

Акционерное общество «Институт реакторных материалов»
Отделение радиационного материаловедения
Лаборатория конструкционных материалов и нанотехнологий
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Институт новых материалов и технологий
Кафедра термообработки и физики металлов

На правах рукописи

Ярков Валентин Юрьевич

Закономерности эволюции структуры сплава Zr-2.5Nb при термических обработках и в
условиях эксплуатации

2.6.1 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Лобанов Михаил Львович

Заречный – 2025

Екатеринбург – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ	10
1.1 Фазовый состав и кристаллографические особенности циркония.....	10
1.2 Способы легирования, термические, деформационные и термомеханические обработки сплавов на основе циркония.....	17
1.3 Применение сплавов циркония в атомной энергетике	20
1.4 Производство трубных изделий из сплава Zr-2.5Nb	22
1.5 Формирование структурно-фазового состояния в сварных соединениях сплавов Zr-2.5Nb и Zr-1Nb.....	27
1.6 Наводороживание и образование гидридных фаз в сплавах на основе циркония.....	30
1.7 Постановка цели и задачи исследования	40
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ	42
2.1 Материал исследования.....	42
2.2 Методики исследования	43
2.2.1 Механические испытания.....	43
2.2.2 Теплофизические исследования сплава Zr-2.5Nb	44
2.2.3 Пробоподготовка образцов для электронно-микроскопических исследований.....	46
2.2.4 Оптическая металлография	46
2.2.5 Фрактография и сканирующая электронная микроскопия	46
2.2.6 Просвечивающая электронная микроскопия.....	47
2.2.7 Рентгеноструктурные исследования	48
ГЛАВА 3 МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ И ОРИЕНТАЦИОННОГО АНАЛИЗА СПЛАВА Zr-2.5Nb.....	50

3.1 Методические подходы к пробоподготовке образцов из циркониевых сплавов для кратковременных механических испытаний и структурных исследований	50
3.2 Особенности получения и обработки результатов ориентационной микроскопии сплава Zr-2.5Nb, полученных методом дифракции обратно рассеянных электронов (ДОЭ/EBSD) ...	56
3.3 Заключение к главе 3	64
ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ ИЗ β -ОБЛАСТИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ В СПЛАВЕ Zr-2.5Nb.....	66
4.1. Структурно-текстурная наследственность в сплаве Zr-2.5Nb	66
4.2 Особенности формирования структурно-фазового состояния сплава Zr-2.5Nb после охлаждения из высокотемпературной β -области с различными скоростями	75
4.3 Формирование структурно-фазового состояния сплава Zr-2.5Nb после охлаждения из высокотемпературной β -области с контролируемой скоростью.....	91
4.4 Механизм фазового β (ОЦК) $\rightarrow\alpha$ (ГПУ)-превращения в сплаве Zr-2.5Nb.....	98
ГЛАВА 5 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРИДОВ В СПЛАВЕ ZR-2.5NB В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИСХОДНОГО СОСТОЯНИЯ	107
5.1 Формирование единичных гидридов в сплаве Zr-2.5Nb с различным структурно-фазовым состоянием	107
5.2 Особенности формирования гидридных скоплений – блистеров	113
5.3 Влияние гидридов на характер разрушения сплава Zr-2.5Nb.....	127
5.4 Заключение к главе 5	132
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	134
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	136
ПРИЛОЖЕНИЕ А	153

СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ДОЭ (EBSD) – дифракция обратно рассеянных электронов (electron backscatter diffraction)

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РСФА – рентгеноструктурно-фазовый анализ

ОС – ориентационные соотношения

ОЦК – объёмно-центрированная кубическая решётка

ГЦК – гранецентрированная кубическая решетка

ГПУ – гексагональная плотноупакованная решётка

РСУ – решетка совпадающих узлов

СУЗ – система управления защитой

РБМК-1000 – реактор большой мощности канальный, 1000 МВт

ППФ – прямая полюсная фигура

ЗТВ – зона термического влияния

ОКШ – около шовные области зоны термического влияния

$T_{пп}$ – температура полиморфного превращения

T_m – температура монотектоидного превращения

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Цирконий и сплавы на его основе широко применяются во многих отраслях промышленности. Уникальные физические (низкое сечение захвата тепловых нейтронов), механические и коррозионные свойства, а также удовлетворительная технологичность позволяют использовать циркониевые сплавы в качестве основного материала для реакторов на тепловых нейтронах. Однако, в связи с общепринятой тенденцией к увеличению эффективности и безопасности, принятой в атомной энергетике, выдвигаются новые условия к повышению надежности и устойчивой работе конструкционных и функциональных элементов ядерных реакторов. Для выполнения указанных требований необходимо проводить усовершенствование уже используемых материалов, в том числе циркониевых сплавов.

В настоящее время существует ряд проблем, возникающих в изделиях из циркониевых сплавах, применяемых в условиях активной зоны тепловых ядерных реакторов: радиационный рост и ползучесть, окисление и склонность к наводороживанию. Появление указанных проблем происходит в результате воздействия внешних факторов, возникающих в процессе эксплуатации изделий, а также зависит от состояния самого материала после процедуры изготовления.

Изучение закономерностей получения и изменения микроструктуры сплавов циркония в зависимости от внешних факторов (температура, внешние механические напряжения, среда эксплуатации и повреждающая доза облучения) позволит снизить влияние или полностью избежать проблем, связанных с применением циркониевых сплавов в условиях активной зоны тепловых ядерных реакторов. Получение оптимального структурно-фазового состояния изделий из сплавов на основе циркония повысит срок и надежность эксплуатации конструкционных элементов в атомной отрасли.

Степень разработанности темы

Особенности формирования структурно-фазовых состояний циркониевых сплавов подробно описаны и проанализированы в советской и российской, а также зарубежной литературе. Изменение структурного и фазового состояния циркониевых сплавов при различных режимах термических, деформационных и термомеханических обработок, а также при эксплуатации в условиях активной зоны тепловых реакторов с водным теплоносителем глубоко проработано в России следующими авторами Калин Б.А., Амбарцумян Р. С., Займовский А. С., Решетников Н. Г., Никулина А.В., Шишов В.Н., Маркелов В.А., Исаенкова М.Г., Перлович Ю.А., Крымская О.А., Добромислов А.В., Талуц Н.И., Кобылянский Г.П., Шмаков А.А., Синельников Л.П., Аверин С.А., Цыгвинцев В.А., Панченко В.Л. и др. В

зарубежной литературе выделяют работы следующих авторов Adamson R., Motta T., Northwood D. O., Kim J., Yan C. Jia Y.-J., M. Griffiths и др.

В настоящий момент накоплен достаточно обширный объем теоретического и практического материала об эволюции структурно-фазового состояния циркониевых сплавов под воздействием внешних факторов (температура, степень деформации, повреждающая доза и среда эксплуатации). Необходимость в минимизации или полном отсутствии деградации свойств изделий из сплавов на основе циркония в процессе эксплуатации ставит задачи по улучшению уже имеющихся материалов или разработке новых.

Наиболее ранние работы, посвященные цирконию, связаны с потребностью атомной энергетики в материалах с оптимальными свойствами для работы в условиях активной зоны ядерных реакторов. Это привело к активной разработке циркониевых сплавов, подбором режимов деформационных и термических обработок для производства конструкционных элементов. Дальнейшим этапом изучения циркония и сплавов на его основе можно выделить необходимость в исследованиях изменений свойств и структурно-фазовых состояний материала в процессе облучения в условиях активной зоны тепловых ядерных реакторов. Однако, несмотря на большой объем накопленных результатов, часть проблем, возникающих во время воздействием внешних факторов, так и остается не изученной в полной мере.

Известно, что структурно-фазовое состояние циркониевых сплавов является одним из важных факторов в процессе появления указанных проблем. Однако, многие аспекты формирования микроструктуры, фазового состава и текстуры в процессе изготовления остаются не до конца понятными. С одной стороны, это побуждает заниматься подбором более оптимальной технологии производства изделий из циркониевых сплавов. С другой стороны, показывает важность понимания закономерностей формирования структурного состояния в цирконии и его сплавах.

Цель работы: установление основных закономерностей фазовых превращений и формирования структуры в сплаве Zr-2.5Nb при термических обработках и условиях эксплуатации.

Задачи

1. Разработать новые и усовершенствовать известные методики пробоподготовки и ориентационного анализа облученных и необлученных образцов сплава Zr-2.5Nb.
2. Установить закономерности формирования структурно-фазового состояния в образцах сплава Zr-2.5Nb после охлаждения из однофазной высокотемпературной области с различными скоростями.
3. Провести анализ особенностей эволюции гидридных фаз в зависимости от структурно-фазового состояния сплава Zr-2.5Nb, используемого в качестве основного материала для

каналов СУЗ, и прошедшего длительную эксплуатацию в условиях активной зоны ядерного реактора на тепловых нейтронах (РБМК-1000).

Научная новизна и теоретическая значимость:

1. Для сплава Zr-2.5Nb установлено наличие структурно-текстурной наследственности при $\alpha(\text{ГПУ}) \rightarrow \beta(\text{ОЦК}) \rightarrow \alpha(\text{ГПУ})$ -превращениях (при двойной фазовой перекристаллизации), протекающих в соответствии с ориентационными соотношениями Бюргерса. Причинами наследственности являются наличие доминирующей сдвиговой составляющей при любой скорости охлаждения, а также зарождение кристаллитов новой фазы на наиболее упорядоченных границах матричной фазы, предполагающих выполнение ОС Бюргерса.
2. Предложен единый механизм фазовых превращений в сплаве Zr-2.5Nb при любых скоростях охлаждения, предполагающий постоянную сдвиговую перестройку решетки $\text{ОЦК} \leftrightarrow \text{ГПУ}$, сопровождающуюся направленными перескоками отдельных атомов.
3. Определено наличие кристаллографических взаимосвязей между гидридными и матричными фазами. Протекание фазового $\alpha'(\alpha) \rightarrow \gamma(\delta)$ -гидриды по ориентационным соотношениям способствуют формированию в гидридных блистерах определенной кристаллографической текстуры. Зарождение γ - и δ - гидридов происходит на плоскости базиса $\alpha'(\alpha)$ -фазы.
4. Установлено сложное строение гидридного блистера: «ядро», состоящее из гидридов и $\alpha'(\alpha)$ -фазы, а также исходящие из него цепочки отдельных гидридов. Продемонстрировано, что микроструктура и фазовый состав гидридного блистера существенно определяется исходным структурно-текстурным состоянием сплава.

Практическая значимость

1. Установлено влияние наклепанного слоя на прочностные свойства плоских образцов типа «двойная лопатка», изготовленных из облученного сплава Zr-2.5Nb. Разработана методика пробоподготовки плоских образцов для механических испытаний на растяжение, включающая их травление в растворе кислот для снятия образовавшегося наклепанного слоя в условиях защитных камер после вырезки на алмазно-фрезерном станке.
2. Показаны источники получения ошибочной идентификации фаз и структурных элементов при использовании метода ориентационной микроскопии, основанной на дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD.) Предложены рекомендации для предотвращения получения ошибочных данных.
3. Установлено, что местами, подверженными наибольшему наводороживанию, включая образование блистеров, являются области сплава Zr-2.5Nb, имеющие мартенситную структуру, состоящую из кристаллов α' - и β_{Zr} -фаз.

Методология и методы исследования

Методологической основой послужили работы ведущих отечественных и зарубежных ученых в области изучения структуры и свойств циркониевых сплавов в зависимости от технологии изготовления и условий эксплуатации. Для решения поставленных задач использовались современные методы просвечивающей и сканирующей электронных микроскопий (ПЭМ и СЭМ) с использованием ориентационной микроскопии, основанной на анализе дифракции обратно рассеянных электронов (ДОЭ/EBSD), а также рентгеноструктурный анализ.

На защиту выносятся основные положения и результаты:

1. Результаты оценки влияния наклепанного слоя на изменения прочностных свойств облученного сплава Zr-2.5Nb.
2. Особенности проведения, а также анализа результатов ориентационной микроскопии (ДОЭ/EBSD) для сплава Zr-2.5Nb.
3. Механизм фазового перехода, заключающийся в постоянной сдвиговой перестройке ОЦК↔ГПУ решеток, сопровождаемой направленными перескоками атомов, а также значение специальных границ в β -фазе, как областей начала превращения.
4. Результаты анализа гидридов в сплаве Zr-2.5Nb, показывающие роль состояния материала на морфологию, микроструктуру, текстуру и фазовый состав формирующихся гидридных фаз.

Степень достоверности результатов обеспечена использованием современного оборудования, взаимодополняющих методов структурного анализа, воспроизводимостью результатов исследования. Полученные результаты согласуются и дополняют опубликованные данные по теме исследовательской работы.

Апробация результатов работы. Основные результаты и материалы работы представлялись на следующих российских и международных конференциях и семинарах: XX, XXI, XXIII международная научно-техническая уральская школа-семинар металловедов-молодых ученых (Екатеринбург, 2020, 2022, 2025); Восьмая международная молодежная конференция «Физика, Технологии. Инновации» (Екатеринбург, 2021); Конференция по использованию рассеяния нейтронов в исследовании конденсированных сред (РНИКС) (Екатеринбург, 2021); 21-ая Международная школа-конференция им. Б.А. Калина «Новые материалы: Перспективные технологии получения материалов и методы их исследования» (Москва, 2023); Международном Уральском семинаре «Радиационная физика металлов и сплавов», (Кыштым, 2024); Научно-техническая конференция по ядерным технологиям для молодых ученых, специалистов, студентов и аспирантов, посвященная 50-летию корпуса

защитных камер (Екатеринбург, 2024). «Открытый отраслевой конкурс на лучший научно-технический доклад» (Нововоронежская АЭС, 2023).

Исследования, представленные в настоящей работе, выполнены при содействии и с использованием исследовательского оборудования Акционерного Общества «Институт реакторных материалов».

По теме работы опубликовано 9 научных трудов, из них 5 статей в рецензируемых научных журналах из списка ВАК РФ, 3 из которых в зарубежных журналах, индексируемых в WoS и Scopus.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства "Приоритет-2030", проект №4.45 «Кристаллографические закономерности фазовых и структурных превращений в металлах и сплавах».

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач работы, в планировании экспериментов, в проведении структурных исследований методами сканирующей электронной микроскопии, в том числе с применением ДОЭ/EBSD-анализа, а также обработке и анализа результатов. Вошедшие в диссертационную работу результаты и выводы были получены и сформулированы совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении исследований и обсуждению результатов сотрудникам АО «Институт реакторных материалов», в частности к.т.н. Пастухову Владимиру Ивановичу, к.т.н. Аверину Сергею Александровичу, Устинову Александру Евгеньевичу, Панченко Валерию Леонидовичу, Цыгвинцеву Владимиру Александровичу, Соловьевой Светлане Владимировне.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 9 научных трудов, из них 5 статей в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ, в том числе 3 статьи в изданиях зарубежных журналах, индексируемых в базах WoS и Scopus.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературных источников, включающего 214 наименования. Общий объем диссертационной работы – 153 страницы. Диссертационная работа содержит 69 рисунков и 13 таблиц.

ГЛАВА 1 ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ

1.1 Фазовый состав и кристаллографические особенности циркония

Чистый цирконий при атмосферном давлении имеет две полиморфные модификации: до температуры 863°C существует стабильная α -фаза с ГПУ решеткой (пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$), а при более высоких температурах происходит $\alpha \rightarrow \beta$ -фазовое превращение [1-3]. Высокотемпературная β -фаза имеет ОЦК решетку с пространственной группой $Im\bar{3}m$ и периодом решетки «а» = 0,3609 нм [1-4]. При комнатной температуре для α -фазы характерны следующие значения периодов решетки: «а» = 0,3231 нм, «с» = 0,5148 нм и «с/а» – 1,593 [1,5]. При повышении температуры значения параметров ГПУ решетки возрастают с увеличением отношения «с/а». Параметр «а» увеличивается линейно с постоянной скоростью. Рост параметра «с» происходит быстрее, чем «а» с повышением температуры [1, 4-5].

Для многих циркониевых сплавов β -фаза претерпевает атермическое превращение в промежуточные метастабильные фазы до достижения равновесного состояния сплавов [1, 2, 9]. Наиболее распространёнными превращениями для сплавов на основе циркония являются $\beta \rightarrow \alpha(\alpha')$ и $\beta \rightarrow \omega$ [1-3, 6]. Полное сохранение высокотемпературной β -фазы в метастабильном состоянии возможно в высоколегированных β -стабилизаторами (> 20 масс. % Nb) сплавах [1, 6].

Образование ω -фазы с гексагональной решеткой в цирконии может происходить под действием высокого давления (~ 60000 атмосфер) [7-9] или в сплавах с высоким содержанием β -стабилизаторов после закалки из высокотемпературной β -области и/или с последующим низкотемпературным старением при атмосферном давлении [7, 10-12]. Появление ω -фазы в циркониевых сплавах сопровождается значительным повышением предела текучести и снижением пластических свойств материала [1-2, 11-12].

Структура мартенситной α' -фазы представляет собой искаженную решетку α -фазы, в которой наблюдается пересыщение по легирующим элементам [1-3]. Параметры решетки мартенситной фазы зависят от атомного радиуса легирующего элемента и от их количества в составе сплава [1, 3].

Для рассмотрения фазовых превращений в цирконии и сплавах на его основе необходимо понимание кристаллографических особенностей α -фазы (ГПУ-решетки). Плоскость (0001), которая представляет основание главного шестигранника, называется базисной плоскостью (рисунок 1.1) [1, 11]. Для остальных плоскостей различают их тип и

порядок. Порядок плоскости $\{hkil\}$ определяется величиной индекса Миллера-Браве (l), где $l=0, 1, 2$ соответствует плоскости нулевого, первого и второго порядка. Плоскости нулевого порядка параллельны оси «с» и называются призматическими плоскостями (рисунок 1.1). В случае призматических плоскостей различают только их тип. Плоскости первого $\{10\bar{1}0\}$ и второго $\{11\bar{2}0\}$ типа являются самыми важными призматическими плоскостями [6, 13].

Остальные плоскости называются пирамидальными – все они пересекают ось «с», и угол, который они образуют с базисной плоскостью, тем меньше, чем выше их порядок (рисунок 1.1). Плоскости $\{1\bar{1}01\}$ являются пирамидальными плоскостями 1-ого типа и 1-ого порядка, плоскости $\{1\bar{1}0\bar{2}\}$ – первого типа и второго порядка.

При идеальном и наднормальном отношении «с/а» атомы плотнее всего расположены в базисной плоскости (плоскостная плотность атомов равна $2/(a^2 \cdot 3^{1/2})$). Имеется 3 (или же 6 - с учетом знака) направлений самого плотного расположения $\langle 11\bar{2}0 \rangle$: минимальное расстояние между атомами в структуре $a=|1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle|$. При нормальном отношении с/а атомы плотнее всего расположены в призматических плоскостях 1-го типа $\{10\bar{1}0\}$ [6]. Из пирамидальных плоскостей плотнее всего заполнены атомами плоскости 1-ого типа 1-го порядка $\{1\bar{1}01\}$ [1, 6, 13].

Самыми важными направлениями в ГПУ-решетке считается семейство $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ – направления скольжения. Если $c/a < (8/3)^{1/2}$, то в призматической плоскости семейство $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ не является направлениями самого плотного расположения [1, 13].

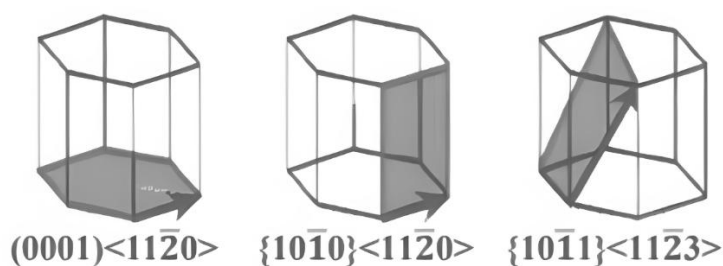


Рисунок 1.1 – Основные плоскости и направления решетки α -Zr [14]

Двойникование является важным элементом процессов деформации и фазовых превращений в металлах с ГПУ решеткой. Для циркония выделяют следующие семейства плоскостей и направлений двойникования: $\{10\bar{1}2\}\langle 10\bar{1}1 \rangle$, $\{11\bar{2}1\}\langle \bar{1}126 \rangle$, $\{11\bar{2}2\}\langle 11\bar{2}3 \rangle$ и $\{10\bar{1}1\}\langle \bar{1}012 \rangle$. Двойниковые структуры систем $\{10\bar{1}2\}\langle 10\bar{1}1 \rangle$ и $\{11\bar{2}1\}\langle \bar{1}126 \rangle$ классифицируются как двойники растяжения и образуются, когда напряжения приводят к

растяжению вдоль оси «с» [1-3, 13-14]. Появление двойников систем $\{11\bar{2}2\}\langle 11\bar{2}3\rangle$ и $\{10\bar{1}1\}\langle \bar{1}012\rangle$ происходит при условии, если приложенная нагрузка способствует сжатию вдоль оси «с». Указанные кристаллографические системы характеризуются как двойниковые структуры сжатия. Анализ влияния деформации на процессы двойникования при различных температурах (от 77 до 1075 К), показал, что толщина двойниковых пластин и частота появления двойников разного типа зависят от температуры проведения испытания [1-3, 13-14]. Наиболее часто встречаемый тип двойников при всех температурах – система $\{11\bar{2}1\}$.

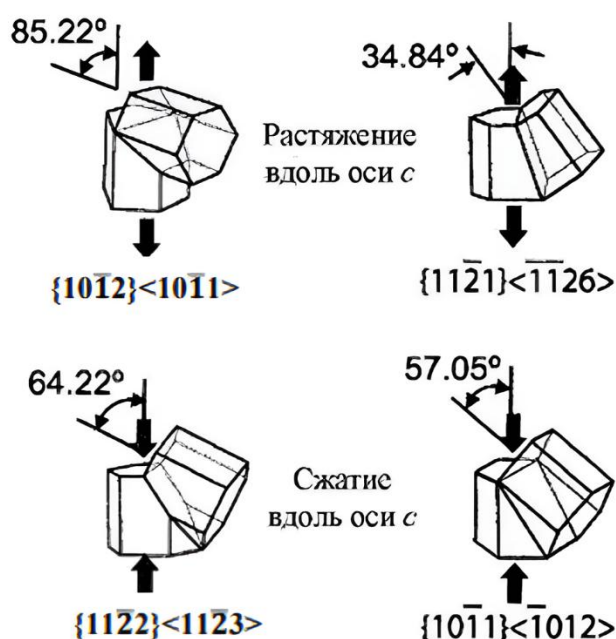


Рисунок 1.2 – Основные плоскости и направления двойниковых структур в решетке α -Zr [14]

Фазовый переход между ГПУ и ОЦК структурами является одним из наиболее известных фазовых переходов в твердых телах [15-22]. Процесс образования мартенситной фазы в циркониевых сплавах происходит во время быстрого охлаждения со скоростью звука в материале по ориентационным соотношениям Бюргера (1.1) [15-22].

$$(0001)_{\alpha} \parallel \{110\}_{\beta} \text{ и } \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha} \parallel \langle 111 \rangle_{\beta} \quad (1.1)$$

Механизм Бюргера содержит деформацию сдвига в семействе плоскостей $\{110\}$ ОЦК-фазы. Деформация сдвига изменяет угол с 70.53° между направлениями семейства $\langle 111 \rangle$ в плоскости $\{110\}$ в угол 60° между направлениями семейства $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ в базисных плоскостях

$\{0001\}$ ГПУ решетки [15, 19-24]. Кроме того, чередующиеся тасовки плоскости $\{110\}$ (рисунок 1.3) образуют правильную последовательность наложения АВАВ в структуре ГПУ-решетки, таким образом, завершая процесс преобразования [15, 20-24].

С физической точки зрения мартенситное превращение высокотемпературной β -фазы определяется коротковолновой неустойчивостью, связанной с поперечным фононом $\frac{1}{2}[110]$ с волновым вектором $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ и вектором поляризации, параллельным $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, что приводит к перетасовке плоскостей $\{110\}$ в ОЦК-решетке в соответствии с механизмом, предложенным Бюргерсом [15, 24-28]. В то же время атомные смещения связаны с акустическим поперечным фононом с вектором, параллельным $\langle 112 \rangle$, и вектором поляризации, параллельным $\langle 11\bar{1} \rangle$. Сдвиг в плоскостях $\{110\}$ в противоположных направлениях со смещением на $a(\sqrt{2}/12)$ обеспечивает ОЦК $\rightarrow$ ГПУ переход [26-28]. Два эквивалентных длинноволновых сдвига ($(11\bar{2})[\bar{1}11]$ и $(\bar{1}\bar{1}2)[1\bar{1}1]$) обеспечивают изменение угла от $70,5^\circ$ (между $[\bar{1}11]$ и $[\bar{1}\bar{1}1]$ в β -фаза) до 60° (между $[\bar{2}110]$ и $[\bar{1}\bar{1}20]$ в α -фазе) в эквивалентных плоскостях $\{110\} \beta \parallel \{0001\} \alpha$, необходимых для преобразования $\beta \rightarrow \alpha$ [24-28].

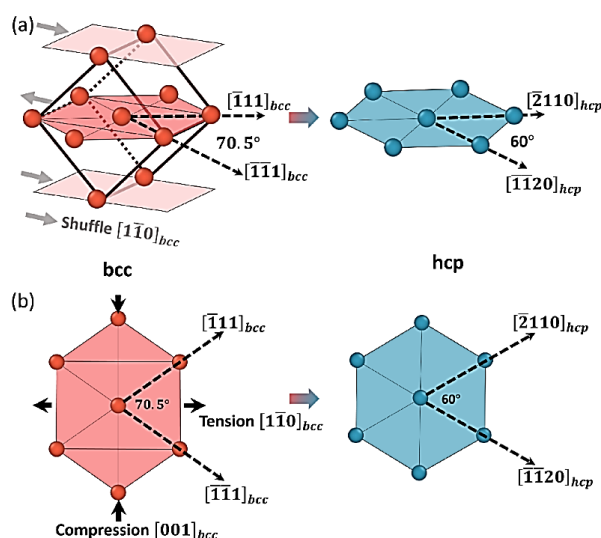


Рисунок 1.3 – Описание механизма Бюргерса при фазовом переходе ОЦК $\rightarrow$ ГПУ [20].

Ориентационные соотношения Бюргерса предполагают образование 12 различных вариантов ориентации α -фазы в одном исходном зерне β -фазы [1, 13, 15, 20]. Плоскости $(0001)_\alpha$, параллельны шести плоскостям $\{110\}_\beta$ в каждом ориентационном направлении $\langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$ вдоль двух направлений $\langle 110 \rangle_\beta$. При $\alpha \rightarrow \beta$ переходе – 6 эквивалентных ориентаций: плоскость $\{110\}_\beta$, параллельна $(0001)_\alpha$, два направления $\langle 110 \rangle_\beta$ параллельны трем разным направлениям $\langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$. $\beta \rightarrow \alpha$ -фазовый переход сопровождается увеличением объема приблизительно на 3%.

В микроструктуре мартенситной α' -фазы часто наблюдаются двойниковые структуры. Возникновение двойников происходит в результате дополнительного сдвига, сопровождающего изменениями решетки для завершения фазового ОЦК-ГПУ превращения [1, 13, 20-27]. Для двойниковых структур, образующихся после фазового превращения, предложена терминология двойников превращения [19-20, 27-29]. Существует иная интерпретация процесса двойникового превращения в микроструктуре мартенсита металлов с ГПУ решеткой. В работах [21, 29-36] с помощью первопринципных расчетов показано, что образование двойников может происходить через промежуточное фазовое превращение по схеме ГПУ→ОЦК→ГПУ в результате деформации (рисунок 1.4). Движущей силой формирования двойников через промежуточное полиморфное превращение являются механические напряжения [20, 29-32]. Однако, несмотря на различия в механизме формирования двойниковых структур, отмечается, что кристаллография зарождения и роста, а также элементы двойникового превращения являются идентичными для двойников двух типов [20, 29-30].

Во время мартенситного превращения под действием внешних механических напряжений могут быть активированы несколько вариантов ОЦК→ГПУ фазового перехода и сформированы сложные двойниковые структуры [37-40]. При воздействии внешних растягивающих напряжений ОЦК-фаза претерпевает превращение в два эквивалентных варианта ГПУ-решетки по механизму Бюргерса, что приводит к образованию двойников типа $\{10\bar{1}1\}$. Воздействие сжимающих напряжений формирует из ОЦК-фазы два эквивалентных варианта ГПУ-решетки по механизму (1.2) с образованием двойника системы $\{10\bar{1}2\}$:

$$\{110\}_{\text{ОЦК}} \parallel (0001)_{\text{ГПУ}}, [001]_{\text{ОЦК}} \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{ГПУ}} \quad (1.2)$$

Кроме того, некоторые зерна в поликристалле с ОЦК-решёткой содержат исходные двойниковые структуры типа $\{112\}$ [38-40]. Воздействие растягивающих напряжений на указанные двойники ОЦК-фазы будут преобразованы в двойниковые структуры ГПУ-решетки системы $\{11\bar{2}1\}$. Полученные авторами [29-30, 38-40] результаты моделирования позволяют говорить о важной роли напряжений в активации конкретного типа двойникового превращения при фазовом ОЦК→ГПУ превращении.

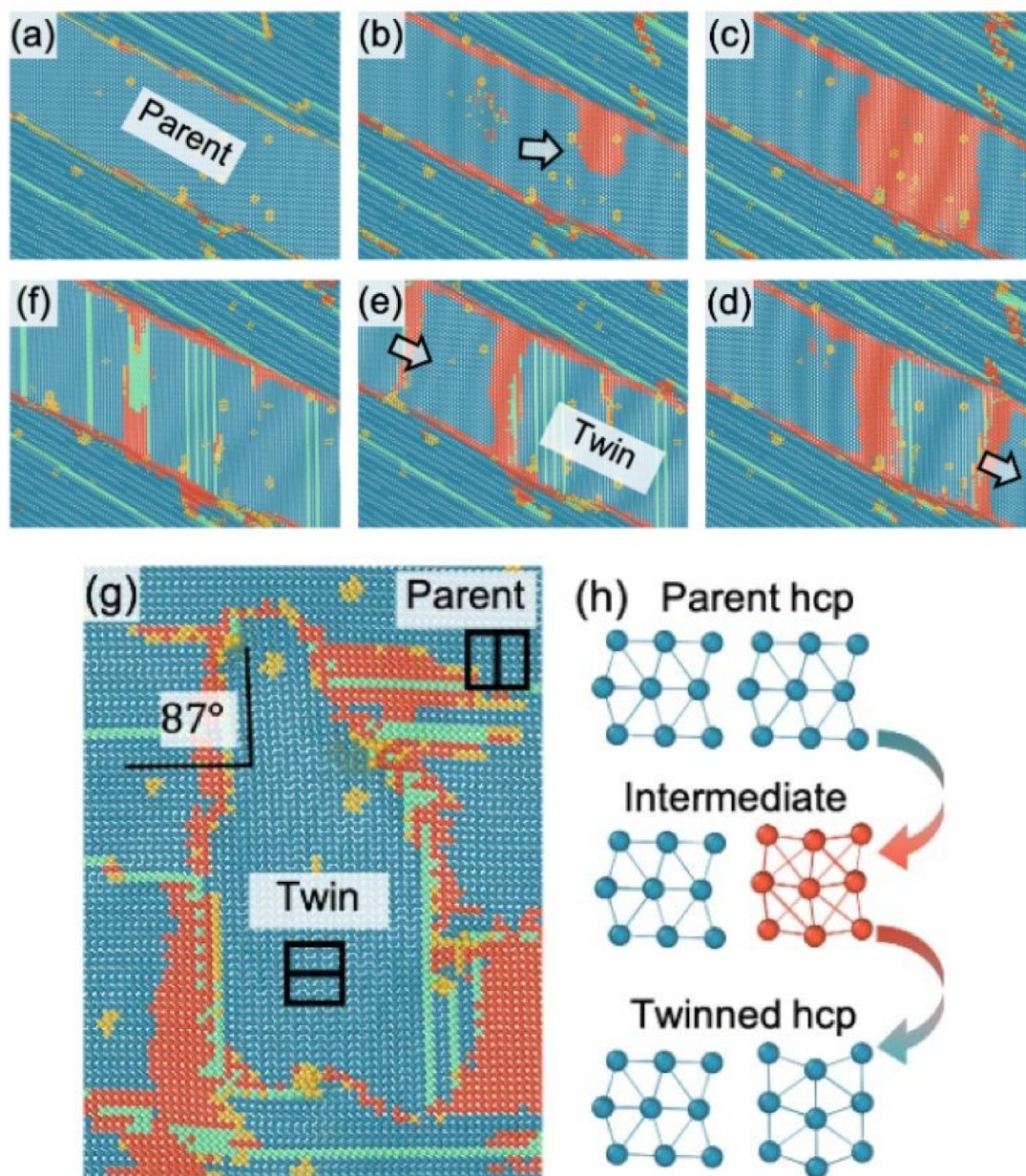


Рисунок 1.4 – Схема образования двойниковых структур в ГПУ решетке через промежуточную ОЦК фазу [20]

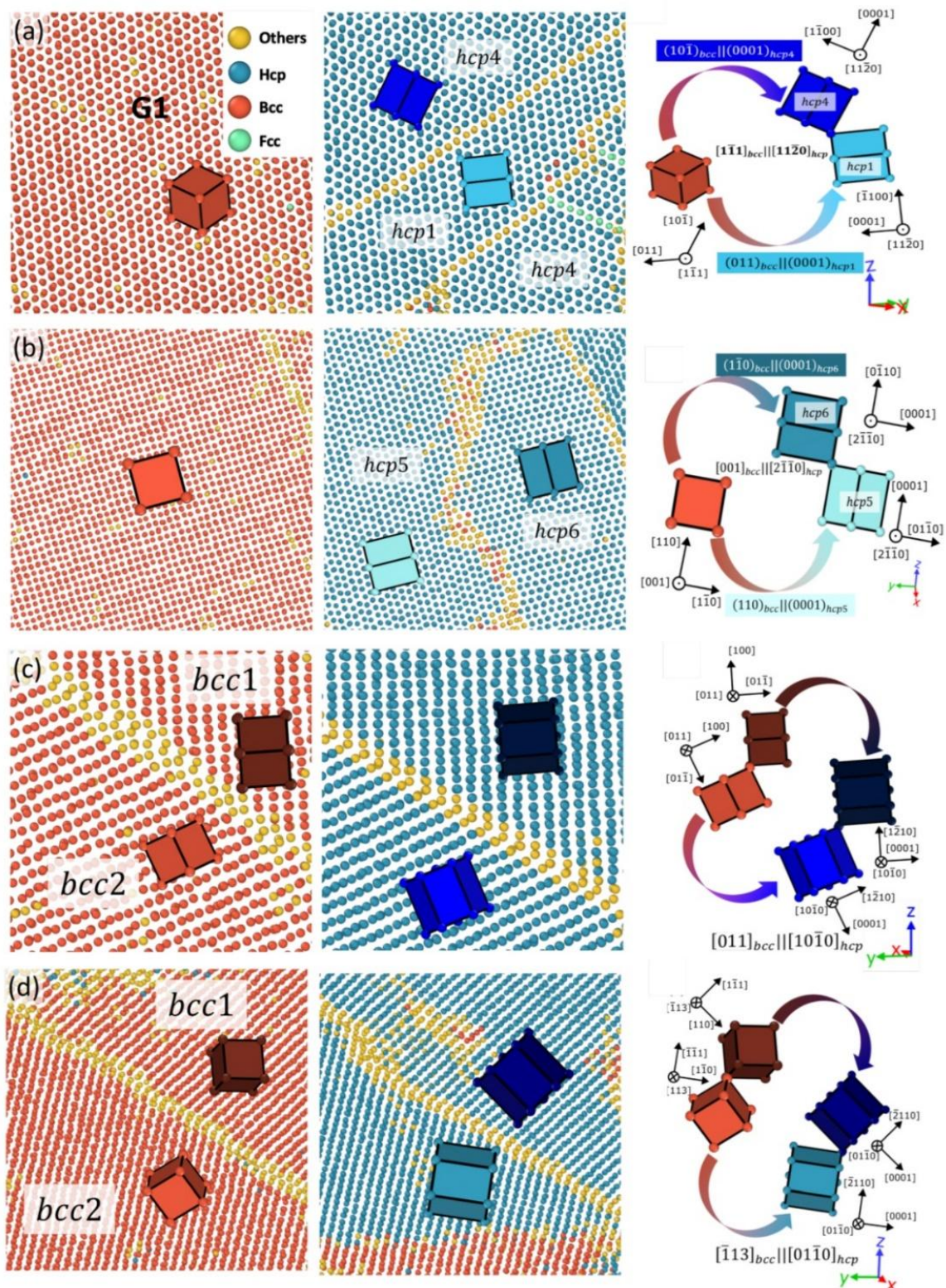


Рисунок 1.5 – Схема формирования двойников ГПУ-решетки из ОЦК-фазы под действием внешних растягивающих и сжимающих напряжений [20]

1.2 Способы легирования, термические, деформационные и термомеханические обработки сплавов на основе циркония

Для циркония и сплавов на его основе, применяемых в качестве основного материала для активных зон тепловых ядерных реакторов, были сформированы следующие основные требования к легирующему элементам [1, 3, 41-42]:

- 1) легирующий элемент должен иметь низкое сечение захвата тепловых нейтронов;
- 2) легирующий элемент должен обеспечивать коррозионную стойкость;
- 3) легированием необходимо обеспечивать механическую надежность при всех возможных режимах работы реактора;
- 4) легирующий элемент не должен образовывать относительно долгоживущих нуклидов с сильным γ -излучением [1, 41-42].

Основными легирующими элементами для сплавов на основе циркония, используемых в атомной энергетике, являются Nb, Sn, Fe, Cr и Ni [1, 3, 42-45]. Отдельно, как элемент для легирования выделяют кислород [3, 41-45].

Sn рассматривается как стабилизатор для α -фазы циркония, образует с α - и β -фазами твердые растворы замещения [41-42]. Sn повышает значения прочности сплавов циркония, а также снижает вредное влияние N. Добавки Sn в количествах до ~2 масс. % увеличивают коррозионную стойкость циркониевых сплавов [40-43].

Fe, Cr и Ni являются β -стабилизирующими элементами с наличием эвтектидного распада на равновесных фазовых диаграммах Zr-Fe, Zr-Cr и Zr-Ni [46-50]. Легирование указанными элементами проводится для повышения прочностных характеристик циркониевых сплавов за счет выделений вторых фаз. Наличие в составе сплавов Fe, Cr и Ni в совокупности с Sn значительно понижают влияние вредных примесей на коррозионную стойкость сплавов на основе циркония [46-49]. Однако, как показало практическое применение циркониевых сплавов, легирование Ni способствует ускорению процесса наводороживания [49].

В определенных случаях кислород рассматривается как легирующий элемент, а не как примесь [44-45, 49]. Кислород является стабилизатором α -фазы, расширяя область ее существования. Введение кислорода происходит с целью увеличения предела текучести материала за счет образования твердого раствора внедрения.

Циркониевые сплавы, легированные Sn и небольшим количеством Fe, Cr, Ni получили название циркалои и нашли широкое применение в зарубежной атомной отрасли [46-52]. В зависимости от содержания указанных легирующих элементов выделяют несколько модификаций сплава циркалой. В настоящее время применяются сплавы циркалой-2 и циркалой-4 [50-52].

В отечественном реакторостроении основными конструкционными материалами являются сплавы системы Zr-Nb (Э110, Э125, Э635). Nb является одним из наиболее подходящих элементов для легирования Zr, применяемых в условиях активной зоны реакторов на тепловых нейтронах [52-55].

Данный элемент обладает следующими положительными свойствами:

- 1) низкое сечение захвата тепловых нейтронов;
- 2) стабилизирует коррозионную стойкость нелегированного Zr (устраняет вредное влияние примесей);
- 3) эффективно снижает долю водорода, поглощаемого Zr;
- 4) увеличивает прочностные свойства за счет дисперсионного упрочнения.

В бинарных сплавах системы Zr-Nb структура сплавов при комнатной температуре (содержание Nb до 5,0 масс. %) состоит из смеси α -твердого раствора Nb в Zr с ГПУ решеткой (α -фаза) и β -твердого раствора Zr в Nb (β_{Nb} -фаза) (рисунок 1.6). При высоких температурах (выше температуры полного $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода) Nb полностью растворяется в Zr. При температуре 620 °C происходит монотектоидное превращение при содержании Nb ~18,5 ат. %. В диапазоне температур от монотектоидного до полного $\beta \rightarrow \alpha$ -фазового превращения наблюдается непрерывный ряд твердых растворов.

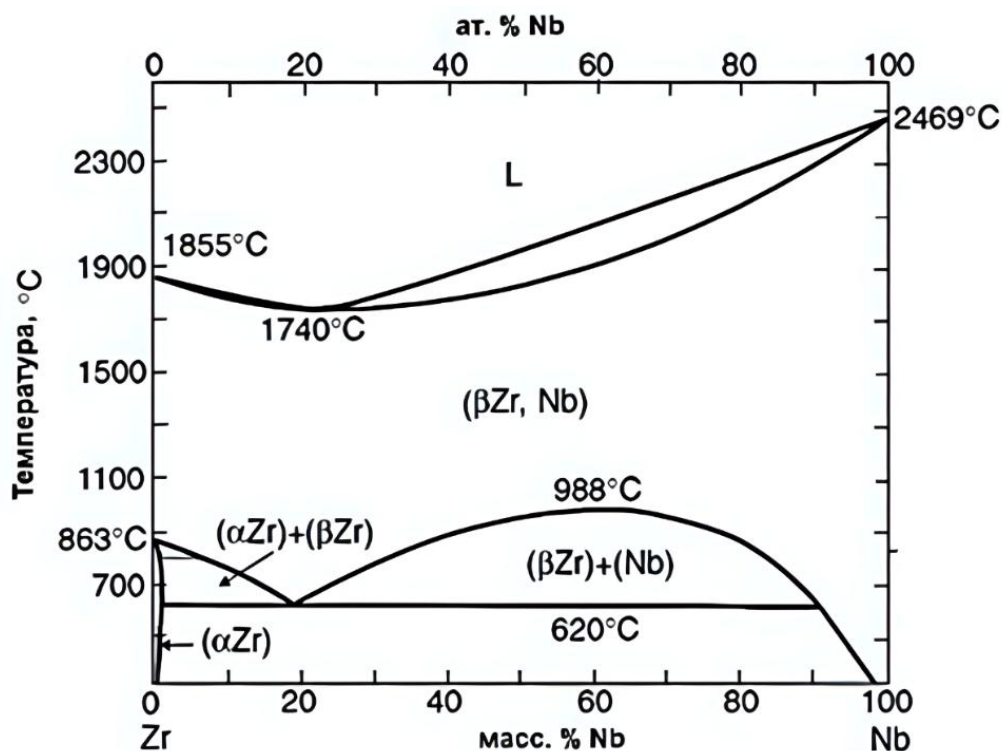


Рисунок 1.6 – Диаграмма состояния бинарной системы Zr-Nb [1, 53]

На основе анализа влияния различных добавок ниобия на цирконий Амбарцумян Р.С. с сотрудниками разработали серию сплавов системы Zr-Nb [56]: сплавы Э110 (Zr-1%Nb) – для оболочек твэлов, а также Э125 (Zr-2,5%Nb) – для канальных труб и других монтажных и силовых деталей активных зон реакторов РБМК и ВВЭР [41-42, 56].

В настоящее время ведется активная разработка и внедрение более сложно легированных циркониевых сплавов для различных отраслей промышленности [57]. Особенно выделяют сплавы систем Zr-Nb-Sn и Zr-Hf-Nb дополнительно легированных V, Mo, Cr, Fe. В работах [57-59] показаны особенности формирования структурно-фазового состояния циркониевых сплавов в зависимости от предварительной термомеханической обработки. Несмотря на более сложное легирование, структурно-фазовое состояние новых сплавов на основе циркония схоже с уже достаточно изученными материалами системы Zr-Nb и Zr-Sn [57-59].

Изменение микроструктуры циркониевых сплавов в процессе изготовления и эксплуатации под действием различных внешних факторов приводит к значительному изменению физико-механических и коррозионных свойств изделий. Возможность получения оптимального структурно-фазового состояния в сплавах на основе циркония под заданные параметры эксплуатации является важным фактором для изучения закономерностей формирования микроструктуры в сплавах циркония [1-3, 14-15, 59-61]. Описание фазовых превращений при различных параметрах термических и деформационных обработках в сплавах системы Zr-Nb хорошо изучены как в отечественной, так и в зарубежной литературе. Можно выделить несколько основных моментов, происходящих в сплаве Zr-2.5Nb при охлаждении из двухфазной $\alpha+\beta$ - или однофазной высокотемпературной β -областей [1-7, 14-15, 30-36, 60-62].

В зависимости от скорости охлаждения происходит образование различных структурно-фазовых состояний, которые могут включать α -, α' -, β_{Zr} -, β_{Nb} -фазы [1-3, 41-44, 53-54]. Мартенситное $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращение в сплаве Zr-2.5Nb происходит при достаточно быстром охлаждении (закалке) из двухфазной $\alpha+\beta$ - или однофазной β -областей по механизму Бюргерса. Характер мартенситной α' -фазы зависит от концентрации Nb в твердом растворе и скорости охлаждения сплава от температуры нагрева. На упрочнение α' -фазы могут влиять следующие факторы: концентрация Nb и примесей, размер зерна высокотемпературной β -фазы, конфигурация микродвойников и плотность дислокаций [1-3, 41-42]. С увеличением температуры нагрева с 890 до 1000 °С и выдержки размер зерна высокотемпературной β -фазы значительно возрастает. В случае закалки из двухфазной $\alpha+\beta$ -области сохраняется исходная α -фаза. При достаточно быстром охлаждении может происходить сохранение

высокотемпературной β -фазы (содержание Nb достигает от 3 до 10 масс. %), а также образование ω -фазы [2, 9-11].

Дисперсионное упрочнение сплава после закалки вызвано распадом пересыщенного твердого раствора Nb в α' -фазе, а также распадом метастабильной β -фазы и появлением мелкодисперсных выделений β_{Nb} -фазы по схемам (1.3, 1.4) [42-43, 53]:



При выдержках в течение 1...24 часов старение протекает по реакции (1.4). При этом происходит образование, рост и увеличение количества частиц β_{Nb} -фазы, которые выделяются как по границам «игл» и двойников, так и в теле кристаллитов. В конце процесса формирования выделений β_{Nb} -фазы происходит коагуляция, и к завершению выдержки (~24 часов) материал находится в почти равновесном состоянии. После старения структура сплава характеризуется наличием α -фазы и мелкодисперсных частиц β_{Nb} -фазы размерами до 200 нм, располагающихся по бывшим границам мартенситных «игл» и двойников. Наибольший эффект упрочнения достигается во время старения при температуре 500 °С в течение 24 ч. Однако, максимальная температура старения сплава может сдвигаться в зависимости от его состава (содержания кислорода) и холодной деформации [45-47]. При старении сплава при температурах 550-600 °С на процессы распада накладывается процесс рекристаллизации α -фазы [42-44, 63-65].

При медленном охлаждении (в печи) сплава Zr-2.5Nb из двухфазной или высокотемпературной однофазной области происходит превращение зерен β -фазы в пластины α -фазы, зарождение которых происходит на границах β -фазы [1-2, 54, 62-64]. Формируется структура так называемого «корзиночного плетения» [2, 62-64]. В процессе превращения происходит вытеснение атомов Nb фронтом превращения на границе пластин α -фазы, где происходит «сохранение» β_{Zr} -фазы с содержанием Nb от 20 до 30 масс. %. Для полного распада метастабильной β_{Zr} -фазы необходим последующий отжиг при температурах ~500 °С, при котором образуются выделения β_{Nb} -фазы. Равновесное содержание Nb в выделениях β_{Nb} -фазы составляет 85-90% [43, 48, 53-54, 63-65].

1.3 Применение сплавов циркония в атомной энергетике

В отечественном реакторостроении изделия из сплавов системы Zr-Nb активно используются в реакторах на тепловых нейтронах: РБМК и ВВЭР [3, 42, 44, 51-52]. В

настоящей работе подробно рассматривается применение сплава Zr-2.5Nb для конструктивных элементов активной зоны только для реакторов канального типа (РБМК-1000).

Сплав Zr-2.5Nb применяется в качестве основного материала для топливных каналов и системы управления защитой (СУЗ) [66-68]. Конструктивно топливо находится в тепловыделяющих элементах (ТВЭлах), представляющих собой трубки из сплава Zr-1Nb, наполненные таблетками спеченной двуокиси урана. Высота ТВЭла – 3,5 м, диаметр 13,5 мм. ТВЭлы упаковываются в тепловыделяющие сборки (ТВС), содержащие по 18 ТВЭлов каждая. Две соединенные последовательно тепловыделяющие сборки образуют топливную кассету, высота которой составляет 7 м. Топливная кассета устанавливается в топливный канал из сплава Zr-2.5Nb. Вода подается в каналы снизу, омывает ТВЭлы и нагревается с образованием воды и пара. Образующаяся пароводяная смесь отводится из верхней части канала. Для регулирования расхода воды на входе в каждый канал предусмотрены запорно-регулирующие клапаны [66-68].

Стержни СУЗ предназначены для регулирования радиального поля энерговыделения, автоматического регулирования мощности, быстрой остановки реактора и регулирования высотного поля энерговыделения. Стержни для регулирования высотного поля энерговыделения длиной 3050 мм выводятся из активной зоны вниз, а все остальные длиной 5120 мм, вверх [66]. Управление реактором осуществляется равномерно распределенными по реактору стержнями, содержащими поглощающий нейтроны элемент – бор. Стержни перемещаются индивидуальными сервоприводами в специальных каналах СУЗ. В активной зоне РБМК имеется 179 каналов СУЗ. Каналы имеют собственный водяной контур охлаждения с температурой 40-80 °С. Использование каналов различной конструкции обеспечивает возможность регулирования энерговыделения по всему объему реактора и его быстрое заглушение при необходимости [66, 67].

Корпус топливных каналов и СУЗ представляет собой сварную конструкцию, центральная часть которой состоит из трубы (сплав Zr-2.5Nb) наружным диаметром 88 мм и толщиной стенки в зависимости от назначения 3 или 4 мм [69-70]. Циркониевая часть канала, предназначенная для эксплуатации в активной зоне реактора РБМК, на концевых участках соединена с трубопроводами из нержавеющей стали. Соединение конструктивных элементов происходит с помощью специального переходника, представляющего собой пятиступенчатое зубчатое соединение двух разнородных металлов, сцепление которых обеспечено диффузионной сваркой.

Диффузионная сварка заключается в нагреве зубчатой сборки до температуры 890 °С и выдержке в течение часа с последующим сжатием. В процессе указанного технологического процесса зубцы, нанесенные на стальной детали (штуцере), врезаются в тело циркониевой

детали (ниппеля). Далее следует трехминутная выдержка для диффузионного схватывания металлов и охлаждение до температуры 300 °С сначала в вакууме, затем в струе инертного газа. При монтаже технологического канала переходник приваривают к циркониевой трубе электронно-лучевой сваркой. Область шва вместе с переходником после сваривания подвергают нагреву до 580 °С и выдерживают в течение 10 часов в специальной вакуумной печи-камере. Технология сварки обеспечивает оптимальную по составу и толщине диффузионную прослойку, чем достигается высокая коррозионная стойкость. Стальная часть переходного соединения со стальной трубой канала соединяется аргонодуговой сваркой [66-69].

Как и для всех изделий из циркониевых сплавов, применяемых в активной зоне тепловых ядерных реакторов, для каналов РБМК-1000 может наблюдаться ряд проблем: наводороживание и последующее образование гидридных фаз, коррозионные повреждения, радиационный рост и термическая ползучесть [52, 55-56, 73-78].

1.4 Производство трубных изделий из сплава Zr-2.5Nb

Повышение требований к надежности и долговечности конструктивных элементов, используемых в условиях активной зоны тепловых ядерных реакторов, побуждает исследователей улучшать свойства уже имеющихся материалов за счет изменения технологий производства. В настоящее время для сплавов на основе циркония ведется активная оптимизация технологий изготовления зарубежными специалистами [70-72].

Отечественная технология производства канальных труб из сплава Zr-2.5Nb для РБМК-1000 включает в себя следующие основные стадии [51, 69]:

- 1) переплав металла в электронно-лучевой и вакуумно-дуговой печах;
- 2) ковка слитков с последующей закалкой заготовок в воду от 1050 °С;
- 3) прошивка заготовки;
- 4) прессование в трубы при температуре 700÷750 °С, степень суммарной деформации - 90,5 %;
- 5) холодная прокатка на стане ХПТ-250, степень суммарной деформации - 55,5% (средняя деформация по стенке - 46,7%, по диаметру - 16,7%);
- 6) отжиг при 580 °С.

Ковка слитков осуществляется в $\alpha+\beta$ -области. Если перед последней операциейковки заготовку подвергнут закалке из β -области, кованные прутки будут иметь более равномерную структуру и повышенную коррозионную стойкость [43].

Прессование сплава осуществляется, как правило, в $\alpha+\beta$ -области [43-44, 69, 78]. Свойства прессованных труб в значительной мере зависят от размера зерна. Размер и конфигурация зерен α -фаз кованных заготовок не влияют на текстуру прессованных труб. Размер кристаллитов материала труб, изготовленных из закаленных перед прессованием заготовок, значительно меньше, чем размер зерна труб, изготовленных из кованной заготовки без закалки. Важное значение имеет скорость прессования. При больших скоростях прессования и вытяжке заготовки могут перегреваться, что сказывается на объемном содержании α - и β -фаз в прессованном изделии. Структура прессованных труб может быть даже мартенситного и видманштеттового типа, что зависит от скорости охлаждения, в свою очередь зависящей от массы заготовки. В связи с этим структуры и текстуры труб большого и малого диаметров различаются. Отпрессованные при 850 °С трубы малого диаметра (скорость охлаждения около 11 °/с) содержат примерно 20% α -зерен, базисная плоскость которых ориентирована в окружном направлении. При деформации в α - и $\alpha+\beta$ -областях базисные плоскости этих зерен ориентированы в направлении главных сжимающих напряжений.

Максимальная температура нагрева сплава при его деформации не должна превышать 880 °С, в противном случае уменьшается доля α -фазы в сплаве и происходит увеличение размеров зерна β -фазы, что неблагоприятно влияет на технологичность материала [63-65, 69, 78].

Заключительные этапы изготовления труб могут проходить по следующим режимам [42, 44, 69]:

1. Отожженное состояние, соответствующее штатному по ТУ 95.525-78: холодная прокатка на стане ХПТР-90 на размер 88×4 мм, степень суммарной деформации - 23% (средняя деформация по стенке - 25,9%, по диаметру - 3,9%), отжиг в вакууме $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. при 540 °С в течение 5 часов с последующим охлаждением в печи до 60 °С.
2. ТМО-1 - нагрев до температуры 850-870 °С, закалка в воду, холодная прокатка на стане ХПТР-90 на размер 88×4 мм, степень суммарной деформации - 23% (средняя деформация по стенке - 25,9%, по диаметру - 3,9%), старение при температуре 515 °С в течение 24 часов.

После заключительного этапа изготовления каналы подвергают автоклавированию при температуре 290 °С в воде под давлением 90 МПа в течение 120 часов.

Указанная технология изготовления канальных труб обеспечивает достаточно высокую однородность химического состава, структуры и свойств изделий [41-44, 69, 78]. Готовые трубы размером 88х4х8000 мм (топливные каналы) и 88х3х8000 мм (СУЗ), прошедшие многократную холодную деформацию и термообработку, удовлетворяют требованиям ТУ по механическим и

коррозионным свойствам. Однако материал готовых труб может характеризоваться значительным разбросом параметров микроструктуры [44, 69].

Для канальных труб ядерных реакторов сплав может быть использован в холоднодеформированном, отожженном в α -области и в закаленном с последующим старением состояниях (таблица 1.1). В настоящее время в промышленном масштабе используют отожженные трубы после холодной деформации [44, 69, 78].

Автоклавирование (включающее и отжиг холоднодеформированных труб), приводит также к упрочнению труб из сплава, в то время как прочность труб из сплава циркалой падает в результате процесса возврата [69].

Таблица 1.1 Влияние термической обработки на свойства канальных труб из сплавов циркония при испытаниях на растяжение при комнатной температуре [70]

Состояние сплава	Направление вырезки образцов	Предел прочности, МПа	Предел текучести, МПа	Удлинение, %
Циркалой 2 после холодной деформации	Продольное	370	310	26
	Поперечное	360	340	23
Сплав Э125 после холодной деформации	Продольное	520	360	15
	Поперечное	560	530	23
Сплав Э125 после термической обработки	Продольное	590	480	19
	Поперечное	680	650	12

В процессе сложных технологических схем производства изделий из циркониевых сплавов происходят фазовые и структурные превращения, которые в свою очередь приводят к формированию определенного текстурного состояния. Наличие текстуры в материале предполагает анизотропию свойств в зависимости от направления. Цирконий и его сплавы отличаются значительной анизотропией свойств. Вследствие сильной зависимости свойств циркониевых сплавов от текстуры важно получение необходимого структурно-текстурного состояния [1, 60-64, 77-80].

Упрощенный способ корреляции текстурной зависимости свойств сплавов на основе циркония заключается в использовании параметров текстуры Кернса [1, 55, 60-62, 79-82]. Параметр Кернса f для конкретного направления i (f_i) представляет собой эффективную долю полюсов базисных плоскостей, ориентированных в конкретном направлении (i). Значения параметра Кернса для трех основных направлений представляют собой разрешенную долю

базисных полюсов, выровненных по каждому из трех направлений. Сумма трех коэффициентов Кернса в трех основных направлениях в идеале должна быть равна единице [80-82].

На основании результатов анализа формирования текстуры от технологических режимов производства труб из циркониевых сплавов сформированы основные данные по получаемой текстуре (рисунок 1.7, таблица 1.2) [83-84]:

- 1) текстура трубы формируется и определяется степенью деформации по толщине стенки, диаметру и площади;
- 2) основными значимыми компонентами при формировании текстуры являются базисные (0001) и призматические ($10\bar{1}0$) плоскости;
- 3) при горячем выдавливании полюса базисной компоненты устанавливаются в тангенциальном, а полюса призматических плоскостей в осевом направлении;
- 4) холодная протяжка и планетарная ковка для обжатия трубы не изменяются основной текстуры, а только расширяют максимум интенсивности полюсов базисных плоскостей от тангенциального направления.

