

ИССЛЕДОВАНИЕ СУБСТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ МОДИФИЦИРОВАННЫМ МЕТОДОМ АППРОКСИМАЦИЙ

*Д.Г. Малыхин¹, Г.П. Ковтун¹, А.И. Стукалов², Т.П. Черняева², В.М. Грицина²
ИФТТМТ¹, НТК ЯТЦ² ННЦ ХФТИ, г. Харьков*

Разработан новый подход к классическому методу аппроксимаций, применяемому при рентгенографическом определении субструктурных характеристик поликристаллических материалов – размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и микроискажений кристаллической решётки. Предложен графический метод разделения эффектов дифракции на ОКР и микроискажениях. Исследована зависимость субструктурных характеристик материала труб (Zr-2.5%Nb и Zr-1.0%Nb) реакторного назначения от видов обработки.

Поликристаллическую субструктуру (микроструктуру) в масштабах десятков и сотен нанометров можно считать составляющей микроструктуры, определяющей радиационные свойства реакторных материалов. Микроструктура и её анизотропия способны оказывать заметное влияние на радиационный рост труб из циркониевых сплавов, на первую и даже на вторую стадию их ползучести. Данная работа посвящена ряду рентгеноструктурных исследований субструктурных изменений в сплавах Zr-2.5%Nb и Zr-1.0%Nb.

Для исследований субструктуры поликристаллических материалов, в частности, размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и микроискажений существует несколько рентгеновских методик, основанных на анализе характера уширения рентгеновских дифракционных линий. Эти методики так или иначе включают процедуру разделения эффектов дифракционного уширения на искажениях решётки и на ОКР.

С развитием вычислительной техники в настоящее время наибольшую популярность обрела методика гармонического анализа формы профиля рентгеновских линий [1-3]. Достоинством метода считается возможность разделять два эффекта уширения отдельно для каждой линии отражения, однако при этом требуется тщательный учёт окрестности анализируемой линии, что часто является невозможным при исследовании материалов с кристаллографической симметрией ниже простых кубических структур, в частности, при исследовании циркония, гафния и других ГПУ-металлов и сплавов. Это объясняется тем, что дифрактограммы указанных материалов отличаются плотным расположением линий с перекрытием окрестностей, что может вносить ошибки в результаты обработки.

Второй по охвату методикой определения микроискажений и размеров ОКР можно считать метод аппроксимаций формы профиля рентгеновских линий шаблонными функциями уширения [1]. Методика отличается математической простотой. Здесь в качестве первичных параметров линий рассматривается их интегральная ширина B – отношение площади профиля линии к её высоте. Считается при этом,

что интегральная ширина определённым образом включает в себя инструментальное уширение β_b , связанное с условиями коллимации рентгенооптической схемы гониометра, и “физическое” уширение β , связанное с субструктурными эффектами дифракции. Закон суммирования этих уширений считается квадратичным:

$$B^2 = \beta^2 + \beta_b^2. \quad (1)$$

В свою очередь в “физическое” уширение β включаются эффекты дифракции на ОКР (β_D) и на микроискажениях (β_ε). В отличие от гармонического анализа разделение субструктурных эффектов, определяемых этим методом, производят, как правило, по ансамблю линий дифрактограммы, основываясь на различиях зависимости параметров уширения линий, существующих для этих двух эффектов, от угла отражения [3]:

$$\beta_\varepsilon = \sqrt{8\pi} \cdot \text{tg}\theta \cdot \varepsilon; \quad \beta_D = \lambda / D \cos\theta; \quad (2)$$

где ε – среднеквадратичные микроискажения в материале; D – размер ОКР, усреднённая длина проекций всевозможных её хорд на дифракционный вектор; λ – длина волны характеристического рентгеновского излучения.

Суть традиционного графического метода разделения эффектов уширения [1] заключается в построении зависимости $\beta \cos\theta$ от $\sin\theta$, где θ – угол дифракции. При этом суммирование эффектов уширения (2) определяют следующим выражением:

$$\beta \cos\theta = \sqrt{8\pi} \cdot \sin(\theta) \cdot \varepsilon + \lambda / D. \quad (3)$$

По наклону такой линейной зависимости и по результату её экстраполяции на нулевое значение угла θ в итоге определяют ε и D .

