



УДК 669.295:539.

© 2012

Академік НАН України М. О. Азаренков, В. Г. Кіріченко,
О. В. Коваленко, С. В. Литовченко

Фазові перетворення інтерметалідів та моделювання ядерних трансмутаційних ефектів у цирконієвих сплавах

Наведено результати моделювання ядерних трансмутаційних ефектів у цирконієвих сплавах. Ядерна трансмутація в цирконієвих сплавах призводить до еволюції мікроструктури інтерметалідів, яка пов'язана з перетворенням елементів ($Zr \rightarrow Mo$, $Nb \rightarrow Mo$, $Fe \rightarrow Mn$, Co , $Cr \rightarrow V$, Mn , Fe , $V \rightarrow Cr$). Цирконієві сплави отримані методом електронно-променевої плавки з добавками Fe, Nb, Cr, Mo, V, Cu, Ta. Дослідження фазового складу сплавів проводилося за допомогою ядерної гамма-резонансної спектроскопії. Було встановлено, що мікроструктура модельних потрійних сплавів, що трансмутували, відрізняється від мікроструктури вихідних сплавів. Ця різниця визначається особливостями кристалізації і фазоутворення у сплавах. У сплавах Zr–Fe основна частина атомів заліза пов'язана в фазах Zr_3Fe і Zr_2Fe , у сплавах Zr–Fe–V і Zr–Fe–Cr — в змішаних фазах $Zr(Fe, V)_2$ і $Zr(Fe, Cr)_2$, у сплавах Zr–Fe–Mo — в фазах $(Zr, Mo)_2Fe$ і $(Zr, Mo)Fe_2$, у сплавах Zr–Fe–Nb — в фазах $(Zr, Nb)_2Fe$ і $(Zr, Nb)Fe_2$, у сплавах Zr–Fe–Ta — в фазах $(Zr, Ta)_2Fe$ і $(Zr, Ta)Fe_2$. Кристалічна структура і фазовий склад вихідних і утворених після трансмутації інтерметалідів різні. Ансамблі інтерметалідів у вихідних і утворених після трансмутації сплавах характеризуються відмінними один від одного типами зв'язку з цирконієвою матрицею. Показано, що можливим варіантом фазоутворення в модифікованих сплавах і еволюції мікроструктури в таких сплавах є нерегулярне гетерогенне утворення фазових включень іншого складу і структури порівняно з вихідними сплавами.

Ядерний паливний цикл (ЯПЦ) в атомній енергетиці України має складатися з видобутку ядерного палива і його збагачення, виробництва конструкційних матеріалів та виготовлення тепловидільних елементів (ТВЕЛів) для активної зони ядерних реакторів, вигорання палива в активній зоні ядерних реакторів і виробництва електроенергії, переробки та регенерації відпрацьованого ядерного палива (ВЯП), видалення та захоронення радіоактивних відходів (РАВ) [1]. В цій низці особлива увага приділяється проблемі конструкційних матеріалів ядерних реакторів [2].

Цирконієві сплави з різними легуючими домішками при експлуатації в діапазоні 570–590 К у воді високих параметрів в умовах інтенсивного нейтронного опромінення мають прийнятні механічні характеристики та високу корозійну стійкість [3]. При підвищенні температури експлуатації, що дозволяє збільшити ступінь вигорання ядерного палива, характеристики цирконієвих сплавів істотно погіршуються. На всіх етапах ЯПЦ важливу роль відіграють ядерні трансмутаційні ефекти, що відбуваються у конструкційних матеріалах активної зони ядерних реакторів і призводять до модифікування вихідного складу та мікроструктури сплавів. Для теплових нейтронів основним процесом ядерних перетворень є радіаційний захват нейтрона ядрами в реакції (n, γ). Аналіз трансмутаційних ефектів та їхніх наслідків у сплавах цирконію — основного конструкційного матеріалу оболонки ТВЕЛів — є досить важливим. Одним із шляхів створення перспективних цирконієвих сплавів є пошук оптимальних комбінацій і концентрацій легуючих елементів для комплексного легування цирконію, оптимізація режимів термомеханічної обробки (ТМО) і модифікація поверхні сплавів спеціальним зовнішнім впливом. В результаті таких процедур буде забезпечений такий структурно-фазовий стан сплаву і, відповідно, створеного з нього виробу, що забезпечує його оптимальну тривалу роботу в умовах підвищеної температури, корозійно-активного середовища та інтенсивного нейтронного опромінення.

Метою даної роботи є дослідження структурно-фазових перетворень та моделювання і вивчення наслідків ядерних трансмутаційних ефектів в цирконієвих сплавах.