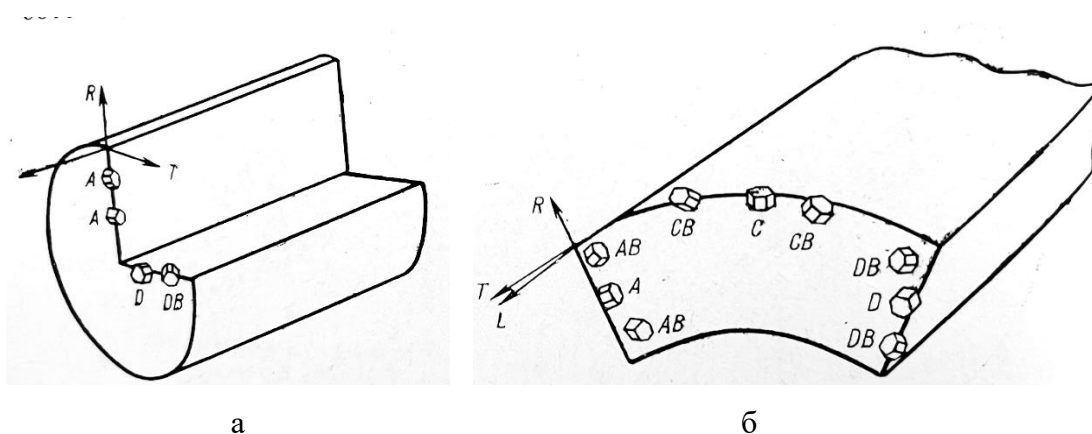


Рисунок 1.7 – Идеальные ориентировки, характеризующие текстуру в стержнях (а) и трубах (б) [85]

Таблица 1.2 Характеристики режимов технологии изготовления труб и получаемая текстура [7]

№	Характеристика технологии	Текстура	
		В тангенциальном направлении	В осевом направлении
1.1	Литая заготовка, ковка, прокатка в стержень, горячее выдавливание с обжатием 9:1	Полюса (0001) с рассеянием $\pm 20^\circ$	Полюса ($10\bar{1}0$)
1.2	Как 1.1, затем обжатие труб в одну ступень и отжиг	Полюса (0001) с рассеянием $\pm 40^\circ$	Полюса ($10\bar{1}0$) с рассеянием $\pm 20^\circ$
1.3	Как 1.1, затем обжатие труб в три стадии с отжигом после каждой стадии	Полюса (0001) повернуты на $\pm 10-30$ вокруг поперечного направления, рассеяние $\pm 50^\circ$	Полюса ($10\bar{1}0$) с рассеянием $\pm 30^\circ$
1.4	Как в 1.3, затем холодное волочение и отжиг	Полюса (0001) повернуты на $\pm 20-30$ вокруг поперечного направления, рассеяние $\pm 50^\circ$	Полюса ($10\bar{1}0$) повернуты под углом $\pm 20^\circ$ к осевому направлению с рассеянием $\pm 30^\circ$
2.1	Литая заготовка, ковка, прокатка и горячее выдавливание с обжатием 11:1	Полюса (0001) с рассеянием $\pm 20^\circ$	Полюса ($10\bar{1}0$)
2.2	Как 2.1, затем холодное волочение и отжиг	Полюса (0001) повернуты на $\pm 20-30^\circ$ вокруг поперечного направления, рассеяние $\pm 45^\circ$	Полюса ($10\bar{1}0$) под углом $\pm 25^\circ$ к осевому направлению с рассеянием $\pm 30^\circ$
3	Как 1.3. холодная протяжка и отжиг, затем планетарная ковка с обжатием 15% и отпуск	Полюса (0001) повернуты на $\pm 20-30^\circ$ вокруг поперечного направления, рассеяние $\pm 40^\circ$	Полюса ($10\bar{1}0$) с рассеянием $\pm 30^\circ$
4	Выдавливание, редуцирование на станке ХПТ, волочение на короткой оправке, отпуск,	Двойная, полюса (0001) (основная компонента) и ($11\bar{2}0$) (дополнительная компонента)	Полюса ($10\bar{1}0$) с рассеянием $\pm 30^\circ$
5	Как 4, но с дополнительным волочением до толщины стенки 0,69 мм	То же	То же
6	Как 5, но с большим обжатием при безоправочном волочении до конечного размера, отпуск	Полюса (0001) с рассеянием $\pm 45^\circ$	Полюса ($10\bar{1}0$) с рассеянием $\pm 30^\circ$

Важным аспектом в формировании текстуры в циркониевых сплавах является $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -фазовое превращение. В работах показаны идеальные ориентировки ГПУ-решетки, характеризующие текстуру сплава Zr-2.5Nb в стержнях и трубах различной толщины в зависимости от температуры и скорости охлаждения при проведении термической обработки (рисунок 1.7) [85].

В циркониевых трубах каналов (СУЗ и топливных) РБМК в результате многократных деформационных и термических воздействий формируется определенная текстура. После холодной деформации направление $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ совпадает с осью трубы. Во время рекристаллизационного отжига происходит 30-градусный поворот решетки относительно оси «с», и направление $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ оказывается параллельным оси трубы. Доля компонент $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ и $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, характеризующих текстуру сплава Zr-2.5Nb в осевом направлении зависит от степени рекристаллизации микроструктуры.

1.5 Формирование структурно-фазового состояния в сварных соединениях сплавов Zr-2.5Nb и Zr-1Nb

Одним из важных этапов производства многих изделий является процедура сваривания отдельных элементов конструкций. В случае сварки происходит расплавление металла и его последующая кристаллизация, что приводит к полному изменению структуры и перераспределению легирующих элементов в этой области. В результате воздействия повышенных температур в зоне термического влияния (участка изделия, непосредственно контактирующего с расплавом при сварке) также возможно переформирование структурно-фазового состояния. Отличия в структурном и фазовом составе сварного шва и ЗТВ от основного металла предполагает значительную разницу в свойствах между указанными участками изделия [86-88].

Процесс сварки циркония и сплавов системы Zr-Nb подразумевает протекание $\beta \rightarrow \alpha(\alpha')$ -фазового превращения. Микроструктура сплавов в области сварного соединения без последующей термической обработки может характеризоваться наличием α' -, α -, β -фаз. Конечное структурно-фазовое состояние сварных соединений сплавов Zr-1Nb и Zr-2.5Nb в значительной степени зависят от режимов термической обработки (температура нагрева, время выдержки, скорость охлаждения) [87-93].

Старение сварных соединений сплавов марок Э110 и Э125 в области температур 540-560 °С в течение 10 часов приводит к частичному распаду метастабильных α' - и β -Zr фаз, образовавшихся в различных зонах сварных соединений в процессе сварки. По границам и в теле мартенситных «игл» происходит выделение частиц β_{Nb} -фазы с содержанием Nb до 90 масс. %. Однако, в случае недостаточной выдержки или меньших температур старения, вполне вероятно, сохранение метастабильного состояния структуры и меньших значений параметра «а» α -фазы относительно равновесного состояния за счет наличия β_{Zr} -фазы. Повышение температуры старения до температуры 580 °С с сохранением времени выдержки и уменьшении

скорости охлаждения приводят структурно-фазовое состояние сплавов к стабильному состоянию [90-94].

Нагрев сварных соединений в $(\alpha+\beta)$ -область (650-830 °С) приводит к частичной или полной перекристаллизации исходной структуры различных участков сварных соединений. Во всех зонах сварных соединений сплавов марок Э110 и Э125, нагретых в $(\alpha+\beta)$ -область и охлажденных с различными скоростями, кроме α -фазы образуется метастабильная β_{Zr} -фаза. В ЗТВ увеличение количества β_{Zr} -фазы происходит за счет образования новых и роста исходных выделений β_{Zr} -фазы, сформированных после охлаждения от процесса сварки.

Содержание Nb в β_{Zr} -фазе зависит от скорости охлаждения из двухфазной области. При нагреве до температуры 700 °С и ускоренном охлаждении (в воде) во всех зонах сварного соединения сплавов фиксируется β_{Zr} -фаза с содержанием Nb ~13%. С уменьшением скорости охлаждения (с печью) концентрация Nb в β_{Zr} -фазе повышается и достигает до 25% [92-94].

С повышением температуры нагрева (близкой к температуре полного $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения) увеличивается количество β_{Zr} -фазы в растворе и при достаточно быстром охлаждении наблюдается полное мартенситное превращение β -фазы [92, 95-98].

В некоторых случаях при охлаждении в воду из $(\alpha+\beta)$ -области (от температур 700-770 °С) в структуре сплава Zr-2.5Nb дополнительно образуется ω -фаза. Формирование ω -фазы связано с тем, что высокотемпературная β -фаза только частично фиксируется в структуре при комнатной температуре. Часть β -фазы претерпевает мартенситное превращение с образованием метастабильной ω -фазы с ГПУ-решеткой, содержащей 10 масс. % Nb. Образование ω -фазы, как правило, сопровождается повышением твердости сплава.

Во время охлаждения с температур верхней границы $(\alpha+\beta)$ -области процесс структурных и фазовых превращений в различных зонах сварных соединений из сплава Zr-2.5Nb, выполненных с применением присадки из сплава Zr-1Nb, протекает по-разному. Это различие особенно хорошо заметно на образцах, охлажденных с различными скоростями от температуры 830 °С. В основном металле при этом превращения протекают по схеме:

- нагрев до температуры 830 °С: $\alpha + \beta_{Nb} \rightarrow \alpha + \beta$ -фаза;
- охлаждение: $\alpha + \beta$ -фаза $\rightarrow \alpha + \beta_{Zr}(\text{остаточная}) + \alpha'$.

В ЗТВ сварного соединения:

- нагрев до температуры 830 °С: $\alpha' + \beta_{Zr} \rightarrow \alpha + \beta$ -фаза;
- охлаждение: $\alpha + \beta$ -фаза $\rightarrow \alpha + \beta_{Zr}(\text{остаточная}) + \alpha'$,

где β -фаза – ОЦК фаза с содержанием Nb при $T=830$ °С; $\beta_{Zr}(\text{остаточная})$ – ОЦК фаза на основе Zr с повышенным содержанием Nb (от 13 до 30 масс. %).

При быстром охлаждении с температуры 830 °С (закалка в воде) в структуре указанных зон наблюдается небольшое количество β_{Zr} -фазы (~ 2-5%). С уменьшением скорости охлаждения количество ее возрастает, что объясняется протеканием диффузионных процессов, приводящих к обогащению Nb β_{Zr} -фазы до концентраций, при которых она становится устойчивой при комнатной температуре (более 13%). Как в основном металле, так и в ЗТВ наблюдается α' -фаза. При всех скоростях охлаждения от температур ($\alpha+\beta$)-области в структуре основного металла и ЗТВ сплава Zr-2.5Nb наблюдается большое количество α -фазы, близкой к равновесной по составу.

В наплавленном металле шва сварных швов из сплавов Zr-2.5Nb и Zr-1Nb фазовые превращения при нагреве до температуры 830 °С протекают по схеме:

- нагрев: $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$ -фаза
- охлаждение: $\alpha + \beta$ -фаза $\rightarrow \alpha + \beta_{Zr}$ (остаточная).

При охлаждении с температуры 830 °С рассматриваемыми скоростями в структуре швов сварных соединений сплава марки Zr-2.5Nb и всех зон сварных соединений сплава марки Zr-1Nb мартенситной α' -фазы не наблюдается. Отсутствие α' -фазы в структуре может свидетельствовать о том, что температура для мартенситного $\beta \rightarrow \alpha'$ превращения сплава марки Э110 находится выше температуры 830 °С [92, 95-97].

Нагрев сварных соединений сплавов Zr-2.5Nb и Zr-1Nb в β -область до температуры 950 °С приводит к полной перекристаллизации металла во всех зонах. Охлаждение от этой температуры в воде и в масле приводит к образованию α' -фазы; на воздухе - α' -, β_{Zr} -фаз (с содержанием до 18 масс. % Nb); в печи – к формированию α -, β_{Zr} -, α' -фаз. Образующиеся в сплавах при закалке структура мартенсита характеризуется формированием большого количества двойников [92, 94, 98].

Измерение твердости сварных соединений сплавов Zr-1Nb и Zr-2.5Nb, охлажденных с температуры 950 °С при различных скоростях, показывает значительную зависимость твердости от скорости охлаждения. Наибольшая твердость наблюдается при некоторых средних скоростях охлаждения. Наличие максимума твердости при скоростях охлаждения от 10 до 80 °/с можно объяснить образованием метастабильных α' -, ω - и β -Zr фаз. При очень больших скоростях охлаждения (в воде) β_{Zr} -фаза не сохраняется и образуется только α' -фаза. Очень медленное охлаждение (с печью) приводит к образованию смеси более равновесных фаз: α и β_{Zr} (с содержанием Nb до 25 масс. %) [92, 98].

Во время дополнительного отжига при температуре 550 °С на граничных поверхностях двойников и внутри матрицы образуются выделения β_{Nb} . Распад метастабильной β_{Zr} -фазы при отжиге от температур α -области происходит по схеме: $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_Z + \beta_{Nb}$.

1.6 Наводороживание и образование гидридных фаз в сплавах на основе циркония

Склонность циркония и сплавов на его основе к наводороживанию, а также низкая растворимость водорода в α -фазе, приводят к формированию гидридных фаз. В свою очередь, низкие пластические свойства гидридов по сравнению с цирконием способствуют значительному охрупчиванию металла [1, 76-77, 99-105]. Выделяют следующие факторы, влияющие на наводороживание циркониевых сплавов в условиях активной зоны тепловых реакторов: радиолиз воды, водный состав теплоносителя, эрозионные и коррозионные процессы на других конструкционных элементах, приводящие к изменению состава теплоносителя и появлению отложений на поверхности циркониевых изделий с возможным повреждением оксидной пленки [72-74, 77, 79, 101, 104, 106].

При анализе равновесной фазовой диаграммы Zr-H [104-107] (рисунок 1.9), выделяют два типа предельной растворимости водорода: TSSD (Terminal Solid Solubility of Dissolution), определяющую условия полного растворения гидридов при нагреве, и TSSP (Terminal Solid Solubility of Precipitation), характеризующую образование гидридов при охлаждении материала [108-110]. Среднее значение растворимости в различных сплавах Zr составляет около 1-го ppm при комнатной температуре и возрастает до 100 ppm при температуре нормальной эксплуатации основной части водо-водяных реакторов [105-107]. Низкая растворимость водорода в твердом состоянии в сплавах циркония приводит к формированию гидридов в диапазоне низких температур (< 100 °C).

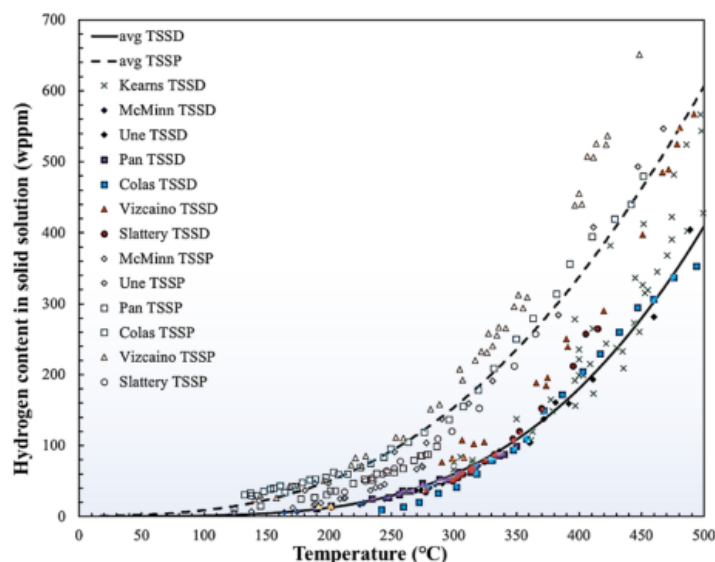


Рисунок 1.8 – Результаты исследований полного растворения гидридов при нагреве (TSSD) и формирования гидридных фаз при охлаждении (TSSP) в зависимости от концентрации водорода и температуры [105, 107]

Существует четыре типа гидроксида Zr: ζ -Zr₂H (тригональная симметрия решетки), γ -ZrH (тетрагональная решетка, $c > a$), δ -ZrH_{1,5...1,8} (ГЦК-решетка) и ϵ -ZrH₂ (тетрагональная решетка, $c < a$) (рисунок 1.9) [109-112]. Все атомы водорода имеют тенденцию занимать тетраэдрические междоузельные позиции с наименьшей энергией связи, а не октаэдрические позиции в твердых растворах [111-112]. Элементарная ячейка ζ -Zr₂H состоит из двух элементарных ячеек ГПУ α -фазы, уложенных вдоль направления [0001], и водорода, занимающего два нижних слоя тетраэдрических междоузлий [109-110]. Водород занимает различные доли тетраэдрических междоузлий в решетках ГЦК, образуя γ -, δ - и ϵ -гидриды [111-113]. В частности, четыре атома водорода внутри элементарной ячейки γ -гидрида лежат в одной плоскости {110}. В элементарной ячейке δ -гидрида все тетраэдрические междоузлия заняты атомами водорода, за исключением двух водородных вакансий вдоль направления {111}.

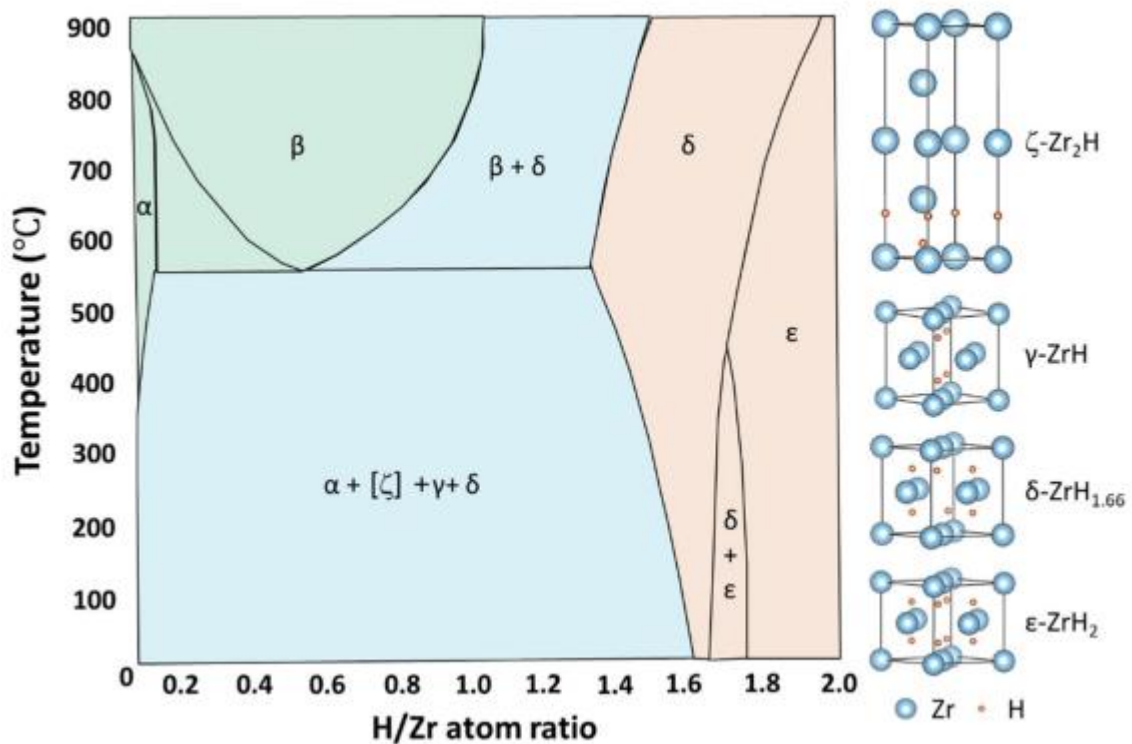


Рисунок 1.9 – Фазовая диаграмма Zr-H и элементарные ячейки гидридных фаз [105, 117]

Согласно фазовой диаграмме Zr-H, ниже 550 °C наиболее распространёнными гидридными фазами являются γ -(ZrH) и δ -(ZrH_x, где $x \sim 1,3 - 1,7$) [111-114]. Образование δ -гидридов происходит при медленном охлаждении, тогда как γ -гидриды обычно образуются при закалке в воду из высокотемпературной β -области [114-115]. Предполагается, что δ -гидрид является равновесной фазой, а γ -фаза является метастабильной фазой. Считается, что γ -гидрид является продуктом распада δ -гидрида. После старения выше 255 °C γ -ZrH может претерпевать превращение в α - и δ -фазу [116-119]. Переход от δ - к γ -гидриду ниже 255 °C термодинамически

предпочтителен. Механизм фазового перехода $\delta \rightarrow \gamma$ подобен превращению перлита в сталях, и основан на медленной диффузии атомов водорода [117-119].

В зависимости от внешних факторов (скорость охлаждения, температура, условия облучения), структурно-фазового и химического состава циркониевого сплава может происходить формирование γ - и δ -гидридов при комнатной температуре в α -фазе [120-124]. δ -гидриды имеют тенденцию образовываться в сплавах типа циркалой под воздействием элементов, стабилизирующих α -фазу (таких как O и Sn). γ -гидрид чаще всего формируется при наличии фаз, обогащенных β -стабилизирующими элементами (например, Nb) [124-126].

В настоящее время многие исследования сосредоточены на механизме формирования ζ -(Zr₂H)-гидрида и последующего фазового перехода к γ/δ -гидридам [111-114]. Моделирование фазовых превращений гидридов в цирконии показало, что ζ - и γ -гидриды являются потенциальными предшественниками δ -гидрида [120-123]. Наличие растягивающих напряжение может привести к распаду δ -гидрида на ζ -фазу, когерентную с α -фазой. Наблюдается ориентационные соотношения между ζ -гидридом и α -фазой (1.5) [111-115]:

$$\{0002\}_{\zeta} \parallel \{0002\}_{\alpha}, \langle 2110 \rangle_{\zeta} \parallel \langle 21\bar{1}0 \rangle_{\alpha} \quad (1.5)$$

Предполагается, что ζ -гидрид является важной промежуточной фазой при разложении δ -гидрида. Однако поскольку ζ -Zr₂H является термодинамически метастабильной фазой, переход от ζ -гидрида к γ/δ -гидриду происходит сразу [111-114].

При наличии растягивающих напряжений может наблюдаться фазовый переход $\delta \rightarrow \gamma$ [125-128]. Результаты анализа фазовых превращений между гидридами в цирконии показали, что формирование γ -гидрида происходит раньше, чем δ -фазы. При увеличении содержания водорода в α -матрице сначала появляются «иглы» γ -гидрида, затем возникают области эвтектоида – ($\alpha + \delta$). Дальнейшее увеличение концентрации водорода приводит к практически полному исчезновению α -фазы [129-133] и осуществлению $\delta \rightarrow \epsilon$ (ZrH₂) фазового перехода [131-133]. Включая наличие ζ -гидрида, фазовый переход из α -фазы в гидриды можно описать следующей схемой (1.6):



Кристаллографический исследования взаимосвязи между α -фазой и гидридами показали наличие нескольких ориентационных соотношений. Наиболее распространенными являются (1.7) [100, 104-106, 118-124]:

$$\{0001\}_\alpha \parallel \{111\}, \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha \parallel \langle 110 \rangle \quad (1.7)$$

Габитусом гидридов в этом случае является базисная плоскость. Механизм зарождения гидридов в случае ориентационных соотношений (1.7), основан на движении частичной дислокации Шокли $1/3\{0001\}$. Матрица с ГПУ-решеткой при указанном механизме преобразуется в тетрагональную структуру. Водород впоследствии диффундирует к тетраэдрическим междоузлиям тетрагональной решетки. Увеличение числа частичных дислокаций Шокли или поперечное скольжение «полных» дислокаций по призматической плоскости приводит к образованию новых частичных дислокаций Шокли на чередующихся базисных плоскостях [104, 106, 119-122, 133-134]. Скольжение частичных дислокаций Шокли приводит к изменению габитусной плоскости гидрида из плоскости $\{0001\}$ в $\{1017\}$. Рост гидридной фазы сопровождается скольжением частичной дислокации Шокли, вызывая непрерывное накопление локальной деформации на границе раздела гидрид-матрица [123, 135].

Помимо ОС (1.7), существует дополнительное ОС (1.8) [1, 106, 123, 135-136]:

$$(0001)_\alpha \parallel (001)_{\gamma/\delta}; \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha \parallel \langle 110 \rangle_{\gamma/\delta} \quad (1.8)$$

Предположено, что габитусной плоскостью гидрида в случае второго ОС (1.8) является плоскость призмы ГПУ-решетки, а зарождение гидрида связано со скольжением частичных дислокаций по призматическим плоскостям [136]. Механизм зарождения и роста описывается скольжением частичных дислокаций $1/6\{10\bar{1}0\}$ совместно с перетасовкой атомов, что способствует фазовому переходу от ГПУ к тетрагональной решетке, при этом водород мигрирует в тетраэдрические междоузлия.

Дислокации играют важную роль в формировании гидридов [104-106]. Энергия упругой деформации и расширение, возникающие в результате объемного несоответствия, стимулируют последовательный сток дислокаций и дислокационных петель на границы раздела гидрид-матрица. Локальное напряжение постепенно уменьшается, а скорость роста гидрида увеличивается за счет изменения энергии Гиббса [136-137]. Во время образования гидрида сжимающие напряжения накапливаются внутри гидридной фазы, в то время как растягивающие напряжения накапливаются на границе раздела гидрид/матрица.

Помимо зарождения и роста гидридных фаз внутри зерна/кристаллита отдельно выделяют формирование гидридов на межфазных и межзеренных границах. Коэффициент диффузии водорода для α -фазы в чистом цирконии при 277 °C составляет величину $\sim 6,58 \cdot 10^{-11}$ м²/с [137]. Для сплава Zr-2.5Nb, где наблюдалась «слоистая» структура α/β_{Zr} -фаз, коэффициент

диффузии составлял $9,63 \cdot 10^{-11}$ м²/с [137]. Большая разница в растворимости водорода и скорости диффузии в чистом цирконии и на межфазных границах между β -фазой и α -фазой создает тесную связь между границей раздела фаз и зарождением гидрида [1, 105, 137].

Высказано предположение, что гидриды, зародившиеся на границе раздела фаз, имеют два направления роста: первое - расширение вдоль границы раздела, второе - рост в тело зерен α -фазы [104-106]. Гидридные фазы, формирование которых произошло на границах между α/β -фазами называют межфазными. Возможный механизм образования межфазных гидридов проанализирован на образцах сплава Ti-6Al-4V [138-139]. Атомы водорода вначале растворяются в β -фазе и вызывают увеличение параметра решетки примерно на $\sim 0,6\%$, что способствует образованию локальных напряжений вблизи границы раздела. Локальные напряжения и низкие концентрации водорода на границе раздела фаз α /гидрид ограничивают начальное растяжение гидрида вдоль границы раздела фаз [104, 139]. Межфазные гидриды и β -фаза, обогащенная водородом, могут способствовать возникновению и быстрому распространению трещин.

Выделяют три группы межзеренных гидридов [105-106, 135-142]. Гидридные фазы, относящиеся к I группе, полностью охватывают межзеренную границу и сохраняют аналогичное направление роста. Гидриды II группы имеют две разные ориентации роста и пересекаются на межзеренной границе. Для III группы гидридов формирование и рост происходят только на одной стороне границы зерна, либо исключительно внутри межзеренных границ. Гидриды I и II группы зависят от разориентации межзеренной границы по оси «с». Гидриды указанных групп могут пересекать межзеренные границы с углом разориентации менее 40° и сохранять исходное направление роста. Сохранение исходного направления роста гидридами объясняет практически идеальную геометрическую ориентацию при пересечении нескольких зерен в текстурированных циркониевых сплавах [136-138].

Изучение особенностей формирования гидридов на границах двойниковых структур представляет особый интерес. Анализ термически обработанных и деформированных сплавов Zr-2.5Nb и циркалоев показал предпочтительность гидридообразования на границах двойников. Механизм зарождения и роста гидридов на двойниковых границах связан с дислокационной структурой вокруг двойников [140-141].

При эксплуатации в ядерных реакторах циркониевые сплавы подвергаются воздействию облучения. Образование многочисленных точечных дефектов и дислокационных петель, вызывают типичные эффекты облучения, такие как радиационный рост и радиационное упрочнение [77, 104-106, 142]. Исследования, посвященные связи между водородом, гидридами и радиационными дефектами, показали, что дефекты, вызванные облучением, влияют на предельную растворимость водорода. Дислокационные петли $\langle a \rangle$ и $\langle c \rangle$ типа задерживают

зарождение гидридов, удерживая атомы водорода. После радиационный отжиг при температуре 600 °С в течение 4 часов сопровождается исчезновением дислокационных петель и появлением δ -гидрида [142].

Вакансии в α -фазе имеют в общей сложности шесть пятикратных позиций и восемь тройных позиций для водорода [114]. Энергия связи каждого атома водорода составляет около 0,20 эВ для девяти атомов водорода и уменьшается, соответственно, до 0,0 эВ для пяти оставшихся водородных центров. Следовательно, дефекты, вызванные облучением, могут эффективно увеличивать растворимость водорода [77, 142]. В свою очередь, атомы водорода также влияют на эволюцию радиационных дефектов. Например, атомы водорода способствуют переходу от двумерных вакансионных дисков к дислокационным петлям за счет влияния на поверхностную энергию кристаллических плоскостей в ГПУ Zr [77, 104].

Радиационные дефекты существенно изменяют микроструктуру гидридов. Гидриды имеют тенденцию к зарождению и росту возле дислокаций и дислокационных петель, образующихся при облучении. Происходит снижение объема гидридов с увеличением плотности на несколько порядков [77, 142-143]. Дислокационные петли, являющихся дополнительным стоком для водорода, могут инициировать образование гидридных фаз кольцевой формы [143]. ОС между кольцевым гидридом и матрицей также меняется на (1.9):

$$\{0111\}_{\alpha} \parallel \{200\}_{\delta}, \langle 0112 \rangle_{\alpha} \parallel \langle 011 \rangle_{\delta} \quad (1.9)$$

Благодаря влиянию радиационных дефектов на снижение возможности деформации гидридов твердость δ - и ϵ -гидридов увеличивается в результате облучения [143]. При деформации сплава гидридная фаза с более высокой твердостью и фазовая граница гидрид/матрица могут служить источниками зарождения и последующего быстрого распространения трещин [103-106].

В наводороженных трубных изделиях, гидриды могут изменять свою геометрическую направленность с тангенциальной на радиальную относительно оси трубы (рисунок 1.10). Указанный эффект проявляется при охлаждении сплавов циркония под действием растягивающих напряжений при температуре растворения/выделения гидридных фаз. Обратный эффект наблюдается при повторном нагреве в область полного растворения гидридов и охлаждения без приложения внешних растягивающих напряжений [103-104, 106, 144].

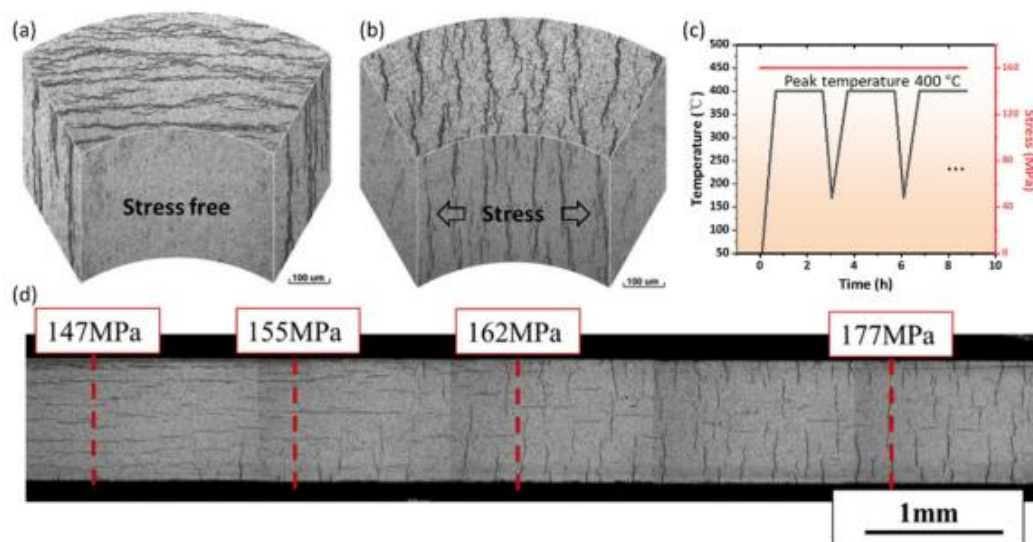


Рисунок 1.10 – Зависимость ориентации гидридов в зависимости от внешних растягивающих напряжений [105, 145]

Изучение эффекта переориентации гидридов требует установления значений пороговых напряжений, при которых гидридные фазы изменяют свою направленность. Эксперименты по определению пороговых значений растягивающих напряжений для переориентации гидридов обычно проводятся с использованием термоциклических обработок (рисунок 1.10) [103-104, 144]. По мере изучения возможных путей эффекта переориентации гидридов, установлено влияние различных факторов сплава на пороговые значения приложенных растягивающих напряжений. Выделяют следующие параметры, оказывающие свое влияние на возможность переориентации гидридов: зеренная структура, текстура, предшествующие деформации и термические обработки, содержание водорода, напряженное состояние матрицы и пиковая температура нагрева для растворения гидридов. Наибольшее количество исследований, посвященных эффекту переориентации гидридов, рассматривают три фактора.

1. Диффузия водорода вдоль радиальной ориентации ускоряется по мере увеличения пиковой температуры термообработки, что приводит к более низкому пороговому напряжению. После 2 часов отжига в растворе с пиковой температурой 450 °C более 90% растворенных гидридов переориентируются при окружном напряжении 160 МПа [144]. Снижение температуры до 300 °C приводит к переориентации только ~10% гидридов. Указанный эффект влияния температуры отжига связывают с наличием остаточных дефектов и нерастворённых гидридов. В результате происходит препятствование радиальной диффузии водорода [104, 106, 144-147].

2. Влияние содержания водорода на пороговое напряжение является комплексным [145-147]. Когда содержание водорода ниже, чем предельная растворимость при пиковых температурах (TSSD), все атомы водорода растворяются в матрице и могут легко диффундировать в радиальном направлении, способствуя переориентации. Следовательно, пороговое напряжение уменьшается с увеличением содержания водорода. При содержании водорода выше точки предельной растворимости происходит увеличение значений растягивающих напряжений для переориентации гидридов за счет механизма, указанного выше. В целом, когда содержание водорода близко к TSSD, пороговое напряжение переориентации гидроксида минимально [145-147].

3. Внутренние напряжения в структуре сплавов циркония существенно влияют на пороговое напряжение переориентации гидроксида. Габитусная плоскость переориентированного гидроксида постепенно смещается от плоскости $\{0001\}$ к $\{10\bar{1}i\}$ ($i = 0-7$) при различной степени растягивающего напряжения [104, 106, 148]. Одним из объяснений изменения плоскости Габитуса состоит в том, что более высокие растягивающие напряжения в плоскостях $\{10\bar{1}i\}$, чем в плоскости $\{0001\}$, уменьшают несоответствие объемов между гидридом и матрицей, ускоряя диффузию водорода и увеличивая возможность зарождения гидроксида на плоскостях $\{10\bar{1}i\}$ [148-150]. Моделирование фазового перехода показало, что приложенное внешнее напряжение изменяет направление диффузии водорода, изменяя поле напряжений вокруг гидроксида [150].

Под действием градиентов напряжений и температуры водород локально накапливается в областях с более высокими растягивающими напряжениями и более низкими температурами. В результате под оксидным слоем образуются блистеры или так называемые гидридные «ободы» (рисунок 1.11) [151-152]. Результаты определения фазового состава гидридных блистеров показали, что в фазовом составе обычно наблюдается до 80% δ -ZrH_{1,5}, а остальная часть α -фаза [104, 106, 153-155]. Большие несоответствия объемов гидридов и α -фазы вызывают образование радиальных растягивающих напряжений (до 350 МПа) на границе раздела блистер-матрица [153]. Указанных значений кольцевых напряжений достаточно, чтобы вызвать формирование гидридов в радиальном направлении относительно оси трубы на границе раздела [151-155] (рисунок 1.11). Трещины, возникающие внутри блистера, могут легко распространяться вдоль сформированных радиальных гидридов [154].

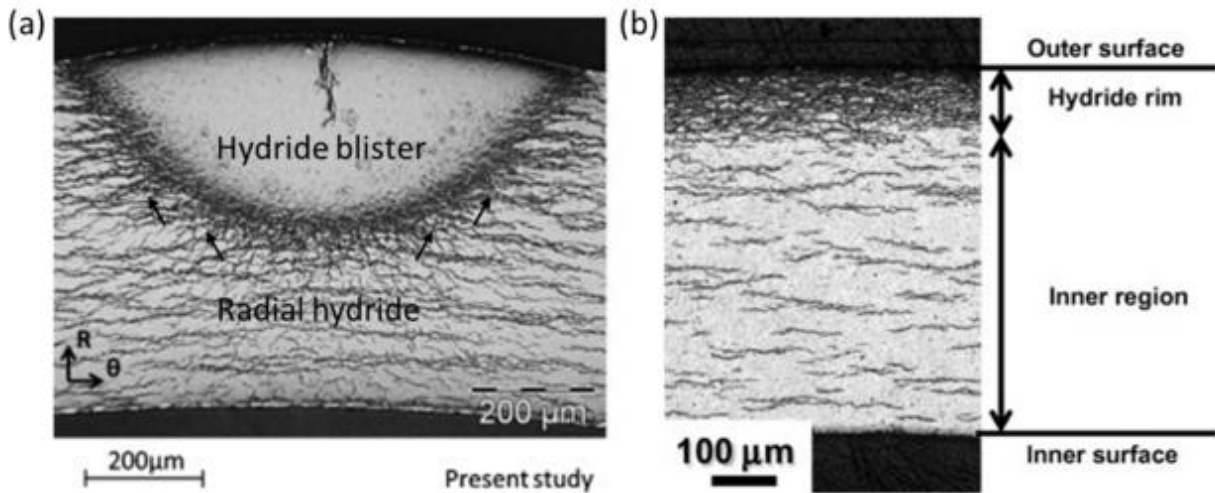


Рисунок 1.11 – Блистер и гидридный «обод» [105, 152]

Необходимость большого количества исследований особенностей наводороживания и последующего образования гидридов связано с их негативным влиянием на вязко-пластические свойства циркониевых сплавов. Однако, для полной деградации механических характеристик циркониевых сплавов необходимо соблюдение ряда условий для формирования и роста гидридных фаз: концентрация, размеры, ориентация, образование цепочек, блистеров или ободов [99-100, 103-106].

В основном выделение гидридных фаз в сплавах циркония происходит в виде пластин/игл с определенной длиной, ориентацией, расстоянием между отдельными гидридами и объемной плотностью. При достаточно высоком уровне содержания водорода гидриды формируют разветвленную цепь/сеть. Отдельные составляющие гидридной цепочки будут являться местами наиболее вероятного зарождения и движения трещин с последующим хрупким разрушением циркониевого сплава [103-106, 156-159].

Ориентация гидридов также вносит значительное влияние на возможность хрупкого разрушения циркониевых сплавов. В ряде работ [140, 145-147, 156-158] показано, что разрушение тангенциальных гидридов (ориентированы в направлении внешнего растяжения) происходило по толщине пластин, тогда как радиальные гидриды (ориентированные перпендикулярно внешнему растяжению) растрескивались вдоль направления их длины и при более низкой критической деформации.

Хрупкая трещина зарождается внутри гидридных фаз главным образом на пересечении полосы скольжения в металле и поверхности гидрида [103, 160-161]. Полосы скольжения циркониевой матрицы могут заканчиваться на границе гидрид/матрица и вызывать межфазный сдвиг и растрескивание в некоторых областях. В общем, полоса скольжения может либо инициировать пластическое скольжение внутри гидрида, либо останавливаться на границе

раздела матрица/гидрид, в зависимости от направления скольжения и соотношения ориентации металл и гидридной фазы [103]. Если дислокации, движущиеся в металлической матрице, не могут пройти через межфазную границу, они образуют скопление, которое действует как локальный концентратор напряжений, увеличивая риск гидридного разрушения [103, 156-159].

Изучение влияния блистеров или кольцевых ободов гидридов на механические свойства показали, что снижение прочности и пластичности матрицы пропорционально глубине гидридных скоплений. Разрушение циркониевых сплавов происходит хрупко, когда отношение глубины блистера/обода к толщине образца превышает 30% [103-106]. Установлено, что гидридные ободы одинаковой толщины, распространяющиеся по всей длине окружности труб из циркониевых сплавов более вредны, чем локализованные гидридные блистеры [104, 106, 151-154].

Замедленное гидридное охрупчивание (ЗГР) является наиболее опасным случаем деградации вязко-пластических свойств циркониевых сплавов. Механизм ЗГР предполагает диффузионное накопление водорода у концентраторов растягивающих напряжений. С увеличением концентрации водорода происходит формирование гидридных пластин, ориентированных перпендикулярно приложенной нагрузке. Затем происходит рост гидридных фаз и повреждение области изделия из циркониевого сплава. Циклическое повторение указанных процессов приводит к полному разрушению изделия [99-101, 103].

Температура является одним из наиболее значимых факторов, влияющих на параметры пластичности образца. Даже умеренное повышение температуры на 50 – 100 °C может привести к повышению пластических свойств гидридных фаз [103, 106, 162-163]. Температура хрупко-вязкого перехода в образцах с радиально ориентированными гидридами может лежать в более узком интервале температур, чем в образцах с тангенциально ориентированными гидридными фазами. Различия могут быть связаны с более широким температурным интервалом при смешанном механизме разрушения в образцах с тангенциально ориентированными гидридами. Хрупкое разрушение при температурах ниже температуры хрупко-вязкого перехода полностью состоит из элементов скола по гидридным фазам. Аналогичные испытания при температурах выше хрупко-вязкого перехода демонстрируют либо смешанный, либо полностью вязкий характер разрушения. По мере дальнейшего повышения температуры преобладание вязкого разрушения усиливается [103, 162-163].

Концентрация водорода в образце также оказывает существенное влияние на механические свойства и может вызвать изменение характера разрушения [164-165]. Механические испытания циркониевых образцов с различной концентрацией водорода показали, что при содержании водорода от 25 до 250 ppm разрушение при комнатной температуре происходит вязко транскристаллитно. Смешанный характер разрушения с

локальными участками скола возникает при концентрации водорода в пределах 420–450 ppm. Полностью хрупкое разрушение происходит при содержании водорода 1000 ppm и выше [104, 164-165].

1.7 Постановка цели и задачи исследования

С момента зарождения атомной энергетики проводятся активные исследования циркония и сплавов на его основе, что связано с их оптимальными свойствами для применения в условиях активной зоны тепловых ядерных реакторов. В настоящее время выдвигаются все более высокие требования к эффективности и безопасности для конструкционных и функциональных материалов, применяемых в атомной энергетике. В связи с чем возникает необходимость постоянного улучшения свойств циркониевых сплавов.

Выделяют несколько проблем, возникающих в циркониевых сплавах, во время эксплуатации в условиях активной зоне водо-водяных ядерных реакторов:

- 1) радиационный рост и термическую ползучесть [77];
- 2) низкую коррозионную стойкость в пароводяной смеси в условиях повышенных температур [87-88, 128];
- 3) высокую склонность к наводороживанию, приводящую к образованию гидридных фаз и, соответственно, к деградации вязко-пластических свойств [104-106].

Указанные проблемы в циркониевых сплавах имеют тесную взаимосвязь с исходным структурно-фазовым состоянием материала в момент начала его эксплуатации.

Применение современных методов исследования (ориентационная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия height resolution) позволяют по-новому рассмотреть и дополнить процессы формирования структурно-фазового состояния материалов при различных видах обработок, а также выявить основные закономерности формирования указанных проблем, возникающих в процессе облучения

Цель работы: установление основных закономерностей фазовых превращений и формирования структуры в сплаве Zr-2.5Nb при термических обработках и условиях эксплуатации.

Задачи:

1. Разработать новые и усовершенствовать известные методики пробоподготовки и ориентационного анализа облученных и необлученных образцов сплава Zr-2.5Nb.
2. Установить закономерности формирования структурно-фазового состояния в образцах сплава Zr-2.5Nb после охлаждения из однофазной высокотемпературной области с различными скоростями.

3. Провести анализ особенностей эволюции гидридных фаз в зависимости от структурно-фазового состояния сплава $Zr-2.5Nb$, используемого в качестве основного материала для каналов СУЗ, и прошедшего длительную эксплуатацию в условиях активной зоны ядерного реактора на тепловых нейтронах (РБМК-1000).

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Материал исследования

В качестве материалов исследования использовались образцы сплава Zr-2.5Nb (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Химический состав сплава Zr-2.5Nb (Э125) по ТУ 95.166-83 [166]

Марка сплава	Содержание элементов, масс. %					
Zr-2.5Nb (Э125)	Zr	Nb	O	Al	H	N
	остальное	2,4–2,7	<0,06	<0,003	<0,003	<0,003
	C	Si	Be	Ca	Cu	Fe
	<0,02	<0,02	<0,003	<0,03	<0,005	<0,05
	Hf	Mo	Cr	K	F	Cl
	<0,05	<0,05	<0,02	<0,004	<0,003	<0,003

Для исследования фазовых превращений, реализующихся при термических обработках, из трубных промышленных заготовок, произведенных по двум опытным технологиям изготовления каналов СУЗ и ТК для РБМК-1000, описанных в работах [42-44, 69], вырезали образцы прямоугольной формы размерами 3,0x10,0x3,0 мм. Финишная обработка для образцов, изготовленных по технологии №1, заключалась в закалке из двухфазной $\alpha+\beta$ -области с последующим старением в α -области. Для образцов, произведенных по технологии №2, в качестве финальной обработке использовалось охлаждение на воздухе из двухфазной $\alpha+\beta$ -области. Термическую обработку образцов Zr-2.5Nb проводили согласно схеме, приведенной на рисунке 2.1, а именно: 1) размещение образцов в заранее нагретой до температуры 930 °С печи с воздушной атмосферой; 2) выдержка при температуре 930 °С в течение 15 минут; 3) охлаждение образцов в различных средах: в воде, на воздухе и в печи. Также проводилось контролируемое охлаждение с температуры 1050 °С со скоростью 5 °С/мин в инертной среде.

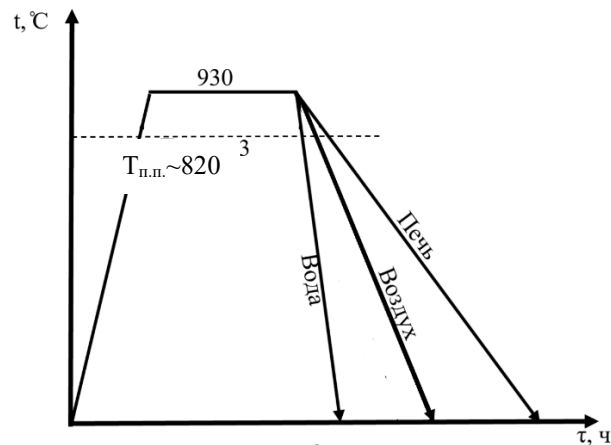


Рисунок 2.1 – Схема режимов термической обработки образцов из сплава Zr-2.5Nb

Для проведения механических испытаний и анализа процесса наводороживания облученные образцы сплава Zr-2.5Nb вырезали из каналов СУЗ, прошедших эксплуатацию в течение продолжительного времени (от 35 до 42 лет), для последующих послереакторных исследований. Вырезка образцов, согласно конструкции канала СУЗ, производилась из областей:

- 1) сварных соединений, изготовленных электронно-лучевой сваркой и состоящих из циркониевого переходника (ниппеля) с одной стороны и из циркониевой трубы с другой. Сварные соединения располагаются в верхней и нижней частях канала. Пробоотбор образцов проводился из области сварного шва, зоны термического влияния вблизи и на отдалении от сварного шва со стороны трубы и циркониевого переходника, а также на участках металла, не подвергнутых воздействию высоких температур;
- 2) циркониевой трубы по высоте активной зоны: верх, центр, низ.

Для структурных исследований образцы вырезались из участков канала СУЗ в горячей камере на специальном алмазно-фрезерном станке размерами 3,0x10,0x3,0 мм [167].

2.2 Методики исследования

2.2.1 Механические испытания

Кратковременные механические свойства определялись при температурах 25 °С и 100 °С на кольцевых и плоских (компактных) образцах типа «двойная лопатка» (рисунок 2.2). Высота кольцевых образцов составляла ~88 мм. Толщина компактных образцов ~1 мм (рисунок 2.2). Испытания проводились на внутрикамерной разрывной машине «Гамма» по ГОСТ 1497-84 и ГОСТ 9651-84 [168-169]. Рассчитывались основные характеристики кратковременных

механических свойств: условный предел текучести ($\sigma_{0.2}$) и предел прочности (σ_B), а также общее относительное удлинение (δ_0).

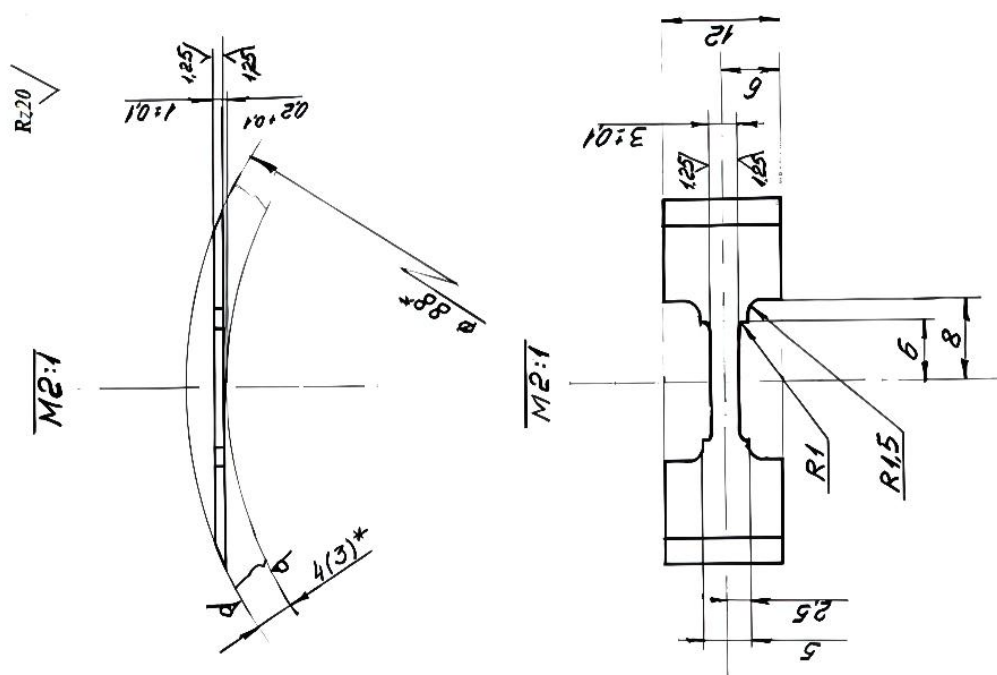


Рисунок 2.2 – Схема вырезки плоских компактных образцов

2.2.2 Теплофизические исследования сплава Zr-2.5Nb

Образцы для калориметрического анализа представляли собой диски диаметром $\sim 5,2$ мм и толщиной $\sim 1,5$ мм, для дилатометрического анализа – цилиндры диаметром $\sim 4,5$ мм и высотой $\sim 10,0$ мм. Отбор образцов от заготовки производился методом электроэрозионной резки без использования теплового воздействия.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) проводилась на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 449C Jupiter (производитель – Netzsch Gerätebau GmbH, Германия, 2007 г. выпуска). При измерениях использовался специализированный держатель образцов. Важно отметить, что при проведении исследований спаи дифференциальной термопары приварены не к образцам, а к площадкам одинаковых размеров, на которые устанавливаются пустой тигель (тигель «сравнения») и тигель для образца. Таким образом, сигнал, попадающий на термопару, запаздывает относительно температуры образца за счет теплопроводностей площадки, тигля и малых воздушных промежутков.

Оборудование и условия эксперимента при нагреве соответствовали рекомендациям стандарта ASTM E1269-11 [170]: предварительная выдержка составляла 5 минут; скорость нагрева – 20 °C/мин.; выдержка при максимальной температуре нагрева (950 °C) – 5 минут; термические циклы реализовывались в потоке аргона – 20 мл/мин. Частота опроса при нагреве и охлаждении составляла ~ 5 точек/°C или 100 точек/мин. Неконтролируемая скорость охлаждения составила 90 °/мин.

Результатом первичных измерений являлись температурные зависимости сигнала ДСК в мкВ, зарегистрированные при нагреве и охлаждении пустой системы, сапфира и исследуемых образцов. Расчет температурной зависимости теплоемкости, исследуемой стали производился средствами программы “Proteus Analysis”, поставляемой в комплекте с прибором Netzsch STA 449C Jupiter. Полученные значения экспортировались с шагом 1 °C в программу MS Excel, в которой выполнялись определение критических температур.

Удельную теплоемкость сплава Zr-2.5Nb записывали по программе: нагрев со скоростью 20 °/мин до 950 °C, выдержка при этой температуре 5 мин, охлаждение со скоростью 5 °/мин до 750 °C, далее – со скоростью 90 °/мин. Один и тот же образец снимали дважды. Поэтому в представленных результатах обозначено «первый/ое нагрев/охлаждение» и «второй/ое нагрев/охлаждение».

В соответствии с рекомендациями стандарта ASTM A1033-18 [171], критические температуры при нагреве и охлаждении определялись графически по калориметрическим кривым как место отрыва касательной, проведенной к прямолинейному участку, на котором превращения ещё нет и имеет место обычное расширение (сжатие) образца или превращение уже закончилось и наблюдается только расширение (сжатие) образовавшейся фазы или смеси фаз. Считается [172], что такой способ позволяет достаточно точно установить моменты самого начала превращений и моменты, отвечающие их полному прекращению или приостановке. Также в зависимости от вида полученных кривых и графических возможностей программного обеспечения критические температуры определялись по максимумам тепловых эффектов и методом пересечения касательных. Очевидно, что данные два обозначенных метода характеризуются большими отклонениями от истинных температур превращений, но при этом характеризуются большей точностью измерений и лучшей воспроизводимостью. Эти данные использовали как относительные для уточнения истинных температур.

Обработка полученных данных осуществлялась в программе “Linseis Data Evaluation”, поставляемой в комплекте с dilatометром Linseis L78 R. I. T. A. В случае необходимости осуществлялся экспорт данных в программу MS Excel.

2.2.3 Пробоподготовка образцов для электронно-микроскопических исследований

Пробоподготовка для оптической металлографии и рентгеноструктурного анализа осуществлялась на образцах прямоугольной формы размерам 3,0x10,0x3,0 мм. Металлографические шлифы образцов готовились на лабораторном оборудовании фирмы «STRUERS» с применением шлифовально-полировальных материалов производства фирм «Struers A/ S» и «Akasel». Образцы запрессовывались в протакрил. Шлифовку проводили на шлифовальной бумаге разной зернистости с использованием магнитного адаптера Aka-Rhaco с липким подслоем с охлаждением водой, полировку – на полировальных дисках Mag-Daran, MD Dac, MD Dur, MD Nap с алмазными суспензиями зернистостью 9, 6, 3, 1 мкм соответственно, которые подавались на планшайбу станка из дозатора TegraDoser-5. Последний этап пробоподготовки заключался в химическом травлении в растворе 15 мл H_2O + 15 мл HNO_3 + 10 мл H_2SO_4 + 5 мл HF для снятия поверхностного наклепанного слоя и проявления гидридов в структуре сплава Zr-2.5Nb [173].

Для электронно-микроскопических исследований из прямоугольных образцов вырезали пластины размерами 3,3x1,0x4,0 мм в поперечном и продольном направлениях относительно оси трубы. Полученные пластины сошлифовывались на бумаге различной зернистости до толщины ~0,3 мм. Образцы для СЭМ исследований проходили электролитическую полировку. Дальнейшая пробоподготовка к ПЭМ исследованиям заключалась в механическом «вырубании» пластины в образец округлой формы и утонении образца до толщины ~120 мкм. Электрическая полировка проводилась на установке Struers TenaPoul-5 в двух электролитах:

- 1) 90% CH_3COOH + 10% $HClO_4$ при напряжении 22–25 В и температуре ~ 13 °С;
- 2) 90% CH_3OH + 10% $HClO_4$, охлаждаемом жидким азотом до температуры ~ -50 °С при напряжении 22–25 В.

2.2.4 Оптическая металлография

Металлографические исследования проводились на оптических микроскопах «Axio Observer A1m» и «Axio Observer Z1m» и включали в себя оценку макро- и микроструктурных параметров облученных образцов, вырезанных из каналов СУЗ.

2.2.5 Фрактография и сканирующая электронная микроскопия

Исследования проводились при помощи проводились при помощи сканирующих электронных микроскопов Tescan Mira3 LMU и Thermo Fisher Scientific Helios 5 автоэмиссионным катодом, оборудованного кольцевым детектором обратно рассеянных

электронов (BSE) сцинтилляторного типа. Ориентационная микроскопия проводилась при помощи детекторов дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) NordlysNano и Symmetry S2 фирмы Oxford Instruments. В зависимости от целей исследования выбирался соответствующий размер области сканирования. Шаг сканирования составлял от 0,05 до 1 мкм, погрешность определения ориентации кристаллической решетки – не более $\pm 1^\circ$ (в среднем $\sim \pm 0,5^\circ$). Для разориентаций $\geq 10^\circ$ проводились высокоугловые границы.

Обработка результатов ориентационной микроскопии происходила в программе HKI, позволяющая проводить построение ориентационных карт, ППФ и ОПФ. Для анализа ориентационных соотношений между гидридами и матрицей выбиралась отдельная область, содержащая по одному зерну α - и гидридных фаз. Для указанного участка строились ППФ для каждой из фаз. Далее на ППФ α -фазы накладывались ППФ гидридов. По совпадающим рефлексам от каждого из структурных элементов устанавливались ориентационные соотношения между фазами.

Реконструкцию высокотемпературной исходной β -фазы проводили с помощью программного обеспечения AZtech Crystals. В работах [174-178] представлены методы восстановления высокотемпературной фазы по кристаллографическим характеристикам мартенситной структуры (разориентации соседних реек мартенсита) при помощи EBSD. Возможность восстановления обусловлена кооперативной перестройкой конфигураций атомов при сдвиговых превращениях, где связь между исходной структурой и продуктами превращения прослеживается через ОС. Выполнение ОС приводит к появлению в новой структуре специальных строго определенных разориентаций, по наличию и количеству которых может быть проведено восстановление ориентации зерен родительской фазы [174]. Точность методов ограничивается количеством анализируемых элементов (пикселей) и, соответственно, временем вычислений [177]. При восстановлении β -зерна точность выполнения ОС Бюргерса составляла величину менее 10° .

2.2.6 Просвечивающая электронная микроскопия

Исследование образцов проводилось с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ТЕМ – Transmission electron microscopy) Talos F200X G2 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Контраст на изображении, полученном в режиме просвечивания, определяется типом (от ориентации кристаллической решетки) кристаллической решетки. Дополнительно проводилась съемка в режиме сканирования (STEM), в котором получены изображения с помощью следующих детекторов:

- 1) BF-S – детектор светлопольного изображения в режиме STEM;

- 2) DF-S – кольцевой детектор темнопольного изображения в режиме STEM.
- 3) DF-I – кольцевой детектор темнопольного (регистрирует малые углы отклонения электронов относительно оси электронного пучка) изображения в режиме STEM.
- 4) DF-O – детектор темнопольного (регистрирует средние углы отклонения электронов относительно оси электронного пучка) изображения в режиме STEM.
- 5) HAADF – детектор темнопольного (регистрирует большие углы отклонения электронов относительно оси электронного пучка) изображения в режиме STEM.

Микроскоп оснащен интегрированной системой энергодисперсионного анализа характеристического рентгеновского излучения Super-X EDS (ThermoFisher Scientific) с возможностью регистрации спектров элементов в диапазоне от ^4Be до ^{95}Am с пределом обнаружения порядка 0,1 масс. %. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС/EDX) производилась съемка карт распределения элементов по площади сканирования, и на их основе строили профиль распределение основных и легирующих элементов через частицы и матрицу материала.

2.2.7 Рентгеноструктурные исследования

Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре D8 ADVANCE в излучении $\text{K}\alpha\text{-Cu}$. Качественный фазовый анализ дифрактограмм проводили с использованием программного обеспечения (ПО) DIFFRAC.EVA., количественную оценку объемной доли фаз давали по результатам обработки дифракционных картин в ПО DIFFRAC.TOPAS. Погрешность измерения для объемной доли α_{Zr} - и $\beta_{\text{Zr(Nb)}}$ -фаз составила $\pm 1,0\%$.

Параметры кристаллической решетки фаз α_{Zr} и α'_{Zr} определяли по дифракционным максимумам $\{006\}$ ($2\theta \sim 127^\circ$) и $\{205\}$ ($2\theta \sim 136^\circ$). Погрешность измерения для параметра «а» составила $\pm 0,00003$ нм, для параметра «с» – $\pm 0,00011$ нм [методика по рентгену МВИ-10.4, свидетельство об аттестации методики 00000547.01.25-RA.Ru.314614 от 17.01.2025 г.].

