

На правах рукописи

ЛАУЭР Денис Эдуардович

**МЁССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ
ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА В
ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВАХ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ
ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Автор:

Москва – 2011

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ»

НАУЧНЫЙ
РУКОВОДИТЕЛЬ:

доктор физико-математических наук,
профессор НИЯУ МИФИ
В.П. Филиппов

ОФИЦИАЛЬНЫЕ
ОПОНЕНТЫ:

доктор физико–математических наук,
профессор МГУ
А.А. Новакова

кандидат технических наук,
ведущий научный сотрудник
ГНЦ РФ НИИАР
В.К. Шамардин

ВЕДУЩАЯ
ОРГАНИЗАЦИЯ:

ФГУП «НИИ НПО «Луч»,
г. Подольск

Защита состоится «20» апреля 2011 г. в 16 ч. 30 мин на заседании диссертационного совета Д 212.130.04 НИЯУ МИФИ по адресу: 115409 г. Москва, ул. Каширское шоссе, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ

Автореферат разослан «15» марта 2011 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в одном экземпляре, заверенном печатью организации, по адресу НИЯУ МИФИ.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.ф.–м.н., профессор

И.И. Чернов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. В настоящее время одной из основных проблем ядерной энергетики является обеспечение безопасности эксплуатации ядерных реакторов с повышением срока их работы и, как следствие, более глубоким выгоранием топлива.

В решении этой проблемы важное значение имеет повышение коррозионной и радиационной стойкости сплавов, применяемых в реакторостроении. Для элементов конструкций активной зоны реакторов на тепловых нейтронах используются сплавы на основе циркония. При эксплуатации в реакторе сплав подвергается интенсивному воздействию ионизирующих излучений, что приводит к изменению структурно-фазового состава сплава и его механических свойств.

Установление взаимосвязей между радиационными фазовыми превращениями и исходным фазовым составом дает возможность модифицировать существующие сплавы с целью улучшения их основных свойств.

Необходимые сведения о зарождении и эволюции вторичных фаз и перераспределении элементов в матрице сплавов в процессе термомеханической обработки, а также сведения о радиационных фазовых превращениях под воздействием реакторного облучения могут быть получены с помощью мёссбауэровской спектроскопии, так как содержащиеся в составах сплавов железо и олово являются мёссбауэровскими элементами. Данный метод позволяет изучать фазовый состав сплавов с малым содержанием легирующих элементов.

Цель работы. Выявление методом мёссбауэровской спектроскопии закономерностей перераспределения атомов железа в перспективных сплавах ядерной энергетики на основе циркония под действием ионизирующего облучения.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- разработать математическую модель, связывающую площадь мёссбауэровского спектра с эффективной толщиной образца, и уточнить методику определения абсолютных концентраций фаз и/или величины эффекта Мёссбауэра;
- получить экспериментальные мёссбауэровские спектры модельных сплавов типа Э635, NSF и циркалой-2 в режиме пропускания и в режиме конверсионной электронной мёссбауэровской спектроскопии (КЭМС);

- получить экспериментальные мёссбауэровские спектры сплавов типа NSF и циркалой-2 после обработки поверхности методом ионного перемешивания облучением высокоэнергетичным пучком ионов Ar^+ со средней энергией 10 кэВ;

- для исследуемых образцов смоделировать процессы облучения (температурный режим и повреждающие дозы), которым подвергаются конструктивные элементы активной зоны в реакторе на тепловых нейтронах за время кампании;

- получить экспериментальные мёссбауэровские спектры после облучения в реакторе БОР-60 модельного сплава типа Э635 при комнатной, азотной и промежуточной температурах;

- теоретически проанализировать возможность изменения первоначального состава сплавов в процессе реакторного облучения и образования новых соединений железа;

- с помощью предложенных методик получить данные о состоянии и перераспределении атомов железа в циркониевых сплавах типа Э635 в процессе реакторного облучения, выявить закономерности такого перераспределения;

- получить данные о состоянии и перераспределении атомов железа на поверхности и в глубине в сплавах типа NSF и циркалой-2 в процессе обработки поверхности методом ионного перемешивания.

Научная новизна работы:

- развита методика количественного анализа мёссбауэровских спектров:

- теоретически выведена и экспериментально проверена зависимость площади спектра от эффективной толщины образца;

- получены значения вероятностей эффекта Мёссбауэра для фаз железа в ряде сплавов при трех температурах;

- развита методика мёссбауэровской спектроскопии применительно к исследованию градиентных структур;

- впервые получены данные о состоянии и перераспределении атомов железа в сплавах типа NSF и циркалой-2 после обработки поверхности методом ионного перемешивания:

- установлено, что под воздействием пучка ионов Ar^+ в приповерхностном слое холоднодеформированных образцов происходит перераспределение атомов железа между интерметаллидными соединениями;

- в глубине образцов, а также в отожженных образцах изменений структурно-фазового состояния не выявлено;

- развита методика мёссбауэровской спектроскопии применительно к исследованию циркониевых сплавов после реакторного облучения;
- впервые получены данные о состоянии и перераспределении атомов железа в сплавах типа Э635 после реакторного облучения:
 - установлено, что под действием нейтронного облучения происходит перераспределение атомов железа между фазами, зависящее от первоначальной термомеханической обработки сплава.

Практическая ценность работы. Часть материалов диссертации используется в лекционном курсе «Ядерно-физические методы исследования структуры и свойств материалов».

Разработанные и уточненные мёссбауэровские методики используются для проведения лабораторных работ по эффекту Мёссбауэра.

Полученные данные о состоянии и перераспределении атомов под воздействием реакторного облучения используются во ВНИИНМ и НИИАРе для выяснения механизмов радиационного роста циркониевых сплавов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- новые экспериментальные данные о состоянии и закономерности перераспределения атомов легирующих элементов в модельных циркониевых сплавах под действием реакторного облучения;
- новые экспериментальные данные о состоянии и закономерности перераспределения атомов железа в модельных циркониевых сплавах и на их поверхности под воздействием облучения поверхности пучком ионов Ar^+ ;
- разработанные методики: определения абсолютных концентраций фаз и полученные значения вероятностей эффекта Мёссбауэра; получения и обработки мёссбауэровских спектров после реакторного облучения; исследования градиентных структур методом КЭМС.

Личный вклад соискателя:

- развитие методики исследования поверхности сплавов и тонких слоев методом конверсионной электронной мёссбауэровской спектроскопии;
- разработка методики проведения экспериментов с образцами циркониевых сплавов после реакторного облучения;
- получение экспериментальных мёссбауэровских спектров модельных сплавов на основе циркония до и после реакторного облучения;

- обработка и анализ спектров, полученных при трех температурах (комнатной, жидкого азота и промежуточной) образцов сплавов до и после реакторного облучения, прошедших различную термообработку;
- получение данных о состоянии и перераспределении атомов легирующих элементов в циркониевых сплавах под воздействием реакторного облучения;
- получение экспериментальных мёссбауэровских спектров в режиме пропускания и в режиме КЭМС модельных сплавов на основе циркония до и после обработки поверхности методом ионного перемешивания;
- обработка и анализ интегральных спектров и спектров поверхности образцов сплавов, прошедших различную термообработку, до и после обработки поверхности методом ионного перемешивания;
- получение данных о состоянии и перераспределении атомов легирующих элементов в приповерхностном слое циркониевых сплавов после облучения пучком ионов Ag^+ .

Апробация работы.

