

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В.Н.КАРАЗІНА

Мац Вячеслав Олександрович

УДК 621.039;669.296;539.24

**РАДІАЦІЙНО-СТИМУЛЬОВАНІ ПРОЦЕСИ У НАНОСТРУКТУРОВАНИХ
ЦИРКОНІЮ ТА Zr_{1Nb} , $Zr_{2,5Nb}$ СПЛАВАХ ПІД ДІЄЮ ЕЛЕКТРОННОГО
ОПРОМІНЕННЯ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2017

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Національному науковому центрі «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України, м. Харків

Науковий керівник:

доктор фізико-математичних наук, професор
Малихін Сергій Володимирович,
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри фізики металів та напівпровідників.

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук, професор
Петченко Олександр Матвійович, Харківський національний університет міського господарства імені О.М.Бекетова МОН України, завідувач кафедри фізики.

кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник
Москаленко Владислав Андрійович, Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України, старший науковий співробітник.

Захист відбудеться «__» _____2017 року о __ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.03 у Харківському національному університеті імені В. Н. Каразіна (61022, м. Харків, площа Свободи, 4, ауд. ім. К. Д. Синельникова).

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна за адресою 61022, м. Харків, площа Свободи, 4, а також на сайті фізичного факультету ХНУ імені В.Н. Каразіна. Режим доступу: http://physics.karazin.ua/ua/dis_zachyst.html

Автореферат розісланий

«____» _____2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Шурінова О.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Необхідність створення матеріалів, що мають максимально високу радіаційну стійкість і забезпечують необхідний ресурс експлуатації оболонок і чохлаів тепловиділяючих систем є одним з основних завдань реакторного матеріалознавства і фізики твердого тіла в цілому. Відомо, що деградація вихідних фізико-механічних властивостей виробів і конструкцій в процесі опромінення визначається змінами в складі та в структурі матеріалів: утворенням структурних дефектів радіаційного походження та формування гідридів металів внаслідок накопичення водню. До теперішнього часу вже виконаний великий обсяг теоретичних і експериментальних досліджень з вивчення фізичної природи і механізмів радіаційних пошкоджень і радіаційно-стимульованих явищ, що протікають в матеріалах під опроміненням. Накопичені дані про поведінку різних конструкційних матеріалів під час їх експлуатації в активних зонах теплових і швидких реакторів, у приладах, що імітують умови роботи ядерних і термоядерних реакторів. На основі отриманих відомостей сформовані фізичні уявлення про механізми радіаційної пошкоджуваності твердих тіл і обґрунтовано вибрані два підходи до створення нових реакторних матеріалів з необхідними фізико-механічними властивостями. Перший підхід полягає в створенні нових сплавів, а другий – в зміні властивостей традиційних матеріалів шляхом модифікації їх структури. Останній спосіб є особливо перспективним щодо його використання для цирконію і його сплавів з ніобієм, які мають низький ефективний переріз захоплення нейтронів, високу термомеханічну і корозійну стійкість, високу технологічність обробки.

Особливості процесів пластичної деформації цирконію і сплавів на його основі та характеристики їх структури вивчені досить детально. Поліпшення експлуатаційних характеристик виробів з цих матеріалів на сьогодні пов'язують з необхідністю розробки методів формування мікро- і нанокристалічних структур у них, які будуть мати унікальні механічні властивості та суттєво відрізнятимуться від властивостей крупнозернистих полікристалічних об'єктів.

Перспективи використання субмікрозерених цирконій-ніобієвих сплавів, як конструкційних матеріалів, визначаються мірою вивченості стійкості їх структури в умовах, близьких до експлуатаційних. Це визначає актуальність теми цієї дисертаційної роботи, в якій встановлені закономірності зміни фізико-механічних властивостей Zr і сплавів Zr1Nb, Zr2,5Nb у результаті формування наноструктури та при опроміненні наноструктури електронами та іонами дейтерію.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, НДР.

Результати, які наведені в дисертаційній роботі, отримані під час навчання здобувача в цільовій аспірантурі НТУ «Харківський політехнічний інститут» без відриву від роботи в ННЦ "Харківський фізико-технічний інститут" НАН України. Робота виконувалась відповідно до Державних програм України: "Державна програма фундаментальних і прикладних досліджень з проблеми використання ядерних матеріалів і ядерних радіаційних технологій у сфері розвитку економіки" (ІН. № 0809991UP0009; 2006 р.), програма робіт з Атомної науки і техніки "Дослідження взаємозв'язку структури, сформованої із застосуванням інтенсивних

пластичних деформацій і конденсацій при криогенних температурах, ультразвукових, термічних і магнітних дій і фізико-механічних властивостей металів, сплавів і з'єднань, перспективних для використання в атомній енергетиці" (2006 – 2010 р.р.); шифр теми (ІІІ-5-06ІФТТМТ); програма Науково-дослідний комплекс (НДК) "Прискорювач" "Формування, прискорення потужних і сильноточних потоків електронів і дослідження ядерно-фізичних процесів при взаємодії прискорених часток із речовиною" на 2010 р. (номер держреєстрації 080906UP0010. Шифр теми ІІІ-1-06); програма НДК "Прискорювач" "Розробка нових і модернізація існуючих лінійних прискорювачів і розвиток радіаційних і ядерних технологій для медицини і промисловості" на 2011 р. (номер держреєстрації 080906UP0010. Шифр теми ІІІ-1-11); програма АНТ ННЦ "ХФТІ" "Експериментальні і теоретичні дослідження впливу різних фізичних полів (температурно-силових, радіаційних, магнітних, електричних) на формування структури і фізичних властивостей матеріалів атомної енергетики" на 2011 – 2015 р.р. (номер держреєстрації 011U008994 (шифр теми ІІІ-5-11 ІФТТМТ).

Мета і основні завдання дослідження полягають у встановленні закономірностей та фізичної природи радіаційно-стимульованих процесів, що приводять до зміни параметрів структури, фізико-механічних властивостей в цирконії та його сплавах $Zr1Nb$, $Zr2,5Nb$, а також процесу накопичення водню в сплаві $Zr1Nb$ під дією електронного опромінення в залежності від характеристик наноструктури. Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

1. розробити технологічні схеми та прийоми формування мікро- та наноструктури в Zr і $Zr-Nb$ сплавах шляхом холодного (при 300 К) плющення;
2. дослідити характеристики структури, субструктури і напруженого стану Zr і $Zr-Nb$ сплавів після інтенсивної пластичної деформації і встановити закономірності їх зміни при опроміненні електронами з енергіями до 10 МеВ;
3. вивчити вплив опромінення на трансформацію наноструктури в процесі розтягування зразків сплава $Zr1Nb$;
4. дослідити вплив опромінення електронами на характер зміни механічних властивостей;
5. визначити ступінь залежності утримання водню від характеристик наноструктури сплава $Zr1Nb$.

Об'єкт дослідження – наноструктурований стан в цирконії і сплавах $Zr1Nb$, $Zr2,5Nb$, а також зміни при електронному опроміненню структури, субструктури та напруженого стану, механічних властивостей і характеристик взаємодії з воднем.

