

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ЗАКАЛЕННЫХ СПЛАВОВ Zr-Nb

Т.П. Черняева*, В.М. Грицина*, Е.А. Михайлов*, Р.Л. Василенко**,
Е.А. Слабоспицкая*

*Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл» ННЦ ХФТИ,
**Институт физики твердого тела, материаловедения и технологии ННЦ ХФТИ,
Харьков, Украина

Рассмотрены основные принципы эволюции структуры доэвтектоидных сплавов Zr-Nb при закалке и особенности структуры сплавов Zr-Nb, обусловленные этими принципами. Представлены нанокристаллические составляющие структуры циркония и циркониевых сплавов, возникающие при различных видах воздействия (под давлением, при закалке и при интенсивной пластической деформации). Изложение материала основано на систематизации и анализе опубликованных данных; в ряде случаев представлены результаты собственных исследований.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес, проявляемый к сплавам системы Zr-Nb, обусловлен, прежде всего, широким использованием двух сплавов этой системы (Zr-1%Nb, Zr-2,5%Nb) в реакторостроении [1-3]. В то же время сплавы Zr-Nb – превосходный объект для фундаментальных исследований с классическим набором равновесных превращений (конгруэнтное плавление, полиморфное превращение, монотектоидный распад, концентрационное расслоение) [4]. Интерес к сплавам Zr-Nb повышают многочисленные метастабильные состояния (α' , ω , β_{Zr}) [4] и возможность их получения в нанокристаллическом и аморфном состояниях [5, 6].

Эволюция структуры сплавов Zr-Nb при различных видах воздействия (термическом, механическом, под давлением, при облучении) поражает своим многообразием и проявлением (возникающей структурой). Некоторые особенности структуры сплавов Zr-Nb, образующейся при закалке из β -области, представлены в данной работе.

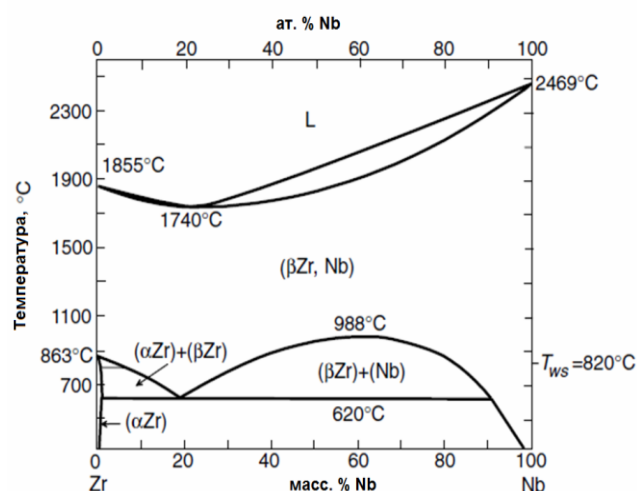
1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1.1. Диаграмма равновесных состояний сплавов системы Zr-Nb

Диаграмма равновесных состояний сплавов Zr-Nb показана на рис. 1 [7, 8]. Фазы, равновесные при атмосферном давлении (см. рис. 1, табл. 1, 2): расплав (L), два ограниченных твердых раствора (α_{Zr} и β_{Nb}). При высоких температурах имеется область неограниченной взаимной растворимости $\beta\text{-Zr} \leftrightarrow \beta\text{-Nb}$ (однофазная β -область). В интервале от 19 до 91 ат.% Nb лежит область концентрационного расслоения с куполом при 988 °C (~60 ат.% Nb); в сплавах указанного состава при охлаждении из β -области происходит расслоение β -фазы на две фазы с одинаковой кристаллической решеткой (ОЦК), одна из которых обогащена цирконием (Zr rich β), другая - ниобием (Nb rich β).

Цирконий относится к металлам, имеющим при атмосферном давлении две аллотропических модификации (α -Zr и β -Zr) (рис. 2, а, б) с полиморфным превращением ($\alpha\text{-Zr} \leftrightarrow \beta\text{-Zr}$) при температуре 863 °C [7, 8]. Полиморфное превращение представляет научный интерес и имеет большое практическое зна-

чение – двойная фазовая перекристаллизация $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ используется для совершенствования



структуры и свойств циркониевых сплавов [9].

