

На правах рукописи

Столбов Сергей Данилович

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ
ТЕКСТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ НА
ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ В ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ 20-1200 °С**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Автор:



Москва 2021

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном
учреждении высшего образования
Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ»
(НИЯУ МИФИ)

**Научный
руководитель:**

Исаенкова Маргарита Геннадьевна
доктор физико-математических наук, профессор
НИЯУ МИФИ, г. Москва

**Официальные
Оппоненты:**

Маркелов Владимир Андреевич,
доктор технических наук,
начальник отдела АО «ВНИИНМ», г. Москва

Кобылянский Геннадий Петрович
доктор технических наук, ведущий научный сотрудник,
ГНЦ «НИИАР», г. Димитровград

Серебряный Владимир Нинелович,
кандидат физико-математических наук, ведущий научный
сотрудник, ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН

Защита диссертации состоится «9» марта 2022 г. в 14.30 часов на заседании
диссертационного совета МИФИ.01.03 в НИЯУ МИФИ по адресу: 115409, г. Москва,
Каширское шоссе, 31,
телефон +7 (499) 324-87-66, факс +7 (499) 324-21-11.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ и на сайте
<https://ds.mephi.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 20__ г.

Просим принять участие в работе совета и прислать отзыв в двух экземплярах, заверенных
печатью организации, по адресу НИЯУ МИФИ.

Ученый секретарь Диссертационного совета,
кандидат технических наук, доцент



Е.Г. Куликов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Малолегированные сплавы на основе циркония являются основными конструкционными материалами активной зоны ядерных реакторов на тепловых нейтронах, благодаря оптимальному комплексу эксплуатационных характеристик. Кристаллическая структура низкотемпературной модификации гексагонального циркония обуславливает существенную анизотропию термического расширения изделий из сплавов на его основе. В результате анизотропного расширения зерен разных ориентаций на границах между ними возникают напряжения, которые могут релаксировать при разных температурах с помощью многообразных процессов, реализующихся в поликристаллических материалах. К тому же, повышение температуры сказывается на изменении размеров эксплуатируемых изделий, что обеспечивает появление макронапряжений в конструкции в целом, обуславливающих термическую ползучесть. Поведение материала при повышении температуры является неотъемлемой составляющей процессов, происходящих в изделии при дополнительном воздействии нейтронного облучения. В условиях интенсивного поиска материалов покрытий для создания более прочных и коррозионностойких при аварийных ситуациях оболочечных труб вопросы их термического расширения являются первоочередными.

Температурные зависимости термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) позволяют разобраться в физических процессах, протекающих в сплавах при нагреве и охлаждении. Знание закономерностей изменения внешних размеров изделия при нагреве и охлаждении позволит целенаправленно создавать структурно-фазовое состояние и кристаллографическую текстуру материала, обеспечивающие минимальные размерные изменения. Также распределение базисных нормалей полностью определяет анизотропию физико-механических свойств изделий.

Наряду с данными по термическому расширению, кристаллографическая текстура оказывается чувствительным индикатором к процессам, происходящим при фазовых превращениях (ФП) и рекристаллизации. Не случайно по этой причине по данным об ориентации базисных нормалей прогнозируют поведение изделия при термическом расширении. Следует заметить, что ориентация призматических нормалей также должна сказываться на развитии процессов, определяющих конечные размеры изделий, поскольку их ориентация определяет ориентацию β -фазы на стадии нагрева и, следовательно, последующие особенности зарождения зерен анизотропной α -фазы при охлаждении от температуры однофазной области существования β -фазы.

Для прогнозирования поведения изделий в аварийных ситуациях при температурах выше эксплуатационных необходимо знать закономерности протекания ФП, так как они являются фактором, существенно влияющим на динамические процессы в двухфазной области, приводящие к нелинейным зависимостям формоизменения изделия, а также на его конечные размеры. На протекание процесса влияет исходное структурно-фазовое состояние изделия, его кристаллографическая текстура и параметры нагрева. Стоит отметить, что немаловажным является рассмотрение особенностей протекания ФП в присутствии направленной нагрузки, так как в реальных условиях нагрев изделия сопровождается изменением его напряженного состояния.

Таким образом, изучение физических процессов, протекающих в циркониевых сплавах при их нагреве и охлаждении, и прогнозирование поведения изделий при их термическом расширении представляет собой актуальную задачу и должно базироваться на систематических дилатометрических и структурных исследованиях.

Цель работы

Целью данной работы являлось выявление закономерностей изменения кристаллографической текстуры и термического коэффициента линейного расширения при нагреве и охлаждении изделий из отечественных циркониевых сплавов в интервале температур 20-1200 °С.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

1. Установить влияние структурно-фазового состояния и текстуры изделий из циркониевых сплавов на их термическое расширение в температурном интервале от 20 до 1200 °С.
2. Выявить закономерности формирования β -зерен в α -матрице при α - β ФП в зависимости от распределения наклепа в зернах различных ориентаций деформированной структуры.
3. Получить аналитические зависимости термического расширения оболочечных труб из отечественных сплавов на основе циркония в осевом и тангенциальном направлениях.
4. Оценить влияние приложенной нагрузки на выполнение ориентационного соотношения при обратном β - α ФП на стадии охлаждения сплава от высокотемпературной β -области.
5. Провести анализ взаимодействия защитного хромового покрытия с оболочечными трубами из сплава Э110 в температурном интервале до 1200 °С.

Научная новизна работы

1. Впервые предложены аналитические выражения для описания кривых термического расширения отечественных сплавов на основе циркония, учитывающие текстурные и структурные характеристики исходного материала, в интервале температур 20-1200°C.

2. Впервые обнаружено, что ориентация призматических нормалей, характеризующая степень рекристаллизации сплава, существенно влияет на его формоизменение при охлаждении из температурной области существования β -фазы. Установлено, что создание в изделии текстуры рекристаллизации, когда нормали $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ параллельны направлению прокатки, обеспечивает минимальные отклонения размеров изделия от линейной зависимости при нагреве и охлаждении.

3. Впервые установлено, что α - β ФП в циркониевых сплавах происходит в растянутых зернах деформированной α -матрицы, соответствующих склонам текстурных максимумов в распределении базисных нормалей и характеризующихся наиболее совершенной структурой.

4. Впервые обнаружено влияние величины внешней приложенной нагрузки на протекание обратного β - α ФП и выяснено, что сжимающие напряжения величиной 6-9 МПа при температуре начала обратного ФП приводят к подавлению роста α -зерен с ориентацией базисной нормали вдоль направления сжатия или при их отклонении до 45°, что влечет за собой существенное перераспределение между теоретически предсказываемыми текстурными компонентами α -фазы.

5. На основании экспериментов по высокотемпературному окислению оболочечных труб с хромовыми покрытиями при температурах до 1150 °C впервые показано, что мелкодисперсные столбчатые кристаллы хромового покрытия с ориентацией нормалей $\langle 111 \rangle$ вдоль радиального направления обеспечивают его высокие защитные свойства рекристаллизованных оболочечных труб из отечественных сплавов.

Научная и практическая значимость работы

В данной работе представлены новые знания о влиянии исходной кристаллографической текстуры и структурно-фазового состояния на формоизменение изделий из циркониевых сплавов при нагреве до высоких температур, которые позволят прогнозировать их поведение в аварийных ситуациях и давать рекомендации по изготовлению изделий с определенными текстурными и структурными параметрами. При этом полученные данные позволят прогнозировать напряженное состояние изделия в реакторе.

Для нанесения защитных покрытий при создании толерантного топлива практическая значимость работы заключается в установлении закономерностей поведения хромового покрытия при высокотемпературном окислении. В работе удалось показать возможность повышения защитных функций циркониевой оболочки твэла с хромовыми покрытиями.

Полученные в ходе диссертационного исследования результаты использованы при выполнении НИР по проектам:

– договор с АО «ВНИИНМ» на выполнение НИР от 01.06.2018 № 310/26/7565-Д «Определение теплоемкости и ТКЛР сплава Э110опт. в диапазоне температур от 20°C до 1200°C с учетом структурно-фазового состояния»

– договор с ПАО «МСЗ» от 10.11.2016 №00-7-009-2016 «Анализ текстурных особенностей ячеек дистанционирующих решеток из сплава на основе циркония и разработка рекомендаций по оптимизации технологического процесса их производства в ПАО «МСЗ»

– проект РФФИ № 19-32-90041 «Аспиранты» на выполнение НИР по теме «Исследование влияния напряженного состояния на протекание фазовых α - β - α -превращений в сплавах на основе циркония»

Основные положения, выносимые на защиту

1. Выявленная зависимость локализации протекания ФП от структурного и напряженного состояния зерен разных ориентаций в деформированных циркониевых сплавах.