Моделювання ядерних трансмутаційних ефектів у сплавах. Збільшення терміну експлуатації цирконієвих ТВЕЛів приводить до тривалішого впливу опромінення на матеріал та, відповідно, до підвищення ступеня протікання можливих ядерних перетворень (ядерних реакцій трансмутації). Результатом таких процесів при нейтронному опроміненні сплавів в умовах експлуатації можуть бути утворення в металевій матриці Zr, що легується добавками (Nb, Sn, Ni, Fe, Cr) та вміщує технологічні домішки (O, Si, S, H), хімічних елементів, які відсутні у вихідних сплавах до опромінення. Утворення хімічних елементів при ядерній трансмутації є результатом уповільнення та радіаційного захоплення теплових нейтронів і залежить від концентрації вихідних елементів, потоку нейтронів, перетинів ядерних реакцій, тривалості опромінення і ступеня збагачення палива.

Дослідження трансмутаційних ефектів в цирконієвих сплавах ускладнюється внаслідок значної наведеної радіоактивності оболонки ТВЕЛів та змін структурно-фазового стану сплавів при зниженні рівня наведеного опромінення. Тому розробка нових методів моделювання трансмутаційних ефектів в нерадіоактивних сплавах цирконію є дуже актуальною [4].

Більшість хімічних елементів, що використовують для легування цирконію, мають малу розчинність в α -Zr (крім ніобію). Це практично завжди призводить до утворення в металічній матриці сплавів інтерметалічних включень складної структури та різного складу. В ході попередніх досліджень [5, 6] були отримані експериментальні дані про кінетику та механізми фазових перетворень інтерметалічних фаз у багатокомпонентних сплавах і модельні уявлення про закономірності утворення, формування, еволюції та сегрегації фаз.

Основною ідеєю роботи є припущення про можливість проведення моделювання і дослідження трансмутаційних ефектів з використанням різних модельних рядів нерадіоактивних цирконієвих сплавів на основі даних про ідентифікацію інтерметалічних фаз у сплавах на основі цирконію. Вихідним рядом варто вважати сплави з добавками хімічних елементів, що відповідають набору елементів, наявних у матеріалі ТВЕЛів (цирконієвих або, припустимо, сталевих, алюмінієвих тощо) до початку реакторної кампанії. Наступний ряд повинен бути набором нерадіоактивних сплавів з легуючими добавками хімічних елементів, що можуть

утворитися в результаті ядерних трансмутаційних ефектів. Збільшуючи число таких рядів з відповідною зміною хімічного і фазового складу, можна отримати практично необмежені можливості моделювання і аналізу впливу ядерних трансмутаційних ефектів на структуру та еволюцію мікроструктури і складу інтерметалічних фаз у сплавах, наприклад, на основі цирконію.

Вихідними компонентами конструкційних матеріалів ТВЕЛів на основі цирконію є, насамперед, Zr та Nb, а також Sn, Cr, Fe та Ni. При взаємодії з тепловими нейтронами трансмутаційні ядерні реакції на ядрах цирконію і легуючих елементів в цирконієвих сплавах приводять до утворення набору нових елементів, таких як Mo, Co, Mn, V, Cu. Ці елементи у вихідних сплавах практично відсутні.

У даній роботі при проведенні ядерно-фізичного дослідження та металознавчого моделювання трансмутаційних ефектів у нерадіоактивних сплавах цирконію модельними вихідними сплавами були вибрані сплави на основі цирконію з добавками заліза, ніобію і хрому. Металознавче моделювання трансмутаційних процесів проводили для низки модифікованих сплавів на основі цирконію з добавками молібдену, ванадію, міді та танталу. Такий підхід є повністю виправданим, оскільки, за даними роботи [7], трансмутація ядер легуючих елементів Cr, Fe, Ni не впливає на мікроструктуру сплавів цирконію.

Методика експериментальних досліджень. Для досліджень використовували йодидний цирконій чистотою 99,76% (ваг.), вміст домішок якого наведений у табл. 1.

Серед цих елементів необхідно виділити Nb, Fe, Hf, Cu, Ni, Ti, Mo через їхню технологічну важливість для властивостей сплавів. У цирконії, що отриманий іншими методами, вміст технологічних добавок може бути вищим. На основі йодидного цирконію електронно-променевим плавленням у вакуумі були виготовлені сплави, наведені у табл. 2.

Добавки заліза були збагачені стабільним ізотопом Fe⁵⁷ до 85%. Використовували ванадій марки ВЕЛ-1 та інші домішки з чистотою: Cr — 99,85, Nb — 99,85, Mo — 99,7, Ta — 99,7%. Після плавки шихти зливки піддавали гомогенізуючому відпалу у вакуумі $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па тривалістю 50 год при 973 К. Рентгенографічні дослідження сплавів проводили іонізаційним

Таблиця 1. Домішки в йодидному цирконії

Елемент	Hf	Nb	Fe	Ti	Ni	Mo	Ca	Sn	Al	Cu
Вміст, % (ваг.)	0,05	0,03	0,02	0,02	0,01	0,007	< 0,01	< 0,01	0,005	0,004
Елемент	C		O ₂		Si		N ₂		B	
Вміст, % (ваг.)	0,02		0,02		0,006		0,005		0,00005	