Предмет дослідження – взаємозв'язок між параметрами наноструктури Zr , $Zr1Nb$, $Zr2,5Nb$ з механічними і термодесорбційними характеристиками, а також вплив на них електронного опромінення.

Методи дослідження – трансмісійна електронна мікроскопія, рентгенівська дифрактометрія, вимірювання мікротвердості, механічні випробування на розтягування, спектрометрія термодесорбційна, масспектрометрія високого розділення.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Вперше шляхом плющення при температурі 300 К в зразках цирконію і його сплавах з ніобієм Zr1Nb, Zr2,5Nb сформований наноструктурний стан з великою концентрацією великокутових границь зерен, який забезпечує зростання міцності без суттєвої втрати пластичності.

2. Для нано- та мікроструктурованих матеріалів Zr, Zr1Nb, Zr2,5Nb вперше встановлені фізичні закономірності та механізми проходження релаксаційних процесів у результаті опромінення електронами з енергією до 10 MeV, такі, що полягають у зниженні рівня внутрішніх напружень і знезміцненні матеріалів.

3. Встановлено, що зміна концентрації і стану границь нанооб'ємів внаслідок опромінення, вірогідно, обумовлена розвитком мікропластичної течії за дифузійним механізмом, а також розсіюванням механічних хвиль на дефектах деформаційного походження.

4. Показано, що в процесі одновісного розтягування опроміненого зразка сплаву Zr1Nb відбувається трансформація наноструктурного стану, яка полягає в розвитку трансляційної моди та руйнуванні початкових дефектів з утворенням нових границь.

5. Вперше за методом термодесорбційної спектроскопії в наноструктурованому та опроміненому сплаві Zr1Nb встановлено істотне зміщення температурного інтервалу десорбції дейтерію з 1400 К до 700 К і збільшення кількості газу, що виділяється, завдяки підвищенню кількості дифузійних шляхів для накопичення та міграції дейтерію у сплаві.

6. Вперше за методикою плазмової маспектроскопії встановлено, що в Zr-Nb сплавах після деформації та опромінення відбувається перерозподіл атомів ніобію від поверхні по об'єму.

Практичне значення отриманих результатів. Отримані результати можуть бути використані для оптимізації технології обробки реакторних матеріалів із метою продовження ресурсу їх експлуатації, для розвитку технологій формування конкретних наноструктурованих конфігурацій, що визначатимуть необхідні фізико-механічні властивості за захват водню опроміненими матеріалами.

Особистий внесок здобувача. Автор брав участь в постановці завдань досліджень, плануванні, підготовці та проведенні експериментів [1 – 4]. Здобувач обгрунтував, розробив і апробував методи і режими опромінення низки реакторних конструкційних матеріалів із метою досягнення різної міри радіаційних спотворень [2]. Автор особисто здійснював деформацію і опромінення матеріалів, підготовку зразків для структурних досліджень. Брав участь у вивченні механічних характеристик, електронно-мікроскопічних і рентгеноструктурних дослідженнях [5 – 8]. Обговорення, аналіз і трактування отриманих результатів здійснені разом з науковим керівником та іншими співавторами. Автором самостійно підготовлені доповіді та зроблені виступи на конференціях [3, 5, 7, 9 – 12]. Висновки, наведені в дисертаційній роботі, та підготовка дисертаційної роботи в цілому автором здійснені самостійно.

Апробація роботи. Основні результати роботи були представлені й доповідалися на таких міжнародних і вітчизняних наукових конференціях та семінарах: International conference of accelerators and large energy physics control systems ("ICALPCS"), Geneva, 10 – 12 oct. 2005; 10-й Міжнародній конференції "Фізичні явища в твердих тілах", 6 – 9.12.2011, ХНУ, Харків, Україна; 12-й Міжнародній конференції "Високі тиски – 2012. Фундаментальні і прикладні аспекти", 23 – 27.09.2012, Судак, Україна; XX-й Міжнародній конференції з фізики радіаційних явищ і радіаційного матеріалознавства ("XX – ICPRP") 10 – 15.09.2012, Алушта, Україна; International conference "Functional materials and nanotechnologies" ("FM&NT – 2012") 12–20 April, Riga, Latvia; 3-rd International conference "Nanomaterials: Applications & Properties – 2013 (NAP – 2013)" Alushta, the Crimea, Ukraine 16 – 23 September, 2013; 5-й Міжнародній конференції і 9-й Міжнародній школі молодих вчених і фахівців ім. А.А. Курдюмова, Саров, 7 – 11 липня 2014, Росія.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 14 праць, у тому числі 7 статей у фахових наукових журналах і 7 тез доповідей на наукових конференціях

Структура і об'єм дисертації. Дисертація складається з вступу, п'яти розділів, висновків, переліку використаних літературних джерел із 88 найменувань. Дисертація викладена на 125 сторінках, вона містить 29 рисунків і 8 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** обгрунтована актуальність теми дисертації, визначені об'єкти, предмет, мета і завдання дослідження, показана наукова новизна отриманих результатів, їх практичне значення, наведені дані, що стосуються апробації результатів дослідження.

У **першому розділі** *"Деформаційні і радіаційні дефекти в реакторних сплавах. Літературний огляд"* викладені сучасні уявлення про закономірності та механізми взаємодії первинних радіаційних дефектів із лінійними та площинними дефектами структури. Показано, що найбільш активними стоками для дефектів в структурі є границі зерен. Стверджується, що формування регулярних рівноважних площинних дефектів у реакторних сплавах може забезпечити необхідні експлуатаційні характеристики. Розглянуті закономірності подрібнення зерен під дією напружень завдяки інтенсивній пластичній деформації до ультрадрібного та нанорозмірного розмірів та формування нових границь. Зроблений висновок про те, що основним механізмом формування границь при холодній ($T < 0,2T_{пл}$) пластичній деформації є дисклінаційний механізм.

Підкреслюється, що для ефективного вирішення завдань зниження радіаційної пошкоджуваності реакторних матеріалів, які використовуються як оболонки тепловиділяючих елементів і несучих конструкцій, що працюють в активній зоні реакторів, необхідно здійснити дослідження фізико-механічних властивостей цирконію і цирконій-ніобієвих сплавів з великою концентрацією великокутових границь, підданих електронному опроміненню. Тобто, обгрунтовується необхідність досліджень, спрямованих на визначення впливу нанозеренної структури на властивості, що обумовлюють радіаційну стійкість. На

підставі проведеного аналізу обґрунтована мета дисертаційної роботи і завдання дослідження.