Существенным недостатком такого графического способа является отсутствие чёткой определённости относительно правил суммирования эффектов уширения. Так, по сути, сама структура формулы (3) представляет линейный вариант суммирования уширений, хотя обоснование этого в соответствующей методической литературе отсутствует.

Целью данной работы является, в частности, уточнение характера сочетания вкладов уширений в интегральную ширину линий. Это особенно актуально при исследовании материалов с невысокой кристаллографической симметрией, в частности циркония, гафния и др., где для ансамбля дифракционных линий может зачастую иметь место значительный разброс первичных параметров линий, связанных с субструктурными эффектами дифракции. В отсутствие выверенного методического подхода в таких условиях возможны значительные ошибки.

В этой связи решим аналитическую задачу по определению взаимосвязи трёх эффектов уширения, аппроксимируемых известными функциями [1], и интегральной ширины линии. Для этого в произвольной угловой координате x представим по отдельности профили интенсивности $I_i(x)$, уширенные дифракцией, соответственно, на ОКР ($i=1$), на микроискажениях ($i=2$) – и профиль коллимационного уширения ($i=3$) функциями, нормированными на площадь:

$$\begin{aligned} I_1(x) &= (1/\pi a) \frac{\sin^2 ax}{x^2}; \\ I_2(x) &= \sqrt{a/\pi} \exp(-ax^2); \\ I_3(x) &= (1/b) \cdot (1 - |x/b|). \end{aligned} \quad (4)$$

(Последняя функция равна нулю при $|x| \leq b$.) При этом интегральное уширение профилей будет, соответственно, иметь следующий аналитический вид:

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \pi/a; \quad \beta_2 = \sqrt{\pi/a}; \\ \beta_3 &= b, \end{aligned} \quad (5)$$

где b по сути – ширина первой и третьей щели рентгенооптической схемы дифрактометра по Брэггу-Брентано, выраженная в углах 2θ . Результирующую функцию профиля линии будем искать как линейную свёртку трёх представленных функций (4):

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_1(x-x_1) I_2(x_1-x_2) I_3(x_2) dx_1 dx_2, \quad (6)$$

Поскольку интегральная ширина B результирующего профиля выражается как отношение площади профиля к значению его максимума, а площадь свёртки также нормирована на единицу, задача сведётся к определению максимума результирующего профиля. Этот максимум, в свою очередь, из известных математических соображений можно представить через значение площади профиля соответствующего преобразования Фурье $F(q)$:

$$I(0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(q) dq; \quad F(q) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \exp(iqx) dx. \quad (7)$$

Согласно теореме о свёртке, преобразование Фурье $F(q)$ результирующего профиля является произведением трёх соответствующих составляющих:

$$F = F_1 F_2 F_3 = F_1 \cdot \exp(-q^2/4a) \cdot \frac{\sin^2(bq/2)}{(bq/2)}, \quad (8)$$

где $F_1(q) = 1 - |q/2a|$ при $q < 2a$ и $F_1(q) = 0$ при $q > 2a$; это соответствует упрощённой модели, согласно которой размер ОКР определяется как высота цилиндра.

Пусть $p = q/2$, а $b = 1$; при этом уширения будут измеряться в долях коллимационной ширины b . Тогда

$$I(0) = (2/\pi) \int_0^a (1-p/a) \cdot \exp(-p^2/a) \cdot \frac{\sin^2 p}{p^2} dp. \quad (9)$$

Следующим этапом расчётов является поиск аппроксимированных соотношений между физическими эффектами интегрального уширения.

Расчёты показали, что при $\beta_1 \geq 0.6\beta_2$ в отсутствие коллимационных эффектов ($\beta_1, \beta_2 \gg 1$) соблюдается следующее соотношение:

$$B^2 = 1/I^2(0) = \beta_1^2 + k\beta_2^2, \quad (10)$$

где $k=2/\pi^{1/2}$. Относительные ошибки в определении значений ОКР и уровня микроискажений, связанные с такой квадратичной аппроксимацией, согласно проведенной оценке, не превышают, соответственно, 5 и 3,5%.

