

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**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Ульяновск, 2022 год

Работа выполнена в лаборатории конструкционных материалов и материаловедческого надзора за эксплуатацией реакторных установок отделения реакторного материаловедения Акционерного общества «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов» (АО «ГНЦ НИИАР») Государственной корпорации по атомной энергии Росатом.

Научный руководитель:

Кобьялянский Геннадий Петрович, доктор технических наук

Официальные оппоненты:

Исаенкова Маргарита Геннадьевна, доктор физико-математических наук, доцент ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Институт ядерной физики и технологий, отделение ядерной физики и технологий офиса образовательных программ, профессор отделения

Поролло Сергей Иванович, кандидат технических наук, АО «Государственный научный центр Российской Федерации – Физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского», лаборатория 24 отделения инновационных реакторных материалов и технологий, ведущий научный сотрудник

Ведущая организация:

Акционерное общество «Институт реакторных материалов» (АО «ИРМ»).

Защита диссертации состоится «19» апреля 2022 г. в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета 24.2.422.01 при ФГБОУ ВО «Ульяновский государственный университет» по адресу: г. Ульяновск, ул. Набережная р. Свияги, д. 106, к. 1, ауд. 703.

С диссертацией и авторефератом диссертации можно ознакомиться в научной библиотеке Ульяновского государственного университета и на сайте ВУЗа <https://www.ulsu.ru>, а также с авторефератом можно ознакомиться на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве науки и высшего образования РФ – <https://vak.minobrnauki.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 432970, г. Ульяновск, ул. Толстого, д. 42, УлГУ, отдел подготовки кадров высшей квалификации

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат физико-математических наук

Любовь Николаевна Вострцова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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, 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. Послерadiационные 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. Большая 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика диссертационной работы, обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научная новизна и практическая значимость работы, а также сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведён анализ литературных данных, из которого следует, что в разных странах активно продолжают научно-исследовательские работы по совершенствованию применяемых сплавов и созданию новых сплавов с целью повышения их радиационной и коррозионной стойкости. Основные результаты этих работ регулярно представляются на Международном Симпозиуме "Цирконий в ядерной промышленности" и других научных форумах.

Большая часть опубликованных работ посвящена изменениям фазового состава зарубежных циркониевых сплавов, таких как Zry-2, Zry-4, ZIRLO, поскольку фазовый состав оказывает большое влияние на свойства сплавов. В частности, приводятся данные об эволюции интерметаллидных фаз $Zr(Cr,Fe)_2$ и $Zr_2(Fe,Ni)$. Информация об эволюции фазы Лавеса $Zr(Nb,Fe)_2$, которая присутствует в отечественных сплавах Э635 и Э110М, в зарубежных сплавах встречается редко, поэтому в иностранной литературе объём информации по влиянию облучения на данную фазу очень ограничен. Кроме того, отсутствует единое мнение 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 [2]. Доля публикаций, посвящённых исследованию изменения фазового состава отечественных сплавов Э110, Э635 и их модификаций также мала. Следует отметить и то, что в литературе отсутствует информация о влиянии послерадиационных отжигов на элементный состав и кристаллическую структуру частиц вторых фаз в сплавах Э110 и Э635. Поэтому эволюция

избыточных фаз в российских сплавах Э110 и Э635 при реакторном облучении и при послерадиационных отжигах требует более детального исследования и анализа.

Всё вышеизложенное свидетельствует об актуальности представляемой диссертационной работы.

Следует отметить, что в литературе степень радиационного воздействия на исследуемые материалы обычно оценивают либо по величине флюенса быстрых нейтронов (причём в зарубежных изданиях энергию нейтронов, как правило, указывают больше 1 МэВ, а в отечественных – больше 0,1 МэВ), либо по величине повреждающей дозы, выраженной в смещениях на атом. Для изделий, эксплуатировавшихся в составе ТВС реакторов типа ВВЭР, основным параметром, характеризующим облучение, является выгорание топлива, определяемое расчётным путём, а для образцов, облучаемых в исследовательских реакторах используют расчётные значения повреждающей дозы, поэтому возникла необходимость применения единого подхода к оценке степени облучения изделий и образцов. В качестве единого параметра, характеризующего степень радиационного повреждения образцов и изделий выбрана повреждающая доза, так как она позволяет охарактеризовать одним числом сложное явление радиационного повреждения структуры.

Во второй главе приведены характеристики объектов исследований, выбранных для изучения фазового состава на просвечивающим электронном микроскопе.

Для проведения микроструктурных исследований были отобраны:

- фрагменты изделий (оболочки твэлов, НК, ЦТ) ТВС 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,
- фрагменты направляющего канала СУЗ реактора МИР, облучённые в низкотемпературной области 40 – 70 °С (повреждающая доза около 35 сна) и образцы, облучённые в исследовательском ядерном реакторе СМ при температуре 60 °С (повреждающая доза около 5,3 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.

Перечисленные изделия и образцы были изготовлены из отечественных сплавов Э110, Э635 и Э125 как стандартного (штатного), так и экспериментального состава, а также из сплава NSF, изготовленного в США на заводе Wha Chang.

Выбраны именно эти два температурных диапазона, т.к. первый из них – низкотемпературный (40 – 70 °С) является рабочей температурой исследовательских реакторов (СМ и МИР), а температуры в области 300 °С характерны для реакторов типа ВВЭР. К тому же разница в температурах облучения позволила выявить их влияние на радиационно-индуцированные процессы в фазах рассматриваемых сплавах циркония.

