – направляющий канал

ЦТ – центральная труба

ТВС – тепловыделяющая сборка

ТЭМ – трансмиссионная электронная микроскопия

АТЭМ – аналитическая трансмиссионная электронная микроскопия

Т-XRD (transmission X-ray diffraction) – просвечивающая рентгеновская дифракция

РИВ – радиационно-индуцированные выделения

ОЧГ – особочистый германий

МД – микродифракционная картина

СВЭД (convergent beam electron diffraction) - дифракция электронов в сходящемся пучке

ОЦК - объемноцентрированная кубическая решетка

ГЦК - гранецентрированная кубическая решетка

ГПУ - гексагональная плотноупакованная решетка

ДРР – деформация радиационного роста

сна - смещение на атом

БОР-60 - исследовательский реактор на быстрых нейтронах

ВВЭР, PWR - водо-водяной энергетический реактор

EDX – energy dispersive X-ray (энергодисперсионный рентгеновский анализ)

SAD – дифракция от выделенной области (selected-area diffraction)