Таблиця 2. Склад досліджених сплавів на основі цирконію

Сплав	Вміст елементів, % (ат.)							
	Fe	Nb	Cr	Mo	V	Cu	Ta	Hf
Zr-0,51%Fe	0,51	0,03		0,007		0,005		0,03
Zr-1,03%Fe	1,03	0,03		0,007		0,005		0,03
Zr-0,51%Fe-0,5%Nb	0,51	0,5		0,007		0,005		0,03
Zr-0,51%Fe-1%Nb	0,51	1,0		0,007		0,005		0,03
Zr-0,51%Fe-2,5%Nb	0,51	2,5		0,007		0,005		0,03
Zr-0,51%Fe-0,5%Cr	0,51	0,03	0,5	0,007		0,005		0,03
Zr-0,51%Fe-0,5%Mo	0,51	0,03		0,5		0,005		0,03
Zr-0,51%Fe-0,28%V	0,51	0,03		0,007	0,28	0,005		0,03
Zr-0,51%Fe-0,28%V-0,6%Cu	0,51	0,03		0,007	0,28	0,6		0,03
Zr-0,51%Fe-0,8%Ta	0,51	0,03		0,007		0,005	0,8	0,03

методом на установці ДРЗП-3.0 у $\text{Cu}_{k\alpha}$ -випромінюванні. Для відпалених зразків точність у визначенні параметрів ґрат a та c становила $5 \cdot 10^{-4}$ Å. Рентгенівський аналіз показав, що на всіх етапах ТМО сплавів на основі цирконію фазовий склад представлений α -фазою Zr. Месбауерівські спектри поглинання реєстрували з використанням ядерного гамма-резонансного спектрометра ЯГРС-4 М. Для реєстрації спектрів поглинання при $T = 80$ К та $T = 4,2$ К зразки розташовували в кріостаті типу Р-118. Оцінку розмірів виділень других фаз проводили з використанням електронного мікроскопу ЕМ-200.

Результати експериментальних досліджень та обговорення. Застосуємо запропоновану вище схему моделювання трансмутаційних ефектів. Взаємодія з тепловими нейтронами і ядерні перетворення сплавів визначаються характеристиками ізотопів елементів, що входять до складу сплавів цирконію. Об'ємні зміни при ядерних перетвореннях характеризуються розмірним фактором $\Delta V/V$, де ΔV — різниця атомних об'ємів, а V — об'єм атома матриці. У випадку сплавів цирконію продуктами ядерних перетворень є такі хімічні елементи:

Zr \rightarrow Mo (об'ємний розмірний фактор $\Delta V/V$ відносно Zr дорівнює $-0,34$), а також Y ($+0,45$), Sr ($+0,43$); у найбільшій кількості утворюється Mo (150–160 р. р. м. за кампанію реактора ВВЕР-1000);

Nb ($+0,22$) \rightarrow Mo ($-0,34$), Y($+0,45$), Zr (0);

Sn ($-0,037$) \rightarrow In ($-0,055$), Sb ($+0,019$), Te ($-0,372$);

Fe ($-0,51$) \rightarrow Mn ($-0,46$), Co ($-0,51$);

Cr ($-0,49$) \rightarrow V ($-0,41$), Mn ($-0,46$) і Fe ($-0,51$);

Ni ($-0,53$) \rightarrow Co ($-0,51$), Fe ($-0,51$), Cu ($-0,49$);

V ($-0,41$) \rightarrow Cr ($-0,49$);

Si \rightarrow S, P.

Також можливим є утворення Ta в результаті трансмутації Hf. Вміст добавок (крім Mo), що утворилися після трансмутації, становить одиниці та долі р. р. м. Для наведених у табл. 2 сплавів на основі цирконію розглянемо два ряди: вихідний і модифікований (табл. 3). З металознавчої точки зору розглянуті потрібні сплави цирконію Zr–Fe–Me можна розділити на дві групи, що характеризуються подібністю діаграм стану бінарних систем Zr–Me у кожній групі.

Таблиця 3. Обрані для моделювання трансмутаційних ефектів вихідна та модифікована низки сплавів на основі цирконію

Вихідні сплави	Обрані ядерні перетворення	Розмірний ефект відносно Zr, $(\Delta V/V)_{\text{ат}}$	Модифіковані сплави, що моделюють трансмутаційні ефекти
Zr–0,51%Fe	Zr \rightarrow Mo	Zr (0), Fe ($-0,51$)	Zr–0,51%Fe–0,3%Mo
Zr–1,03%Fe	Zr \rightarrow Mo	Zr (0), Fe ($-0,51$)	Zr–0,51%Fe–0,5%Mo
Zr–0,51%Fe–0,5%Nb	Zr \rightarrow Mo,	Mo ($-0,34$),	Zr–0,51%Fe–0,3%Mo
Zr–0,51%Fe–1,0%Nb	Nb \rightarrow Mo	Nb ($+0,22$)	Zr–0,51%Fe–0,5%Mo
Zr–0,51%Fe–0,5%Cr	Zr \rightarrow Mo,	Mo ($-0,34$),	Zr–0,51%Fe–0,3%Mo,
	Cr \rightarrow V,	Cr ($-0,49$),	Zr–1,03%Fe,
	Cr \rightarrow Fe	V ($-0,41$)	Zr–0,51%Fe–0,5%V
Zr–0,51%Fe–0,5%V	Zr \rightarrow Mo,	Mo ($-0,34$),	Zr–0,51%Fe–0,5%Cr
	V \rightarrow Cr	V ($-0,41$),	Zr–0,51%Fe–0,3%Mo
		Cr ($-0,49$)	