Основные результаты работы докладывались на следующих международных и всероссийских научных конференциях и семинарах: Научно-технической конференции корпорации «ТВЭЛ», НТК-2004, «Материаловедение и технология циркония и его сплавов для эффективного топливоиспользования» 2004 г., г. Глазов; IX Международной конференции «Мёссбауэровская спектроскопия и ее применения» 2004 г., г. Екатеринбург; VII Всероссийском семинаре «Физические и физико-химические основы ионной имплантации» 2004 г., г. Нижний Новгород; Международной конференции по применению эффекта Мёссбауэра “ISAME-2005” 2005 г., Франция, Монпелье; VII Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем» 2005 г., г. Звенигород; X Международной конференции «Мёссбауэровская спектроскопия и ее применения» 2006 г., г. Ижевск; Всероссийской конференции «МАЯТ-ОФИЭ-2006 г.» 2006 г., г. Туапсе; Международном симпозиуме по применению эффекта Мёссбауэра ISAME 2008, 2008 г. Венгрия, Будапешт; V научно-практической конференции материаловедческих обществ России, 2008г., г. Звенигород; XI Международной конференции “Мёссбауэровская спектроскопия и ее применения” 2009 г., г. Екатеринбург; VII Всероссийской конференции «7-я Курчатовская молодежная научная школа” 2009 г., г. Москва; VIII Всероссийской конференции «8-я Курчатовская молодежная научная шко-

ла" 2010 г., г. Москва; Научных сессиях МИФИ-2004, МИФИ-2008, НИЯУ МИФИ-2010, НИЯУ МИФИ-2011.

Результаты работ, опубликованных по материалам диссертации, отмечены дипломами Научной сессии МИФИ-2004, НИЯУ МИФИ-2010 и 8-й Курчатовской молодежной научной школы.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 15 работ, в том числе 4 статьи в российских и зарубежных рецензируемых журналах.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, шести глав и выводов; содержит 122 страниц, 15 рисунков, 16 таблиц и список цитируемой литературы из 71 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования процессов перераспределения атомов железа под воздействием ионизирующих излучений; сформулированы цель работы и решаемые задачи, указаны новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

Анализ литературных данных показал, что мёссбауэровская спектроскопия является уникальным методом исследования, позволяющим определять неэквивалентные состояния атомов при малых их концентрациях. В настоящий момент установлен набор параметров мёссбауэровских спектров возможных фаз железа в перспективных и используемых на практике циркониевых сплавах, используя которые можно решать задачу выявления, идентификации и оценки количества фаз.

На данный момент существует много данных о влиянии легирующих элементов на жаропрочность и радиационную стойкость сплавов циркония. Однако все виды сплавов, разработанные к настоящему времени, получены опытным путем. Для создания новых сплавов и улучшения существующих, а также для внедрения сплава Э635 в производство тепловыделяющих элементов и элементов конструкций тепловыделяющих сборок, необходимо детальное изучение процессов, происходящих при реакторном облучении, в том числе и процессов перераспределения атомов легирующих элементов. Известно, что в результате реакторного облучения изменяется химический состав сплавов. Поэтому при анализе данных исследования облученных образцов необходимо учитывать возможные изменения состава сплавов.

Одним из новых перспективных методов создания реакторных сплавов может являться метод ионной имплантации для создания градиентных структур.

Таким образом, полезным будет развитие методики мёссбауэровской спектроскопии применительно к изучению градиентных структур и исследованию процессов перераспределения атомов легирующих элементов в процессе реакторного облучения.

Исследуемые материалы и методика проведения эксперимента

Для исследования закономерностей перераспределения атомов железа в процессе облучения перспективных сплавов атомной энергетики выбраны сплавы типа Э635, NSF и циркалой-2. И для проведения исследований изготовлены модельные образцы этих сплавов с введенными мёссбауэровскими изотопами ^{75}Fe и ^{119}Sn . Состав сплавов и способ приготовления выбирались близкими к составу и способу приготовления промышленных образцов (табл. 1).

Таблица 1

Состав исследованных сплавов, мас. %

Циркалой-2		NSF		Э635	
Элемент	Содержание	Элемент	Содержание	Элемент	Содержание
Fe	0,172	Fe	0,39	Fe	0,34
Sn	1,32	Sn	1,16	Sn	1,2
Cr	0,10	Nb	1,0	Nb	1,0
O	0,10	O	0,10	O	0,03÷0,05
Ni	0,067	—	—	—	—

Так как предварительная термообработка сплавов и изделий из них оказывает большое влияние на состояние легирующих элементов и поведение сплавов в условиях реакторного облучения и их свойства, было решено проводить исследования на образцах, подвергнутых термообработкам, используемым на практике. В качестве термообработки применялись рекристаллизационный отжиг холоднодеформированных образцов и закалка образцов. Перед помещением в реактор на быстрых нейтронах БОР-60 все образцы автоклавировались для создания защитной оксидной пленки с целью предотвращения проникновения водорода в образец из лития при реакторных испытаниях, так как подобная процедура проводится и с реальными образцами.

Выплавление образцов проводилось методом электродуговой плавки с нерасходуемым электродом в атмосфере разреженного аргона. Холодная деформация с целью получения образцов требуемых размеров, текстуры и структуры проводилась в несколько этапов. На каждом этапе после холодной деформации следовал промежуточный отжиг при температурах 620 ± 5 °С (циркалой-2, NSF) и 600 ± 5 °С (Э635) в тече-

ние двух часов. Режимы промежуточных отжигов и окончательного отжига (для варианта рекристаллизованного состояния) подбирались так, чтобы материал был полностью рекристаллизованным, и в то же время отсутствовали выделения β -Nb. Закалка образцов проводилась в галлий для снижения возможности насыщения образца кислородом и водородом, которое неизбежно происходит при закалке в воду. Жидкий галлий ($T_{пл}=29,8$ °С), который обладает высокой теплопроводностью, низким давлением паров, химически не взаимодействует с материалом образцов, позволяет обеспечить быструю скорость охлаждения.

Плавка модельных сплавов с мёссбауэровскими изотопами проводилась в НИЯУ МИФИ. Химический анализ, металлографические исследования и исследования в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ-исследования) проводились во ВНИИНМ, изучение текстуры – в НИЯУ МИФИ. Холодная деформация до толщин 0,8 мм, закалка, отжиг и автоклавирование всех образцов проводились во ВНИИНМ. Для реакторного облучения были приготовлены пластинки $6 \times 4 \times 0,8$ мм³.

В качестве радиационных испытаний проводилось облучение партии образцов ионами Ag^+ с широким энергетическим спектром ($\langle E \rangle = 10$ кэВ, энергетический интервал пучка ионов от 3 до 15 кэВ, интервал доз $(1 \div 10) \cdot 10^{18}$ ион \cdot см⁻²), так как данный метод может являться одним из перспективных методов создания градиентных структур. Облучение выполнено на установке “ВОКАЛ” в НИЯУ МИФИ.

Другие образцы облучались в реакторе БОР-60 до флюенса нейтронов $\sim 10^{26}$ м⁻² ($E > 0,1$ МэВ) в температурной области 310 – 330 °С. Для исследования изменений микроструктуры в процессе облучения были взяты образцы после первого этапа облучения (до флюенса $(2 \div 3) \cdot 10^{25}$ м⁻²) и после окончания испытаний (до флюенса $11 \cdot 10^{25}$ м⁻²), что соответствует повреждающей дозе порядка 20 сна.

Облученные и необлученные образцы дополнительно готовились для исследования методом мёссбауэровской спектроскопии. Облученные образцы утонялись до толщины 50 – 80 мкм механической шлифовкой. Необлученные образцы исследуемых сплавов деформировались в фольги толщиной 40 ÷ 150 мкм. Дополнительная деформация, также как и основная, проводилась в несколько этапов с промежуточными отжигами при выбранных температурах.

Для получения спектров модельных образцов выбраны спектрометры с лазерной стабилизацией и сцинтилляционными детекторами

ЯГРС-6, так как данные спектрометры наиболее точно обеспечивают скоростной режим.

Для изучения процессов перераспределения атомов, происходящих в результате ионной имплантации, выбран метод КЭМС, поскольку он имеет более высокую чувствительность по сравнению с остальными мёссбауэровскими методами, способен регистрировать атомы, внедренные в поверхностные слои, и дает возможность изучать образцы любой формы. Для регистрации КЭМС спектров спектрометр ЯГРС-6 был адаптирован к работе с газопоточным пропорциональным счетчиком.