2. Установленное влияние внешней приложенной нагрузки на реализацию ориентационного соотношения Бюргерса при протекании β - α ФП в циркониевых сплавах.

3. Обнаруженное влияние ориентации призматических нормалей зерен α -Zr на формоизменение изделий в процессе цикла α - β - α ФП в температурном интервале 20-1200 °C.

4. Установленные аналитические выражения для расчета термического расширения в осевом и тангенциальном направлениях оболочечных труб из сплава Zr-1%Nb в температурном интервале 20-1200 °C по данным об установленных закономерностях изменения их структуры и кристаллографической текстуры α -Zr.

5. Обнаруженная зависимость защитных коррозионных свойств хромового покрытия от его структуры и преимущественной кристаллографической ориентации, а также от текстуры оболочечной трубы.

Достоверность научных положений, результатов и выводов обусловлена применением комплекса общепризнанных методов исследования и современного сертифицированного оборудования, воспроизводимостью экспериментальных результатов и оценкой величины погрешности измерений. Анализ результатов исследований основан на современных представлениях о структуре и физических свойствах изучаемых материалов. Теоретические положения не противоречат литературным и известным экспериментальным результатам. Экспериментальные результаты, полученные методами рентгеновского анализа и дилатометрии, согласуются между собой. Получены акты об использовании результатов.

Личный вклад автора

Адаптация известных рентгеновских методик, участие в настройке оборудования и проведение высокотемпературных рентгеновских исследований, изготовление образцов из циркониевых изделий, съемка на рентгеновских дифрактометрах и последующий анализ результатов выполнены лично автором или при его непосредственном участии. Автор принимал участие в постановке задач, планировании экспериментов, обсуждении результатов и написании статей.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Юбилейная XV Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа (Москва 2017), 15-я Международная школа-конференция для молодых ученых и специалистов «Новые материалы – материалы инновационной энергетики: разработка, методы исследования и применение» (Москва 2017), 16-я Международная школа-конференция для молодых ученых и специалистов «Новые материалы – Толерантное ядерное топливо» (Москва 2018), IX-ая Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур - ПРОСТ 2018» (Москва 2018), 17-я Международная школа-конференция для молодых ученых и специалистов ««Новые материалы: Перспективные технологии» (Москва 2019), Всероссийская научно-техническая конференция «Материалы ядерной техники МАЯТ-2019» (Москва 2019), NuMat2020: the Nuclear Materials Conference (онлайн-формат, 2020), the 19th International Conference on Textures of Materials (ICOTOM 19) (онлайн-формат, 2021).

Публикации

Основное содержание диссертации опубликовано в 15 работах, из них 6 статей в реферируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 5 – входящие в базы данных Scopus, 3 работы в ISI Web of Science.

Объем и структура диссертации

Диссертация содержит 142 страницы машинописного текста, 104 рисунка, 6 таблиц. Работа состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка литературы из 125 наименований и двух приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и поставлены задачи, указана научная новизна полученных результатов и их практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе систематизированы данные о температурных зависимостях термического расширения чистого циркония и различных сплавов на его основе, полученные с помощью разных методов. Рассмотрено влияние структурно-фазового состояния сплавов на их физико-механические свойства в широких температурных интервалах. Изучены современные представления об изменениях структуры и кристаллографической текстуры циркониевых сплавов при их ФП. Отдельно проанализированы исследования влияния напряженного состояния на закономерности протекания ФП, представления о динамических процессах при горячей деформации и об изменении механических свойств при нагреве. Помимо этого, проведен обзор современных исследований о структурных и кристаллографических особенностях нанесения защитных покрытий на оболочки ТВЭЛов и их поведении в аварийных ситуациях. Сделаны выводы о об отсутствии данных для отечественных сплавов, о неполноте и, в отдельных случаях, некорректности литературных данных и необходимости новых исследований для полноты понимания физических явлений, происходящих в сплавах на основе циркония при их нагреве и охлаждении в температурном интервале 20-1200 °С.

Во второй главе представлены рентгеновские методы исследования субструктуры и кристаллографической текстуры циркониевых изделий с использованием дифрактометров ДРОН-3 и ДРОН-3М. Описаны методики анализа и обработки полученных рентгеновских данных, в частности, расчета параметров Кёрнса и контуров текучести, а также методы построения прямых полюсных фигур (ППФ) и обобщенных ППФ. Представлены методы измерения параметров кристаллической структуры и субструктурного состояния в температурном интервале 20-600 °С с использованием дифрактометра D8 Discover. Нагрев при измерении температурной зависимости параметров кристаллической структуры проводился с помощью вакуумной нагревательной приставки Anton Paar, установленной на дифрактометр D8 Discover. Измерение температурных зависимостей термического расширения в изделиях из циркониевых сплавов проводилось

с помощью дилатометра Netzsch 402 С в потоке высокочистого гелия (99,9999 %) с дополнительной его очисткой геттерным каталитическим фильтром Monotorr. Для анализа структуры и химического состава покрытий на оболочечных трубах использованы методы растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа.

Подробно описаны особенности приготовления образцов различной геометрии изделий из сплавов на основе циркония (Э110 опт, Э110, Э125) для текстурных, структурных и дилатометрических исследований. Направления внешних осей образцов совпадают с направлениями в изделии (трубе или листе) и обозначаются следующим образом: *L* – осевое направление (в случае трубы) или НП – направление прокатки (в случае листа), *T* – тангенциальное (труба) или ПН – поперечное направление (лист), *R* – радиальное (труба) или НН – нормальное направление (лист). Исследованное сечение изделия обозначается по наименованию нормали к исследуемой поверхности.

В третьей главе рассмотрены закономерности термического расширения циркониевых сплавов (Zr-1%Nb и Zr-2,5%Nb) в интервале температур 20-1200 °С.

ТКЛР оболочечных труб и прутков в области существования α -фазы, измеренные в данной работе рентгеновскими и дилатометрическими методами, находятся в соответствии между собой (с учетом неоднородности текстуры оболочечной трубы) и с литературными данными для циркалоя и чистого металла. Послойная текстурная неоднородность существенно влияет на термическое расширение трубы из-за возникновения в ней термических напряжений при анизотропном расширении по-разному ориентированных зерен и/или целых слоев. На рисунке 1 представлены температурные зависимости относительного изменения размеров оболочечных труб и прутков, измеренных на дилатометре в осевом и тангенциальном направлениях.

Нелинейная зависимость изменения ТКЛР в низкотемпературной области 293-873 К обусловлена влиянием различных процессов, происходящих в материале при повышении температуры и сопряженных с движением дислокаций, образованием атмосфер Коттрелла, их отрывом от дислокаций при повышении коэффициента самодиффузии и перемещения границ зерен и субзерен. При температуре выше 600 °С в соответствии с диаграммой состояний (ДС) бинарного сплава Zr-Nb начинается переход β -Nb в β -Zr, при котором количество β -фазы возрастает от 2,2% до 10,6% (концентрационные точки на монотектоидной линии ДС соответствуют 0,6; 18,5 и 88 ат.% Nb). Увеличение количества β -фазы способствует снижению ТКЛР. Т.е. $\alpha \rightarrow \beta$ ФП происходит с уменьшением объема элементарной ячейки.