Параметр кристаллической решетки фаз β_{Zr} и β_{Nb} был рассчитан по рефлексам $\{110\}$, $\{200\}$, $\{211\}$, $\{220\}$, $\{310\}$, $\{222\}$ с использованием функции Нельсона-Райли [179]:

$$\phi(\theta) = \frac{1}{2} * \left(\frac{\cos^2 \theta}{\theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} \right), \quad (2.1)$$

где $\phi(\theta)$ – функция экстраполяции Нельсона-Райли, θ – угол между падающим лучом и кристаллографической плоскостью. Погрешность измерения параметра решетки β_{Zr} и β_{Nb} составила $\pm 0,00003$ нм.

Содержание Nb в β_{Zr} -фазе и β_{Nb} -фазе ($C_{Nb-\beta}$) оценивалось по изменению параметра решетки a_β по формуле [10, 180-183]:

$$C_{Nb-\beta} = (a_{Zr} - a_\beta) / (a_{Zr} - a_{Nb}) * 100 \text{ ат.}\%, \quad (2.2)$$

где, a_{Zr} – параметр решетки нелегированного β_{Zr} , равный 0,3590 нм, a_β – параметр решетки экспериментально полученной β -фазы, a_{Nb} – параметр решетки Nb, равный 0,3303 нм. Параметры решетки для чистых элементов взяты из коммерческого ПО из базы данных для рентгеноструктурного анализа Powder Diffraction File версии 2.0, обновленная в 2020 году.

ГЛАВА 3 МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ И ОРИЕНТАЦИОННОГО АНАЛИЗА СПЛАВА Zr-2.5Nb

3.1 Методические подходы к пробоподготовке образцов из циркониевых сплавов для кратковременных механических испытаний и структурных исследований

Одной из особенностей циркония являются удовлетворительные пластические свойства, но достаточно низкие значения прочности. Повышение уровня прочностных свойств происходит за счет дополнительного легирования, а также деформационных, термических и термомеханических обработок [1, 3, 41-47, 56]. Дополнительное упрочнение циркония и его сплавов происходит в результате облучения [73-77]. В процессе пробоподготовки (вырезка, шлифовка, механическая полировка) образцов сплава Zr-2.5Nb, на их поверхностях происходит образование наклепанного слоя.

По данным механических испытаний, проведенных в АО «ИРМ», на плоских образцах типа двойная лопатка (рисунок 2.2), вырезанных из областей трубы канала СУЗ РБМК-1000, зафиксирован повышенный разброс прочностных свойств (таблица 3.1). На типичной диаграмме растяжения (рисунок 3.1) облученных в течение долгого времени образцов сплава Zr-2.5Nb, наблюдается практически полное отсутствие площадки текучести, то есть некоторая пластичность материала обеспечивается только на стадии локализации деформации, где особенно важным становится наличие концентраторов напряжений. Подробное описание изменения механических свойств сплава Zr-2.5Nb в зависимости от времени эксплуатации в условиях РБМК-1000 приведено в работе [184].

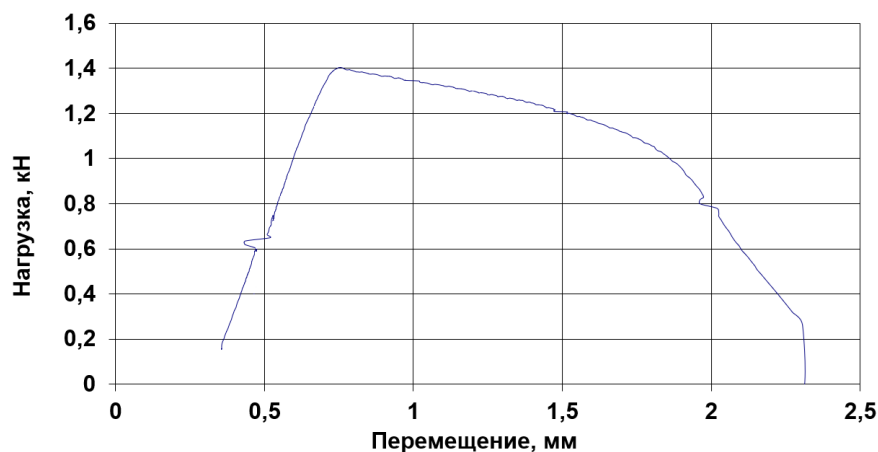


Рисунок 3.1 – Типичная диаграмма растяжения облученного образца сплава Zr-2.5Nb

Проведенные фрактографические исследования показали, что в результате кратковременных механических испытаний на растяжение поверхности изломов всех образцов характеризуются транскристаллитным чашечным разрушением (рисунок 3.2 а, б). На боковых поверхностях образцов в рабочей части наблюдаются приповерхностные вторичные трещины (рисунок 3.2 в, г). Образование вторичных трещин, очевидно, связано с формированием наклепанного слоя в процессе вырезки образцов на дистанционном алмазно-фрезерном станке.

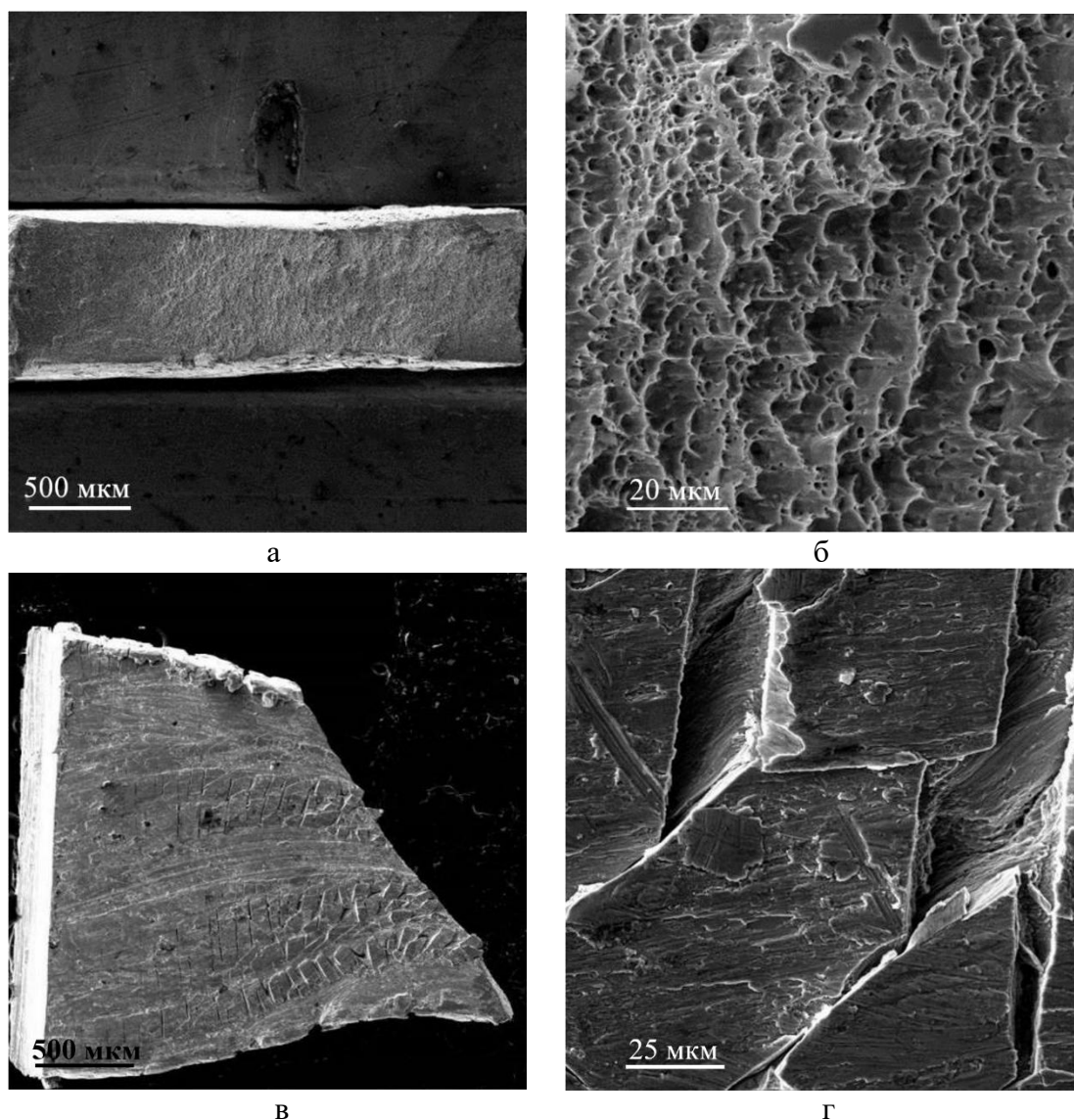


Рисунок 3.2 Особенности разрушения облученных компактных образцов сплава Zr-2.5Nb после кратковременных механических испытаний: а – общий вид излома; б – транскристаллитное чашечное разрушение; в – общий вид боковой поверхности; г – вторичные трещины в области упрочненного слоя на боковой поверхности образца

Таблица 3.1– Результаты механических испытаний плоских образцов, вырезанных из участка трубы канала СУЗ РБМК-1000

№обр.	Т _{исп.} , °С	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ_p , %	δ , %
1-25	25	697	701	0,2	3,9
2-25		665	681	0,3	3,7
3-25		749	764	0,1	3,9
Среднее значение		704	716	0,2	3,8
СКО		24	25	0,1	0,1
4-100	100	696	716	0,2	5,4
5-100		616	646	0,2	6,0
6-100		674	689	0,3	5,6
Среднее значение		662	684	0,2	5,7
СКО		24	21	0,03	0,2

Для оценки толщины наклепанного слоя, сформированного при вырезке на алмазно-фрезерном станке, проводилось поэтапное химическое травление испытанных фрагментов образцов с последующим рентгеноструктурным анализом для определения остаточных напряжений по уширению дифракционных рефлексов (таблица 3.2). Каждый этап травления занимал 20 секунд. Толщина наклепанного слоя по данным рентгеноструктурного анализа может достигать ~ 0,1 мм с каждой поверхности компактных образцов, что составляет ~ 20 % от общей толщины образцов (~ 1 мм). Наклепанный слой, с одной стороны, приводит к упрочнению и повышению значений прочности. С другой стороны, в нем образуются трещины, уменьшающие живое сечение образца, что приводит при расчете на исходную толщину к понижению прочностных свойств. Наличие упрочненного слоя, занимающего значительную долю толщины испытываемого образца, может приводить к разбросу прочностных свойств.

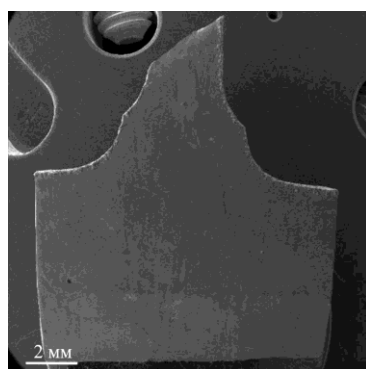
Таблица 3.2 – Изменение толщины образцов сплава Zr-2.5Nb от времени химического травления

Образец	Суммарное время травления, с	Толщина, мм	Толщина снимаемого слоя, мм	B(006), градусы	B(205), градусы	B(302), градусы
№1	0	1,0	0,0	86,9	114,2	68,6
	20	0,9	0,0	58,0	84,0	56,9
	40	0,9	0,1	25,7	53,2	37,4
	60	0,8	0,1	13,1	18,5	15,1
	80	0,8	0,1	13,1	18,5	15,0
№2	0	1,1	0,0	83,5	111,6	67,7
	20	1,1	0,0	65,1	88,6	64,2
	40	1,0	0,1	32,4	50,1	42,7
	60	0,9	0,1	12,8	17,0	14,2
	80	0,9	0,1	12,8	18,0	14,1

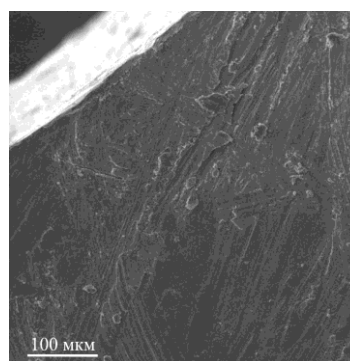
Полученные результаты зависимости толщины наклепанного слоя от времени травления для его полного удаления позволили отработать методику пробоподготовки плоских облученных образцов из сплава Zr-2.5Nb перед механическими испытаниями на растяжение. На образцах после вырезки из трубного изделия (канала СУЗ РБМК-1000) в условиях защитных камер необходимо проводить дополнительное химическое травление в растворе: 30% H_2O + 30% HNO_3 + 30% H_2SO_4 + 10% HF [173]. Время травления составляет ~ 80 с. Обновление раствора для удаления поверхностного наклепанного слоя проводится после полного травления 5 плоских образцов. В результате предварительного травления поверхности образцов для кратковременных механических испытаний происходит значительное снижение значений разброса прочностных свойств (таблица 3.3). Дополнительные фрактографические исследования выявили отсутствие вторичных трещин и, как следствие, наклепанного слоя на боковых поверхностях образцов (рисунок 3.3).

Таблица 3.3 – Результаты кратковременных механических испытаний компактных образцов с предварительным химическим травлением

№обр.	$T_{\text{исп.}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	$\sigma_{\text{в}}, \text{МПа}$	$\delta_{\text{р}}, \%$	$\delta, \%$
T1-25	25	730	736	0,1	3,8
T2-25		738	740	0,2	2,4
T3-25		747	753	0,2	4,9
Среднее значение		738	743	0,2	3,7
СКО		5	5	0,03	0,7
T4-100	100	657	670	0,3	4,6
T5-100		655	659	0,2	5,2
T6-100		661	683	0,4	7,7
Среднее значение		658	671	0,3	5,8
СКО		2	7	0,1	0,9



а



б

Рисунок 3.3. – Особенности боковой поверхности компактного образца после механических испытаний с удаленным наклепанным слоем: а – общий вид фрагмента боковой поверхности компактного образца после кратковременных механических испытаний; б – отсутствие вторичных трещин вблизи линии разрушения на боковой поверхности компактных образцов

Для структурных исследований образование наклепанного слоя приводит к искажению или невозможности получения достоверных результатов (таблица 3.2, рисунок 3.4 а). Химическое травление приводит к удалению наклепанного слоя и хорошо подходит для оптической металлографии и рентгеноструктурного анализа. Однако, при химическом травлении происходит протравливание микроструктуры материала с образованием дополнительного рельефа на образцах, что негативно сказывается на результатах электронной микроскопии (рисунок 3.4 б). Дополнительной особенностью химического травления сплава Zr-2.5Nb является сохранение и последующее наслоение друг на друга выделений на основе Nb (β_{Nb} - или β_{Zr} -фаз), что негативно сказывается на возможности проведения ориентационной микроскопии методом дифракции обратно рассеянных электронов (рисунок 3.4 в). Схожая ситуация наблюдается для электрохимической полировки массивных образцов сплава Zr-2.5Nb из-за отсутствия направленного потока электролита.

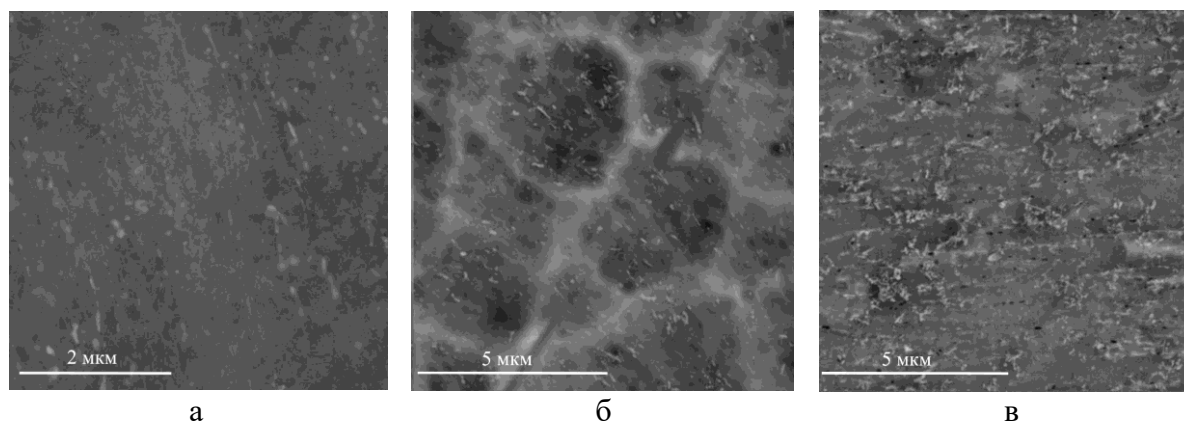


Рисунок 3.4 – Особенности пробоподготовки образцов из сплава Zr-2.5Nb: а – образование поверхностного наклепанного слоя в результате механической шлифовки и полировки образцов из сплава Zr-2.5Nb; б – рельеф, образованный в результате перетравливания микроструктуры; в – наслоение выделений вторых фаз на основе Nb (β_{Nb} или β_{Zr}) в результате химического травления или электрохимической полировки массивных образцов без дополнительного перемешивания электролита

Для качественной пробоподготовки образцов сплава Zr-2.5Nb к электронно-микроскопическим исследованиям разработан следующий подход:

- 1) вырезка образцов прямоугольной формы размерами 3,0x10,0x3,0 из трубного изделия;
- 2) разделка полученного прямоугольного образца на электроискровом станке с керосиновой ванной на пластинки толщиной порядка 0,7 мм;

- 3) утонение пластинок на шлифовальной бумаге разной зернистости до размеров $\sim 0,3$ мм (для СЭМ и ДОЭ);
- 4) из пластинок для ПЭМ затем дополнительно механически «вырубаются» заготовки округлой формы;
- 5) далее происходит механическое утонение округлой заготовки до толщины ~ 120 мкм;
- 6) последним этапом пробоподготовки является электрохимическая полировка на двухструйной установке Struers TenaPoul-5. Возможность направленного воздействия электролита на образец с различной скоростью подачи позволяет избежать наслоения частиц вторых фаз на основе Nb.

Использование раствора $90\% \text{CH}_3\text{COOH} + 10\% \text{HClO}_4$ [185] в качестве основного электролита при пробоподготовке облученных и наводороженных образцов из сплава Zr-2.5Nb приводило к появлению артефактов (перетравливание гидридов, образование оксидов Zr), что значительно снижало качество результатов ДОЭ-СЭМ и ПЭМ (рисунок 3.5 а). Для повышения качества проводимых электронно-микроскопических исследований на основе литературных данных [185] выбран раствор $90\% \text{CH}_3\text{OH} + 10\% \text{HClO}_4$. Особенностью указанного раствора в качестве электролита является возможность проведения электрополировки при минусовых температурах ($-40 \dots -70$ °С). Охлаждение электролита проводится с помощью водного холодильника или жидкого азота. Электрополировка облученных и наводороженных образцов из сплава Zr-2.5Nb при отрицательных температурах приводит к повышению качества поверхности (равномерному травлению гидридных фаз и матрицы), а также значительно снижает количество артефактов, образованных при пробоподготовке (рисунок 3.5 б).

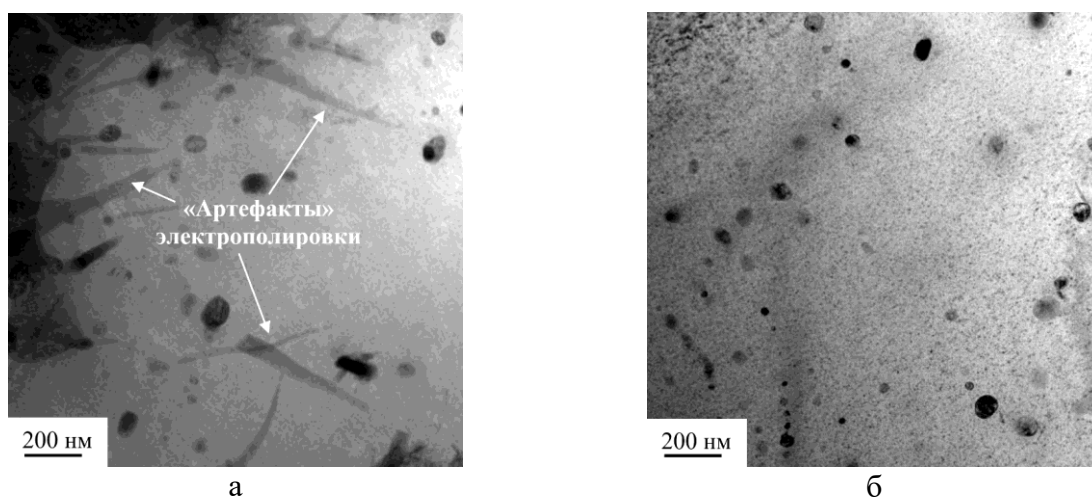


Рисунок 3.5 – Микроструктура сплава Zr-2.5Nb образцов из сплава Zr-2.5Nb, полученная методами ПЭМ (светлопольное изображение) после электрополировки: в растворе $90\% \text{CH}_3\text{COOH} + 10\% \text{HClO}_4$ при температуре от 7 до 14 °С (а) и в растворе $90\% \text{CH}_3\text{OH} + 10\% \text{HClO}_4$ при температуре электролита $-40 \dots -50$ °С (б);

3.2 Особенности получения и обработки результатов ориентационной микроскопии сплава Zr-2.5Nb, полученных методом дифракции обратно рассеянных электронов (ДОЭ/EBSD)

Дифракция обратно рассеянных электронов (ДОЭ/EBSD) является основным методом электронной микроскопии для изучения структурных и текстурных состояний материала на макро- и микроуровне. Метод ДОЭ заключается в автоматизированном пошаговом измерении кристаллографической ориентировки сканированных зондом областей с последующим построением карт пространственного распределения ориентировок [186].

Взаимодействие электронного пучка (зонда) с материалом образца образует определенную область взаимодействия (рисунок 3.5 а) [186]. Размер области взаимодействия зависит от характеристик пучка (ускоряющего напряжения и силы тока, подаваемых на катод), которые изменяют энергию первичного пучка, а также от самого изучаемого материала (увеличение атомного номера или плотности приводит к уменьшению зоны). В результате многократного изменения траектории электроны могут покинуть область взаимодействия с той стороны, с которой электронный пучок попадает на материал. Электроны, которые вышли из материала по указанной схеме, называются обратнорассеянными или отраженными. Обладая волновыми свойствами, данные электроны могут испытывать дифракцию на атомных плоскостях кристаллической решетки металла с образованием линий или картин Кикучи [186]. Механизм дифракции отраженных электронов описывается следующим образом:

1. Часть попадающих в образец электронов в результате упругих взаимодействий теряет малую часть энергии ($\sim 1\%$) и рассеивается во всех направлениях в относительно малом объеме (рисунок 3.5 а).
2. При выполнении для отраженных электронов условия Вульфа–Брэгга:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

где, λ – длина волны опорного излучения, θ – угол дифракции Брегга, d - межплоскостное расстояние, h – постоянная Планка; для какой-либо кристаллографической плоскости, они обособляются от прочих электронов в области пространства в виде широких ($2\theta \approx 1^\circ$) дифракционных конусов (рисунок 3.5 б).

3. Для каждого семейства плоскостей электроны образуют свою пару широких конусов, сечение которых плоскостью (экрана, фотопластинки, детектора) приводит к наблюдению Кикучи-полос, образующих картину дифракции обратнорассеянных электронов (рисунок 3.6 в).

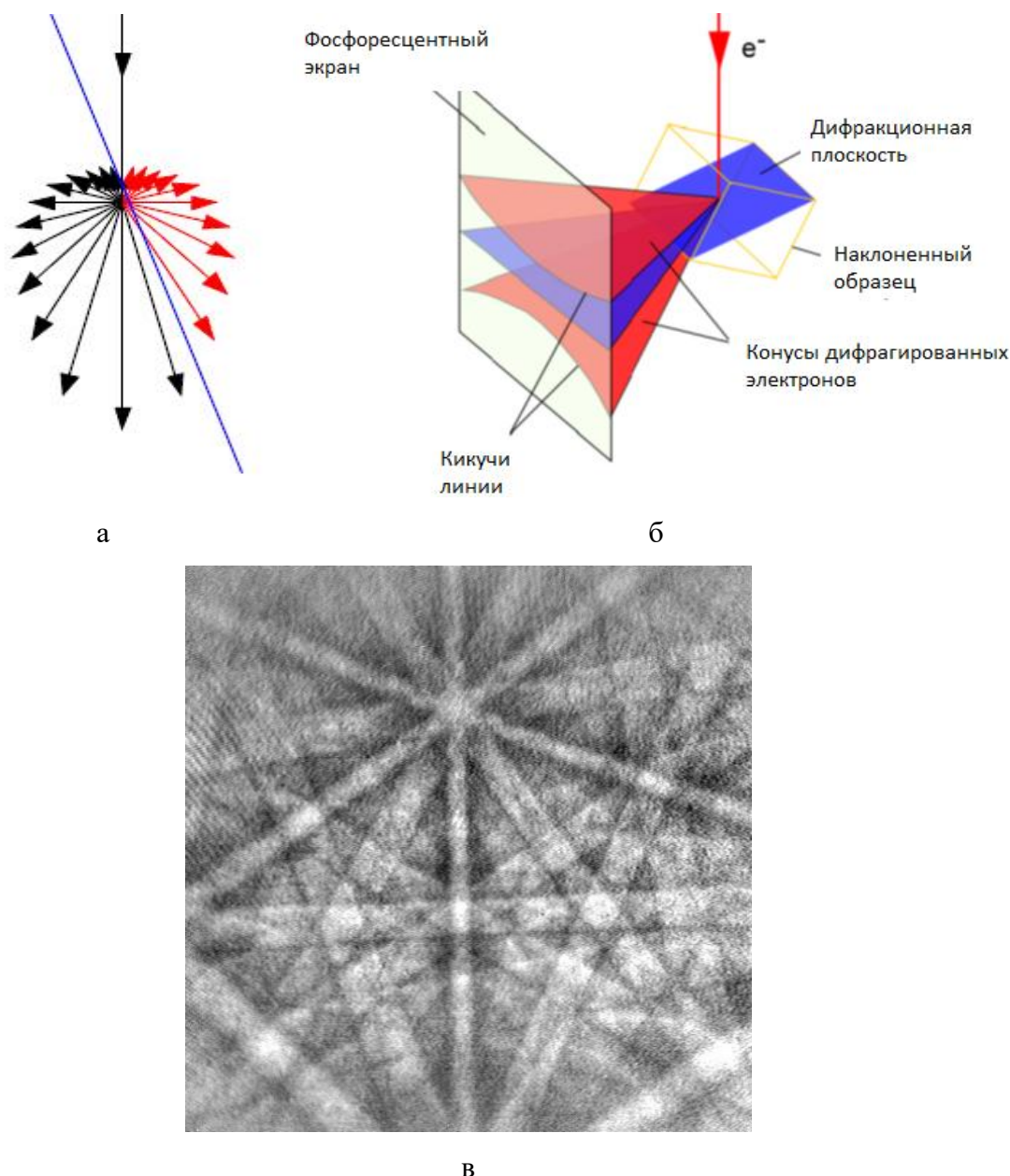


Рисунок 3.6 – Формирование дифракции обратнорассеянных электронов: а – область взаимодействия; б – образования линий Кикучи; в – картина ДООЭ [186]

Для построения ориентационных карт используется устанавливаемая на СЭМ система ДООЭ (EBSD анализа), состоящая из детектора, блока контроля микроскопа и компьютера со специальным программным обеспечением. Детектор оснащен фосфоресцирующим экраном и специальной CCD камерой для улавливания картины Кикучи от образца.

Последовательность работы системы выглядит следующим образом:

1. Образец для исследования устанавливается в СЭМ под углом 70° (рисунок 3.7) для максимизации количества обратнорассеянных электронов (повышения контрастности картин Кикучи), выбирается интересующая область образца, задаются размеры раstra (количество точек и шаг) [186].

2. Электронный зонд позиционируется в первую точку растра на поверхности образца и остается в ней на время регистрации картины ДОЭ. Далее пучок электронов последовательно сканирует по выбранной для анализа области, представляющей собой сетку точек. Размер сетки зависит от площади области и шага сканирования. Для каждой точки обратно рассеянные электроны вызывают свечение фосфоресцирующего экрана. Картина дифракции регистрируется CCD видеокамерой и передается в компьютер для дальнейшей обработки [186].

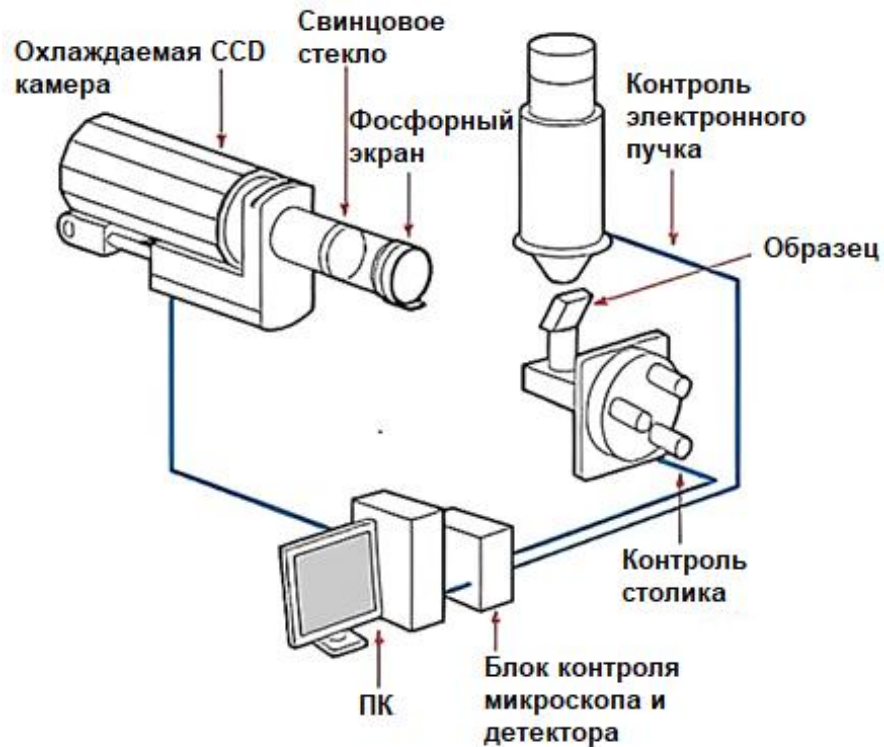


Рисунок 3.7 – Система анализа ДОЭ, установленная в СЭМ [186]

3. Полученное изображение подвергается анализу с целью определения положения Кичуци-полос. Далее полученные картины подвергаются преобразованию Хафа (Hough). Суть данного преобразования заключается в том, что прямая в декартовом пространстве может быть представлена параметрически с использованием полярных координат ρ (длина перпендикуляра, опущенного на прямую из начала координат) и θ (угол между перпендикуляром к прямой и горизонтальной осью (рисунок 3.7)). Таким образом, прямой линии, задаваемой в декартовых координатах выражением соответствует одна точка (ρ, θ) в пространстве Хафа:

$$\rho = x \cdot \cos\theta + y \cdot \sin\theta \quad (3.2)$$

Через каждую точку (x, y) изображения можно провести несколько прямых с разными ρ и θ , то есть каждому пикселю изображения соответствует набор точек в фазовом пространстве (ρ, θ) , образующий синусоиду (рисунок 3.7 а). При преобразовании Хафа каждый пиксель

изображения представляется в виде синусоидальной кривой постоянной интенсивности (рисунок 3.7 а). Для пикселей, лежащих на одной прямой, синусоиды пересекаются в общей точке (ячейке) фазового пространства с интенсивностью, равной суммарной интенсивности пикселей прямой линии. Задача определения прямой на изображении сводится к определению единственного узла фазового пространства. В случае Кикучи-дифракции каждой полосе соответствует определенный набор осей («бабочка») на преобразованном изображении, легко определяемая программным обеспечением.

4. На основании данных о расположении Кикучи-полос, типе и параметрах кристаллической решетки образца осуществляется индиферирование картины дифракции, т.е. присвоение наблюдаемым полосам и точкам их пересечения кристаллографических индексов $\{hkl\}$ и $\langle uvw \rangle$. Для данной позиции электронного пучка по положению полос Кикучи определяется пространственное положение элементарной ячейки относительно системы координат образца в виде углов Эйлера. Полученные данные сохраняются. Результатом работы системы является массив данных $(x, y) - (\phi_1, \Phi, \phi_2; \text{фаза})$, который может быть представлен в виде растрового изображения, где положение пикселей соответствует позициям пучка на образце, а цветом закодированы значения углов Эйлера. Построенное таким образом изображение и будет являться картой ориентации (разориентации) кристаллической решетки материала [1].

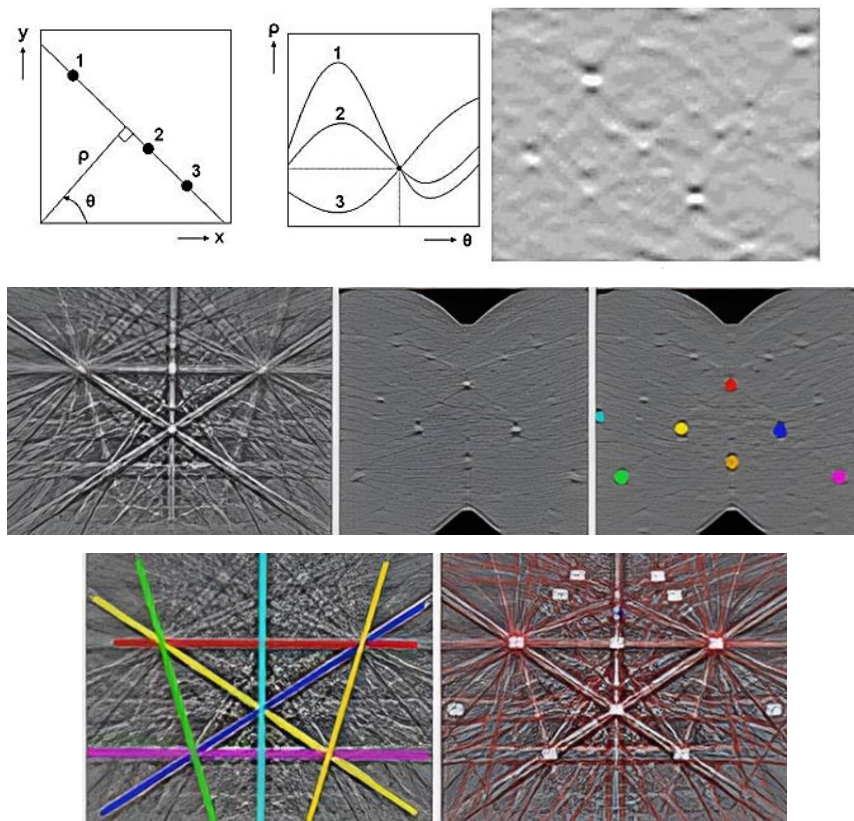


Рисунок 3.7 – Преобразование в пространстве Хафа [186]

В некоторых случаях при анализе ДОО на картах ориентации кристаллической решетки материала наблюдаются так называемые «нулевые» решения или «аномальные области». Под «нулевыми» решениями подразумевается, что в указанной точке система (программное обеспечение) не имеет возможности присвоить ориентацию кристаллической решетки. В случае «аномальных» областей происходит ошибочное индексирование фазы или ориентации кристаллической решетки. «Нулевые» решения возможно исправить при последующей обработке в программном обеспечении, тогда как «аномальные» пиксели могут вносить серьезные искажения в получаемые результаты. Ошибочное или невозможное распознавание ориентаций кристаллической решетки для многих материалов происходит в случае плохого качества изображения картин Кикучи.

Во многих случаях сплав Zr-2.5Nb характеризуется двухфазным $\alpha+\beta$ -состоянием. Наличие недостоверных результатов в виде «аномальных» пикселей ориентации кристаллической решетки α -фазы или ошибочная идентификация α -фазы как β -фазы или наоборот приводит к искажению результатов ориентационного анализа. В частности, при изучении спектров межкристаллитных границ в α -фазе и углов отклонений межфазных α/β границ от ОС Бюргерса вызывает появление так называемых «духов» или «ложных» максимумов на гистограммах (рисунок 3.8)

Для уточнения возможных ошибок распознавания фаз и ориентаций программным обеспечением на образцах сплава Zr-2.5Nb проведен ДОО анализ с сохранением картин Кикучи (рисунок 3.8-3.9). Полученные результаты показали, что на образцах, охлажденных с высокой скоростью (в воде), основной массив β_{Zr} -фазы в виде отдельных точек-пикселей на ориентационной карте, является α -фазой. Неверное определение фазового состава в указанном случае происходит по причине плохого качества картин Кикучи. Ухудшение качества линий Кикучи связано с неверным преобразованием и идентификацией исходных Кикучи полос в пространстве Хафа, что приводит к ошибочному определению фазового состава (рисунок 3.8). Схожая ситуация наблюдается для случаев «аномальной» ориентации α -фазы (рисунок 3.9).

Появление определенных максимумов на гистограммах углов отклонений межфазных границ от ориентационных соотношений Бюргерса, может быть, связано с наличием общих наиболее интенсивных линий Кикучи для α - и β -фаз (рисунок 3.8 в, г). Отсутствие дополнительных линий Кикучи приводит к ошибочной идентификации кристаллической решетки. Далее для «ложной» β -фазы происходит достройка и индексации картины Кикучи в последующей программной обработке (рисунок 3.8 в, г).

Качество картин Кикучи и последующая идентификация фазового состава и ориентаций кристаллической решетки зависит от нескольких факторов:

- 1) качество пробоподготовки образца;

- 2) параметры электронного зонда для исследуемого материала;
- 3) наложение нескольких Кикучи-картин от соседних зерен или фаз;
- 4) низкая интенсивность линий Кикучи.

В качестве рекомендаций для предотвращения и устранения ошибок получаемых результатов ДООЭ, предложено проводить очистку от «единичных» пикселей при обработке исходных данных в ПО. В случае, когда «аномальные» области представляют собой области в несколько неразрывных между собой пикселей, предлагается исключать указанные участки из общей карты с помощью функции Subset.

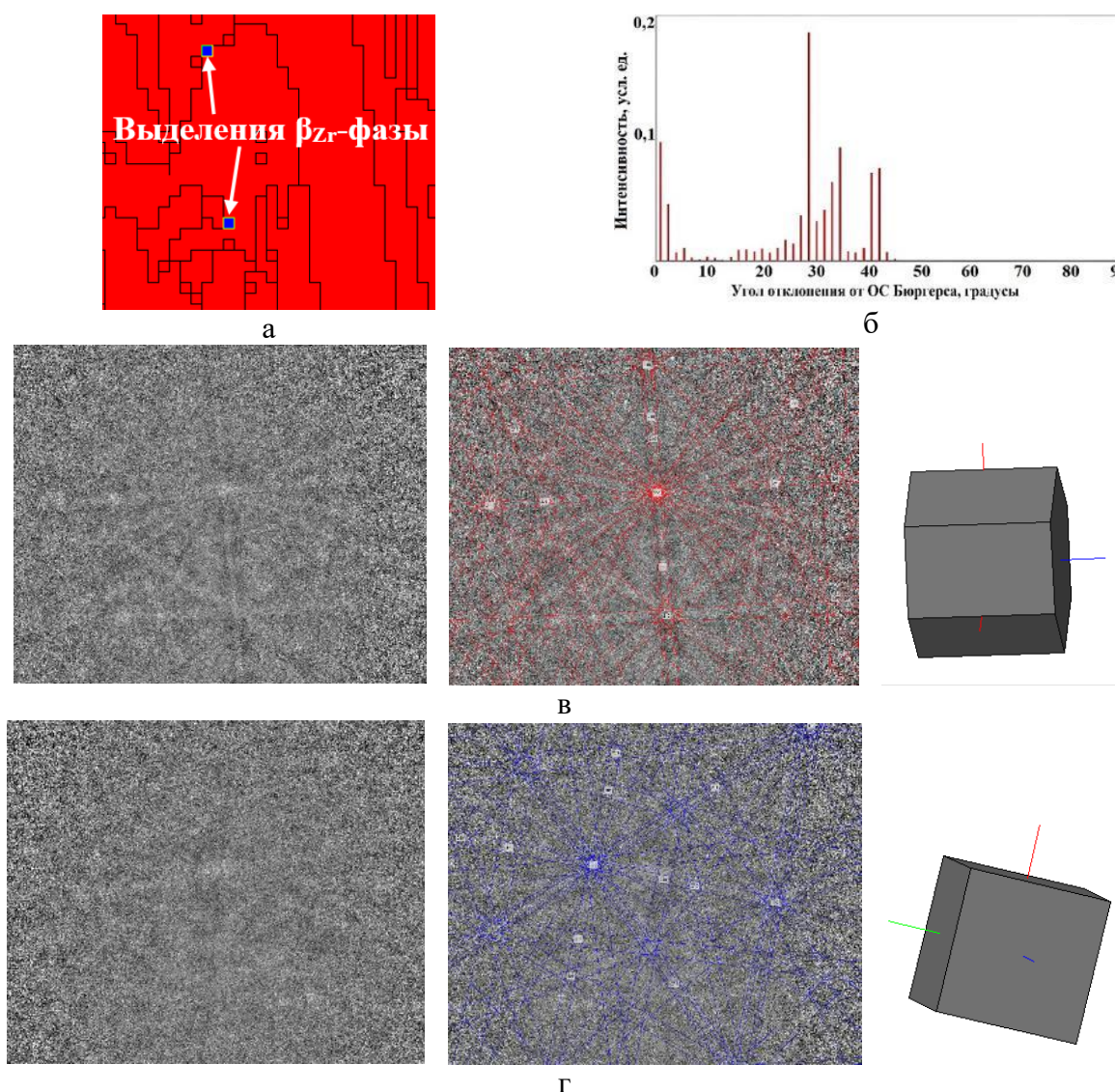


Рисунок 3.8 – Пример ошибочного определения выделений β_{Zr} -фазы: а – выделенная область фазовой карты с пикселями β_{Zr} -фазы; б – гистограмма углов отклонения межфазных границ $\alpha'(\alpha)/\beta$ от ОС Бюргерса; в – картина Кикучи с последующей индексацией для пластин α -фазы, где наблюдаются выделения β_{Zr} -фазы; г – картина Кикучи с последующей индексацией для «аномальных» выделений β_{Zr} -фазы

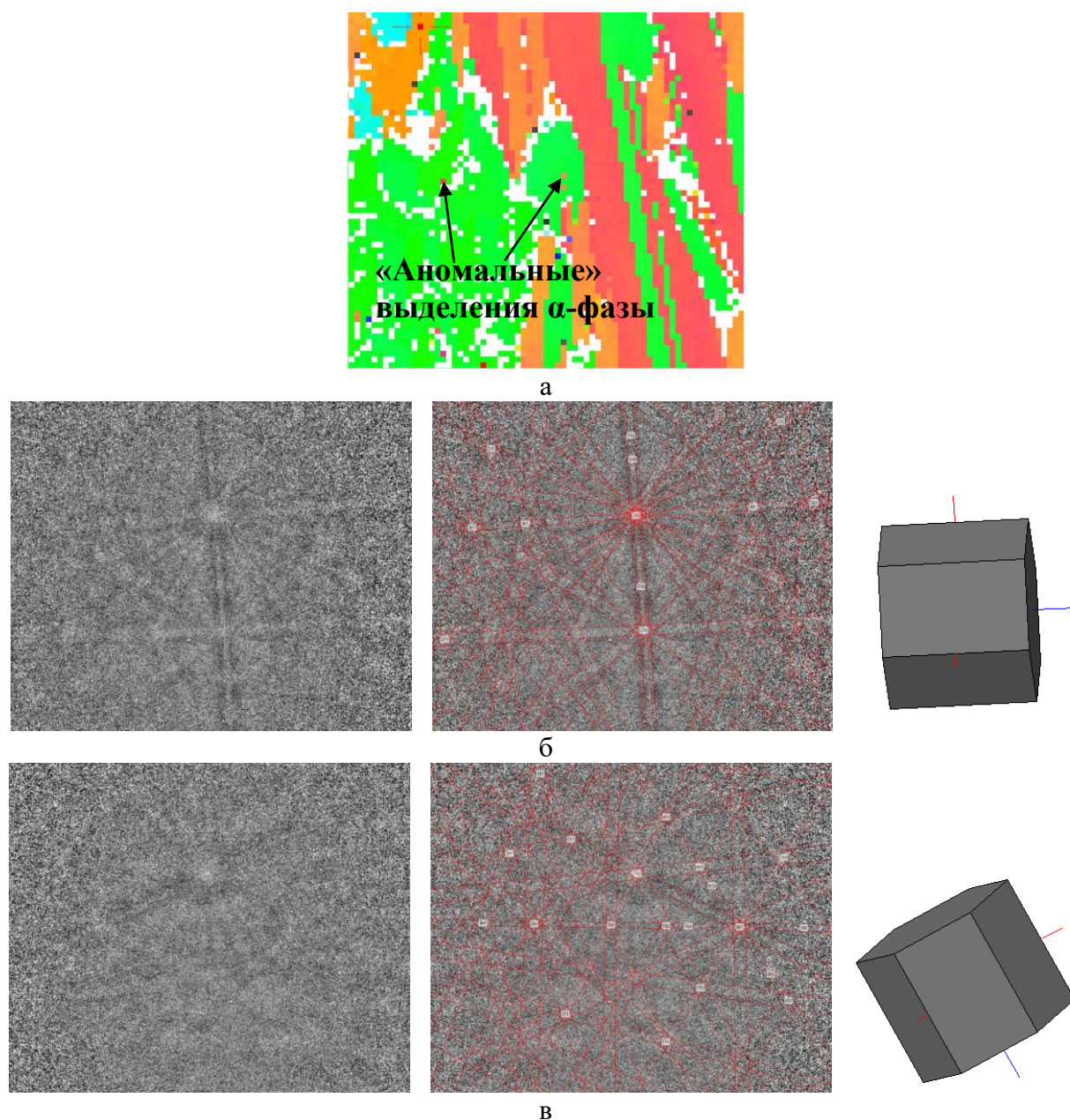


Рисунок 3.9 – Пример ошибочного определения выделений «аномальной» α -фазы: а – выделенная область фазовой карты с пикселями «аномальной» α -фазы; б – картина Кикучи с последующей индексацией для пластин α -фазы, где наблюдаются «аномальные» выделения α -фазы; в – картина Кикучи с последующей индексацией для «аномальных» выделений α -фазы

В настоящее время в программном обеспечении AztecCrystals от компании Oxford Instruments, основанном на работе [177] появилась возможность реконструкции родительского зерна по заданным ориентационным соотношениям. Для сплава Zr-2.5Nb оценка работоспособности восстановления родительского зерна проводилась для α - и β_{Zr} -фазы с использованием ОС Бюргерса: $\{110\}_{\beta} \parallel (0001)_{\alpha}$, $\langle 111 \rangle_{\beta} \parallel \langle \bar{1}012 \rangle_{\alpha}$; Для α -фазы и гидридов фаз применялись следующие ориентационных соотношений: $(0001)_{\alpha} \parallel (111)_{\delta}$, $[11\bar{2}0]_{\alpha} \parallel [110]_{\delta}$.

Реконструкция родительской фазы включает три основных шага [177]:

1. Объединение вариантов (Variant coalescence): определение и измерение отдельных областей вариантов (например, мартенситные пластин).
2. Уточнение отношения ориентации (Orientation relationship refinement): на основе области, выбранной пользователем.
3. Реконструкция родительских зерен (Parent grain reconstruction): на основе схемы голосования.

Для более точного восстановления родительской фазы вводятся дополнительные критерии:

- 1) пороговое значение для дочерней фазы (Child Thresh) – это минимальный угол разориентации между кристаллитами исходной (дочерней) фазы;
- 2) размер области (Window size) – область, используемая для анализа и последующего выбора родительских ориентаций. Обычно это окно должно включать примерно такое же количество родительских зерен, сколько имеется вариантов в текущей системе (т. е. 24 для Fe, 12 для сплавов Ti/Zr);
- 3) ширина шага (step width) – это пропорция от размера окна, на которую перемещается окно для анализа каждого варианта и процесса отбора;
- 4) порог голосования (voting threshold) – это "угол ветвления", определяющий процесс голосования. Если две расчетные родительские ориентации из одной группы дочерних зерен находятся в пределах порога друг для друга, эти два решения считаются связанными с одним и тем же родительским зерном.

В зависимости от полученного структурно-фазового состояния сплава Zr-2.5Nb при различных скоростях и выставляемых параметров восстановления зерна родительской высокотемпературной β -фазы характеризуются различной морфологией межзеренных границ. Для образца, охлаждение которого происходило с высокой скоростью, практически для всех реконструированных зерен β -фазы наблюдаются «правильные», относительно гладкие межзеренные границы. Реконструированное зерно β -фазы для образца после охлаждения в печи характеризуется «зубчатыми» (неровными) межзеренными границами. Различия в морфологии межзеренных границ β -фазы связаны с задаваемыми параметрами при реконструкции и с межкристаллитными границами в α -фазе. Наличие большого количества высокоугловых границ приводит к более правильной реконструкции родительской β -фазы. В случае, когда основная часть границ между пластинами характеризуется углами разориентации $< 10^\circ$ и пакет α -фазы находится на границе бывшего высокотемпературного зерна, реконструкция может приводит к ошибочному определению границ зеренной структуры высокотемпературной фазы (рисунок 3.10).

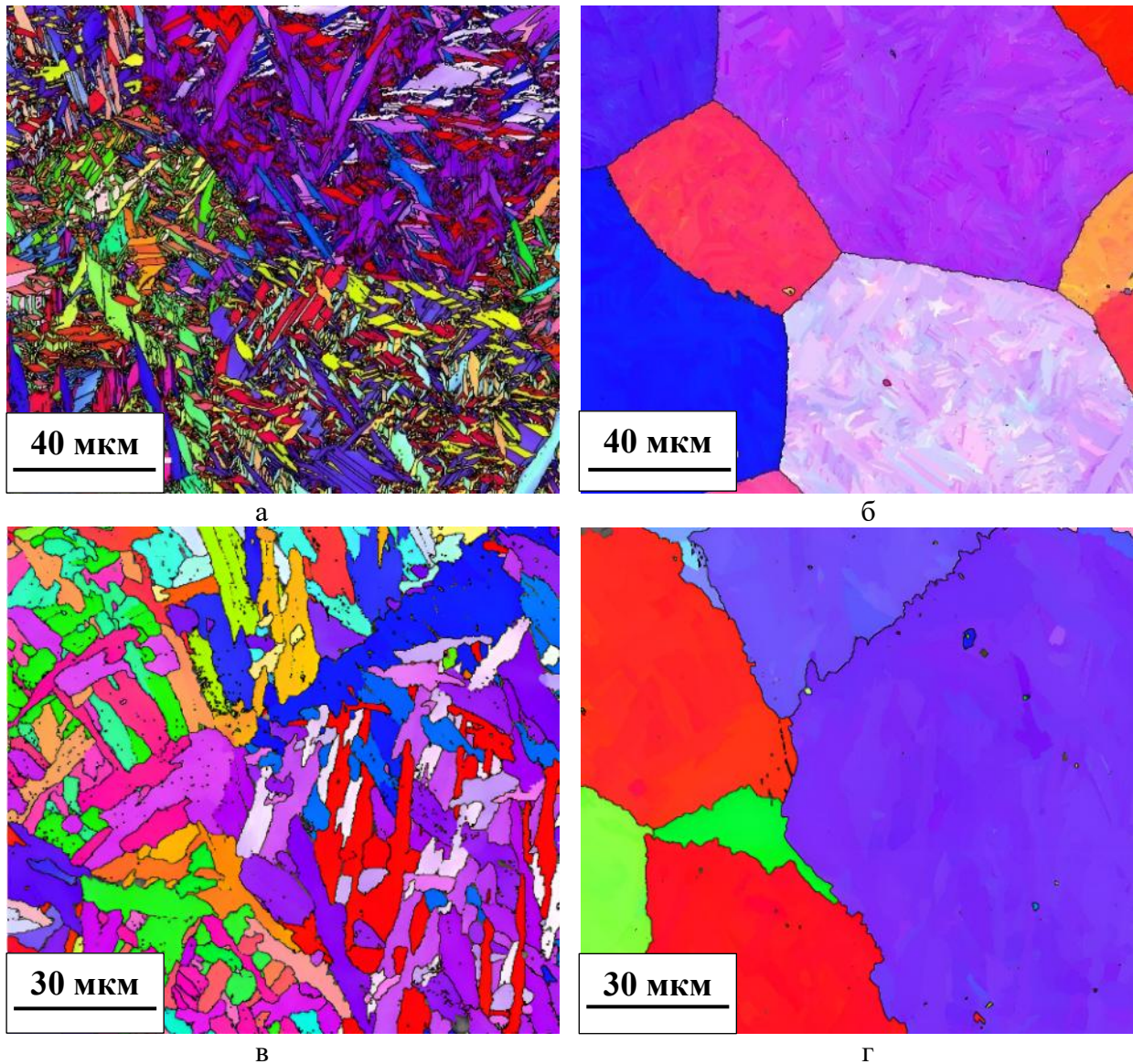


Рисунок 3.10 – Пример реконструкции высокотемпературной родительской β -фаза на образцах, охлажденных с различными скоростями (заменить картинки): а – мартенситная структура образца после охлаждения в воде; б – реконструкция β -фазы для образца после охлаждения в воде; в – структура «корзиночного плетения» образца после охлаждения в печи; г – восстановленная β -фаза для образца после охлаждения в печи

3.3 Заключение к главе 3

1. Разработана методика пробоподготовки компактных образцов из облученного сплава Zr-2.5Nb для механических испытаний, включающая вырезку на алмазно-фрезерном станке и их травлении в растворе кислот для снятия образовавшегося наклепанного слоя. Усовершенствована методика электролитической полировки облученных и наводороженных

образцов из сплава Zr-2.5Nb для сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.

2. Показаны источники получения ошибочной идентификации фаз и структурных элементов при использовании метода ориентационной микроскопии, основанной на дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD.) Предложены рекомендации для предотвращения получения ошибочных данных.

3. Показаны особенности реконструкции родительской фазы на примере сплава Zr-2.5Nb. Установлено наличие факторов, связанных с границами в дочерней фазе и приводящих к ошибочной реконструкции зеренной структуры родительской фазы.

ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ ИЗ β -ОБЛАСТИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ В СПЛАВЕ Zr-2.5Nb

4.1. Структурно-текстурная наследственность в сплаве Zr-2.5Nb

Данная часть работы посвящена изучению особенностей формирования структурно-текстурных состояний сплава Zr-2.5Nb, формирующихся в результате двойной фазовой перекристаллизации $\alpha(\text{ГПУ}) \rightarrow \beta(\text{ОЦК}) \rightarrow \alpha(\text{ГПУ})$ или $\alpha'(\text{ГПУ})$ при различных скоростях окончательного охлаждения.

В качестве материала исследования использовались образцы из сплава Zr-2.5Nb отобранные от промышленного трубного изделия, произведенного по технологии №1, включающей на заключительной стадии производства горячую деформацию в двухфазной области и достаточно быстрое охлаждение с последующим старением.

Температура полиморфного превращения ($T_{\text{пп}}$) для промышленного сплава Zr-2.5Nb, определялась калориметрическим методом (рисунок 4.1) и составила $\sim 900^\circ\text{C}$, что достаточно хорошо согласуется с литературными данными - 863°C согласно [2].

Интересно отметить, наличие двух выраженных пиков на калориметрических кривых, которые в зависимости от условий проведения измерений могут существенно отличаться по соотношению интенсивностей (величине тепловых эффектов), но при этом практически совпадают по температурам, как при нагреве, так и охлаждении. Очевидно, что второй пик связан с собственно полиморфным $\beta \leftrightarrow \alpha$ -превращением. При этом первый пик по своему положению ($\sim 720^\circ\text{C}$ – при нагреве, $\sim 830^\circ\text{C}$ – при охлаждении) существенно отличается от хорошо известной температуры монотектоидного превращения (620°C) для системы Zr-Nb (рисунок 1.6).

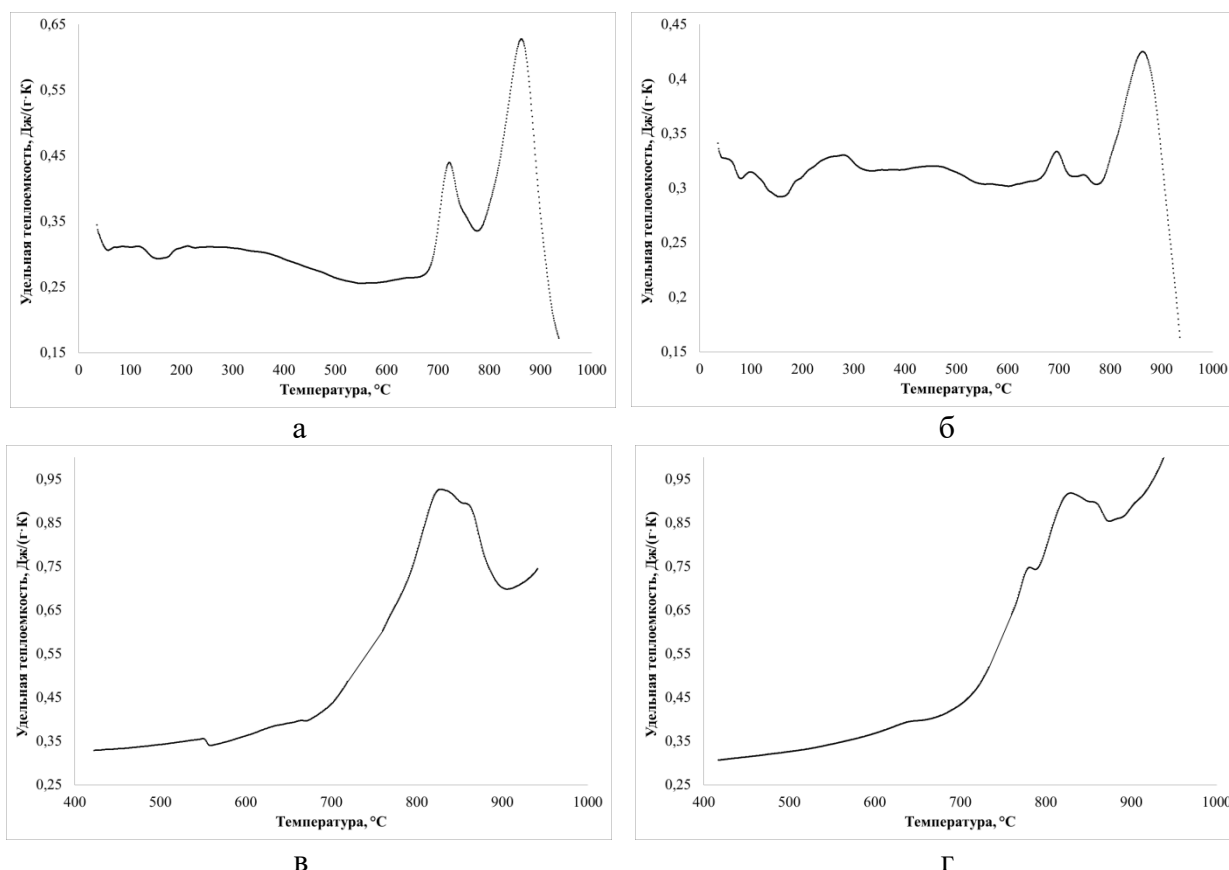


Рисунок 4.1 – Изменение удельной теплоёмкости сплава Zr-2.5Nb при нагреве со скоростью 20 °/мин (а, б) и охлаждении от 950 °C до 750 °C со скоростью 5 °/мин, далее – 90 °/мин (в, г): а – первый нагрев; б – второй нагрев; в – первое охлаждение; г – второе охлаждение

Нагрев образцов из сплава Zr-2.5Nb, изготовленных по технологии №1, производился в печи с воздушной атмосферой до температуры 930 °C с последующей выдержкой в течение 30 минут. Затем одна партия образцов подвергалась быстрому охлаждению – закалке в воду, а другая медленному – «в печи». Оценочные скорости охлаждения в интервале температур 930–700 °C составили при закалке в воду ~100 °/с, «в печи» – ~1 °/с.

