

PACS: 81.30.Hd

THE FEATURES OF MULTISCALING AND HIERARCHY OF STRUCTURES IN ZIRCONIUM ALLOYS

V.G. Kirichenko

*V.N. Karazin Kharkiv National University
31 Kurchatov av., Kharkov, 61108, Ukraine*

E-mail: val_kir@mail.ru

Received December 16, 2013

The paper presents the results of experimental studies and calculations comparing the hierarchical structures at two zoom levels – nanometer and micrometer. Data about the hierarchical structures of the chain - multiscale - self-similarity structures were supplemented.

KEY WORDS: zirconium, alloys, structure, hierarchy, self-similarity

ОСОБЛИВОСТІ МУЛЬТИМАСШТАБУВАННЯ І ІЄРАРХІЇ СТРУКТУР У СПЛАВАХ ЦИРКОНІЮ

В.Г. Кіріченко

*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
61108, Харків, пр. Курчатова, 31*

У роботі представлені результати експериментальних досліджень і розрахунків порівняння ієрархічних структур на двох рівнях масштабування – нанометричну і мікрометричного. Доповнені дані в ланцюжку ієрархічні структури - мультимасштабного - самоподібність структур.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: цирконій, сплави, структури, ієрархія, самоподібність

ОСОБЕННОСТИ МУЛЬТИМАСШТАБИРОВАНИЯ И ИЄРАРХИИ СТРУКТУР В СПЛАВАХ ЦИРКОНИЯ

В.Г. Кириченко

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
61108, г. Харьков, пр. Курчатова, 31*

В статье представлены результаты экспериментальных исследований и расчетов сравнения иєрархических структур на двух уровнях масштабирования – нанометрическом и микрометрическом. Дополнены данные в цепочке иєрархических структур - мультимасштабность - самоподобие структур.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: цирконий, сплавы, структуры, иєрархия, самоподобие

Анализ иєрархической структуры твердых тел различной степени сложности строения и свойств, состава, условий деформирования успешно проводится в механике [1], при изучении функциональных материалов с заранее заданными свойствами в микро - и нанометровом пространственном масштабе [2], при исследовании измельчения кристаллической структуры при интенсивной пластической деформации твердых тел [3] и т.п. Большое внимание уделяется изучению иєрархии достаточно крупных элементов земной коры [4], с продолжением иєрархических рядов на микро- и наномасштабный уровень до параметров кристаллической решетки [5], а также иєрархическому многомасштабному моделированию деформированных твердых тел. В [6] предложены многомасштабные критерии прочности твердых тел с иєрархическими рядами элементов с размерами r_i (от 10^{-7} до 10^2 см), так что $r_i \gg r_{i+1}$ и каждый линейный размер r_i отличается от последующего r_{i+1} не меньше, чем на два порядка. Для эффективного создания моделей молекул и твердых тел на основе иєрархических структур в [7] использовали общую теорию чисел с помощью введения коэффициента самоподобия структур $Q = (n+m\sqrt{l})/k$, где n, l, m, k простые числа. При умножении на Q параметров элементарной ячейки воспроизводится в реконструированных масштабах. Можно использовать [8] инвариантную меру отношения последовательных сопряженных масштабов, формирующихся в ходе эволюции иєрархических структур, равная числу Φ (числу «золотого сечения»). Ряд чисел Фибоначчи, в котором $R_{n+1} = R_{n-1} + R_n$ ($R_{n-1}/R_n \rightarrow \Phi = 1,618$) является простым алгоритмом роста или уменьшения масштаба самоподобных структур. Отношения близких масштабов равны по разным оценкам составляют от 1,6 - 1,7 до $R_{n-1}/R_n = A \approx 3$. Таким образом, друг друга дополняют взаимосвязанные явления – «мультимасштабирование» - «иєрархия структур» - «самоподобие структур». Близкой проблемой является и наличие согласно [3] многоямных термодинамических потенциалов межатомного взаимодействия.