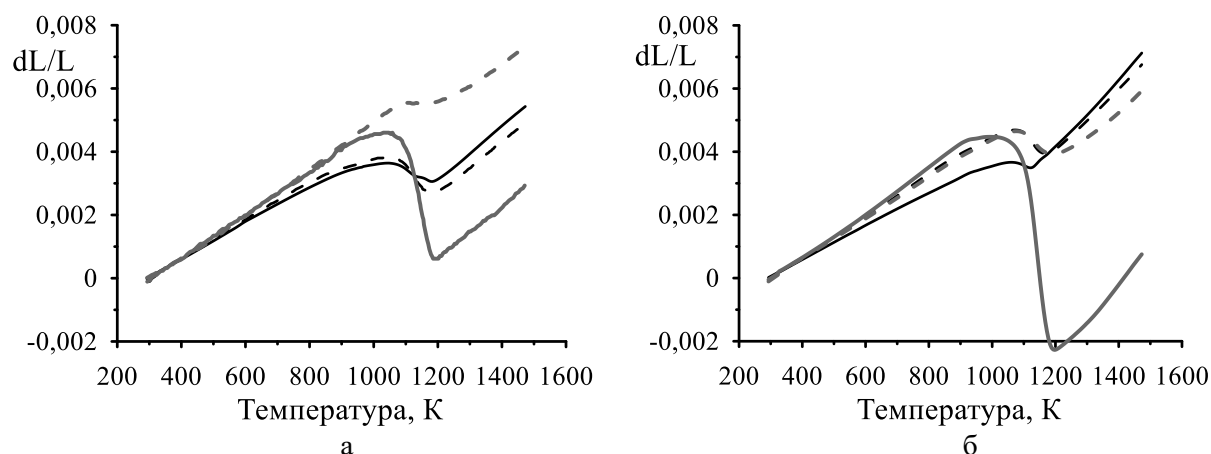


Рисунок 1 – Относительное изменение размеров оболочечных труб (а) и прутков (б) в осевом (черные линии) и тангенциальном (серые линии) направлениях при первом (сплошные линии) и втором (пунктирные линии) нагреве

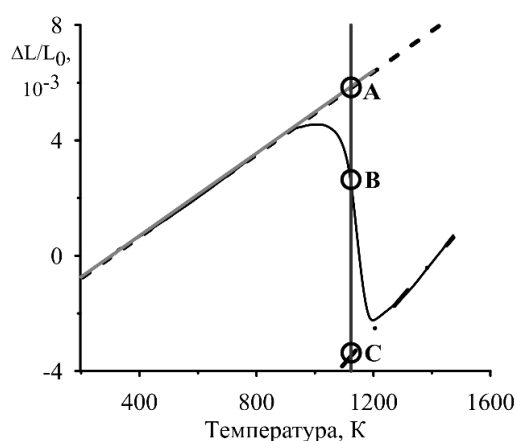


Рисунок 2 – Схема расчета доли β -фазы в сплаве при выбранной температуре. Вертикальная линия соответствует выбранной температуре T_i . Пунктирная и штрих-пунктирная линии характеризуют ТКЛР α - и β -фаз

На рисунке 2 показан способ расчета температурной зависимости объемной доли β -фазы на примере экспериментальной кривой термического расширения прутка из сплава Э110 опт. До температуры начала ФП α -фазы в β -фазу, т.е. до 610 °С, можно аппроксимировать полученную зависимость прямой, изображенной пунктирной линией (мелкие штрихи). В области существования только β -фазы, т.е. при температурах выше 930 °С, β -фаза расширяется линейно, но с ТКЛР, отличным от ТКЛР α -фазы (штрих-пунктирная прямая, нижняя на рисунке 2). Серая прямая проведена параллельно пунктирной линии, но смещена относительно неё с учетом того, что значение $\Delta L/L_0$,

рассчитанное по линейной зависимости отличается от экспериментально полученного значения при температуре 610 °С, и связано с присутствием 0,4% β -Nb в исходном сплаве.

На основании полученных рентгеновских и дилатометрических данных и анализа возможных механизмов ФП в циркониевых сплавах установлены полуэмпирические аналитические выражения для описания относительного изменения размеров трубы в тангенциальном и осевом направлениях при первом нагреве в температурном интервале 20-1200°С. Эти выражения имеют вид:

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_T = \left\{ [f_T \cdot \alpha_c + (1 - f_T) \cdot \alpha_a] \cdot (1 - V_\beta) + \alpha_\beta \cdot V_\beta \cdot \left[f_T \cdot \varepsilon_c + (1 - f_T) \cdot \varepsilon_a + V_\beta \cdot \alpha_\beta \cdot \frac{T - 860 - 293}{1000} \right] \right\} (T - 293) \quad (1)$$

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_L = \left\{ [f_L \cdot \alpha_c + (1 - f_L) \cdot \alpha_a] \cdot (1 - V_\beta) + \alpha_\beta \cdot V_\beta \cdot \left[f_L \cdot \varepsilon_c + (1 - f_L) \cdot \varepsilon_a + V_\beta \cdot \alpha_\beta \cdot \frac{T - 860 - 293}{1860 - 860} \right] \right\} (T - 293), \quad (2)$$

где α_a и α_c – коэффициенты термического расширения кристаллической решетки α -циркония; f_R, f_T, f_L – интегральные текстурные параметры Кернса в R -, T - и L -направлении, α_β – коэффициент термического расширения кристаллической решетки β -фазы; V_β – объемная доля β -фазы, изменяющаяся в соответствии с выражением $V_\beta = 0,4 + \frac{99,6}{1 + \exp(-\frac{T - 1133}{30})}$; ε_c и ε_a – деформация кристаллической решетки α -циркония в результате превращения в β -фазу; T – температура нагрева образца, в К.

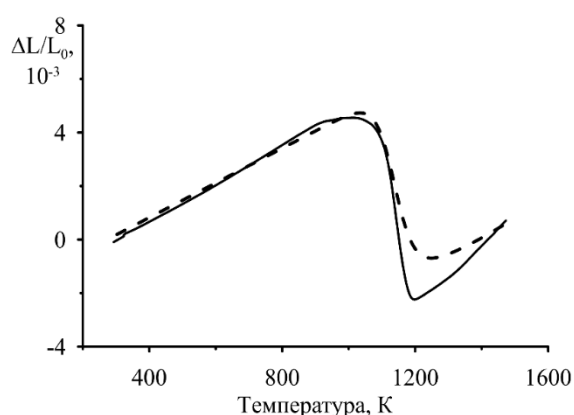


Рисунок 3 – Экспериментальная и рассчитанная кривые теплового расширения прутка в диаметральной направлении: сплошная линия – экспериментальная зависимость, пунктирная – аналитическая.

На рисунке 3 приведен пример использования расчетной формулы (1) для описания экспериментально наблюдаемого термического расширения прутка в диаметральной направлении.

Из представленного рисунка следует достаточно хорошее совпадение экспериментальной и расчетной кривых расширения образцов в области α -фазы, а также совпадение температур начала и окончания сжатия образца при фазовом переходе. Однако нет полного совпадения в итоговой деформации образца при фазовом переходе и есть некоторое

различие при расширении в β -фазе. Все это связано с возможной пластической деформацией образцов при дилатометрических измерениях как под действием нагрузки от толкателя, так и под действием внутренних напряжений, возникающих из-за послойной текстурной неоднородности изделий из циркониевых сплавов.

Рассмотрено влияние исходного структурно-фазового состояния и текстуры канальных труб из сплава Zr-2,5%Nb на анизотропию их термического расширения. Толстостенные канальные трубы являются удобным объектом изучения анизотропии физико-механических свойств, из-за возможности приготовления из них кубических образцов с простым напряженным состоянием для дилатометрических измерений в трех направлениях. На рисунке 4 приведены дифракционные спектры деформированного образца и отожженных образцов канальных труб при температурах 400 и 580 °С в течение 24 и 3 часов соответственно, а на рисунке 5 приведены ППФ (0001) и $\{11\bar{2}0\}$ для этих

образцов. В деформированном образце присутствуют фазы α - и β -Zr, образец, отожженный при 400 °С в течение 24 ч состоит из α -, β -Zr и ω -фаз, а образец, отожженный при 580 °С в течение 3 ч – из α -Zr и β -Nb фаз.