У другому розділі "Об'єкти дослідження, і методики проведення експериментів" подано опис матеріалів, способів їх обробки і методів дослідження. Дослідження, проведені на полікристалічному цирконії електронно-променевої плавки із залишковим електроопором $R_{300K}/R_{4,2K}=100$, на відлитому сплаві, на зразках сплаву $Zr_{2,5}Nb$, які вирізані із стінки штатної труби – оболонки ТВЕЛа, призначеної для роботи в активній зоні реактора. Заготовки для плющення Zr і $Zr_{1}Nb$ мали розміри $8 \times 10 \times 40$ мм, а для $Zr_{2,5}Nb$ – $8 \times 4 \times 40$ мм. Плющення проводили на електричному прокатному верстаті зі швидкістю 250 мм/с. Зразки досліджували у вихідному стані, після плющення при 300 К до ступеню обтискування 3,9 і після опромінення електронами з енергією 10 МеВ дозами $D_1=1,8 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-2}$ і $D_2=6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

Для вирішення поставлених в роботі завдань використали комплекс методів дослідження. Вивчення механічних властивостей проводили на універсальній випробувальній машині ZD-10/90 у режимі активного навантаження. Проводилося розтягування зразків при кімнатній температурі зі швидкістю навантаження $2 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$. Визначалися такі характеристики, як: границя пружності (σ_0), границя плинності ($\sigma_{0,2}$), границя міцності (σ_B), величини рівномірної (ϵ_p) і загальної пластичної деформації (ϵ_0). Мікротвердість (H_{μ}) визначали з використанням мікротвердоміра ПМТ-3.

Дослідження структури проводили з використанням металографічного мікроскопа ММР-4, трансмісійної електронної мікроскопії на мікроскопі ЭМВ-100БР за методом фольги та рентгенівських досліджень на дифрактометрі ДРОН-2.0. Визначали середній розмір нанозерен за різницею контрастів із застосуванням програмного забезпечення Scion Image 4.0, аналізували розподіл нанозерен за розмірами, розорієнтацію границь нанозерен, об'ємну концентрацію границь, густину дислокацій в тілі нанозерен. Результати рентгенівських зйомок обробляли з використанням програми "New_Profile", версія 3.5 для Windows. Були визначені середні значення областей когерентного розсіювання (ОКР) і мікродеформації. Температурні інтервали десорбції іонно-імплантованого дейтерію, утримання водню, що характеризують його міру накопичення в матеріалі, досліджували за методом термодесорбційної спектроскопії на багатоцільовій установці "СКІФ". За допомогою методу ICP-MS, використовуючи маспектрометр високого розділення ELEMENT2, досліджувався розподіл атомів ніобію відносно поверхні в зразках цирконієвих сплавів з 1 і 2,5% ніобію у відлитому, наноструктурованому та в опроміненому електронами станах.

Третій розділ "Структура зразків цирконію і сплавів $Zr_{1}Nb$ і $Zr_{2,5}Nb$ після деформації" присвячений дослідженню особливостей формування ультрамікрозернистої структури і наноструктури в цирконії та його сплавах з ніобієм у процесі холодного (300 К) плющення. Встановлено, що при $T < 0,2T_{пл}$ в умовах малого рівня термічної активації пластичної течії при ступенях обтискування, що перевищують 90 %. У матеріалах розвиваються колективні дислокаційні процеси в термінах часткових дисклінацій за механізмами, які

описані в працях з теорії дисклінацій Ліхачовим В.А. і Рибиним В.В. Отримані експериментальні дані свідчать про те, що при вичерпанні трансляцій і розвитку поворотних мод пластичності в зразках формується ансамбль границь зерен з широким спектром розорієнтації між нанокристалітами (рис.1). З рисунка видно, що більшість границь викривлена, а іноді є такі, що незамкнуті. Оптична роздільність деяких границь зерен є недостатньою, оскільки дифракційний контраст у нанокристалітах неоднорідний і змінюється складним шляхом, відбиваючи високий рівень і неоднорідність розподілу внутрішніх дефектів. Такий складний контраст зазвичай пояснюють тим, що більшість внутрішньокристалітних дислокацій скупчуються біля границь кристалітів (ОКР) і поблизу їх стиків, що підтверджується і рентгенівськими дослідженнями. Вказані дефекти є найбільш потужним джерелом внутрішніх напружень. Результати рентгеноструктурного аналізу показали, що розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) близький до розміру нанозерен і складає для Zr, Zr1Nb і Zr2,5Nb 64,0 нм, 55,0 нм і 40,0 нм відповідно.

У таблиці 1 для деформованих цирконію і цирконій-ніобієвих сплавів наведені середні значення лінійних розмірів зерен (d), густина дислокацій в них (ρ_d), об'ємна концентрація границь (C_{gr}) і рівень дотичних напружень (τ_s). Відзначимо, що величина τ_s , оцінка якої зроблена згідно з радіусом кривизни дислокації, що окремо стоїть у тілі зерна, служить індикатором масштабу пружних деформацій від дефектів. Значення ρ_d встановлені за методом січної на електронно-мікроскопічних зображеннях згідно з формулою: $\rho_d = 2NM/Lt$, де N – кількість дислокацій, M – збільшення зображення, L – довжина січної, t – товщина місця просвічування.

Таблиця 1

Кількісні значення мікроструктури деформованих цирконію і цирконій-ніобієвих сплавів

Матеріал	d , нм	ρ_d , см^{-2}	C_{gr} , %	τ_s , МПа
Zr	82	$3,4 \cdot 10^{10}$	3,4	9
Zr1Nb	61	$1,5 \cdot 10^{11}$	4,3	15
Zr2,5Nb	92	$2,1 \cdot 10^{11}$	3,7	40

При розрахунку значень d (за темнопольними зображеннями) і C_{gr} для кристалометричної ширини границь було прийнято величину 1,0 нм. Це значення близьке до ширини границі у відомій моделі Фішера ($\sim 0,5$ нм) або даних, отриманих з використанням іонної мікроскопії (0,2 – 0,3 нм). У цій роботі електронно-мікроскопічні дослідження зразків під різними кутами нахилу показали, що реальна ширина границь деформаційного походження з урахуванням поля викривлень складає ~ 10 нм, що корелює з раніше обгрунтованими наближеннями для поняття фізичної ширини границь. Таким чином, розміри зерен у зразку значно зменшуються, а концентрація границь в ньому різко підвищується. З урахуванням наведених даних, виходячи з морфології структури, масштабного чинника кристалітів і високої концентрації границь стан структури цирконію і його сплавів після деформації трактується як нанокристалічний.

У дисертаційній роботі на основі аналізу одержаних результатів висунуто припущення про те, що сформовані в результаті холодного деформування (300 К) у зразках цирконію і цирконій-ніобієвих сплавів границі зерен є не стільки пласкими дефектами кристалічної будови, скільки новою складовою структури, своєрідною новою, так званою «граничною фазою». Стверджується, що структура границь, їх довжина та взаємодія між собою визначатимуть особливості фізичних процесів при подальших зовнішніх впливах: електронному опроміненні, імплантації дейтерію, накладенні розтягуючих навантажень.

У четвертому розділі "Вплив електронного опромінення і взаємодії з воднем на наноструктуру і механічні властивості Zr і Zr-Nb сплавів" досліджено вплив електронного опромінення на характеристики структури зразків у вихідному стані та після пластичної деформації, на механічні характеристики та здатність структури утримувати водень. Показано, що при опроміненні дозою $D \sim 10^{15} \text{ e/cm}^2$ фіксується підвищення (до 10 %) міцності цирконію. При дозах, що перевищують 10^{19} e/cm^2 , якісні і кількісні зміни в структурі і фізико-механічних властивостях цирконію незначні. Найбільші зміни спостерігаються при опроміненні цирконію в інтервалі доз $10^{17} - 10^{18} \text{ e/cm}^2$.