Подобный подход использован для описания дефектной структуры облученных материалов на микро-, мезо- и макроуровнях [9]. Согласно этой концепции на микроуровне ядра дефектов представлены ансамблем потенциальных рельефов, реализующихся в сильно неравновесном состоянии кристалла. С учетом иєрархической связи между различными структурными уровнями описана эволюция дефектной структуры, обладающей произвольным числом таких уровней [9]. Оценка критерия подобия при ионном облучении дает для параметра соответствия различие в 30-40%, что является удовлетворительным критерием на фоне идеального соответствия, равного 1 [10]. Интересным результатом является формирование новых

неравновесных радиационных состояний в металлических материалах [11]. Они появляются в твердых растворах Fe-Ni, Fe-Cr-Ni, Ni-Cr, Cu-Ni, Fe-Cr, системе V-Ti-Cr и чистых металлов (Zr, Ti) при облучении ускоренными ионами (Ar, 1 МэВ, Ar, 20-50 кэВ; Ni, 50 кэВ; в, 50 кэВ) до высокого уровня радиационных повреждений в узком диапазоне параметров облучения (дозы, температуры облучения и плотности потока). Эти эффекты сопровождаются образованием кластерных структур (30-40 Å), а также пространственно-организованных структур, которые проявляются на разных масштабных уровнях (иерархия структур).

Одним из наглядных примеров является взаимодействие топливо-оболочка в тепловыделяющем элементе (ТВЭЛ) (рис. 1), где кроме микрофотографий продольного и поперечного разреза ТВЭЛа изображены топливные таблетки в оболочке на трех этапах – до начала эксплуатации, до начала взаимодействия топливо-оболочка и после образования деформации (рис. 1в) [12].

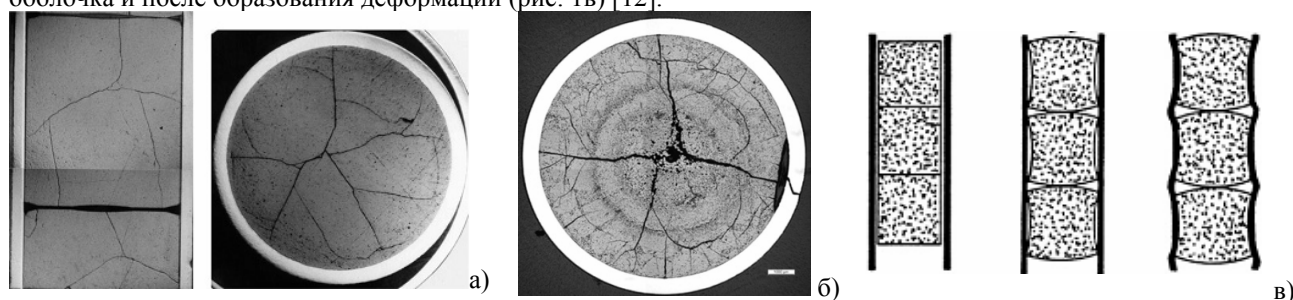


Рис. 1. Взаимодействие топливо-оболочка

а) продольный и поперечный разрез твэла, на которых видны как аксиальные, так и радиальные трещины в топливных таблетках; б) поперечный разрез ТВЭЛа с дефектом типа КРН – коррозионное растрескивание под напряжением в атмосфере агрессивных газов одна из основных радиальных трещин в таблетке, по которой газы-продукты деления поступали к оболочке и накапливались в полости образованной сколом в таблетке; в) схема образования деформации оболочки типа «бамбук» [12]

В результате растягивающие напряжения в оболочке ТВЭЛа, подкрепленные действием агрессивных продуктов деления привели к развитию исходного дефекта оболочки и, в итоге, к появлению трещины в оболочке, которая привела к разгерметизации твэла. Согласно предположениям [1-4], структуры, приведенные на рис.1 могут наглядно характеризовать смену иерархии структур при разрушении топливной таблетки и оболочки ТВЭЛа в диапазонах линейных размеров 0,001мм (рис. 1а), 0,01 мм (рис.1б), 1-10 мм (рис. 1в).

Целью настоящей работы являлось сравнительное исследование структур в альфа-цирконии и его сплавах в отсутствие внешнего воздействия на различных уровнях мультимасштабирования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для проведения исследования были изготовлены сплавы (таблица 1). Сплавы на основе йодидного и кальциетермического циркония были приготовлены методом электроннолучевой плавки в вакууме. Слитки подвергались гомогенизирующему отжигу в вакууме $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па в течение 50 ч при 973 К (в присутствии циркониевых опилок и стружек в качестве геттера). Затем слитки прокатывались в фольги толщиной 50 мкм при комнатной температуре. В процессе прокатки производился трехкратный промежуточный отжиг в тех же условиях каждый раз в течение 3 ч. Режим термообработки не содержал закалки из бета-области, с целью однозначной идентификации образующихся в альфа-области фаз. Рентгенографическое исследование сплавов проводили на установке ДРОН-3,0 в Cu- k_{α} - излучении. Рентгеноструктурный анализ показал, что на всех этапах термомеханической обработки (ТМО) сплавов на основе циркония фазовый состав представлен только альфа-фазой Zr.