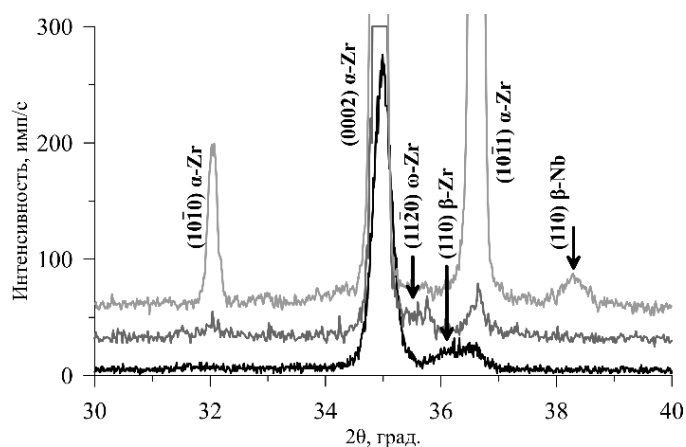


Рисунок 4 – Дифракционные спектры деформированного (черная линия) и отожженных при 400° С – 24 ч (темно-серая линия) и 580° С – 3 ч (светло-серая линия) образцов

Согласно представленным результатам деформированный и отожженный при 400 °С образцы характеризуются практически одинаковой преимущественной ориентацией, которую можно описать текстурной компонентой $\{11\bar{2}0\}\langle 10\bar{1}0\rangle$. Устойчивость текстуры деформации в образце, отожженном при 400 °С (рисунок 5-а), свидетельствует о протекании процессов возврата, при которых не происходит изменения ориентации

базисных и призматических нормалей. В то время как отжиг деформированных изделий при температуре 580 °С приводит к перераспределению базисных и призматических нормалей (рисунок 5-в), который обусловлен ростом зерен, разориентированных относительно деформированной матрицы на угол 30° вокруг базисных нормалей.

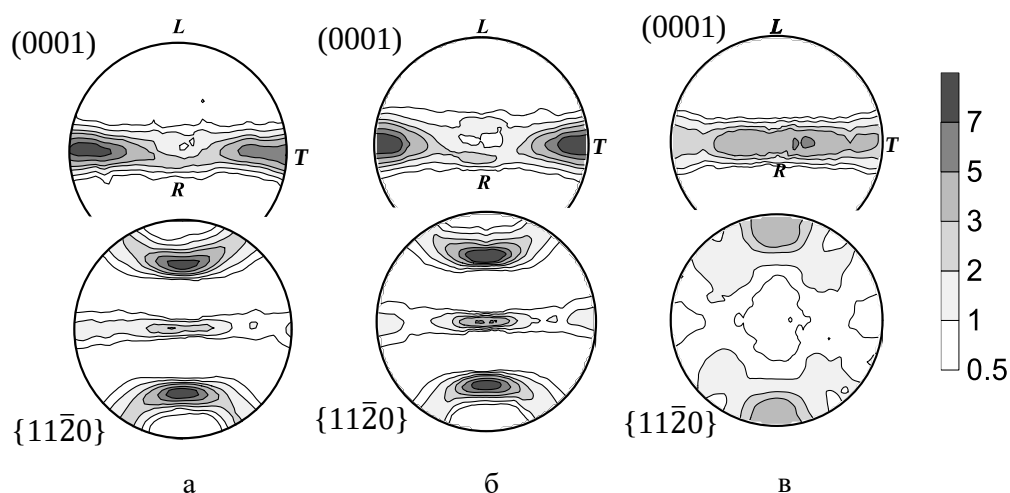


Рисунок 5 – Текстура деформированного (а) и отожженных при 400 (б) и 580° С (в) образцов. ППФ (0001) и $\{11\bar{2}0\}$

На рисунке 6 представлены температурные зависимости изменения размеров этих образцов, измеренные при их нагреве (сплошные линии) и охлаждении (пунктирные линии) в интервале температур 50-1200 °С.

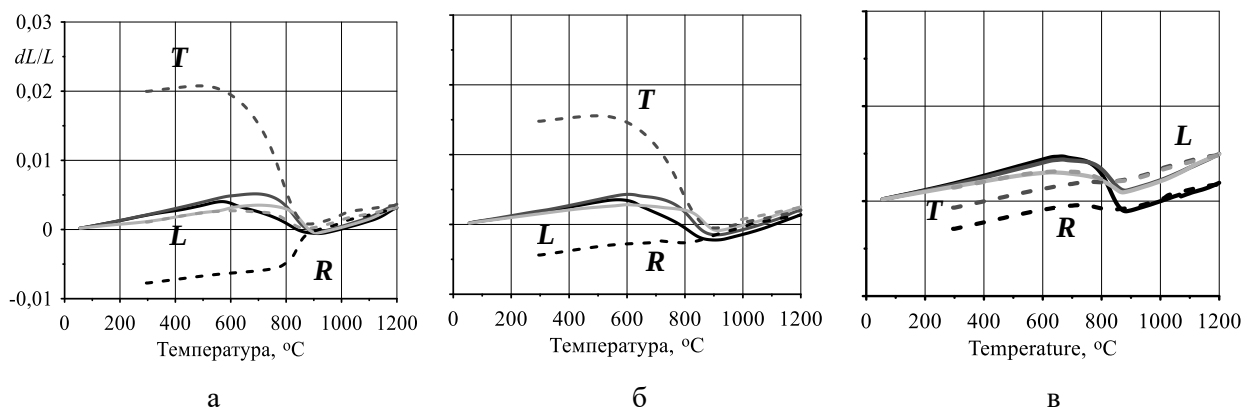


Рисунок 6 – Дилатометрические кривые нагрева (сплошные линии) и охлаждения (пунктирные линии) деформированных (а) и отожженных при 400 °С в течение 24 ч (б) и при 580°С в течение 3 часов (в) кубических образцов в трех направлениях

На основании представленных данных обнаружено, что в процессе охлаждения исследованных образцов на стадии обратного ФП β -фазы в α отмечается увеличение их размеров в тангенциальном направлении до 2,3% и уменьшение в радиальном до 1,3%, если в исходных образцах оси $\langle 10.0 \rangle$ ориентированы вдоль L -направления. В сплаве, характеризующемся текстурой рекристаллизации с преимущественной ориентацией нормалей $\langle 11.0 \rangle$ вдоль L , таких больших изменений размеров не обнаружено. Такое поведение образцов полностью определяется ориентацией образующихся при охлаждении зерен α -фазы в β -матрице и анизотропией их ТКЛР.

В четвертой главе рассмотрена ориентационная зависимость протекания ФП, а также влияние исходной субструктуры и приложенных напряжений на формирование текстуры ФП.

На рисунке 7 показано изменение текстуры деформированных листов из сплава Э125 в результате цикла α - β - α -ФП, обусловленных отжигом листов в вакууме при 950°С в течение 15 мин. Длительность отжига выбрана из соображений предотвращения интенсивного роста зерна в β -области ДС, что обеспечивает сохранение статистики измерений методом рентгеновского текстурного анализа.

Полученные результаты свидетельствуют о зарождении зерен при $\alpha \rightarrow \beta$ ФП на склонах текстурных максимумов, что лучше видно на диаметральных распределениях базисных нормалей, представленных на рисунке 8.

На рисунке 9 приведены ОППФ, характеризующие распределение полуширины рентгеновской линии β и искаженность кристаллической структуры $\Delta d/d$ на стереографической проекции, а также результат наложения распределений полуширин и микроискажений на текстуру исходного состояния и текстуру ФП образцов, прокатанных на 90% вдоль первоначального НПО. Распределение физического уширения рентгеновского

отражения $(0002) \beta_{(0002)}$ и искаженности кристаллической структуры $\Delta d/d$ позволяет выявить субструктурное состояние зерен, в которых происходит $\alpha \rightarrow \beta$ ФП.