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

Для сравнения микроструктурных параметров образцов, вырезанных из элементов ТВС реактора ВВЭР-1000 с параметрами образцов, облучённых в исследовательских реакторах, степень радиационного воздействия была выражена через повреждающую дозу, измеряемую в смещениях на атом (сна). Значение достигнутой повреждающей дозы для

образцов, вырезанных из оболочек ТВЭЛов на уровне топливного столба, было определено экспериментально-расчётным путём, включающим в себя измерение гамма-спектрометрическим методом удельной активности долгоживущего изотопа ниобия-94, который нарабатывается при нейтронном облучении в сплавах циркония, содержащих ниобий, и последующий расчёт повреждающей дозы на основании априорного спектра нейтронов для активной зоны реактора ВВЭР-1000. Был уточнён коэффициент пропорциональности (0,26) между значением повреждающей дозы, полученной оболочкой ТВЭЛА и достигнутым выгоранием ядерного топлива, и определено соотношение между степенью радиационного повреждения материала оболочки ТВЭЛА на уровне средней части топливного столба и на участке газосборника. В тех случаях, когда степень радиационного облучения в реакторе БОР-60 была выражена в значениях флюенса нейтронов, пересчёт в повреждающую дозу производили с использованием данных о групповых сечениях смещения атомов в цирконии (26 групп) и комплекса программ TRIGEX [3].

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

Исследования микроструктуры образцов проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2000 FXII (фирма JEOL) при ускоряющем напряжении 120 кВ и TECNAI G2 20 STWIN (фирма FEI) при ускоряющем напряжении 200 кВ. 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).

Элементный анализ выделений избыточных фаз проводился на экстракционных лаково-угольных репликах 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.

В ходе ТЭМ-исследований применялись методы:

- 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;
- Определение состава частиц вторых фаз.

Применение комплекса методик 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, а также послерадиационного отжига.

В четвёртой главе приводятся результаты исследования выделений β -Nb, фазы Лавеса, Т-фазы и радиационно-индуцированной мелкодисперсной фазы в циркониевых сплавах до и после облучения в ЯЭУ и исследовательских реакторах в температурных

диапазонах 40 - 70 °С и 290 - 340 °С, а также после термических испытаний. В конце каждого раздела, посвящённого отдельной фазе, на основании представленных результатов, проводится анализ влияния степени радиационного повреждения и температуры облучения на эволюцию этой фазы.

Частицы фазы β -Nb

До облучения. Проведены исследования частиц β -Nb в необлучённом сплаве Э110 нескольких плавок, Э125 и в сплаве Э110М. Минимальный размер частиц составил несколько нанометров, а максимальный - до 200 нм. Отмечено, что средний размер зависит от термомеханической обработки и в различных плавках или изделиях находится в диапазоне от 35 нм до 50 нм. В необлучённом состоянии частицы β -Nb содержат около 90 ат.% Nb и его содержание почти не зависит от размера частиц (рисунок 1). 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.

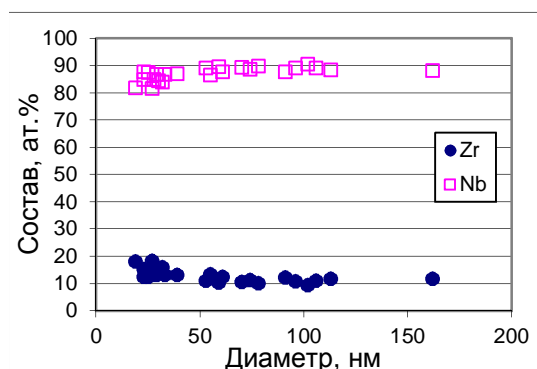


Рисунок 1- График зависимости содержания Nb и Zr в частицах β -Nb от их размера в необлучённом сплаве Э110

Облучение при температуре 40 - 70°С до повреждающей дозы 35 сна приводит к значительному изменению элементного состава частиц β -Nb. Была исследована микроструктура центральной и верхней части трубы СУЗ из сплава Э110, отработавшей в реакторе МИР в течение 37 лет. Материал верхней части трубы практически не был подвержен облучению и был принят в качестве исходного состояния сплава. Из графика зависимости элементного состава частиц после облучения от их размера (рисунок 2) видно,

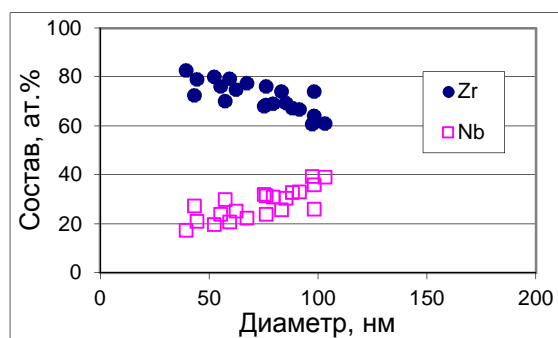


Рисунок 2 - График зависимости элементного состава частиц β -Nb после облучения при температуре 40-70°С до повреждающей дозы 35 сна

что чем меньше диаметр частицы, тем меньше ниобия она содержит, и частицы размером около 50 нм содержат примерно 20 - 25 ат.% Nb. За время облучения средний размер частиц увеличился примерно в 2 раза с 30 нм (в верхней части трубы) до 65 нм. 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, но параметр решётки a увеличился с 3,307 Å до 3,52 Å, что близко к значению $a=3,617$ Å для фазы β -Zr. Столь значительные изменения элементного состава и размера частиц β -Nb, скорее всего, являются результатом радиационно-индуцированного баллистического перемешивания атомов Zr и Nb, составляющих фазу и атомов Zr прилегающей матрицы [4]. Из-за сил поверхностного натяжения у границы фазы β -Nb происходит постепенное упорядочивание атомов в поверхностных слоях фазы с наращиванием ОЦК-монокристалла и соответствующим

увеличением диаметра частиц. Сохранение кристаллического строения при низкотемпературном облучении, по всей видимости, связано с высокой устойчивостью этой фазы к разупорядочиванию за счёт сил поверхностного натяжения, восстанавливающих пространственную решётку фазы.

Влияние облучения при температуре 290 - 340 °С. Под действием нейтронного облучения в условиях ЯЭУ в частицах β -Nb образуются радиационные дефекты 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 ат.%, т.е. отношение Zr/Nb стремится к значению 1. По их мнению, такой состав является равновесным при температуре облучения около 300 °С [5]. Однако полученные нами данные демонстрируют, что содержание Nb в частицах малого диаметра может снижаться вплоть до 40 - 50 ат.%. При этом в матрице вблизи частиц β -Nb повышение содержания Nb не отмечается.