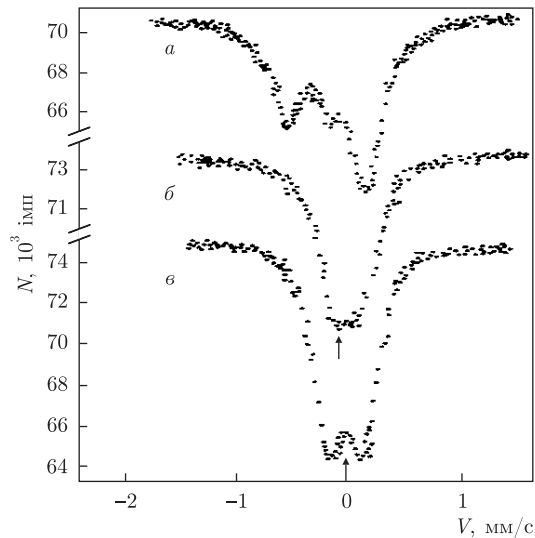


Рис. 1. Спектри поглинання сплавів при 300 К: *a* — Zr-1,03% Fe; *б* — Zr-0,51%Fe-0,5%Cr; *в* — Zr-0,51%Fe-0,5%Mo

Першу групу складають сплави з добавками V, Cr, Mo. У бінарних сплавах цирконію з цими металами утворюється тільки одна проміжна фаза $ZrMe_2$, а розчинність Me в α -Zr при кімнатній температурі мізерно мала. Температура утворення фази $ZrMe_2$ підвищується в послідовності V, Cr, Mo. Відповідно до збільшення температури плавлення добавки зростає і температура утворення евтектики.

До другої групи належать потрійні сплави, що містять Nb і Ta. Розчинність Nb і Ta в α -Zr при кімнатній температурі мала, але через близькість атомних радіусів Zr, Nb і Ta існує безперервний ряд твердих розчинів Zr з Nb і Ta в β -області [8, 9].

У розглянутих сплавах можуть реалізуватися три варіанти утворення інтерметалідів. По-перше, незалежно одне від одного можуть утворюватися інтерметаліди систем Zr–Fe та Zr–Me. По-друге, можливе формування інтерметалідів змішаного складу, що містять Zr, Fe та Me. І, нарешті, не виключено випадання інтерметалідів бінарної системи Fe–Me.

Месбауерівський спектр поглинання сплаву Zr-1,03%Fe при кімнатній температурі є дублетом, де правий компонент інтенсивніший за лівий (рис. 1, *a*). Відпал зменшує асиметрію інтенсивностей ліній дублета, але повного вирівнювання інтенсивності не відбувається.

Загальний вигляд спектра та асиметрія інтенсивності компонентів дублета зберігаються і при зниженні температури до 80 і 4,2 К. Положення спектра δ і величина розщеплення Δ є близькими до відповідних значень спектра інтерметаліду Zr_3Fe .

Перетворення $V \rightarrow Cr$, $Cr \rightarrow V$, $Cr \rightarrow Fe$. Введення ванадію і хрому в сплав Zr–Fe приводить до значних змін спектра: замість дублета виникає одиночна розширена лінія (рис. 2, 3). Зменшення градієнта електричного поля на ядрах Fe^{57} свідчить про утворення фаз змішаного складу на основі ZrV_2 та $ZrCr_2$ відповідно. Формуванню цих фаз сприяють такі фактори. Лінії ліквідусу в системах Zr–V та Zr–Cr розташовані вище відповідної лінії в системі Zr–Fe для багатих цирконієм сплавів. У системі Zr–V існує єдиний інтерметалід ZrV_2 з кубічною структурою типу C15.

Інтерметалід $ZrCr_2$ також має кубічну кристалічну структуру типу C15. Зменшення температури зразків до 80 та 4,2 К розширює лінію спектра сплаву Zr–Fe–V (див. рис. 2).

