

ДИФРАКЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СЖИМАЕМОСТИ И ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Э635 ПРИ СТАТИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ

А. В. Седов, А. Е. Шестаков

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. акад. Е. И. Забабахина», г. Снежинск Челябинской обл.

Проведены дифракционные измерения на циркониевом сплаве Э635 в диапазоне давлений от нормального до 11 ГПа при комнатной температуре. Получены данные по сжимаемости α -фазы. Определено сосуществование в сплаве в условиях эксперимента в разном объемном соотношении α и ω модификаций циркония в диапазоне давлений от $6,9 \pm 0,3$ до $10,9 \pm 0,3$ ГПа. Проведено сравнение объема, приходящегося на один атом α - и ω -фаз.

Введение

Циркониевый сплав Э635 является перспективным материалом для использования в качестве оболочек твэлов. Структура сплава Э635 гетерофазна и представляет собой α -Zr матрицу с равномерно распределенными в ней частицами интерметаллидов $(Zr, Nb)_2Fe$ и $Zr(Nb, Fe)_2$ [1]. Для расчетов поведения материала при высоких давлениях и температурах, а также прогнозирования поведения в сложных условиях эксплуатации и возможных аварийных ситуаций необходимо учитывать наличие α - ω фазового перехода.

Данная работа сделана с целью получения экспериментальных данных о α - ω фазовом переходе в сплаве Э635 при статическом сжатии.

Образец и постановка эксперимента

Измерения произведены на рентгеновском дифрактометре, оснащенный двухкоординатным позиционно-чувствительным детектором типа Imaging Plate. Источником рентгеновского излучения являлась молибденовая трубка с графитовым монохроматизатором (Mo-K α излучение $\lambda = 0,711 \text{ \AA}$). Для всестороннего сжатия образца использовалась ячейка с алмазными наковальнями DAC (Diamond Anvil Cell) типа Böhler-Almax с диаметром кулет 600 мкм. Ячейка, с помощью дополнительной оснастки размещалась на оси коллиматора таким образом, чтобы исследуемое вещество было в центре гониометра. Расстояние от центра гониометра до детектора было выбрано 180 мм. При радиусе детектора 170 мм обеспечивался диапазон регистрации углов дифракции от нуля до 44° . Хотя это чуть меньше чем угол раствора ячейки 45° , но практически, из-за малой интенсивности, использовались данные до $2\theta \sim 35^\circ$. Схема проведения измерений представлена на рис. 1.

До начала измерений между алмазными наковальнями была помещена пластина (далее – гаскета) из сплава инконель толщиной около 200 мкм. Эта пластина обжималась алмазами до толщины около 100 мкм, после чего в полученном отпечатке с помощью микродриллера электроэрозионным методом изготавливалось отверстие диаметром 200 мкм. В получившуюся таким образом в гаскете цилиндрическую полость высотой около 100 мкм и диаметром 200 мкм помещалось некоторое количество соли NaCl высокой степени чистоты ($\geq 99,999\%$). Соль NaCl выбрана в качестве наполнителя потому, что ее одновременно можно использовать и как среду, передающую давление от алмазных наковален исследуемому веществу, и как датчик давления [2].

От массивного диска исследуемого металла (сплава) с помощью надфиля было напилено некоторое количество стружки. Далее под микроскопом из этой стружки были выбраны образцы для исследования в виде фрагментов размером около 100 мкм, которые размещались в цилиндрической полости гаскеты, где уже находилось некоторое количество соли NaCl. Оставшееся свободное пространство над образцом также было заполнено солью.

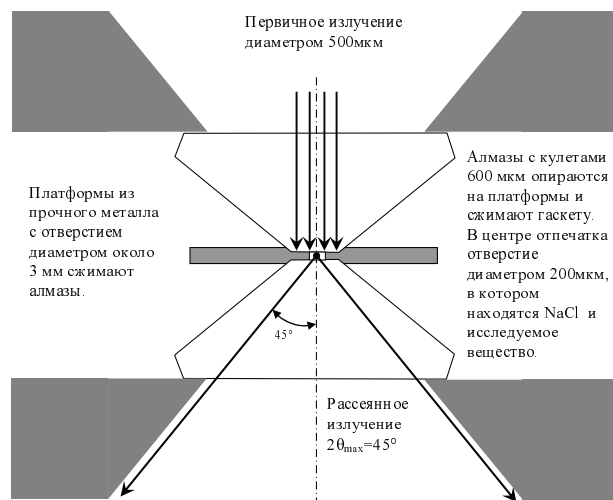


Рис. 1. Схема проведения измерений

Шаг, с которым осуществлялось сближение алмазных наковален, был выбран исходя из опыта предшествующих измерений, и варьировался от 1/8 до 1/4 оборота рукоятки DAC. При таком повороте наковальни сближались примерно на 5–15 мкм за