В отличие от необлучённого состояния, элементный состав частиц β -Nb после облучения зависит от их размера. В крупных частицах 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.% (рисунок 3). На рисунке 4 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. Характер зависимостей одинаков, 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 до дозы ~20 сна. С дальнейшим ростом повреждающей дозы содержание Nb уменьшается медленно или изменение состава почти прекращается, т.е. система матрица – фаза β -Nb приближается к определённому равновесному состоянию, характерному для этих условий облучения.

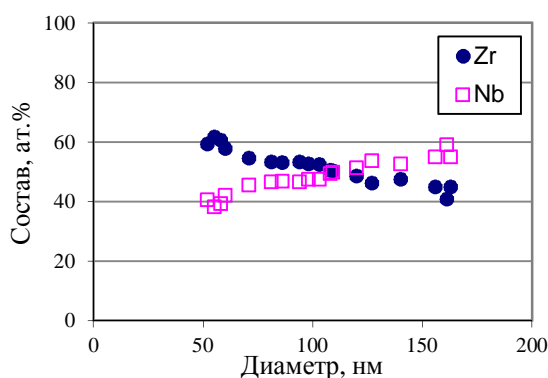


Рисунок 3 - График зависимости состава частиц β -Nb от их размера в сплаве Э110 после облучения до повреждающей дозы 23 сна

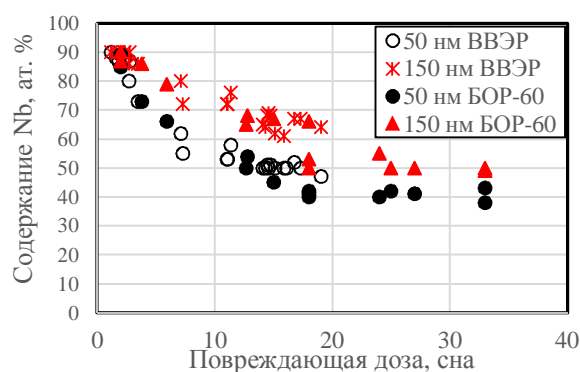


Рисунок 4 - График зависимости содержания Nb в частицах β -Nb диаметром 50 нм и 150 нм от достигнутой повреждающей дозы после облучения в реакторе ВВЭР-1000 и БОР-60

В отличие от низкотемпературного облучения, приводящего к изменению состава частиц и их среднего размера за счёт радиационно-индуцированных соударений атомов Zr и Nb, при повышении температуры облучения возрастает роль диффузионных процессов, протекающих в обратном направлении и этим препятствующих баллистическому

перемешиванию. Результатом является то, что при одной и той же повреждающей дозе около 35 сна минимальное процентное содержание Nb в частицах фазы составляет не 20%, как было при низкотемпературном облучении, а 40 – 50 %, и увеличение среднего диаметра по сравнению с необлучённым значением составляет 15 - 25%. После облучения до повреждающих доз около 33 сна ОЦК кристаллическая структуры фазы β -Nb сохраняется, отмечено лишь увеличение параметра решётки примерно до 3,45 Å (в необлучённом состоянии параметр решётки составляет 3,307 Å).

Длительное термическое воздействие при температурах около 350 °С и выше в сплаве Э110 вызывает протекание диффузионных процессов, которые стремятся вернуть фазу β -Nb к первоначальному элементному составу. На рисунке 5 приведены графики зависимости элементного состава частиц β -Nb от их размера в облучённом сплаве Э110 до и после термических испытаний. Из графиков видно, что длительный отжиг при температуре 380 °С привёл к изменению элементного состава частиц β -Nb. Процентное содержание Nb увеличилось, приблизившись к значению, характерному для необлучённого состояния. Т.е. послерадиационные отжики, приводящие к частичному возврату элементного состава частиц β -Nb и их размеров, активируют те же диффузионные процессы, которые возникают при температурах облучения 290 - 340 °С.

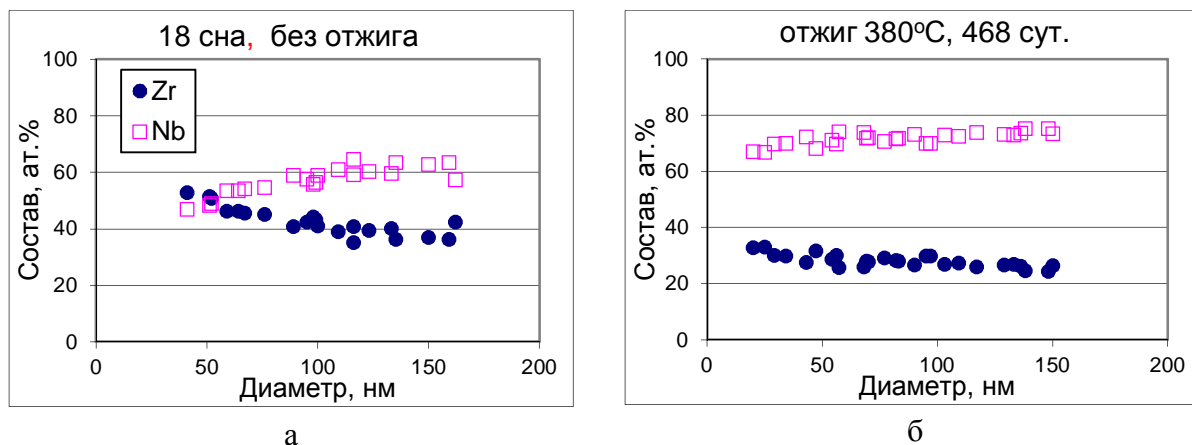


Рисунок 5 - Графики зависимости элементного состава частиц β -Nb от их размера в облучённом в реакторе ВВЭР-1000 сплаве Э110 до (а) и после (б) послерадиационного термического отжига

Фаза Лавеса

Данная фаза образуется в циркониевых сплавах, содержащих Nb и Fe. В зависимости от количества Nb и Fe, в сплаве могут образовываться фазы: β -Nb, фаза Лавеса и Т-фаза [6]. 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 [7].