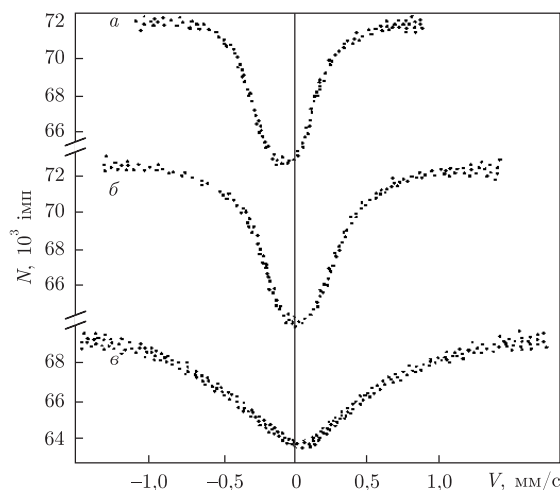


Рис. 2. Спектри поглинання відпаленого сплаву Zr–Fe–V при: *a* – 300 К; *б* – 80 К; *в* – 4,2 К

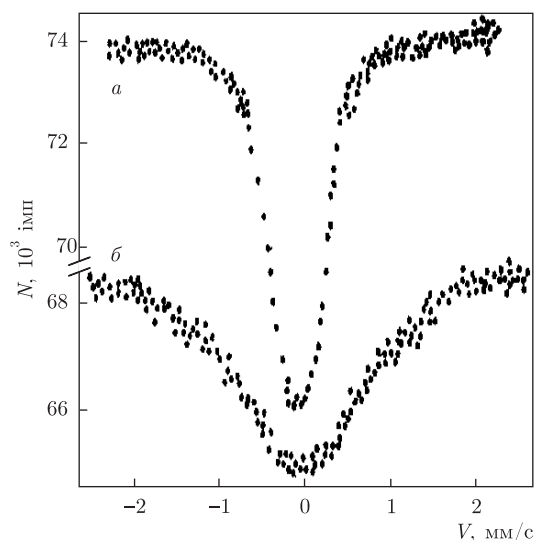


Рис. 3. Спектри поглинання відпаленого сплаву Zr–Fe–Cr: *a* – 80 К; *б* – 4,2 К

Це розширення обумовлене кристалографічними та магнітними перетвореннями. Відомо, що кубічна фаза ZrV_2 перетворюється в орторомбічну при 121 К. При зниженні температури до 80 та 4,2 К спектр сплаву Zr–Fe–Cr також розширюється, що може бути пов'язане з тим, що у цьому діапазоні температур протікають кристалографічні і магнітні перетворення у виділеннях фази $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$ (див. рис. 3). Через близькість атомних радіусів заліза, ванадію та хрому спостерігається формування фаз $Zr(Fe_{x-1-x})_2$ та $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$ з заміщенням атомами Fe атомів V і Cr у фазах ZrV_2 та $ZrCr_2$.

Таким чином, при вірогідному трансмутаційному перетворенні $Cr \rightarrow V$, $Cr \rightarrow Fe$, $V \rightarrow Cr$ істотно змінюється фазовий склад і структура інтерметалічних фаз в потрійних сплавах цирконію з домішками (Fe, V) або (Cr, Fe), що в свою чергу може впливати на міцність сплавів, їхню радіаційну та корозійну стійкість.

Перетворення Zr \rightarrow Mo, Nb \rightarrow Mo. Розглянемо результат вірогідних трансмутаційних перетворень $Zr \rightarrow Mo$. Проаналізуємо месбауерівські дані для сплаву

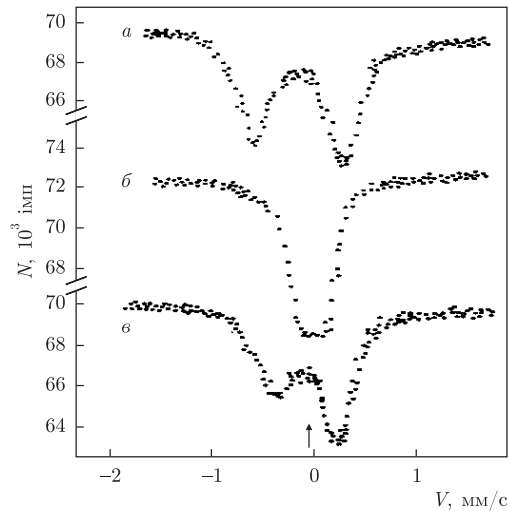


Рис. 4. Спектри поглинання сплавів Zr–Fe–Nb: *а* — вихідний; *б* — після відпалу (970 К, 5 год); *в* — сплаву Zr–Fe–Ta після відпалу (970 К, 5 год)