Для обработки спектров использовались программы Univem MS (версия 4.02beta, Брюгеман С.А. НИИ Физики РГУ), DISCOVER (версия 4.2, Афанасьев А.М, Чуев М.А. ФТИ РАН) и MStools (Русakov В.М. МГУ).

При количественной оценке содержания фаз и соединений в сплаве существуют проблемы, связанные с тем, что имеющиеся зависимости площади спектра от эффективной толщины образца не согласуются между собой, а теоретические выводы зависимостей содержат большое количество неточностей. В связи с этим необходимо вывести теоретическую зависимость площади линии резонансного поглощения от эффективной толщины образца, разработать и проверить экспериментально методику расчета абсолютных концентраций фаз, содержащихся в модельных сплавах.

Разработка методики расчета абсолютных концентраций фаз и вероятностей резонансного поглощения

Наиболее точный метод определения величин вероятности резонансного поглощения f и абсолютных концентраций фаз n заключается в измерении площади линии резонансного поглощения, наблюдаемой в скоростном спектре. Рассматривается тонкий источник излучения, движущийся со скоростью v относительно поглотителя, и предполагается, что энергии резонансных переходов в источнике излучения и поглотителе в точности одинаковы, а линии излучения и поглощения синглетны. Тогда площадь кривой резонансного поглощения S определяется согласно

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon(v) dv. \quad (1)$$

Величина эффекта резонансного поглощения $\varepsilon(v)$ определяется как:

$$\varepsilon(\nu) = \int_0^{\infty} W(E) \cdot (1 - e^{-nf\sigma(E)}) dE, \quad (2)$$

где $W(E)$ – функция распределения плотности вероятности излучения гамма-квантов с энергией E источником, движущимся относительно поглотителя, $\sigma(E)$ – эффективное сечение резонансного поглощения, определяемые согласно формулам:

$$W(E) = f \cdot \frac{\Gamma}{2\pi} \cdot \frac{1}{\left[E - E_0 \left(1 - \frac{\nu}{c} \right) \right]^2 + \left(\frac{\Gamma}{2} \right)^2},$$

$$\sigma(E) = \sigma_0 \cdot \frac{\left(\frac{\Gamma}{2} \right)^2}{(E - E_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2} \right)^2}, \quad (3)$$

где c – скорость света, Γ – ширина линии на полувысоте, E_0 – энергия резонансного перехода, σ_0 – максимальное сечение резонансного поглощения.

Подставляя $W(E)$ и $\sigma(E)$ из выражений (3) в формулу (2) и полученное выражение в формулу (1), и проделывая необходимые математические преобразования и вычисления, получим:

$$S = \frac{\pi f \Gamma c \lambda e^{-\frac{\lambda}{2}}}{2E_0} \left(I_0 \left(\frac{\lambda}{2} \right) + I_1 \left(\frac{\lambda}{2} \right) \right), \quad (4)$$

где λ – эффективная толщина образца, $I_0(\lambda/2)$ и $I_1(\lambda/2)$ – модифицированные функции Бесселя первого рода нулевого и первого порядка соответственно, определяемые как:

$$I_0 \left(\frac{\lambda}{2} \right) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} e^{\frac{\lambda}{2} \cos(\theta)} d\theta,$$

$$I_1 \left(\frac{\lambda}{2} \right) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \cos(\theta) e^{\frac{\lambda}{2} \cos(\theta)} d\theta. \quad (5)$$

Так как ширина реального экспериментального источника излучения несколько больше естественной ширины линии, а также происхо-

дит уширение линии поглощения, необходимо учитывать эти изменения в теоретической зависимости площади линии резонансного поглощения от эффективной толщины образца. Уширение линии испускания и поглощения по отношению к естественной ширине Γ_0 задается коэффициентом B , который определяется шириной линии источника $\Gamma_{ист}$ и шириной линии экспериментального спектра $\Gamma_{эксп}$ согласно формуле:

$$B = (\Gamma_{эксп} - \Gamma_{ист}) / \Gamma_0. \quad (6)$$

Теоретическая зависимость с учетом коэффициента B имеет вид:

$$S = \frac{\pi f \Gamma c \lambda e^{-\frac{\lambda}{2B}}}{2E_0} \left(I_0 \left(\frac{\lambda}{2B} \right) + I_1 \left(\frac{\lambda}{2B} \right) \right). \quad (7)$$

Теперь, зная теоретическую зависимость площади линии резонансного поглощения от эффективной толщины образца, можно находить вероятность резонансного поглощения и абсолютные концентрации фаз согласно следующему алгоритму.

1. По экспериментальному спектру определяется площадь резонансной линии $S = \pi \cdot \varepsilon \cdot \Gamma / 2$, где ε – величина эффекта Мёссбауэра, Γ – ширина резонансной линии на полувысоте.

2. Рассчитывается коэффициент B согласно формуле (6).

3. По графику теоретической зависимости площади резонансной линии S от эффективной толщины λ , построенному на основании выведенного соотношения (7), определяется эффективная толщина λ .

3. По найденному значению эффективной толщины λ и известной вероятности эффекта Мёссбауэра для соответствующего мёссбауэровского элемента находится абсолютная концентрация фаз железа $n = \lambda / (f \cdot \sigma_0)$.

4. По найденному значению эффективной толщины λ и известной абсолютной концентрации n соответствующего мёссбауэровского элемента находится вероятность эффекта Мёссбауэра $f = \lambda / (n \cdot \sigma_0)$.

Процесс является многоитерационным и критерием правильности расчетов является соответствие рассчитанной общей концентрации элемента в сплаве общей концентрации, найденной по данным химического анализа.

Расчет абсолютных концентраций соединений и вероятностей эффекта резонансного поглощения фаз железа в циркониевых сплавах

По предложенной методике были проведены расчеты абсолютных концентраций фаз и определение вероятностей эффекта резонансного поглощения фаз железа, найденных в циркониевых сплавах: Э635 после холодной деформации и NSF после холодной деформации и после отжига.

Спектры всех анализируемых образцов имеют схожий вид (рис. 1 и 2). Спектры имеют ярко выраженную асимметрию в центральной части. Также есть асимметрия, выраженная в более пологой левой части спектра. Эта асимметрия проявляется сильнее на спектрах, набранных при температуре жидкого азота (рис. 1*в,г* и 2*б*). При анализе спектров образцов, исходя из минимально возможного количества линий и данных ПЭМ-исследований образцов, была выбрана модель, включающая три системы линий квадрупольного расщепления. Из всех возможных фаз для описания асимметрии левой части спектра лучше всего подходит соединение Zr_3Fe с большими значениями изомерного сдвига ($\delta \sim -0,4$ мм/с) и квадрупольного расщепления ($\Delta E \sim 1,02$ мм/с). Асимметрия центральной части спектра описывается двумя тройными интерметаллидными соединениями: $Zr(Nb,Fe)_2$ и $(Zr,Nb)_2Fe$ с параметрами $\delta_1 \sim -0,17$ мм/с, $\Delta E_1 \sim 0,20$ мм/с и $\delta_2 \sim -0,15$ мм/с, $\Delta E_2 \sim 0,36$ мм/с, соответственно.

Рассчитанные вероятности эффектов резонансного поглощения для одинаковых фаз, найденные при анализе различных образцов, в пределах погрешности совпадают (табл. 2). Вероятности эффекта резонансного поглощения, полученные при температуре жидкого азота, больше, чем при комнатной температуре, что соответствует теоретическим представлениям об эффекте Мёссбауэра. Кроме того, суммарные значения абсолютных концентраций всех соединений железа в образце совпадают в пределах погрешности с концентрацией железа по данным химического анализа для всех исследованных образцов.