Исходная структура сплава Zr-2.5Nb состояла из крупных вытянутых в направлении деформации зерен и хаотично расположенных дисперсных реек α -фазы (рисунок 4.2 а, б, в). Последние, по-видимому, являются результатом распада высокотемпературной β -фазы. Двойная структура исходных образцов показывает, что горячая деформация полуфабрикатов проводилась в двухфазной β + α -области при температуре несколько ниже $T_{пп}$ (рисунок 4.2 г). Спектр межкристаллитных границ α -фазы после горячей деформации (рисунок 4.2 д) характеризуется наличием существенно размытых максимумов в области углов разориентаций около 60 и 90°.

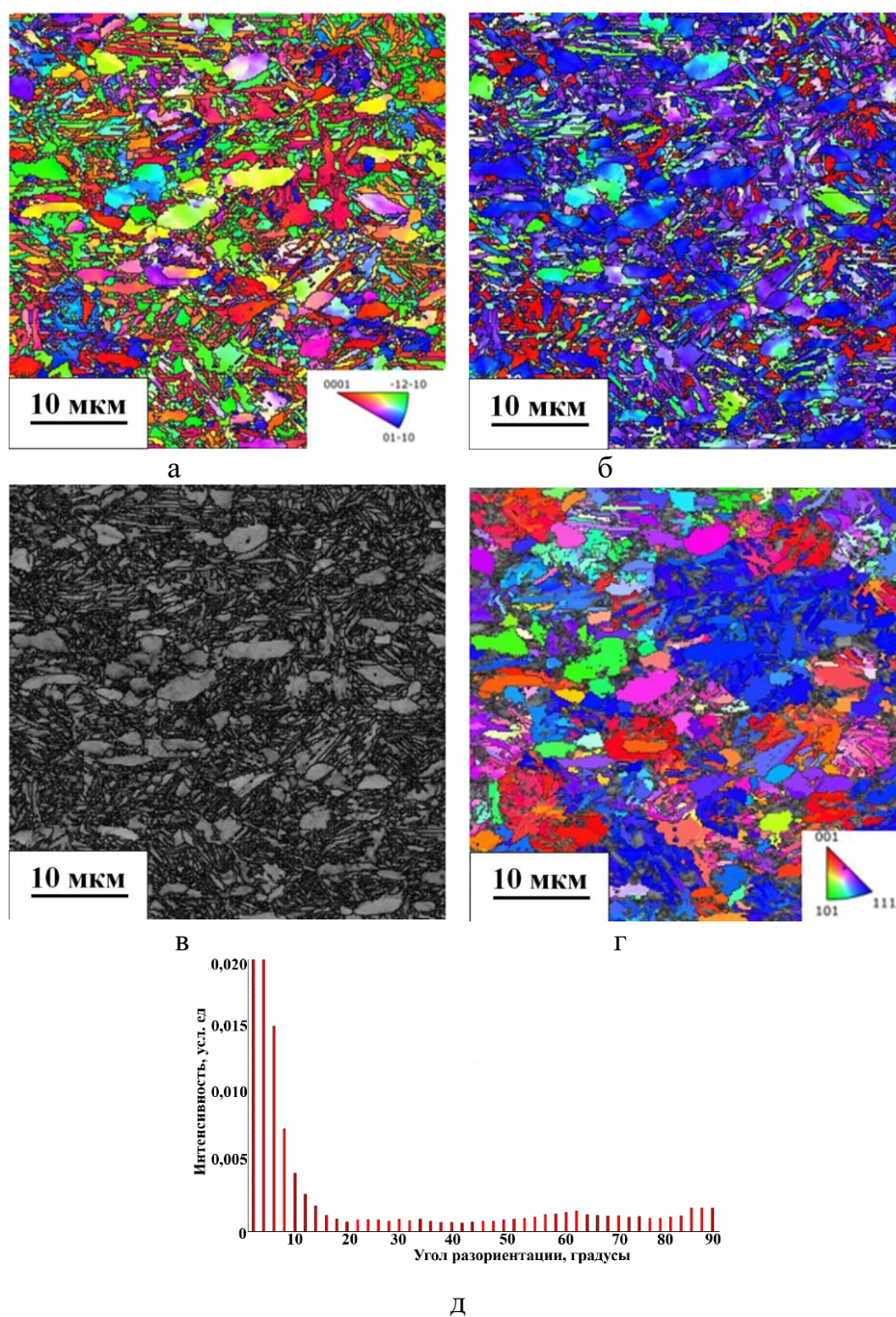


Рисунок 4.2. – Микроструктура и текстура сплава Zr-2.5Nb после горячей прокатки в виде ориентационных карт: а, б, г – карты основных ориентаций α - (а, б) и реконструированной β -фазы (г) в параллельном (а, г) и поперечном направлениях (б) относительно оси трубы; д – спектр межкристаллитных границ разориентаций α -фазы

Охлаждение в воде привело к типичной мартенситной твидовой структуре [187], состоящей из «переплетенных» α' -реек нескольких определенных ориентаций в пределах исходного β -зерна (рисунок 4.3 а, б, в). Данная структура возникает при образовании α' -

кристаллов на многих плоскостях в одном β -зерне. При реконструкции структуры высокотемпературной фазы по ОС Бюргера области, состоящие из реек различных ориентаций, формировали строго очерченные β -зерна с четко выраженными кристаллографическими ориентациями (рисунок 4.3 г). В спектре углов разориентаций межкристаллитных границ α' -фазы выделяются острые максимумы на 10° , 60° и 90° (рисунок 4.3 д).

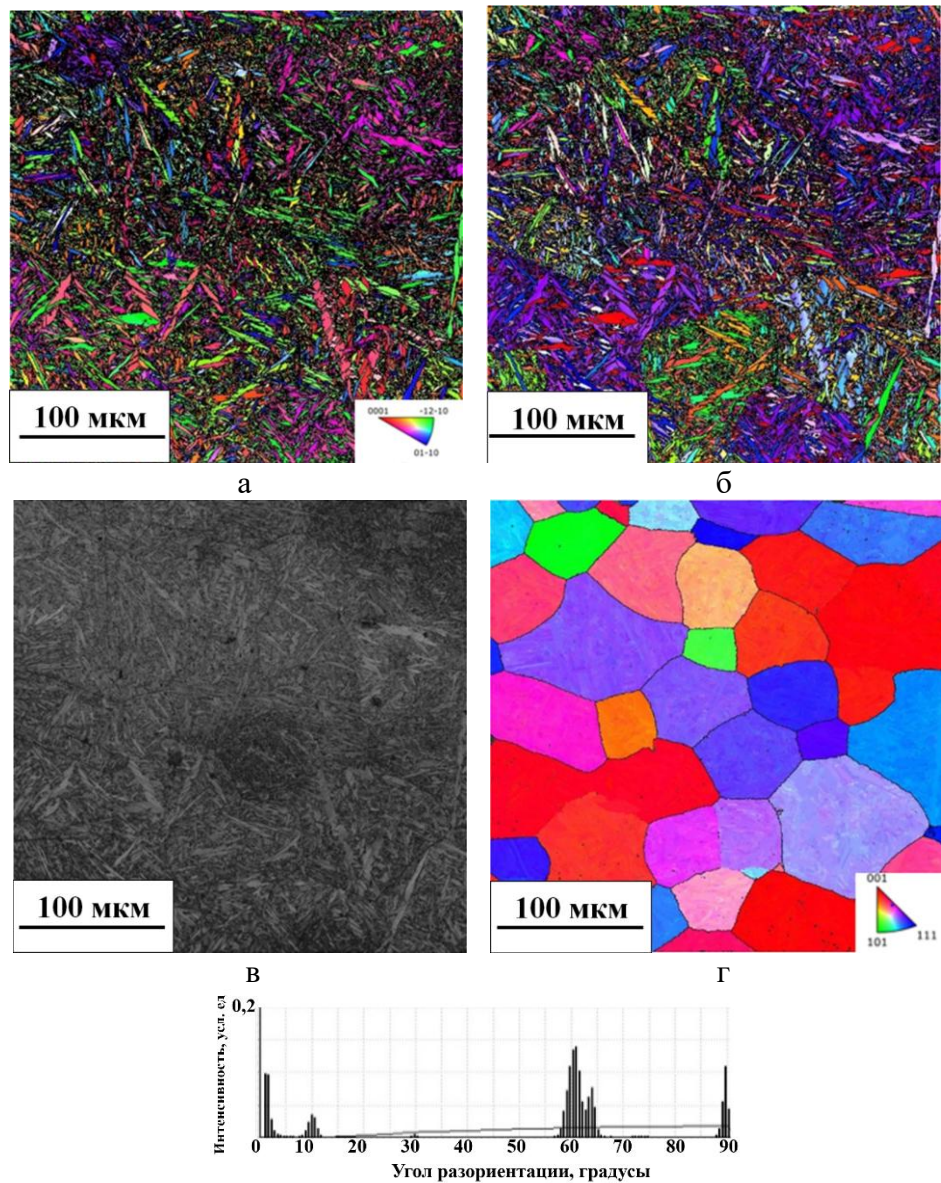


Рисунок 4.3. – Микроструктура сплава Zr-2.5Nb после быстрого охлаждения в воде: а, б, г – карты основных ориентаций α - (а, б) и реконструированной β -фазы (г) в параллельном (а, г) и поперечном направлениях (б) относительно оси трубы; в – в обратно рассеянных электронах; д – спектр межкристаллитных границ по углам разориентаций

Для образца, охлаждение которого производилось с более медленной скоростью, в целом микроструктура была подобна, полученной при закалке в воду (рисунок 4.4 а, б, в). Некоторые отличия заключались, в том что наблюдаемые $\alpha(\alpha')$ -рейки характеризовались меньшей длиной, большей шириной и более однородном распределении по геометрическим размерам. β -фаза была реконструирована практически на 100% (рисунок 4.4 г). Зерна β -фазы имели размеры практически совпадающие с размерами β -зерен, реконструированными в образце закаленном в воду, при этом их границы характеризовались большей изрезанностью (рисунок 4.3 г, 4.4 г).

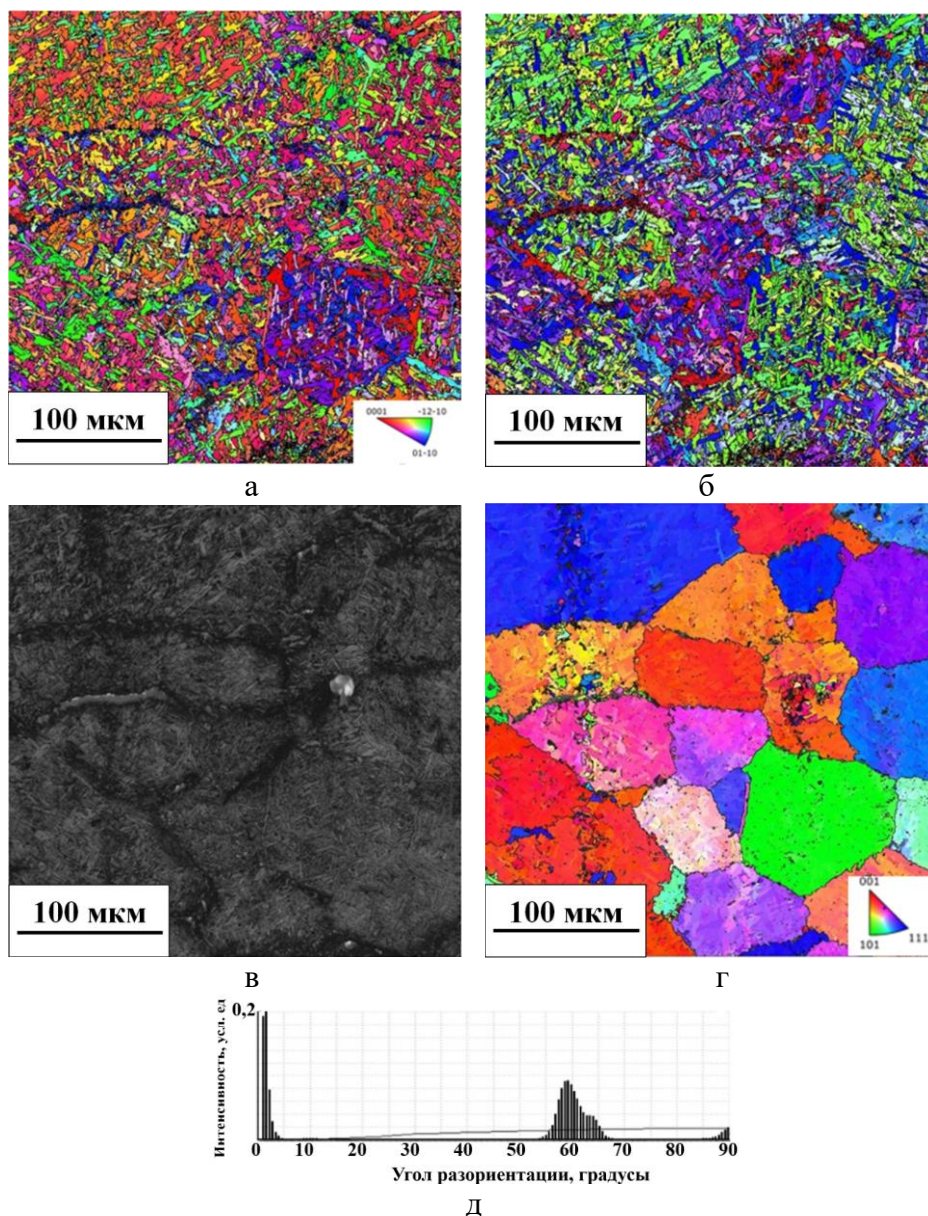


Рисунок 4.4. – Микроструктура и текстура сплава Zr-2.5Nb после медленного охлаждения: а, б, г – карты основных ориентаций α - (а, б) и реконструированной β -фазы (г) в параллельном (а, г) и поперечном направлениях (б) относительно оси трубы; в – в обратно рассеянных электронах; д – спектр межкристаллитных границ по углам разориентаций

Также заметные различия в по-разному охлажденных образцах фиксировались при съемках с большим увеличением, позволяющим идентифицировать в структуре β -фазу (рисунок 4.5). В случае закалки в воду β -фаза фиксировалась в очень малом количестве только в виде точечных областей размером в 1-2 пикселя (рисунок 4.5 а), причем основное их количество находилось с α' -фазой в разориентациях, отклоняющихся от идеальных ОС Бюргерса на углы к $30\text{--}45^\circ$ (рисунок 4.5 д). То есть, согласно результатам изложенным в главе 3, основное количество β -фазы, идентифицированное в образце закаленным в воду является существенно не достоверным (ошибочным).

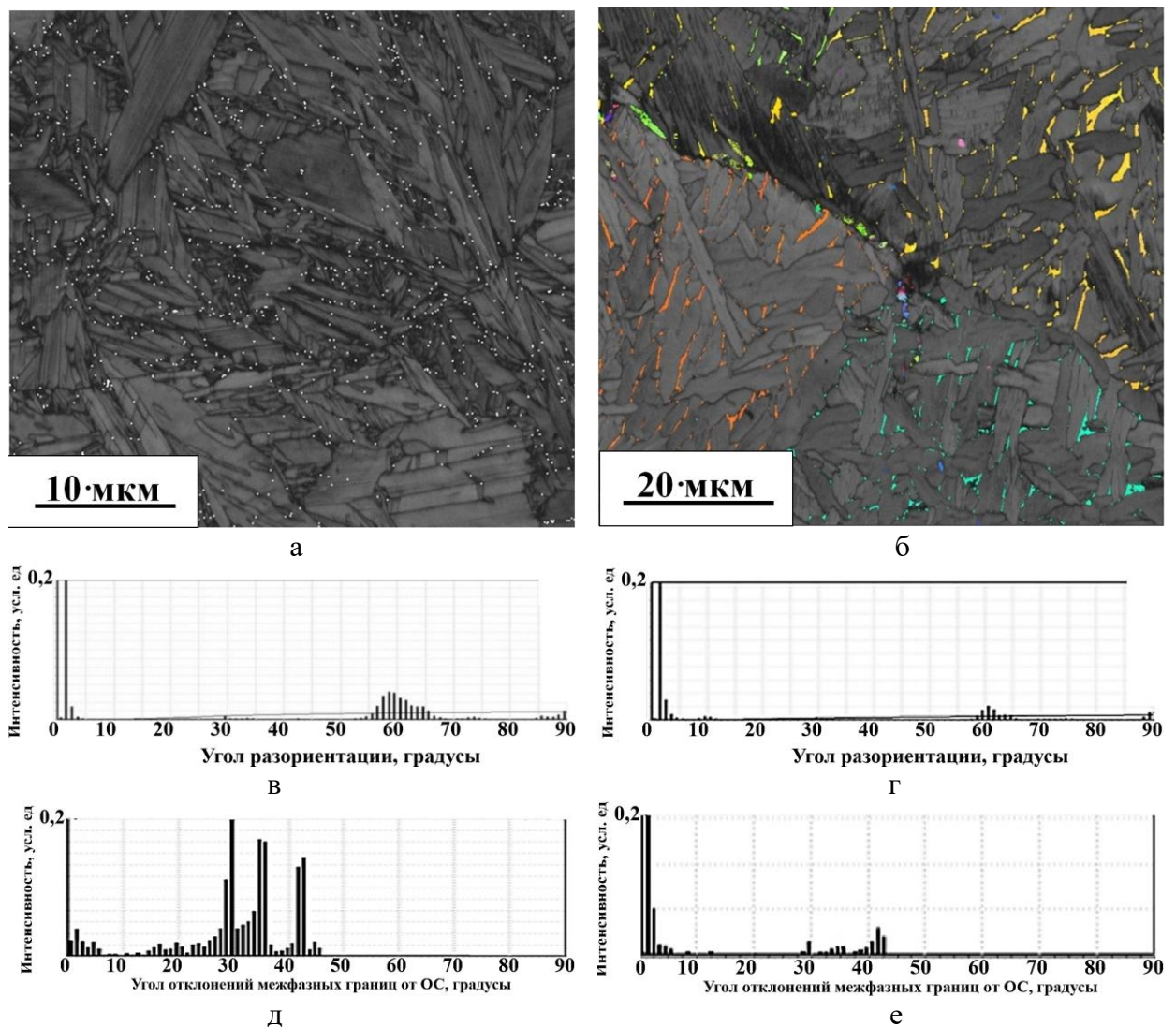


Рисунок 4.5 – Микроструктура сплава Zr-2.5Nb после быстрого (а, в, д) и медленного (б, г, е) охлаждений с идентификацией методом EBSD β -фаз: а, б – $\alpha'(\alpha)$ -фаза изображения в обратно рассеянных электронах, β -фаза – окрашена в соответствие с углами Эйлера; в, г — спектры межкристаллитных границ по углам разориентаций; д, е – спектры угловых отклонений разориентаций межфазных границ от идеальных ОС Бюргерса

В случае охлаждения с более медленной скоростью β -фаза фиксировалась в заметно большем количестве в виде вытянутых вдоль межреечных $\alpha(\alpha')/\alpha(\alpha')$ -границ (рисунок 4.5 б), причем подавляющее их количество находилось с $\alpha(\alpha')$ -фазой в разориентациях, отклоняющихся от идеальных ОС Бюргерса на углы не более 4° (рисунок 4.5 е). Также следует отметить, что в пределах исходного β -зерна основное количество частиц β -фазы имеет одинаковую ориентацию, совпадающую с реконструированной. Таким образом, сравнение микроструктуры, различным образом охлажденных образцов, позволяет говорить об увеличении количества β -фазы с уменьшением скорости охлаждения.

Для образца, охлаждение которого производилось с более медленной скоростью, спектр углов разориентаций междокристаллитных границ $\alpha(\alpha')$ -фазы (рисунок 4.4 д, рисунок 4.5 г) показал наличие размытых максимумов на 60° и 90° , а также менее заметный пик на 10° .

Важно подчеркнуть, что независимо от скорости охлаждения образцов, фазового состава, морфологических особенностей их структуры, а также ее масштабного уровня (несколько исходных зерен β -фазы или область внутри одного исходного β -зерна) фиксируется наличие одного и того же спектра междокристаллитных $\alpha(\alpha')/\alpha(\alpha')$ -границ. Данный спектр многократно фиксировался в экспериментальных исследованиях процессов $\beta(\text{ОЦК}) \rightarrow \alpha', \alpha(\text{ГПУ})$ -превращений в сплавах титана, циркония и др. [188-189], а также рассчитывался как теоретический на основе векторной алгебры, как производный от ОС Бюргерса [190-195] в виде набора практически точных разориентаций: I – $10,5^\circ$, $\langle 0001 \rangle$; II – $60,0^\circ$, $\langle 2\bar{1}10 \rangle$; III – $60,8^\circ$, $\langle 7\bar{4}31 \rangle$; IV – $63,3^\circ$, $\langle 4\bar{2}21 \rangle$; V – $90,0^\circ$, $\langle 7\bar{4}30 \rangle$ [194].

В исследовании Бюргерса [15], а также более поздних работах [191], анализирующих происхождение ориентационных соотношений указывалось, что возникновение ОС между фазами характерно для превращений с кооперативным перемещением атомов. ОС являются следствием закономерного перемещения атомов в кристаллической решетке матрицы, которое реализуется: 1) либо сдвигом, осуществляемым частичными дислокациями по семействам плоскостей с плотнейшей упаковкой атомов (сопровождается макроскопической сдвиговой деформацией формы и выраженного рельефа на поверхности образцов); 2) либо дислокациями превращения, меняющими свой знак на обратный в соседних плоскостях скольжения, так называемыми тасующими дислокациями (без возникновения выраженной деформации формы и поверхностного рельефа) [191]. Таким образом фиксация выше обозначенного спектра зернограницных разориентаций (рисунок 4.6) служит однозначным доказательством сдвигового (мартенситного) характера $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения в образцах сплава Zr-2.5Nb при любой их скорости охлаждения.

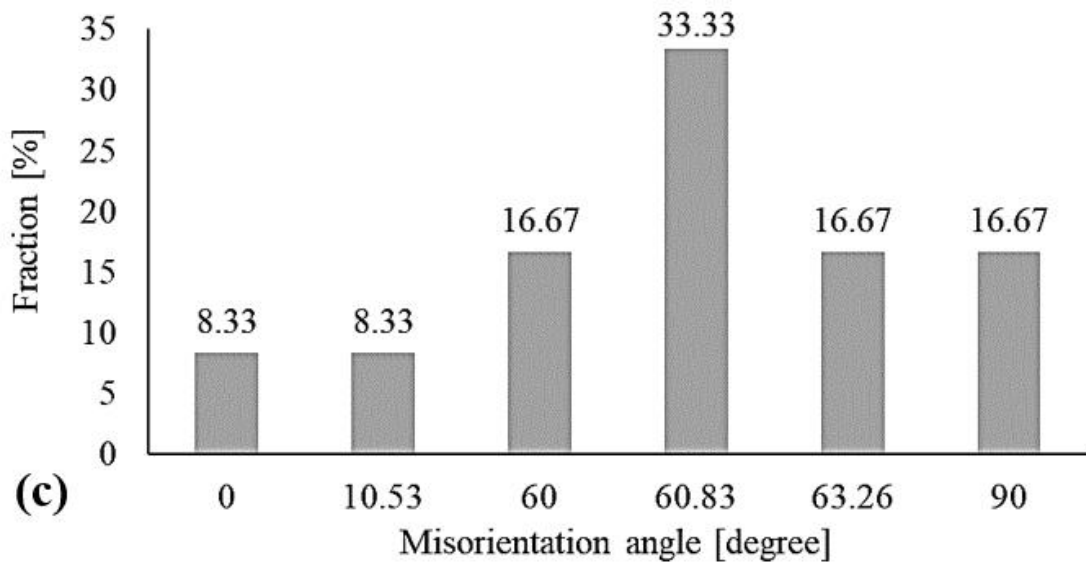


Рисунок 4.6 – Теоретически рассчитанный спектр разориентации межкристаллитных границ α' -фазы, образовавшейся в соответствии с ОС Бюргера [194].

Текстура сплава в исходном α -состоянии являлась сложной аксиальной с преобладанием следующих рассеянных ориентаций: $\{hki0\}\langle 0001\rangle$, $\{hhi1\}\langle 10\bar{1}0\rangle$ (рисунок 4.7 а). Соответствующая восстановленная по ОС Бюргера текстура высокотемпературной β -фазы (рисунок 4.2 д) представлена двумя выраженными ориентациями из совокупности $\{110\}\langle 110\rangle$ (рисунок 4.7 б). Важно отметить, что наличие установленных ориентаций в горячедеформированном трубном изделии из циркониевого сплава хорошо согласуется с деформационной кристаллографической текстурой в металлических материалах с ОЦК-решеткой [196] – ось $\langle 110\rangle$ всегда устанавливается параллельно направлению максимального удлинения.

С использованием программного обеспечения Oxford Instruments, а именно выделения определенных областей на ориентационных карта – «Subset», по крупным вытянутым зернам была установлена кристаллографическая текстура деформации α -фазы (рисунок 4.7 в) и соответствующие ей ориентации высокотемпературной β -фазы (рисунок 4.7 г). Интересно отметить, что текстура β -фазы также состояла из двух рассеянных компонент $\{110\}\langle 110\rangle$, при этом в текстуре α -фазы исчезли ориентации с осью $\langle 0001\rangle$ параллельной оси трубы. Очевидно, что данные ориентации α -фазы появляются в структуре сплава как результат $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения при охлаждении после горячей деформации.

Кристаллографическая текстура $\alpha'(\alpha)$ -фазы, полученная в результате нагрева и охлаждения с разными скоростями, имеет выраженное сходство с текстурой исходного горячекатаного состояния и практически не зависит от охлаждения (рисунок 4.7 а, в, д). Также практически полностью повторяются кристаллографические текстуры реконструированных

высокотемпературных состояний с ОЦК-решеткой для быстро и медленно охлажденных образцов (рисунок 4.7 б, е, з).

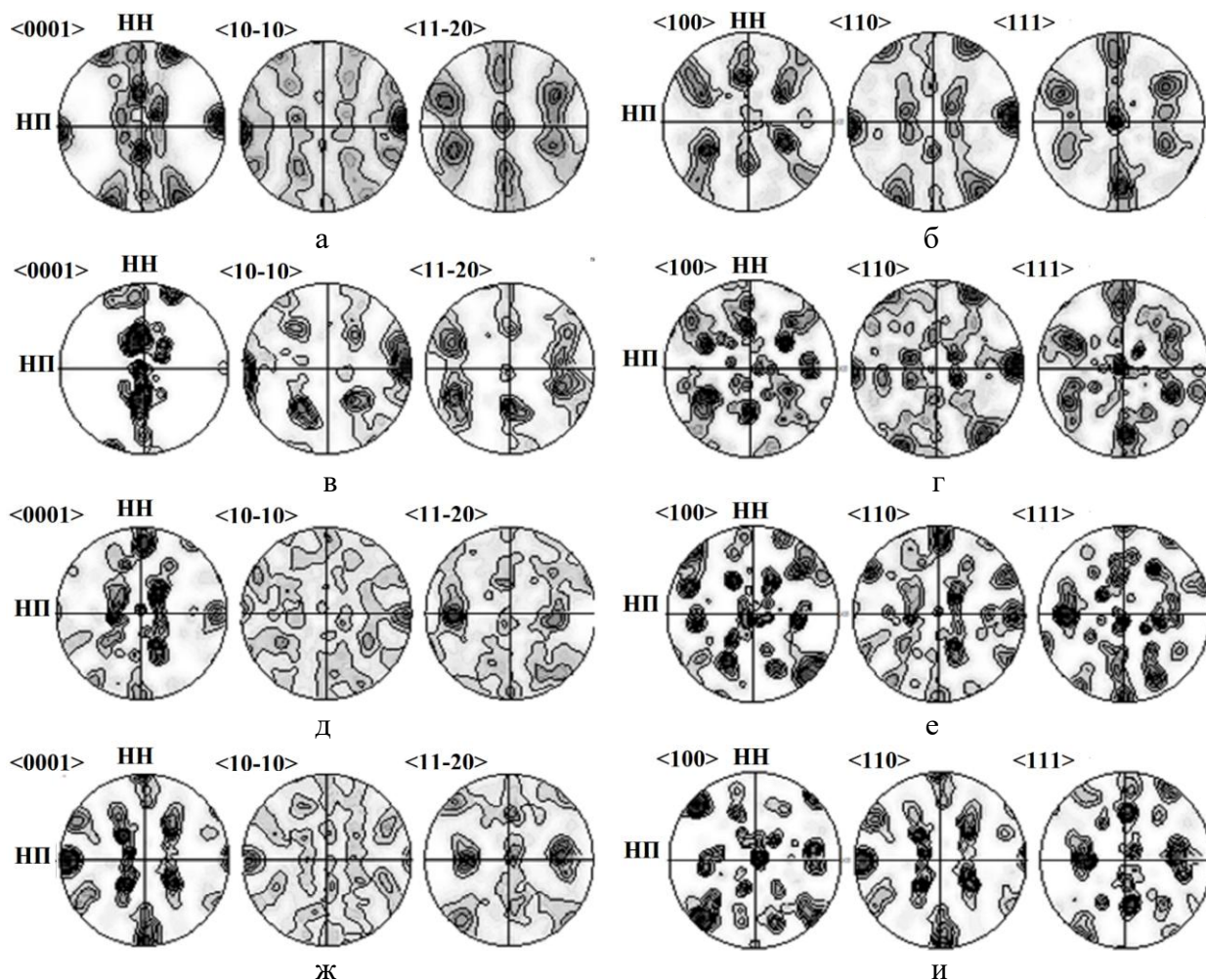


Рисунок 4.7 Кристаллографическая текстура в виде ППФ в исходном и термически обработанном состояниях для α -фазы (а, в, д, ж) и реконструированной β -фазы (б, г, е, и): а, б – в исходном состоянии; в, г – в исходном состоянии, крупные зерна α -фазы и реконструированные из них зерна β -фазы, д, е – после охлаждения в воде; ж, и – после охлаждения в печи

Таким образом схожесть исходных и термически обработанных текстурных состояний в сплаве Zr-2.5Nb, а также практическая идентичность кристаллографических ориентаций зафиксированная при различных скоростях охлаждения, позволяют утверждать о реализации при фазовых $\alpha(\text{ГПУ}) \rightarrow \beta(\text{ОЦК}) \rightarrow \alpha'/\alpha(\text{ГПУ})$ -превращениях (при двойной фазовой перекристаллизации), протекающих в соответствие ОС Бюргерса, в материале механизмов структурно-текстурной наследственности хорошо известных для сталей [197-199].

Следует отметить, что фазовое $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение («обратное превращение»), протекающее в соответствии с ОС Бюргерса, при отсутствии ограничивающих факторов предполагает возможность возникновения из одной ориентации α -фазы шести вариантов ориентаций β -фазы. При прямом $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращении из одной ориентации высокотемпературной β -фазы случайным образом могут возникнуть двенадцать ориентаций α -фазы. Таким образом двойная фазовая перекристаллизация $\alpha(\text{ГПУ}) \rightarrow \beta(\text{ОЦК}) \rightarrow \alpha'/\alpha(\text{ГПУ})$, реализованная в данном исследовании для двух конечных скоростей охлаждения, предполагает возможность формирования из одной исходной ориентации α -фазы до семидесяти двух ориентаций конечной α -фазы ($1 \times 6 \times 12 = 72$). Очевидно, что равновероятное возникновение ориентаций в соответствии с ОС Бюргерса предполагает в конечном структурном состоянии сплава Zr-2.5Nb отсутствие сколь-либо выраженной кристаллографической текстуры. Это находится в существенном противоречии с результатами настоящей работы.

Важно отметить, что при реализации «обратного» фазового $\alpha(\text{ГПУ}) \rightarrow \beta(\text{ОЦК})$ -превращения, реализующегося в соответствии с ОС Бюргерса, формируется следующий набор разориентаций [194]: I – $10,5^\circ$, $\langle 110 \rangle$; II – $49,5^\circ$, $\langle 110 \rangle$; III – $60,0^\circ$, $\langle 111 \rangle$; IV – $60,0^\circ$, $\langle 110 \rangle$, соответствующих набору специальных разориентаций – специальных границ решетки совпадающих узлов [200]: I – $\Sigma 99a$ (11° , $\langle 110 \rangle$); II – $\Sigma 11$ ($50,5^\circ$, $\langle 110 \rangle$); III – $\Sigma 3$ ($60,0^\circ$, $\langle 111 \rangle$) эквивалентно $70,5^\circ$, $\langle 110 \rangle$; IV – $\Sigma 33c$ ($59,0^\circ$, $\langle 110 \rangle$).

По-видимому, существенные ограничения в возможном числе ориентаций, возникающих при фазовых превращениях, могут быть объяснены зарождением новых фаз на кристаллографически упорядоченных межзеренных границах исходной фазы, согласно [201-203].

4.2 Особенности формирования структурно-фазового состояния сплава Zr-2.5Nb после охлаждения из высокотемпературной β -области с различными скоростями

Данная часть работы посвящена изучению влияния скорости охлаждения из высокотемпературной β -области на особенности формирования структурно-текстурных состояний сплава Zr-2.5Nb.

В качестве материала исследования использовались образцы из сплава Zr-2.5Nb отобранные от промышленного трубного изделия, произведенного по технологии №2. Исходное структурное состояние образцов до термической обработки характеризовалось наличием зерен α -фазы, несколько вытянутых в направлении деформации, кристаллитов $\alpha(\alpha')$ -фазы пластинчатой морфологии, а также светлыми прослойками, вероятно β_{Zr} -фазы (рисунок

4.8 а, б, в). Представленная микроструктура сплава Zr-2.5Nb соответствует горячей деформации сплава в $\alpha+\beta$ -области с последующим сравнительно медленным охлаждением [43, 69].

Интересно отметить, выявленные EBSD в структуре сравнительно крупные области α -фазы, имеющие практически одну ориентацию, но характеризующиеся наличием поверхностного рельефа, соответствующего набору параллельных пластин (верхний левый угол рисунок 4.8 г, д, е). Спектр углов разориентаций междокристаллитных границ α -фазы (рисунок 4.8 ж) показал наличие сильно размытых максимумов на $\sim 60^\circ$ и $\sim 90^\circ$. Кристаллографическая текстура сплава в исходном состоянии являлась сложной аксиальной, состоящей из рассеянных ориентаций $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ и $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ (рисунок 4.8 з), иначе: гексагональная призма, которая вращается вокруг основных векторов лежащих в базисной плоскости, параллельной оси трубного изделия.

По результатам СЭМ микроструктуры образцов, охлажденных с различной скоростью из высокотемпературной β -области, имеют как общие черты, так и значительные отличия (рисунок 4.9). Наибольшее сходство наблюдается между образцами, охлажденными в воде и на воздухе. Структура указанных образцов состоит из отдельных крупных и наборов дисперсных пластин $\alpha'(\alpha)$ -фазы иногда характеризующихся заостренным основанием (рисунок 4.9 а, в). В образце, охлаждение которого проходило на воздухе, между пластинами $\alpha'(\alpha)$ -фазы наблюдались тонкие светлые прослойки, схожие с теми, что фиксировались в исходной микроструктуре (рисунок 4.9 г). Структурное состояние образца, охлажденного в печи, характеризовалось крупными пластинами α -фазы с близкими размерами и более гладкими границами в основании, а также хорошо видимыми прослойками второй фазы, предположительно β_{Zr} -фазы (рисунок 4.9 д, е).

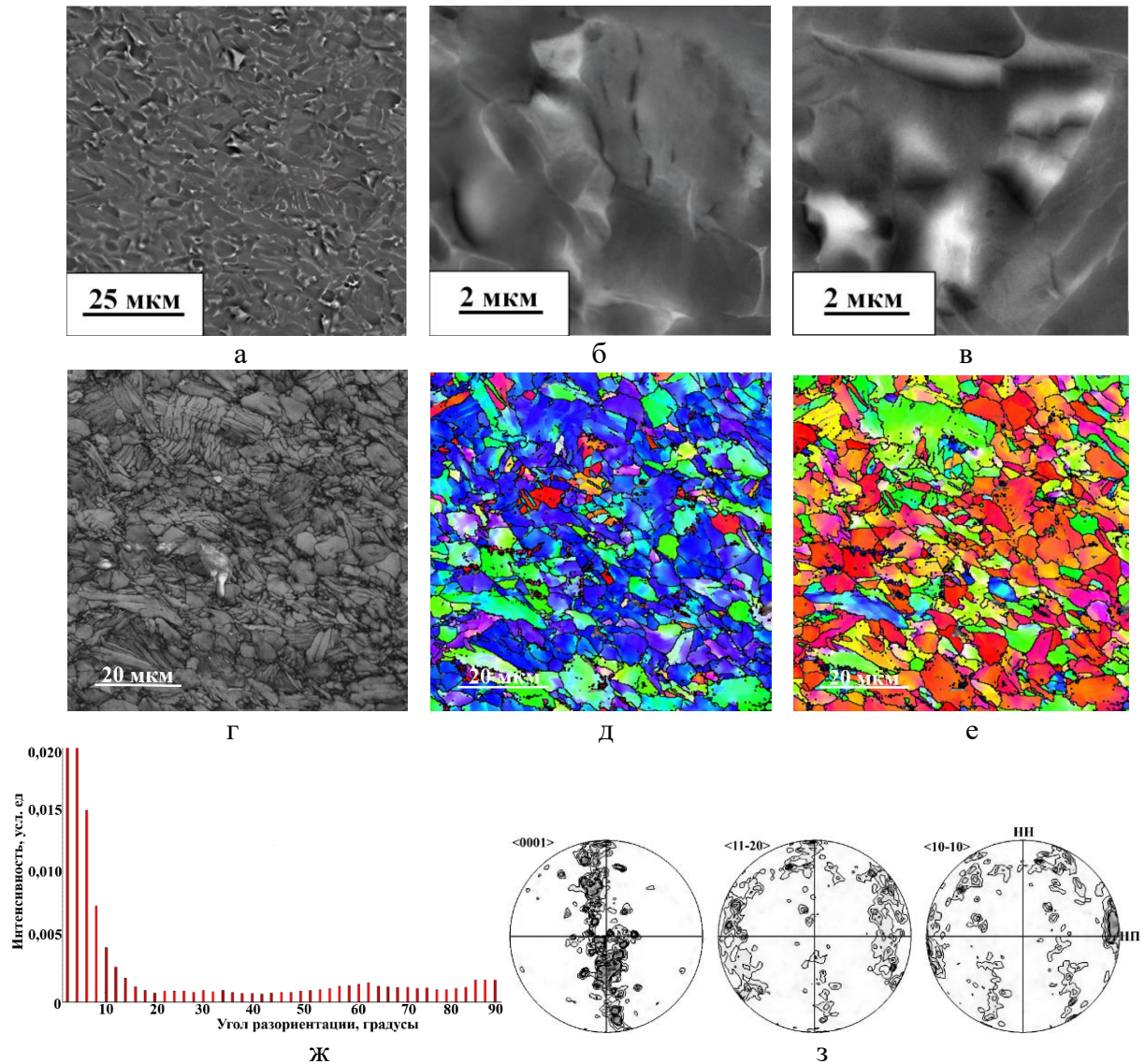


Рисунок 4.8 – Микроструктура и текстура сплава Zr-2.5Nb в исходном состоянии: а, б, в – СЭМ, отраженные электроны; г, д, е – ориентационные карты (EBSD), г – обратно рассеянные электроны, д, е – раскраски в соответствие с ОПФ с направлений максимального удлинения (д) и нормального к нему направления (е); ж – спектр распределения разориентаций межкристаллитных границ; з – ППФ $\langle 0001 \rangle$, $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, $\langle 10\bar{1}0 \rangle$

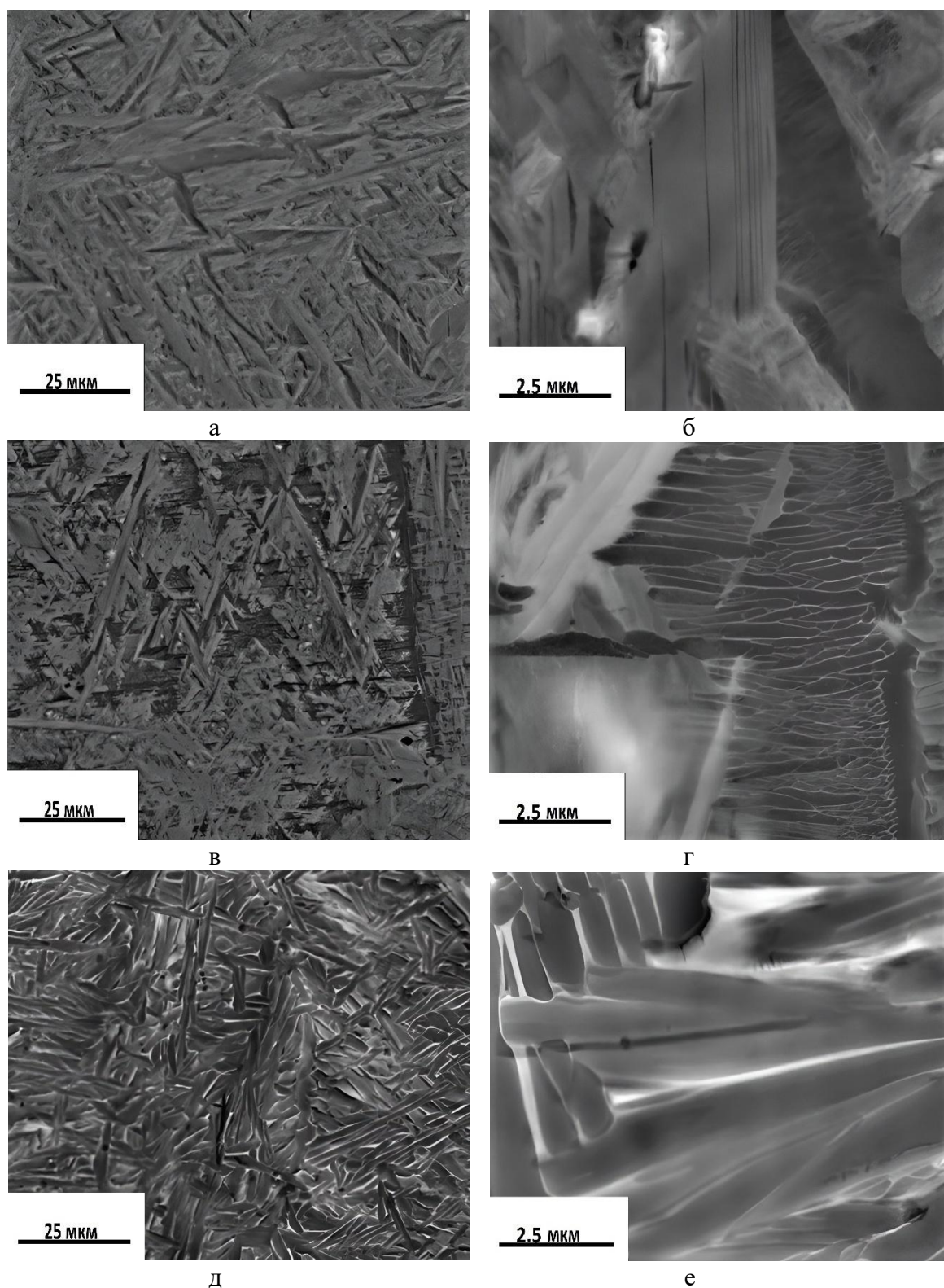


Рисунок 4.9 – Микроструктура сплава Zr-2.5Nb после охлаждения с различными скоростями (СЭМ, отраженные электроны): а, б – закалка в воду; в, г – охлаждение на воздухе; д, е – охлаждение в печи

Результаты ориентационной микроскопии показали, что вне зависимости от скорости охлаждения достаточно заметно проявляются области, соответствующие исходным зернам

высокотемпературной β -фазы (рисунок 4.10 а, б, г, д, ж, з). Практически полная реконструкция ($\geq 96\%$) высокотемпературной структуры ОЦК-фазы с использованием ОС Бюргерса, подтверждает наличие доминирующей сдвиговой составляющей в механизмах фазовых превращений при всех скоростях охлаждения (рисунок 4.10 в, е, и). Структура высокотемпературной β -фазы характеризовалась близким исходным размером зерен для всех термических обработок. Наблюдались различия в морфологии границ реконструированных зерен после разных видов охлаждения образцов (рисунок 4.10 в, е, и). Границы зерен после охлаждения на воздухе, и, в особенности, в печи отличались большей изрезанностью, «зубчатостью». Данный эффект, очевидно, связан с ошибками при реконструкции высокотемпературной фазы и будет обсужден в дальнейшем (см. раздел 4.3).

Охлаждение в воде привело к формированию крупных отдельных пластин α'_{Zr} -фазы шириной до 10–15 мкм и длиной, достигающей половины размера зерна бывшей высокотемпературной β -фазы (~ 50 мкм), а также мелкодисперсных пластин α'_{Zr} -фазы, образующих пакеты (рисунок 4.10 а, б). Для образцов, прошедших охлаждение на воздухе, наблюдалось более равномерное распределение по размерам пластин α'_{Zr} -фазы (рисунок 4.10 г, д). Следует отметить наличие прослоек одной ориентации α'_{Zr} -фазы по границам бывшего высокотемпературного зерна β -фазы (рисунок 4.10 г, д).

Локальный кристаллографический анализ для образцов, охлажденных в воде и на воздухе выявил, что в крупных пластинах α' -фазы наблюдаются дополнительные высокоугловые границы, разбивающие крупные пластины на кристаллиты разных ориентаций, но имеющих общие кристаллографические элементы, напоминающие по морфологии двойники (рисунок 4.10 б, д). Часть подобных пластин характеризуются углами разориентации близкими к 60° вокруг оси « c_a » и могут быть классифицированы как двойники типа $\{10\bar{1}1\}$. Остальные подобные пластины характеризуются наличием углов разориентаций $\sim 85^\circ$ вокруг оси « c_a » и могут относиться к двойникам типа $\{10\bar{1}2\}$. Исходя из анализа полученной микроструктуры после охлаждения в воде и на воздухе, можно сделать предположение, что между температурой начала $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращения и температурой его окончания образовывались α' -пластины, состоящие из относительно крупных чередующихся двойников, и на более поздней стадии превращения возникали дисперсные пластины α' -фазы. Одновременное образование двойников разного типа, по-видимому, связано с компенсацией упругих напряжений при фазовом превращении $\beta \rightarrow \alpha'$ [28].

Образец после охлаждения в печи характеризуется наличием так называемой структуры «корзиночного плетения» [1, 2] в виде «наслаивающихся» друг на друга пластин α_{Zr} -фазы с прослойками, вероятно β_{Zr} -фазы, по их границам, (рисунок 4.9 д, е; рисунок 4.10 ж, з). Размеры

всех пластин α -фазы значительно меньше размера высокотемпературного родительского зерна β -фазы. Это свидетельствует о том, что местами зарождения α -пластин во внутренних объемах высокотемпературного зерна β -фазы являются уже ранее сформированные пластины α -фазы, зарождение которых происходило на границах высокотемпературной фазы.

Для всех скоростей охлаждения в спектрах разориентаций межкристаллитных границ $\alpha'(\alpha)$ -фазы наблюдаются интенсивные максимумы на углах близких к 60° и 90° , а также менее значительные пики на углах около 10° , 30° и 73° (рисунок 4.11). Наличие в спектрах сложного составного пика на 60° , а также пиков на 10° и 90° полностью соответствует теоретически рассчитанным [192] и экспериментально подтвержденным [25, 195] ГПУ-структурам, образовавшимся при ОЦК $\rightarrow$ ГПУ превращении по сдвиговому механизму в соответствии с ОС Бюргерса. Важно отметить, что практически все границы между $\alpha'(\alpha)$ -кристаллитами, находящиеся внутри исходных β -зерен, практически точно соответствуют «Бюргеровским» границам (отклонение меньше 1°).

Ориентационный анализ (EBSD) во всех исследуемых образцах позволил выявить наличие β -фазы: при охлаждении в воде не более 0,2%, на воздухе не более 0,3%, в печи не более 2,4%. Следует отметить, что результаты ориентационного фазового анализа малых областей, находящихся на стыке кристаллитов основной фазы, то есть в наиболее трудно идентифицируемых местах, не могут быть использованы для достоверного определения объемной доли дисперсных выделений. Однако, с учетом того, что при ориентационном анализе при любых процедурах обработки изображений не возникают «новые» ориентировки, данные EBSD могут быть использованы для анализа взаимных разориентаций между соседствующими фазовыми составляющими.

Для всех образцов наблюдаются качественно схожие спектры угловых отклонений межфазных границ $\beta/\alpha'(\alpha)$ от «Бюргерсовских» разориентаций (рисунок 4.11). Во всех спектрах наблюдаются пики на углах 0° , $\sim 30^\circ$, $\sim 35^\circ$, $\sim 42^\circ$. Появление указанного спектра описано в главе 3. По всей видимости спектр с пиками на углах $\sim 30^\circ$, $\sim 35^\circ$, $\sim 42^\circ$ является ошибочным, возникающий при неудовлетворительном идентифицировании картин линий Кикучи и использовании преобразования Хафа (см. раздел 3).

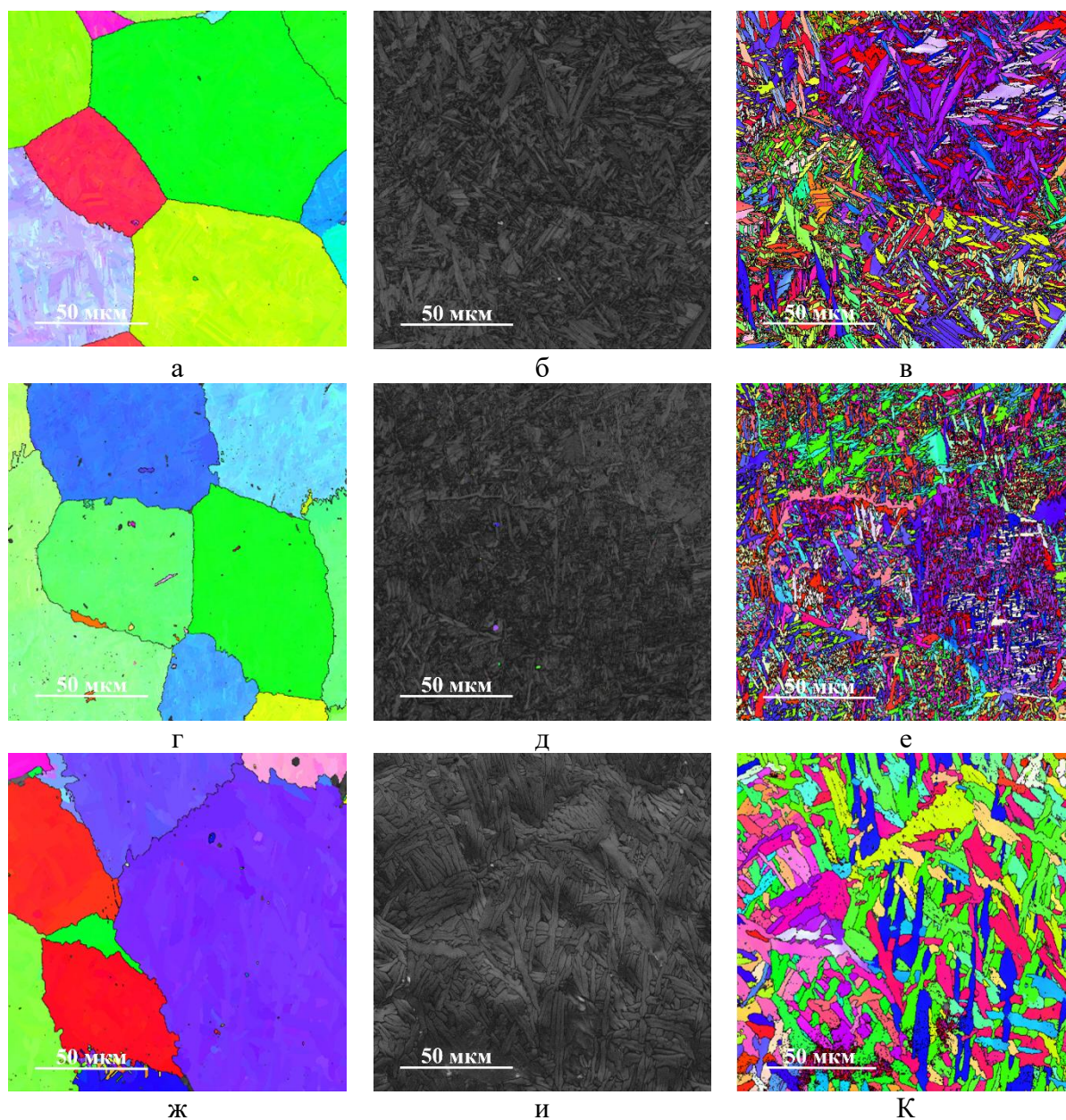


Рисунок 4.10 Особенности микроструктуры сплава Zr-2.5Nb после охлаждения из высокотемпературной β -области в воде (а, б, г), на воздухе (г, д, е), на металлической плите (ж, и, к) и в печи (л, м, н): а, г, ж, л – карты основных ориентаций зерен восстановленной высокотемпературной β -фазы в поперечном направлении относительно оси трубы; б, д, и, м – карты интенсивности дифракции обратно рассеянных электронов; в, е, к, н – карты основных ориентаций кристаллитов α -фазы в поперечном направлении относительно оси трубы

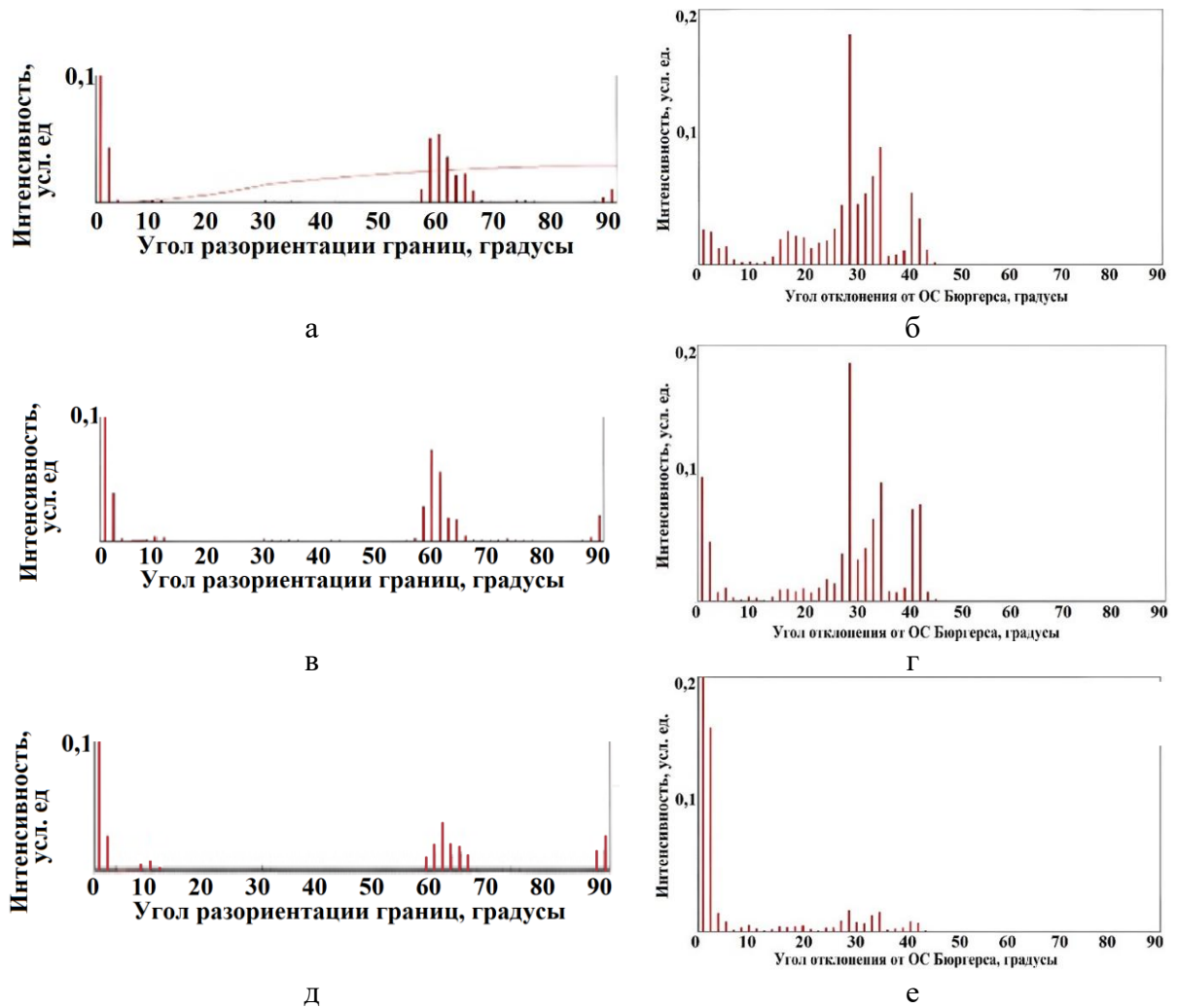


Рисунок 4.11 – Спектры углов разориентаций межкристаллитных границ $\alpha'(\alpha)$ -фазы (а, в, д) и углов отклонений $\alpha'(\alpha)/\beta$ -межфазных границ от ОС Бюргерса после охлаждения: а, б – в воде; в, г – на воздухе; д, е – в печи

Результаты ПЭМ исследований позволили значительно расширить представление о протекании процессов $\beta \rightarrow \alpha'(\alpha)$ -фазового превращения. Стоит сказать, что электролитически полированные образцы для ПЭМ проходили дополнительную очистку в установке ионного травления. Ионная полировка/травление приводит к появлению новых дефектов кристаллического строения, что особенно характерно для циркониевых сплавов.

Структурно-фазовое состояние образца, прошедшего охлаждение в воде, характеризуется α' -фазой пластинчатой морфологии (рисунок 4.12 а, б). Внутри пластин наблюдаются чередующиеся двойниковые структуры, которые по данным EBSD анализа идентифицированы как двойники, сформированные при фазовом превращении (рисунок 4.12 а, б). Во внутренних объемах двойниковых структур первого порядка наблюдаются более тонкие полосы размерами до 50 нм, предположительно, двойники деформации (рисунок 4.12 а, б). Формирование дополнительных двойников связано с релаксацией внутренних напряжений,

возникших при сдвиговом фазовом превращении. В режиме высокого разрешения наблюдаются искажения кристаллической решетки вблизи границ двойников и пластин α' -фазы (рисунок 4.12 в), появление которых может быть обусловлено термической обработкой и/или пробоподготовкой (ионным травлением). Анализ быстрого Фурье преобразования с локальных областей выявил наличие α' -фазы (рисунок 4.12 г-е) и двойниковых структур (рисунок 4.12 г).