Таблица 1.

Состав сплавов на основе циркония (% , мас.)

1	Zr-1% Sn	5	Zr-0,31% Fe-0,5% Nb
2	Zr-1% Sn- 0,31% Fe	6	Zr-0,31% Fe-0,3% Mo
3	Zr-0,63% Fe	7	Zr-0,31% Fe-1 % Ta
4	Zr-0,31% Fe-0,5% V	8*	Zr-0,5% Fe - 1% Nb- 0,5% Sn

* Сплав приготовлен на основе кальциетермического циркония

Использовали просвечивающий электронный микроскоп ЭМ - 200 с разрешающей способностью 15 Å при ускоряющем напряжении 125 кВ. Анализ поверхности образцов производили с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-840.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 2 приведены экспериментальные значения параметров решетки сплавов циркония и отношения c/a . Анализ полученных параметров решетки альфа-циркония и построение температурных зависимостей параметров a , c и атомного объема проводили с помощью хорошо известных формул [13]: $a = 3,23118 + 16,626 \cdot 10^{-6} \cdot (T - 25) \text{ Å}$; $c = 5,14634 + 47,413 \cdot 10^{-6} \cdot (T - 25) - 32,859 \cdot 10^{-9} \cdot (T - 25)^2 - 95,161 \cdot 10^{-12} \cdot (T - 25)^3 -$

$50,722 \cdot 10^{-15} (T - 25)^4 \text{ \AA}$ (где T – температура, °C); $da / a = [a(T) - a(T=1136 \text{ K})] / a(T)$; $dT / T = (T - 1136 \text{ K}) / T$; $dV / V (< 1136 \text{ K}) = (V(T) - V(300)) / V(T)$; $dV / V (> 1136 \text{ K}) = (V(T) - V(1136 \text{ K})) / V(T)$.

Таблица 2.

Параметры решётки сплавов циркония

Сплав	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	c/a
Zr: α -фаза	3,2317	5,1476	1,5928
Zr-Fe	3,2270	5,1476	1,5952
Zr-Sn	3,2253	5,1459	1,5955
Zr-Fe-Sn	3,2281	5,1475	1,5945
Zr-Fe-Nb	3,2259	5,1451	1,5953
Zr-Fe-Mo	3,2285	5,1479	1,5944
Zr-Fe-Ta	3,2267	5,1456	1,5945
Zr-Fe-V	3,2274	5,1459	1,5950

Зависимости параметров a и c от температуры подобны, приведенным в [13]. На рис. 2,3 показаны зависимости прироста параметров da/a , dc/c и объема от температуры. В нашем случае под атомным объемом понимается объем элементарной ячейки. Наклон зависимостей da/a , dc/c от температуры различается, как и в случае зависимостей a и c от температуры, что приводит в росту значения c/a , ближе к значению $\Phi = 1,6108$.