Рис. 1. Диаграмма состояний Zr-Nb с границами объемных фазовых превращений (жирные, сплошные линии) и линия, отделяющая область GB-превращения от области фазового превращения в теле β -зерен (тонкая сплошная линия, T_{ws}) [7]

В соответствии с механизмом, предложенным Бюргерсом, в β -кристаллите развивается коротковолновая неустойчивость, связанная с поперечным фоном $T_1 \frac{1}{2} [110]$ с волновым вектором $k = \frac{1}{2} (110)$ и вектором поляризации $e \parallel (1\bar{1}0)$, которая приводит к перетасовке плоскостей $\{110\}$ ОЦК-решетки [10, 11]. Одновременно с этим в кристаллите идут смещения, связанные с акустическим поперечным фоном с вектором $k \parallel (112)$ и вектором поляризации $e \parallel (11\bar{1})$. Сдвиг в плоскостях $\{110\}$ в противоположных направлениях $(1\bar{1}0)$ со смещением на $\frac{a\sqrt{2}}{4}$ обеспечивает переход от ОЦК-упаковки к ГПУ-упаковке. Действующие одновременно с ним два эквивалентных длинноволновых сдвига $((11\bar{2})[111])$ и $(\bar{1}\bar{1}2)[111])$ обеспечивают изменение угла от 109,5 до 120°, необходимое для превращения $\beta \rightarrow \alpha$, и дилатацию исходной ОЦК-решетки [12].

Наряду с равновесными состояниями в сплавах Zr-Nb реализуется ряд неравновесных превращений с образованием метастабильных состояний.

Nb rich β	β -фаза, обогащенная ниобием
-----------------	------------------------------------

Таблица 2

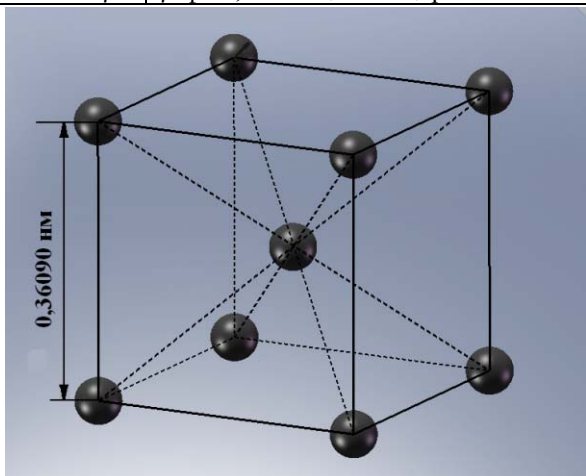
Инвариантные реакции [7, 8]

Реакция	Тип реакции	Температура, °C	Содержание Nb, ат. %
$L \leftrightarrow \beta$ (Zr, Nb)	Конгруэнтная	1740	21,71
$\beta \leftrightarrow \alpha_{Zr} + \beta_{Nb}$	Монотектоидная	620	18,7

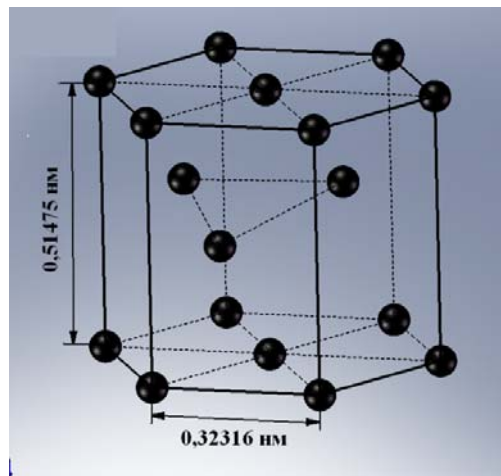
Таблица 1
Равновесные фазы системы Zr-Nb [4, 8]

Обозначение	Основные характеристики
Zr	α -Zr: Низкотемпературное состояние Zr, ГПУ-решетка A3 (№194), hP2, $P6_3/mmc$, параметры решетки: $a=0,32316$ нм, $c=0,51475$ нм, отношение $c/a=1,5929$. Температура превращения α -Zr \rightarrow β -Zr равна 863 °C
	β -Zr: Высокотемпературное состояние Zr, ОЦК-решетка A2 (№229), cI2, $Im\bar{3}m$, параметр решетки при температуре превращения $a=0,36090$ нм. Температура плавления (1855 \pm 3) °C
Nb	ОЦК-решетка A2 (№229), cI2, $Im\bar{3}m$. Температура плавления (2469 \pm 9) °C
α_{Zr}	Ограниченный твердый раствор ниобия в α -Zr
β_{Zr}	Сплав Zr-Nb состава, близкого к монотектоидному
β_{Nb}	Ограниченный твердый раствор циркония в Nb
Zr rich β	β -фаза, обогащенная цирконием

Возможные неравновесные превращения в сплавах Zr-Nb: $\beta \rightarrow \alpha'$ при содержании Nb от 0 до 7%; $\beta \rightarrow \omega$ при содержании Nb от 7 до 17% [13, 14]. Сплавы с содержанием Nb, близким к монотектоидному, при охлаждении до комнатной температуры сохраняют β -состояние (метастабильное для комнатной температуры). Примеры структурного состояния закаленных из однофазной β -области сплавов Zr-Nb с разным содержанием ниобия показаны на рис. 3-5: сплав Zr-2,5%Nb имеет однофазное мартенситное состояние (α') (см. рис. 3); сплав Zr~(12...15)%Nb имеет двухфазное ($\beta + \omega$)-состояние (см. рис. 4); сплав Zr-20%Nb имеет однофазную крупнозернистую структуру (см. рис. 5).