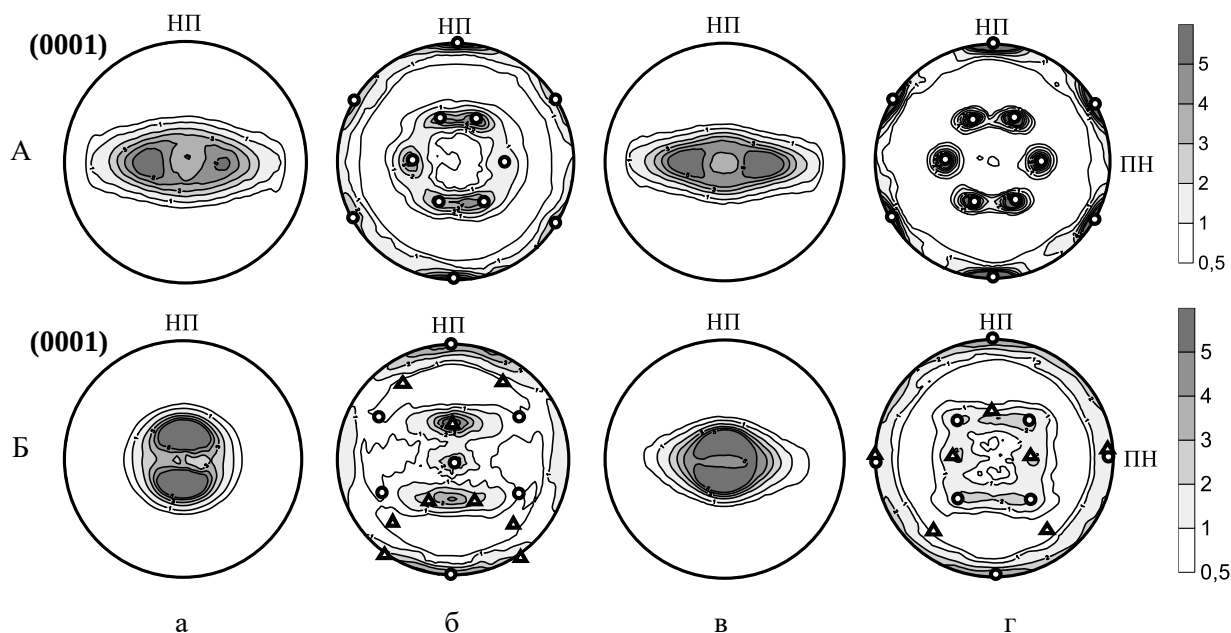


Рисунок 7 – Текстура листов из сплава Э125, прокатанных вдоль (А) и поперек (Б) исходного направления прокатки до деформации 50% (а) и 90% (в), и их текстура после цикла ФП (отжиг 950°C - 15 мин), (б – $\varepsilon=50\%$, г – $\varepsilon=90\%$)

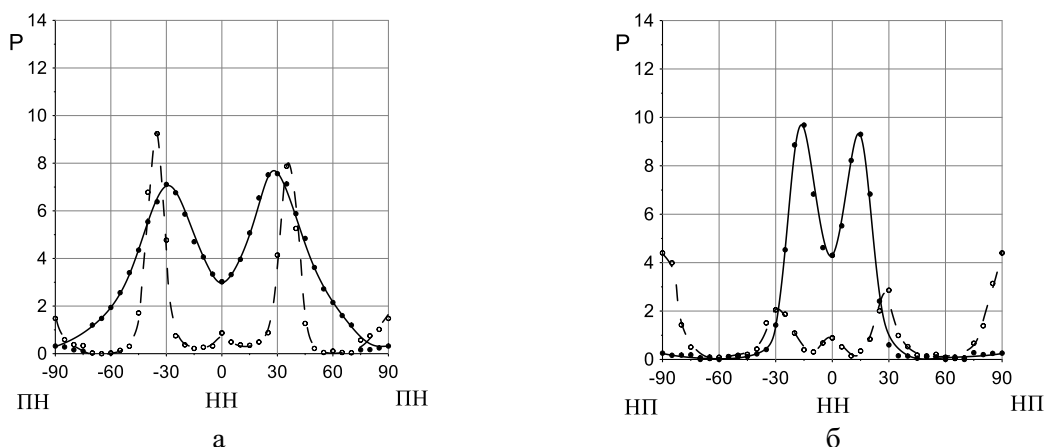


Рисунок 8 – Диаметральные распределения базисных нормалей для листов из сплава Э125, прокатанных до деформации 90% вдоль (а) и поперек (б) исходного направления прокатки.

Сплошная линия – исходное состояние, пунктирная линия – после цикла ФП

Из полученных данных видно, что ФП локализовано в зернах только определенной ориентации, которая соответствует склонам текстурных максимумов на ППФ (0001). Все остальные максимумы объясняются изменением симметрии кубической кристаллической решетки, в результате чего из одной ориентации образуется 24 новых максимума в соответствии с ориентационным соотношением $(0001)_\alpha || \{110\}_\beta$ и $\langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha || \langle 111 \rangle_\beta$.

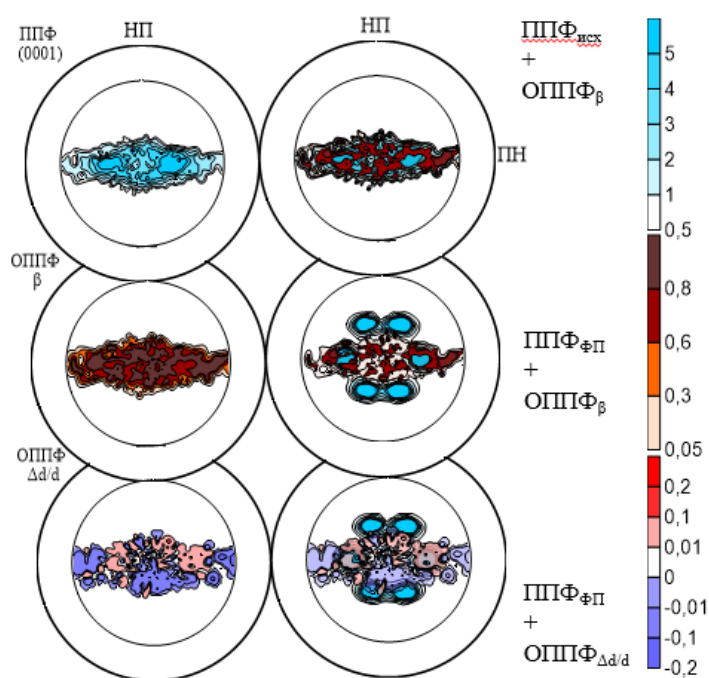


Рисунок 9 – ППФ (0001) и ОППФ $\beta_{(0002)}$ и $\Delta d/d_{0001}$ листа из сплава Э125, прокатанного вдоль НПО до 90%, а также результат наложения ОППФ β на текстуру образцов в исходном состоянии и после ФП, а также результат наложения ОППФ $\Delta d/d$ на текстуру ФП

рекристаллизованных зерен. Однако в данной работе совмещение ОППФ β и ППФ (0001) (рисунок 9) демонстрирует, что текстурные максимумы ФП соответствуют минимальным значениям полуширины, расположенным на склонах исходных текстурных максимумов.

Эти данные свидетельствуют о том, что механизм протекания ФП принципиально отличается от механизма рекристаллизации. Ориентационные соотношения являются следствием закономерного перемещения атомов в кристаллической решетке матрицы, механизмом которого является дислокационный сдвиговый механизм, осуществляемый путем перемещения частичных дислокаций в матричной решетке по определенным плоскостям и в определенных направлениях. Исходя из вышеприведенных данных, можно сделать вывод, что ФП в циркониевых сплавах имеет дислокационный характер и происходит в наиболее совершенных зернах с меньшим наклепом, где легче реализуется движение частичных дислокаций. Поэтому текстурные максимумы ФП наблюдаются в минимумах ОППФ β и в растянутых областях решетки (рисунок 9).

В данной главе также рассмотрено влияние внешней приложенной нагрузки на протекание ФП. Сначала исследовалось влияние на текстуру ФП оболочечных труб и прутков нагрузки малой величины (40 сН). В случае оболочечных труб в результате ФП преобладают текстурные максимумы, расположенные на R - T -диаметре, а в прутках

отмечается также интенсивный рост зерен, ориентация базисных нормалей которых соответствует параллели, отклоненной от осевого направления на 30° . Указанные особенности можно объяснить различием протекания ФП в исследованных изделиях, которые отличаются величиной напряжений, создаваемых в изделии при термических испытаниях. Если усилие толкателя составляет 0,4 Н, то в случае испытания оболочечных труб напряжения составляют $\frac{0,4}{\pi(r_1^2 - r_2^2)} = 0,025$ МПа. При этом напряжения, развивающиеся в прутках, составляют всего лишь $\frac{0,4}{\pi r^2} = 0,008$ МПа. При понижении температуры таких напряжений (0,025 МПа) оказывается достаточно для подавления роста зерен α -фазы с ориентацией оси c в осевом направлении при охлаждении из β -фазы. Т.е. высокие сжимающие напряжения обеспечивают преимущественный рост зерен с ориентацией оси c в R - T -плоскости трубы, т.е. перпендикулярно оси трубы.