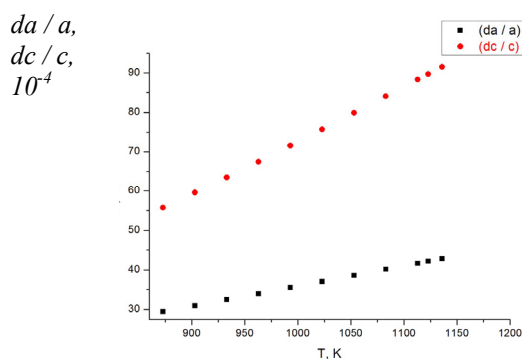


Рис. 2. Зависимости прироста параметров da/a , dc/c циркония от температуры

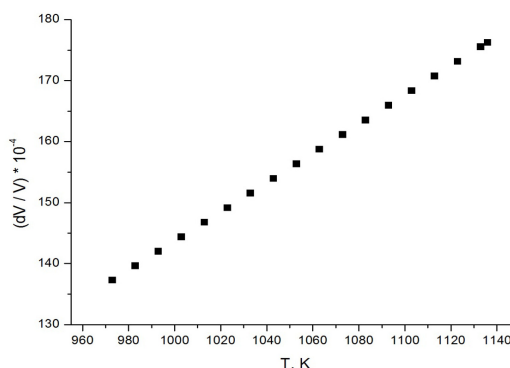


Рис. 3. Зависимость прироста объема циркония от температуры

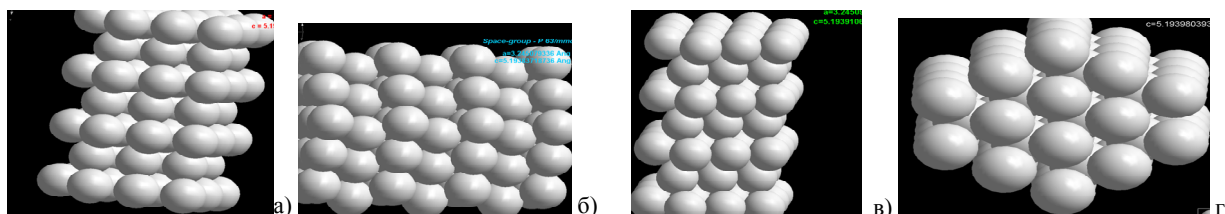


Рис. 4. Графические структуры α -Zr (исходное значение $c/a = 1,5928$) полученные с помощью программы “Diamond” в предпереходной области полиморфного превращения: а) при $T = 1133 \text{ K}$ ($c/a=1,604$); б) $T=1134 \text{ K}$; в) $T=1135 \text{ K}$ ($c/a=1,605$); г) $T=1135,9 \text{ K}$ ($c/a=1,605$)

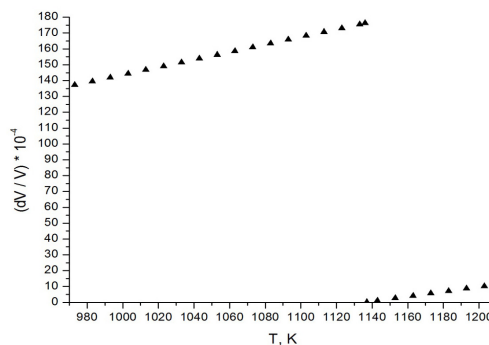
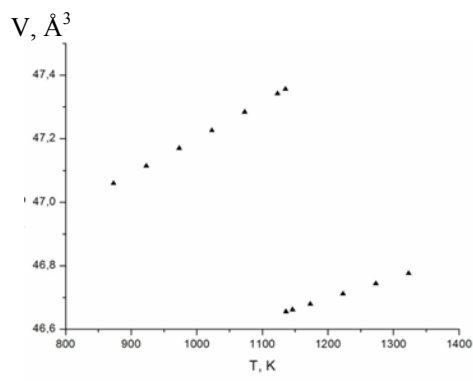


Рис. 5. Зависимости структурных параметров циркония от температуры в области полиморфного превращения а) - атомного объема; б) – относительного изменения атомного объема

На рис. 4 представлены структуры, полученные с помощью программы “Diamond” альфа-циркония в предпереходной области полиморфного превращения. С учетом известных фактов о структуре альфа – и бета-