шаг, соответственно. После каждого шага производилось по одному дифракционному измерению. Экспозиция каждого измерения составляла 60 минут. Съемка проводилась при значениях напряжения 50 кВ и тока рентгеновской трубки 40 мА. После каждого измерения с использованием программного обеспечения дифрактометра производилось преобразование двумерного изображения в дифракционный спектр. В результате, для каждого эксперимента были получены дифракционные спектры при различных значениях давления.

Величина давления определялась по изменению объема элементарной ячейки NaCl [2], который был рассчитан из экспериментальных угловых положений брэгговских пиков. Относительная погрешность определения объема элементарной ячейки хлорида натрия изменялась от измерения к измерению и имела характерное значение $\Delta V/V \approx 0,002$. Соответственно, погрешность определения давления имела характерное значение $\Delta P \approx 0,3$ ГПа.

Экспериментальные результаты

Первоначально было произведено дифракционное измерение на сплаве Э635 в исходном состоянии при нормальных условиях и без ячейки высокого давления (рис. 2). В сплаве обнаруживается только α -модификация циркония, дифракционные пики интерметаллидов отсутствуют. Для α -фазы в исходном состоянии были определены параметры кристаллической решетки $a_\alpha = 3,232 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c_\alpha = 5,146 \pm 0,003 \text{ \AA}$ и объем элементарной ячейки $V_\alpha = 46,57 \pm 0,08 \text{ \AA}^3$. Полученные результаты в пределах погрешности совпадают с данными для чистого циркония [3].

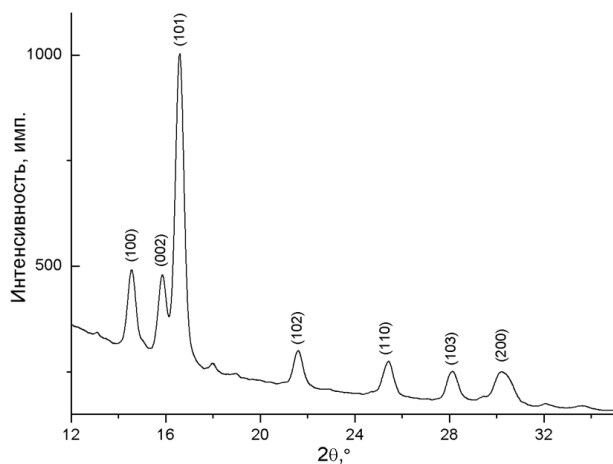


Рис. 2. Исходное состояние сплава Э635. Нормальные условия. Без ячейки высокого давления. Приведены индексы Миллера α -фазы

Серия дифрактограмм сплава Э635 в диапазоне давлений в DAC от нормального до 11 ГПа представлена на рис. 3. Начиная примерно с 7 ГПа происходит

рост интенсивности дифракционного максимума ω -фазы (110) в области $2\theta \approx 16,2^\circ$ и одновременное уменьшение пика α -фазы Zr (101) в области $2\theta \approx 16,6^\circ$.

Участки рентгенограмм при давлении 0,4, 8,5 и 11 ГПа, наиболее хорошо демонстрирующие происходящий в материале $\alpha \rightarrow \omega$ фазовый переход, приведены на рис. 4. Стрелками показано смещение линий при повышении давления.

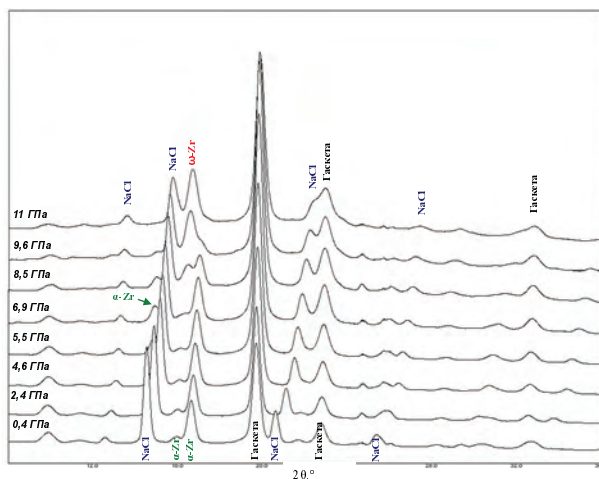


Рис. 3. Изменение рентгеновской дифракционной картины от циркониевого сплава Э635 с увеличением давления