Zr–0,51%Fe–0,3%Mo. Хоча ефективні валентності Cr і Mo є близькими, велика різниця атомних розмірів призводить до утворення фаз з заміщенням атомів Zr атомами Mo. Саме через це вплив добавки Mo відрізняється від впливу добавок V та Cr. Спектр невідпаленого сплаву Zr–Fe–Mo сильно розширений і має інтенсивну праву компоненту. Після відпалу помітнішою стає дублетна структура спектра (рис. 1, *в*). У сплавах Zr–Fe–Mo в інтервалі температур 973–1273 К інтерметаліди представлені фазами ZrMo₂ та ZrFe₂. Фаза ZrFe₂ при кімнатній та нижчих температурах є феромагнітною, характеризується спектром поглинання з шести ліній, але в нашому випадку ця фаза не утворюється. Дублетна структура спектрів (рис. 1, *а* та 1, *в*) підтверджує, що залізовмісний інтерметалід формується на основі структури типу C16, у якій кристалізується фаза Zr₂Fe. Відпал сприяє перерозподілу атомів Fe та Mo, в результаті якого відбувається розпад вихідного сплаву на фази ZrMo₂ та (Zr_{1-x}Mo_x)₂Fe з розчиненими в ній атомами Mo, що заміщують атоми Zr. Про наявність в фазі Zr₂Fe атомів Mo свідчить менша порівняно зі сплавом Zr–Fe величина розщеплення. Анізотропія інтенсивностей ліній дублета сплавів Zr–Fe–Mo свідчить про наявність інших фаз у сплаві. Заміщення атомами Fe атомів Zr або Mo в ZrMo₂ є малоімовірним через несприятливість розмірних факторів, тому такою фазою буде фаза Лавеса (Zr_xMo_{1-x})Fe₂.

Таким чином, з огляду на можливий фазовий склад потрібної системи Zr–Fe–Mo [9, 10], можна вважати, що в α -області залізовмісні фази представлені фазами (Zr_{1-x}Mo_x)₂Fe та (Zr_{1-x}Mo_x)₂Fe. Різний характер впливу добавки Mo та добавок V і Cr на формування інтерметалідів у сплаві Zr–Fe пов'язаний з розмірним фактором.

Введення Nb у сплав Zr–Fe приводить до розширення ліній спектра та зменшення розщеплення дублета (рис. 4). Відпал істотно змінює фазовий склад сплаву: замість дублетного спектра поглинання спостерігається окрема розширена лінія (рис. 4, *б*). У багатих цирконієм сплавах Zr–Fe–Nb, що містять не більше 15% (ваг.) (Nb + Fe), в інтервалі температур 873–1373 К утворюється фаза Zr₂Fe. Аналіз наведених на рис. 3, *а* та 3, *б* спектрів свідчить про помітну кількість цієї фази в α -області.

Як і у випадку сплаву Zr–Fe–Mo, сильна асиметрія інтенсивностей компонентів дублета свідчить про наявність виділень фази змішаного складу (Zr_xNb_{1-x})Fe₂. Ця фаза має струк-

туру типу C15 для $x > 0,65$ і структуру типу C14 для $x < 0,55$. Ізомерний зсув $(Zr_xNb_{1-x})Fe_2$ і квадрупольне розщеплення для структур C15 та C14 при кімнатній температурі не залежать від складу (величина сталих квадрупольної взаємодії дорівнює відповідно 0,7 та 0,9 мм/с). Отже, у сплавах Zr–Fe–Nb на основі цирконію в α -області формуються фази типу $(Zr, Nb)_2Fe$ та $(Zr, Nb)Fe_2$.

Утворення Та в результаті трансмутації Нf. Спектр поглинання невідпаленого сплаву Zr–Fe–Та є розмитим. Відпал приводить до звуження спектра, причому з'являється невелике квадрупольне розщеплення (рис. 4, в). За аналогією зі сплавом Zr–Fe–Nb у цьому випадку також можна припустити наявність принаймні двох залізовмісних фаз. Одна з них кристалізується на основі сполуки Zr_2Fe — це інтерметалід $(Zr, Ta)_2Fe$, що розпадається при відпалі. Інша фаза кристалізується на основі інтерметаліду $TaFe_2$ та має склад $(Zr, Na)Fe_2$.

Прийнято вважати, що працездатність сплавів, наприклад, сплаву Zr–Nb, у якому стабілізуючим елементом у матриці є ніобій, визначається наявністю домішок і трансмутаційним утворенням підрозмірних атомів Мо з вихідних атомів Zr та Nb. Розподіл атомів є рівномірним в об'ємі сплаву [11–13]. Але результати нашого дослідження свідчать про можливість реалізації різноманітних варіантів утворення сполук і фаз з неоднорідними включеннями трансмутаційних атомів у модифікованих сплавах.

Стабільність роботи виробів із цирконієвих сплавів в активній зоні ядерних реакторів після трансмутації $Zr \rightarrow Mo$, $Nb \rightarrow Mo$ пояснюється не тільки підрозмірністю атомів Мо, що утворюються (для Мо величина $\Delta V/V = -0,34$). Вірогідним наслідком трансмутаційного перетворення може бути відповідне зменшення повзучості, яке супроводжується, по-перше, збільшенням температури евтектики в системі Zr–Мо, а, по-друге, формуванням після трансмутації фази змішаного складу $(Zr_{1-x}Mo_x)_2Fe$.