Радіаційні пошкодження, які виникають у вихідній структурі, ідентифікуються як зони з високою концентрацією точкових дефектів, що є центрами пружної деформації та обумовлюють зміцнення. У деформованій структурі основний вплив опромінення позначається на стані і кількості «граничної фази» (див. таблицю 2).

На рис. 2 показана структура цирконію після деформації і опромінення. Видно, що наноструктурований характер структури зберігся, проте вона стала більш рівноважною, про що свідчить чіткіший контраст границь і зменшення їх ширини. Як наслідок трансформації структури під опроміненням відзначаємо зменшення середнього розміру нанозерен і збільшення концентрації «граничної фази» (порівн. з табл. 1). Результати аналізу розподілу масиву кристалітів за розмірами (рис.3) свідчать про те, що асиметричний характер кривих зберігся, але основний масив істотно змістився ліворуч для Zr і трохи для сплавів. Зменшилася кількість «малих» і «великих» розмірів, збільшилася міра однорідності наноструктури. Ці дані добре узгоджуються з результатами рентгеноструктурних досліджень (табл. 3). Відзначається зменшення середнього розміру ОКР і величини середніх мікродеформацій, визначених способом апроксимації, а також зменшення періодів решітки в сплавах у порівнянні з деформованим станом, що свідчить про розвиток процесів мікропластичної течії під опроміненням.

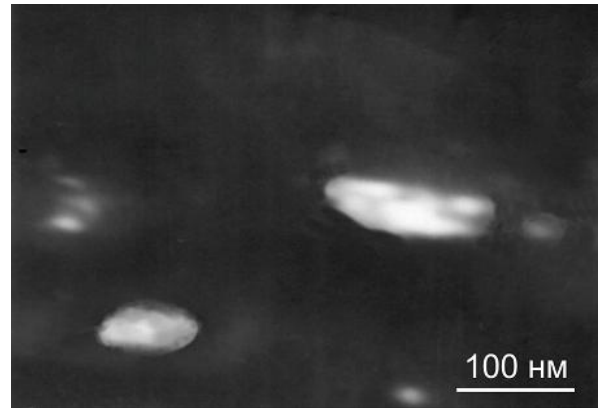
Таблиця 2

Кількісні характеристики опромінених наноструктурованих цирконію і цирконій-ніобієвих сплавів

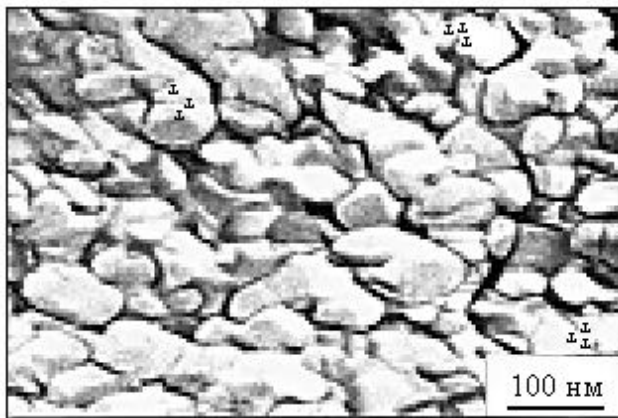
Матеріал	d, нм	$\rho_d, \text{ см}^{-2}$	$C_{\text{гп}}, \%$	$\tau_s, \text{ МПа}$
Zr	70	$1,5 \cdot 10^{10}$	5,3	8
Zr1Nb	58	$3,3 \cdot 10^{10}$	8,8	1
Zr2,5Nb	78	$1,3 \cdot 10^{10}$	15	10



а



б



в

Рис.1 Структура сплаву $Zr_{2,5}Nb$ після сплюснення на $\epsilon = 3,9$ (а). Темнопольне зображення у вказаному рефлексі (ЮІІ) (б). Схема наноструктури, змодельована з використанням програмного забезпечення Scion Image 4 (в). Показані нанокристаліти, розділені, в основному, висококутовими границями, а також обірвані границі.

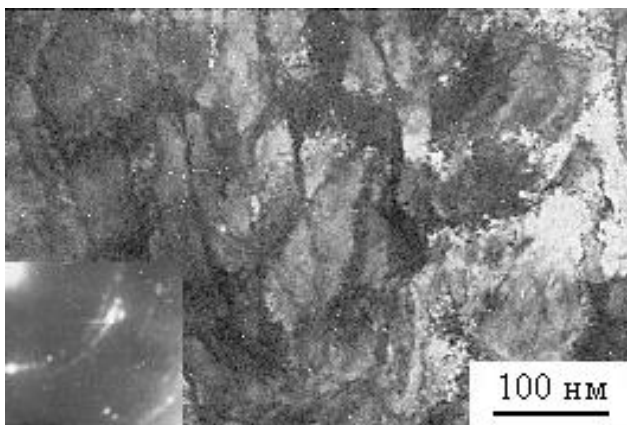
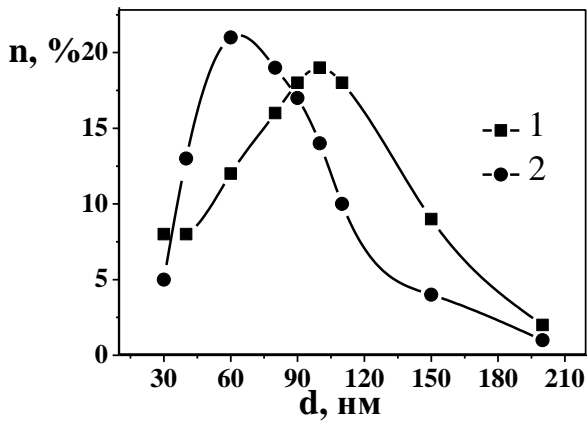
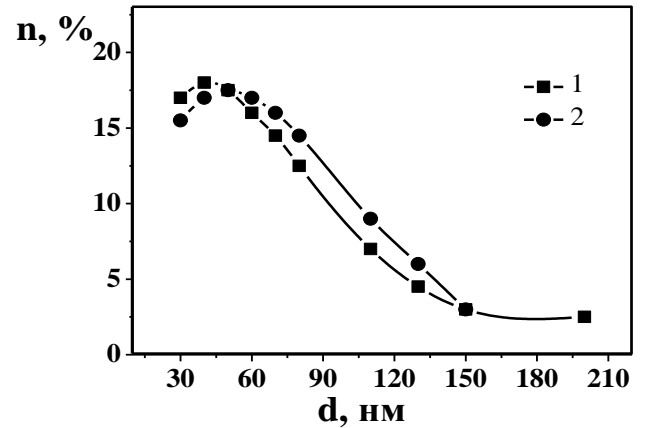


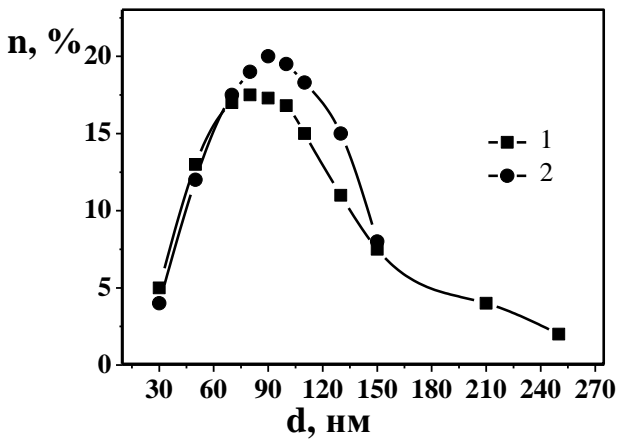
Рис.2 Наноструктура цирконію після опромінення електронами з дозою $D = 6 \cdot 10^{17}$ e/cm^2 . Світлопольне зображення. Мікродифракція від ділянки площею $2 \mu m^2$.