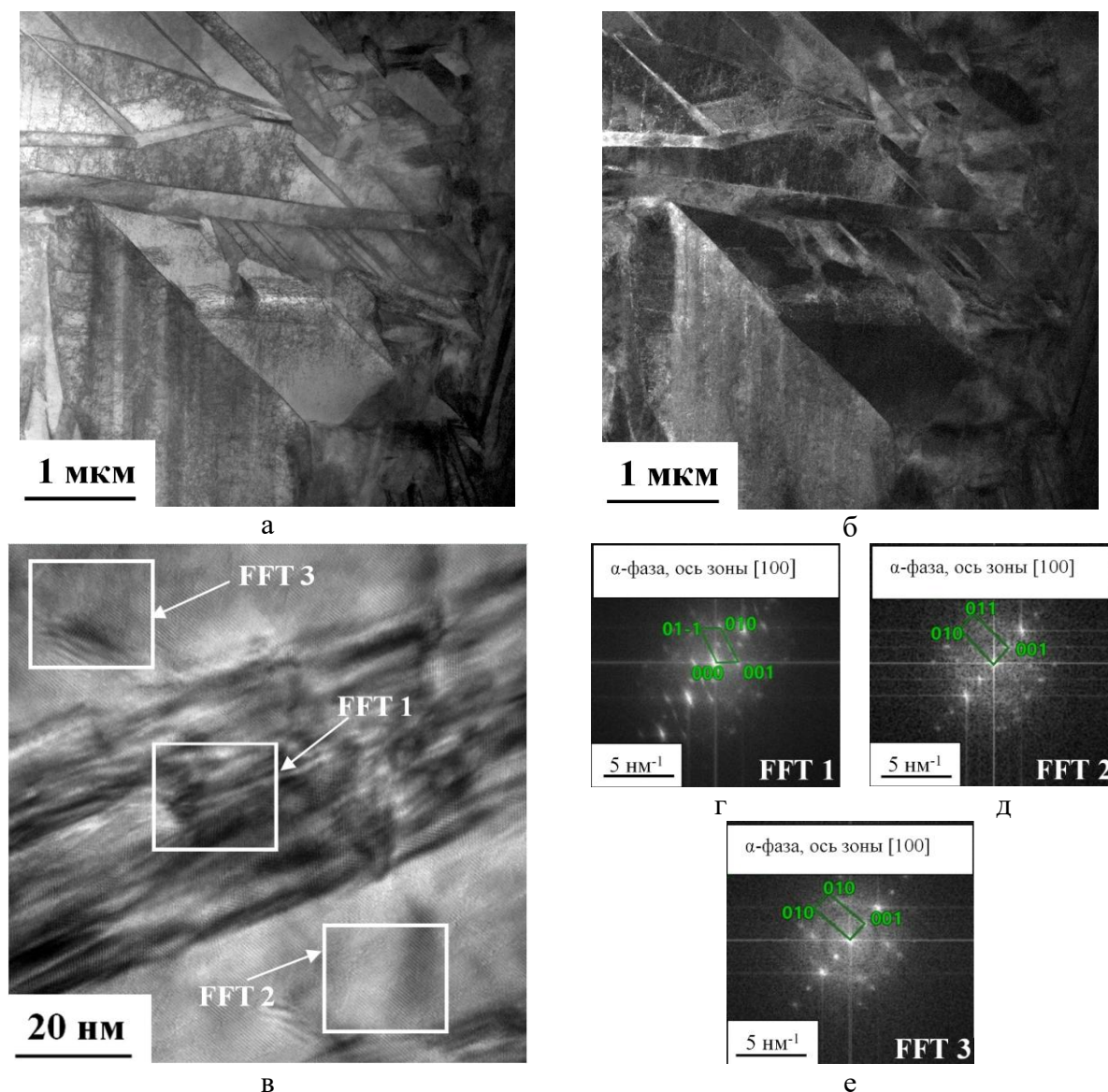


Рисунок 4.12 – Результаты ПЭМ исследований (в режиме сканирования) сплава Zr-2.5Nb после охлаждения в воде из однофазной высокотемпературной области: а – светлопольное изображение (BF-S); б – темнопольно изображение (детектор DF-I); в – изображение в режиме высокого разрешения с отмеченными областями быстрого Фурье преобразования; г, д, е – анализ быстрого Фурье преобразования α' -фазы

Химический анализ (EDX) показал, что основные элементы сплава Zr-2.5Nb в результате быстрого охлаждения из высокотемпературной β -области распределены сравнительно равномерно в структуре материала вне зависимости от ее масштабного уровня (рисунок 4.13).

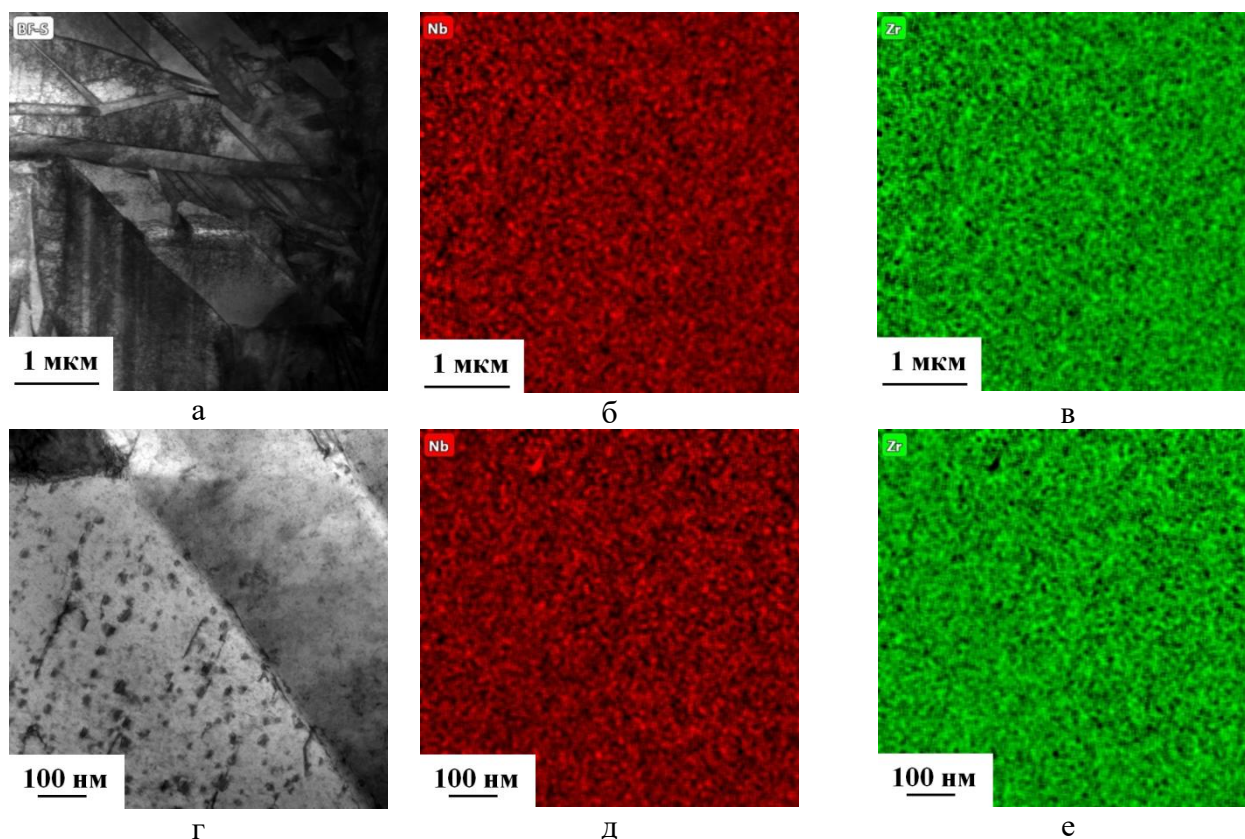


Рисунок 4.13 – Карты распределения Zr (б, д) и Nb (в, е) в микроструктуре сплава Zr-2.5Nb после охлаждения в воде из однофазной высокотемпературной β -области

Для микроструктуры образца, охлажденного на воздухе из высокотемпературной β -области, выявлено двухфазное $\alpha+\beta$ -состояние (рисунок 4.14). α -фаза характеризуется пластинчатой морфологией, формирующей отдельные пакеты (рисунок 4.14 а, б). Между пластинами α -фазы выявлены тонкие прослойки β_{Zr} -фазы (рисунок 4.12 а, б, в). По результатам EDX-анализа зафиксировано обогащение по Nb (до ~12,8 ат. %) в тонких прослойках β -фазы (таблица 4.1, рисунок 4.12). Распределение Nb в прослойках β -фазы неоднородно, что может быть связано с особенностями проведения EDX анализа на образцах с неравномерной толщиной. Также это может говорить о неполном протекании диффузионных процессов перераспределения элементов между α - и β -фазами. Анализ структуры сплава в режиме высокого разрешения показал наличие искажений кристаллической решетки как на межфазных α/β -границах, так и во внутренних объемах α - и β -фаз (рисунок 4.14 в). На локальных

электронограммах, полученных быстрым преобразованием Фурье отмечено наличие β -фазы (рисунок 4.14 г).

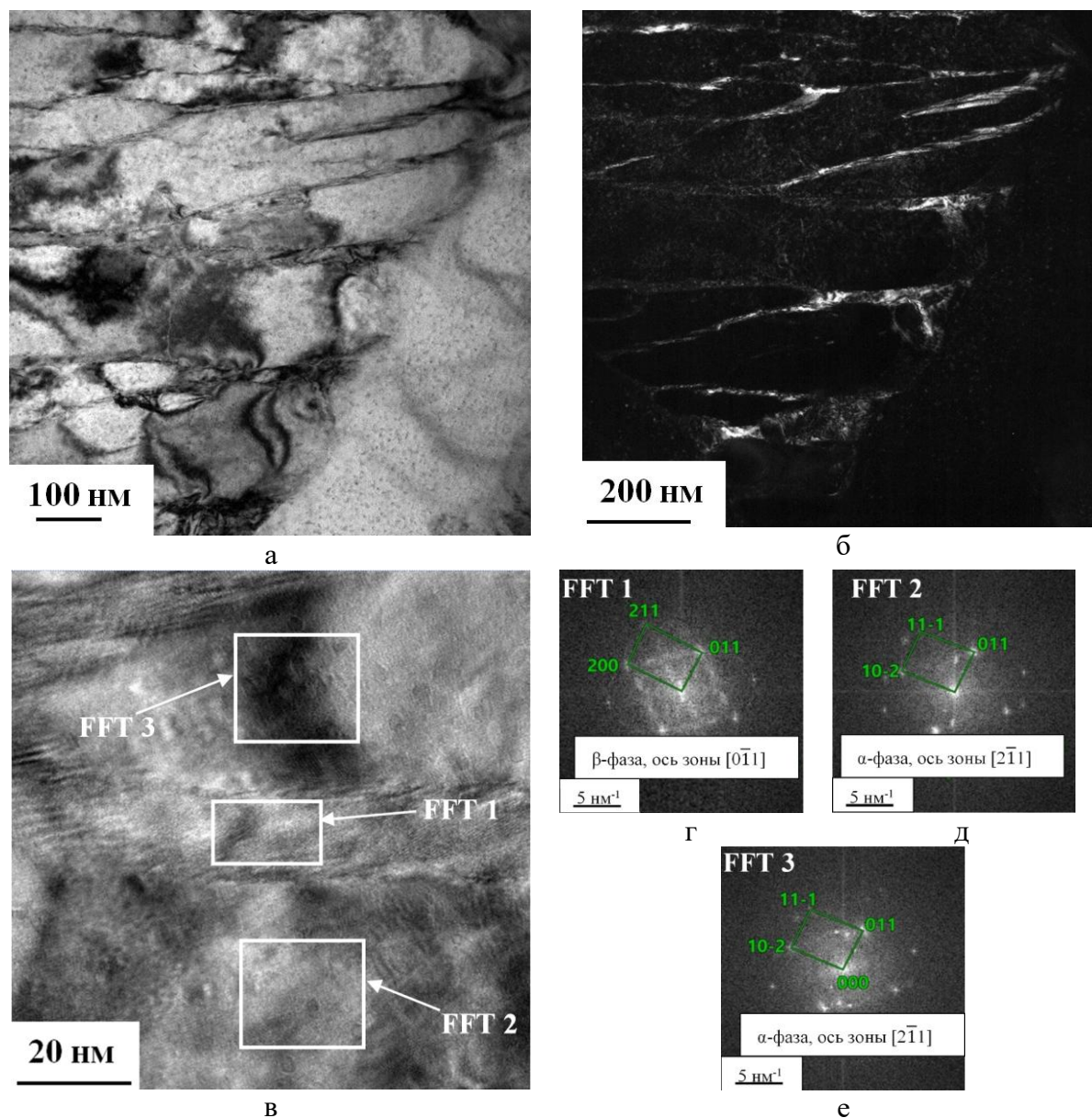


Рисунок 4.14 – Результаты ПЭМ исследований сплава Zr-2.5Nb после охлаждения на воздухе из однофазной высокотемпературной области: а – светлопольное изображение; б – темнопольно изображение (детектор DF-I); в – изображение в режиме высокого разрешения с отмеченными областями быстрого Фурье преобразования; г, д, е – анализ быстрого Фурье преобразования α' - (д, е) и β_{Zr} -фазы

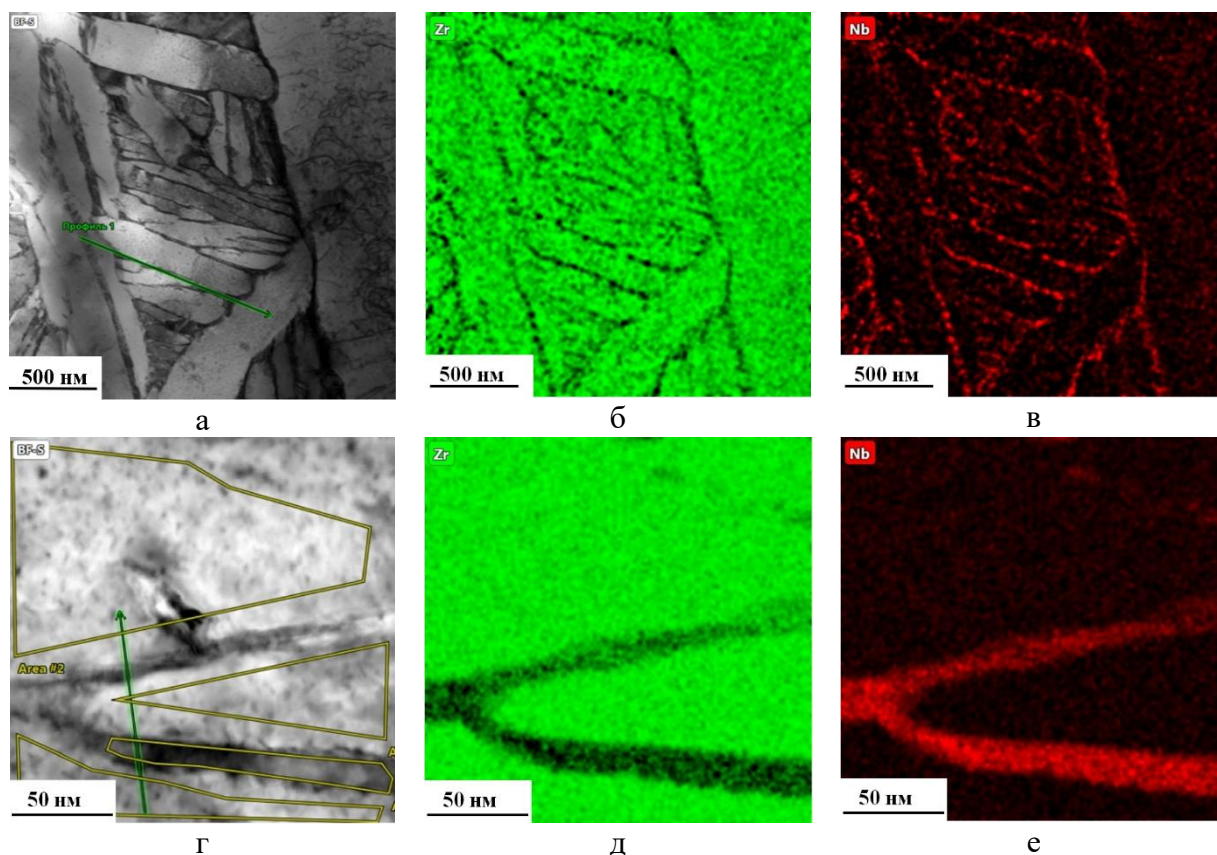


Рисунок 4.15 – Карты распределения Zr (б, д) и Nb (в, е) в микроструктуре сплава Zr-2.5Nb после охлаждения на воздухе из однофазной высокотемпературной β -области

Охлаждение в печи из высокотемпературной β -области привело к образованию в образце сплава Zr-2.5Nb двухфазного $\alpha+\beta$ -состояния (рисунок 4.16). Для α -фазы характерно пластинчатая морфология. По границам пластин α -фазы наблюдаются прослойки β -фазы (рисунок 4.16). Внутри пластин α -фазы наблюдаются линзообразные дефекты, характеризующиеся строгим геометрическим расположением, предположительно являющиеся дефектами упаковки (рисунок 4.16 а, б; рисунок 4.17 а).

Результаты EDX-анализа показали неравномерное распределение Nb между α - и β -фазами (рисунок 4.17 б, в, д, е). Происходит обогащение Nb прослоек β -фазы до $\sim 19,4$ ат. %, тогда как в α -фазы содержание Nb не превышает $\sim 0,5$ ат. % (таблица 4.1). Распределение Nb в β -фазе практически равномерное (рисунок 4.17 в, е). В режиме высокого разрешения зафиксированы искажения кристаллической решетки α - и β -фаз как на межфазных границах, так и в их внутренних объемах (рисунки 4.16 в; 4.17 г). Анализ быстрого Фурье преобразования с отдельных кристаллитов показал характерные рефлексы для β_{Zr} -фазы (рисунок 4.16 д).

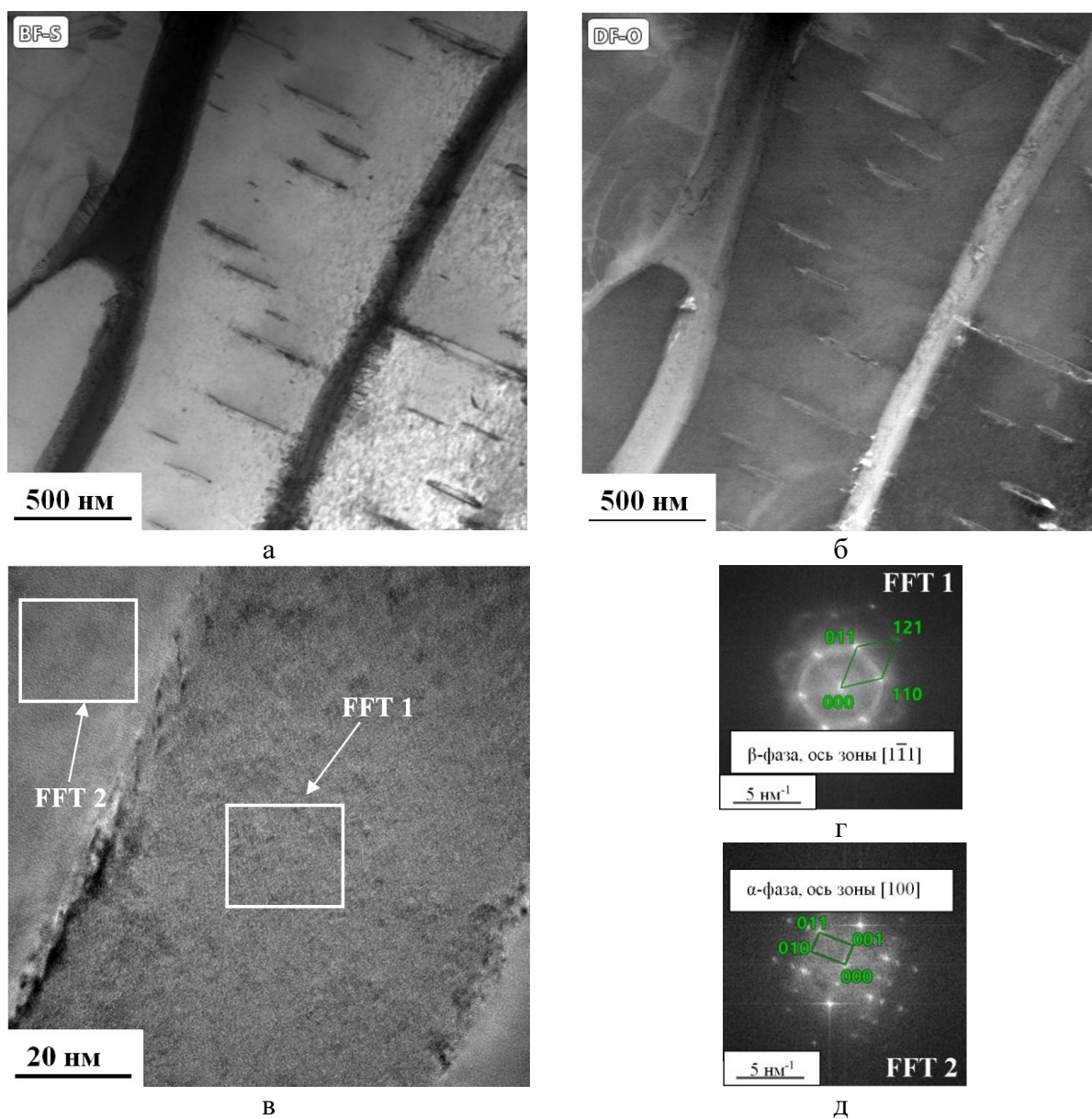


Рисунок 4.16 – Результаты ПЭМ исследований сплава Zr-2.5Nb после охлаждения в печи из однофазной высокотемпературной области: а – светлопольное изображение; б – темнопольно изображение (детектор DF-O); в – изображение в режиме высокого разрешения с отмеченными областями быстрого Фурье преобразования; г, д – анализ быстрого Фурье преобразования β_{Zr} - (г) и α -фаз (д)

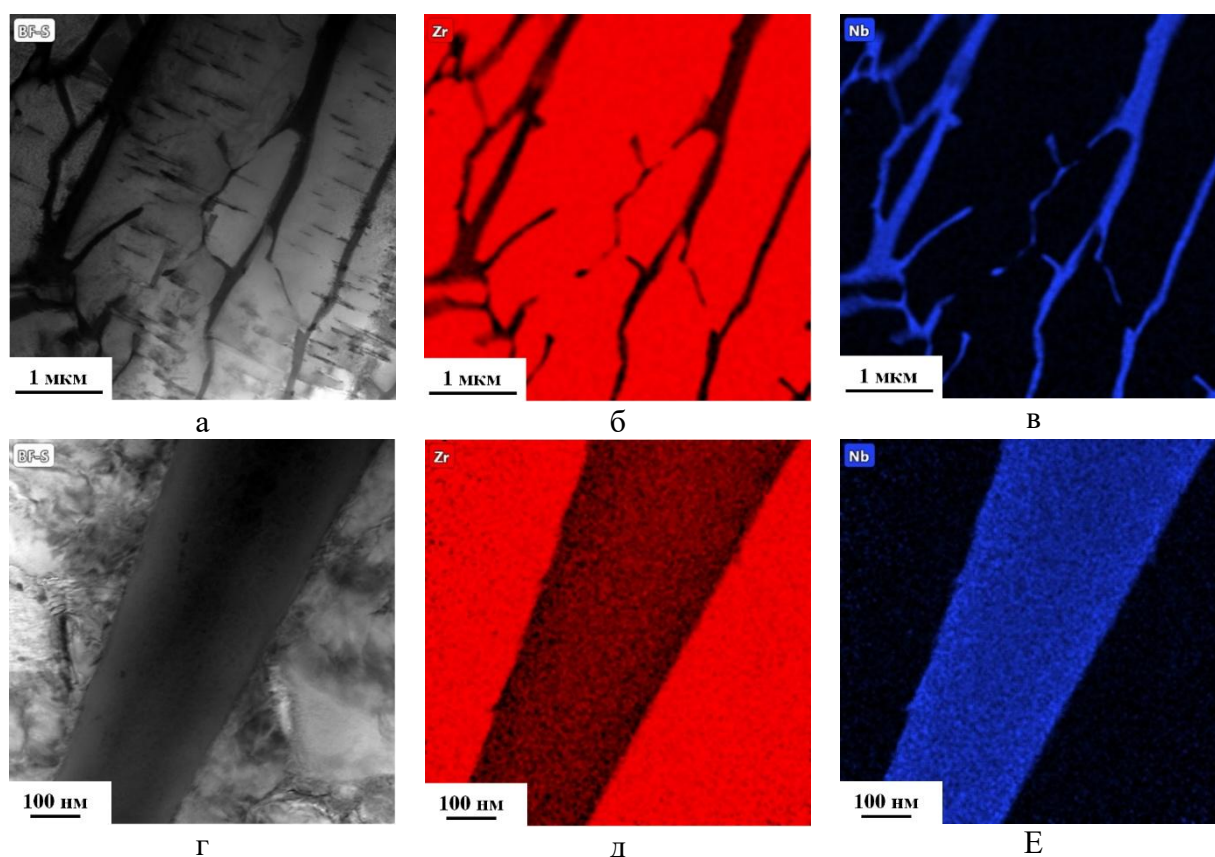


Рисунок 4.17 – Карты распределения Zr (б, д) и Nb (в, е) в микроструктуре сплава Zr-2.5Nb после охлаждения в печи из однофазной высокотемпературной β -области

Таблица 4.1. Результаты EDX анализа для α - и β -фаз в сплаве Zr-2.5Nb

Среда охлаждения	Участок анализа			
	α -фаза		β -фаза	
	Содержание Zr, ат. %	Содержание Nb, ат. %	Содержание Zr, ат. %	Содержание Nb, ат. %
Вода	~97,9	~2,1	—	
Воздух	~98,9	~1,1	~87,2	~12,8
Печь	~99,5	~0,5	~80,6	~19,4

По результатам ПЭМ исследований образцов сплава Zr-2.5Nb, охлажденных с различной скоростью из высокотемпературной β -области, можно утверждать, что при уменьшении скорости охлаждения (таблица 4.1): 1) увеличивается визуально фиксируемая доля β -фазы; 2) размер прослоек β -фазы заметно увеличивается; 3) содержание Nb в прослойках β -фазы увеличивается и приближается к точке монотектоидного превращения за счет протекания диффузионных процессов.

РСФА образцов сплава Zr-2.5Nb в целом подтвердил результаты сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 4.18, таблицы 4.2-4.3). В случае образца, охлажденного в воде, наличие β_{Zr} -фазы не выявлено. Важно отметить значительные расхождения в параметрах решетки α' -фазы у образцов, закаленных в воду, и α -фазы у образцов, охлажденных с печью. Очевидно, расхождения в параметрах решетки свидетельствует о наличии в α' -фазе при сдвиговом превращении термодинамически неравновесной концентрации атомов Nb и микронапряжений.

При охлаждении образцов на воздухе и в печи наблюдается двухфазное $\alpha+\beta$ состояние. Доля β_{Zr} -фазы в сплаве для указанных образцов показывает сильную зависимость количества ОЦК-фазы от скорости охлаждения. Содержание Nb в β_{Zr} -фазе варьируется от 18,8 до 26,4 ат. % и близко по составу к точке неинвариантного превращения, по сравнению с концентрацией Nb в β_{Nb} -фазе, формирующейся в результате неинвариантного превращения (~90 ат. %) в соответствие с равновесной диаграммой состояния (таблица 4.2).

Обращает на себя внимание значительные отличия концентраций Nb в β_{Zr} -фазе между РСФ- и EDX-анализами в случае печного охлаждения (таблица 4.3). Высокое содержание Nb в β_{Zr} -фазе, зафиксированное интегрально методом РСФА, не приводит к балансу в циркониевом сплаве с 2.5 ат. % Nb и противоречит равновесной фазовой диаграмме. При этом, подобное «повышенное» содержание Nb наблюдалось в работах [74-75, 92, 94-96]. Результаты ПЭМ исследований указывают на неоднородность β -фазы, что может свидетельствовать о протекании распада $\beta \rightarrow \alpha + \beta_{\text{Nb}}$. Таким образом, в случае интегральной оценки содержания Nb в β -фазе, в которой начинается распад согласно равновесной фазовой диаграмме, происходит усреднение параметров решетки продуктов распада и остаточной β -фазы.

Таблица 4.2 – Результаты рентгеноструктурного анализа

Образец	Параметр решетки фаз, нм			Напряжения, угловые минуты	
	α		β	B_{205} (136°)	B_{006} (127°)
	a	c	a		
Исходный	0.3228	0.5146	0.3520	77±8	76±8
Вода	0.3223	0.5146	-	79±8	77±8
Воздух	0.3232	0.5149	0.3536	58±6	74±8
Печь	0.3233	0.5150	0.3514	25±3	31±3

Таблица 4.3 – Результаты рентгенофазового и EDX анализов

Образец	Рентгенофазовый анализ			Концентрации элементов по результатам EDX анализа, ат. %			
	Содержание фаз, %		Концентрация Nb в β , ат. %	α		β	
	α -Zr-фаза	β -фаза		Zr	Nb	Zr	Nb
Исходный	97.5 $\pm$ 0.2	2.5 $\pm$ 0.2	24.4 $\pm$ 0.4	—	—	—	—
Вода	100	-	-	~97,9	~2,1	—	—
Воздух	95.2 $\pm$ 0.2	4.6 $\pm$ 0.2	18.8 $\pm$ 0.4	~98,9	~1,1	~87,2	~12,8
Печь	89.1 $\pm$ 0.6	10.9 $\pm$ 0.6	26.5 $\pm$ 0.4	~99,5	~0,5	~80,6	~19,4

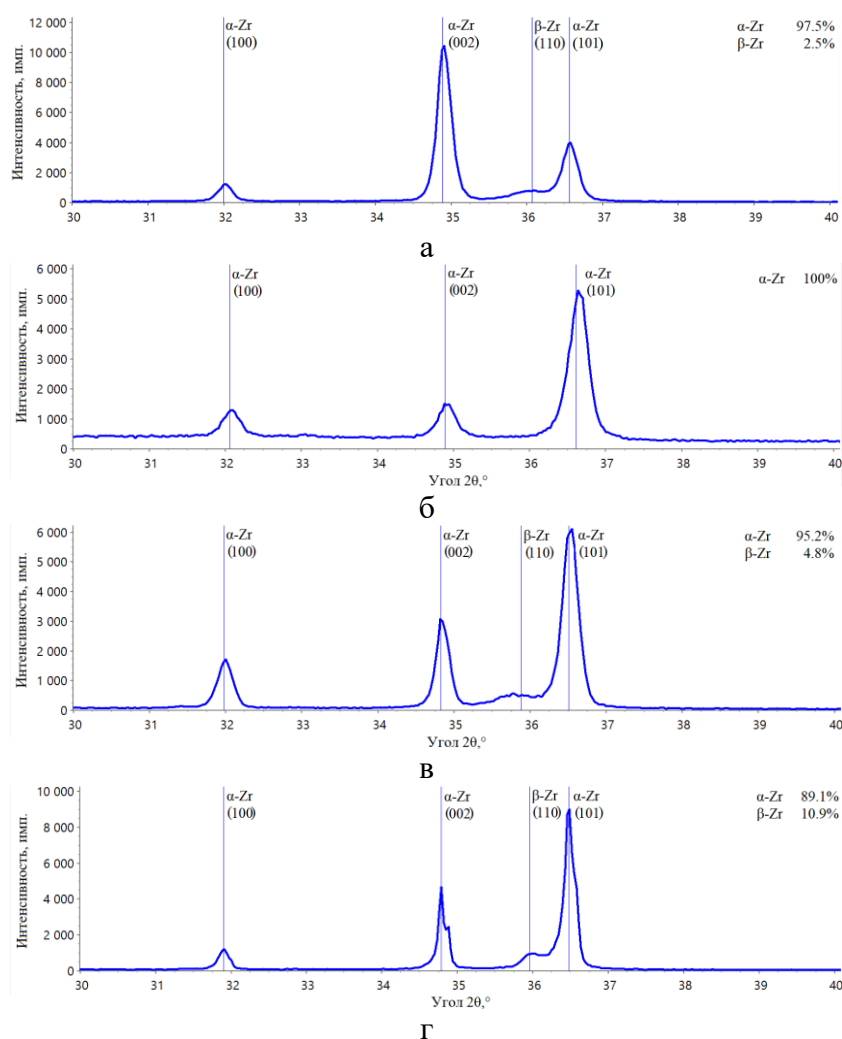


Рисунок 4.18 Дифрактограммы образцов сплава Э125 в исходном состоянии (а) и после различных скоростей охлаждения из однофазной высокотемпературной области (б-д): а – исходное состояние, образец №1; б – после охлаждения в воде; в – после охлаждения на стальной пластине, г – после охлаждения на воздухе; д – после охлаждения в печи

4.3 Формирование структурно-фазового состояния сплава Zr-2.5Nb после охлаждения из высокотемпературной β -области с контролируемой скоростью

С целью подтверждения и уточнения, полученных в разделе 4.2 результатов по формированию структуры сплава Zr-2.5Nb в процессе медленного охлаждения, были проведены дополнительные структурные исследования образца, изготовленного по технологии II, прошедшего нагрев до 1050 °С и последующее контролируемое охлаждения со скоростью 5 °/мин (0,083 °/с) в dilatометре. Знание точной скорости охлаждения, а также критических температур также позволяет сделать некоторые оценки кинетических параметров процесса $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения.

Анализ микроструктуры сплава Zr-2.5Nb после контролируемого охлаждения из высокотемпературной области (рисунок 4.19, 4.20) показал идентичность структурно-фазового состояния с образцом после печного (наиболее медленного) охлаждения (рисунок 4.4; рисунок 4.5 б, г, е; рисунок 4.10 ж, з). При этом существенный перегрев выше $T_{пп}$ способствовал росту зерна высокотемпературной β -фазы (рисунок 4.19; рисунок 4.21). Дальнейшее охлаждение, сопровождающееся ОЦК $\rightarrow$ ГПУ фазовым превращением, привело к увеличению размера структурных составляющих. В свою очередь крупный размер отдельных элементов структуры, дает возможность более подробного изучения процессов фазовых превращений, протекающих в сплаве.

Микроструктура сплава после контролируемого охлаждения являлась достаточно однородной, состоящей из пакетов пластин α -фазы (рисунок 4.19 а–г; рисунок 4.20 а–г). В пределах каждого пакета пластины имели одну и ту же кристаллографическую ориентацию (рисунок 4.20 а, в, г), при этом зачастую были разделены прослойками β -фазы, также характеризующейся одной и той же кристаллографической ориентацией, постоянной в пределах исходного β -зерна (рисунок 4.19, д, е).

Как и для всех образцов, охлажденных с различными скоростями из высокотемпературной β -области, в спектре углов разориентаций границ α -фазы наблюдаются: интенсивные сложный максимум на угле близком к 60°, заметный максимум на ~90° и слабый максимум на ~10° (рисунок 4.19 и; рисунок 4.20 д). Следует очередной раз подчеркнуть, что наличие данного спектра, соответствующего ОС Бюргерса, однозначно свидетельствует о доминировании кооперативной сдвиговой составляющей в механизме трансформации ОЦК $\rightarrow$ ГПУ-превращения согласно [15, 191].

Анализ спектров углов отклонений межфазных β/α -границ от ОС Бюргерса (рисунок рисунок 4.19 к; рисунок 4.20 е), показал что их практическое большинство находится вблизи «0», то есть практически точно соответствует ОС. Малое количество отклоненных от ОС

Бюргера границ на большие углы, по всей видимости, связано с ошибочной идентификацией фаз, которое происходит на любых границах, и преобразованием Хафа (см. результаты раздела 3).

Важно отметить, что реконструкция родительской высокотемпературной β -фазы происходила существенно не точно, но при этом содержала «очевидную» кристаллографическую ошибку (рисунок 4.21). В контрасте обратно рассеянных электронов явно наблюдались границы зерен бывшей высокотемпературной β -фазы с определенной ее ориентацией (рисунок 4.19, а, д, е). При реконструкции некоторые участки β -фазы, принадлежащие одному зерну, присоединялись к соседнему с ним зерну, формируя изрезанную границу (данный эффект отмечался ранее в разделах 4.1 и 4.2). Данная ошибка реконструкции β -фазы была связана с тем, что участки α -фазы по обе стороны границы исходной β -фазы содержали как минимум два совпадающих кристаллографических элемента (рисунок 4.19 в, г). Подобная ситуация возникает, если исходная β/β -граница является специальной, соответствующей РСУ-границам. Спектр специальных границ в реконструированной β -фазе (рисунок 4.20 ж), а также ориентации восстановленных зерен β -фазы (рисунок 4.20 е) показывают, что исходные разориентации между соседствующими зернами β -фазы были близки к $\Sigma 3$, $\Sigma 33$ с. Также важно подчеркнуть (см. раздел 4.1), что данные специальные разориентации – специальные границы, соответствуют границам на которых выполняется ОС Бюргера.

Результаты ПЭМ исследований (рисунок 4.22, 4.23) показали, что микроструктура образца сплава Zr-2.5Nb после контролируемого охлаждения из однофазной β -области состоит из α -фазы пластинчатой морфологии с прослойками β -фазы. Содержание Nb в β -фазе составляет ~16-25 ат. %, в среднем 18,5 ат. %, в α -фазе ~0,7 ат. % (рисунок 4.23 д, е; таблица 4.4, результаты EDS-анализа). В режиме высокого разрешения наноструктура характеризуется наличием существенных искажений кристаллической решетки как на межфазных границах α/β -фаз, так и в теле кристаллитов α - и β -фаз (рисунок 4.22 в). Анализ быстрого преобразования Фурье подтвердил наличие между пластинами α -фазы, прослоек β -фазы (рисунок 4.22 в, г).

Методом РСФА сплава Zr-2.5Nb после контролируемого охлаждения определено, что структурно-фазовое состояние близко к образцам после охлаждения в печи. Доля β -фазы в структуре составляет ~12,6%. Содержание Nb в β -фазе, рассчитанное по данным о периоде кристаллической решетки составляет в среднем 21,6 ат. %, что несколько расходится с результатами EDS-анализа (таблица 4.3). Объяснение данному расхождению дано в предыдущем разделе.

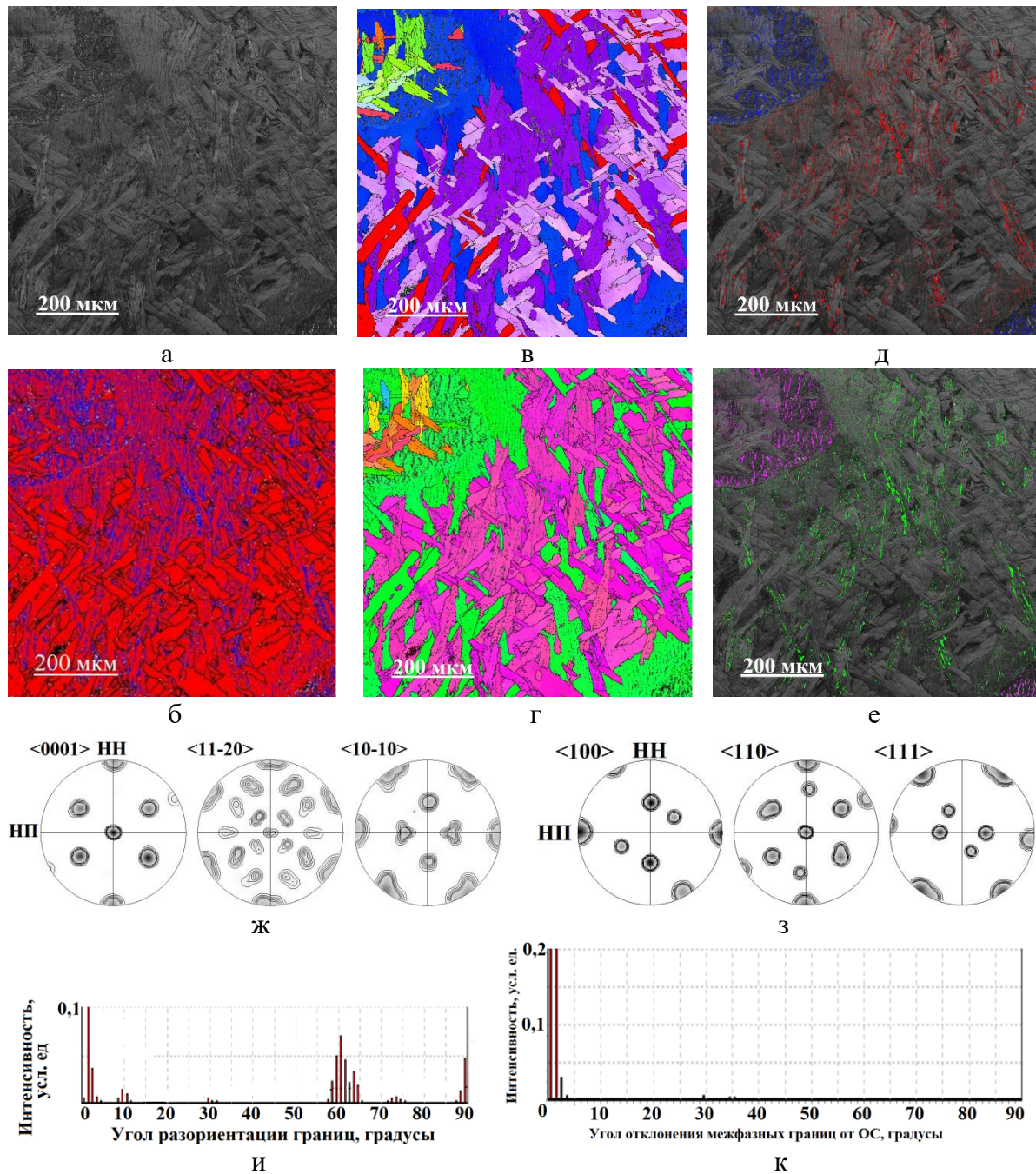


Рисунок 4.19 – Микроструктура (EBSD) сплава Zr-2.5Nb после контролируемого охлаждения из β -области (1050 °C): а – контраст в обратно отраженных электронах; б – фазовая карта (красный цвет – α -фаза, синий цвет – β -фаза); в, г – карты основных ориентаций α -фазы в поперечном (в) и продольном (г) направлениях относительно оси трубы; д, е – карты основных ориентаций β -фазы в поперечном (д) и продольном (е) направлениях относительно оси трубы; ж – ППФ α -фазы; з – ППФ β -фазы; и – спектр углов разориентаций межкристаллитных границ α -фазы; к – спектр угловых отклонений межфазных α/β -границ от идеальных ОС Бюргерса

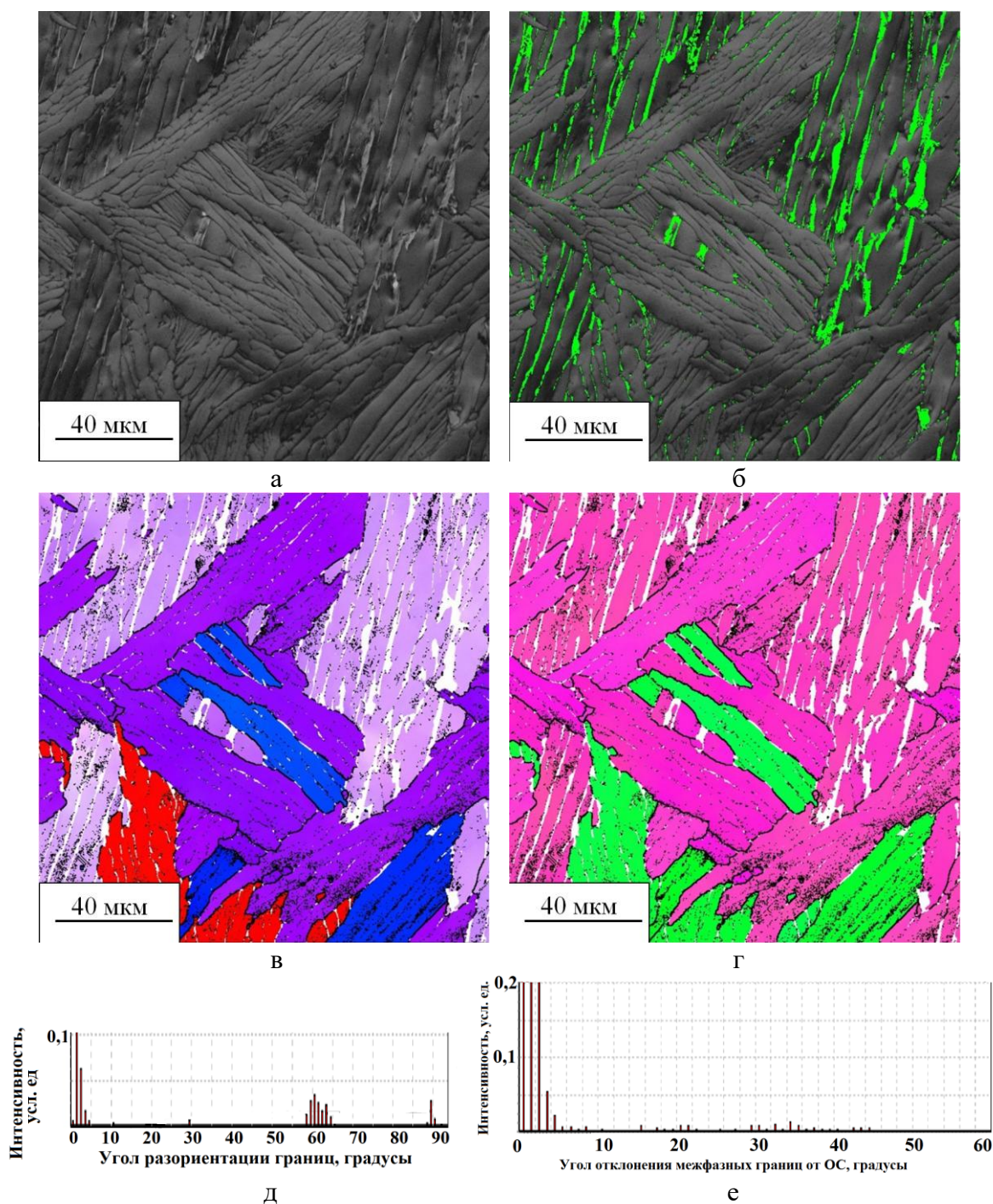


Рисунок 4.20 – Микроструктура (EBSD) локальной области сплава Zr-2.5Nb, находящейся в пределах одного исходного β -зерна после контролируемого охлаждения из β -области: а – контраст в обратно отраженных электронов; б – фазовая карта, зеленый цвет – β -фаза; в, г – карты основных ориентаций α -фазы в поперечном (в) и продольном (г) направлениях относительно оси трубы; и – спектр углов разориентаций межкристаллитных границ α -фазы; к – спектр угловых отклонений межфазных α/β -границ от идеальных ОС Бюргерса

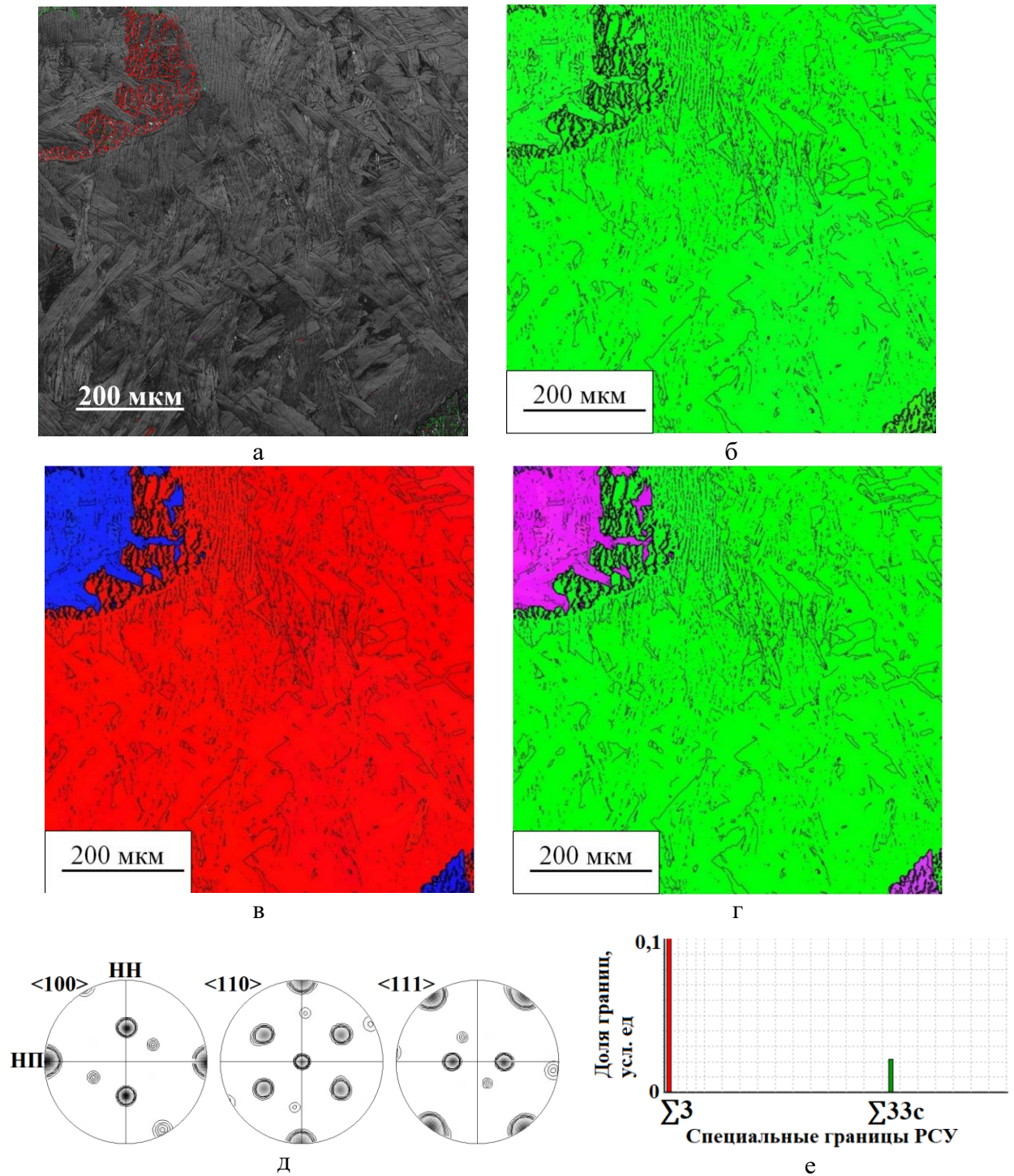


Рисунок 4.21 – Реконструкция высокотемпературной β -фазы для сплава Zr-2.5Nb после контролируемого охлаждения из β -области: а – контраст в обратно отраженных электронах с нанесением РСУ границ; б, в, г – карты основных ориентаций β -фазы в поперечном (в), продольном (г) и нормальном (в) направлениях относительно оси трубы; д– ППФ β -фазы в виде распределения полюсной плотности (е); ж – спектр РСУ-границ

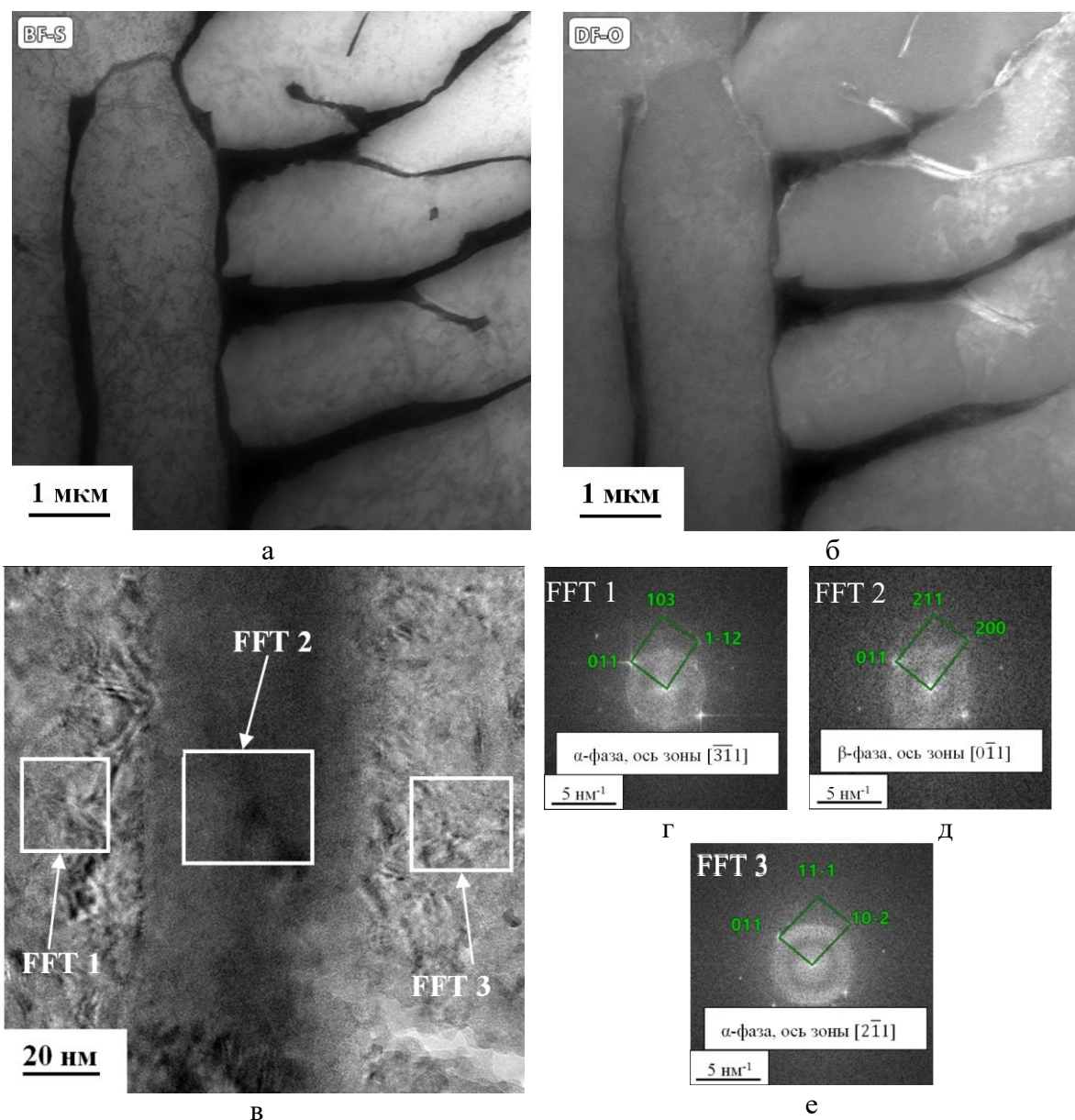


Рисунок 4.22 – Результаты ПЭМ исследований сплава Zr-2.5Nb после контролируемого охлаждения из однофазной высокотемпературной области: а – светлопольное изображение (детектор BF-S); б – темнопольное изображение (детектор DF-O); в – изображение в режиме высокого разрешения с отмеченными областями быстрого Фурье преобразования; г – анализ быстрого Фурье преобразования, полученного со структурных элементов α - (г, е) и β -фаз (д)

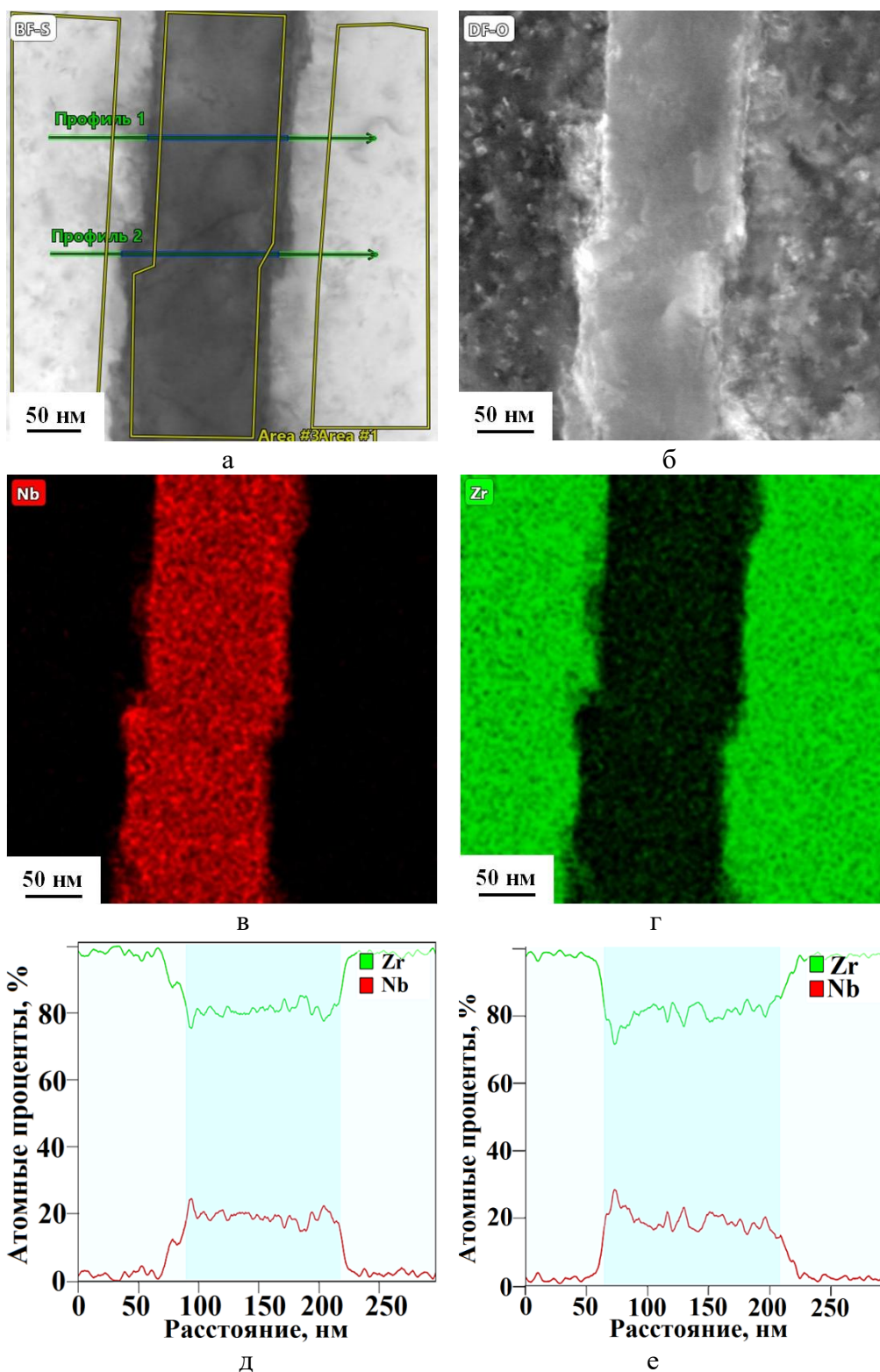


Рисунок 4.23 – Результаты ПЭМ исследований сплава Zr-2.5Nb после контролируемого охлаждения из однофазной высокотемпературной области: а – светловольное изображение с отмеченными участками проведения линий EDX анализа; б – темнопольное изображение (детектор DF-O); в, г – карты распределения Nb (в) и Zr (г); д, е – распределение концентраций Zr и Nb по линии сканирования (профили на (а)) через выделение β -фазы

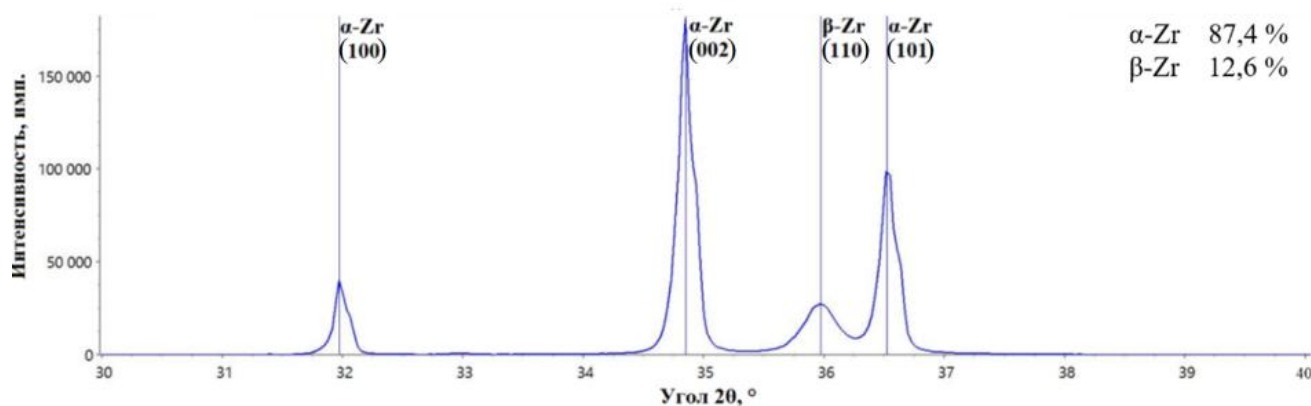


Рисунок 4.24 Дифрактограмма образца сплава Zr-2.5Nb после контролируемого охлаждения

Таблица 4.4 – Результаты РСФ и EDX анализов сплава Zr-2.5Nb после охлаждения от 1050 °C со скоростью 0,083 °/с

РСФА								Концентрации элементов по результатам EDX анализа, ат. %			
Параметр решетки фаз, нм			Напряжения, угловые минуты		Содержание фаз, %		Концен. Nb в β, ат. %	α		β	
α		β	B ₂₀₅ (136°)	B ₀₀₆ (127°)	α	β		Zr	Nb	Zr	Nb
a	c	a									
0,3231	0,5148	0,3530	22,0	132,1	87,4	12,6	21,6	99,3	0,7	81,5	18,5

4.4 Механизм фазового β(ОЦК)→α(ГПУ)-превращения в сплаве Zr-2.5Nb

По результатам проведенных структурных исследований после охлаждения из однофазной β-области с различными скоростями, а также опираясь на общепринятые представления об основных механизмах фазовых превращениях [191, 204]: 1) мартенситные, протекающие без изменения состава путем кооперативного (сдвигового) перемещения атомов на расстояния, менее межатомного; 2) нормальные полиморфные превращения (массивные) с кооперативным перемещением атомов, контролируемые диффузией на ближние расстояния; 3) диффузионные превращения (равновесный распад) с выделением из пересыщенного твердого

раствора фазы другого состава, можно предложить следующее описание фазовых превращений в сплаве Zr-2.5Nb.