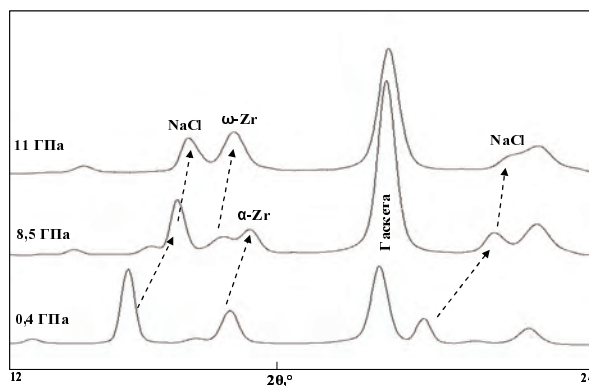


Рис. 4. Участки рентгенограмм циркониевого сплава Э635 при различных давлениях. Стрелками показано смещение дифракционных пиков фаз при изменении давления. Дифракционные линии от материала гаскеты смещаются крайне слабо

Интенсивность дифракционных максимумов α -фазы уменьшается с повышением давления, а ω -фазы — увеличивается.

Результаты измерений интенсивности дифракционных максимумов с индексами Миллера (101) α - и (110) ω -фаз в сплава Э635 в зависимости от давления показаны на рис. 5. Начиная примерно с 7 ГПа происходит рост дифракционного пика (110) ω -фазы и одновременное уменьшение пика (101) α -фазы Zr, что связано с изменением объема α - и ω -фаз.

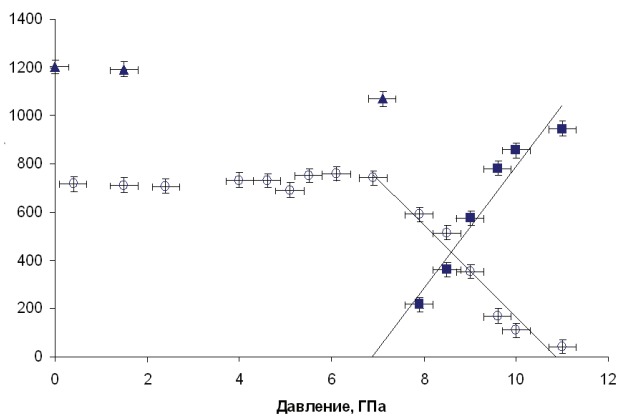


Рис. 5. Изменение абсолютной интенсивности дифракционных максимумов (101) α -фазы и (110) ω -фазы циркония в сплаве Э635, с увеличением (α -Zr(101) – круг, ω -Zr(110) – квадрат) и уменьшением давления (ω -Zr(110) – треугольник)

Таким образом, можно говорить о сосуществовании в сплаве Э635 в условиях эксперимента в разном объемном соотношении α и ω модификаций циркония в диапазоне давлений от $6,9 \pm 0,3$ до $10,9 \pm 0,3$ ГПа. Давление, при котором начинается $\alpha \rightarrow \omega$ фазовое превращение при статическом сжатии в сплаве Э635 выше, чем в чистом цирконии [3,4]

Увеличение давления было остановлено при значении 11 ГПа. Затем была осуществлена разгрузка ячейки высокого давления. На участке уменьшения давления были произведены еще три дифракционных измерения при значениях давления 7,1 ГПа, 1,5 ГПа и близкого к нормальному (см. рис. 5). При уменьшении давления до нормального обратный $\omega \rightarrow \alpha$ переход не происходит как и в чистом цирконии [3, 4].

После полной разгрузки частица сплава размером около 100 мкм была извлечена из ячейки и на ней было произведено дифракционное измерение (рис. 6), по которому удалось определить параметры решетки ω -фазы при нормальном давлении. Они имели значения $a_\omega = 5,054 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c_\omega = 3,129 \pm 0,003 \text{ \AA}$. Таким образом, был определен объем элементарной ячейки омега фазы при нормальном давлении $V_\omega = 9,21 \pm 0,18 \text{ \AA}^3$, а объем, приходящийся на один атом $V_{\omega\text{атом}} = 23,07 \pm 0,06 \text{ \AA}^3$, меньше объема, приходящегося на один атом в альфа фазе $V_{\alpha\text{атом}} = 23,29 \pm 0,04 \text{ \AA}^3$. Уменьшение объема, приходящегося на один атом, составило 1 %. Это близко к аналогичной величине, полученной для чистого циркония [4].