а



б



в

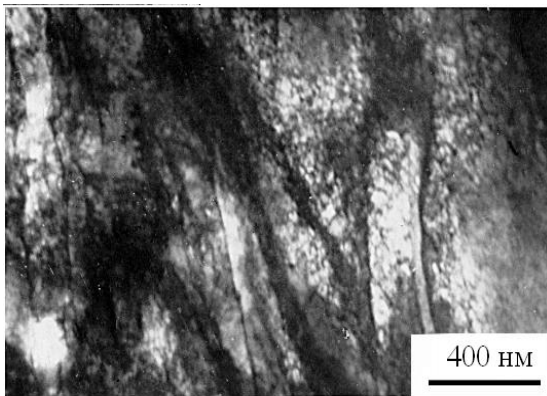
Рис. 3 Розподіл нанокристалітів за розмірами для цирконію (а), для сплаву Zr1Nb (б) і для сплаву Zr2,5Nb (в); 1 – деформація, 2 – деформація і опромінення.

Дані електронної мікроскопії також свідчать про активний розвиток процесів розвороту зерен при опроміненні наноструктури. Ознаки цього відзначаються як в кристалічній, так і в «граничній фазі». У тілі нанозерен зменшується густина дислокацій. Найбільш інтенсивне переміщення дислокацій відбувається у вершинах обірваних границь і в приграничних зонах, у стиках границь – місцях максимальної концентрації напружень. Мікропластичні ефекти обумовлені взаємодією радіаційно-ініційованих точкових дефектів із стоками. Формуються впорядковані дислокаційні конфігурації у вигляді малокутових границь, відзначається анігіляція дислокацій. Зниження рівня внутрішніх напружень і дислокаційна перебудова в об'ємі зерен і в «граничній фазі» призводить до зниження міцності матеріалів.

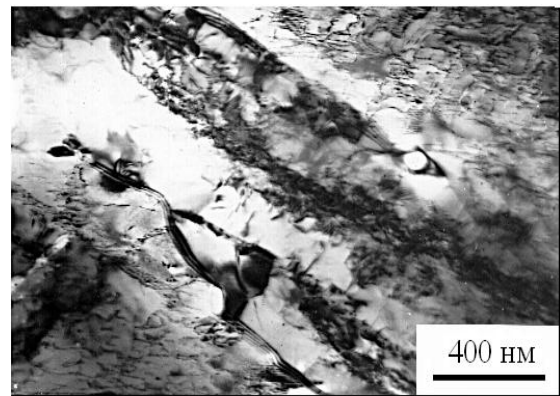
Результати розрахунку періодів кристалічної ґратки «а» і «с» та величини ОКР (L) і мікрдеформацій (ϵ) способом апроксимації

Зразок	L, $\pm 50 \text{ \AA}$	ϵ , $\pm 0,2 \cdot 10^{-3}$	a, $\pm 0,0003 \text{ \AA}$	c, $\pm 0,0003 \text{ \AA}$
Zr+98%	640	3,2	3,2355	5,1450
Zr+98%+e	470	2,5	3,2364	5,1464
Zr1Nb+98%	550	4,2	3,2419	5,1462
Zr1Nb+98%+e	470	3,0	3,2384	5,1469
Zr2,5Nb+98%	410	3,4	3,2419	5,1441
Zr2,5Nb+98%+e	400	2,5	3,2395	5,1435

На прикладі зразків сильноздеформованого сплаву Zr1Nb була досліджена еволюція структури в процесі розтягування. Відзначається схожість характеру трансформації опроміненої і не опроміненої наноструктури при розтягуванні. Результатом розтягування опроміненої структури є смугаста структура (рис.4) з границями меншої розорієнтації, а це обумовлює більший запас пластичності, тобто зниження схильності до окрихчування.



а



б

Рис. 4 Структура нанозеренного сплаву Zr1Nb після розтягування на 7% напруженні 830 МПа (а) і після опромінення електронами з дозою $D = 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ і розтягування на 10% напруженні 750 МПа (б) при кімнатній температурі зі швидкістю навантаження $2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Механічні характеристики зразків наведені в таблиці 4.

На рис.5 показані залежності границі плинності Zr1Nb від температури після різних обробок. Характер залежності різний. Слабка температурна залежність $\sigma_{0,2}(T)$ для опромінених зразків пояснюється зниженням загального рівня внутрішніх напружень і зменшенням масштабу поширення їх полів. Як наслідок, підвищується механічна стійкість в процесі опромінення. Відомо, що легування ніобієм перешкоджає формуванню частинок оксиду цирконію і окрихчуванню, та в результаті підвищує границю міцності.

Механічні характеристики досліджуваних матеріалів у початковому, у деформованому і в опроміненному станах

Матеріал та стан	H_{μ}^{cp} , МПа	H_{μ}^{min} , МПа	H_{μ}^{max} , МПа	σ_0 , МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %	ϵ_0 , %
Zr									
Початковий	1110	1080	1140	170	180	255	330	18	22
Поч.+e ⁻ D ₁	1400	1210	1730	220	230	280	460	17	20
Поч.+e ⁻ D ₂	1460	1225	1715	225	240	290	475	15.5	18
δ=98%	2150	1890	2420	600	650	810	1090	8	13
98%+e ⁻ D ₁	1810	1730	1915	570	650	800	930	8	12
98%+e ⁻ D ₂	1800	1540	2050	560	610	760	860	10	30
Zr1Nb									
Початковий	1370	1220	1510	310	320	380	580	15	22
Поч.+e ⁻ D ₁	1400	1200	1750	315	330	395	605	15	21
Поч.+e ⁻ D ₂	1490	1300	1700	335	350	400	610	14	19
δ=98%	2520	2060	3170	640	670	830	880	7	12
98%+e ⁻ D ₁	1970	1700	2300	600	650	810	810	7	12
98%+e ⁻ D ₂	1640	1300	2080	540	610	750	770	10	13
Zr2,5Nb									
Початковий	1690	1570	1800	320	330	550	870	12	17
Поч.+e ⁻ D ₁	1810	1460	1980	335	360	555	885	12	16
Поч.+e ⁻ D ₂	1870	1495	1990	360	380	570	900	10	14
δ=98%	2520	2300	2710	770	850	1050	1120	7	10
98%+e ⁻ D ₁	2050	1650	2450	670	720	1010	1110	10	17
98%+e ⁻ D ₂	1800	1570	1990	620	690	930	940	17	21

Зазначимо, що одним з чинників, що визначають сукупність технологічних властивостей цирконієвих елементів конструкції реактора, є однорідність розподілу ніобію за об'ємом з урахуванням фазового стану сплаву. На рис. 6 представлені результати маспектрометричних досліджень розподілу ніобію в Zr-Nb сплавах в різних станах. З рисунка видно, що в результаті деформації Zr1Nb у

шарі завтовшки 0,25 мкм спостерігаються скупчення атомів ніобію з великою ймовірністю формування β -Nb фази, що містить $\sim 85\%$ Nb та має ОЦК-ґратку.