При учёте коллимационных эффектов принцип суммирования также оказался близким к квадратичному, поскольку $F_3(q)$ для метода аппроксимаций можно приближённо представлять в виде гауссиана:

$$F_3(q) = \exp(-kp^2/\pi), \quad (11)$$

где k – коэффициент из формулы (10). Это даёт возможность объединить F_3 и F_2 в один гауссиан и иметь общий квадратичный аналог интегрального уширения (β_a^2), заменяющий β_2^2 в формуле (10):

$$\beta_a^2 = \beta_2^2 + kb^2. \quad (12)$$

Таким образом, формула (10) преобразуется в следующую обобщающую формулу:

$$B^2 = \beta_1^2 + k\beta_a^2 + k^2b^2, \quad (\beta_1 \geq 0.3\beta_2) \quad (13)$$

В данном случае при $\beta_1 \geq b$ и в отсутствие β_2 относительная ошибка определения ОКР, согласно расчётной оценке, не превышает 3%.

Известно, что правило квадратичного суммирования интегральных уширений идеально выполняется для сочетания профилей [1] или Фурье-компонент, имеющих вид гауссиана, наподобие $I_2(x)$ (4) или $F_2(q)$ (8).

Функции $F_1(q)$ и $I_1(x)$ далеки от такого подобия. В то же время и модель ОКР здесь примитивна, и для более правдоподобной модели такое несоответствие может оказаться менее существенным.

Из геометрических соображений более правдоподобной представляется сферическая (или эллипсоидная) модель формы ОКР; её дифракционный профиль и соответствующее преобразование Фурье имеют следующий вид:

$$I_4(x) = \frac{15a}{2\pi} \cdot \frac{(\sin ax - ax \cdot \cos ax)^2}{(ax)^6},$$

$$F_4(2p) = 1 - 5(p/a)^2 + 5|p/a|^3 - |p/a|^5, \quad (14)$$

где a выступает здесь как аналог диаметра ОКР, размера частиц в направлении, перпендикулярном плоскости съёмки, и превышает прежнюю величину в 1.2 раза (см. далее). $F_4(p)$, как ожидалось, лучше аппроксимируется гауссианом, чем $F_1(p)$:

$$F_4 = \exp[-(\beta_4 p)^2 / \pi], \quad (15)$$

где $\beta_4 = 6\pi/5a$ – интегральная ширина профиля $I_4(x)$ (14.1) дифракции на ОКР сферической формы, а a соответствует диаметру ОКР.

Представление дифракции на ОКР функцией (14) значительно расширяет область применимости квадратичного суммирования уширений и позволяет с повышенной точностью пользоваться следующей обобщённой формулой:

$$\beta^2 = \beta_4^2 + \beta_a^2; B^2 = \beta_4^2 + \beta_2^2 + kb^2. \quad (16)$$

Достаточно широкая область применимости принципа квадратичного суммирования уширений даёт основание изменить подход к графическому их разделению (3). С другой стороны, возможность такого шага подкрепляется существованием известного тригонометрического тождества:

$$\cos^2\theta = 1 + \operatorname{tg}^2\theta.$$

Это позволяет объединить выражения (2) и (13) для цилиндрических ОКР (в пределах соответствующей области квадратичного суммирования):

$$B^2 = [16\sqrt{\pi^5} \cdot \varepsilon^2 + (\lambda/D)^2] \cdot \operatorname{tg}^2\theta + (\lambda/D)^2 + (4/\pi)b^2 \quad (17)$$

и в формуле (16) для сферических либо эллипсоидных ОКР:

$$B^2 = [8\pi \cdot \varepsilon^2 + (6\lambda/5D)^2] \cdot \operatorname{tg}^2\theta + (6\lambda/5D)^2 + (2/\sqrt{\pi})b^2. \quad (18)$$

В этой формуле D является величиной диаметра частиц. Такое представление позволяет строить для ансамбля линий график зависимости B^2 от $\operatorname{tg}^2\theta$, линейный ход которого позволяет, в конечном счёте, без труда определять параметры субструктуры материалов.