Проведены исследования частиц фазы Лавеса в необлучённых сплавах Э110М, Э635 и Э635М. Средний эквивалентный диаметр частиц фазы Лавеса составил около 130 нм, минимальный – 25 нм, а максимальный - 500 нм. В исходном состоянии элементный состав фазы Лавеса почти не зависит от размера частиц и лишь в области малых размеров содержание Fe незначительно снижается. В среднем частицы содержат (ат.%) 36%Zr, 32%Nb и 32%Fe, что соответствует стехиометрической формуле $Zr(Nb,Fe)_2$ [8]. В зависимости от соотношения в сплаве легирующих элементов Nb и Fe, состав фазы может

меняться в небольших пределах; при постоянном количестве Zr на уровне 36 ат.%, количество Nb может изменяться от 28 до 45 ат.%, а Fe от 20 до 37 ат.%, т.е. эти два элемента в определённой степени могут замещать друг друга, что и отражено в стехиометрической формуле. Анализ микродифракционных картин показал, что фаза Лавеса $Zr(Nb,Fe)_2$ в необлучённом состоянии имеет ГПУ решётку с параметрами $a=5,33 \text{ \AA}$ и $c=8,74 \text{ \AA}$.

Облучение при температуре 40 – 70 °С до повреждающей дозы 35 сна приводит к нарушению кристаллической решётки и, в результате, к аморфизации фазы Лавеса. Аморфизация данной фазы наблюдается уже при достижении повреждающей дозы 5,3 сна. Микродифракционные картины, полученные от аморфизированных частиц вместо сетки рефлексов, содержат диффузные кольца. При этом за время облучения до дозы 35 сна отношение Fe/Nb уменьшилось с 0,62 до 0,49, а процентное содержание атомов Zr по сравнению с Nb увеличилось (рисунок б). Поскольку при температуре облучения 40 - 70 °С диффузионные процессы протекают медленно или вообще отсутствуют, то основным механизмом, приводящим к изменению элементного состава, является радиационно-индуцированное баллистическое перемешивание атомов, возникающее при реакторном облучении. Такое перемешивание приводит к тому, что выбиваемые нейтронами из своих мест в ГПУ кристаллической решётке атомы, составляющие частицу, не могут вернуться обратно в узлы кристаллической решётки из-за низкой диффузионной подвижности и, в результате, упорядочение атомов в объёме всей частицы нарушается. При этом, наряду с разупорядочением кристаллической решётки, происходит внедрение в частицы фазы Лавеса атомов Zr из окружающей матрицы (имеющей также ГПУ структуру), что и приводит к увеличению в них процентного содержания Zr.

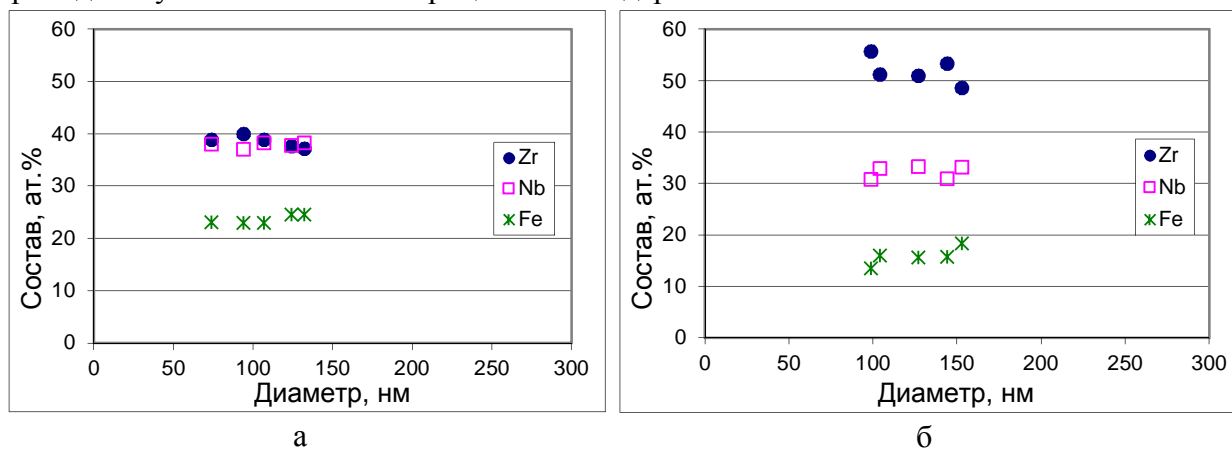


Рисунок 6 - Графики зависимости состава частиц фазы Лавеса от размера в необлучённом состоянии (а) и после облучения (б) в реакторе МИР при температуре 40 - 70 °С до повреждающей дозы 35 сна

Облучение в температурной области 290 - 340 °С в условиях ядерного реактора приводит к изменению элементного состава и трансформации кристаллической решётки фазы Лавеса. Анализ элементного состава показал, что уже на ранних стадиях облучения содержание Fe в частицах начинает снижаться и при дальнейшем нейтронном облучении стремится практически к нулю. При этом концентрация Fe в матрице сплава постепенно увеличивается до количества этого элемента в сплаве. Эти два факта позволяют сделать вывод о том, что атомы Fe в процессе нейтронного облучения выходят из частиц фазы Лавеса в окружающую матрицу. После достижения повреждающей дозы около 15 - 20 сна Fe в фазе Лавеса, независимо от размера частиц, почти полностью отсутствует (рисунок 7). При дальнейшем нейтронном облучении элементный состав частиц фазы Лавеса не

претерпевает заметных изменений, они содержат около 55 ат.% Zr и 45 ат.% Nb. Остаточная концентрация Fe в фазе, согласно данным элементного анализа частиц, извлечённых на лаково-угольную реплику, близка к нулю.