Таким чином, після трансмутації під впливом нейтронного опромінення в сплавах Zr–1%Nb та Zr–2,5%Nb в результаті перетворення $Zr \rightarrow Mo$, $Nb \rightarrow Mo$ обов'язково утвориться фаза $ZrMo_2$, або при наявності домішок заліза — фаза $(Zr_{1-x}Mo_x)_2Fe$.

Ці особливості впливу трансмутаційних ефектів вперше відзначені в нашій роботі. Придатність використання сплавів цирконію з добавками хрому пояснюється, можливо, тим, що структура та властивості вихідної фази $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$ в широкому діапазоні температур (див. рис. 3) і фази $Zr(Fe_xV_{1-x})_2$ (див. рис. 2), що утворюється після можливої трансмутації типу $Cr \rightarrow V$, є подібними. Це відіграє свою позитивну роль і після трансмутації при подальшому опроміненні, наприклад при перетворенні $V \rightarrow Cr$. Отже, внаслідок малої різниці в об'ємних розмірних факторах атомів вихідних легуючих елементів Cr, Fe, Ni та атомів V, Mn, Cu, що утворюються після трансмутації, вплив опромінення на еволюцію мікроструктури сплавів цирконію є незначним.

Таким чином, запропоновано і експериментально перевірено новий метод моделювання трансмутаційних ефектів в нерадіоактивних сплавах цирконію. Мікроструктура потрібних сплавів, що моделюють трансмутаційні явища, відрізняється від мікроструктури вихідних сплавів і визначається механізмами кристалізації подвійних і потрібних сплавів на основі цирконію та особливостями фазоутворення. Кристалічна структура і тип інтерметалідів у вихідних та утворених після можливої трансмутації модельних сплавах різняться. Так, після трансмутації під впливом нейтронного опромінення в сплавах Zr–1%Nb та Zr–2,5%Nb в результаті перетворення $Zr \rightarrow Mo$, $Nb \rightarrow Mo$ обов'язковим є утворення фази $ZrMo_2$ або при наявності домішок заліза — фаза $(Zr_{1-x}Mo_x)_2Fe$. Вихідні сплави та сплави, що моделюють трансмутаційні ефекти, можуть мати різні властивості при імітаційному опроміненні сплавів та при корозійних випробуваннях у воді високих параметрів.

1. Развитие атомной энергетики России и Украины – фактор устойчивого межгосударственного сотрудничества: Материалы совместн. совещания-семинара РАН и НАНУ, 21–23 окт. 2008 г., ЛОК “Колонтаево” (г. Электросталь). – Москва: Наука, 2009. – 357 с.
2. Воеводин В. Н., Неклюдов И. М. Эволюция структурного состояния и радиационная стойкость конструкционных материалов. – Киев: Наук. думка, 2006. – 376 с.
3. Akebi M. Technical Aspects/Effects at Early Days of Nuclear Development-Birth of Zirconium Alloys and Channel Type Reactors // Nuclear Safety Research Association (Japan). – 2003. – 16 p.
4. Азаренков Н. А., Воеводин В. Н., Кириченко В. Г., Литовченко С. В. Моделирование влияния ядерных трансмутационных эффектов на состав интерметаллидов в циркониевых сплавах // Тр. XVIII Междунар. конф. по физике радиац. явлений и радиац. материаловедению. XVIII ICPRP. – Харьков: Талант-Трейдінг, 2008. – С. 79–80.
5. Игрушин В. В., Кириченко В. Г., Петельгузов И. А., Чекин В. В. Влияние добавок Sn, V, Cr, Mo, Nb, и Ta на локальное окружение примесных атомов Fe в α -Zr // Физика металлов и материаловедения. – 1983. – **55**, № 6. – С. 1143–1149.
6. Игрушин В. В., Кириченко В. Г., Петельгузов И. А., Чекин В. В. Взаимодействие добавок ванадия и меди с примесными атомами железа в α -Zr // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. – 1982. – № 1. – С. 87–90.
7. Kumar A., Garner F. A. Transmutation-induced deposition profiles in halos surrounding spherical precipitates // Radiation Eff. – 1984. – **82**. – P. 61–72.
8. Guillenet A. F. Thermodynamic Analysis of the Stable Phases in the Zr–Nb System and Calculation of the Phase Diagram // Z. Metallkde. – 1991. – **86**. – Н. 6. – S. 478–487.
9. Игрушин В. В., Кириченко В. Г., Коллеров Э. П. и др. Структурно-фазовые превращения в сложнолегированных сплавах циркония // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. – 1989. – № 6. – С. 956–959.
10. Дуглас Д. Металловедение циркония. – Москва: Атомиздат, 1975. – 360 с.
11. Miedema A. R. Cohesion in alloys-fundamentals of a semi-empirical model // Physica. – 1980. – **100B**. No 1. – P. 1–28.
12. Кириченко В. Г., Курдин А. И. Ядерно-физическое материаловедение сплавов циркония // Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна. Сер. фізична “Ядра, частинки, поля”. – 2008. – Вип. 3/39/, № 823. – С. 25–45.
13. Maussner G., Ortlieb E., Weidinger H.-G. Basic properties of zirconium alloys with respect to mechanical and corrosion behavior // Mater. Nucl. React. Core Appl.: Proc. Int. Conf., Bristol. 27–29 Oct., 1987. – Vol. 1. – London, 1987. – С. 49–55.