1. При быстром охлаждении (закалка в воду) материал быстро достигает и проходит диапазон температур начала и конца мартенситного превращения [204, 205]. Вся высокотемпературная β -фаза претерпевает $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращение по сдвиговому механизму с соблюдением ОС Бюргерса. Состав α' -фазы по Nb за счет подавленных диффузионных процессов соответствует высокотемпературной β -фазе ($\sim 2,5$ ат. % Nb).

2. Охлаждение на воздухе приводит к более длительному пребыванию в высокотемпературной области (выше точки начала мартенситного превращения). В начале $\beta \rightarrow \alpha$ -превращение происходит по диффузионному механизму с перераспределением Nb между сформированной α -фазой и близлежащей к ней β -фазой. При достижении точки мартенситного превращения (~ 730 °C [10, 205]) оставшаяся β -фаза с неизменным химическим составом претерпевает превращение по сдвиговому механизму. В результате в структуре сплава наблюдаются: α' -, α - и β -фазы. В β -фазе наблюдается повышенное содержание Nb, необходимое для ее сохранения при комнатной температуре (~ 13 – 18 ат. %) согласно [1, 6, 46, 92].

3. При медленном охлаждении (в печи) от $T_{\text{мп}}$ до температуры неинвариантного (монотектоидного) превращения фазовое $\beta \rightarrow \alpha$ -превращение происходит только по диффузионному механизму. В процессе охлаждения происходит диффузионное перераспределение Nb между α -фазой и близлежащей к ней β -фазой. Сформированная до температуры монотектоидного превращения смесь α ($\sim 0,6$ ат. % Nb)- и β (~ 20 ат. % Nb)-фаз сохраняется при дальнейшем охлаждении до комнатной температуры. Монотектоидное превращение практически не происходит, поскольку диффузионные пути перераспределения элементов становятся слишком короткими.

Выше приведенное описание изображено в виде схематичной термокинетической диаграммы (рисунок 4.25). Таким образом полученный результат по объемной доле и химическому составу фаз для охлаждения на воздухе может быть объяснен сменой механизмов превращения в процессе охлаждения.

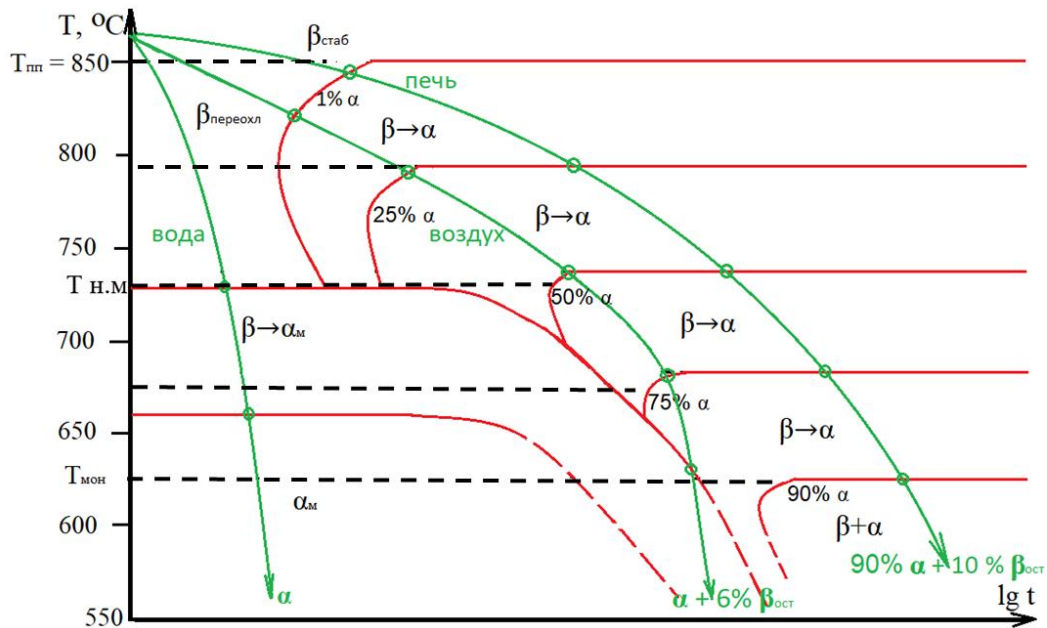


Рисунок 4.25 – Схематическая термокинетическая диаграмма для сплава Zr-2.5Nb

Объяснение полученных результатов данным с традиционной точки зрения не позволяет объяснить существенную схожесть в морфологических характеристиках, наблюдаемых структур, и, что является более существенным, практически точное выполнение ОС Бюргера в фазовых превращениях, протекающих при любых скоростях охлаждения. Также традиционная точка зрения не позволяет дать ответа на вопрос: почему до точки/температуры монотектоидного превращения распад происходит по равновесной фазовой диаграмме, при этом равновесного распада β_{Zr} на $\alpha + \beta_{Nb}$ практически не наблюдается.

Проведем оценочные кинетические расчеты по геометрическим и химическим характеристикам особенностей формирования структуры при различных скоростях охлаждения.

Для охлаждения сплава Zr-2.5Nb с контролируемой скоростью 5 °/мин структура характеризуется наличием пакетов, состоящих из практически одинаковых по толщине пластин α -фазы и имеющих одну и ту же кристаллографическую ориентацию, разделенных пластинами β -фазы. Максимальный зафиксированный период для пакета составляет ~ 5 мкм. Важно отметить, что наблюдаемая β -фаза характеризуется содержанием Nb ~ 20 ат. % (близко к точке монотектоидного превращения), причем в пределах пластин β -фазы наблюдается практически однородное (равновесное) распределение.

Оценим за счет каких диффузионных процессов за ~ 40 минут (время охлаждения от 830 до 630° со скоростью 5 °/мин) в системе устанавливается термодинамическое равновесие, соответствующее монотектоидному превращению. Очевидно, что L – характерный

диффузионный путь (переход 99% атомов из одной точки в другую) [204, 206] в пакете составляет половину периода, т.е. 2,5 мкм.

Рассчитаем времена (τ), необходимые для установления термодинамически равновесного состава для случаев: 1) если диффузионный процесс контролирует само диффузией Nb в α -фазе; 2) в β -фазе (таблица 4.5). Необходимое время при заданных температурах рассчитывалось по формуле $\tau = L^2/6D$, где D – коэффициенты само диффузии Nb в α - и β -фазах, рассчитанные по закону Аррениуса, данные для которого (D_0 , Q), были взяты из работ [1, 207].

Таким образом, процесс перераспределения Nb между α - и β -фазами, и, соответственно, утолщение α -пластин, контролируется самодиффузией Nb в β -фазе.

Таблица 4.5 – Расчеты времени, необходимого для установления термодинамического равновесия между пластинами α - и β -фаз при контролируемом охлаждении

T, °C	T, K	D_{Nb} в α , м ² /с	τ по α , с	D_{Nb} в β , м ² /с	τ по β , с
830	1103	$4,7 \cdot 10^{-16}$	2214	$6,3 \cdot 10^{-15}$	166
820	1093	$4,1 \cdot 10^{-16}$	2520	$5,5 \cdot 10^{-15}$	190
810	1083	$3,6 \cdot 10^{-16}$	2875	$4,8 \cdot 10^{-15}$	219
800	1073	$3,2 \cdot 10^{-16}$	3289	$4,1 \cdot 10^{-15}$	252
790	1063	$2,8 \cdot 10^{-16}$	3771	$3,6 \cdot 10^{-15}$	292
780	1053	$2,4 \cdot 10^{-16}$	4336	$3,1 \cdot 10^{-15}$	339
770	1043	$2,1 \cdot 10^{-16}$	4998	$2,6 \cdot 10^{-15}$	394
760	1033	$1,8 \cdot 10^{-16}$	5777	$2,3 \cdot 10^{-15}$	460
750	1023	$1,6 \cdot 10^{-16}$	6697	$1,9 \cdot 10^{-15}$	538
740	1013	$1,3 \cdot 10^{-16}$	7786	$1,6 \cdot 10^{-15}$	631
730	1003	$1,1 \cdot 10^{-16}$	9079	$1,4 \cdot 10^{-15}$	744
720	993	$9,8 \cdot 10^{-17}$	10620	$1,2 \cdot 10^{-15}$	879
710	983	$8,4 \cdot 10^{-17}$	12462	$1,0 \cdot 10^{-15}$	1042
700	973	$7,1 \cdot 10^{-17}$	14671	$8,4 \cdot 10^{-16}$	1239
690	963	$6,0 \cdot 10^{-17}$	17331	$7,0 \cdot 10^{-16}$	1480
680	953	$5,1 \cdot 10^{-17}$	20545	$5,9 \cdot 10^{-16}$	1774
670	943	$4,3 \cdot 10^{-17}$	24443	$4,9 \cdot 10^{-16}$	2134
660	933	$3,6 \cdot 10^{-17}$	29189	$4,0 \cdot 10^{-16}$	2577 (~ 40 мин.)
650	923	$3,0 \cdot 10^{-17}$	34991	$3,3 \cdot 10^{-16}$	3126
640	913	$2,5 \cdot 10^{-17}$	42112	$2,7 \cdot 10^{-16}$	3808
630	903	$2,0 \cdot 10^{-17}$	50892	$2,2 \cdot 10^{-16}$	4658

При всех скоростях охлаждения (см. разделы 4.2, 4.3) длина максимальных пластин, которые, очевидно, образовались первыми, составляет величину ~ 50 мкм, не превышающую более половины размеров исходных β -зерен (~ 100 - 200 мкм). При чем основное количество пластин $\alpha'(\alpha)$ -фазы имеет длину ~ 5 - 20 мкм в случаях охлаждения в воде или на воздухе, и ~ 10 - 25 мкм в случае медленного охлаждения.

Согласно [208] мартенситное превращение в сплавах Zr-Nb происходит со скоростью звука. То есть $V_{\beta \rightarrow \alpha'} = (E_{\beta}/\rho_{\beta})^{1/2} \sim 3600$ м/с = $3,6 \cdot 10^9$ мкм/с при температуре начала превращения ($T \sim 830$ °C), где E_{β} – модуль упругости, равный 84 Па [209]; ρ_{β} – плотность сплава равная 6400 кг/м³ [210]. Очевидно, что при подобной скорости в случаях быстрых охлаждений первые пластины α -фазы должны иметь размеры, сопоставимые с размерами исходных β -зерен.

В случае, если формирование первых α -пластин происходило в соответствии с диаграммой состояния и их рост контролировался диффузией элементов в β -фазе, скорость их роста, рассчитываемая из параболического закона [204, 207], составляла $V_{\beta \rightarrow \alpha} = (6D/L) \sim 9,4 \cdot 10^{-10}$ м/с = $9,4 \cdot 10^{-4}$ мкм/с, где D – коэффициент само диффузии Nb в β -фазе при температуре начала превращения ($T \sim 830$ °C) равный $6,3 \cdot 10^{-15}$ м²/с [1, 207]; L – длина пластины α -фазы, равная 50 мкм. Важно отметить, что даже при температуре начала $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения длина пластины α -фазы 50 мкм требует времени $\sim 6,7 \cdot 10^4$ с (~ 18 часов). Подчеркнем, что в случае охлаждения с контролируемой скоростью 5 °/мин. или $0,083$ °/с (см. раздел 4.3) весь интервал $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения 830 - 630 °C материал проходил за время 40 минут.

С учетом вышеизложенного, а также результатов работы [211] следует предположить, что вне зависимости от скорости охлаждения появление первых кристаллов $\alpha'(\alpha)$ -фазы происходило при температуре чуть ниже температуры начала $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения, при чем их рост происходил со скоростями существенно меньше скорости звука, но при этом существенно больше скорости диффузионных превращений. При этом перестройка кристаллической решетки происходила за счет сдвиговой составляющей при всех скоростях охлаждения (необходимость выполнения ОС Бюргерса). Возможным объяснением величины скорости роста первичных кристаллов $\alpha'(\alpha)$ -фазы является введение представлений о перемещении межфазной границы за счет сдвиговой перестройки решетки, дополняемой направленными скачками отдельных атомов, своего рода «тасовками» (shuffles) [20, 212-214]. Энергия активации подобного процесса будет близка к энергии активации диффузии, а скорость подобного процесса может быть оценена по формуле $V_{\beta \rightarrow \alpha} = 6D/(0,71 \cdot a) \sim 8,6 \cdot 10^{-6}$ м/с = $8,6$ мкм/с, где D – коэффициент само диффузии в Zr в α -фазе равный $3,3 \cdot 10^{-16}$ м²/с [1]; a – a -период решетки α -фазы; $\sim 0,71 \cdot a$ – кратчайшее расстояние между атомами в ГПУ решетке. Данная формула верна для предельного случая, когда каждый акт сдвиговой перестройки решетки мгновенно дополняется необходимым количеством направленных скачков атомов. В действительности

направленные скачки могут совершаться с существенным запаздыванием, вызванным необходимостью локального повышения температуры в месте, где произойдет атомной скачок. Таким образом скорость процесса «сдвиговая перестройка + направленные скачки атомов» должна находиться между скоростью звука (чисто сдвиговой процесс) и скоростью процесса, контролируемого диффузией.

Результаты проведенных исследований позволяют предложить следующий механизм формирования структуры в сплаве Zr-2.5Nb вне зависимости от скорости охлаждения:

1. При охлаждении в момент достижения системой $T_{пп}$ в β -фазе на наиболее кристаллографически упорядоченных участках межзеренных границ, близких к специальным границам для ОЦК-решетки и соответствующих ОС Бюргерса, начинается выделение и рост первых (самых крупных) пластин $\alpha'(\alpha)$ -фазы по механизму сдвиговой перестройки ОЦК→ГПУ, дополненной направленными перескоками атомов (рисунок 4.26). Рост первых пластин α -фазы происходит по конкретным, определенным ОС Бюргерса направлениям, и продолжается до столкновения с другими пластинами или границами зерен β -фазы. Химический состав первых пластин α -фазы соответствует составу высокотемпературной β -фазы, то есть химическому составу сплава.
2. В случае предельно быстрого охлаждения от $T_{пп}$ до температуры монотектоидного превращения, когда диффузионные процессы оказываются практически «замороженными», возникновение и рост пластин α' -фазы преимущественно происходит на границах между первичными α' -пластинами и β -матрицей. Причем все межфазные $\alpha'(\alpha)/\beta$ -границы, находящиеся внутри исходных β -зерен, практически точно соответствуют ОС Бюргерса (рисунок 4.26). Возможно возникновение пластин α' -фазы более высоких порядков.
3. В случае медленного охлаждения от $T_{пп}$ до температуры монотектоидного превращения, допускающего развитие диффузионных процессов, утолщение первичных пластин α -фазы происходит за счет перераспределения атомов Nb между α - и β -фазами до формирования пакетов с химическими составами α - и β -пластин, соответствующих точке монотектоидного равновесия (рисунок 4.26). При этом трансформация кристаллической решетки ОЦК→ГПУ на α/β -границах происходит по механизму сдвиговой перестройки, дополненной направленными перескоками атомов.
4. При промежуточных (между предельно быстрой и медленной) скоростях охлаждения возможно реализация обоих сценариев эволюции формирующейся структуры, с изменениями в процессе превращения химических составов α - и β -фаз.

При прохождении температуры монотектоидного превращения в соответствии с диаграммой состояния должен наблюдаться распад β_{Zr} (~ 20 ат. % Nb) на $\alpha + \beta_{Nb}$ (~ 90 ат. % Nb)-фазы. Указанный распад β_{Zr} -фазы в проведенных исследованиях практически не наблюдается,

что, очевидно, связано с «заморожённостью» диффузионных процессов при температурах ниже T_M . Однако, неоднородность субмикроструктуры и локального химического состава в пределах отдельных пластин β_{Zr} -фазы, наблюдаемых ПЭМ в режиме высокого разрешения, с использованием EDX-анализа, а также фиксация β -фазы с отклоняющимся в сторону повышения Nb периодом решетки (> 20 ат. %) методом РСФА, свидетельствуют о том, что фазовое превращение $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha + \beta_{Nb}$ по-видимому частично происходит, причем по механизмам, предложенным в пунктах 1-4.

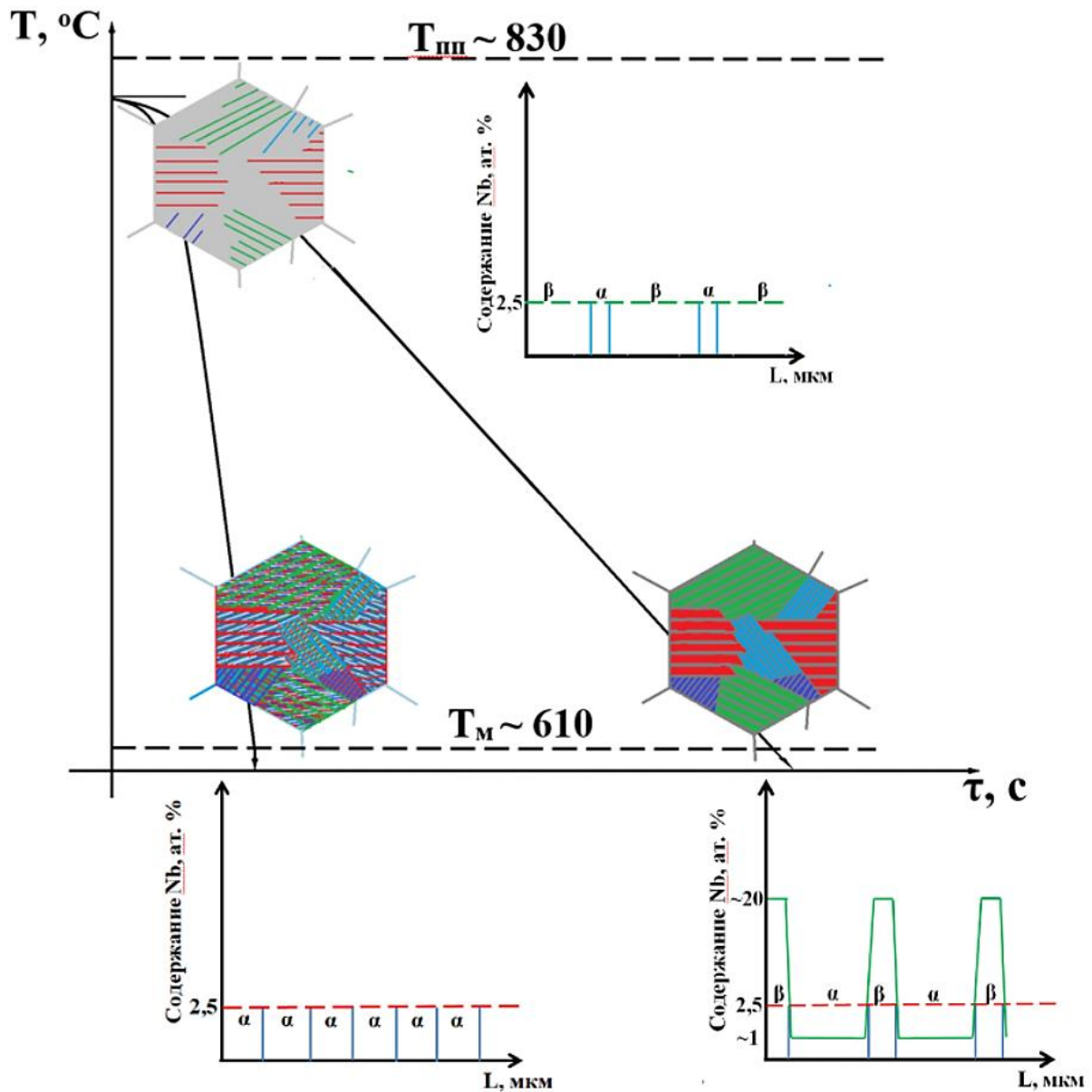


Рисунок 4.26 – Схема формирования структуры сплава Zr-2.5Nb при охлаждении в диапазоне температур T_{III} – T_M со скоростями, исключающими диффузионные процессы и предполагающими их реализацию

Отметим, что в предложенном механизме фазовых превращений единственными элементами структуры, сохраняющимися при нагреве сплава в однофазную β -область, являются кристаллографически обусловленные выполнением ОС Бюргерса границы между $\alpha'(\alpha)$ -кристаллитами, соответствующие специальным границам предшествующих им β -зерен. Таким образом, предположительно, «генами» структурно-текстурной наследственности в сплаве Zr-2.5Nb являются границы близкие к специальным из класса PCY-границ: I – $\Sigma 99a$ (11° , $\langle 110 \rangle$); II – $\Sigma 11$ ($50,5^\circ$, $\langle 110 \rangle$); III – $\Sigma 3$ ($60,0^\circ$, $\langle 111 \rangle$ эквивалентно $70,5^\circ$, $\langle 110 \rangle$); IV – $\Sigma 33c$ ($59,0^\circ$, $\langle 110 \rangle$). Причем существование III и IV подтверждено экспериментально – см. раздел 4.3.

4.5 Заключение к главе 4

1. Для сплава Zr-2.5Nb установлено наличие структурно-текстурной наследственности при $\alpha(\text{ГПУ}) \rightarrow \beta(\text{ОЦК}) \rightarrow \alpha(\text{ГПУ})$ -превращениях (при двойной фазовой перекристаллизации), протекающих в соответствие с ориентационным отношения Бюргерса. Предположительными причинами структурно-текстурной наследственности являются наличие доминирующей сдвиговой составляющей при любой трансформации кристаллической решетки и образование зерен новой фазы на специальных границах матричной фазы.

2. Установлено, что при охлаждении сплава Zr-2.5Nb с любой скоростью охлаждения все границы $\alpha'(\alpha)/\alpha'(\alpha)$, находящиеся внутри исходных β -зерен, практически точно соответствуют ОС Бюргерса, что позволяет говорить о доминировании сдвиговой составляющей при трансформации кристаллической решетки в любой момент времени вне зависимости от механизма превращения.

3. Зафиксировано, что в случаях охлаждения сплава Zr-2.5Nb в воде и на воздухе α' -фаза наблюдается в виде пакетов, состоящих из «переплетенных» кристаллитов различных ориентаций, соответствующих ОС Бюргерса. Показано, что при охлаждении в печи крупные зерна α -фазы представляют собой совокупности реек одной ориентации, также находящиеся в ОС Бюргерса с исходным β -зерном, в котором они образуются.

4. Показано, что с уменьшением скорости охлаждения сплаве Zr-2.5Nb из β -области количество β -фазы в сплаве увеличивается. При охлаждении в воде β -фаза практически не фиксируется, при охлаждении на воздухе количество β -фазы составляет – $\sim 5\%$, при охлаждении в печи – $\sim 10\%$.

6. Установлено, что в сплаве Zr-2.5Nb охлажденных из β -области как на воздухе, так и в печи β -фаза фиксируется между рейками (пластинами) $\alpha'(\alpha)$ -фазы и на границах исходных β -зерен.

7. Показано, что при охлаждении на воздухе концентрация Nb в областях фиксации β -фазы составляет ~14–18 ат. %. При медленном охлаждении фиксируемые области β -фазы характеризуются концентрацией Nb ~20 ат. %, которая практически совпадает точкой монотектоидного превращения на равновесной диаграмме состояния Zr-Nb.

8. Показано, что при медленном охлаждении границы между исходными β -зернами оказываются близкими к специальным $\Sigma 3$ и $\Sigma 33$, зарождение α -фазы на которых при фазовом превращении однозначно предполагает выполнение ОС Бюргерса.

9. Предложен единый механизм фазовых превращений в сплаве Zr-2.5Nb при любых скоростях охлаждения, предполагающий постоянную сдвиговую перестройку решетки $OЦК \leftrightarrow ГПУ$, сопровождающуюся направленными перескоками отдельных атомов. При медленных скоростях охлаждения химический состав и, соответственно, увеличение размеров кристаллитов β -фазы, контролируется процессом диффузии элементов в α -фазе.

ГЛАВА 5 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРИДОВ В СПЛАВЕ Zr-2.5Nb В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИСХОДНОГО СОСТОЯНИЯ

5.1 Формирование единичных гидридов в сплаве Zr-2.5Nb с различным структурно-фазовым состоянием

Наводороживание и последующее формирование гидридов, как уже было отмечено в разделе 1.6, может приводить к значительному падению вязко-пластических свойств циркониевых сплавов. Помимо внешних факторов, приводящих к наводороживанию, важно понимание влияния структурно-фазового состояния сплава Zr-2.5Nb на процессы гидридообразования. Для установления зависимости фазового состава и морфологии сформированных гидридов от исходной микроструктуры циркониевого сплава проведен фазовый и структурный анализ образцов, вырезанных из различных участков каналов СУЗ после эксплуатации в РБМК-1000 в течение продолжительного времени (глава 2).

Структурно-фазовое состояние трубы (основной металл) представляло собой неоднородные по размерам зерна α -фазы, равноосные в поперечном направлении и несколько вытянутые вдоль оси трубы. Наблюдались мелкодисперсные выделения β_{Nb} -фазы как в теле, так и по границам α -матрицы, расположенные в виде цепочек (рисунок 5.1 а, б). Размер зерна α -фазы в среднем составлял от 1,8 до 2,4 мкм. Кристаллографическая текстура сплава является сложной аксиальной, состоящей из двух рассеянных ориентаций: $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ и $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, оси которых параллельны оси трубы (рисунок 5.1, в, г, д).

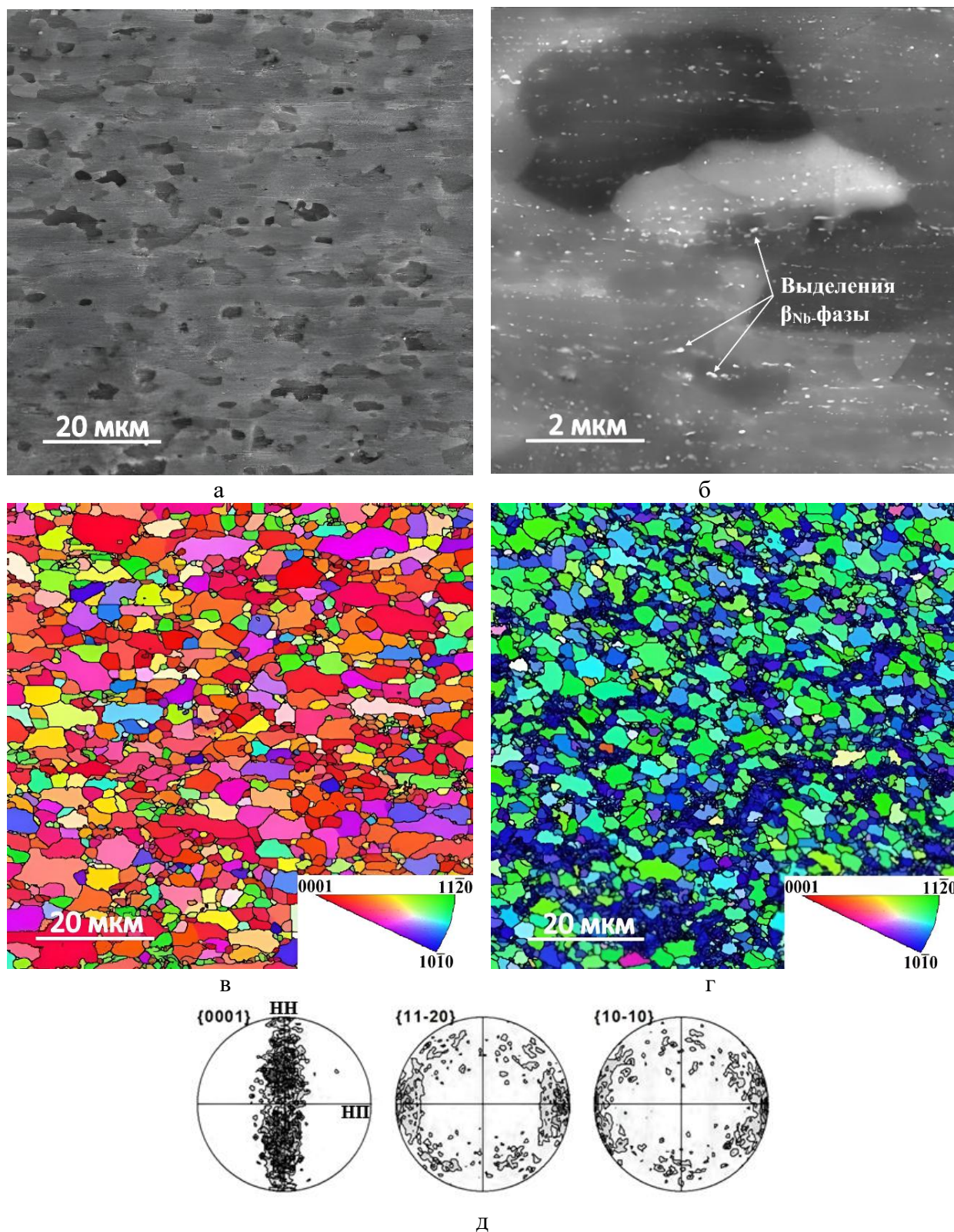


Рисунок 5.1 Структурно-фазовое состояние трубы из сплава Zr-2.5Nb:

а, б – микроструктура (СЭМ, отраженные электроны); в, г – ориентационные карты (EBSD) α -фазы в поперечном и продольном направлениях относительно оси трубы; д – ППФ α -фазы

В результате длительного воздействия водного теплоносителя во время облучения происходило образование γ -гидрида пластинчатой морфологии по границам и в теле исходных зерен α -фазы (рисунок 5.2). Наблюдаемые гидриды выделялись в виде единичных пластин, из которых затем образовывались протяженные цепочки (рисунок 5.2 а, б). Следует отметить, что часть гидридов формировалась в пределах одного зерна, а другая часть гидридов в виде цепочек пересекала несколько межкристаллитных границ α -фазы (рисунок 5.2). Результаты ориентационной микроскопии показали, что внутренние объемы гидридов характеризуются сложным строением (рисунок 5.2 в, г). В гидридах наблюдается несколько ориентаций, разделенных высокоугловыми границами с поворотом кристаллической решетки на 180° , что, по всей видимости, является следствием роста гидридов по двум направлениям из $\langle 110 \rangle$. Следует отметить, что при переходе гидридов из одного α -зерна в другое происходит дискретное изменение ориентаций внутри γ -гидрида (рисунок 5.2 б–г). Важно также подчеркнуть, что гидриды, имеющие одинаковую геометрическую ориентировку, но при этом находящиеся в разных α -зернах, характеризуются различным набором внутренних кристаллографических ориентаций. Анализ кристаллографических особенностей между α -фазой и γ -гидридом показал наличие следующих ОС (рисунок 5.3):

$$(0001)\alpha \parallel (111)\gamma, [11\bar{2}0]\alpha \parallel [110]\gamma \quad (5.1)$$

Эти наблюдения подтверждают результаты работ [105, 124-126], в которых показано, что формирование гидридов в циркониевых сплавах характеризуется наличием определенных ориентационных отношений.

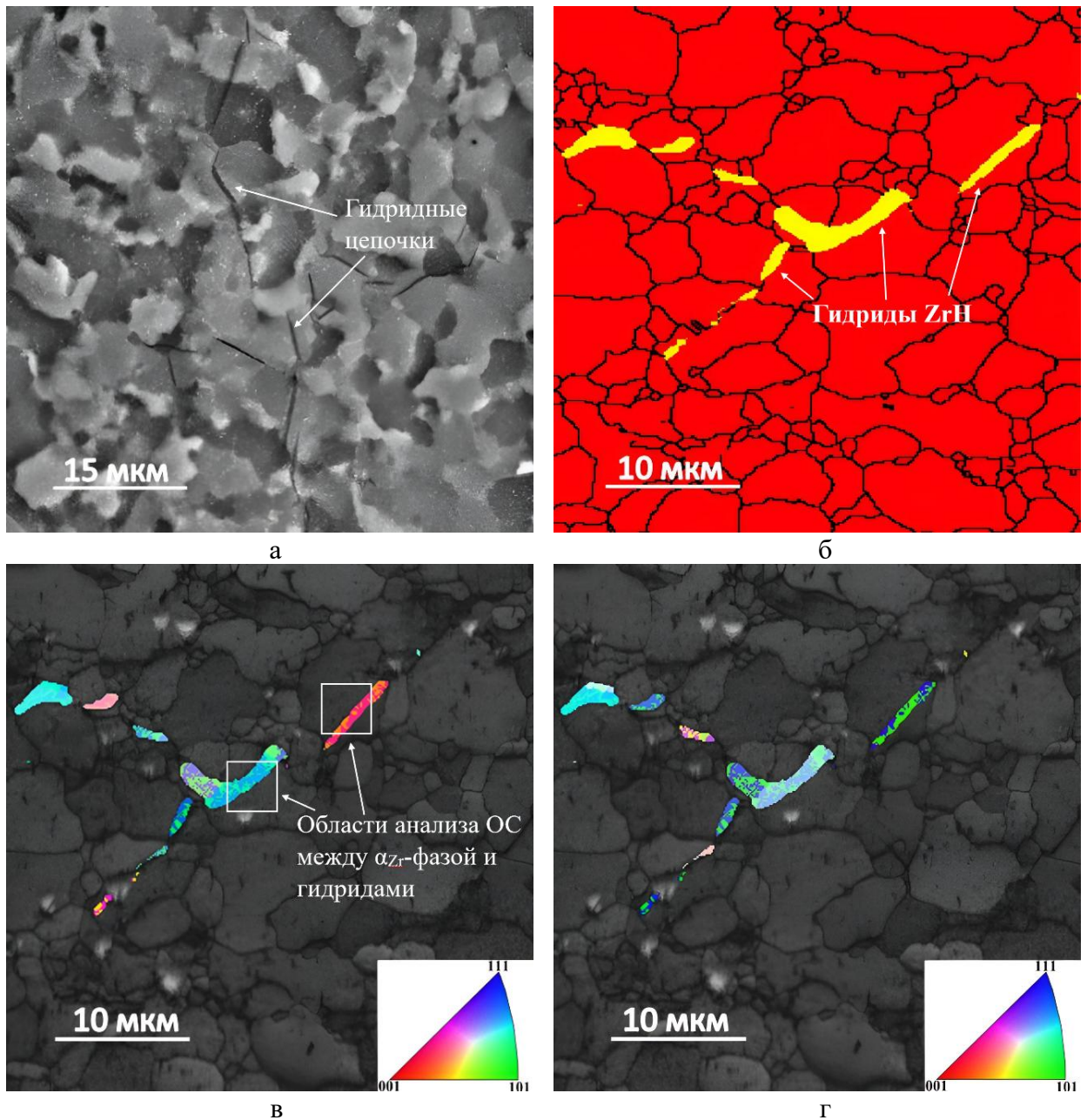


Рисунок 5.2 Гидридные фазы, образовавшиеся в области металла трубы:

а – цепочки гидридов (СЭМ, отраженные электроны); б – фазовая карта (EBSD) (красный цвет соответствует α -фазе, желтый – γ -гидрид; в, г – ориентационные карты (EBSD) для γ -гидрида в поперечном и продольном направлениях относительно оси трубы соответственно

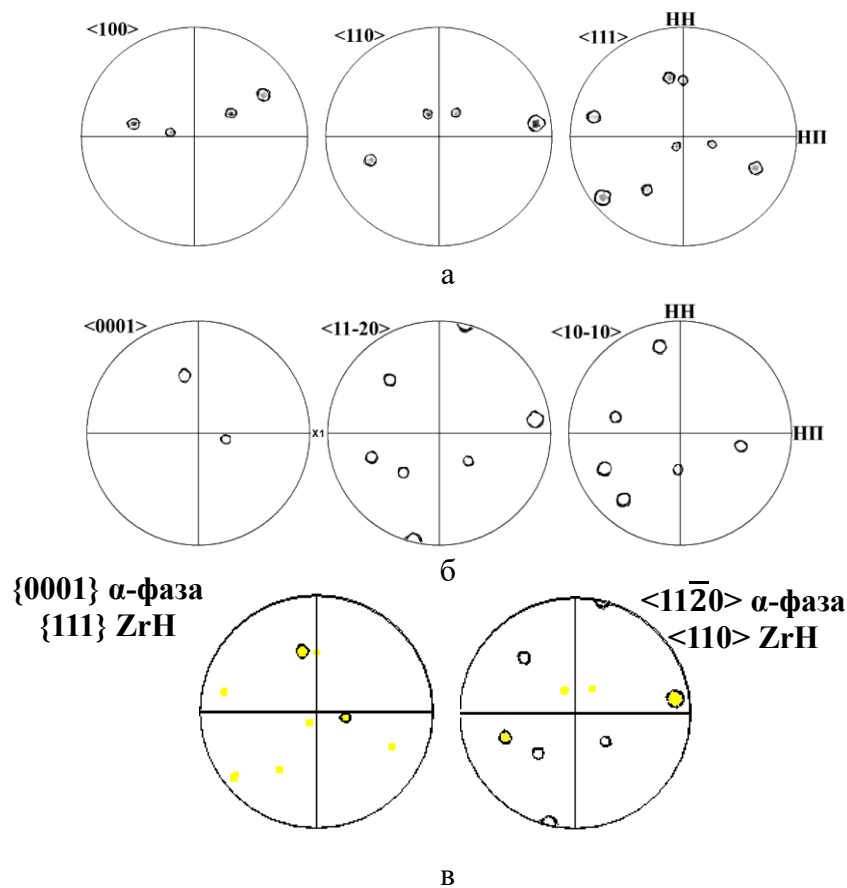


Рисунок 5.3 Кристаллографический анализ ОС между α -фазой и γ -гидридом: а – ППФ γ -гидрида; б – ППФ α -фазы; в – наложение ППФ $\{0001\}$ α -фазы и $\{111\}$ γ -гидрида, $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ α -фазы и $\langle 110 \rangle$ γ -гидрида

В областях ЗТВ, непосредственно контактировавших с расплавом в результате теплоотвода от расплава и достаточно высокой скорости охлаждения сформировалась мартенситная структура – α' -фаза в виде отдельных крупных пластин и мелкодисперсных пластин различных ориентаций, образующих пакеты (рисунок 5.4 а–г). Зафиксировано наличие светлых (контраст в отраженных электронах) прослоек β_{Zr} -фазы (рисунок 5.4 б). В крупных пластинах наблюдаются высокоугловые границы, образующие колонии α' -фазы одинаковой ориентации и напоминающие по своей морфологии двойники деформации (рисунок 5.4 а, в), наблюдавшиеся в работах [1, 2, 33, 34].

Фазовый анализ, проведенный методом EBSD, показал, что на высокоугловых границах α'/α' происходит образование мелких γ -гидридов округлых и реечных форм (рисунок 5.4 г–е). В случае, когда структурно-фазовое состояние сплава Zr-2.5Nb представляет собой мартенсит (α'), местами скопления водорода и последующего образования гидридов, по-видимому, являются высокоугловые границы α'/α' , включая двойниковые границы, что хорошо согласуется с данными [104, 157–158].

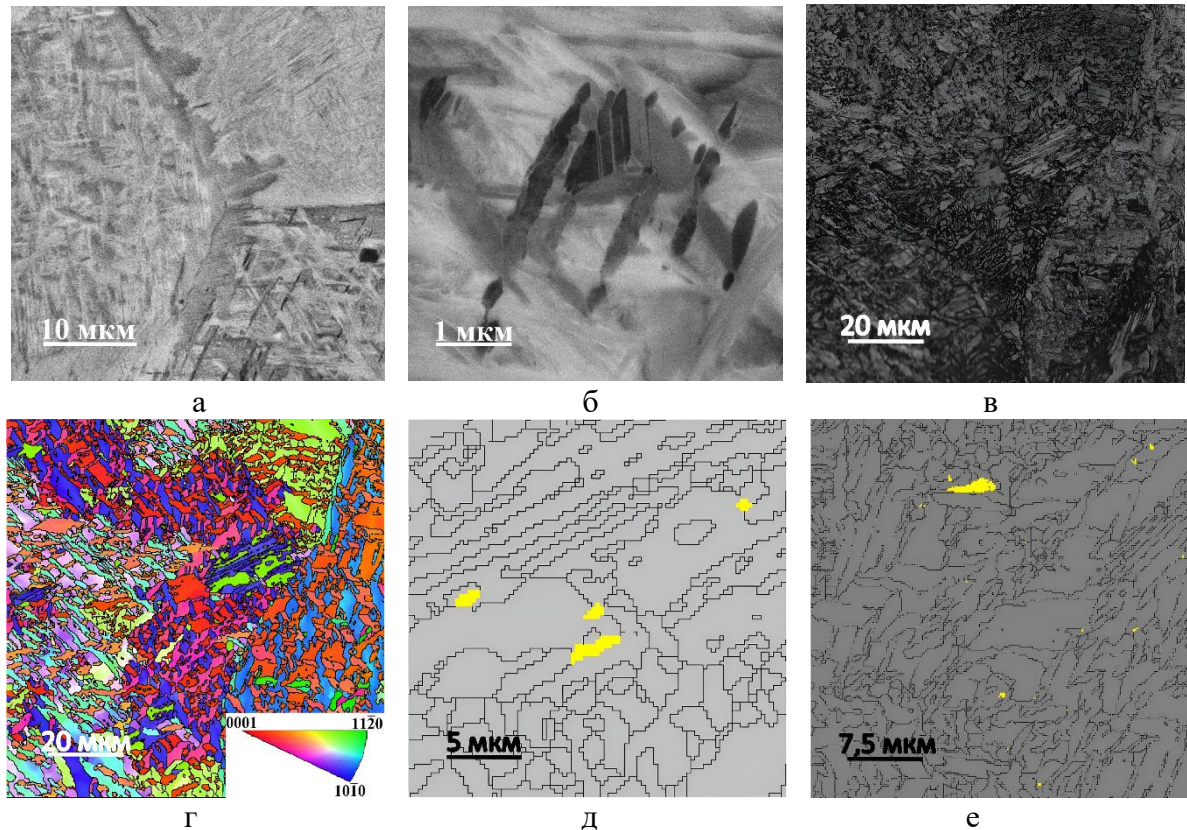


Рисунок 5.4 – Структурно-фазовое состояние сплава $Zr - 2,5Nb$ в области 3ТВ, непосредственно контактировавшей с расплавом: а, б, в – мартенситная структура (СЭМ, отраженные электроны (а, б), и EBSD, контраст интенсивности дифракции обратно отраженных электронов (в)); г – ориентационная карта α' -фазы в направлении, параллельном оси трубы; д, е – фазовые карты (EBSD) (желтым цветом выделен γ -гидрид по границам (д) и в теле (е) мартенситных пластин)

В областях 3ТВ, расположенных на удалении от расплава и циркониевого переходника микроструктура сплава $Zr-2.5Nb$ представляла собой пакеты α -фазы, состоящие из пластин близких ориентаций. По границам пластин α -фазы наблюдались прослойки β_{Zr} -фазы. Структура так называемого «корзиночного плетения» сформировалась в результате распада высокотемпературной β -фазы, согласно данным [1–3]. Фазовый и структурный анализы, проведенные методом ориентационной микроскопии, показали, что зарождение большей части гидридов происходило на границах пакетов и пластин α -фазы, а также на бывших границах высокотемпературных зерен β -фазы (рисунок 5.5 г, д). Дальнейший рост гидридных фаз происходил с частичным или полным замещением пластин α -фазы γ -гидридами с сохранением выделений β_{Zr} (рисунок 5.5 г, д). Внутренняя структура выделений гидридной фазы характеризуется наличием мелких реек (рисунок 5.5 е).

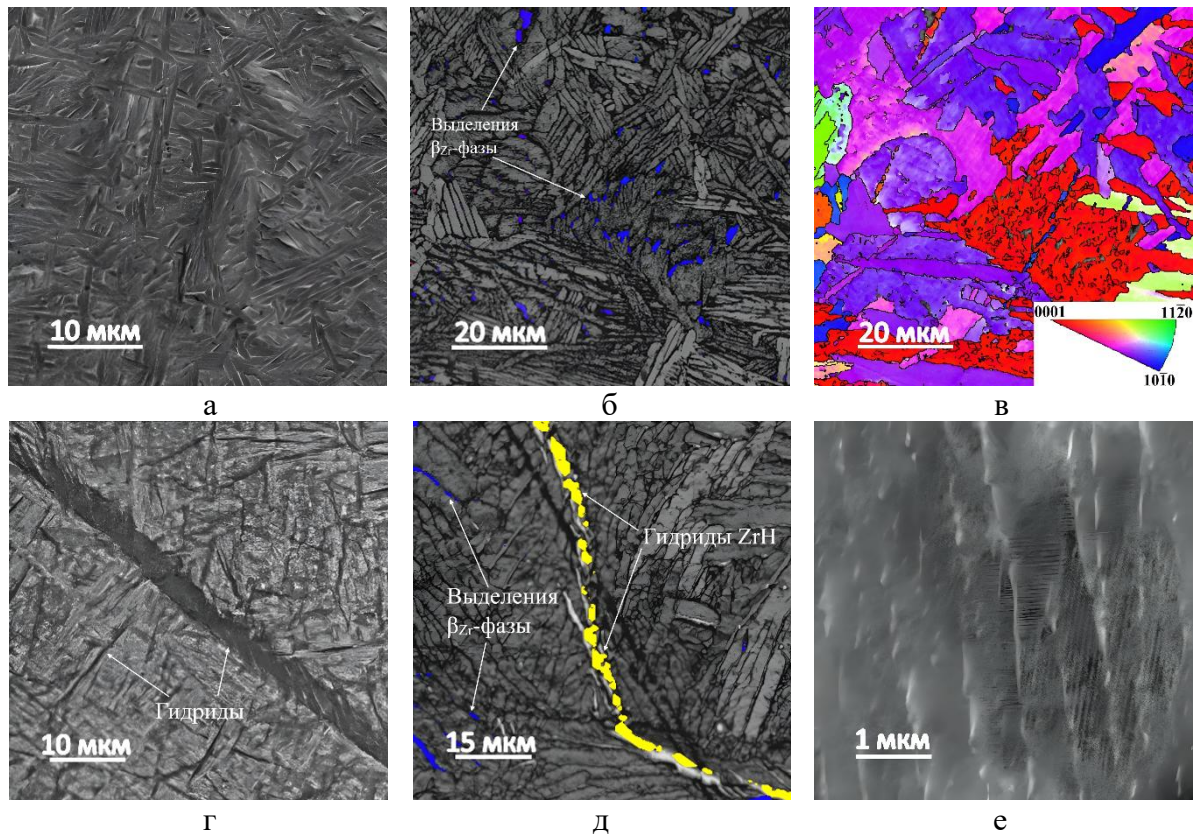


Рисунок 5.5 – Структурно-фазовое состояние сварного шва трубы из сплава Zr-2.5Nb в области ЗТВ: а – α -фазы с прослойками β_{Zr} (светлые участки); б – гидридные пластины на границе исходных высокотемпературных зерен β -фазы и пакеты пластин $\alpha(\alpha')$; в – внутренняя реечная структура крупной пластины гидридной фазы; г – ориентационная карта α -фазы в направлении, параллельном оси трубы; д – пластинчатая структура $\alpha(\alpha')$ и выделения β_{Zr} (синий цвет); е – выделения β_{Zr} (синий цвет) и γ -гидрида (желтый цвет) по границе бывшего высокотемпературного зерна β -фазы

Таким образом, исходя из полученных результатов анализа формирования единичных гидридов в зависимости от исходного структурно-фазового состояния сплава Zr-2.5Nb, можно сказать, что фазовое превращение $\alpha'(\alpha)$ -фаза $\rightarrow$ γ -гидрид происходит по определенным ориентационным соотношениям – (5.1). Во внутренних объемах γ -гидрида зафиксировано несколько ориентаций кристаллической решетки, разделенных высокоугловыми границами. Преимущественное зарождение и рост γ -гидрида зависит от исходного структурного и фазового состояния и может происходить как внутри зерен (кристаллитов) $\alpha'(\alpha)$ -фазы, так и на межзеренных ($\alpha'(\alpha)/\alpha'(\alpha)$) и межфазных ($\alpha'(\alpha)/\beta$) границах.

5.2 Особенности формирования гидридных скоплений – блистеров

В случае накопления достаточно высоких значений содержания водорода происходит формирование крупных гидридных скоплений – так называемых блистеров. Блистеры в свою очередь могут образовывать гидридные ободы или кольцевые блистеры, приводящие к значительной деградации вязко-пластических свойств трубного изделия в области их образования. Также крупные блистеры приводят к формоизменению изделия и возникновению дополнительных внутренних напряжений, что связано с разницей в удельных объемах гидрида и α -матрицы.

Результаты оптической металлографии и СЭМ показали, что формирование наиболее крупных блистеров происходит в области сварного соединения ЭЛСС со стороны внутренней поверхности трубы в областях ЗТВ, непосредственно контактировавших с расплавом (рисунок 5.6). Также блистеры могут образовываться в ЗТВ и циркониевом переходнике.

Общая структура блистера в местах сварного шва и ЗТВ представляет собой (рисунок 5.6):

1. Сплошной гидридный блистер или «ядро» блистера на внутренней поверхности трубного изделия – места наибольшей концентрации водорода, где по всей видимости, происходит полное превращение α -фазы в гидриды (рисунок 5.6 а, б).
2. В структуре «ядра» блистера проявляется кристаллографический контраст от отдельных крупных зерен гидридных фаз (рисунок 5.6 а, б, рисунок 5.7 а). Визуально наблюдается уменьшение размера зеренной структуры «ядра» блистера при удалении от места непосредственного контакта исходного материала с расплавом в сторону теплоотвода. Дополнительно в «ядре» блистера выявлено наличие как радиальных, так и тангенциальных трещин (рисунки 5.6–5.8). Формирование трещин может происходить в результате пробоподготовки образца к структурным исследованиям.
3. Далее при движении от внутренней поверхности к наружной зафиксирована смешанная структура α -фазы и гидридных фаз (рисунок 5.6 в). Гидриды формируют разветвлённые цепочки как в радиальном, так и в тангенциальных направлениях. Наиболее крупные гидриды наблюдаются на границах бывшей β -фазы. По всей видимости, граница бывшей высокотемпературной фазы наиболее подвержена наводороживанию из-за особенностей сформированной на ней α -фазы.

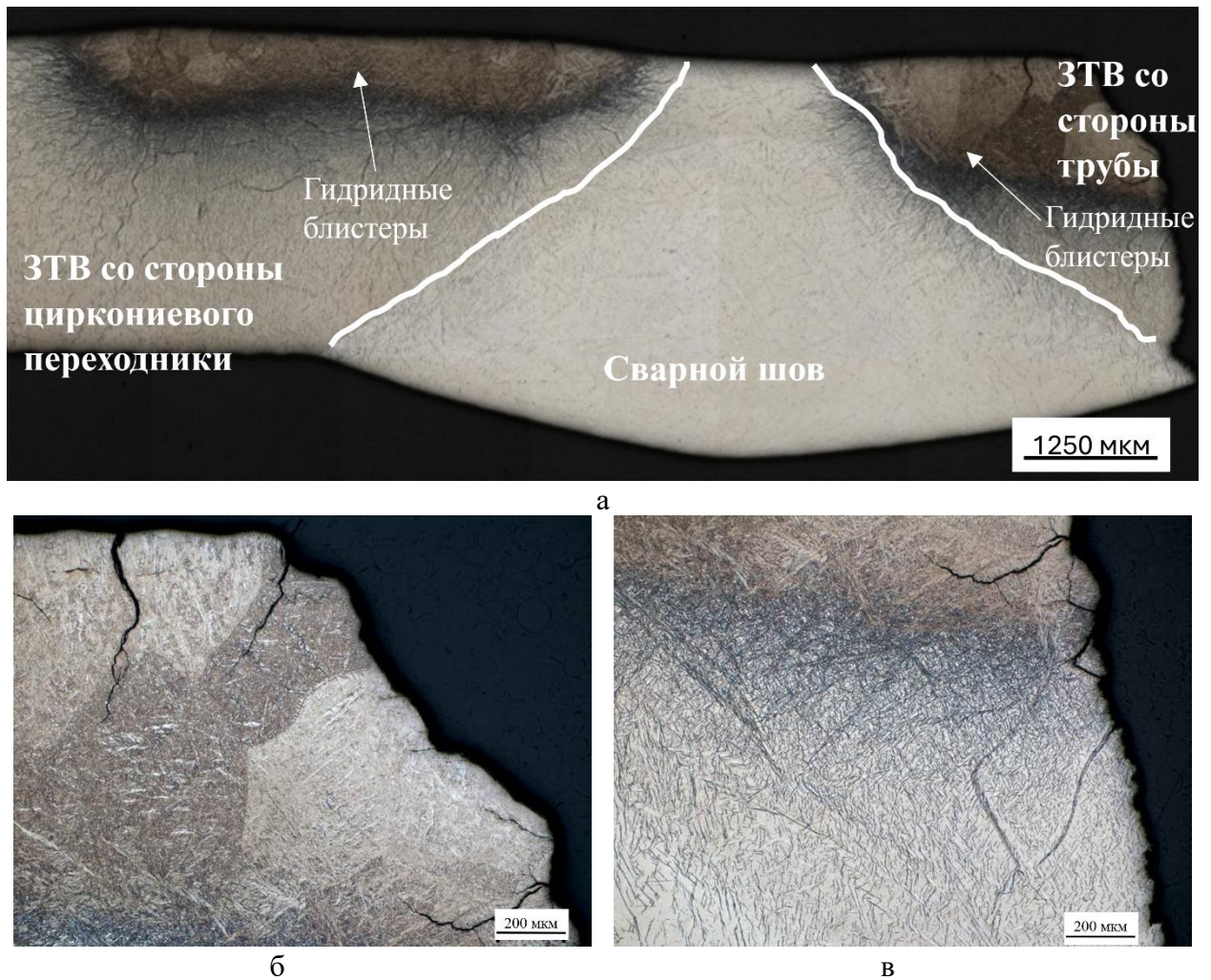


Рисунок 5.6 – Макроструктура гидридных блистеров на внутренней поверхности образца, вырезанного из области ЭЛСС канала СУЗ: а – общий вид образца со сварным швом и ЗТВ со стороны трубы и циркониевого переходника; б – трещины и «зеренный» контраст в гидридном блистере со стороны трубы; в – изменение морфологии гидридов на границе гидридный блистер/ α -фаза

Микроструктура «блистера», определенная методом СЭМ, представляет собой отдельные пакеты, состоящих из однонаправленных пластин гидридных фаз (рисунок 5.7 а, б). По границам пластин гидридов зафиксировано наличие светлых (контраст в отраженных электронах) прослоек – β_{Zr} -фазы (рисунок 5.6 б, в, г). Наводороживание сплава Zr-2.5Nb приводит к фазовому переходу α -фазы в гидриды. При этом β_{Zr} -фаза не претерпевает превращение в гидриды за счет высокой растворимости водорода в ОЦК решетке циркония и является своего рода индикатором для межпластинчатых границ гидридных фаз. Внутренняя структура выделений гидридной фазы характеризуется наличием мелких реек (рисунок 5.7 в, г).

Результаты ориентационной микроскопии гидридных блистеров в области ЗТВ и сварного соединения показали, что основной фазой в «ядре» блистера является δ -гидрид

(рисунок 5.8 а, б). Отдельные однонаправленные пластины δ -гидрида формируют пакеты (рисунок 5.8 в, г). Границы пакетов, вероятно, повторяют границы бывшего высокотемпературного зерна β -фазы. Для блистера характерно наличие кристаллографической текстуры со следующими основными компонентами (рисунок 5.8 в, г, д): $\{110\}\langle 110\rangle$, $\{112\}\langle 110\rangle$, $\{110\}\langle 001\rangle$.