Предварительная проверка точности исключения коллимационных эффектов, проведенная на практически идеально отожжённом сплаве Zr-0.05%Sc путём сравнения эффектов при разных коллимационных параметрах рентгенооптической схемы установки ДРОН-07 (и её прототипов: ДРОН-1, ДРОН-2, ДРОН-3, ДРОН-3М) дала удовлетворительный результат при коллимациях до 0,25 мм (первая и третья щель).

Разработанный методический подход применен в исследованиях субструктуры материалов реакторных труб из сплавов Zr-2,5%Nb и Zr-1,0%Nb. Образцы (в основном сплав Zr-1,0%Nb) готовились в виде стопки пластин с двумя рабочими поверхностями, соответствующими аксиальной (AD) и тангенциальной

ной (TD) проекциям (рис.1).

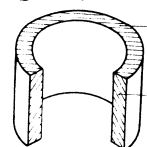


Рис.1. Схематическое представление исследуемых сечений труб: AD – поперечное сечение, TD – продольное сечение

Субструктура СВЧ закалённого сплава Zr-2.5%Nb исследовалась в процессе изотермического отжига при температуре 620°C в течение 3...12 ч (таблица, рис.2).

Результаты измерения субструктурных характеристик реакторных труб из сплавов циркония в аксиальной (AD) и в азимутальной (TD) проекциях до и после различных видов термообработки

Материал, обработка	D^* , нм		ε (10^{-3})	
	AD	TD	AD	TD
Zr-2.5%Nb, СВЧ-термообработка	60...70		2.5	
Zr-2.5%Nb, СВЧ-т/о	45...50		0.8	
+ отж. 620°C, 3 ч	60...70		2.5	
+ отж. 620°C, 6 ч	50...65		0.6...0.7	
+ отж. 620°C, 9 ч	55...70		1.2...1.4	
+ отж. 620°C, 12 ч	70		1.2	
Zr-1%Nb	80...86	80...115	1.2	0.8
+ отж. 580°C, 3 ч	80...86	80...115	1.2	0.8
+ отж. 560°C, 3 ч	67...70	63...80	1.1	0.75
+ отж. 600°C, 3 ч	80...98	86...93	1.0	0.85
+ отж. 620°C, 3 ч	72...80	74...86	1.1	1.25
+ отж. 640°C, 3 ч	59...63	72...89	1.5	0.75

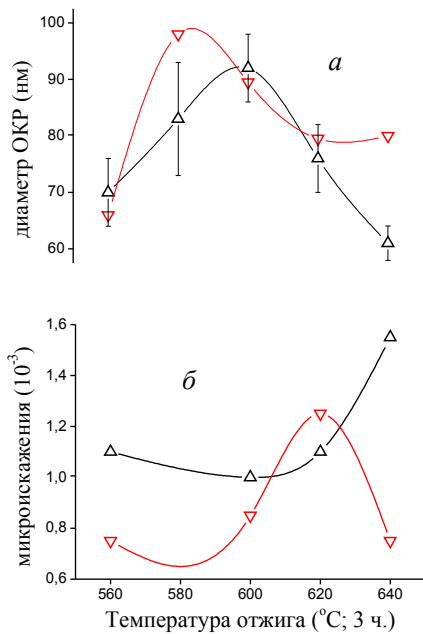


Рис.2. Диаметр ОКР (а) и уровень микроискажений (б) в образцах твэльных труб из сплава Zr-1.0%Nb в зависимости от температуры дополнительного отжига: Δ – AD-проекция, ∇ – TD-проекция

Исследования выявили высокий уровень микроискажений в исходных СВЧ закалённых образцах ($\epsilon = 0.25\%$), превышающий значение 0.2% , которым определяется условный предел текучести. При 620°C микроискажения частично отжигаются в течение 3 ч. Далее микроструктура сплава практически не изменяется, вплоть до 12 ч отжига. Уровень микроискажений остаётся не ниже $0.1...0.15\%$, а диаметр ОКР начиная с исходного состояния сплава уменьшается незначительно, оставаясь в пределах $50...70$ нм, включая и исходное состояние сплава.