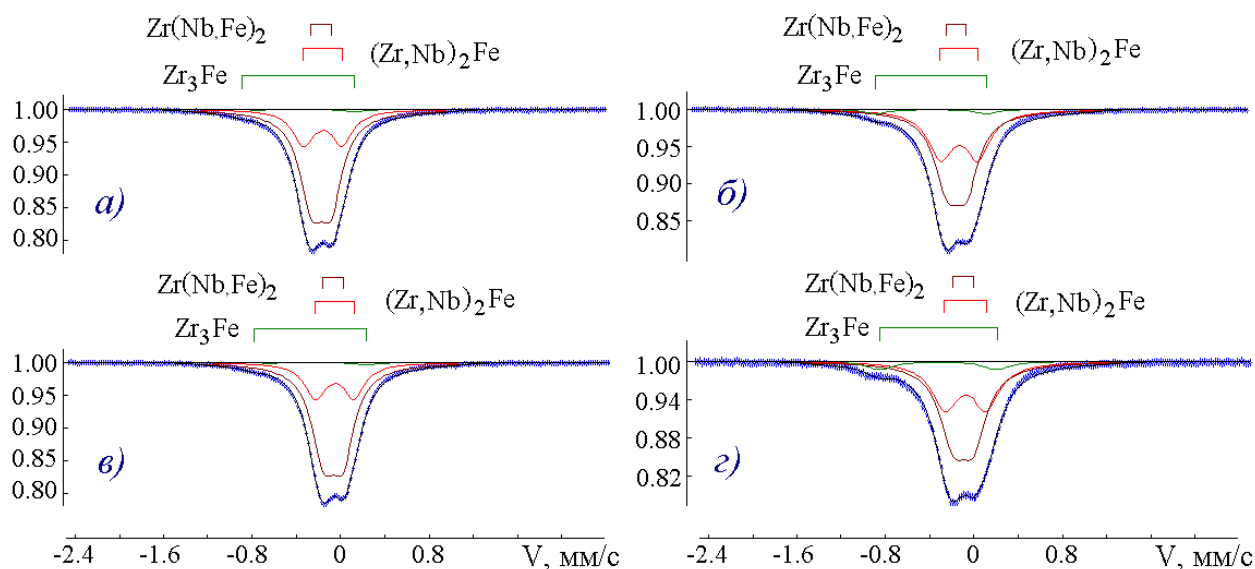


Рис. 1. Спектры ^{57}Fe в образцах сплава типа NSF: *а)* после 50% холодной деформации (298 К); *б)* после отжига (298 К); *в)* после 50% холодной деформации (78 К); *г)* после отжига (78 К)

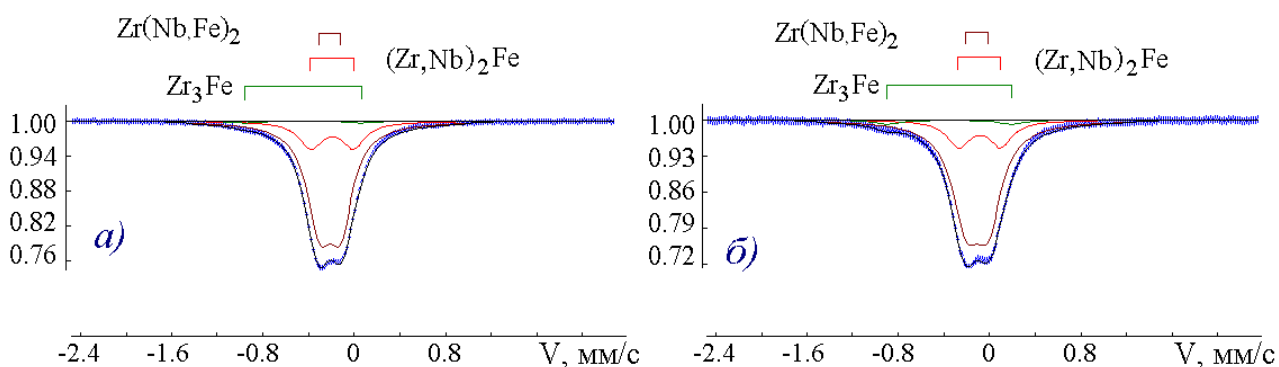


Рис. 2. Спектры ^{57}Fe в образцах сплава типа Э635: *а)* после 50% холодной деформации (298 К); *б)* после 50% холодной деформации (78 К)

Таблица 2
Вероятности эффекта резонансного поглощения фаз железа, найденных в сплавах NSF и Э635

Соединение	Вероятность эффекта резонансного поглощения	
	$T=78\text{ К}$	$T=298\text{ К}$
Zr_3Fe	$0,81 \pm 0,05$	$0,54 \pm 0,05$
$\text{Zr}(\text{Nb},\text{Fe})_2$	$0,78 \pm 0,13$	$0,70 \pm 0,19$
$(\text{Zr},\text{Nb})_2\text{Fe}$	$0,78 \pm 0,06$	$0,70 \pm 0,14$

Мёссбауэровские исследования сплавов на основе циркония

Состояние и перераспределение атомов железа в циркониевых сплавах NSF и циркалой-2 после облучения ионами аргона

Для выявления изменений структурно-фазовых состояний, происходящих на поверхности и в объеме образцов сплавов под воздействием пучка ионов Ar^+ , были получены мёссбауэровские спектры от образцов сплавов NSF и циркалой-2 после холодной деформации (рис. 3 и 4), а для NSF и после отжига (рис. 5). Спектры получены до и после облучения ионами Ar^+ в режиме пропускания и КЭМС. Спектры образцов сплава NSF обрабатывались в предположении о наличии интерметаллидных соединений $\text{Zr}(\text{Nb,Fe})_2$, $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ и Zr_3Fe исходя из соображений, описанных выше. Интегральные спектры холоднодеформированного образца модельного сплава циркалой-2 имеют три ярко выраженные пика и похожи на спектры того же сплава, полученные Савицким, но с более выраженной асимметрией в центральной части. Кроме того, соединения, обнаруженные Савицким, соответствуют данным ПЭМ-исследований анализируемых образцов. Поэтому для обработки спектров сплава циркалой-2 в настоящей работе была принята модель Савицкого. В этой модели железо находится в соединениях $\text{Zr}_2(\text{Fe,Ni})$ ($\delta \sim -0,3$ мм/с, $\Delta E \sim 0,7$ мм/с) и $\text{Zr}(\text{Fe,Cr})_2$ со структурами гексагонального типа C14 ($\delta \sim -0,2$ мм/с, $\Delta E \sim 0,28$ мм/с) и кубического C15 ($\delta \sim -0,21$ мм/с, $\Delta E \sim 0,16$ мм/с).

Анализ относительных концентраций фаз железа в образцах проводился по относительным площадям линий спектров, соответствующих этим фазам. Количественный анализ содержания найденных соединений в образцах позволил установить, что под воздействием пучка ионов Ar^+ в приповерхностном слое образцов сплава циркалой-2 происходит перераспределение атомов железа из интерметаллидного соединения $\text{Zr}(\text{Fe,Cr})_2$ в соединение $\text{Zr}_2(\text{Fe,Ni})$; в приповерхностном слое холоднодеформированных образцов сплава NSF под воздействием пучка Ar^+ происходит перераспределение атомов железа из интерметаллидного соединения $(\text{Zr,Nb})_2\text{Fe}$ в соединение $\text{Zr}(\text{Nb,Fe})_2$; в отожженных образцах изменений структурно-фазового состояния как в объеме, так и на поверхности не выявлено.