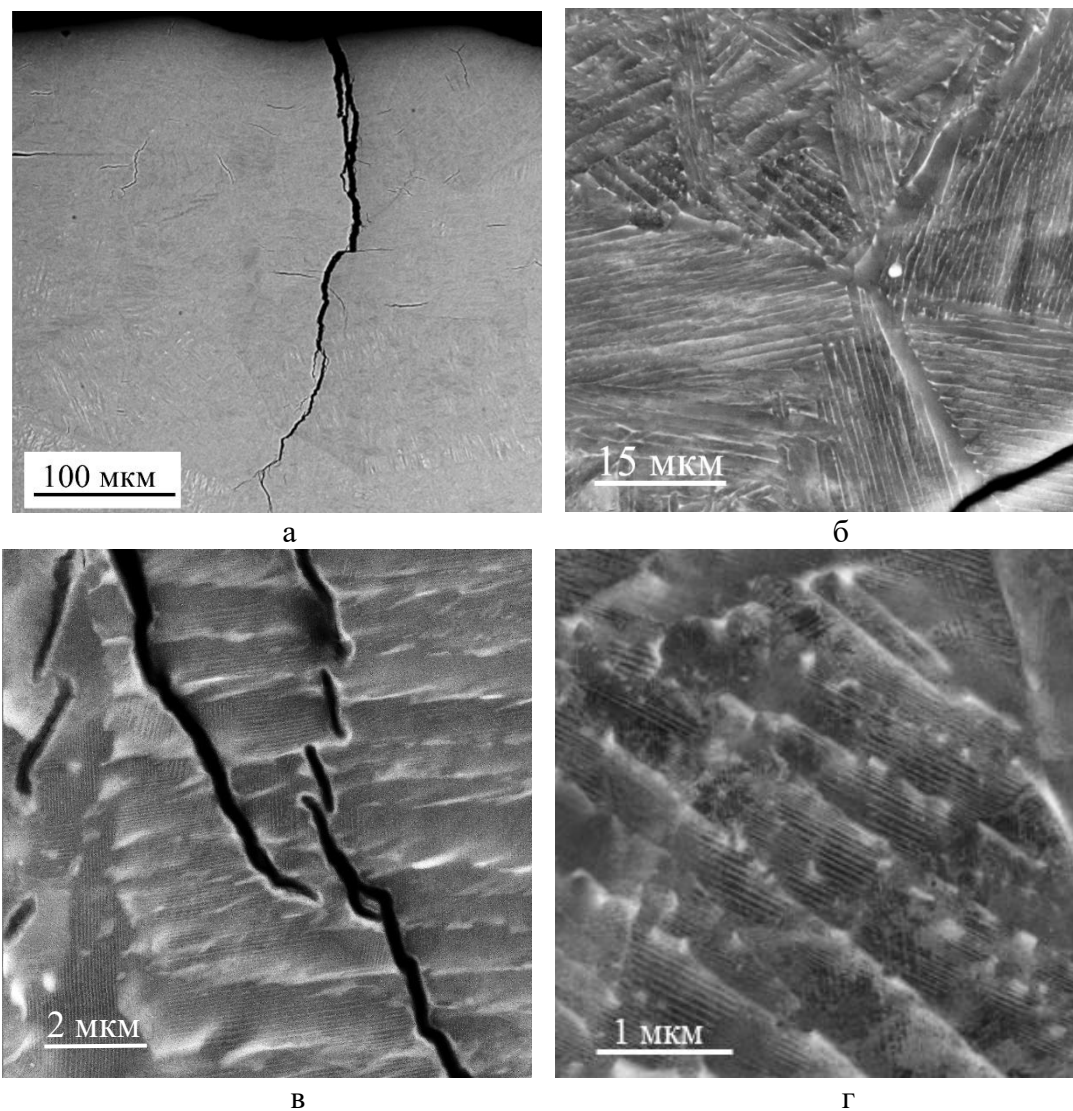


Рисунок 5.7 – Особенности микроструктуры гидридов: а, б – границы зерен в гидридном блистере; в, г – мелкореечная структура, трещины и выделения β_{Zr} -фазы в гидридном блистере

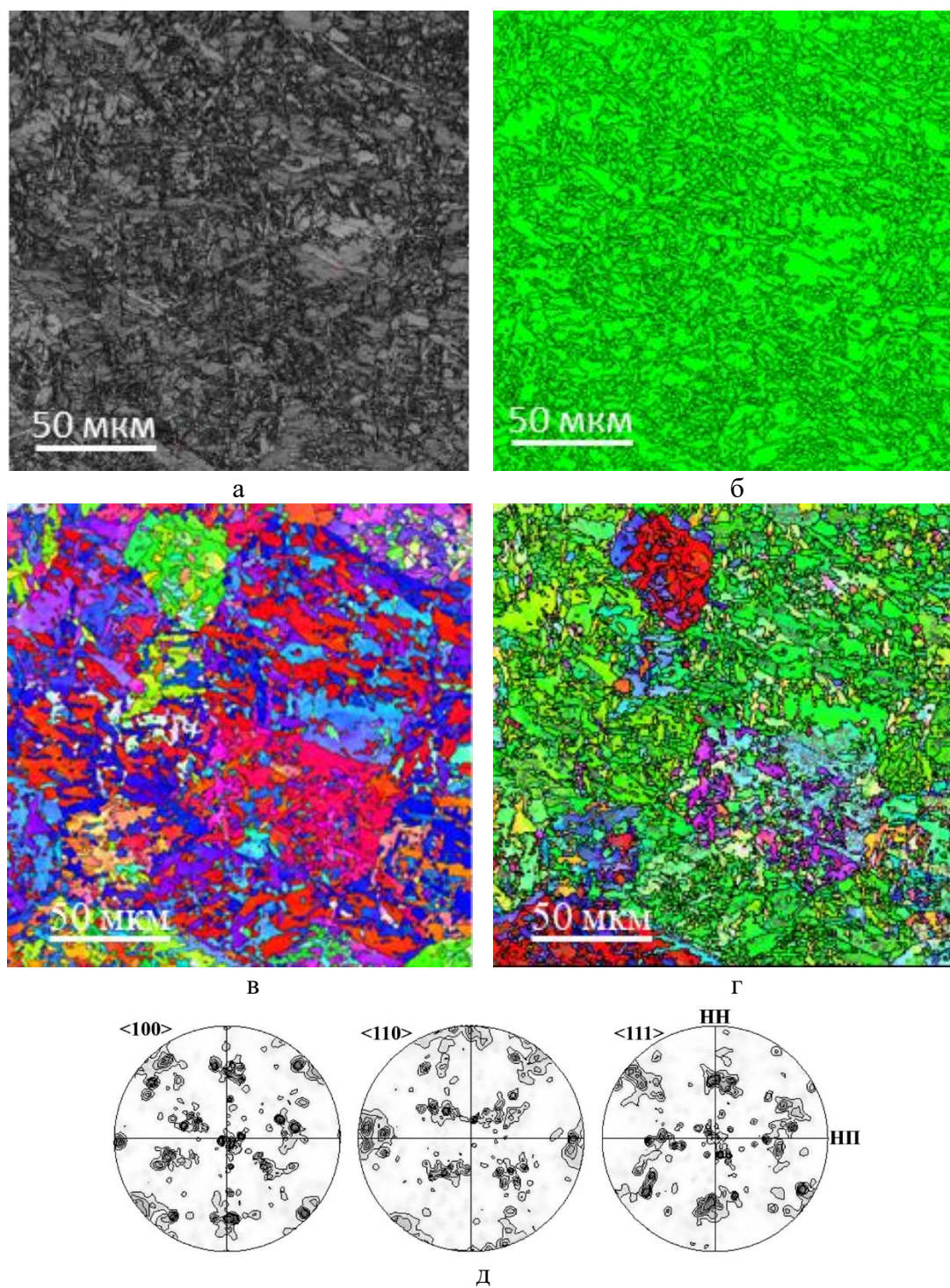


Рисунок 5.8 – Структурно-фазовые и текстурные особенности гидридного блистера: а – микроструктура блистера (контраст интенсивности дифракции обратно отраженных электронов); б – фазовая карта (зеленый цвет – δ -гидрид); в, г – карты ориентаций δ -гидрида в продольном (в) и поперечном (г) направлениях относительно оси трубы; д – ППФ δ -гидрида

Результаты ПЭМ исследований фольги, приготовленной из зоны гидридного блистера в области ЭЛСС, показали наличие пластинчатой морфологии гидридных фаз (рисунок 5.9). Наблюдается отдельные элементы структуры с повышенным содержанием Nb, соответствующие β_{Zr} -фазе (рисунок 5.9 в, г). В режиме высокого разрешения наноструктура гидридов характеризуется неоднородностью и наличием дефектов кристаллической решетки (рисунок 5.9 д, е). Анализ быстрого Фурье преобразования с области высокого разрешения показал, что указанная структура соответствует δ -гидриду (рисунок 5.9 е).

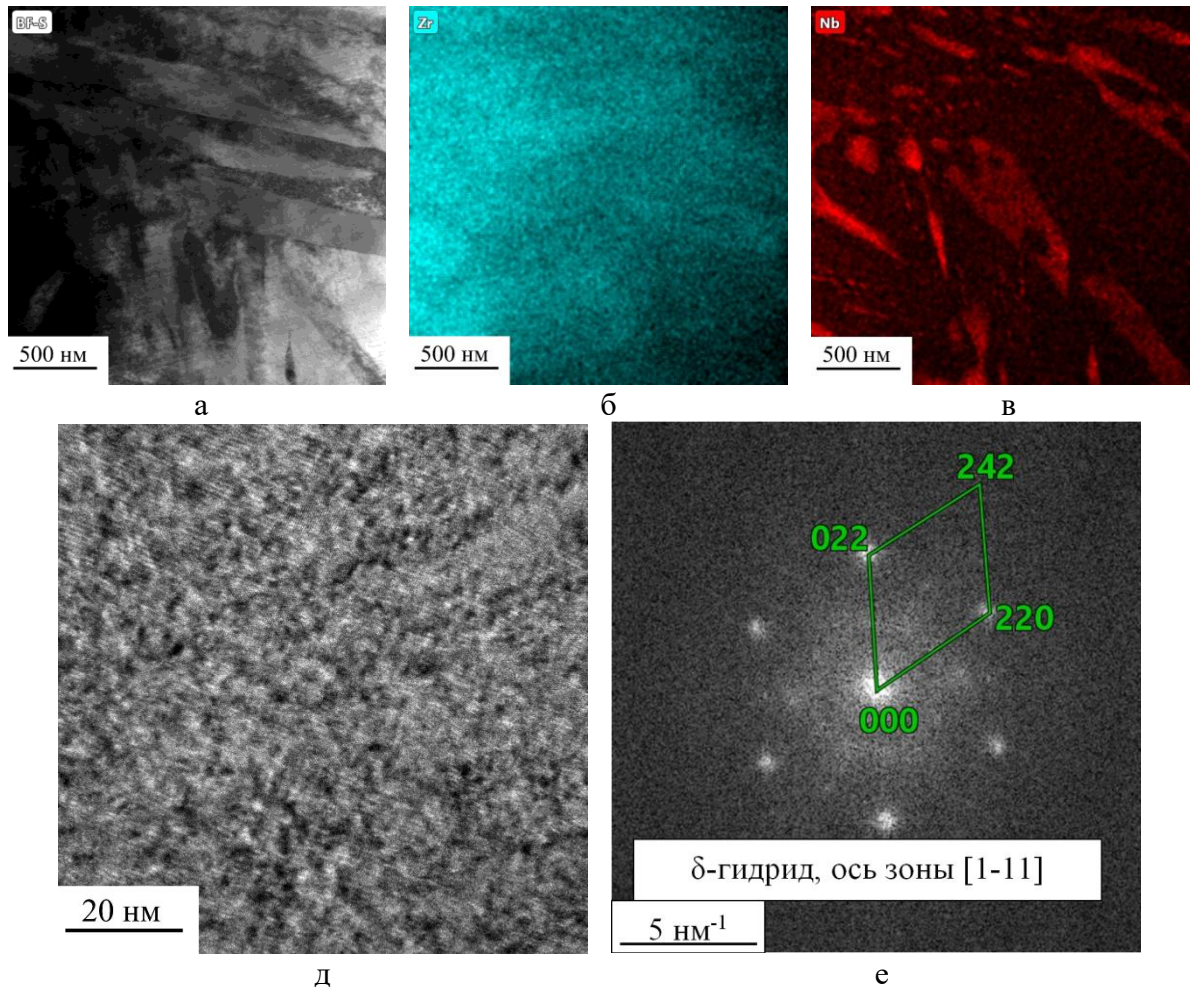


Рисунок 5.9 – Результаты ПЭМ исследований «ядра» гидридного блистера: а, б – микроструктура гидридного блистера в режимах светлого (а) и темного поля, детектор DF-I (б); в, г – карты распределения Zr (в) и Nb (г); д – наноструктура гидридов в режиме высокого разрешения; е – быстрое Фурье преобразования с области исследования в режиме высокого разрешения (д)

В области трубы также наблюдались крупные скопления гидридов (рисунок 5.10). Как и для гидридных блистеров, сформированных на участках, где исходная микроструктура

образована распадом β -фазы, в макроструктуре блистера наблюдалось «ядро» блистера и разветвленные цепочки гидридов в тангенциальном направлении (рисунок 5.10, 5.11 а, б). В области «ядра» блистера морфология гидридов представляет собой как отдельные пластины, так и пакеты, сформированные набором пластин с гладким (округлым) основанием (рисунок 5.10 в, г). Во внутренних объемах крупных гидридных пластин проявлялась неоднородная структура (рисунок 5.11 г), что может свидетельствовать о фазовом переходе между гидридами. На отдельных границах гидридных пластин наблюдались прослойки α -фазы (рисунок 5.11 в, г). Дополнительно зафиксировано наличие выделений β_{Nb} -фазы, не претерпевающих гидридное превращение (рисунок 5.11).

Анализ фазового состава в области блистера, определенный методом EBSD, показал, что цепочки гидридов состоят в основном из γ -гидрида (рисунок 5.12 а, б). Для «ядра» блистера наблюдается смесь γ - и δ -гидридов (рисунок 5.13 а, б). При этом фазовое превращение α -фазы в области «ядра» гидридного блистера происходило не полностью. Внутри гидридных пластин γ -гидрида наблюдались отдельные элементы δ -гидрида (рисунок 5.13 б, в, г). Кристаллографическая текстура гидридного блистера состояла из следующих основных компонент (рисунок 5.13 в, г, д): $\{110\} \langle 110 \rangle$ γ -/ δ -гидрид

Кристаллографический анализ показал выполнение ОС (5.1) между α -фазой и гидридами (рисунок 5.12 в–к). Для γ - и δ -гидридами зафиксировано практически полное повторение ППФ для направлений $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ (рисунок 5.12 и)

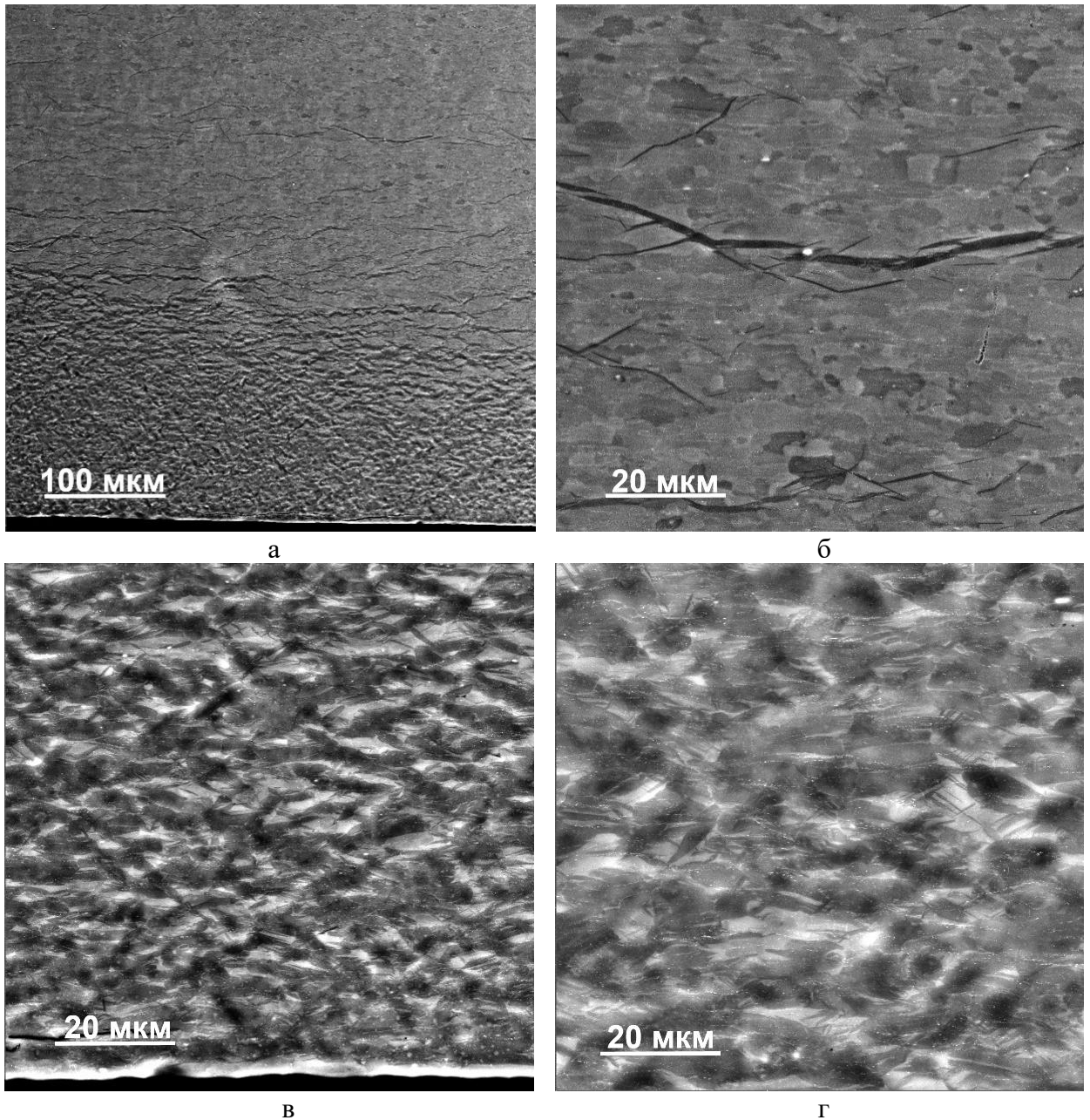


Рисунок 5.10 – Микроструктура гидридного блистера на внутренней поверхности образца, вырезанного из области трубы (отраженные электроны): а – общий вид гидридного блистера; б – цепочки гидридов в области перехода гидридный блистер/ α -фаза; в, г – микроструктура «ядра» гидридного блистера

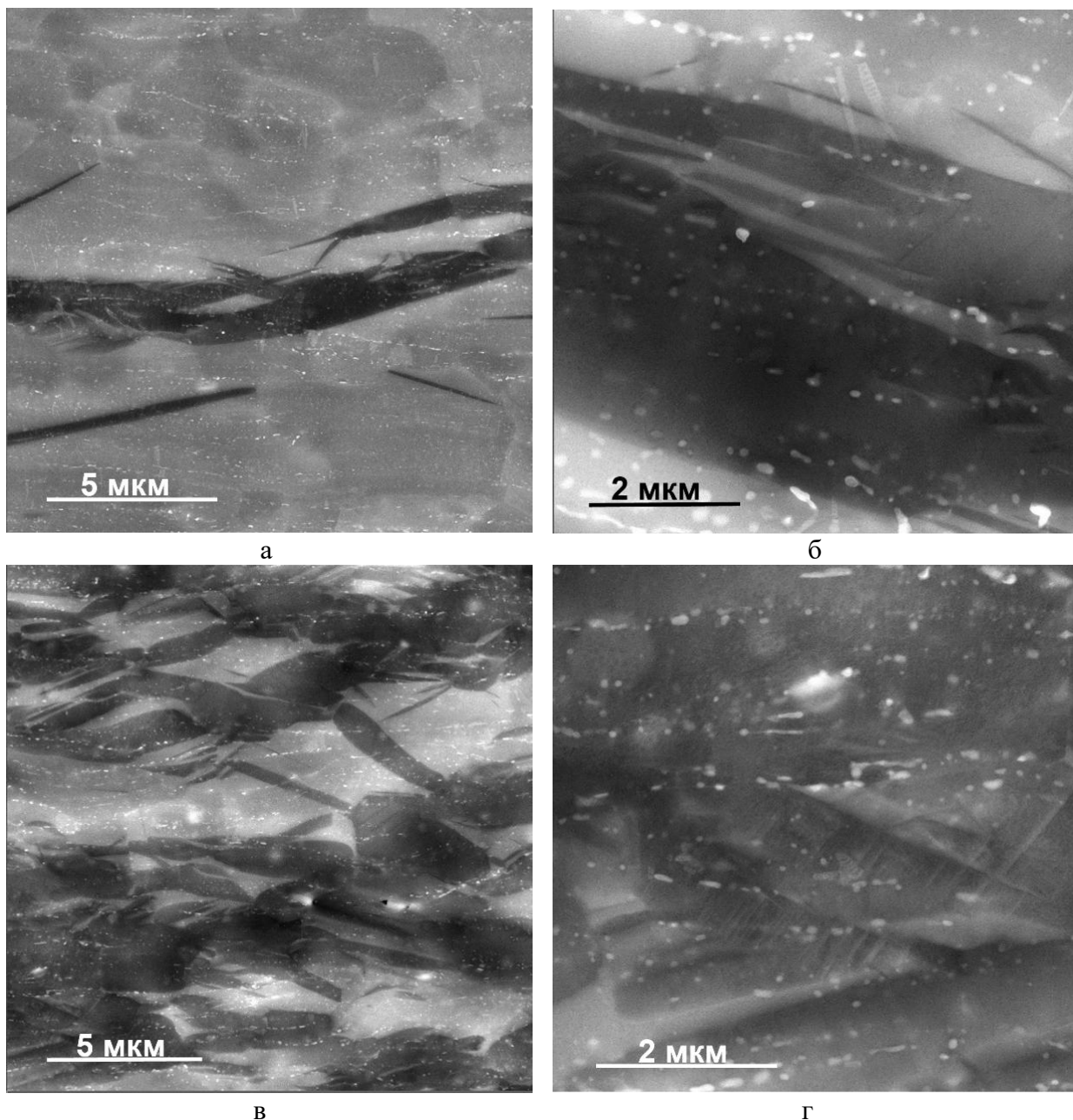


Рисунок 5.11 – Морфология и внутреннее строение гидридного блистера на внутренней поверхности образца, вырезанного из области трубы (отраженные электроны): а – морфология гидридов, формирующих гидридные пластины; б – внутреннее строение отдельных гидридных пластин; в, г – морфология гидридов в области «ядра» блистера, а также α -фаза, не подвергнутая превращению

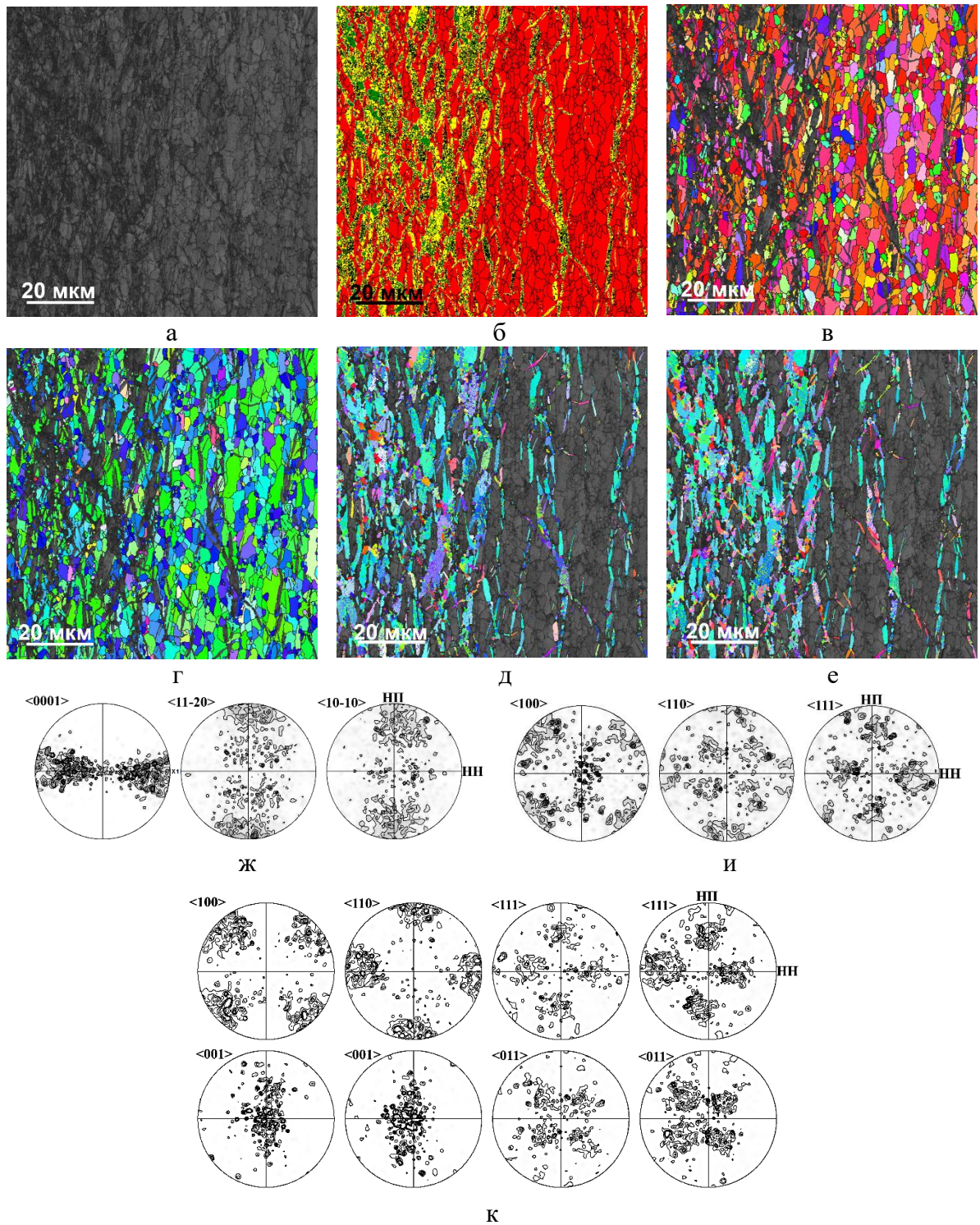


Рисунок 5.13 – Результаты анализа «ядра» блистера методами ориентационной микроскопии: а – контраст интенсивности дифракции обратно отраженных электронов; б – фазовая карта (красный цвет – α -фаза; желтый цвет – γ -гидрид; зеленый цвет – δ -гидрид); в, г, д, е – карты ориентаций основных направлений α -фазы (в, г), γ - и δ -гидридов (д, е) в продольном (в, д) и поперечном (г, е) направлениях относительно оси трубы; ж, и, к – ППФ α -фазы (ж), γ - (и) и δ -гидридов (к)

Особенности пробоподготовки образцов для ПЭМ исследований не позволили в полной мере провести анализ гидридного блистера, сформированного в области циркониевой трубы. Анализ полученных результатов ПЭМ показал, что микроструктура сплава Zr-2.5Nb на отдалении от «ядра» блистера состоит из мелкозернистой структуры α -фазы (рисунок 5.14 а, б). В зернах α -фазы наблюдаются сферические выделения, обогащенные Nb – β_{Nb} (рисунки 5.14 а), пластины γ -гидрида и мелкодисперсные выделения оксидов. Появление мелкодисперсных оксидов связано с пробоподготовкой образцов (рисунок 5.14 б, в). В режиме высокого разрешения наблюдается искажение кристаллической решетки во внутренних объемах и на границах гидридных пластин (рисунок 5.15).

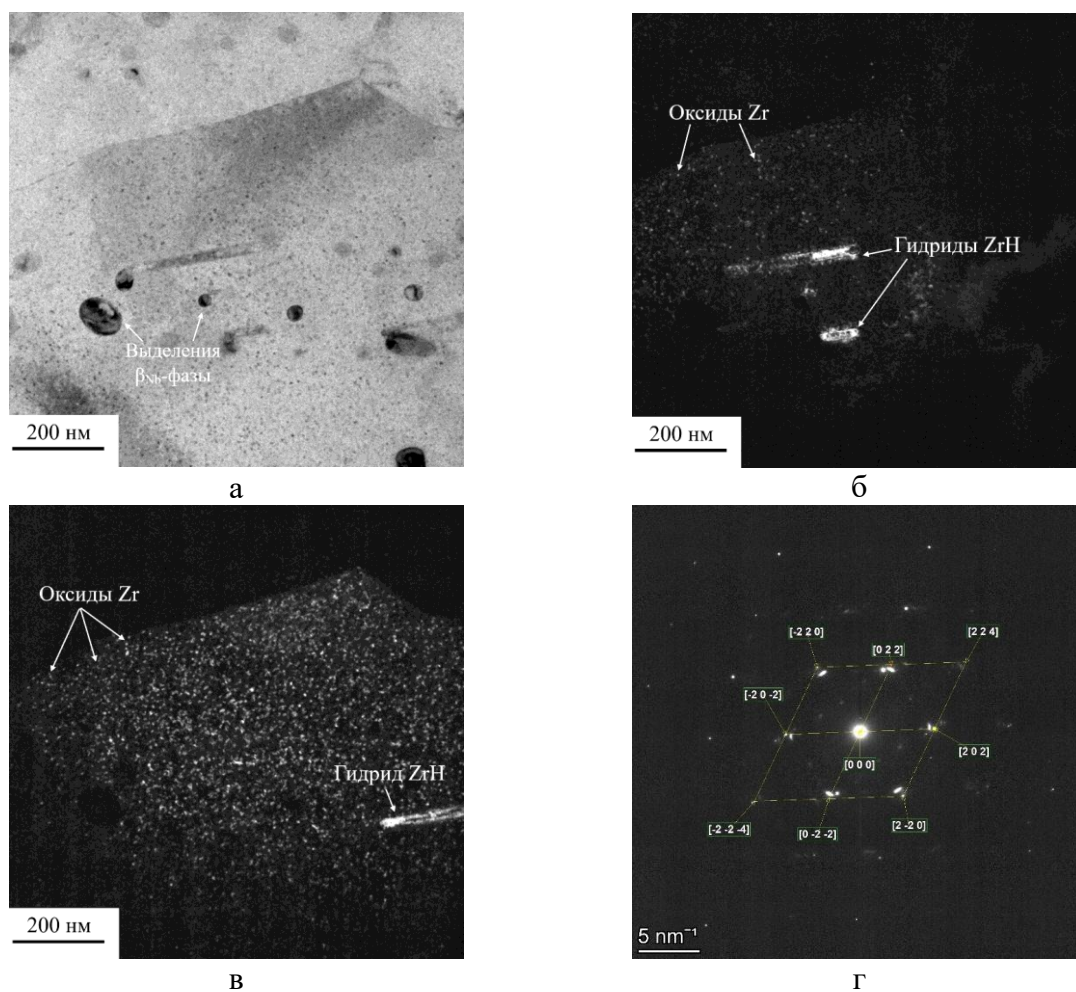


Рисунок 5.14 – Результаты ПЭМ исследований образца сплава Zr-2.5Nb, приготовленного из области гидридного блистера: а – светлопольное изображение микроструктуры; б – темнопольное изображение в рефлексе $[-220]$, отмеченном на электронограмме; в – темнопольное изображение в рефлексе $[022]$, отмеченном на электронограмме; г – электронограмма, полученная с участка исследования (ось зоны $[\bar{1}10]$)

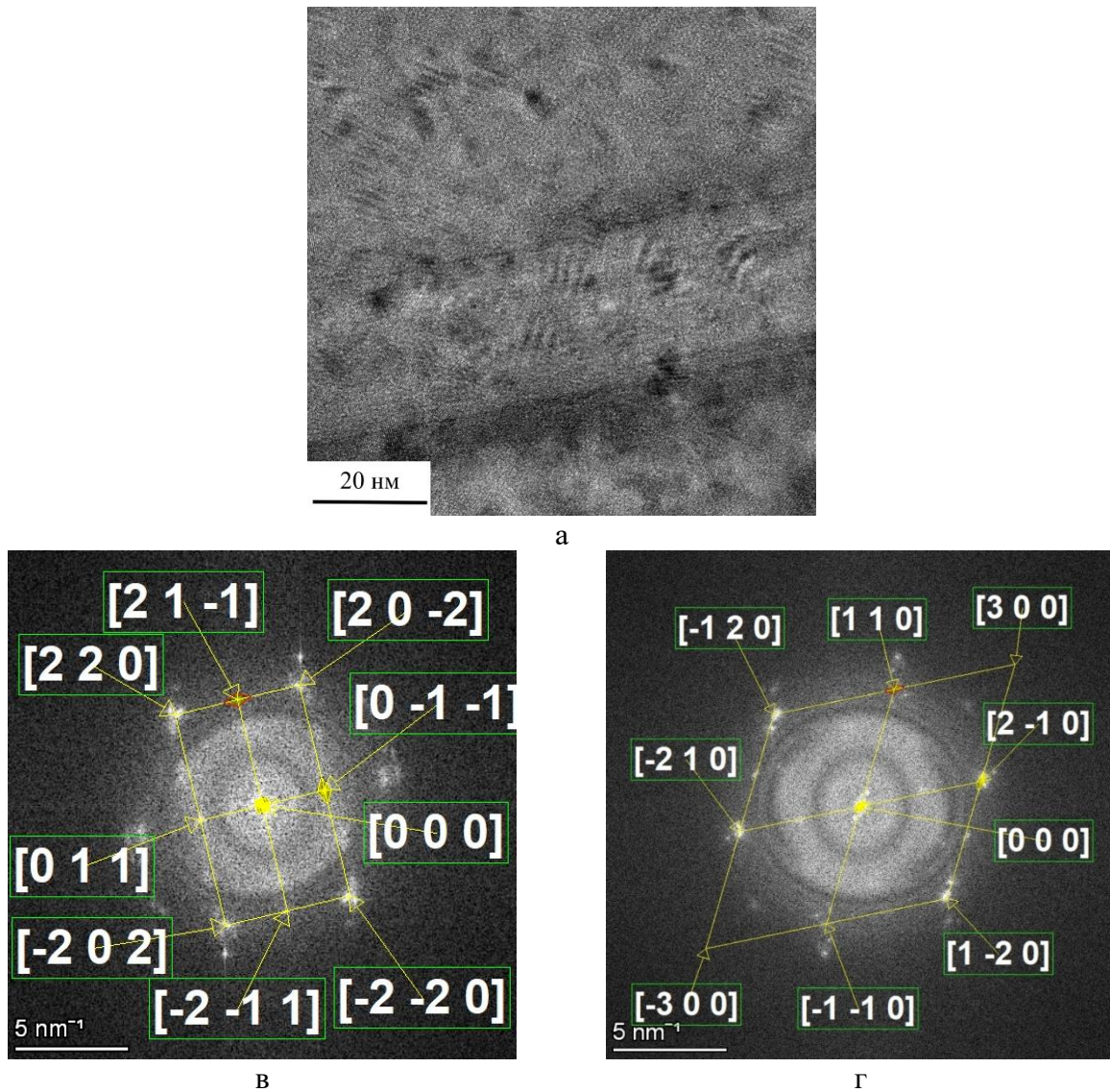


Рисунок 5.15 – Анализ структуры гидридных пластин в режиме высокого разрешения: а – структура гидридов в режиме высокого разрешения; б, в – быстрое Фурье преобразование γ -гидрида (ось зоны $[1\bar{1}0]$) (б) и α -фазы (в) (ось зоны $[001]$)

Результаты рентгеноструктурного анализа дополняют информацию, полученную методами электронной микроскопии (таблицы 5.1 и 5.2; рисунок 5.16). В зависимости от технологической предыстории участков сварного соединения из сплава Zr-2.5Nb его структурно-фазовые состояния значительно различаются. Период решетки α -фазы «а» изменяется от 0,3231 до 0,3235 нм, период «с» – от 0,5147 до 0,5151 нм. Следует отметить, что периоды решетки $a = 0,3231$ нм и $c = 0,5146$ нм соответствуют, согласно [1], практически чистой по химическому составу α -фазе (таблица 5.1). Различие периодов решетки $\alpha(\alpha')$ -фазы и чистого циркония в разных областях проведения анализа может быть связано с различным исходным составом имеющих в системе фаз, а также с влиянием радиационного облучения и наводороживания. Фазовый состав основного металла трубы состоял из α -фазы и малого

количества β_{Nb} -фазы ($\sim 1,8\%$). Содержание Nb в β_{Nb} -фазе в среднем составляет 94,0 ат. % (таблица 5.2), что практически соответствует равновесной диаграмме Zr-Nb. Это позволяет заключить, что наличие в системе водорода практически не изменило периоды решетки сосуществующих фаз. На участках сварного шва и ЗТВ наблюдается смесь $\alpha(\alpha')$ - и β_{Zr} -фаз. Объемная доля β_{Zr} -фазы варьируется от 6,8% (шов) до 8,0% (ЗТВ). Содержание Nb в β_{Zr} -фазе изменялось в разных участках в диапазоне 26,1–31,4 ат. % (таблица 5.2, рисунок 5.16 б, в). Сравнение зафиксированных периодов решеток $\alpha(\alpha')$ -, β_{Zr} - и β_{Nb} -фаз (таблица 5.1) с рассчитанными по формуле (2.2) показало, что наличие водорода практически (в пределах точности измерений и расчетов) на эти параметры не влияет.

На всех исследованных участках изделия установлено наличие γ -гидрида (таблица 5.2, рисунок 5.16). Наибольшая концентрация γ -гидрида зафиксирована в области ЗТВ и циркониевого переходника ($\sim 1,5\%$). Дополнительно в этих областях наблюдается δ -фаза ($\sim 1,7\%$).

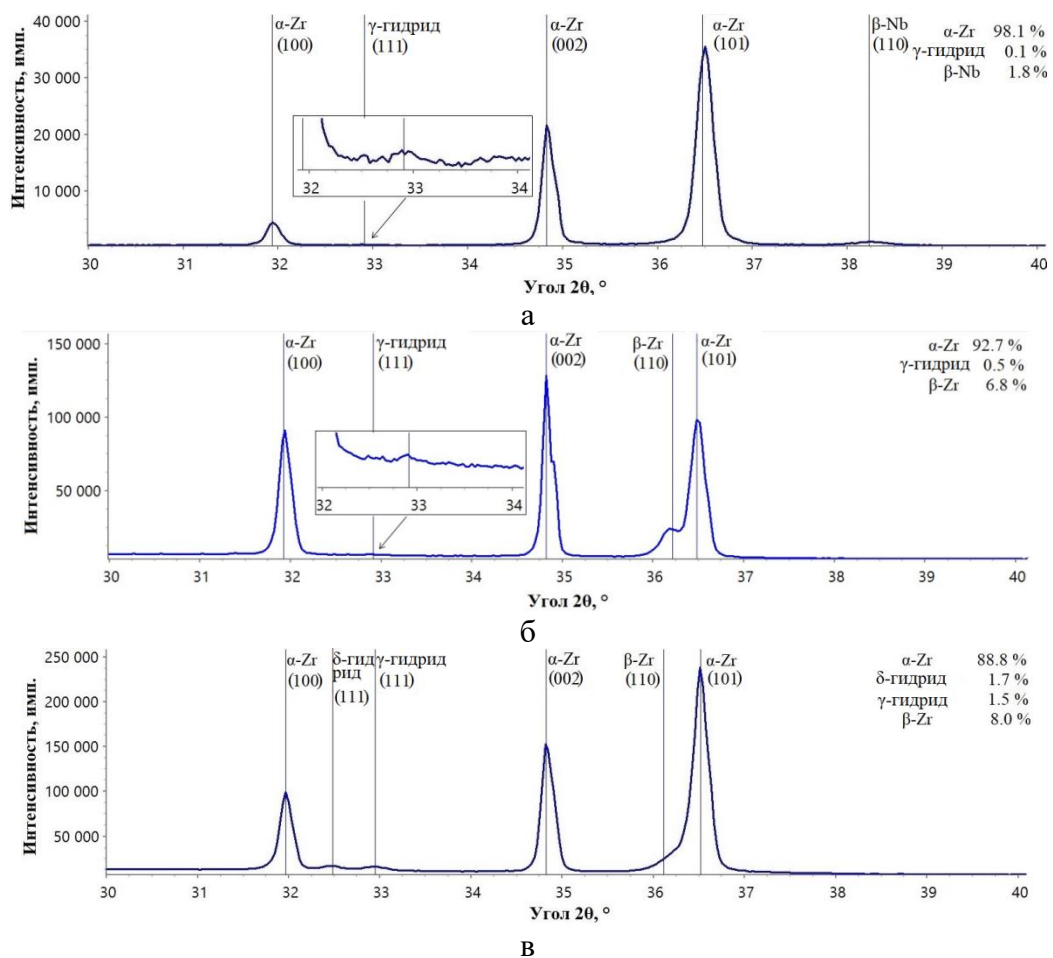


Рисунок 5.16 – Дифрактограммы от различных участков сварного соединения трубы из сплава Zr-2.5Nb: а – металл трубы; б – сварной шов и около шовные области ЗТВ; в – ЗТВ и циркониевый переходник

Таблица 5.1 Периоды кристаллической решетки основных фазовых составляющих в различных участках сварного соединения из сплава Zr-2.5Nb

Участок	Период кристаллической решетки, нм						
	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
	$\alpha(\alpha')$		γ -гидрид		δ -гидрид	β_{Zr}	β_{Nb}
Сварной шов, ОКШ зоны	0,3235	0,5151	0,4598	0,4959	-	0,3499	-
Зона термического влияния, циркониевый переходник	0,3234	0,5147	0,4595	0,4958	0,4773	0,3514	-
Труба	0,3231	0,5148	0,4593	0,4961	-	-	0,3317

Таблица 5.2. Фазовый состав в различных участках сварного соединения из сплава Zr-2.5Nb

Участок	Объемная доля фаз, %					Содержание Nb, % (ат.) в фазах:	
	$\alpha(\alpha')$	γ	δ	β_{Zr}	β_{Nb}	β_{Zr}	β_{Nb}
Сварной шов, ОКШ зоны	92,7	0,5	-	6,8	-	26,1	-
Зона термического влияния, циркониевый переходник	88,8	1,5	1,7	8,0	-	31,4	-
Труба	98,1	0,1	-	-	1,8	-	94,0

Таким образом показано, что исходное состояние сплава Zr-2.5Nb в значительной степени оказывает влияние на морфологию, текстуру и фазовый состав гидридных блистеров. Морфология гидридов, их расположение в объеме кристаллитов α -фазы, а также соблюдение определенных ОС (5.1) между гидридными и α -фазами, могут свидетельствовать о механизме зарождения и роста гидридов через дефекты упаковки ГПУ-решетки. Поскольку дефект упаковки в ГПУ-кристаллах имеет ГЦК-решетку [204], он может выступать центрами формирования гидридов с тетрагональной (близкой к ГЦК) и ГЦК-решетками.

5.3 Влияние гидридов на характер разрушения сплава Zr-2.5Nb

Гидриды обладают значительно более низкими вязкопластическими свойствами [1, 104-106], чем α -фаза, являются дополнительными концентраторами напряжений и, соответственно, их наличие приводит к существенному охрупчиванию циркониевых сплавов. Фрактографические исследования образцов, вырезанных из различных участков изделия и прошедших механические испытания, показывают характерный рельеф излома для каждого участка исследования (рисунок 5.17-5.18).

Очевидно, что наибольшая концентрация водорода и, соответственно, количество гидридных фаз изделия из сплава Zr-2.5Nb образуется со стороны контакта с водным теплоносителем. В зависимости от концентрации гидридов сплав Zr-2.5Nb может претерпевать либо полностью хрупкое, либо смешанное разрушение. Полностью хрупкое разрушение наблюдается на участках внутренней поверхности трубного изделия с повышенной концентрацией гидридных фаз – в «ядре» блистера (рисунок 5.17). Для части трубного изделия, где наблюдается мелкозернистая и текстурированная структура α -фазы, хрупкое разрушение представляет собой плоские фасетки скола (рисунок 5.17 а, б). В случае исходной структуры, сформированной распадом высокотемпературной β -фазы, хрупкое разрушение по гидридным фазам образует речный рельеф поверхности излома с проявлением границ рек или пакетов (рисунок 5.17 в, г). Однако, вне зависимости от исходного состояния сплава, на микроуровне на отдельных элементах хрупкого излома зафиксированы следы вязкого разрушения в виде отдельных чашечек в местах, где, по всей видимости присутствовали выделения либо β_{Zr} , либо β_{Nb} (рисунок 5.17 д, е).

На удалении от внутренней поверхности изделия, и, соответственно, от «ядра» блистера характер излома меняется на смешанный (рисунок 5.18). В указанном случае микроструктура сплава состоит из пластин единичных гидридов, а в некоторых случаях из цепочек гидридных фаз, окруженных α -матрицей (рисунок 5.18). Области, соответствующие гидридам, разрушаются со сформированием хрупкого излома, тогда как окружающая их α -фаза при разрушении образует вязкий транскристаллитный излом (рисунок 5.18). По мере движения от внутренней к наружной поверхности доля хрупкого разрушения снижается и зависит от степени наводороживания сплава Zr-2.5Nb. Дополнительно, на участках смешанного разрушения, в областях, где структурное состояние образовано $\beta \rightarrow \alpha'(\alpha)$ -фазовым превращением, на макроуровне наблюдается камневидный рельеф излома (рисунок 5.18 в). Образование камневидного излома связано с ростом гидридных фаз по границам бывшего высокотемпературного зерна β -фазы с последующим их разрушением.

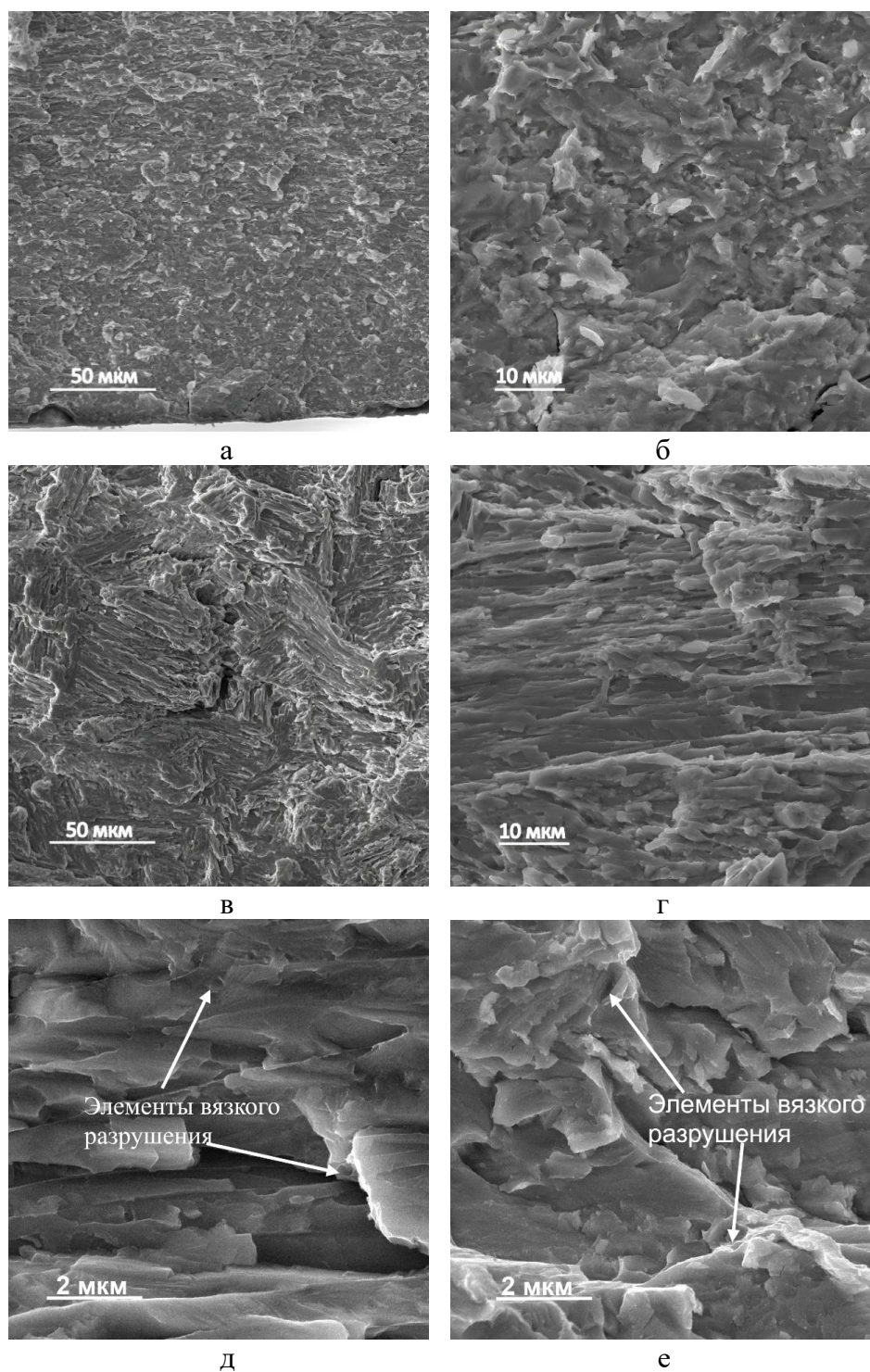


Рисунок 5.17 – Поверхности хрупкого разрушения наводороженного сплава $Zr - 2.5Nb$ в участках с большой концентрацией гидридов (СЭМ, вторичные электроны): *а, б* – плоские фасетки скола, где структурно-фазовое состояние представлено мелкозернистой α -фазой; *в, г* – хрупкое реечное разрушение в области, где структурно-фазовое состояние представлено продуктами распада β -фазы; *д, е* – элементы вязкого излома, формирование которых связано с наличием выделений ОЦК-фазы

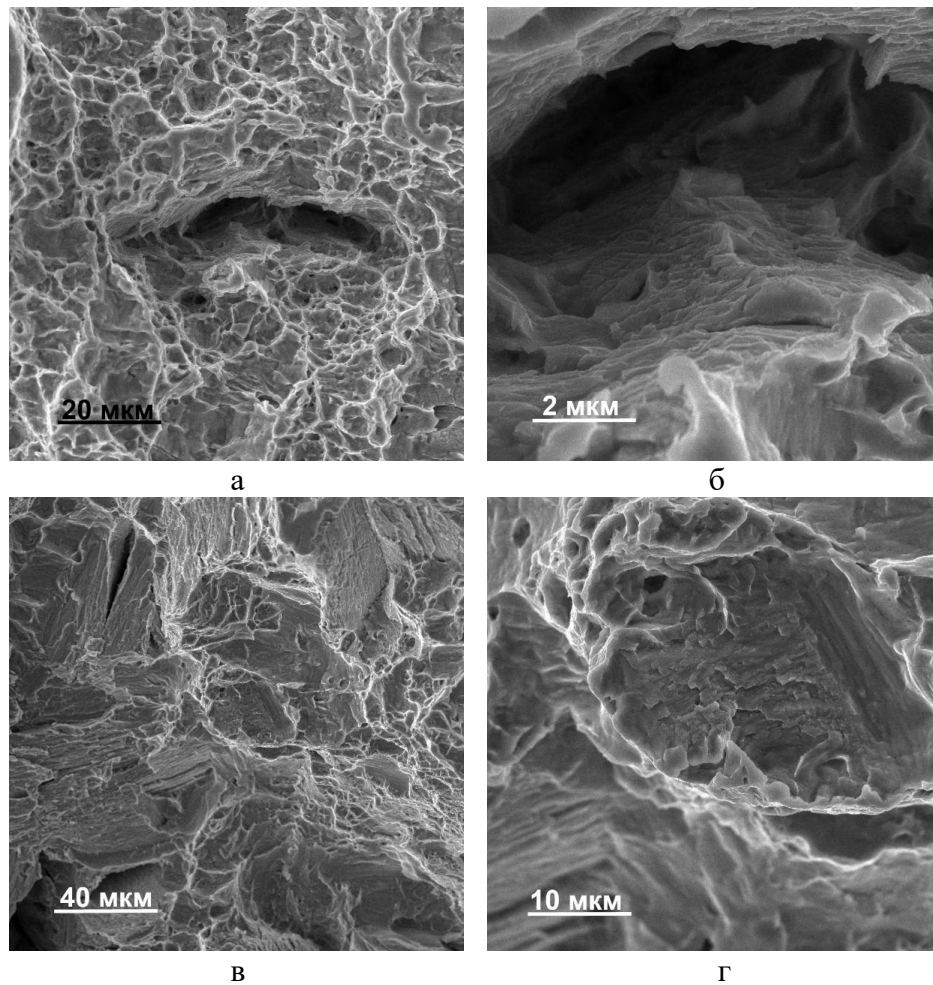


Рисунок 5.18 – Смешанное разрушение наводороженного сплава Zr-2.5Nb на отдалении от ядра блистера: а, б – в области сплава, где структурно-фазовое состояние представлено мелкозернистой α -фазой; в, г – в области сплава, где структурно-фазовое состояние представлено продуктами распада β -фазы

Кристаллогеометрический анализ особенностей разрушения (распространения вторичных трещин) в области ядра блистера в зоне ЭЛСС, где основной фазой является δ -гидрид (ГЦК-решетка), позволил установить, что в каждом кристаллите выходы трещин на поверхность шлифа являются практически параллельными проекциям плоскостей семейства $\{111\}$ (рисунок 5.19). Можно предположить, что основными плоскостями скола в гидридных фазах является семейство плоскостей $\{111\}$, которая является наиболее плотноупакованным в ГЦК структурах. Разрушение по плоскостям $\{111\}$ гидридных фаз хорошо согласуется с результатами работ [105, 157].

С помощью ОС (5.1) произведена реконструкция α -фазы на $\sim 95\%$ (рисунок 5.20) в области формирования вторичных трещин в гидридном блистере (рисунок 5.19). Практически полная реконструкция α -фазы подтверждает, что формирование гидридов происходит ее замещением.

Дальнейшая реконструкция высокотемпературной β -фазы по кристаллитам α -фазы с использованием ОС Бюргера, не смотря на возможные ошибки, позволил установить для анализируемой области наличие одного исходного β -зерна (рисунок 5.20 г). Таким образом, из одного зерна β -фазы может формироваться до 12 ориентаций α -фазы (в соответствии с ОС Бюргера), с последующим их переходом в гидриды в процессе эксплуатации. Это свидетельствует о сложности управление текстурой гидридов в областях, где сплав претерпевает $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma/\delta$ -фазовое превращение без промежуточных деформационных и термических обработок α -фазы.

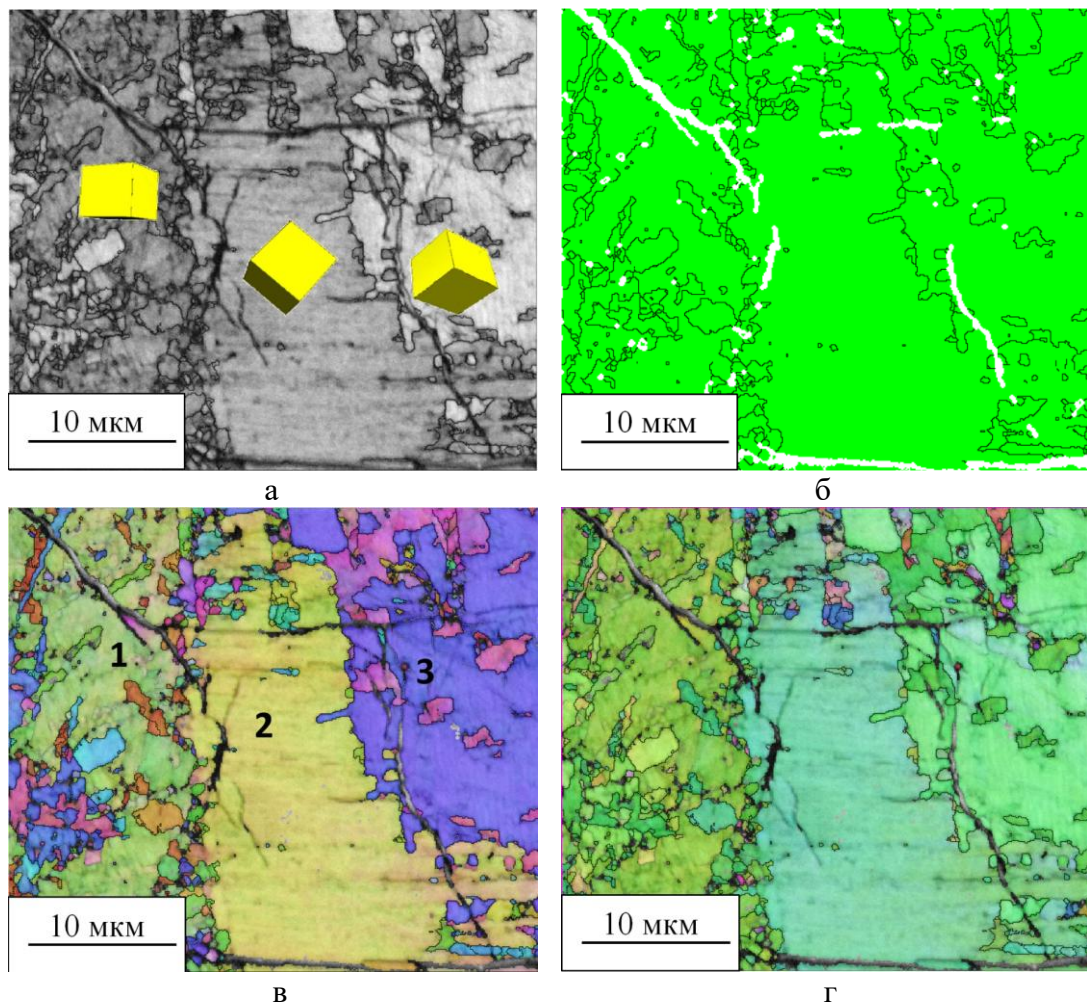


Рисунок 5.19 – Кристаллогеометрический анализ разрушения в δ -гидриде: а – структура гидридного блистера в контрасте дифракции обратно рассеянных электронов; б – фазовая карта (зеленый цвет – δ -гидрид, черный цвет – границы кристаллитов) в, г – ориентационные карты кристаллитов в поперечном (а) и продольном (б) направлениях относительно оси трубы; на «а» в виде элементарных ячеек кристаллической решетки приведены ориентации кристаллов δ -гидрида

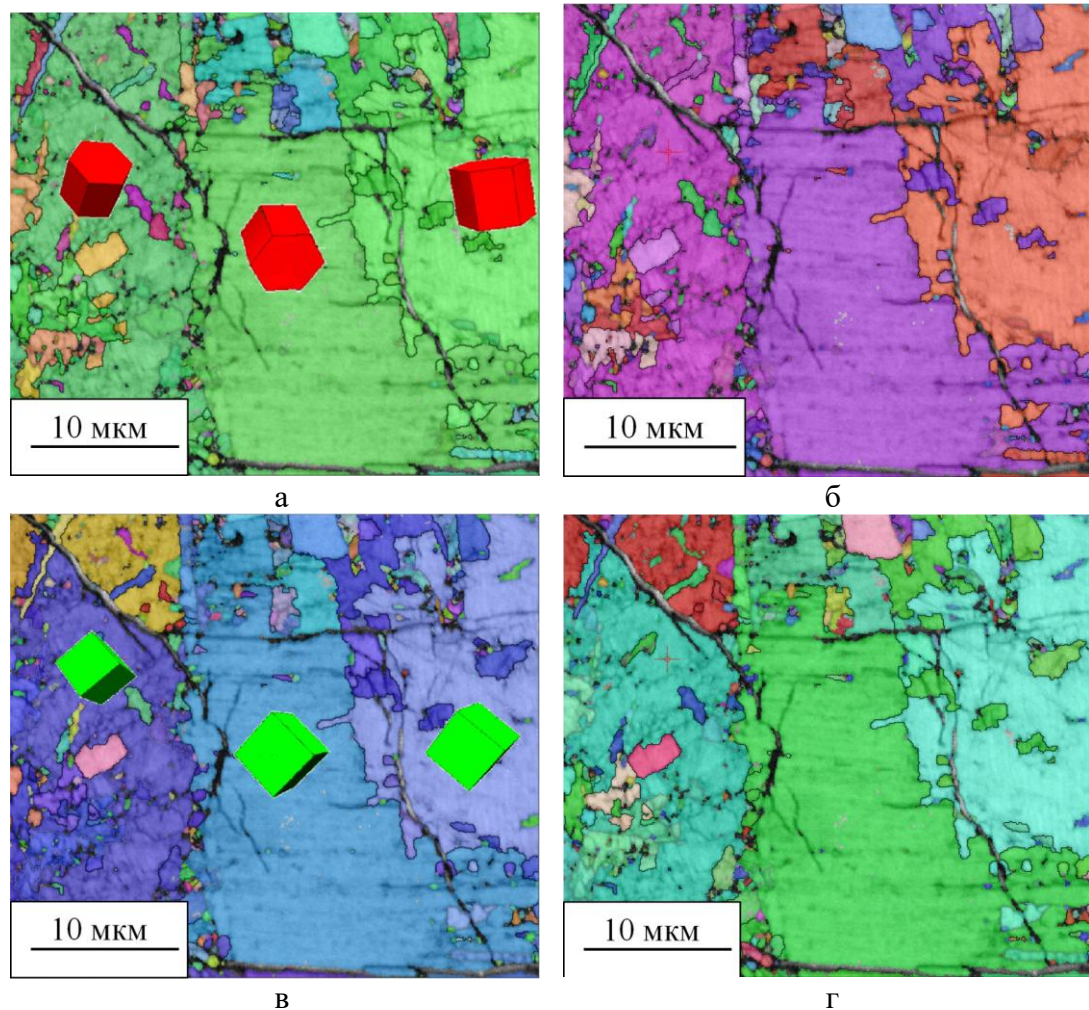


Рисунок 5.20 – Кристаллографический анализ восстановленной α -фазы (а, б) и высокотемпературной β -фазы (в, г): а, б – ориентационные карты кристаллитов α -фазы в поперечном (а) и продольном (б) направлениях относительно оси трубы; в, г – ориентационные карты кристаллитов высокотемпературной β -фазы в поперечном (а) и продольном (б) направлениях относительно оси трубы;

5.4 Заключение к главе 5

1. Зафиксировано, что формирование как единичных гидридов, так и их скоплений – блистеров происходит в любой структуре сплава Zr-2.5Nb. При этом исходное структурно-фазовое состояние сплава оказывает влияние на морфологию, структуру, фазовый состав гидридов и блистеров. Зарождение и рост $\gamma(\delta)$ гидридов реализуется на межзеренных $\alpha'/\alpha'(\alpha/\alpha)$ и межфазных $\alpha'(\alpha)/\beta$ границах. В случае глобулярной мелкозернистой α -фазы формирование гидридов происходит также во внутренних объемах зерен.