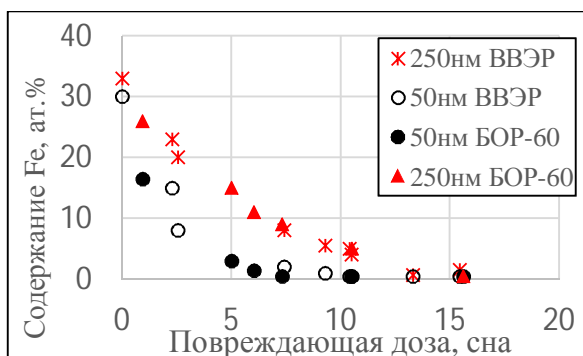


Рисунок 7 - Содержание Fe в частицах фазы Лавеса диаметром 50 нм и 250 нм в зависимости от достигнутой повреждающей дозы в сплаве Э635 после облучения в реакторе БОР-60 и ВВЭР-1000

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 на периферию, а оттуда в матрицу. До момента полного выхода Fe из частиц его максимальная концентрация находится в центре (в ядре), а минимальная – на периферии. Перед тем как железо полностью покидает частицу фазы Лавеса, оно в небольшом количестве остаётся лишь в самом центре выделения, а в оболочке (периферии) оно почти отсутствует (рисунок 8).

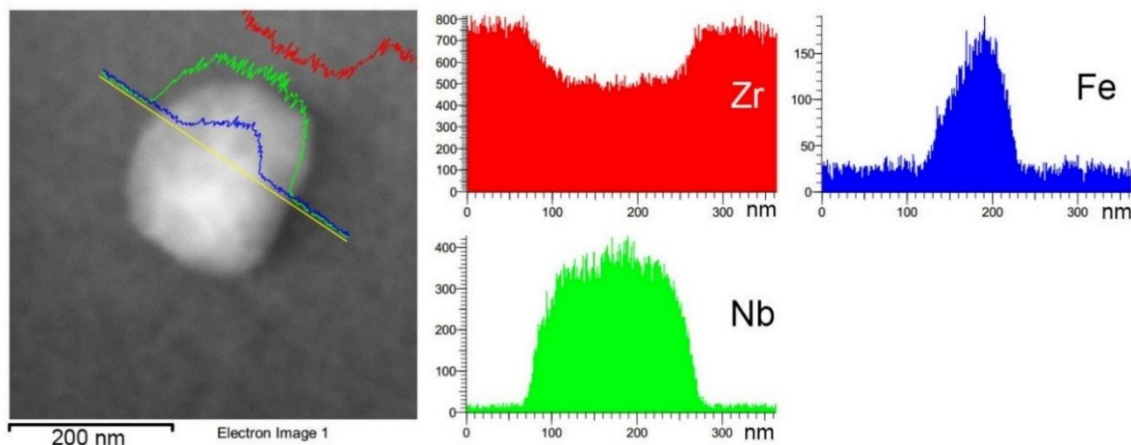


Рисунок 8 - Распределение Zr, Nb и Fe вдоль линии сканирования (режим STEM), проходящей через центр частицы фазы Лавеса и матрицу после облучения до повреждающей дозы 13 сна

Одновременно с выходом Fe из частиц фазы Лавеса в матрицу происходит изменение её кристаллической решётки. Исходная ГПУ-кристаллическая решётка трансформируется в ОЦК-решётку с параметром $a = 3,45 \text{ \AA}$, характерным для фазы β -Nb после нейтронного облучения. Процесс трансформации фазы Лавеса под действием нейтронного облучения происходит постепенно и включает в себя изменение элементного состава, кристаллической решётки и морфологии. В результате анализа перечисленных изменений были выявлены 4 этапа трансформации фазы, для иллюстрации которых предложена схема, приведённая на рисунке 9.

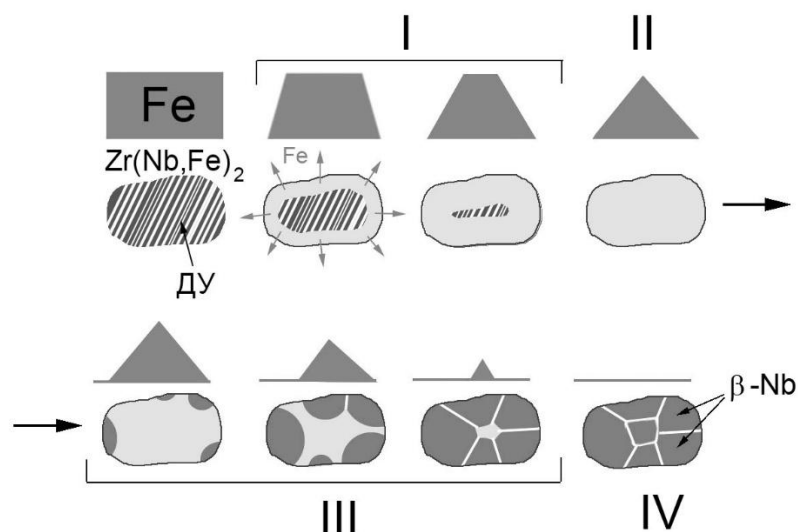


Рисунок 9 – Схема поэтапной трансформации фазы Лавеса (I – IV - этапы трансформирования с образованием блочной структуры; над частицей схематично показано содержание Fe вдоль её поперечного сечения)

На первом этапе трансформации периферия фазы Лавеса обедняется железом, в этой области начинается изменение кристаллической решётки – образуется переходная (промежуточная) искажённая кристаллическая структура, насыщенная дефектами кристаллической решётки (на схеме внутри частицы светло-серый цвет).

На втором этапе вся частица имеет переходную кристаллическую решётку. Максимальное количество железа содержится в центре выделения, но его количество меньше того, что было в исходном состоянии (меньше 20%). От центра к периферии концентрация Fe постепенно снижается. В отражающем положении в электронном микроскопе частица имеет крапчатый контраст, а при слабом отражающем положении – равномерный однотонный контраст.