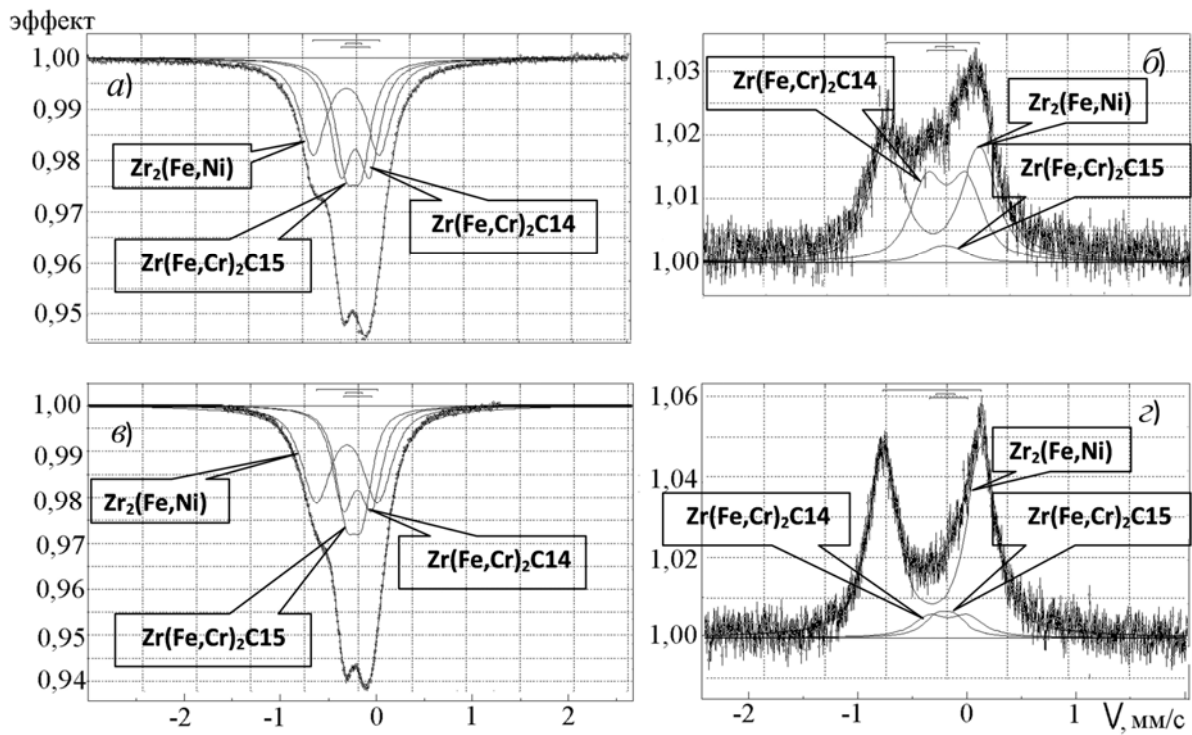


Рис. 3. Спектры ^{57}Fe образцов холоддеформированного сплава циркалой-2: а) интегральный перед облучением, б) КЭМС поверхности перед облучением, в) интегральный после облучения Ag^+ , з) КЭМС поверхности после облучения Ag^+

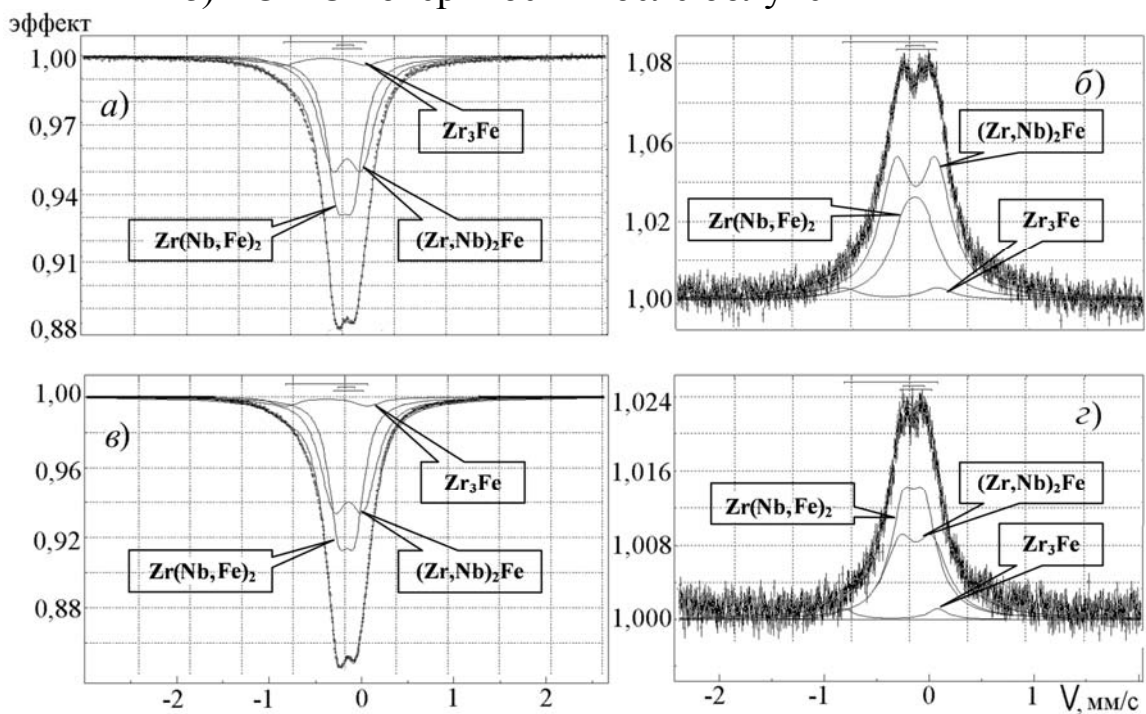


Рис. 4. Спектры ^{57}Fe образцов холоддеформированного сплава NSF: а) интегральный перед облучением, б) КЭМС поверхности перед облучением, в) интегральный после облучения Ag^+ , з) КЭМС поверхности после облучения Ag^+