Для более подробного исследования приложенной направленной нагрузки на текстуру ФП проведен нагрев образцов канальных труб, предварительно отожженных при 400°C , до температуры 1000°C в свободном состоянии и с приложением напряжений в L -направлении 4-5 МПа, в T -направлении – 6-9 МПа на стадии охлаждения. На рисунке 10 представлены ППФ (0001), снятые с T - и L -направлений образцов, претерпевших цикл ФП без нагрузки и с нагрузкой в T - и L -направлениях, а также разностные диаграммы (ППФ с нагрузкой – ППФ без нагрузки) для этих образцов. В таблице 1 представлены интегральные текстурные параметры Кернса для исследованных образцов.

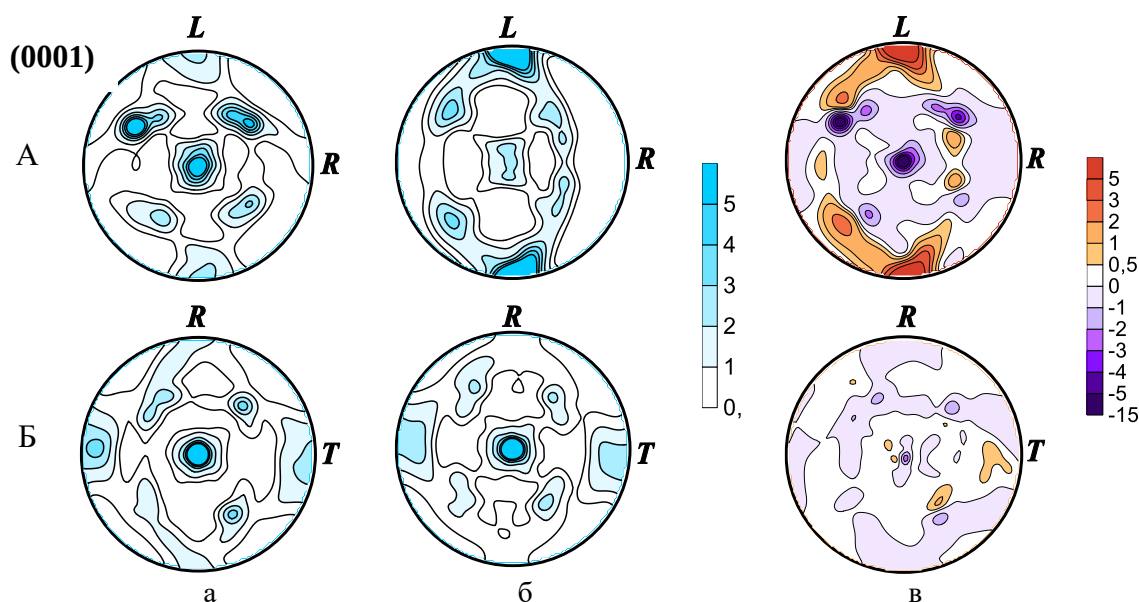


Рисунок 10 – ППФ (0001) T -сечения (А) и L -сечения (Б) образцов канальной трубы, претерпевших цикл фазовых α - β - α -превращений без нагрузки (а), с нагрузкой 6-9 МПа, приложенной в T -направлении (А-б), и с нагрузкой 4-5 МПа, приложенной в L -направлении (Б-б), а также разностные диаграммы (ППФ с нагрузкой – ППФ без нагрузки) (В)

Таблица 1 – Изменение интегральных текстурных параметров Кернса при обратном ФП в присутствии приложенной нагрузки в T - и L -направлениях

Направление и величина нагрузки	Интегральные текстурные параметры					
	Без нагрузки			С нагрузкой		
	f_R	f_T	f_L	f_R	f_T	f_L
$\sigma_T = 6-9$ МПа	0,26	0,44	0,29	0,23	0,28	0,49
$\sigma_L = 4-5$ МПа	0,29	0,24	0,48	0,23	0,30	0,46

В отсутствие нагрузки текстура после охлаждения представляет собой наследованную текстуру β -фазы с преимущественной ориентацией базисных нормалей в T - и L -направлении, а также дополнительными максимумами, располагающимися под углом 45° к данным направлениям (рисунок 10-а).

При нагрузке образца в T -направлении, т.е. воздействии на плоскость, перпендикулярную этому направлению, напряжения 6-9 МПа подавляют рост α -зерен в этом направлении, что приводит к снижению полюсной плотности текстурных максимумов в центре ППФ $(0001)_T$ и под углом $\psi=45^\circ$. Это хорошо видно на ППФ вычитания (рисунок 10-в). В то же время на этих же рисунках виден существенный рост текстурных максимумов в L -направлении, что может указывать на преимущественный рост зерен α -фазы, ориентированных перпендикулярно сжимающим напряжениям. Этот эффект подтверждается снижением f_T -параметра от 0,44 до 0,28 при одновременном увеличении f_L от 0,29 до 0,49 при воздействии сжимающих напряжений на стадии $\beta \rightarrow \alpha$ ФП (таблица 1). Для роста зерен α -фазы в соответствии с ориентационным соотношением на плоскостях $\{110\}$ зерен β -фазы существует 24 варианта ориентаций. Однако, при наличии напряженного состояния, реализующегося в данном эксперименте, и блокировки роста зерен в T -направлении, усиливается рост зерен, базисные нормали которых ориентированы в направлении растягивающих напряжений.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о подавлении некоторых теоретически предсказываемых ориентаций при воздействии сжимающих напряжений, сопоставимых с пределом текучести при данной температуре, в процессе обратного ФП.

Следует отметить, что при приложении меньшей нагрузки (напряжения составляют 4-5 МПа) в L -направлении этот эффект выражен слабее. Наблюдается снижение интенсивности центрального текстурного максимума ППФ $(0001)_L$, а также максимумов, отклоненных от направления сжатия на угол 45° . Это сказывается на небольшом уменьшении f_L -параметра (на 0,02) и увеличении f_T -параметра на 0,06. Приведенные данные свидетельствуют, что в формировании текстуры ФП и инициировании выбора вариантов важную роль играет величина приложенных напряжений на стадии обратного $\beta \rightarrow \alpha$ -ФП.

В пятой главе рассмотрены особенности структуры защитных хромовых покрытий и их взаимодействие с материалом оболочечной трубы при высокотемпературном окислении.

Рассматривались два покрытия, нанесенные методом термического испарения в магнетронном разряде. Процессы нанесения покрытий №1 и №2 несколько отличались. Первый процесс (покрытие №1) магнетронного напыления проводили на оснащенный твэл, в котором топливные таблетки были заменены на карбид вольфрама. Длина такого «твэла» составляла ~150 мм. Было получено покрытие толщиной 9–10 мкм. Второй процесс магнетронного напыления защитного покрытия (№2) проводили на полую оболочечную трубу длиной 250 мм с использованием двух мишеней в идентичных условиях. Толщина второго покрытия составила 12–14 мкм. На рисунке 11 показаны ППФ $\{110\}$ и $\{100\}$ с указанием текстурных компонент и микроструктура этих покрытий.

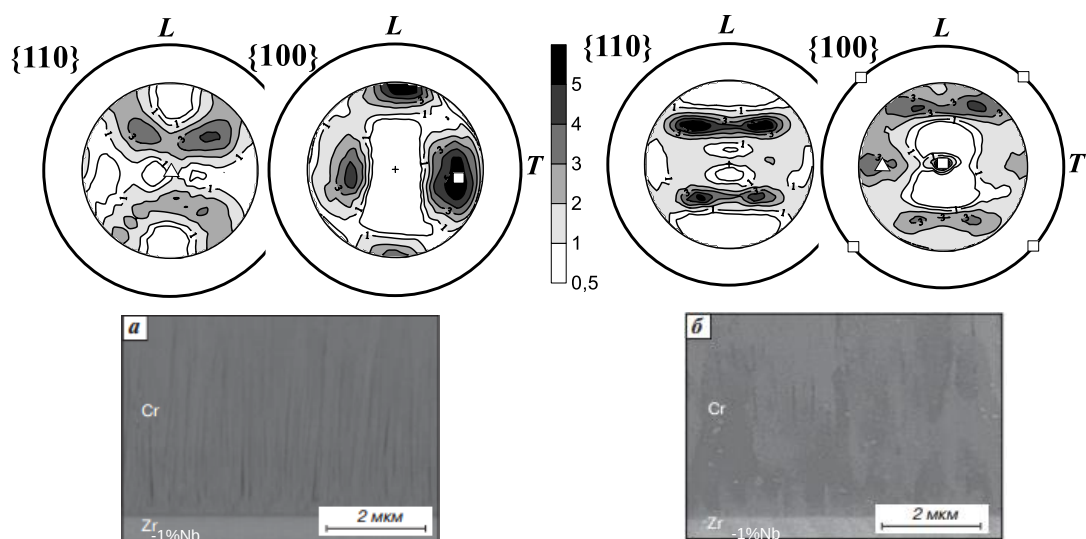


Рисунок 11 – ППФ $\{110\}$ и $\{100\}$ и микроструктура покрытия №1 (а) и покрытия №2 (б). $\square$ – текстурные компоненты $\{100\}$, $\triangle$ – текстурные компоненты $\{111\}$

Покрытие №1 характеризуется узкими (~0,2 мкм) столбчатыми кристаллами, строго ориентированными в одном направлении, покрытие №2 принципиально отличается структурой от первого покрытия. Сначала вблизи циркониевой подложки образуются узкие столбчатые кристаллы высотой ~0,8 мкм, затем выше по толщине покрытия видны весьма крупные кристаллы, размер которых вдоль тангенциального направления достигает до 1 мкм. рост зерна в покрытии свидетельствует о протекании рекристаллизации, т.е. температура покрытия была выше по сравнению с первым процессом. В покрытии №2 обнаружено большое число трещин.