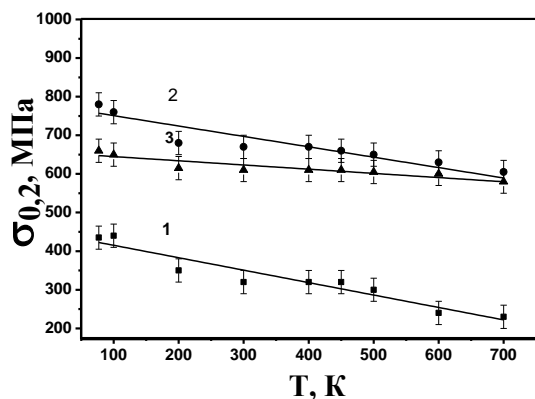


Рис. 5 Залежність границі плинності від температури випробувань сплаву Zr1Nb у початковому стані (1), деформованому на ступінь 3,9 (2) і після деформації і опромінення (3).

Найбільш інтенсивний перерозподіл ніобію в порівнянні з початковим станом спостерігається при опроміненні після деформації. Опромінення разом зі зменшенням макро- і мікронапружень викликає активний перерозподіл атомів ніобію. Передбачається, що він здійснюється дифузійним шляхом за атом-вакансійним механізмом з урахуванням реальної субструктури.

У дисертаційній роботі розглянуто особливості насичення воднем основного реакторного сплаву Zr1Nb при імплантації іонів дейтерію. Встановлено, що завдяки структурним змінам, які відбулися в результаті інтенсивної пластичної деформації та подальшого опромінення електронами, спостерігається істотне зміщення температурного інтервалу десорбції дейтерію у напрямі зниження температури (рис.7) і збільшення кількості газу, що виділяється.

Так, зі сплаву Zr1Nb у вихідному стані 94% дейтерію десорбує при температурі 1400 К, а 6% – при 1000 К. Після деформування при 1400 К десорбує вже 75%, а 25% – при 900 К. Зі зразка, який деформований на холодну та опромінений електронами, більша частина (60%) десорбує при 790 К і лише 40% при 1400 К. Зроблено припущення про те, що обробка змінює як вид (точкові, лінійні та площинні) дефектів структури, та й густину структурних центрів для накопичення та міграції водню, а також підвищує його дифузію із зразків при нагріванні.

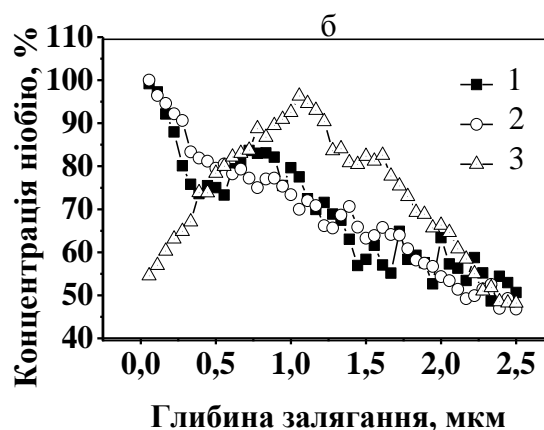
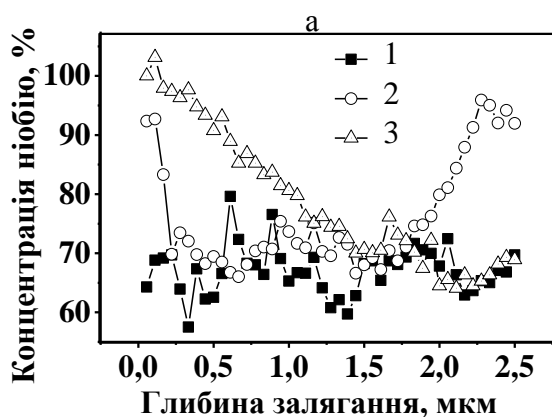


Рис. 6 Зміна концентрації ніобію в залежності від глибини залягання для сплавів Zr1Nb (а) та Zr2,5Nb (б) у початковому (1), деформованому (2) і опромінену після деформації (3) станах.

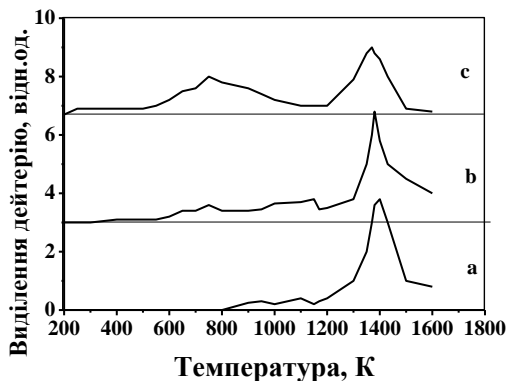


Рис. 7. Спектри термодесорбції дейтерію, імплантованого в сплав Zr1Nb дозою $1.3 \cdot 10^{17} \text{ D/cm}^2$: (а) – початкового; (б) – заздалегідь продеформованого холодним плющенням на ступінь 3,9; (с) – заздалегідь продеформованого холодним плющенням на ступінь 3,9 і опроміненого електронами.

У п'ятому розділі "Особливості процесів релаксації наноструктури під дією опромінення" розглядається механізм релаксації внутрішніх напружень та особливості десорбції імплантованого дейтерію. Виявлено переміщення атомів ніобію після деформації та опромінення, яке пояснюється інтенсивною взаємодією вакансій радіаційного походження з дислокаціями та атомами ніобію. Зниження напружень у стиках нанозерен та вздовж границь є наслідком активізації анігіляції дислокацій шляхом переповзання у напрямку як приграничних зон так і самих міжкристалітних границь. Можна зробити припущення, що границі є структурним елементом деформації, а пластична течія відбувається завдяки дифузії за вакансійним механізмом радіаційних дефектів до дислокацій. Прискорення дифузії у напруженому стані обумовлено зростанням кількості дифузійних шляхів та динамічними ефектами хвильового походження при імпульсному електронному опроміненні. У концепції взаємодії динамічних та квазістатичних полів внутрішніх напружень припускається поява механічних пружних хвиль. Інтерференція таких хвиль на внутрішніх границях розподілу може викликати локальні резонансні та кумулятивні ефекти, що супроводжуються масопереносом. Такі збудження викликають прискорення міграції міжвузлових атомів, вакансій та їх кластерів.

Ініційована релаксація напружень та мікропластична течія здійснюється тільки під дією опромінення. Вони пояснюють повернення механічних властивостей матеріалів. Так, для сплаву Zr2,5Nb спостерігається зменшення міцності приблизно на 20 % і збільшення пластичності більш, ніж у два рази (таблиця 4) корелює із зниженням загального рівня внутрішніх напружень.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено поставлену задачу, яка полягає у встановленні закономірностей та фізичної природи радіаційно-стимульованих процесів, що приводять до зміни параметрів структури, фізико-механічних властивостей, а також процесу накопичення водню в цирконії та його сплавах Zr1Nb, Zr2,5Nb під дією електронного опромінення в залежності від характеристик наноструктури.