2. Подтверждено наличие ориентационных соотношений между $\alpha'(\alpha)$ -фазой и гидридами: $\langle 0001 \rangle \alpha'(\alpha) \parallel \{111\} \gamma(\delta)$, $\langle 11\bar{2}0 \rangle \alpha'(\alpha) \parallel \langle 110 \rangle \gamma(\delta)$. Протекание фазового $\alpha'(\alpha) \rightarrow \gamma(\delta)$ по

ориентационным соотношениям способствуют формированию в гидридных блистерах определенной кристаллографической текстуры.

3. Показано, что зарождение обеих гидридных фаз γ и δ происходит на плоскости базиса $\alpha'(\alpha)$ -фазы. Установлено, что внутренние объемы отдельных гидридов типа γ содержат две кристаллографические ориентации, разделенные высокоугловой границей с углом разориентации 180° , что является следствием роста гидрида по двум направлениям из $\langle 110 \rangle$. Предположено, что образование гидридных фаз внутри зерен $\alpha'(\alpha)$ происходит на дефектах упаковки ГПУ-решетки.

4. Установлено сложное строение блистера: «ядро», состоящее из гидридов и остаточной $\alpha'(\alpha)$ -фаза, и исходящие из него цепочки отдельных гидридов.

5. В случае если формирование блистера происходит в области сплава Zr-2.5Nb, характеризующегося наличием $\alpha'(\alpha)$ и прослойки β_{Zr} , наблюдается ориентационный контраст, соответствующий зернам высокотемпературной β_{Zr} -фазы. «Зерна» блистера образованы пакетами дисперсных пластин δ -гидридной фазы. Наиболее крупные гидриды зафиксированы на границах бывшего высокотемпературного зерна β_{Zr} -фазы.

6. Определено, что в областях сплава Zr-2.5Nb, состоящих из текстурированного мелкозернистого α , структура и фазовый состав «ядра» блистера неоднородны: наблюдается наличие γ - и δ -гидридов, остаточной α -фазы и сохраненной β_{Nb} -фазы.

7. Показано, что наибольшей склонностью к образованию блистеров характеризуется структура, состоящая из α' - и β_{Zr} -фаз, формирующаяся вблизи сварного шва, в зоне его термического влияния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сплавы на основе циркония в процессе эксплуатации в условиях активной зоны ядерных реакторов на тепловых нейтронах подвержены возникновению ряда проблем. Одной из таких проблемы выделяют процессы наводороживания и формирования гидридных фаз, приводящие к значительному ухудшению механических свойств материала. Исходное структурно-фазовое состояние является одним из основных факторов, определяющих степень наводороживания циркониевых сплавов. В настоящей работе продемонстрированы основные аспекты формирования микроструктуры сплава Zr-2.5Nb при охлаждении из высокотемпературной β -области в зависимости от скорости охлаждения. Предложен и описан механизм $\beta \rightarrow \alpha'(\alpha)$ -фазового превращения. Проанализировано влияние структурно-фазового состояния сплава Zr-2.5Nb на особенности формирования единичных гидридных фаз и блистеров.

Основные выводы

1. Проведена оценка влияния наклепанного слоя, формирующегося при вырезке плоских образцов типа «двойная лопатка» из облученного сплава Zr-2.5Nb, на прочностные свойства материала. Предложена методика пробоподготовки для удаления наклепанного слоя с поверхности плоских образцов перед механическими испытаниями в условиях защитных камер.
2. Показаны источники получения ошибочной идентификации фаз и структурных элементов при использовании метода ориентационной микроскопии, основанной на дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD.) Предложены рекомендации для предотвращения получения ошибочных данных.
3. Для сплава Zr-2.5Nb установлено наличие структурно-текстурной наследственности при $\alpha(\text{ГПУ}) \rightarrow \beta(\text{ОЦК}) \rightarrow \alpha(\text{ГПУ})$ -превращениях (при двойной фазовой перекристаллизации), протекающих в соответствии с ориентационными соотношениями Бюргерса.
4. Зафиксировано, что при охлаждении сплава Zr-2.5Nb с любой скоростью охлаждения все границы $\alpha'(\alpha)/\alpha'(\alpha)$, находящиеся внутри исходных β -зерен, имеют идентичный спектр углов разориентаций, формирование которого связано с выполнением ОС Бюргерса, что позволяет утверждать о доминировании сдвиговой составляющей при трансформации кристаллической решетки в любой момент времени вне зависимости от механизма превращения.
5. Показано, что границы между исходными β -зернами оказываются близкими к специальным $\Sigma 3$ и $\Sigma 33с$, которые являются центрами зарождения α -фазы при фазовом превращении и однозначно предполагают выполнение ОС Бюргерса.

6. Предложен единый механизм фазовых превращений в сплаве Zr-2.5Nb при любых скоростях охлаждения, предполагающий постоянную сдвиговую перестройку решетки $O\bar{2}K \leftrightarrow G\bar{P}U$, сопровождающуюся направленными перескоками отдельных атомов. При медленных скоростях охлаждения химический состав и, соответственно, увеличение размеров кристаллитов β -фазы, контролируется процессом диффузии элементов в α -фазе.

7. Определено, что исходное структурно-фазовое состояние сплава оказывает влияние на морфологию, структуру, фазовый состав гидридов и блистеров. Зарождение и рост гидридов $\gamma(\delta)$ -гидридов реализуется во внутренних объемах зерен, а также на межзеренных $\alpha'/\alpha'(\alpha/\alpha)$ и межфазных $\alpha'(\alpha)/\beta$ границах.

8. Показано, что протекание фазового превращения $\alpha'(\alpha)$ в $\gamma(\delta)$ -гидриды по ориентационным соотношениям способствуют формированию в гидридных блистерах определенной кристаллографической текстуры. Зарождение γ - и δ - гидридов происходит на плоскости базиса $\alpha'(\alpha)$ -фазы. Внутренние объемы отдельных γ -гидрида содержат две кристаллографические ориентации, разделенные высокоугловой границей с углом разориентации 180° , что является следствием роста гидрида по двум направлениям из $\langle 110 \rangle$.

9. Установлено сложное строение блистера: «ядро», состоящее из гидридов и остаточной $\alpha'(\alpha)$ -фаза, и исходящие из него цепочки отдельных гидридов. Микроструктура и фазовый состав гидридного блистера существенно определяется исходным структурно-текстурным состоянием сплава.

10. Показано, что наибольшей склонностью к образованию блистеров характеризуется структура, состоящая из α' - и β_{Zr} -фаз, формирующаяся в близи сварного шва, в зоне его термического влияния.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования заключаются в более подробном изучении закономерностей формирования гидридных фаз в зависимости от исходного структурно-фазового состояния циркониевых сплавов, а именно, развитие представлений о зарождении и эволюции гидридов при различных микроструктурных состояниях циркония и сплавов на его основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дуглас, Д. Металловедение циркония / Д. Дуглас. – М : Атомиздат, 1975. – 250 с.
2. Добромислов, А. В. Структура циркония и его сплавов / А. В. Добромислов, Н. И. Талуц. – Екатеринбург : УрО РАН, 1997.–230 с.
3. Займовский, А. С. Циркониевые сплавы в ядерной энергетике / А. С. Займовский, А. В. Никулина, Н. Г. Решетников. – М. : Энергоатомиздат, 1994.–256 с.
4. Russel, R. B. Coefficients of thermal expansion for zirconium / R. B. Russel // Transactions of the American Institute of Mining and Engineers. – 1954. – V. 200. –P. 1045-1045.
5. Lichter, B. D. Precision lattice parameter determination of zirconium – oxygen solid solution / B. D. Lichter // Trans. AIME. – 1960. – V. 218. – P. 1015-1015.
6. Миллер, Г. Д. Цирконий. / Г. Д. Миллер [Перевод с англ. под ред. С. Г. Глазунова и А. А. Киселева]. – М. : Изд-во иностр. лит., 1959.–392 с.
7. Jamieson, J. C. Crystal structure of titanium. Zirconium, and hafnium at high pressure / J. Jamieson // Science. – 1963. – V. 140. – P. 72-72.
8. Hatt, B. A. The ω -phase in zirconium-base alloys / B. A. Hatt, J. A. Roberts // Acta metall. – 1960. – V. 8. – P. 575-575.
9. Альшевский, Ю. Л. Структурные особенности ω -фазы, возникающие в титане и цирконии при высоких давлениях / Ю. Л. Альшевский, Б. А. Кульницкий, Ю. С. Коняев, М. П. Усиков. // ФММ. – 1984. – Т. 58. – № 4. – С. 795-803.
10. Добромислов, А. В. Определение границ области существования метастабильной ω -фазы в сплавах титана и циркония / А. В. Добромислов. // ФММ. – 2023. – Т.124. – №12. – С. 1220-1229.
11. Аптекарь, И. Л. О влиянии давления на равновесия между α -, β - и ω -фазами в системах на основе титана и циркония. Проблемы сверхпроводящих материалов / И. Л. Аптекарь, Е. Г. Понятовский. // Наука. – 1970. – С. 131-140.
12. Cometto, D. J. The omega transformation in zirconium-niobium (columbium) alloys / D. J. Cometto, G. L. House, R. F. Hehemann. // Trans. AIME. – 1965. – V. 233. – P. 30-39.
13. ЦНИИАТОМИНФОРМ. Кристаллографическая структура циркония и систем Zr-H и Zr-O. / ЦНИИАТОМИНФОРМ. – Москва : Бюро переводов «Интуристика», 1973.–111 с.
14. Крымская, О. А. Влияние субструктурной неоднородности текстурованных сплавов на основе циркония на анизотропию их физико-механических свойств: дис... на соискание уч. ст. канд. ф-м. н.: 01.04.07 / Крымская Ольга Александровна. – М: НИЯУ МИФИ, 2021.–137 с.

15. Burgers, W. G. On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium // *Physica*. – 1934. – V. 1. – P. 561-582.
16. Gaunt, P. The crystallography of the β - α transformation in zirconium and in two titanium-molybdenum alloys / P. Gaunt, J. Christian // *Acta Metall.* – 1959. – V. 7. – P. 534–543.
17. Van Bohemen, S. Experimental observations elucidating the mechanisms of structural bcc-hcp transformations in β -Ti alloys / S. Van Bohemen, J. Sietsma, S. Van der Zwaag // *Physical review. B*. – 2006. – V. 74. – P. 134114-134114.
18. Lonardelli, I. In situ observation of texture evolution during $\alpha \rightarrow \beta$ and $\beta \rightarrow \alpha$ phase transformations in titanium alloys investigated by neutron diffraction / I. Lonardelli, N. Gey, H.-R. Wenk, M. Humbert, S.C. Vogel, L. Lutterotti // *Acta Materialia*. – 2007. – V. 55 – P. 5718–5727.
19. Baruffi, C. Atomistic simulation of martensite microstructural evolution during temperature driven $\beta \rightarrow \alpha$ transition in pure titanium / C. Baruffi, A. Finel, Y. Le Bouar, B. Bacroix, O.U. Salman // *Computational Materials Science*. – 2022. – V. 203. – P. 111057-111057.
20. Zahiri, A. H. Twinning in Hexagonal Close-Packed Materials: The Role of Phase Transformation / A. H. Zahiri, J. Ombogo, M. Lotfipour, L. Cao // *Metals*. – 2023. – V. 13. – P. 1-20.
21. Langeron, J. P. Etude de la transformation allotropique $\alpha \leftrightarrow \beta$ du zirconium / J. P. Langeron, P. Lehr // *Review metall.* – 1959. – V. 56. – P. 307-307.
22. Gaunt, P. The crystallography of the $\beta \rightarrow \alpha$ transformation in zirconium and in two titanium-molybdenum alloys / P. Gaunt, J. W. Christian // *Acta metall.* – 1959. – V. 7. – P. 534-543.
23. Banerjee, S. Martensitic Transformation in Zirconium-Niobium alloys / S. Banerjee, R. Krishnan // *Acta Metall.* – 1971. – V. 19. – P. 1317–1326.
24. Banerjee, S. Phase Transformations: Examples from Titanium and Zirconium Alloys / S. Banerjee, P. Mukhopadhyay // *Materials Science*. – 2007. – P. 30-50.
25. Farabi, E. The Role of Phase Transformation Mechanism on the Grain Boundary Network in a Commercially Pure Titanium / E. Farabi, V. Tari, P. D. Hodgson, G. S. Rohrer, H. Beladi // *Mater. Charact.* – 2020. – V. 169. – P. 110640-110640.
26. Горностырев, Ю. Н. Моделирование мартенситных превращений в кристаллах бcc Zr с дислокациями различных типов / Ю.Н. Горностырев, М. И. Кацнельсон, А. Р. Кузнецов, А. В. Трефилов // *ФММ*. – 2001. – Т. 91. – № 3. – С. 244–251.
27. Morris, J. R. Molecular dynamic simulation of a homogeneous bcc $\rightarrow$ hcp transition / J. R. Morris, K. M. Ho // *Physical review. B. Condensed matter*. – 2001. – V. 63. – P. 224116-223116.
28. Gornostyrev, Yu. N. Modeling of Martensitic Transformations in a Crystal with Different Types of Dislocations in Bcc-Zr / Yu. N. Gornostyrev, M. I. Katsnelson, A. R. Kuznetsov // *JETPh Lett.* – 1999. – V. 70. – P. 380–384.

29. Gao, Y. Twinning path determined by broken symmetry: A revisit to deformation twinning in hexagonal close-packed titanium and zirconium / Y. Gao, J.-H. Ke, B. Mao, Y. Liao, Y. Zheng, L. Aagesen // *Physical Review Materials*. – 2020. – V. 4 – P. 70601-70601.
30. Chen, P. Transitory phase transformations during $\{10\bar{1}2\}$ twinning in titanium / P. Chen, F. Wang, B. Li // *Acta Materialia*. – 2019. – V. 171. – P. 65–78.
31. Ombogo, J. Nucleation of $\{10\bar{1}2\}$ Twins in Magnesium through Reversible Martensitic Phase Transformation. / J. Ombogo, A. H. Zahiri, T. Ma, L. Cao // *Metals*. – 2020. – V. 10. – P. 1030-1030.
32. Zahiri, A. H. Formation of $\{11\bar{2}2\}$ contraction twins in titanium through reversible martensitic phase transformation / A. H. Zahiri, J. Ombogo, L. Cao // *Scripta Materialia*. – 2021. – V. 195. – P. 113694-112694.
33. Pond, R. C. Atomic displacements accompanying deformation twinning: Shears and shuffles / R. C. Pond, J. Hirth, A. Serra, D. J. Bacon // *Materials Research Letters*. – 2016. – V. 4. – P. 185–190.
34. Li, J. A half-shear-half-shuffle mechanism and the single-layer twinning dislocation for $\{11\bar{2}2\} \langle 11\bar{2}\bar{3} \rangle$ mode in hexagonal close-packed titanium / J. Li, M. Sui, B. Li // *Acta Materialia*. – 2021. – V. 216. – P. 117150-117150.
35. Ostapovets, A. Unravelling the nucleation and growth of $\{11\bar{2}2\}$ twins / A. Ostapovets, R. Verma, A. Serra // *Scripta Materialia*. – 2022. – V. 215. – P. 114730-114730.
36. Zahiri, A. H. On the formation of $\{11\bar{2}2\}$ boundary via $\{10\bar{1}2\}$ - $\{01\bar{1}2\}$ twin-twin interaction in magnesium / A. H. Zahiri, L. A. Carneiro Junior, J. Ombogo, P. Chakraborty, L. Cao // *Computational Materials Science*. – 2022. – V. 201. – P. 110887-110887.
37. Matsuda, M. Crystallography and morphology of antiphase boundary-like structure induced by martensitic transformation in Ti-Pd shape memory alloy / M. Matsuda, T. Hara, M. Nishida // *Materials Transactions*. – 2008. – V. 49. – P. 461–465.
38. Zahiri, A. H. The role of mechanical loading in bcc-hcp phase transition: Tension-compression asymmetry and twin formation / A. H. Zahiri, E. Vitral, J. Ombogo, M. Lotfipour, L. Cao // *Acta Materialia*. – 2022. – V. 241. – P. 118377-118377.
39. Otsuka, K. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys / K. Otsuka, X. Ren // *Progress in Materials Science*. – 2005. – V. 50. – P. 511–678.
40. Banerjee, S. Phase Transformations: Examples from Titanium and Zirconium Alloys / S. Banerjee, P. Mukhopadhyay. Elsevier: Amsterdam, The Netherlands. – 2007. – P. 840-840.
41. Тарараева, Е. М. Структура и свойства сплавов для атомной энергетики / Е. М. Тарараева, Л. С. Муравьева, О. С. Иванов. – М. : Наука, 1973.–138 с.

42. Пиляев, А. С. Цирконий в атомной промышленности, выпуск 7. / А. С. Пиляев, Г. П. Клыпина, Л. В. Семенова // М.:ЦНИИАтоминформ. – 1981. – 64 с.
43. Шебалдов, П. В. Структура и свойства сплавов циркония с ниобием / П.В. Шебалдов [и др.]. М.: ВНИИНМ. – 1977. – 170 с.
44. Ажажа, В. М. Цирконий и его сплавы: технология производства, области применения: Обзор / В. М. Ажажа [и др.]. Харьков: ННЦ ХФТИ, – 1998. – С. 30-57.
45. Черняева, Т. П. Кислород в цирконии: Обзор / Т. П. Черняева, А. И. Стукалов, В. М. Грицина. – Харьков : НТК ЯТЦ ННЦ ХФТИ, 1999.–112 с.
46. Иванов, О. С. Структура сплавов циркония / О. С. Иванов. – М. : Наука, 1973.–200 с.
47. Миллер, Г. Л. Цирконий /Г. Л. Миллер; пер. с англ. под ред. С. Г. Глазунова и А. А. Киселева. М.: Изд-во иностр. лит. – 1955. – С. 115.
48. Латсман, Б. Металлургия циркония: пер. с англ. / Б. Латсман, Ф. Керзе. – М. : Изд-во иностр. лит., 1959.–420 с.
49. Парфенов, Б. Г. Коррозия циркония и его сплавов / Б. Г. Парфенов, В. В. Герасимов, Г. И. Венедиктов. – М. : Атомиздат, 1967.–254 с.
50. Charquet, D. Second phase particles in zircalloys / D. Charquet, E. Alheretiere // Erlangen, F.R.G. Kerntentechnische Gesellschaft. – 1985. – P. 5-11.
51. Бескоровайный, Н. М. Конструкционные материалы ядерных реакторов / Н. М. Бескоровайный, Ю. С. Беломытцев, М. Д. Абрамович, В. К. Иванов, В. И. Шулёпов. – М. : Энергоатомиздат, 1985.–704 с.
52. Решетников, Ф. Г. Разработка, производство и эксплуатация тепловыделяющих элементов энергетических реакторов. В 2 кн. Кн. 1 / Ф. Г. Решетников, Ю. К. Бибилашвили, И. С. Головин. – М. : Энергоиздат, 1995.–320 с.
53. Черняева, Т. П. Особенности структуры закаленных сплавов Zr-Nb / Т. П. Черняева, [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. – 2011. – № 2. – С. 95–107.
54. Williams, C. D. Tempered Structures of a Zr-2.5wt%Nb alloy / C. D. Williams, R.W. Gilbert // Journal of Nuclear Materials. – 1966. – V. 18. – P. 161-166.
55. Агеенкова, Л. Е. Ползучесть сплавов Zr-2,5%Nb и Zr-1%Nb-1%Sn-0,4%Fe и ее зависимость от термообработки / Л. Е. Агеенкова, А. Р. Завьялов, А. В. Никулина, М. Б. Фивейский. – М. : Препринт ВНИИНМ. № П-П, 1977. –22 с.
56. Амбарцумян Р. С. Механические свойства и коррозия циркония и его сплавов в воде, паре и газах при повышенных температурах / Р. С. Амбарцумян, А. А. Киселев. – М.: Атомиздат, 1959.–486 с.

57. Veverkova, A. Novel $\alpha + \beta$ Zr Alloys with Enhanced Strength / A. Veverkova et al. // *Materials*. – 2021. – V. 14. – P. 418-418.
58. Tan, X. Microstructure and properties of as-cast Zr-2.5Nb-1X (X = Ru, Mo, Ta and Si) alloys for biomedical application / X. Tan, F. Li, Y. Liu, R. Qiu // *Rare metals*. – 2023. – V. 42. – P. 3497- 3509.
59. Qiu, R. S. Effects of heating rates and alloying elements (Sn, Cu and Cr) on the $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ phase transformation of Zr–Sn–Nb–Fe–(Cu,Cr) alloys / R. S. Qiu, B. F. Luan, L. J. Chai, X. Y. Zhang, Q. Liu // *Journal of Nuclear Materials*. – 2014. – V. 453. – P. 269-274.
60. Isaenkova, M. Regularities of Changes in the Structure of Different Phases of Deformed Zirconium Alloys as a Result of Raising the Annealing Temperature According to Texture Analysis Data / M. Isaenkova et al. // *Metals*. – 2023. – V. 13. – P. 1784-1784.
61. Isaenkova, M. Effect of substructural inhomogeneity on the anisotropy of physical and mechanical properties of textured materials / M. Isaenkova, O. Krymskaya // *Tsvetnye Metally*. – 2022. – V. 10. – P. 13-18.
62. Stolbov, S. D. Effect of the Stressed State on the Phase Transformations in Zirconium-Based Alloys / S. D. Stolbov et al. // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2022. – V. 2022. – P. 250-260.
63. Pickles, B. W. Embrittlement of heat-treated Zr-2,5%Nb pressure tubes / B. W. Pickles // *Canadian Metallurgical Quarterly*. – 1972. – V. 11. – P. 139-147.
64. Murgatroyd, R. A. The strength of Zr – 2,5 Nb alloy in the annealed and cold worked condition / R. A. Murgatroyd, J. Winton // *TRG Report*, Risley, Warrington. – 1969. – P. 150-180.
65. Lemaignan, C. Zirconium Alloys in Nuclear Applications / C. Lemaignan, A. T. Motta // *Materials Science and Technology*. – 2006. – V. 1. – P. 1-51.
66. Шелегов, А. С. Физические особенности и конструкция реактора РБМК-1000: учеб. пос. / А. С. Шелегов, С. Т. Лескин, В. И. Слободчук. – М. : НИЯУ МИФИ, 2011.–64 с.
67. Колпаков, Г. Н. Конструкции твэлов, каналов и активных зон энергетических реакторов: учеб. пос. / Г. Н. Колпаков, О. В. Селиваникова. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009.–118 с.
68. Доллежал, Н. А. Канальный ядерный энергетический реактор / Н. А. Доллежал, И. Я. Емельянов. – М. : Атомиздат, 1980.–208 с.
69. Никулина, А. В. Технология изготовления канальных труб из сплава Zr-2,5%Nb, установленных в реакторах РБМК / А. В. Никулина [и др.]. ВАНТ. Серия Материаловедение и новые материалы. – 1990. – № 2. – С. 46-53.
70. Vaibhaw, K. Study of microstructure, texture and mechanical properties of Zr–2.5Nb alloy pressure tubes fabricated with different processing routes / K. Vaibhaw, S. Neogy, K. V. Mani

Krishna, S. K. Jha, C. Phani Babu, S.V. Ramana Rao, D. Srivastava, G. K. Dey // *Journal of Nuclear Materials*. – 2013. – V. 440. – P. 319-331.

71. Pushpalatha Devi, Y. Microstructural evolution in ($\alpha + \beta$ Zr) region of Zr-2.5 wt% Nb annealed at different temperatures: Effect on mechanical properties / Y. Pushpalatha Devi, H. Donthula, N. Keskar, Apu Sarkar, Kumar Vaibhaw, K.V. Mani Krishna // *Journal of Nuclear Materials*. – 2020. – V. 530. – P. 151978-151978.

72. Rai, A. K. A study on effect of heat input on mode of welding, microstructure and mechanical strength in pulsed laser welding of Zr-2.5 wt.%Nb alloy / A. K. Rai, B. N. Upadhyaya, R. Singh, S. K. Rai, K. S. Bindra // *Journal of Nuclear Materials*. – 2022. – V. 564. – P. 153685-153685.

73. Аверин, С. А. Эволюция структуры и механических свойств циркониевых сплавов при длительном нейтронном облучении: дис. ... канд. техн. Наук : 05.16.01 / Аверин Сергей Александрович. – Екатеринбург: ИФМ, 2002. – 117 с.

74. Аверин, С. А. Состояние каналов СУЗ РБМК по результатам послереакторных исследований / Аверин С.А. [и др.]. *Атомная энергия*. – 2016. – Т. 121. – № 4. – С. 201-205.

75. Цыгвинцев, В. А. Низкотемпературная абсорбция водорода сплавом Zr-2,5%Nb в условиях реакторного облучения / В. А. Цыгвинцев [и др.]. *ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы*. – 2018. – № 5. – С. 23-29.

76. Аверин, С. А. Результаты исследований дефектного канала СУЗ РБМК после 32 лет эксплуатации / С. А. Аверин [и др.]. // *ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы*. – 2018. – № 5. – С. 49-58.

77. Adamson, R. B. Irradiation creep and growth of zirconium alloys: A critical review / R. B. Adamson, C. E. Coleman, M. Griffiths // *Journal of Nuclear Materials*. – 2019. – V. 521. – P. 167–244.

78. Некрасова, Г. А. Производство циркониевых труб для оболочек твэлов за рубежом / Г. А. Некрасова, Б. Г. Парфенов, А. С. Пиляев. – М. : ЦНИИАтоминформ, 1976.–102 с.

79. Yagnik, S. Zirconium alloys for LWR fuel cladding and core internals / S. Yagnik, A. Garde // *Structural Alloys for Nuclear Energy Applications*. – 2019. – V. 8. – P. 247-291.

80. Pelloux, R. M. Effects of anisotropy and irradiation on the deformation behavior of Zircaloy-2 / R. M. Pelloux, R. Ballinger, G. Lucas // *Electric Power Research Institute*. – 1978. – P. 126-137.

81. Kearns, J. J. Thermal Expansion and Preferred Orientation of Zircaloy / J. J. Kearns, P. A. Pittsburgh // *Bettis At. Power Lab*. – 1965. – P. 25-65.

82. Kimpara, M. On the Texture Measurements for Zircaloy Cladding Tube / M. Kimpara, K. Fujita, T. Kakuma, N. Nagai / *Zirconium in the Nuclear Industry*. – 1984. – V. 1 – P. 244–255.

83. Williams, R. O. Shear texture in copper, brass, aluminum, iron and zirconium / R. O. Williams // AMIE. – 1962. – V. 224. – P. 129-136.
84. Hindle, E. D. Preferred orientation in Zircaloy-2 tubing manufactured by various routes / E. D. Hindle, G. F. Slattery // Institute of Metals. – 1964. – V. 93. – P. 565-565.
85. Cheadle, B. A. The effect of heat treatment on the texture of fabricated Zr-rich alloys / B. A. Cheadle, C. E. Ells // ElectroChem Technologies. – 1966. – V. 4. – P. 365-365.
86. Yao, M. Y. The effect of alloying modifications on hydrogen uptake of zirconium-alloy welding specimens during corrosion tests / M. Y. Yao et al. // Journal of nuclear materials. – 2006. – V. 2. – P. 195-201.
87. Goncharov, A. B. Mechanical properties and corrosion resistance of weld joints of zirconium and its alloys / A. B. Goncharov // Chemical and Petroleum Engineering. – 1988. – V. 24. – N. 11. – P. 625-628.
88. Xue, X. Y. Influence of welding and subsequent vacuum annealing on corrosion resistance. of Zr-1Nb alloy / X. Y. Xue et al. // Rare Metal Materials and Engineering. – 2005. – V. 34. – N. 1. – P. 64-68.
89. Yao, M. Y. The effect of alloying modifications on hydrogen uptake of zirconium-alloy welding specimens during corrosion tests / M. Y. Yao et al. // Journal of nuclear materials. – 2006. – V. 350. – N. 2. – P. 195-201.
90. Cai, C. Comparative study of oxides formed on fusion zone and base metal of laser welded Zr-1.0 Sn-1.0 Nb-0.1 Fe alloy / C. Cai, L. Li, G. Peng // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2019. – V. 28. – N. 2. – P. 1161-1172.
91. Slobodyan, M. S. Effect of energy parameters of pulsed laser welding of Zr-1% Nb alloy on metal contamination with gases and properties of welds / M. S. Slobodyan, V. N. Kudiiarov, A. M. Lider // Journal of Manufacturing Processes. – 2019. – V. 45. – P. 472-490.
92. Шемякин, В. Н. Влияние термоциклической обработки на структуру, фазовый состав и свойства сплава циркония с 2,5 % ниобия и его сварных соединений: дис. ... канд. техн. наук : 05.16.01 / Шемякин Валерий Николаевич. – п. Белоярский. – 1983. – 135 с.
93. Garlick, A. Accelerated oxidation near zircaloy welds / A. Garlick // Journal of nuclear materials. – 1973. – V. 45. – N. 4. – P. 332-334.
94. Шемякин, В. Н. Превращения при отжиге сварного соединения сплава циркония с 2,5 % ниобия, подвергнутого термоциклической обработке // В. Н. Шемякин, В. В. Ключин, Г.Д. Байнова // ФММ. – 1979. – Т. 48. – №5. С. 1098-1100.
95. Чермашенцев, Е. В. Исследование стойкости против окисления сварных соединений сплава циркония с 2,5 % ниобия в газовой среде / Е. В. Чермашенцев, И. С.

Лупаков, Ю. С. Кузьмичев, В. Г. Парфенов, В. Н. Тюрин, М. И. Плышевский // ВАНТ. Серия: реакторостроение. М.: ВНИИН. – 1976. – №3. – С. 11-15.

96. Тюрин, В. Н. Влияние пластической деформации и последующего отжига на структуру и коррозионную стойкость сварных соединений циркониевого сплава / В. Н. Тюрин, И. С. Лупаков, Б. Г. Парфенов, М. И. Плышевский, Л. Т. Руденская // Сварочной производство. – 1976. – №5. – С. 13-15.

97. Slattery, G. E. Some aspects of the $\beta \rightarrow \alpha$ -transformation in zirconium-2.5 % niobium alloy with variable cooling rate and soak temperature / G. E. Slattery // Electrochemical technology. – 1966. – V. 4. – P. 336-341.

98. Тюрин, В. Н. Влияние поверхностной пластической деформации и последующего отжига на структуру и коррозионную стойкость сварных соединений сплава циркония с 2,5 % ниобия // В. Н. Тюрин, Б. Г. Парфенов, М. И. Плышевский, Л. Т. Руденская, Ю. Ф. Бычков // В сборнике: «Механизм коррозии циркония и его сплавов» М. ГОНТИ. – 1973. – Ч. 3. – С. 32-47.

99. Kim, J. S. Effects of hydride morphology on the embrittlement of Zircaloy-4 cladding / J. S. Kim et al. // Journal of Nuclear Materials. – 2015. – V. 456. – P. 235–245.

100. Шмаков, А. А. О возможности гидридного растрескивания оболочек твэлов легководных реакторов / А. А. Шмаков [и др.]. Инженерная физика. – 1999. – № 1. – С. 60– 62.

101. Шмаков, А. А. Теоретическое исследование кинетики гидридного растрескивания в сплавах циркония / А. А. Шмаков, Б. А. Калинин, А. Г. Иолтуховский // МиТОМ. – 2003. – № 8. – С. 35-40.

102. Кудеяров, В.Н. Закономерности формирования гидридного обода в оболочечных трубах из циркониевого сплава Э110 при газофазном наводороживании : дис. ... канд. техн. наук : 01.04.07 / Виктор Николаевич Кудеяров. – Томск : ВНИИНМ, 2017.–118 с.

103. Калинин, Б. А. Водород в промышленных сплавах циркония / Б. А. Калинин, А. А. Шмаков // Физика и химия обработки материалов. – 2005. – № 1. – С. 78-84.

104. Kolesnik, M. Micro-mechanisms of the ductile-to-brittle transition in hydrogenated zirconium alloys: A review and a comparison analysis of experimental data and theoretical approaches / M. Kolesnik // Engineering Failure Analysis. – 2024. – V. 159. – P. 108110-108110.

105. Jia, Y.-J. Mechanisms of Hydride Nucleation, Growth, Reorientation, and Embrittlement in Zirconium: A Review / Y.-J. Jia, W-Z. Han // Materials. 2023. – V. 16. – P. 2419-2419.

106. Cox, B. Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys / B. Cox // Journal of Nuclear Materials. – 2005. – V. 336. – P. 331–368.

107. Motta, A. T. Hydrogen in zirconium alloys: A review / A. T. Motta et al. // Journal of Nuclear Materials. – 2019. – V. 518. – P. 440–460.

108. Une, K. Dissolution and precipitation behavior of hydrides in Zircaloy-2 and high Fe Zircaloy / K. Une, S. Ishimoto // *Journal of Nuclear Materials*. – 2003. – V. 322. – P. 66–72.
109. Singh, R. N. Terminal solid solubility of hydrogen in Zr-alloy pressure tube materials / R. N. Singh et al. // *Journal Alloys and Compounds*. – 2005. – V. 389. – P. 102–112.
110. Pan, Z. L. The terminal solid solubility of hydrogen and deuterium in Zr-2.5Nb alloys / Z. L. Pan, I. G. Ritchie, M.P. Puls // *Journal of Nuclear Materials*. – 1996. – V. 228. P. – 227–237.
111. Carpenter, G. J. C. The dilatational misfit of zirconium hydrides precipitated in zirconium / G. J. C. Carpenter // *Journal of Nuclear Materials*. – 1973. – V. 48. – P. 264–266.
112. Zhao, Z. Identification and characterization of a new zirconium hydride / Z. Zhao et al. // *Journal Microscopy*. – 2008. – V. 232. – P. 410–421.
113. Zhu, W. First-principles study of different polymorphs of crystalline zirconium hydride / W. Zhu et al. // *Journal of Physical Chemistry*. – 2010. – V. 114. – P. 22361–22368.
114. Njifon, I. C. A first principles investigation of the hydrogen-strain synergy on the formation and phase transition hydrides in zirconium / I. C. Njifon, E. Torres // *Acta Materialia*. – 2021. – V. 202. – P. 222–231.
115. Wimmer, E. Kammenzind, B. Hydrogen in zirconium: Atomistic simulations diffusion and interaction with defects using a new embedded atom method potential / Wimmer E. et al. // *Journal of Nuclear Materials*. – 2020. – V. 532. – P. 152055–152055.
116. Domain, C. Atomic-scale ab-initio study of the Zr-H system: I. Bulk properties / C. Domain, R. Besson, A. Legris // *Acta Materialia*. – 2002. – V. 50. – P. 3513–3526.
117. Northwood, D. O. Hydrides and delayed hydrogen cracking in zirconium and its alloys / D. O. Northwood, U. Kosasih // *International Materials Reviews*. – 1983. – V. 28. – P. 92–121.
118. Bradbrook, J. S. The precipitation of zirconium hydride in zirconium and zircaloy-2 / J. S. Bradbrook, G. W. Lorimer, N. Ridley // *Journal of Nuclear Materials*. – 1972. – V. 42. – P. 142–160.
119. Nath, B. The relationship between gamma and delta hydrides in zirconium-hydrogen alloys of low hydrogen concentration / B. Nath, G.W. Lorimer, N.J. Ridley // *Journal of Nuclear Materials*. – 1974. – V. 49. – P. 262–280.
120. Nath, B. The relationship between gamma and delta hydrides in zirconium-hydrogen alloys of low hydrogen concentration / B. Nath, G.W. Lorimer, N. Ridley // *Journal of Nuclear Materials*. – 1974. – V. 49. – P. 262–280.
121. Mishr, S. Formation of the gamma phase by a peritectoid reaction in the zirconium-hydrogen system / S. Mishr, K. S. Sivaramakrishnan, M. K. Asundi // *Journal of Nuclear Materials*. – 1972. – V. 45. – P. 235–244.

122. Kim, S. D. Phase analysis of hydride blister in zirconium alloy / S. D. Kim, J. S. Kim, J. Yoon // *J. Alloys Compd.* – 2018. – V. 735. – P. 2007–2011.
123. Root, J. H. Kinetics of the δ to ϵ zirconium hydride transformation in Zr-2.5Nb / J. H. Root, W. M. Small, D. Khatamian, O. T. Woo // *Acta Materialia*. – 2003 – V. 51. – P. 2041–2053.
124. Jia, Y. J. Precipitation characteristics and distributions of subsurface hydrides in zirconium / Y. J. Jia, I. J. Beyerlein, W. Z. Han // *Acta Materialia*. – 2021. – V. 216 – P. 117146–117146.
125. Tulk, E. Study on the effects of matrix yield strength on hydride phase stability in Zircaloy-2 and Zr 2.5wt% Nb / E. Tulk, M. Kerr, M. R. Daymond // *Journal of Nuclear Materials*. – 2012. – V. 425 – P. 93–104.
126. Lanzani, L. Comments on the stability of zirconium hydride phases in Zircaloy / L. Lanzani, M. Ruch // *Journal of Nuclear Materials*. – 2004. – V. 324. – P. 165–176.
127. Bair, J. Formation path of δ hydrides in zirconium by multiphase field modeling / J. Bair, M. A. Zaem, D. Schwen // *Acta Materialia*. – 2017. – V. 123. – P. 235–244.
128. Колесников, М. Ю. Моделирование процессов перелома кинетики окисления и переориентации гидридов в циркониевых оболочках: дис. ... канд. техн. наук. : 05.14.03. / Колесников Михаил Юрьевич. – М. : НИЦ Курчатовский институт, 2018.–133 с.
129. Steuwer, A. Evidence of stress-induced hydrogen ordering in zirconium hydrides / A. Steuwer et al. // *Acta Materialia*. – 2009. – V. 57. – P. 145–152.
130. Barrow, A. T. W. Evaluating zirconium–zirconium hydride interfacial strains by nano-beam electron diffraction / A. T. W. Barrow, A. Korinek, M. R. Daymond // *Journal of Nuclear Materials*. – 2013. – V. 432. – P. 366–370.
131. Cassidy, M. P. The crystallography of hydride formation in zirconium: II. The $\delta \rightarrow \epsilon$ transformation / M. P. Cassidy, C. M. Wayman // *Metallurgical and Materials Transactions*. – 1980. – V. 11. – P. 57–67.
132. Maimaitiyili, T. Observation of the δ to ϵ Zr-hydride transition by in-situ synchrotron X-ray diffraction / T. Maimaitiyili et al. // *Crystal Research Technology*. – 2016. – V. 51. – P. 663–670.
133. Zhang, C. Study of the microstructure evolution of zirconium alloy during deuterium absorption at high temperature / C. Zhang et al. // *Journal of Nuclear Materials*. – 2017. – V. 493. – P. 448–459.
134. Barraclough, K. G. Some observations on the phase transformations in zirconium hydrides / K. G. Barraclough, C. J. Beevers. // *Journal of Nuclear Materials*. – 1970. – V. 34. – P. 125–134.
135. Carpenter, G. J. C. The precipitation of γ -zirconium hydride in zirconium / G. J. C. Carpenter. // *Acta Metallurgica*. – 1978. – V. 26. – P. 1225–1235.

136. Wang, S. Microstructure and formation mechanisms of δ -hydrides in variable grain size Zircaloy-4 studied by electron backscatter diffraction // S. Wang, F. Giuliani, T. B. Britton. / *Acta Materialia*. – 2019. – P. 169-169.
137. Shukla, S. Investigation of hydrogen diffusivity in Zr-2.5%Nb alloy pressure tube material using Metallography and Neutron Radiography. / S. Shukla, P. Singh, T. Roy, Y. S. Kashyap, M. Shukla, R. N. Singh. // *Journal of Nuclear Materials* – 2021. – N. 544. – P. 152679-152679.
138. Shinohara, Y. In situ TEM observation of growth process of zirconium hydride in Zircaloy-4 during hydrogen ion implantation / Y. Shinohara et al. // *Journal of Nuclear Science and Technology*. – 2009. – V. 46. – P. 564–571.
139. Kim, J. Hydrogenation-induced lattice expansion and its effects on hydrogen diffusion and damage in Ti-6Al-4V / J. Kim, E. Plancher, C. C. Tasan. // *Acta Materialia*. – 2020. – V. 188. – P. 686–696.
140. Kim, J. Microstructural and micro-mechanical characterization during hydrogen charging: An in situ scanning electron microscopy study / J. Kim, C. C. Tasan. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44. – P. 6333–6343.
141. Arunachalam, V. S. The orientation of zirconium hydride on grain boundaries in zircaloy-2 / V. S. Arunachalam, B. Lehtinen, G. Ostberg. // *Journal of Nuclear Materials*. – 1967. – V. 21. – P. 241–248.
142. Kim, J. S. Hydride formation on deformation twin in zirconium alloy / J. S. Kim, S. D. Kim, J. Yoon. // *Journal of Nuclear Materials*. – 2016. – V. 482. – P. 88–92.
143. Yan, C. Effects of ion irradiation on microstructure and properties of zirconium alloys—A review / C. Yan et al. // *Journal of Nuclear Engineering and Technology*. – 2015. – V. 47. – P. 323–331.
144. Li, F. Formation and characterization of circular δ -hydride in Zircaloy-4 under ion irradiation / F. Li et al. // *Journal of Nuclear Materials*. – 2019. – V. 513. – P. 1–7.
145. Chu, H. C. Hydride reorientation in Zircaloy-4 cladding / H. C. Chu, S. K. Wu, R. C. Kuo. // *Journal of Nuclear Materials*. – 2008. V. 373. P. 319–327.
146. Hong, S. I. Stress-induced reorientation of hydrides and mechanical properties of Zircaloy-4 cladding tubes / S. I. Hong, K. W. Lee // *Journal of Nuclear Materials*. – 2005. – V. 340. – P. 203–208.
147. Kim, J. S. A study on hydride reorientation of Zircaloy-4 cladding tube under stress / J. S. Kim et al. // *Journal of Nuclear Materials*. – 2015. – V. 456. – P. 246–252.
148. Lee, J. M. A study on the effects of hydrogen content and peak temperature on threshold stress for hydride reorientation in Zircaloy-4 cladding / J. M. Lee et al. // *Journal of Nuclear Materials*. – 2018. – V. 509. – P. 285–294.

149. Kim, S. Hydride embrittlement resistance of Zircaloy-4 and Zr-Nb alloy cladding tubes and its implications on spent fuel management / S. Kim, J. H. Kang, Y. Lee // *Journal of Nuclear Materials*. – 2022. – V. 599. – P. 153393-153393.
150. Qin, W. Microstructural criteria for abrupt ductile-to-brittle transition induced by δ -hydrides in zirconium alloys / W. Qin et al. // *Acta Materialia*. – 2014. – V. 81. – P. 219–229.
151. Thuinet, L. Mesoscale modeling of coherent zirconium hydride precipitation under an applied stress / L. Thuinet et al. // *Journal of Nuclear Materials*. – 2013. – V. 438. – P. 32–40.
152. Menibus A. H. Formation and characterization of hydride blisters in Zircaloy-4 cladding tubes / A.H. Menibus et al. // *Journal of Nuclear Materials*. – 2014. – V. 449. – P. 132–147.
153. Nagase, F. Hydride behavior in Zircaloy cladding tube during high-temperature transients / F. Nagase. // *Journal of Nuclear Materials*. – 2011. – V. 415. – P. 117–122.
154. Singh, R. N. Hydride blister formation in Zr-2.5wt%Nb pressure tube alloy / R. N. Singh et al. // *Journal of Nuclear Materials*. – 2002. – V. 301. – P. 153–164.
155. Santisteban, J. R. Determination of residual stresses around blisters in Zr-2.5%Nb pressure tubes / J. R. Santisteban et al. // *Journal of Powder Diffraction*. – 2009. – V. 24. – P. S72–S76.
156. Kerr, D. Orientation relationships between α -zirconium and δ -hydride within a hydride blister / D. Kerr et al. // *Journal of Applied Crystallography*. – 2017. – V. 50. – P. 349–356.
157. Puls, M. P. Experimental studies of mechanical properties of solid zirconium hydrides / M. P. Puls, S. Q. Shi, J. Rabier. // *Journal of Nuclear Materials*. – 2005. – V. 336. – P. 73 – 80.
158. Northwood, D. O. Hydrides and delayed hydrogen crack in zirconium and its alloys / D. O. Northwood, U. Kosasih. // *International Metals Reviews*. – 1983. – V. 28. – P. 92–121.
159. Cox, B. Environmentally-induced cracking of zirconium alloys / B. Cox // *A review, Journal of Nuclear Materials*. – 1990. – V. 170. – P. 1–23.
160. Bair, J. A review on hydride precipitation in zirconium alloys / J. Bair, M. A. Zaeem, M. Tonks. // *Journal of Nuclear Materials*. – 2015. – V. 466. – P. 12–20.
161. Reali, L. Deformation and fracture of zirconium hydrides during the plastic straining of Zr-4 / L. Reali et al. // *MRS Advances*. – 2020. – V. 5. – P. 559–567.
162. Reali L. Plasticity of zirconium hydrides: a coupled edge and screw discrete dislocation model / L. Reali et al. // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. – 2021. – V. 147. – P. 104219-104219.
163. Fearnough, G. D. The effect of hydrogen and strain rate on the ‘ductile-brittle’ behaviour of Zircaloy / G. D. Fearnough, A. Cowan. // *Journal of Nuclear Materials*. – 1967. – V. 22 – P. 137–147.

164. Kubo, T. Determination of fracture strength of δ -zirconium hydrides embedded in zirconium matrix at high temperatures / T. Kubo, Y. Kobayashi, H. Uchikoshi. // *Journal of Nuclear Materials*. – 2013. – V. 435. – P. 222–230.
165. Billone, M. C. Ductile-to-brittle transition temperature for high-burnup cladding alloys exposed to simulated drying-storage conditions / M. C. Billone, T. A. Burtseva, R. E. Einziger. // *Journal of Nuclear Materials*. – 2013. – V. 433. – P. 431–448.
166. ТУ 95.166-83 Цирконий и сплавы циркониевые. Прутки, полосы и поковки.— Введ. 1984-01-01. — М. : Издательство стандартов, 1983. — 35 с.
167. Синельников, Л. П. Оборудование и методики послереакторных исследований материалов в комплексе защитных камер АО "ИРМ" / Л. П. Синельников, С. А. Аверин, А. В. Козлов и др. // *Атомная энергия*. – 2016. – Т.121. – №4. – С. 187-194.
168. ГОСТ 1497-84 Металлы. Методы испытаний на растяжение. Введ. 1986-01-01 – М: Государственный комитет СССР по стандартам, 1984.–17 с.
169. ГОСТ 9651-84 Методы испытаний на растяжение при повышенных температурах. Введ. 1986-01-01 – М: Государственный комитет СССР по стандартам, 1984.–5 с.
170. ASTM E1269-11 Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry. – ASTM International, 2018.–6 p.
171. ASTM A1033-18 Standard Practice for Quantitative Measurement and Reporting of Hypoeutectoid Carbon and Low-Alloy Steel Phase Transformations. – ASTM International, 2018. – 14 p.
172. Романов, П. В. Превращение аустенита при непрерывном охлаждении стали: Атлас термокинетических диаграмм. Ч. 1. / П. В. Романов, В. П. Радченко – Новосибирск : Изд-во Сиб. отд. АН СССР, 1960.–51 с.
173. Ищенко, Н. И. Способы подготовки образцов циркониевых сплавов для металлографического исследования / Н. И. Ищенко // *ВАНТ*. – 2010. – №5. – С. 150-153.
174. Zisman, A. Extraction of prior grain boundaries from interfaces of martensite based on particular statistics for inter-variant disorientations / A. Zisman. // *Letters on Materials*. 2018. – V. 8. – P. 436–441.
175. Cluff, S. Crystallographic Reconstruction of Parent Austenite Twin Boundaries in a Lath Martensitic Steel / S. Cluff. // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* IOP Publishing. – 2018. – V. 375. – P. 012012-012012.
176. Gomes, E. Fully automated orientation relationship calculation and prior austenite reconstruction by random walk clustering / E. Gomes, L. A. I. Kestens. // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* IOP Publishing. – 2015. – V. 82. – P. 012059-012059.

177. Huang, C.-Y. New protocol for orientation reconstruction from martensite to austenite in steels / C.-Y. Huang, H.-C. Ni, H.-W. Ye. // *Materiala*. – 2020. – V. 9. – P. 100554-100554.
178. Christian, J.W. The Theory of Transformations in Metals and Alloys. / J. W. Christian. – Britania : Pergamon, 2002. – P. 1216.
179. Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ.: Учеб. Пособие для вузов / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев – М. : МИСИС., 2002.–360 с.
180. Dobromyslov, A.V. Formation of adiabatic shear bands and instability of plastic flow in Zr and Zr-Nb alloys in spherical stress waves / A. V. Dobromyslov, N. I. Taluts, N. V. Kazantseva, E. A. Kozlov // *Scripta. Mater.* – 2000. – V. 42. – P. 61-71.
181. Талуц, Н. И. Закономерности структурных и фазовых превращений в цирконии и его сплавах с переходными металлами iv-viii групп периодической системы элементов : дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 01.04.07 / Талуц Нина Иосифовна. – Екатеринбург, 2006.–306 с.
182. Рыкова, Е.А. Количественный фазовый анализ при исследовании распада β -твердого раствора в ряде сплавов на основе титана и циркония / Е. А. Рыкова, А. Г. Хунджуа // *Вестник Московского университета*. – 2004. – №2. – С. 34-37.
183. Aurelio, G. Structural properties and stability of metastable phases in the Zr-Nb system: Part II. Aging of bcc (β) alloys and assessment of β -Zr / G. Aurelio, A. Fernández Guillermet, G. J. Cuello, J. Campo // *Metallurgical and Materials Transactions*. – 2003. – V. 34. – P. 2771-2779.
184. Аверин, С.А. Свойства сплава Э125 при длительном низкотемпературном облучении / С.А. Аверин, В.А. Цыгвинцев, М.В. Евсеев, В.Л. Панченко, А.Г. Нежданов, А.Е. Устинов, В.К. Самедов, С.В. Соловьева. // *Дмитровград: сборник трудов АО «ГНЦ НИМАР»*. – 2025. – №2. – С. 58-68.
185. Шиммель, Г. Методика электронной микроскопии / Г. Шиммель. – М. : МИР. 1972.–299 с.
186. Лобанов, М. Л. Методы исследования текстур в материалах / М. Л. Лобанов, А. С. Юровских, Н. И. Кардолина, Г. М. Русаков. – Екатеринбург : Издательство Уральского университета. 2014.–117 с.
187. Williams, C. D. On structural factors influencing the strength of martensitic α' quenched Zr-2.5%Nb / C. D. Williams, R. W. Gilbert. // *Proceedings of the International Conference on the Strength of Metals and Alloys*. – 1967. – P. 625-629.
188. Banerjee, S. Phase transformations. Examples from titanium and zirconium alloys / S. Banerjee, – P. Mukhopadhyay Pergamon Materials Series, 2007. P. 840.
189. Banerjee, S. Martensitic transformation in zirconium–niobium alloys / S. Banerjee, R. Krishnan. // *Acta Metallurgica*. – 1971. – V. 19. – №. 12. – P. 1317–1326.

190. V.D. Blank, B.A. Kulnitskiy. The habit plane of martensite at BCC-HCP phase transformation // *Scripta Materialia*. 1997. V. 37, N. 3. P. 373-376.
191. Вишняков, Я. Д. Теория образования текстур в металлах и сплавах / Я. Д. Вишняков, А. А. Бабарэко. – М. : Наука. 1979.–343 с.
192. Van Bohemen, S. M. C. Nucleation and Variant Selection of Secondary α Plates in a β Ti Alloy / S. M. C. Van Bohemen, A. Kamp, R. H. Petrov, L. A.I. Kestens, J. Sietsma // *Acta Materialia*. – 2008. – V. 56. – P. 5907–5914.
193. Redikultsev, A. A. The Spectrum of Crystallographic Misorientations of Intercrystalline Boundaries for BCC-HCP Phase Transformation in Additively Manufactured Ti-6Al-4V / A. A. Redikultsev, S. I. Stepanov, M. L. Lobanov. // *Defect and Diffusion Forum*. Trans Tech Publications. – 2021. – V. 410. – P. 867-871.
194. Tomida, T. Texture Memory in Hexagonal Metals and Its Mechanism / T. Tomida, S.C. Vogel, Y. Onuki, S. Sato. // *Metals*. – 2021. – V. 11(10). – P. 1653-1678.
195. Shi, R. Experimental Assessment of Variant Selection Rules for Grain Boundary α in Titanium Alloys / R. Shi, V. Dixit, G. B. Viswanathan, H. L. Fraser, Y. Wang. // *Acta Mater.* – 2016. – V. 102. – P. 197–211.
196. Русаков, Г. М. Модель переориентации монокристаллов с ОЦК-решеткой при холодной прокатке / Г. М. Русаков, М. Л. Лобанов, А. А. Редикульцев, И. В. Каган. // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. – 2010. – № 3. – С. 34–40. (Rusakov G. M. Reorientation of body-centered cubic single crystals in cold rolling / G. M. Rusakov, M. L. Lobanov, A. A. Redikul'tsev, I. V. Kagan. // *Steel in Translation*. – 2010. – V. 40. – No. 3. – P. 219–224.)
197. Садовский, В. Д. Структурная наследственность в стали / В. Д. Садовский. – М. : «Металлургия». 1973.–208 с.
198. Лобанов, М. Л. Структурная и текстурная наследственность при $\gamma \leftrightarrow \alpha$ -превращениях в малоуглеродистой низколегированной трубной стали / М. Л. Лобанов, С. В. Данилов, В. Н. Урцев. // *ФММ*. – 2019, – С. 46-53.
199. Лобанов, М. Л. Текстурная наследственность в ферритно-мартенситной структуре низколегированной стали после контролируемой термомеханической обработки / М. Л. Лобанов, И. Ю. Пышминцев, В. Н. Урцев и др. // *ФММ*. – 2019, – С.1279–1285.
200. Кайбышев, О. А. Границы зерен и свойства металлов / О. А. Кайбышев, Р. З. Валиев. – М. : Металлургия, 1987.–214 с.
201. Лобанов, М. Л. Кристаллографические особенности распада γ -фазы в аустенитной коррозионно-стойкой стали / М. Л. Лобанов, В. И. Пастухов, А. А. Редикульцев // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2020. – № 7 (781). – С. 5-11. (Lobanov M. L. Crystallographic features of decomposition of γ -phase in austenitic corrosion-resistant steel / M. L.

Lobanov, V. I. Pastukhov, A. A. Redikultsev. // Metal Science and Heat Treatment. – 2020. – V. 62. – N 7-8. – P. 423-429.)

202. Лобанов, М. Л. Влияние специальных границ на $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение в аустенитной нержавеющей стали / М. Л. Лобанов, В. И. Пастухов, А. А. Редикульцев // Физика металлов и металловедение. – 2021. – Т. 122. – № 4. – С. 424-430. (Lobanov M. L. Effect of special boundaries on $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation in austenitic stainless steel / M. L. Lobanov, A. A. Redikul'tsev, V. I. Pastukhov. // The Physics of Metals and Metallography. – 2021. – Т. 122. – N. 4. – P. 396-402.)

203. Lobanov, M. L. Specific features of crystallographic texture formation in bcc-fcc transformation in extruded brass / M. L. Lobanov, M. A. Zorina, P. L. Reznik et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Т. 882. – P. 160-231.

204. Готтштайн, Г. Физико-химические основы материаловедения: учебное пособие / Г. Готтштайн [Перевод с англ. К. Н. Золотовой, Д. О. Чаркина под ред. В. П. Зломанова]. – М : Лаборатория знаний, 2021. – 403 с.

205. Dobromyslov, A. V., Metastable β -phase and start temperature of martensitic transformation in binary zirconium alloys with d-metals of the 5th and 6th periods / A. V. Dobromyslov, N. I. Taluts // Letters on Materials – 2025. – V. 15. – №. 1 (57) – P. 15–21.

206. Лобанов, М. Л. Методы определения коэффициентов диффузии: учебное пособие / М. Л. Лобанов, М. А. Зорина – Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2017. – 102 с.

207. Грузин, П. Л., Изучение диффузии и распределения элементов в сплавах на основе циркония и титана методом радиоактивных изотопов / П. Л. Грузин, А. И. Евстюхин, В. С. Емельянов // Получение и применение изотопов. Труды второй международной конференции по мирному использованию атомной энергетики. Женева. – 1958. – С. 98-103.

208. Кириченко, В. Г. Ядерно-физическое металловедение сплавов циркония / В. Г. Кириченко, Н. А. Азаренков – Харьков . ХНУ им. В. Н. Каразина, 2012. – 122 с.

209. Коробенко, В. Н. Свойства жидкого циркония до 4100 К (плотность, энтальпия, теплоемкость, излучательная способность и удельное электросопротивление) / В. Н. Коробенко, А. И. Савватимский // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2002. – № 10. – С. 42-47.

210. Мирзаев, Д. А. Превращение в цирконии при ускоренном охлаждении / Д. А. Мирзаев, В. М. Счастливец, В. Г. Ульянов и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия Математика, физика, химия. – 2003. – №6. – С. 48-56.

211. Davis, A. E., In-Situ Observation of Single Variant α Colony Formation in Ti-6Al-4V / A. E. Davis, J. Donoghue, J. R. Kennedy, N. Byres, P. B. Prangnell // Acta Mater. – 2021. – V. 220. – P. 117315.

212. Banerjee D. Substructure in titanium alloy martensite / D. Banerjee, K. Muraleedharan, J. L. Strudel // *Philosophical Magazine* – 1998. – V. 77. – P. 299–323.
213. Литвинов В. С., Гриб С. В. Рекристаллизация металлов и сплавов. – Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2013. – 86 с.
214. Гундырев В. М. Кристаллографическая теория и механизм полиморфного $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения в монокристалле циркония / В. М. Гундырев, В. И. Зельдович, Ю. В. Хлебникова // *Физика металлов и металловедение*. – 2024. – Т. 125. – № 8. – С. 947–955.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

ИРМ
РОСАТОМГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ
«РОСАТОМ» АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ИНСТИТУТ РЕАКТОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ»

СПРАВКА

Об использовании результатов диссертационной работы

Результаты диссертационной работы Ярков Валентина Юрьевича на тему «Закономерности эволюции структуры сплава Zr-2.5Nb при термических обработках и в условиях эксплуатации» использованы для пробоподготовки и обработки результатов анализа структурно-фазового состояния сплава Zr-2.5Nb методом дифракции обратно отраженных электронов при выполнении работ по договору №9/261692-Д/61/4580-Д от 08.06.2023 г. на выполнение научно-исследовательской работы по теме: «Послереакторные исследования РК СУЗ РБМК-1000 из энергоблоков №1, 2 Курской АЭС».

Заместитель директора по научной и
инновационной деятельности АО «ИРМ»



А. В. Варивцев