Слоистый характер покрытия №2, увеличение размера зерен в направлении, перпендикулярном направлению роста покрытия, усиление текстурной компоненты $\{100\}<011>$ при удалении от подложки свидетельствуют о том, что в процессе роста покрытия произошла рекристаллизация и на стыке зерен, относящихся к симметричным

текстурным компонентам $\{111\}\langle 112 \rangle$, выросли зерна промежуточных ориентаций $\{001\}\langle 110 \rangle$ и $\{111\}\langle 110 \rangle$, т. е. произошло полное обновление структуры. Такой механизм позволяет объяснить усиление текстурных компонент рекристаллизации в поверхностных слоях покрытия. В результате последующих отжигов при окислении образцов интенсивность текстурных компонент, соответствующих рекристаллизации зерен, и размер столбчатых кристаллов в тангенциальном направлении продолжают увеличиваться.

Перед изучением коррозионной стойкости нанесенных покрытий рассматривалось влияние различий в коэффициентах термического расширения покрытия и подложки. На рисунке 12 приведен результат дилатометрических измерений оболочечной трубы с покрытием в вакууме. Для сравнения на этом же графике показана кривая изменения размеров для трубы без покрытия, описанная в главе 3. Также на рисунке приведены ППФ (0001), характеризующие текстуру ФП трубы с покрытием и без него.

Тонкое хромовое покрытие позволяет сохранить суммарную линейную зависимость расширения трубы до температуры 750–770 °С. Однако, такое поведение хрома из-за различий ТКЛР покрытия и подложки должно привести к появлению существенных растягивающих напряжений в стенке трубы из циркония при нагреве, а на этапе охлаждения – к развитию сжимающих напряжений в тангенциальном направлении. Как известно из главы 4, сжимающие напряжения могут приводить к подавлению роста зерен α -фазы в направлении их действия при обратном ФП. Действительно, из рисунка 12-б, в видно, что текстура ФП трубы без покрытия характеризуется одной из ориентаций базисных нормалей в T -направлении, в то время как текстура ФП трубы с покрытием не имеет максимумов на ППФ (0001) в этом направлении (рисунок 12-в). Это подтверждает обнаруженное в главе 4 явление подавления ориентированного роста зерен α -фазы в направлении действия сжимающих напряжений при обратном ФП.

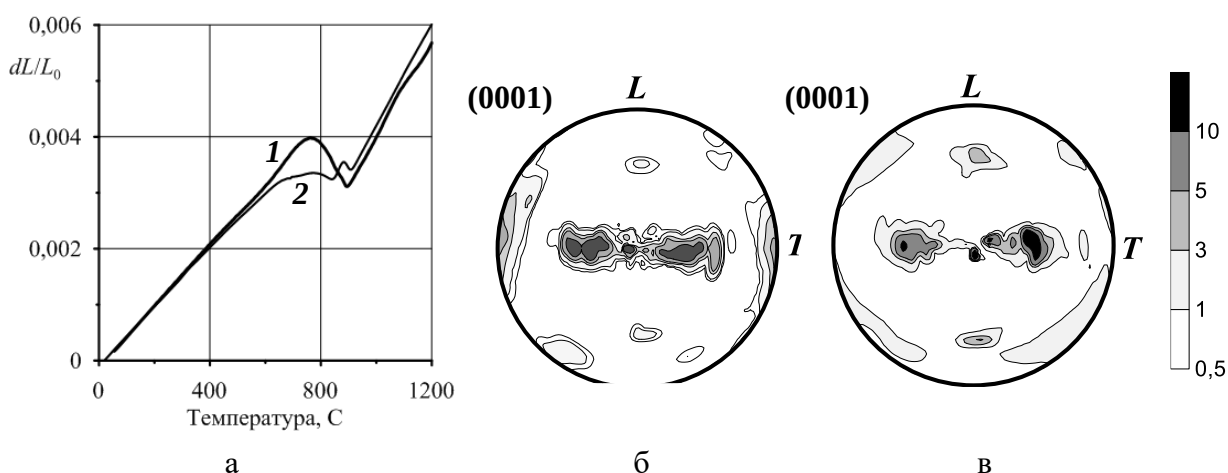


Рисунок 12 – Дилатометрические кривые оболочечной трубы (а) с хромовым покрытием (жирная линия 1) и без него (тонкая линия 2), а также ППФ (0001) оболочечной трубы без покрытия (б) и с покрытием (в) после ФП

Растягивающие напряжения, возникающие в трубе с покрытием при ее нагреве, могут обеспечивать восходящую диффузию вакансий в направлении хромового покрытия. В результате такой диффузии вакансий после охлаждения в слое, контактирующем с покрытием, зафиксированы поры, которые показаны на микрофотографиях окисленных образцов, приведенных на рисунке 13.

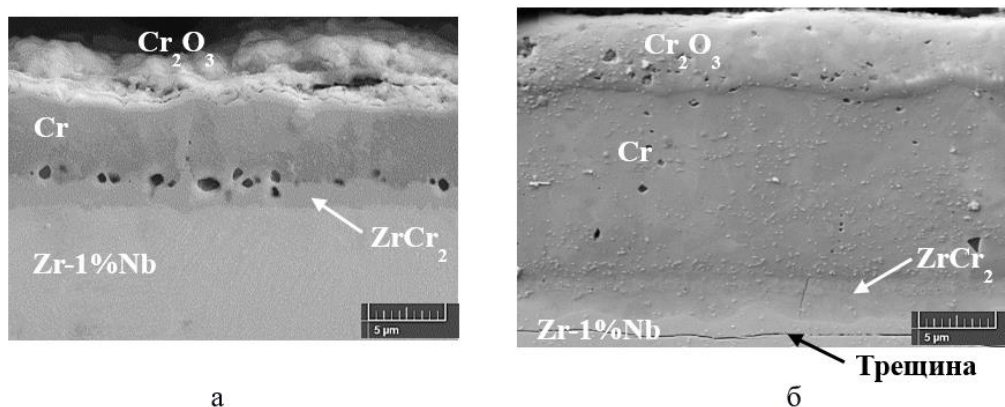


Рисунок 13 – Изменение структуры переходной зоны покрытие – подложка в результате окисления оболочечных труб с покрытиями №1 (а) и №2 (б) при температуре 1150 °С в течение 1 ч

При высокотемпературном (1150 °С в течение 1 ч) окислении оболочечных труб с покрытиями на поверхности покрытия образуется оксидный слой Cr_2O_3 . Однако на поверхности покрытия №1 видны лишь следы оксида и уменьшение толщины самого покрытия до 5–6 мкм, которое связано как с образованием интерметаллидного слоя толщиной 2–3 мкм, так появлением на поверхности тонкого оксидного слоя Cr_2O_3 . Согласно рентгеновским данным, толщина оксида на покрытии №1 составляет 3,5 мкм. В случае окисления трубы с покрытием №2 оксидный слой достигает 5–6 мкм и отчетливо виден на рисунке 12-б. Согласно данным элементного анализа L -сечений образцов с покрытием №2, уже при температуре отжига 500 °С кислород равномерно распределен в пределах хромового покрытия, хотя, согласно равновесной диаграмме состояний $\text{Cr} - \text{O}$, растворимость кислорода в хrome возможна только при температурах выше 1100 °С и составляет 0,0025 ат. %. Кислород свободно проникает по высокоугловым границам покрытия №2, характеризующееся двухкомпонентной текстурой, что обуславливает окисление циркония и образование протяженных трещин, расположенных в матрице сплава под интерметаллидным слоем. В случае покрытия №1 Количество кислорода в циркониевой матрице удерживается на уровне, определяемом его легированием на стадии выплавки слитков.