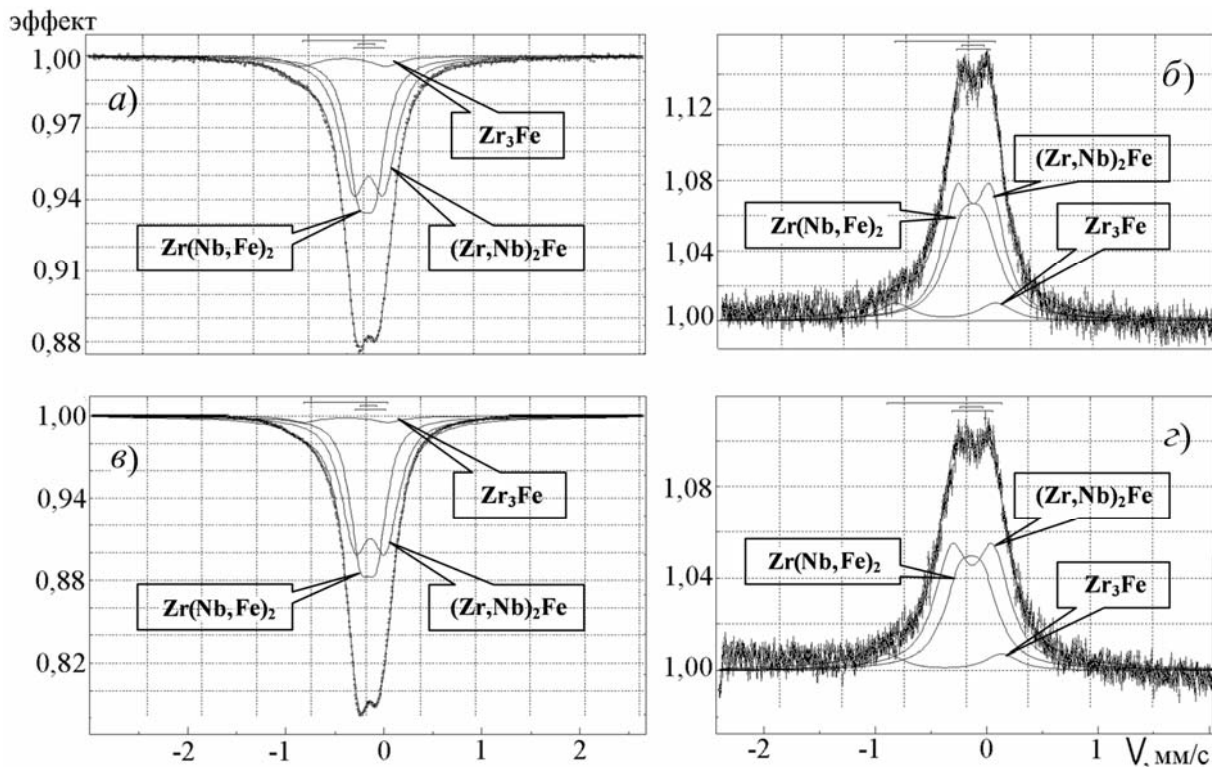


Рис. 5. Спектры ^{57}Fe образцов отожженного сплава NSF: а) интегральный перед облучением, б) КЭМС поверхности перед облучением, в) интегральный после облучения Ar^+ , г) КЭМС поверхности после облучения Ar^+

Состояние и перераспределение атомов железа в циркониевом сплаве Э635 в процессе облучения быстрыми нейтронами

Для выявления изменений структурно-фазовых состояний, происходящих в сплавах под воздействием реакторного облучения, были получены мёссбауэровские спектры от облученных образцов сплава Э635. Проводились исследования образцов на двух этапах облучения: промежуточном – до флюенса $2,2 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$ и окончательном – до флюенса $11 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$. Получены спектры закаленного, холоднодеформированного и отожженного образцов после каждого этапа облучения при трех температурах: жидкого азота (78 К), комнатной (300 К) и промежуточной (170 К).

Обработка спектров проводилась с использованием информации об элементном составе сплавов, данных ПЭМ (образцы сплавов исследовались в микроскопе JEM-2000FXII при ускоряющем напряжении 120 кВ, для исследования кристаллической структуры выделений вторых фаз и определения ориентации исследуемого участка фольги использовались методы микродифракции и микромикродифракции) о фазовом составе исследуемого сплава (табл. 3), результатов исследований образцов до облучения (рис. 6) и в допущении образования множества

неэквивалентных состояний атомов. Также была проведена теоретическая оценка изменения химического состава сплава в результате реакторного облучения и возможность образования новых интерметаллидных соединений железа. Проведен анализ химического состава по остаточной активности облученных образцов. Было установлено, что существенных изменений химического состава в исследованных облученных образцах не произошло.

Таблица 3

Соединения железа, найденные методом ПЭМ,
в холоднодеформированных и отожженных образцах сплава Э635

До облучения			После облучения	
Фаза	Структура	Решетка	Фаза	Решетка
Zr(Nb,Fe) ₂	MgZn ₂	ГПУ	–	–
(Zr,Nb) ₂ Fe	Ti ₂ Ni	ГЦК	(Zr,Nb) ₂ Fe	ГЦК

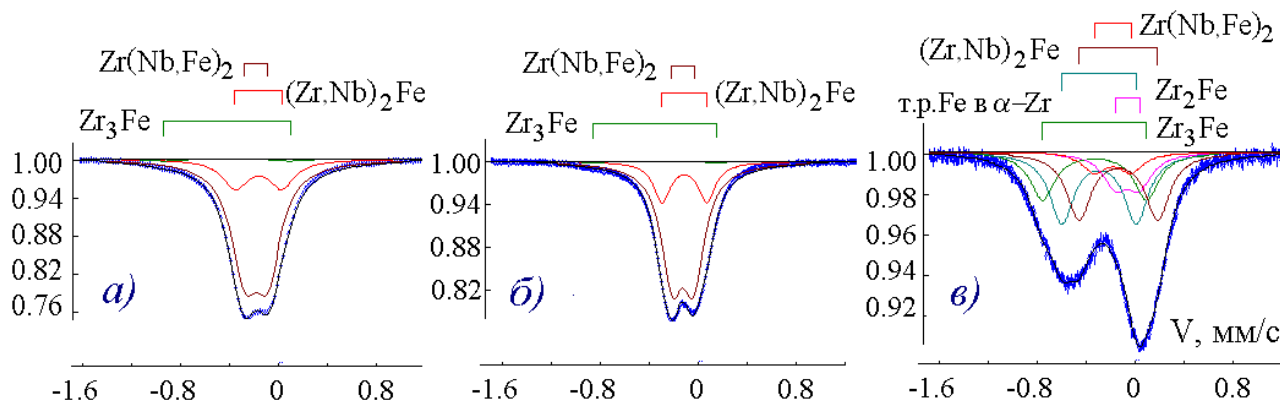


Рис. 6. Спектры ⁵⁷Fe образцов сплава типа Э635 до облучения:
а) после отжига; б) после холодной деформации; в) после закалки

Анализ мёссбауэровских спектров (рис. 7) и состояния атомов железа в циркониевом сплаве Э635 на двух этапах облучения быстрыми нейтронами показал, что атомы железа после обоих этапов облучения и в холоднодеформированных, и в отожженных, и в закаленных образцах находятся в твердом растворе в α-Zr ($\delta \sim -0,09$ мм/с, $\Delta E \sim 0,25$ мм/с) и в соединениях Zr₃Fe, Zr(Nb,Fe)₂ и (Zr,Nb)₂Fe. Присутствие в спектрах компонент, соответствующих интерметаллидным соединениям, которые не выявляются методом ПЭМ в образцах, можно объяснить тем, что по данным других исследователей под облучением в сплаве Э635 появляются очень мелкие индуцированные облучением выделения, которые сложно обнаружить на фоне высокой концентрации радиационных дефектов и отличить от дислокационных петель и кластеров.