Основні наукові та практичні результати є такими:

1. Показана можливість формування субмікродисперсної та нанозеренної структури в Zr і сплавах Zr1Nb, Zr2,5Nb шляхом використання інтенсивної пластичної деформації холодною прокаткою при великих ступенях (> 3,5) обтиску без порушення суцільності зразків.

2. Встановлено, що для наноструктури Zr і сплавів Zr1Nb, Zr2,5Nb домінуючим типом дефектів є висококутові границі, що обумовлює виявлену високу ступінь стійкості при опроміненні електронами та при механічних навантаженнях та надає можливість досягнути високих показників міцності в поєднанні з високим рівнем пластичності.

3. Визначено, що знеміцнення цирконію та його сплавів з ніобієм в результаті електронного опромінення обумовлено релаксацією внутрішніх напружень завдяки виходу дислокацій на границі кристалітів та анігіляцією в приграничних областях.

4. Знайшли подальший розвиток уявлення про механізм стимулювання опроміненням структурних змін у наноструктурованих Zr і сплавах Zr-Nb. Припускається, що мікропластична течія в границях і в приграничних областях пов'язана з розвитком дифузії точкових радіаційних дефектів у полях внутрішніх напружень.

5. Виявлено, що деформація опроміненого Zr1Nb здійснюється при більш низьких напруженнях по відношенню до неопроміненого, а високі значення його параметрів пластичності на момент руйнування свідчать про меншу схильність опромінених зразків сплаву Zr1Nb до крихкого руйнування.

6. Встановлено, що в процесі пластичної деформації у режимі активного навантаження при 300 К відбувається зміна наноструктури сплаву Zr1Nb завдяки тому, що пластична течія здійснюється переважно в «граничній фазі».

7. З використанням досліджень термодесорбції дейтерію зі сплаву Zr1Nb встановлена ефективність створення структурного стану з високою концентрацією «граничної фази», внаслідок чого знижується ступінь утримання водню в структурі.

ПЕРЕЛІК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Айзацкий Н.И. Мощный линейный ускоритель электронов с энергией до 40 МэВ / Н.И. Айзацкий, В.И. Белоглазов, **В.А. Мац** // Вопросы атомной науки и техники, серия : Физика и техника ускорителей. – 2008. – №3 (49). – С.25 – 29.

2. Айзацкий Н.И. Система измерения профиля пучка гамма-квантов и электронов по распределению поверхностной β -активности / Н.И. Айзацкий, В.И.Кулибаба, Н.И. Маслов, **В.А. Мац**, В.Д. Овчинник, Б.И. Шраменко // Вопросы атомной науки и техники, серия : Применение ускорителей. – 2010. – №3. – С.180–183.

3. Мац А.В. Влияние электронного облучения на механические характеристики наноструктурированных цирконий-ниобиевых сплавов / А.В. Мац, **В.А. Мац**, В.М. Нетесов, В.И. Соколенко // Вісник Харківського національного університету. – Серія: Фізика, – 2012, №1019. (16). – С.61–68.

4. Довбня А.Н. Влияние электронного облучения на наноструктурное состояние деформированного циркония / А.Н. Довбня, **В.А. Мац**, В.И. Соколенко // Вопросы атомной науки и техники, серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2012. – Вып. 100. – №5 (81). – С. 36–39.
5. Соколенко В.И. Механические характеристики наноструктурированных циркония и цирконий-ниобиевых сплавов / В.И. Соколенко, А.В. Мац, **В.А. Мац** // Физика и техника высоких давлений. – 2013. – 23, №2. – С. 96–102.
6. Dovbnya A.N. Effect alternating magnetic field on creep of irradiated vessel steel 15Ch2NMfa / A.N. Dovbnya, V.I. Sokolenko, E.V. Karaseva, A.V. Mats, **V.A. Mats**, E.S. Savchuk // Вопросы атомной науки и техники, серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2014. – Вып. 103. – №2 (90). – С.34–42.
7. Ванжа С.А. Применение метода ICP – MS с лазерной абляцией для исследования структурных изменений в Zr – Nb сплавах при деформации и облучении / С.А. Ванжа, Г.В. Зима, **В.А. Мац** // Вопросы атомной науки и техники, серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2014. – вып.104, 4 (92). – С.147–150.
8. Boriskin V.N. The distribution density monitoring of charged particles by computer tomography method / V.N.Boriskin, N.I.Ayzatsky, **V.A.Mats** // 10th ICALEPCS Int. Conf. on Accelerator & Large Expt. Physics Control Systems 10 – 14 Oct 2005: тези доповіді – Geneva. – PO2.043–4 (2005).
9. Соколенко В.И. Механические характеристики наноструктурированных циркония и цирконий-ниобиевых сплавов / В.И. Соколенко, А.В. Мац, **В.А. Мац** // 12–а Міжнародна конференція "Високі тиски – 2012. Фундаментальні і прикладні аспекти", 23–27 вересня 2012 року: тези доповіді – Судак, 2012 – С. 172.
10. Мац О.В. Вплив електронного опромінення на механічні характеристики наноструктурованих цирконій-ніобієвих сплавів / О.В. Мац, **В.О. Мац**, В.М. Нетесов, В.І. Соколенко // X Міжнародна конференція "Фізичні явища в твердих тілах", 6–9 грудня 2011 року: тези доповіді – Харків, 2011 – С.84.
11. Мац В.О. Вплив холодної деформації і опромінення електронами сплаву Zr – 1%Nb на температурні діапазони десорбції дейтерію / **В.О. Мац**, О.М. Морозов, В.Г. Куліш, В.И. Журба, О.В. Мац // «XX-а Міжнародна конференція з фізики радіаційних явищ і радіаційного матеріалознавства XX–ICPRP», 10 – 15 вересня 2012 року: тези доповіді – Алушта, 2012 – С.233–234.
12. Mats V.O. The effects of cold deformation and electron irradiations of Zr – 1%Nb alloy on temperature range deuterium desorption / **V.O. Mats**, O.M. Morozov, V.G. Kulish, V.I. Zhurba, O.V. Mats // International conference «Functional materials and nanotechnologies FM&NT – 2012» 17–20 April 2012: тези доповіді – Riga, Latvia, 2012. – P. 239.
13. Mats V.O. Effects of cold deformation and electron irradiations on deuterium desorption temperature range from Zr – 1%Nb alloy / **V.O. Mats**, O.M. Morozov, V.G. Kulish, V.I. Zhurba, O.V. Mats, S.V. Ivanova // 3 – th International

conference "Nanomaterials: Applications & Properties – 2013 (NAP – 2013) " 16–23 September, 2013: тези доповіді – Alushta, Ukraine, 201. – 03PISER04-1-0PISER04-3.