Харківський національний університет
ім. В. Н. Каразіна

Надійшло до редакції 05.01.2012

Академик НАН України **Н. А. Азаренков, В. Г. Кириченко, О. В. Коваленко, С. В. Литовченко**

Фазовые превращения интерметаллидов и моделирование ядерных трансмутационных эффектов в циркониевых сплавах

Представлены результаты моделирования ядерных трансмутационных эффектов в циркониевых сплавах. Ядерная трансмутация в циркониевых сплавах приводит к эволюции микроструктуры интерметаллидов, которая связана с превращением элементов ($Zr \rightarrow Mo$, $Nb \rightarrow Mo$, $Fe \rightarrow Mn$, Co , $Cr \rightarrow V$, Mn , Fe , $V \rightarrow Cr$). Циркониевые сплавы получены методом электронно-лучевой плавки с добавками Fe, Nb, Cr, Mo, V, Cu, Ta. Исследование фазового состава сплавов проводилось с помощью ядерной гамма-резонансной спектроскопии. Было установлено, что микроструктура модельных трансмутировавших тройных сплавов отличается от микроструктуры исходных сплавов. Это различие определяется особенностями кристаллизации и фазообразования в сплавах. В сплавах Zr–Fe основная часть атомов железа связана в фазах Zr_3Fe и Zr_2Fe . В сплавах Zr–Fe–V и Zr–Fe–Cr же-

лезно связано в смешанных фазах $Zr(Fe, V)_2$ и $Zr(Fe, Cr)_2$, в сплавах $Zr-Fe-Mo$ — в фазах $(Zr, Mo)_2Fe$ и $(Zr, Mo)Fe_2$, в сплавах $Zr-Fe-Nb$ — в фазах $(Zr, Nb)_2Fe$ и $(Zr, Nb)Fe_2$, в сплавах $Zr-Fe-Ta$ — в фазах $(Zr, Ta)_2Fe$ и $(Zr, Ta)Fe_2$. Кристаллическая структура и фазовый состав исходных и образовавшихся после трансмутации интерметаллидов различны. Ансамбли интерметаллидов в исходных и образовавшихся после трансмутации сплавах характеризуются отличными друг от друга типами связи с циркониевой матрицей. Показано, что возможным вариантом фазообразования в модифицированных сплавах и эволюции микроструктуры в таких сплавах является нерегулярное гетерогенное образование фазовых включений другого состава и структуры по сравнению с исходными сплавами.

Academician of the NAS of Ukraine **N. A. Azarenkov, V. G. Kirichenko, O. V. Kovalenko, S. V. Lytovchenko**

Phase transformations of intermetallics and the simulation of nuclear transmutation effects in zirconium alloys

The results of simulation of the nuclear transmutation effects in zirconium alloys are presented. The nuclear transmutation in zirconium alloys causes the evolution of a microstructure of intermetallics, which is connected with the transformation of elements ($Zr \rightarrow Mo$; $Nb \rightarrow Mo$; $Fe \rightarrow Mn, Co$; $Cr \rightarrow V, Mn, Fe$; $V \rightarrow Cr$). The zirconium-based alloys were produced by electron-beam melting with additions of Fe, Nb, Cr, Mo, V, Cu, Ta. The research of the phase composition of alloys was carried out by using nuclear gamma-resonance spectroscopy. It was found that the microstructure of model after the ternary alloys transmutation differs from that of base alloys, which is determined by features of the crystallization and phase formation of alloys. In $Zr-Fe$ alloys, the main part of iron atoms is bound in Zr_3Fe and Zr_2Fe phases. In $Zr-Fe-V$ and $Zr-Fe-Cr$ alloys, Fe is bound accordingly in $Zr(Fe, V)_2$ and $Zr(Fe, Cr)_2$ mixed phases. In $Zr-Fe-Mo$ alloys, Fe is bound in $(Zr, Mo)_2Fe$ and $(Zr, Mo)Fe_2$ phases. In $Zr-Fe-Nb$ alloys, Fe is bound in $(Zr, Nb)_2Fe$ and $(Zr, Nb)Fe_2$ phases. In $Zr-Fe-Ta$ alloys, Fe is bound in $(Zr, Ta)_2Fe$ and $(Zr, Ta)Fe_2$ phases. The crystal structures and the types of initial and transmuted intermetallics are different. The ensembles of intermetallics in both cases are characterized by different connection types with the zirconium matrix. It is shown that a possible version of the phase formation in modified alloys and the microstructure evolution in such alloys are determined by the irregular heterogeneous formation of phase inclusions with another composition and structure in comparison with the base alloys.