На третьем этапе в поверхностных слоях частицы фазы Лавеса Fe почти отсутствует, в этой области происходит образование блоков новой фазы 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 имеет переходную кристаллическую решётку, в ней присутствует небольшое количество железа

На четвёртом заключительном этапе вся частица состоит из блоков с ОЦК-кристаллической решёткой. Железо в частице почти полностью отсутствует. В результате трансформации исходная монокристаллическая частица с ГПУ-кристаллической решёткой становится поликристаллом, состоящим из блоков фазы β -Nb с ОЦК-решёткой. То, что бывшая фаза Лавеса после трансформации состоит из блоков (монокристаллов) приводит к тому, что при наблюдении под микроскопом она имеет, так называемый, "гранитный" контраст.

Представленные результаты, позволяют частично объяснить различные эксплуатационные свойства сплавов Э110 и Э635. В результате выхода железа из частиц фазы Лавеса при реакторном облучении происходит насыщение матрицы сплава Э635 железом. Растворённое железо затрудняет образование $\langle c \rangle$ -дислокаций [9, 10], что обеспечивает лучшее сопротивление радиационному росту данного сплава. Кроме того, повышенное количество железа в матрице замедляет и ограничивает рост мелкодисперсной

радиационно-индуцированной фазы, что ухудшает коррозионные свойства сплава Э635 по сравнению со сплавом Э110 [12].

Послерадиационный 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, при этом изменений её кристаллической структуры (ОЦК) не замечено. До отжига частицы фазы Лавеса содержат меньше железа (для частицы диаметром 100 нм отношение $\text{Fe/Nb} \approx 0,06$), чем после отжига ($\text{Fe/Nb} \approx 0,15$).

T-фаза (Zr,Nb)₂Fe

Данная фаза образуется в циркониевых сплавах, содержащих в качестве легирующих элементов Nb и Fe и в основном в сплавах, в которых их количество удовлетворяет неравенству $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Nb}_{0,3}) > 0,3$, хотя была обнаружена и в образце из экспериментального сплава Э635э2, где $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Nb}_{0,3}) = 0,22$, что скорее всего, связано с локальным повышенным содержанием Fe (локальная неоднородность) [6]. Размер частиц T-фазы находится в диапазоне от 100 нм до 1000 нм, а максимальная концентрация локально может достигать $3 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$.

При исследовании частиц данной фазы после нейтронного облучения на их поверхности обнаружена оболочка толщиной до 15 нм, которая по сравнению с частицей, обогащена ниобием и обеднена железом. Кристаллическая решётка (ГЦК) после достижения повреждающей дозы вплоть до 40 сна сохраняется.

Радиационно-индуцированная мелкодисперсная фаза

Данная фаза образуется в сплавах циркония, содержащих Nb, в условиях реакторного облучения в температурной области 290 – 340 °C уже на начальной стадии облучения: в сплаве Э110 после достижения повреждающей дозы 2 сна, а в сплаве Э635 – 5 сна.

Зарождение и рост мелкодисперсной пластинчатой фазы свидетельствует о происходящих радиационно-стимулированных процессах перераспределения атомов ниобия, присутствующих в твёрдом растворе матрицы. В условиях нейтронного облучения при температуре 290 - 340°C исходный твёрдый раствор матрицы находится в неравновесном состоянии и для данной окружающей среды оказывается пересыщен ниобием, что приводит к выпадению новой фазы. Мелкодисперсность является следствием малой диффузионной подвижности Nb в α -Zr в этой области температур.

Определить кристаллическую решётку данной фазы по микродифракционным картинам 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 извлекаются, 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 это фаза β -Nb. Проведённый зарубежными исследователями T-XRD анализ кристаллической решётки такой радиационно-индуцированной фазы в сплаве M5TM дал возможность утверждать, что она является фазой β -Nb [5].

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 данных дифракционных условиях и ориентации кристалла матрицы частицы имеют вытянутую форму и на снимках выглядят как тёмные штрихи (рисунок 10). Штрихи

направлены вдоль направления $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ с отклонением от этого направления до $\pm 45^\circ$ при среднем отклонении $\pm 20^\circ$. При определённых дифракционных условиях и при базисной или пирамидальной (наклонной) ориентации кристалла матрицы данные радиационно-индуцированные выделения (РИВ) имеют круглую или овальную форму и видны на светлопольных или темнопольных снимках за счёт возникновения на них муарового узора.

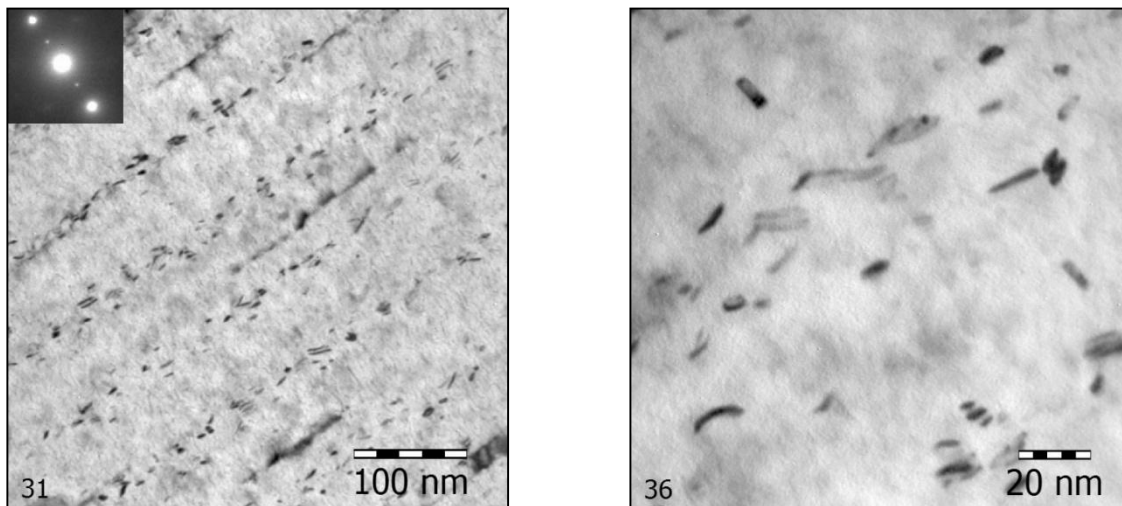


Рисунок 10 - Мелкодисперсная радиационно-индуцированная фаза в сплаве Э110 после облучения в реакторе типа ВВЭР-1000 до 12 сна при разных увеличениях микроскопа