Если учесть то обстоятельство, что областями когерентного рассеяния могут, вообще говоря, быть блоки, идеальные субзёрна либо безблочные идеальные зёрна, то в данном случае полученные значения, устойчивые на стадии первичной рекристаллизации, соответствуют, вероятно, значениям диаметра микрозёрен.

Следует также заметить, что в процессе первичной обработки данных в пределах каждой отдельной съёмки обнаруживался заметный разброс измеряемых параметров уширения, снижающий точность графических расчётов. Такой разброс частично воспроизводится в пределах серии съёмки, и это связывается с кристаллографической анизотропией рекристаллизации СВЧ закалённого сплава. Так, например, можно отметить относительное занижение значений ширины линии (0002), с чем связывается повышенное структурное совершенство материала в проекции на кристаллографическое направление “с” – низкий уровень микроискажений и/или наибольшая проекция размера кристаллитов.

Для дополнительной проверки разработанной методики, проведенной на исследованных образцах Zr-2.5%Nb, был применён метод гармонического анализа формы линий [2]. Поскольку этот метод, как

классический метод математического анализа уже был формально применён для вывода аналитического аппарата методики аппроксимаций, не составило труда подобным же образом (с новым графическим принципом обработки данных) модифицировать его.

Проверка показала примерное подобие результатов: небольшие изменения ОКР, тот же уровень микроискажений, соответственно, в исходных и в отожжённых образцах, наличие такой же кристаллографической анизотропии несовершенств (диаметра ОКР и/или микроискажений). Полученные сведения отличаются более низкими значениями диаметра ОКР (в $1.2...1.5$ раза); отличается и время отжига микроискажений ~ 6 ч. С физической точки зрения это объяснимо, если учесть то обстоятельство, что метод гармонического анализа учитывает хвосты рентгеновских линий и тем самым – мелкие остатки ОКР в материале. Такими остатками следует считать двойники, а сведения, полученные проверкой методики, – дополнением к результатам.

В таблице и на рис.2 показаны результаты субструктурных исследований материала твэльных труб из сплава Zr-1.0%Nb украинского производства в процессе дополнительного изохронного отжига в течение 3 ч при температурах $560...640^\circ\text{C}$. Эти исследования проведены с целью оптимизации режима финишной обработки твэльных чехлов. Съёмка образцов проводилась в проекциях (AD) и (TD).

В полученных результатах можно отметить ряд особенностей. Прежде всего, этот материал в отличие от СВЧ закалённых образцов, исследованных выше, обладает сильной аксиальной текстурой ($10^1 0$). Одна из отмеченных особенностей, связанная, очевидно, с текстурой, состоит в проявлении субструктурной анизотропии в отношении аксиального и продольного направлений, и это касается как диаметров ОКР, так и микроискажений.

Другой особенностью является характер изменений диаметра ОКР в аксиальной проекции (AD) (буквально – изменений аксиальной проекции диаметра ОКР). Согласно данным таблицы и рис.2 при повышении температуры отжига от 560°C (вплоть до 600°C) диаметр ОКР повышается. Далее он снижается вплоть до 640°C . Это снижение сопровождается нарушением регулярности и проявлением геометрической анизотропии в поведении микроискажений – различии данных по геометрическим проекциям образцов. Такого рода анизотропия повышается и в диаметрах ОКР.

На основании проведенных исследований можно сделать ряд следующих заключений.

В сплавах циркония принципиально возможно существование микроструктуры, устойчивой к длительному отжигу на стадии первичной рекристаллизации, с малым диаметром частиц (порядка 50 нм) и значительными микроискажениями – порядка $0,1...0,15\%$. Такая микроструктура существует в текстурно-изотропном материале, реализуется при СВЧ-закалке сплава Zr-2,5%Nb [4]. При 620°C микроискажения в этом материале частично отжигаются в течение $3...6$ ч, и в устойчивости микроструктуры

ры значительную роль, по-видимому, играет кристаллографическая анизотропия свойств материала, малый диаметр частиц и их произвольная, некоррелированная разориентация. В частицах СВЧ закалённого сплава Zr-2,5%Nb заметна кристаллографическая анизотропия диаметра ОКР и/или микроискажений – анизотропия по кристаллографическим проекциям ОКР – с преобладанием совершенства вдоль оси “с”.