Кроме того, имеются различия в распределении пор в разных покрытиях: в покрытии №1 поры сосредоточены только на границе раздела хромового покрытия и образовавшегося

при отжиге интерметаллидного слоя, в то время как в покрытии №2 они распределены по всей толщине покрытия и в оксидном слое. Учитывая, что после аварийной ситуации необходимо изъять тепловыделяющие сборки из активной зоны, полученные микроструктурные данные свидетельствуют о том, что в худшем случае может произойти отслоение хромового покрытия №1 по образовавшимся порам, однако целостность оболочки не будет нарушена. Разрушение оболочки с покрытием №2 произойдет по трещине, распространяющейся под покрытием.

Из всего вышеописанного следует, что оптимальным для коррозионной стойкости является нанесение покрытия с использованием режимов, при которых оно формируется из столбчатых кристаллов с ориентацией $\{111\}\langle 112\rangle$.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Показано, что в деформированных сплавах на основе циркония (Zr-Nb) наблюдается резко выраженная локализация по ориентации $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения (ФП), которое происходит в зернах, соответствующих склонам текстурных максимумов пространственного распределения базисных нормалей. При этом зерна новой фазы образуются в α -матрице, характеризующейся наиболее совершенной структурой и находящейся в растянутом состоянии. Это подтверждает дислокационный механизм ФП $\alpha \rightarrow \beta$.

2. Установлены основные физические механизмы, определяющие поведение циркониевых изделий при термическом расширении в температурном интервале 20-1200 °С. Это позволило предложить аналитические выражения для описания кривых термического расширения оболочечных труб из сплава Э110 при первом нагреве в температурном интервале 293-1473 К (20-1200 °С). Закономерное изменение кристаллографической текстуры в результате первого цикла ФП $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ объясняет снижение анизотропии расширения изделия при последующих циклах, не влияющих на кристаллографическую текстуру.

3. Обнаружено, что в процессе охлаждения исследованных кубических образцов из сплава Zr-2,5%Nb на стадии обратного ФП β -фазы в α отмечается увеличение их размеров в тангенциальном направлении до 2,3% и уменьшение в радиальном до 1,3%, если в исходных образцах оси $\langle 10.0 \rangle$ ориентированы вдоль L -направления. В сплаве, характеризующемся текстурой рекристаллизации с преимущественной ориентацией нормалей $\langle 11.0 \rangle$ вдоль L , размеры образцов изменяются лишь на 0,1-0,2%. Такое поведение образцов полностью определяется ориентацией образующихся при охлаждении зерен α -

фазы в β -матрице и анизотропией их термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР).

4. Впервые обнаружено влияние величины внешней приложенной нагрузки на протекание обратного $\beta \rightarrow \alpha$ ФП. Это выражается в подавлении роста зерен α -фазы с ориентацией базисных нормалей, отклоненных от направления внешних сжимающих напряжений на угол менее 45° , если сжимающие напряжения находятся на уровне предела текучести при обратном ФП.

5. Показано, что режим нанесения покрытия из хрома на оболочечную трубу из сплава Э110 опт определяет структуру и свойства покрытия. Хромовое покрытие оболочечной циркониевой трубы толщиной 9-10 мкм, состоящее из мелкодисперсных столбчатых кристаллов с ориентацией $\{111\}\langle 112 \rangle$ и характеризующееся однородностью по толщине, обладает высокими защитными свойствами. В случае увеличения толщины покрытия и появления в нем зерен с разными ориентациями $\{001\}\langle 110 \rangle$ и $\{111\}\langle 110 \rangle$ оно подвержено интенсивному окислению и разрушению при высокотемпературном (до 1100°C) отжиге на воздухе за счет интенсивной диффузии кислорода под покрытие по высокоугловым границам.

6. Установлено, что тонкое защитное хромовое покрытие толщиной 9-10 мкм расширяется вместе с оболочечной трубой без нарушения сплошности до температуры 1100°C , несмотря на образование тонкого слоя интерметаллидной фазы ZrCr_2 на границе взаимодействия хромового покрытия с циркониевым сплавом. Установлено, что трубы, предназначенные для нанесения хромового покрытия, должны обладать текстурой рекристаллизации, при которой нормали $\langle 110 \rangle$ ориентированы вдоль направления прокатки трубы, что обеспечивает меньшие отклонения размеров изделия от линейной зависимости при нагреве и охлаждении (20 - 1200°C) и предотвращает отслаивание покрытия в аварийной ситуации.

7. Обнаружено, что при обратном ФП в оболочечной трубе с покрытием подавляется рост зерен α -фазы с ориентацией базисных нормалей в тангенциальном направлении, что связано с развитием сжимающих напряжений в трубе из-за различий ТКЛР покрытия и оболочки и их влиянием на текстуру ФП.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Исаенкова М.Г., Перлович Ю.А., Крымская О.А., Жук Д.И., Столбов С.Д., Ключкова К.Е., Иванов А.В. Результаты моделирования процесса штамповки ячеек

дистанционирующей решетки из тонкостенных циркониевых труб. Деформация и разрушение материалов. 2018. №8. С. 30-35. (Scopus, WoS, BAK).

2. Isaenkova M., Perlovich Yu., Fesenko V., **Stolbov S.**, Klyukova K., Zhuk D., and Ivanov A. Features of formation of crystallographic texture in cells of spacing grid at their stamping *KnE Materials Science | 15th International School-Conference "New Materials – Materials of Innovative Energy" (MIE)*. 2018. P. 9-19.

3. Берлин Е.В., Григорьев В.Ю., Иванов А.В., Исаенкова М.Г., Клюкова К.Е., **Столбов С.Д.** Структура защитного хромового покрытия, полученного методом термического испарения в магнетронном разряде, на оболочечных трубах из сплава Э110, Цветные металлы. 2019. №4. С. 33-40. (Scopus, BAK).

4. Исаенкова М.Г., Перлович Ю.А., **Столбов С.Д.**, Клюкова К.Е., Фесенко В.А., Берлин Е.В. Влияние технологии получения хромового покрытия на оболочечных трубах из сплава Zr – 1 % Nb – (O, Fe) на изменение его структуры при окислении на воздухе при температурах 400–1150 °С, Цветные металлы. 2020. №2. С. 66-75. (Scopus, BAK).

5. Исаенкова М.Г., Тенишев А.В., Перлович Ю.А., **Столбов С.Д.**, Михальчик В.В., Федотов П.В., Новиков В.В., Кузнецов В.И. Закономерности термического расширения оболочечных труб и прутков из сплава Э110опт в интервале температур 273-1473 К (20-1200°С), Физика и химия обработки материалов. 2020, № 4. С. 51-64. (Scopus, WoS, BAK).

6. Исаенкова М.Г., Тенишев А.В., Перлович Ю.А., **Столбов С.Д.**, Михальчик В.В., Федотов П.В., Новиков В.В., Кузнецов В.И. Термическое расширение оболочечных труб и прутков из сплава Zr-1%Nb в температурном интервале 293-873 К (20-600°С) по результатам рентгеновских и дилатометрических измерений, Физика и химия обработки материалов 2020, № 3, с. 53-65. (BAK).

7. **Sergey Stolbov**, Margarita Isaenkova, Yuriy Perlovich, Andrey Tenishev, Olga Krymskaya, Vladimir Mikhachik and Kristina Klyukova Dependence of Thermal Expansion of Zr-Based Products on their Crystallographic Texture, 2021, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 1121. 012036.

8. Isaenkova M.G., Tenishev A.V., Krymskaya O.A., **Stolbov S.D.**, Mikhachik V.V., Fesenko V.A., Klyukova K.E. Influence of the structural state and crystallographic texture of Zr-2.5 % Nb alloy samples on the anisotropy of their thermal expansion // *Nucl. Mater. Energy*. Elsevier Ltd, 2021. Vol. 29. P. 101071. (Scopus, WoS, BAK).