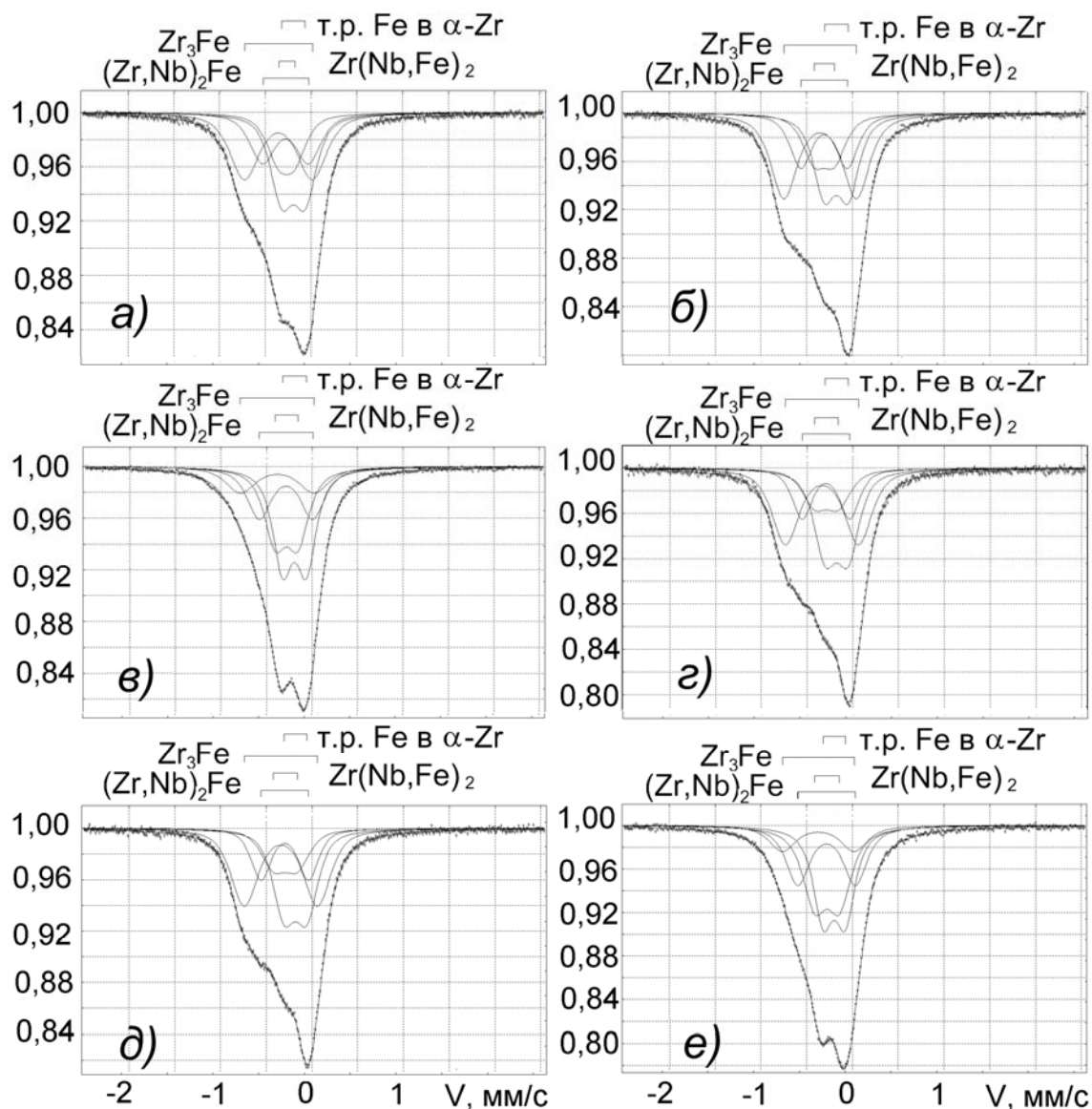


Рис. 7. Спектры ^{57}Fe образцов сплава типа Эб35 после облучения (получены при 300 К): а) ожженного после облучения до флюенса $2,2 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$; б) ожженного после облучения до флюенса $11 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$; в) холоднотдеформированного после облучения до флюенса $2,2 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$; г) холоднотдеформированного после облучения до флюенса $11 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$; д) закаленного после облучения до флюенса $2,2 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$; е) закаленного после облучения до флюенса $11 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$

Количественный анализ полученных спектров проводился согласно развитой в данной работе методике определения абсолютных концентраций фаз железа по площадям соответствующих им компонент спектра. Выявлено, что в образцах сплава Эб35 под действием нейтронного облучения происходит перераспределение атомов железа между разными интерметаллидными соединениями, зависящее от первоначальной термомеханической обработки сплава.

В отожженном образце сплава (табл. 4) после первого этапа облучения увеличивается концентрация железа в твердом растворе в цирконии и соединения Zr_3Fe за счет распада интерметаллидных соединений $Zr(Nb,Fe)_2$ и $(Zr,Nb)_2Fe$. После второго этапа облучения фазовый состав данного образца меняется слабо.

В холоднодеформированном образце сплава после первого этапа облучения происходит увеличение концентрации железа в твердом растворе в цирконии и соединений Zr_3Fe и $(Zr,Nb)_2Fe$ из-за распада интерметаллидного соединения $Zr(Nb,Fe)_2$. После второго этапа облучения увеличивается концентрация железа в соединении Zr_3Fe вследствие распада соединений $Zr(Nb,Fe)_2$ и $(Zr,Nb)_2Fe$. Фазовый состав отожженного и холоднодеформированного образцов после второго этапа облучения одинаковый.

Таблица 4

Относительные концентрации фаз железа, найденных в образцах сплава Э635

Обработка	Фаза	До облучения	1й этап облучения	2й этап облучения
Отжиг	Т.р. Fe в α -Zr	–	32 ± 2	29 ± 2
	Zr_3Fe	$1,3 \pm 1,0$	35 ± 3	37 ± 2
	$Zr(Nb,Fe)_2$	$75,7 \pm 2,0$	16 ± 2	17 ± 2
	$(Zr,Nb)_2Fe$	23 ± 2	17 ± 4	17 ± 2
Холодная деформация	Т.р. Fe в α -Zr	–	34 ± 2	30 ± 2
	Zr_3Fe	$1,9 \pm 1,5$	11 ± 2	38 ± 3
	$Zr(Nb,Fe)_2$	81 ± 2	33 ± 3	16 ± 2
	$(Zr,Nb)_2Fe$	$17,1 \pm 3$	22 ± 2	16 ± 3
Закалка	Т.р. Fe в α -Zr	13 ± 2	30 ± 2	34 ± 5
	Zr_3Fe	21 ± 2	38 ± 4	15 ± 4
	Zr_2Fe	30 ± 2	–	–
	$Zr(Nb,Fe)_2$	8 ± 2	16 ± 2	30 ± 2
	$(Zr,Nb)_2Fe$	28 ± 2	16 ± 2	21 ± 5

В закаленном образце после первого этапа облучения происходит увеличение концентрации железа в твердом растворе в цирконии и соединений Zr_3Fe и $Zr(Nb,Fe)_2$ за счет полного распада интерметаллидного соединения Zr_2Fe (см. рис. 6в) и частичного выхода железа из соединения $(Zr,Nb)_2Fe$. После второго этапа облучения происходит частичный распад соединения Zr_3Fe и переход железа в ниобий-содержащие фазы $Zr(Nb,Fe)_2$ и $(Zr,Nb)_2Fe$.

Вероятности эффекта резонансного поглощения соединений
и фаз железа, найденных в образцах сплава Э635

Фаза	$T=300$ К	$T=170$ К	$T=78$ К
Т.р. Fe в α -Zr	$0,56 \pm 0,04$	$0,72 \pm 0,03$	$0,84 \pm 0,05$
Zr ₃ Fe	$0,51 \pm 0,06$	$0,70 \pm 0,04$	$0,83 \pm 0,04$
Zr(Nb,Fe) ₂	$0,64 \pm 0,05$	$0,74 \pm 0,05$	$0,83 \pm 0,07$
(Zr,Nb) ₂ Fe	$0,65 \pm 0,05$	$0,75 \pm 0,02$	$0,82 \pm 0,05$

Для каждого образца были определены вероятности эффекта Мёссбауэра для найденных фаз и соединений железа (табл. 5). Полученные значения вероятностей эффектов резонансного поглощения согласуются с данными, полученными ранее (см. табл. 2). Вероятности эффекта резонансного поглощения при понижении температуры снятия спектра увеличиваются.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Развита методика мёссбауэровской спектроскопии:

- определения абсолютных концентраций фаз, для чего разработана математическая модель, связывающая площадь мёссбауэровского спектра с эффективной толщиной образца с учетом уширения линии источника и поглотителя; проведена экспериментальная проверка уточненной методики расчета абсолютных концентраций фаз и вероятностей резонансного поглощения; проведены расчеты абсолютных концентраций фаз и определение вероятностей эффекта резонансного поглощения для некоторых сплавов циркония;
- на конверсионных электронах применительно к исследованию градиентных структур;
- для анализа сплавов после реакторного облучения.