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 10а). Расстояние между рядами на фотографиях составляет от 60 до 80 нм. На начальной стадии зарождения и образования РИВ ряды не проявляются, но по мере роста их величины и концентрации ряды становятся всё более чёткими. При исследованиях было отмечено, что упорядочение в залегании РИВ происходит не во всех сплавах циркония и, возможно, это зависит от присутствия в сплаве железа и внутренних напряжений.

Изображение РИВ в виде штрихов на фотографиях при призматической ориентации кристалла матрицы, их круглая или овальная форма при базисной ориентации и появление муарового узора на них при базисной ориентации фольги позволяет предположить, что частицы мелкодисперсной фазы плоские, залегают в базисной плоскости кристаллической решётки матрицы и имеют одну из форм, представленных на рисунке 11. Для плоских частиц, образовавшихся между базисными плоскостями кристаллической решётки матрицы, наиболее естественной формой является форма, представленная либо на рисунке 11б, либо на рисунке 11в. Пластинчатая форма, скорее всего, связана с анизотропией кристаллической решётки матрицы, с тем, что движение атомов Nb легче осуществляется в определённой плоскости. Пластинки РИВ залегают в базисной плоскости кристаллической решётки матрицы и именно эта плоскость и является плоскостью предпочтительной диффузии атомов Nb.

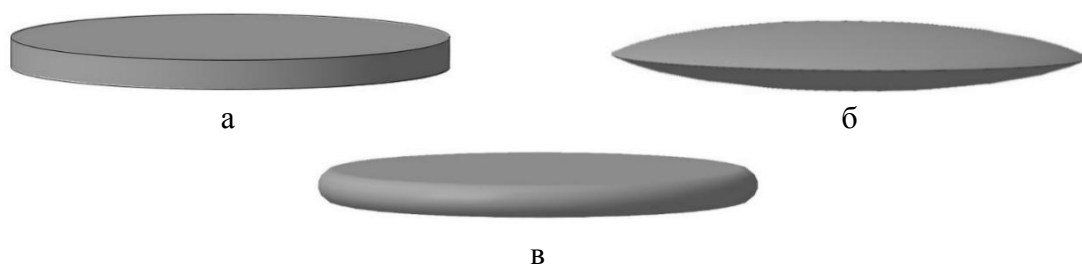


Рисунок 11 – 3D модели возможных вариантов формы мелкодисперсных радиационно-индуцированных выделений: (а) – диск, (б) – "семя чечевицы", (в) – сплюснутая сфера

После зарождения размер и концентрация РИВ постепенно увеличиваются и при достижении повреждающей дозы (примерно 15-20 сна) увеличение размера прекращается (рисунок 12 а). В сплаве Э110 средняя длина частиц достигает 7 - 8 нм, а в сплаве Э635 – 4 - 5 нм. Концентрация РИВ в сплавах Э110 и Э635 выходит на насыщение после достижения повреждающей дозы около 10 сна (рисунок 13). Из графиков на рисунке 13 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. Можно также отметить, что вблизи глобулярных частиц фазы $\beta\text{-Nb}$ не наблюдается повышенной концентрации РИВ.

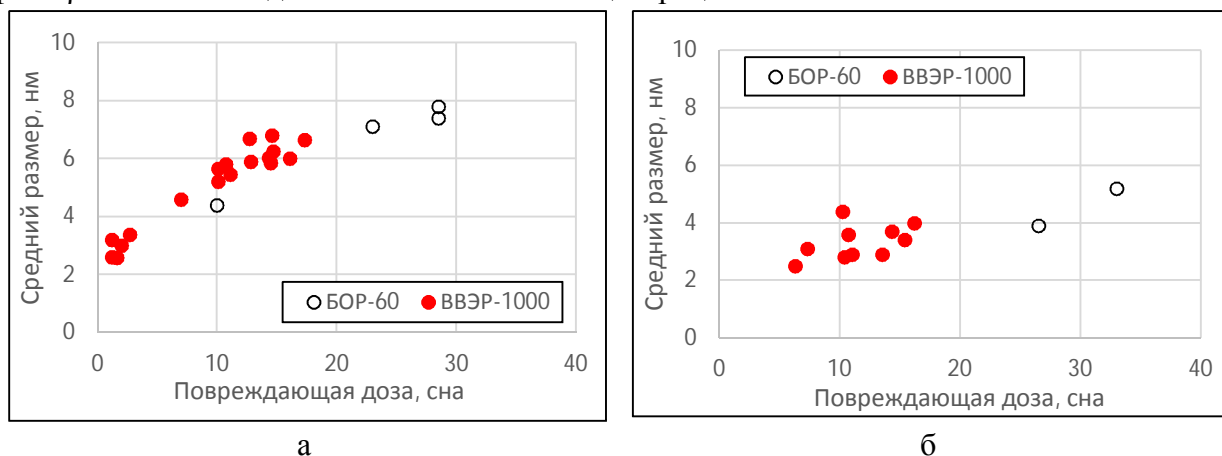


Рисунок 12 – Зависимость среднего размера частиц мелкодисперсной фазы от повреждающей дозы в сплаве Э110 (а) и сплаве Э635 (б) после облучения в реакторе ВВЭР-1000 и БОР-60