циркония (β – Zr [ОЦК - $A2$, $a=3,61\text{\AA}$ (1143 K), пространственная группа $Im\bar{3}m$, $a/a=1$], α -Zr [ГПУ - $A3$, пространственная группа $P6_3/m$, $a=3,2317\text{\AA}$, $c=5,1476\text{\AA}$, $c/a=1,5928$,] и значений c/a , приведенных на рис. 4 можно оценить критерий подобия. При этом обращает на себя внимание скачок (рис. 5) в зависимости как V , dV/V от температуры при температуре полиморфного превращения $T=1136\text{ K}$, связанного со сменой иерархии структур при понижении температуры в последовательности β -Zr \leftrightarrow α -Zr с критерием подобия $\Phi=1,593$. Это значение отличается как от теоретического значения для плотной упаковки ($c/a=1,633$), так и предела ряда Фибоначчи ($\Phi=1,618$). Интересно отметить, что значение c/a в ряду металлов с ГПУ структурой (Zr, Ti, Hf, Y, Be) в зависимости от относительного температурного интервала существования высокотемпературной β -фазы (рис. 6) линейно спадает с ростом этого интервала, выражаемого отношением $\Delta T/T_{пл} = (T_{плавления} - T_{превращения})/T_{плавления}$. Этот спад обусловлен изменением электронной структуры атомов металлов, проявляющемся в увеличении сплюснутости электронных оболочек атомов вдоль оси c (рис. 7). На рис. 6 приведены значения c/a только для тех ГПУ металлов у которых: 1) существует полиморфное $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращение; 2) альфа-фаза имеет ГПУ-структуру, бета-фаза имеет ОЦК-структуру. Поэтому не все ГПУ металлы могут быть представлены на рис. 6. Физической причиной образования гексагональных плотноупакованных упаковок и отклонения значений c/a от идеального является деформация сферических валентных s -орбиталей (внешних s -оболочек) за счет небольшого сжатия (на 0,7-4%) вдоль оси c у большинства ГПУ-металлов [13]. Сплюснутые вдоль оси c s -оболочки слабее перекрываются в шести направлениях $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, лежащих в плотноупакованных плоскостях (0001), и сильнее перекрываются в шести направлениях (1120). Этому отвечает 6 более длинных связей каждого атома с соседями в базисной плоскости и 6 более коротких связей атома с шестью остальными соседями (рис. 4в).

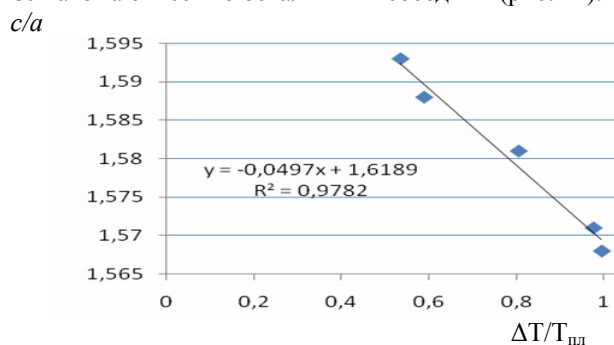


Рис. 6. Зависимость c/a от температурного интервала существования β -фазы для ГПУ – металлов

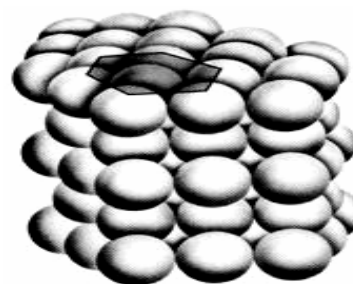


Рис. 7. Гексагональная плотная упаковка сфероидов для металлов со значениями $c/a < 1,633$ [13]

Деформация сферических s -орбиталей обусловлена такими физическими причинами: возбуждением и повышением энергии s -электронов, например, вследствие повышения температуры; возбуждением орбиталей p^6 - или d^6 - оболочки остова. В последнем случае должна возрасти s -электронная плотность в области расположения ядра атома циркония, что приводит к уменьшению изомерного сдвига на ядрах Fe^{57} по сравнению с α -Fe [14]; деформацией внешней сферической s -оболочки, расположенными внутри нее валентными d -орбиталями. Это приводит к уменьшению экранирования s -электронной плотности d -электронами, последующему увеличению s -электронной плотности в области расположения ядра атома циркония. Интересно сопоставить температурную зависимость коэффициента диффузии (рис. 8) с температурной зависимостью параметров решетки (рис. 2) и взаимной зависимости коэффициента самодиффузии от изменения атомного объема (рис. 9). Значения коэффициентов самодиффузии альфа – циркония взяты из [15]. Наблюдается линейная зависимость этих параметров от температуры, что соответствует вакансионному механизму самодиффузии в области температур около 1136 K [16], где оценка концентрации вакансий дает значение $C_v \sim 10^{-6}$. Это удовлетворительно коррелирует с данными рис. 2,3,5,6, которые иллюстрируют как линейное расширение параметров решетки a , c и атомного объема, так и вакансионный рост вдоль всех направлений.