Материал твэльных труб – сплав Zr-1,0%Nb, прошедший финишную термическую обработку при 560...640°C, характеризуется неким субструктурным подобием: диаметры ОКР в сплаве в 1,5...2 раза выше, уровень микроискажений примерно тот же. Для этого сплава с его термомеханической предисторией можно также говорить о незавершённости термического отжига на стадии первичной рекристаллизации. Здесь этот эффект при температурах отжига выше 600°C усугубляется уменьшением диаметра ОКР, замеченными нерегулярностями параметров субструктуры, повышением геометрической анизотропии диаметра ОКР и динамики микроискажений. Такую анизотропию субструктурных характеристик можно напрямую связывать с кристаллографической природой текстуры материала. Так, диаметр ОКР, измеренный в аксиальной проекции трубы, где выявляются, главным образом, линии отражения от призматических плоскостей кристаллической решётки материала, следует приписывать ввиду этого базисным сечениям кристаллитов. Эти сечения (по примеру исследованного СВЧ-закалён-

ного сплава), вероятно, имеют меньший размер, чем в направлениях “с” частиц.

Оптимальное сочетание субструктурных параметров (низкий уровень микроискажений и субструктурной анизотропии) реализуется при температуре финишной обработки сплава Zr-1,0%Nb украинского производства 600°C. Это также согласуется с заключениями по результатам комплекса исследований сплава Zr-1,0%Nb [5].

ЛИТЕРАТУРА

- 1.В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич. *Теория рассеяния рентгеновских лучей*. М: Издательство Московского университета, 1972. 246 с.
- 2.Б. Уоррен. *Успехи физики металлов*. М.: ГНТИ литературы по чёрной и цветной металлургии, 1963.
- 3.В.Е. Warren, В.Л. Averbach // *J. Appl. Phys.* 1950, v. 21, p.595.
- 4.А.И. Стукалов, В.М. Грицина, Т.П. Черняева и др. Воздействие СВЧ-термообработки на структурно-фазовое состояние и механические свойства сплава Zr-2,5%Nb. *Препринт ХФТИ* 99-1, 1999, 56с.
- 5.А.И. Стукалов, И.М. Неклюдов, В.С. Красноруцкий и др. Исследование влияния заключительной термообработки на физико-механические свойства твэльных труб из сплава украинского производства // *Научные ведомости*. Изд. Белгородского университета. Сер. Физика. 2001, № 1, с. 133–140.

**ДОСЛІДЖЕННЯ СУБСТРУКТУРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ЦИРКОНІЄВИХ СПЛАВІВ МОДИФІКОВАНИМ МЕТОДОМ АПРОКСИМАЦІЙ**

Д.Г. Малихін, Г.П. Ковтун, А.І. Стукалов, Т.П. Черняєва, В.М. Гріцина

Розроблено новий підхід до класичного методу апроксимацій, застосовуваному при рентгенографічному визначенні субструктурних характеристик полікристалічних матеріалів – розмірів областей когерентного розсіювання (ОКР) і мікроскривлень кристалічної ґратки. Запропоновано графічний метод поділу ефектів дифракції на ОКР та мікроскривленнях. Досліджувано залежність субструктурних характеристик матеріалу труб – Zr-2.5%Nb і Zr-1.0%Nb – реакторного призначення від видів обробки.

**INVESTIGATIONS OF THE SUBSTRUCTURAL CHARACTERISTICS OF THE ZIRCONIUM ALLOYS
BY MODIFIED APPROXIMATING METHOD**

D.G. Malykhin, G.P. Kovtun, A.I. Stucalov, T.P. Chernjaeva, V.M. Grizina

The new approach to a classic method of approximatings applied at X-ray definition of the substructural characteristics of polycrystalline materials - of the particles sizes and microstrains of a crystalline grating is designed. The graphic method of separation of diffraction effects on particles sizes and microstrains is proposed. The dependence of the substructural characteristics of reactor tubes materials from aspects of treating is investigated.