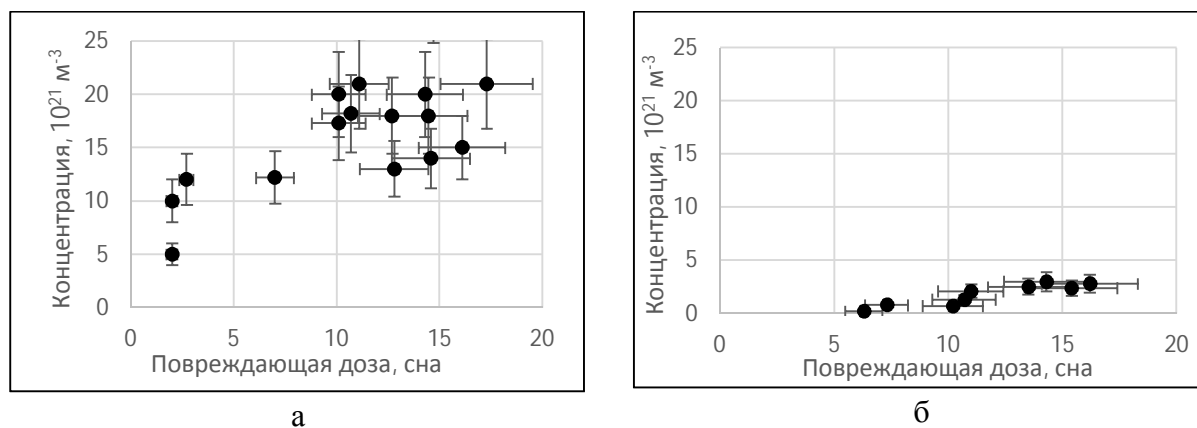


Рисунок 13 - Графики зависимости концентрации РИВ от достигнутой повреждающей дозы в сплаве Э110 (а) и Э635 (б)

Повышенную концентрацию РИВ в сплаве Э110, по сравнению со сплавом Э635, можно объяснить разным элементным составом матрицы. В отличие от сплава Э110, матрица сплава Э635 в необлучённом состоянии содержит не более 120 ppm (0,012 мас.%) железа и 1,2 мас.% олова (всё олово сплава находится в твёрдом растворе матрицы). В процессе облучения при температуре 290-320 °С происходит выход Fe из фазы Лавеса в матрицу, и его концентрация в ней увеличивается до 0,4 мас.%. Растворённое в матрице железо из-за своей высокой диффузионной подвижности [12] препятствует миграции атомов Nb, замедляя процесс зарождения и роста РИВ. В замедление образования и роста мелкодисперсной фазы, возможно, вносит вклад и растворённое в матрице олово.

Ещё одним фактором, оказывающим влияние на зарождение РИВ и подтверждающим 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.

Полученные результаты показали, что после достижения повреждающей дозы 10 сна при $T_{\text{обл}} = 290 - 340$ °С концентрация РИВ в сплаве Э110 выходит на постоянный уровень около $17 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$, что согласуется с результатами зарубежных исследований, в которых в сплаве М5TM (аналог сплава Э110М) концентрация РИВ также достигает постоянного уровня ($15 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$) после достижения повреждающей дозы около 12 сна [5].

Следует отметить, что формирование мелкодисперсной радиационно-индуцированной фазы, приводит к уменьшению концентрации Nb в матрице, что положительно влияет на коррозионные свойства сплава [11].

ВЫВОДЫ

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 при облучении в реакторе ВВЭР и в реакторе БОР-60, что указывает на схожие радиационно-индуцированные процессы, происходящие в частицах вторых фаз при облучении в этих реакторах, отличающихся спектром и плотностью потока нейтронов.

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 изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования Scopus:

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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. Konkov, 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.
6. Kobylyansky, G. P. Irradiation-induced growth and microstructure of recrystallized, cold worked and quenched Zircaloy-2, NSF and E635 alloys / G. P. Kobylyansky, 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.
7. 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.

8. 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 журналах, входящих в национальную библиографическую базу данных научного цитирования, индексируемых в РИНЦ:

1. 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, Дмитровград. – 2021. – Вып.1. - С. 37-49.
2. 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, Дмитровград. – 2018. – Вып.4. - С. 12-22.
3. 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, Дмитровград. – 2018. – Вып.4. - С. 3-11.
4. 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.

Статьи в сборнике тезисов международной и российской научных конференций

1. **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 (Дмитровград). – 2019. – С. 82 – 83.
2. **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.

Список цитируемой литературы

1. Калинин, Б.А. Отраслевая база данных облучённых реакторных материалов / Б. А. Калинин, Г. Н. Елманов, О. Н. Севрюков, В. Л. Якушин // X Российская конференция по реакторному материаловедению, Дмитровград, 22-31 мая 2013 г.: Тез. докл. – Дмитровград: НИИАР. 2013. С. 4-25.
2. Harte, A. The characterization of second phases in the Zr-Nb and Zr-Nb-Sn-Fe alloys: A critical review / A. Harte, M. Griffiths, M. Preussa // J. of Nucl. Mater.– 2018.– V. 505.– P. 227-239.
3. Жемков И.Ю. Комплекс автоматизированного расчета характеристик реакторов на быстрых нейтронах / И. Ю. Жемков // Сб. трудов. ГНЦ НИИАР, Дмитровград. - 1996. - Вып. 4. - С. 55-67.
4. Светухин, С. С. Моделирование процесса роста ниобиевых преципитатов в сплаве Zr–1%Nb при облучении / В. В. Светухин, П. Е. Львов, А. Е. Новоселов, Г. П. Кобылянский, В. Н. Шишов // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. 2007. - №4. – С. 105-111.

5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. de Carlan, Y. Influence of Iron in the Nucleation of (c) Component Dislocation Loops in Irradiated Zircaloy-4 // Y. de Carlan, C. Regnard, M. Griffiths, D. Gilbon, C. Lemaignan // *Zirconium in the Nuclear Industry: 11th Int. Symp. ASTM STP 1295.* - 1996, - P. 638-653.
10. 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.
11. 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.
12. 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.