Рассмотрим переход на микроструктурный уровень в сплавах на основе циркония. использовали набор легирующих добавок, включающий в себя $3d$ -переходные металлы: V и Fe, переходные $4d$ -металлы: Nb и Mo; и, наконец, Ta, относящийся к $5d$ -периоду. Вследствие малой растворимости легирующих добавок при легировании циркония в металлической матрице сплавов образуются нанокристаллические выделения интерметаллических фаз сложного состава (размером 10-100 нм). При этом формируется одна из наиболее важных металлических микроструктур сплава с дисперсными выделениями твердых нанокристаллических частиц в металлической матрице (рис. 10). При термомеханической обработке изменяются важные параметры, характеризующие выделения в матрице, – размер частиц и расстояния между ними, имеющие линейную взаимосвязь (рис. 11). По этим данным можно оценить параметр подобия: в этом случае $R_{n-1}/R_n \approx (1,3 - 1,8)$, в зависимости от температуры отжига, что удовлетворительно согласуется с оценкой, приведенной в [8].

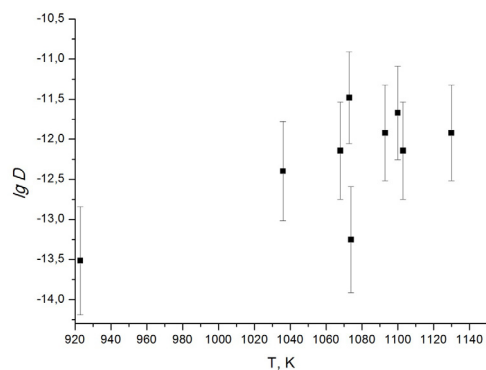


Рис. 8. Зависимость коэффициента самодиффузии циркония от температуры в альфа-области

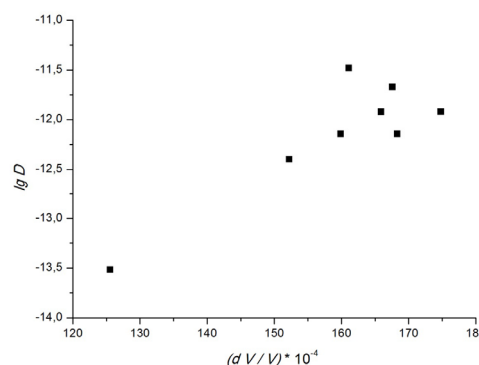


Рис. 9. Зависимость коэффициента самодиффузии циркония от изменения атомного объема

При переходе на микроструктурный уровень иерархии структур в цирконии и его сплавах, на уровень размеров зерен поликристаллических материалов (рис. 12), применяя методы оценки структур [8], получаем более высокие значения коэффициентов подобия (до 3 - 3,5). Ранее для самоподобных структур на поверхности графита [17] и циркония [18] были получены значительно большие значения коэффициентов подобия при переходе от нано - до макроструктуры ($10^2 - 10^3$).

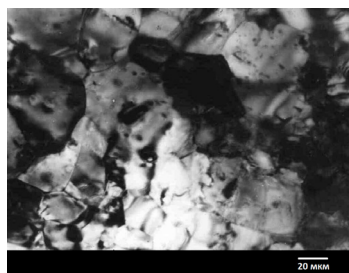


Рис. 10. Структура сплава Zr-0,31%Fe-0,51%Nb после отжига при 770 К, 15 ч.

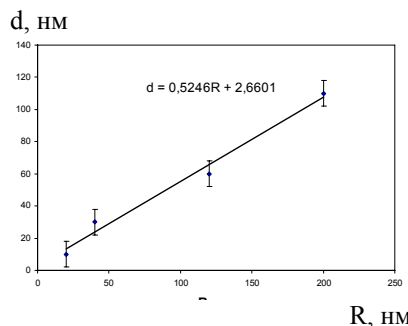


Рис. 11. Взаимосвязь среднего размера включений и средних расстояний между включениями для сплава Zr-0,31%Fe-0,51%Nb