Измерение координат дифракционных максимумов α -фазы сплава Э635 позволило получить зависимость объема элементарной ячейки от давления. Она приведена на рис. 7. Там же показаны аналогичные данные для чистого циркония [4]. Аппроксимация экспериментальных данных позволила оценить величину изотермического модуля объемной упругости при нормальных условиях для α -фазы в сплаве Э635, $K_{\text{Э635}} \approx 100 \text{ ГПа}$. Она приблизительно на 10 % больше значения, полученного для чистого циркония [4].

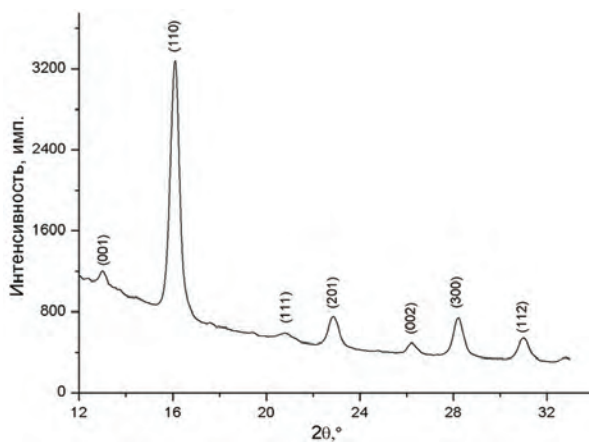


Рис. 6. Дифрактограмма образца из сплава Э635 после разгрузки ячейки. Нормальные условия. Вне ячейки высокого давления. Материал остался в ω -фазе. Приведены индексы Миллера линий ω -фазы.

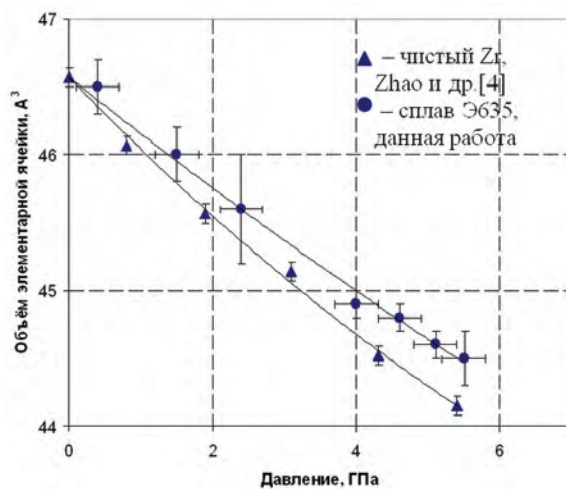


Рис. 7. Зависимость объема элементарной ячейки α -фазы в сплаве Э635 от давления (круги). Треугольниками показаны экспериментальные данные для α -фазы чистого циркония из работы [4]

Выводы

По результатам дифракционных измерений сплава Э635 можно говорить о сосуществовании в сплаве в разном объемном соотношении α - и ω -модификаций циркония в диапазоне давлений от $(6,9 \pm 0,3)$ до $(10,9 \pm 0,3)$ ГПа. Давление, при котором начинается α - ω фазовое превращение при статическом сжатии в сплаве Э635 выше, чем в чистом цирконии. Изотермический модуль объемной упругости при нормальных условиях для α -фазы в сплаве Э635 на 10 % больше значения, полученного для чистого циркония и имеет величину $K_{\text{Э635}} \approx 100 \text{ ГПа}$.

Литература

1. Nikulina A. V., Markelov V. A., Peregud M. M. et al. Zirconium alloy E635 as a material for fuel rod

cladding and other components of VVER and RBMK cores. Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium. ASTM STP 1295. 1996. P. 785–804.

2. Decker D.L. High-Pressure Equation of State for NaCl, KCl and CsCl // J. Appl. Phys. 1971. Vol. 42. P. 3239.

3. Olinger B., Jameison J. C. // High Temp. High Pres. 1973. Vol. 5. P. 123–131.

4. Zhao, Zhang, Pantea, Qian, Daemen, Rigg, Hixson, Greeff, Gray III, Yang, L. Wang, Y. Wang, Uchida. «Thermal Equations of State of the α -, β -, and ω -Phases of Zirconium».