14. Морозов А.Н. Вплив різного дефектного стану сплаву Zr – 1%Nb на температурні діапазони десорбції дейтерію / О.М. Морозов, О.В. Мац, **В.О. Мац**, В.И. Журба, П.О. Хаймович // V– а міжнародна конференція та IX – а міжнародна школа молодих вчених і фахівців "Взаємодія ізотопів водню з конструкційними матеріалами. IHISM'14", 7–10 липня 2014 року: тези доповіді – Саров, Росія, 2014 – С.128–134.

АНОТАЦІЯ

Мац В.А. Радіаційно-стимульовані процеси у наноструктурованому цирконію та Zr1Nb, Zr2,5Nb сплавах під дією електронного опромінення.– Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

У дисертаційній роботі проведено систематичне дослідження особливостей механізмів трансформації наноструктури цирконію і його сплавів з ніобієм, сформованою за методом інтенсивної пластичної деформації, під дією опромінення електронами.

Встановлені закономірності формування ультрадрібнозерених і наноструктурованих станів шляхом інтенсивної пластичної деформації плющенням в умовах малого рівня термічної активації ($T < 0,2T_{пл}$). При дослідженні трансформації дефектної структури розглядалася фізична ширина границь. Так, дифузійна ширина на порядок перевищує кристалографічну і складає 10 нм. Показано, що в результаті опромінення ефективна ширина границь зменшується, а протяжність останніх збільшується, що є наслідком взаємодії точкових і лінійних дефектів.

Вивчені особливості змін в наноструктурі під дією опромінення електронами з енергією 10 МэВ, що класифікуються як релаксаційні процеси. Обґрунтовані механізми мікропластичної течії під впливом опромінення, що обумовлюють зниження рівня внутрішніх напружень і повернення механічних властивостей.

Показано, що найбільш стійким до опромінення є сплав Zr2,5Nb, який поєднує в опроміненому стані високі міцнісні і пластичні властивості. Констатується висока інтенсивність низькотемпературної десорбції імплантованого дейтерію, яка пов'язана з великою коцентрацією дифузійних шляхів у наноструктурних зразках.

Ключові слова: інтенсивна пластична деформація, цирконій, опромінення, механізми пластичної течії, механічні характеристики, утримання водню.

АННОТАЦИЯ

Мац В.А. Радиационно-стимулированные процессы в наноструктурированном цирконии и Zr1Nb, Zr2,5Nb сплавов под действием электронного облучения. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела.

Необходимость создания материалов, имеющих максимально высокую радиационную стойкость и обеспечивающих необходимый ресурс эксплуатации оболочек и чехлов тепловыделяющих систем, является одной из основных задач реакторного материаловедения и физики твердого тела в целом. Дegradация выходных физико-механических свойств изделий и конструкций в процессе облучения определяется изменениями в составе и в структуре материалов: образованием структурных дефектов радиационного происхождения и формирования гидридов металлов вследствие накопления водорода. Перспективы использования субмикрозернистых цирконий-ниобиевых сплавов, в качестве конструкционных материалов, определяются степенью изученности устойчивости их структуры в условиях, близких к эксплуатационным. Это определяет актуальность темы диссертационной работы, в которой установлены закономерности изменения физико-механических свойств Zr и сплавов Zr1Nb, Zr2,5Nb в результате формирования наноструктуры и при облучении электронами и ионами дейтерия.

В работе проведено систематическое исследование особенностей механизмов трансформации наноструктуры циркония и его сплавов с ниобием, сформированной путем интенсивной пластической деформации, под действием облучения электронами.

Установлены закономерности и механизмы формирования ультрамикрозернистых и наноструктурированных состояний путем интенсивной пластической деформации прокаткой в условиях малого уровня термической активации ($T < 0,2T_{пл}$). Исследованы механические свойства циркония и его сплавов с ниобием в наноструктурных состояниях. Показано, что наряду с высокими прочностными характеристиками сохраняется запас равномерной пластичности, что обуславливается высокой концентрацией границ, как структурных элементов деформации.

При исследовании трансформации дефектной структуры рассматривалась физическая (эффективная) ширина границ. Так, диффузионная ширина на порядок превышает кристаллографическую и составляет 10 нм. Показано, что в результате облучения эффективная ширина границ уменьшается, а протяженность последних увеличивается, что является следствием взаимодействия точечных и линейных дефектов.

Изучены особенности изменений в наноструктуре под действием облучения электронами с энергией 10 МэВ, классифицирующиеся как релаксационные процессы. Обоснованы механизмы микропластического течения под облучением, обуславливающие снижение уровня внутренних напряжений и возврат механических свойств. Показано, что наиболее устойчивым к облучению является сплав Zr2,5Nb, сочетающий в облученном состоянии высокие прочностные и пластические свойства.

Исследована зависимость передела текучести сплава Zr1Nb в исходном, деформированном и облученном состояниях. Показана высокая температурная

устойчивость предела текучести сплава в наноструктурном состоянии, а также после облучения.

Констатируется высокая интенсивность низкотемпературной десорбции имплантированного дейтерия, связанная с высокой концентрацией диффузионных путей в наноструктурных образцах, что свидетельствует о низкой степени удержания водорода.

Представлены результаты масспектрометрических исследований распределения ниобия в сплавах Zr1Nb, Zr2,5Nb после деформации и облучения. Обнаружено существенное влияние облучения на распределение ниобия в наноструктуре сплавов. Показано, что, несмотря на высокую неоднородность распределения атомов ниобия в приповерхностных слоях, концентрация его выравнивается в глубине образцов. Такие сведения важны при изготовлении и эксплуатации оболочек ТВЭЛов.

Ключевые слова: интенсивная пластическая деформация, цирконий, облучение, механизмы пластического течения, механические характеристики, удержание водорода.

ABSTRACT

Mats V.A. Radiation-stimulated processes in nanostructured zirconium and Zr1Nb, Zr2,5Nb alloys under electron irradiation. It is manuscript.

Dissertation on the competition of graduate degree of candidate of physical-mathematical sciences on speciality 01.04.07 is physics of solid.

A systematic study of features of transformation of nanostructure of zirconium and his alloys is in process undertaken with niobium, formed by an intensive flowage, under the action of irradiation electrons.

Conformities to law and mechanisms of forming of the ultra fine-grained and nanostructured states are set by an intensive flowage rolling in the conditions of small level of the thermal activating ($T < 0,2T_m$). At research of transformation of imperfect structure the physical (effective) width of borders was examined. So, a diffusive width on an order exceeds crystallography and makes 10nm. It is shown that as a result of irradiation the effective width of borders diminishes, and the extent of the last increases, that is investigation of cooperation of point and linear defects.

The features of changes are studied in a nanostructure under the action of irradiation electrons with energy 10 MeV classified as relaxation processes. The mechanisms of micro plastic flow under an irradiation, stipulating the decline of level internal tensions and return of mechanical properties, are reasonable.

It is shown that most radiation-resistant is an alloy of Zr2,5Nb, combining high durability and plastic properties in the radiation-exposed state. The high intensity of low temperature desorption of the implanted heavy hydrogen, related to high concentration of diffusive ways in nanostructural standards, is established.

Keywords: intensive flowage, zirconium, irradiation, mechanisms of plastic flow, mechanical descriptions, withholding of hydrogen.