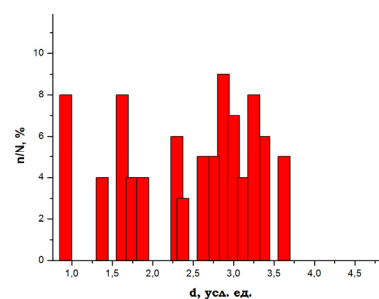


Рис. 12. Распределение среднего размера зерен в альфа-Zr в диапазоне 10-50 мкм

ВЫВОДЫ

В работе исследованы параметры иерархических структур формирующихся в цирконии и его сплавах в отсутствие внешнего воздействия. В результате анализа поведения структурных параметров в предпереходной области при полиморфном превращении определены коэффициенты подобия структур. При переходе на микроструктурный и, далее, на макроструктурный уровень наблюдается тенденция роста коэффициентов подобия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vysotskii M.S., Vityaz' P.A., Sosnovskii L.A. Mekhanotermodynamicheskaya sistema kak novyi ob'ekt issledovaniya // Mekhan. mashin, mekhan. mater. - 2011. - No.2. - S.1-8.
2. Barkalin A.V., Miklashevich I.A. Modeli deformirovaniya tverdykh tel ikh opisanie // Mikromekhanika razrusheniya v obobshchennykh prostranstvakh. - Minsk.: «Loginov», 2003. - S.1-28.
3. Panin V.E., Egorushkin V.E. Fizicheskaya mezomekhanika izmel'cheniya kristallicheskoj struktury pri intensivnoi plasticheskoj deformatsii // Fizich. Mezomekhan. - 2008. - T.11, vyp.5. - S.5-16.
4. Sadovskii M.A. Estestvennaya kuskovatost' gornoi porody // DAN SSSR. - 1979. - T.247. - No.4. - S.823-831.
5. Makarov P.V. Nagruzhaemyi material kak nelineinaya dinamicheskaya sistema. Problemy modelirovaniya // Fiz. Mezomekh. - 2005. - T.8. - No.4. - S.33-56.
6. Kornev V.M. Ierarkhiya kriteriev pochnosti strukturirovannykh khрупkikh sred // Prikladnaya mekhanika i tekhn. Fizika. -2000. - T.411. - No.2. - S.177-187.
7. Domrachev G.A. Prilozhenie teorii algebraicheskikh sistem dlya sozdaniya ierarkhicheskikh struktur tverdykh tel, obrazuyushchikhsya pri ravnovesnykh i naravnovesnykh usloviyakh // FTT. - 1999. - T.41. - Vyp.5. - S.799-804.
8. Makarov P.V. Evolyutsionnaya priroda destruktсии tverdykh tel sred // Fiz. mezomekh. - 2007. - T.10. - No.3. - S.23-38.
9. Olemskoi A.I. Theory of Structure Transformations in Non-equilibrium Condensed Matter. - N.-Y.: NOVA. - 1999, 280r.
10. Kirichenko V.G., Kovalenko T.V. Ionnoe i lazernoe obлучение spлавov tsirkoniya // The Journal of Kharkiv National University, physical series "Nuclei, Particles, Fields". - 2013. - №1060. - Iss.4(60). - S.49-57.
11. Khmelevskaya V.S.; Nakin A.V., Malynkin V.G. Nano cluster structures in irradiated metallic materials <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/Public/32/068/32068667.pdf> - Text Version.

12. Duglas D. Metallovedenie tsirkoniya. – M.: Atomizdat, 1975. – 360 s.
13. Grigorovich V.K. Metallicheskaya svyaz' i struktura metallov. - M.: Nauka, 1988. – 296 s.
14. Kirichenko V.G., Azarenkov N.A. Yaderno-fizicheskoe metallovedenie splavov tsirkoniya. – Kh.: KhNU imeni V.N. Karazina, 2012. – 336 s.
15. Minina N.A. K voprosu o diffuzii v tsirkonii // Teplofizicheskie svoystva veshchestv i materialov. – 1983, No.19.– S.68– 81.
16. Hood G.M. The vacancy properties of α -Zr // J.Nucl.Mater. - 1981. - Vol.96. - P.372-374.
17. Babaskin A.A., Kamenskii Yu.V., Kirichenko V.G. Formirovanie raspredelennykh defektov na poverkhnosti kristallov // The Journal of Kharkiv National University, physical series “Nuclei, Particles, Fields”. – 2000. - №496. – Iss.4. - S.25-28.
18. Kirichenko V.G., Kuklin V.M. Osobennosti transformatsii struktury kristallov pri fazovykh prevrashcheniyakh // The Journal of Kharkiv National University, physical series “Nuclei, Particles, Fields”. – 2001. - №510. – Iss.1(13). - S.73-75.