2. Впервые получены экспериментальные мёссбауэровские спектры модельного циркониевого сплава типа Э635 с различной термомеханической подготовкой (холодная деформация, отжиг и закалка) после облучения в реакторе БОР-60 в рамках модели облучения в реакторе на тепловых нейтронах до флюенсов, которые набирают элементы активной зоны за время кампании. Спектры получены при трех температурах: комнатной, жидкого азота и промежуточной. Обеспечена необходимая статистика для проведения анализа процессов перераспределения атомов в зависимости от вида термообработки и флюенса нейтронов. Получены новые знания о состоянии и перераспределении атомов железа в модельном циркониевом сплаве Э635, подвергнутому различным термообработкам и облучению в реакторе:

- под действием нейтронного облучения происходит перераспределение атомов железа между фазами, зависящее от первоначальной термомеханической обработки сплава;
- в отожженном образце после первого этапа облучения увеличивается концентрация железа в твердом растворе в цирконии и соединения Zr_3Fe за счет распада интерметаллидных соединений $Zr(Nb,Fe)_2$ и $(Zr,Nb)_2Fe$; в течение второго этапа облучения фазовый состав данного образца изменяется незначительно;
- в холоднодеформированном образце после первого этапа облучения происходит увеличение концентрации железа в твердом растворе в цирконии и соединений Zr_3Fe и $(Zr,Nb)_2Fe$ за счет распада интерметаллидного соединения $Zr(Nb,Fe)_2$; после второго этапа облучения увеличивается концентрация железа в соединении Zr_3Fe вследствие распада соединений $Zr(Nb,Fe)_2$ и $(Zr,Nb)_2Fe$;
- фазовый состав отожженного и холоднодеформированного образцов после второго этапа облучения одинаковый;
- в закаленном образце после первого этапа облучения происходит увеличение концентрации железа в твердом растворе в цирконии и соединений Zr_3Fe и $Zr(Nb,Fe)_2$ из-за полного распада интерметаллидного соединения Zr_2Fe и частичного выхода железа из соединения $(Zr,Nb)_2Fe$; после второго этапа облучения происходит частичный распад соединения Zr_3Fe и переход железа в ниобий-содержащие фазы $Zr(Nb,Fe)_2$ и $(Zr,Nb)_2Fe$.

3. Впервые получены экспериментальные мёссбауэровские спектры как с поверхности, так и интегральные для модельных циркониевых сплавов типа NSF и циркалой-2 с различной термомеханической подготовкой (холодная деформация, отжиг) до и после воздействия пучка ионов Ar^+ . Обеспечена необходимая статистика для проведения анализа влияния облучения ионами Ar^+ на процессы перераспределения атомов как в глубине, так и на поверхности образцов. Впервые получены новые знания о перераспределении атомов железа в модельных циркониевых сплавах NSF и циркалой-2 и на их поверхности в результате облучения ионами Ar^+ :

- установлено, что в приповерхностном слое образцов сплава циркалой-2 происходит перераспределение атомов железа из интерметаллидного соединения $Zr(Fe,Cr)_2$ в соединение $Zr_2(Fe,Ni)$;
- в приповерхностном слое холоднодеформированных образцов сплава NSF происходит перераспределение атомов железа из интерметаллидного соединения $(Zr,Nb)_2Fe$ в соединение $Zr(Nb,Fe)_2$;

- в отожженных образцах и в глубине образцов изменений структурно-фазового состояний не выявлено;
- в глубине образцов также не выявлено изменений структурно-фазового состояний.

Основные материалы диссертации опубликованы в работах:

1. Зенкевич А.В., Лауэр Д.Э., Филиппов В.П. Возможности мёссбауэровской спектроскопии в исследовании многослойных структур. – В сб.: Материалы VII Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем», Московская область, Ершово, 22–24 ноября 2005, с. 236.

2. Зенкевич А.В., Лауэр Д.Э., Филиппов В.П. Формирование поликристаллической фазы FeSi со структурой CsCl в тонкопленочных слоях Fe_xSi_{1-x} ($x=0,5\div 0,6$). – Известия РАН. Сер.: Физическая, 2007, т. 71, № 9, с. 1303–1305.

3. Филиппов В.П., Лауэр Д.Э., Шиканова Ю.А. Зависимости площади мёссбауэровского спектра от эффективной толщины образца и расчет абсолютных концентраций и вероятностей резонансного поглощения для фаз железа в циркониевых сплавах. – В сб.: Тез. докладов IX Международной конференции «Мёссбауэровская спектроскопия и ее применения», г. Екатеринбург, 21–25 июня 2004, с. 198.

4. Лауэр Д.Э., Филиппов В.П. Теоретическая зависимость параметров спектра резонансного поглощения от параметров образца. – В сб.: Труды научной сессии МИФИ-2004, т. 15, с. 95–96.

5. Filippov V.P., Petrov V.I., Lauer D.E., Shikanova Yu. A. Calculation of absolute concentrations and probability of resonant absorption for iron-bearing precipitates in zirconium alloys. – Hyperfine Interaction, 2006, v.168, p. 965–971.

6. Филиппов В.П., Волков Н.В., Калинин Б.А., Лауэр Д.Э., Петров В.И. Перераспределение атомов железа в приповерхностных слоях циркониевых сплавов под воздействием облучения ионами аргона. – В сб.: Материалы V научно-практической конференции материаловедческих обществ России «Цирконий: металлургия, свойства, применение», Московская область, Ершово, 24–28 ноября 2008, с. 68–69.

7. Филиппов В.П., Волков Н.В., Лауэр Д.Э. Изменение состояния атомов железа в приповерхностных слоях циркониевых сплавов под воздействием пучков ионов Ar^+ . – В сб.: Труды научной сессии МИФИ-2008, т. 2, с. 86.

8. Filippov V.P., Volkov N.V., Lauer D.E., Kalin B.A., Petrov V.I. Influence of Ar^+ ions radiation on iron atoms states in near surface of Zirconium

alloys. – In: Abstracts of International Symposium on the Application of Mossbauer Effect ISIAME 2008, 17–22 August 2008, Budapest, Hungary, T7-P4, p. 184.

9. Филиппов В.П., Волков Н.В., Калинин Б.А., Петров В.И., Лауэр Д.Э. Изменение состояния атомов железа в приповерхностных слоях циркониевых сплавов при облучении ионами Ag^+ . – Известия РАН. Сер.: Физическая, 2010, т. 74, № 3, с. 405–409.

10. Лауэр Д.Э., Петров В.И., Филиппов В.П., Шиканова Ю.А. Исследование фазового состава модельных сплавов типа циркалой-2 и Э635 методом мёссбауэровской спектроскопии. – В сб.: Тез. докладов Всероссийской конференции «МАЯТ-ОФИЭ-2006», г. Туапсе, б/о «Агой», 3–7 октября 2006, с. 61.

11. Филиппов В.П., Лауэр Д.Э., Лауэр Ю.А., Петров В.И., Новоселов А.Е., Кобылянский Г.П. Структурные факторы радиационного роста сплавов Zr-2, NSF, Э635, выявленные методами мёссбауэровской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. – Физика и химия обработки материалов, 2010, № 2, с. 18–25.

12. Филиппов В.П., Лауэр Д.Э. Мёссбауэровские исследования изменения состояния атомов железа в циркониевых сплавах под воздействием ионизирующего излучения. – В сб.: Аннотации докладов 7-й Курчатовской молодежной научной школы, г. Москва, 10–12 ноября 2009, с. 283.

13. Лауэр Д.Э., Лауэр Ю.А., Филиппов В.П. Мёссбауэровские исследования изменения состояния атомов железа в циркониевых сплавах под воздействием реакторного излучения. – В сб.: Труды научной сессии НИЯУ МИФИ-2010, т. 2, с. 86.

14. Лауэр Д.Э., Лауэр Ю.А., Филиппов В.П., Пермяков Ю.В. Изменения состояния железосодержащих интерметаллидов в циркониевых сплавах под воздействием нейтронного облучения. – В сб.: Аннотации докладов 8-й Курчатовской молодежной научной школы, г. Москва, 22–25 ноября 2010, с. 187.

15. Лауэр Д.Э., Лауэр Ю.А., Филиппов В.П., Петров В.И., Пермяков Ю.В. Мёссбауэровские исследования перераспределения атомов железа между наноразмерными интерметаллическими частицами под воздействием нейтронного облучения. – В сб.: Труды научной сессии НИЯУ МИФИ-2011, т. 1, с. 181.