а



б

Рис. 2. Высокотемпературное β - (ОЦК) (а) и низкотемпературное α - (ГПУ) (б) состояния Zr

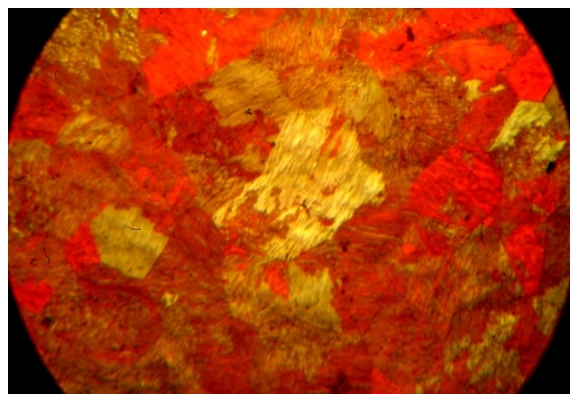


Рис. 3. Микроструктура сплава Zr-2,5%Nb,

закаленного из β -области; α' -состояние.
Съемка в поляризованном свете

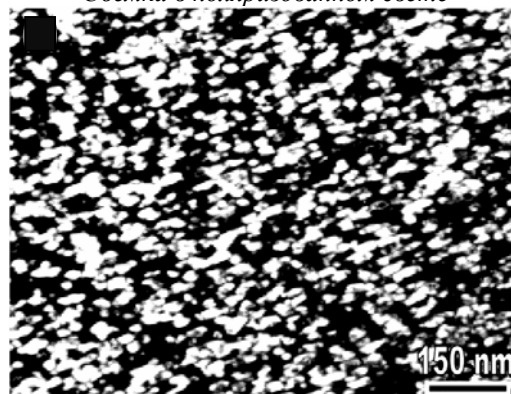


Рис. 4. Микроструктура сплава Zr-Nb, закаленного из β -области; атермическая α' -фаза. Темнопольное

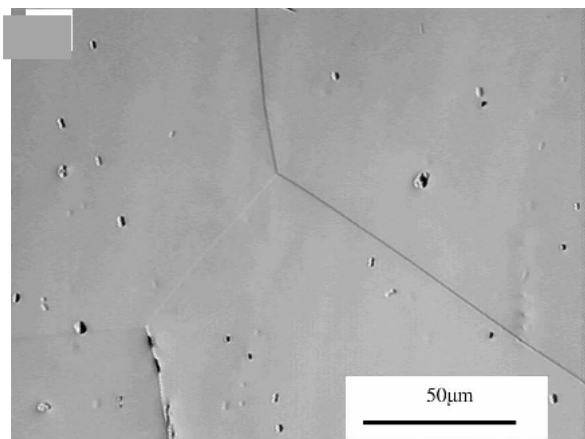


Рис. 5. Микроструктура сплава Zr-20%Nb, закаленного от 800 °C в воду (после выдержки при 1000 °C в течение 15 мин). Точки на изображении – питтинги травления [16]

α' -фаза

При содержании ниобия, меньше некоторого критического (6...7 ат. %), в процессе быстрого охлаждения происходит превращение $\beta \rightarrow \alpha(\alpha')$.

В зависимости от химического состава (содержания Nb) и скорости охлаждения образование $\alpha(\alpha')$ может происходить по мартенситному (бездиффузионному) или бейнитному (включающему диффузионное перераспределение Nb) механизму.

Мартенситное превращение является бездиффузионным, проходит посредством продвижения фронта сдвига со скоростью, близкой к скорости звука в материале, и приводит к образованию метастабильной α' -фазы [4].

Вне зависимости от механизма (мартенситное, бейнитное) единичными для $\beta \rightarrow \alpha(\alpha')$ -превращения являются ориентационное соотношение (ориентационное соотношение Бюргера ($\{0001\}_\beta \parallel \{011\}_\alpha$ и $\{11\bar{2}0\}_\beta \parallel \{111\}_\alpha$)) и плоскость габитуса - $\{334\}$ [4, 17, 18].

Воспользовавшись соотношениями Бюргера и перебирая возможными вариантами $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ и $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$, [19] получили 57 геометрически возможных вариантов $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -превращения и 41 вариант геометрически возможной реализации $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$ -превращения.

Вероятность мартенситного превращения $\beta \rightarrow \alpha'$ возрастает с повышением скорости охлаждения. Продукт мартенситного превращения представляет собой пересыщенный твердый раствор ниобия в α -Zr. α' имеет слегка искаженную гексагональную плотноупакованную решетку. Параметры решетки α' уменьшаются с повышением содержания Nb [20, 21]:

$$a_{\alpha'}(nm) = (0.323160 \pm 0.000001) - (0.00033 \pm 0.00001) \times (\text{ат. \% Nb}) \quad (1)$$

и

изображение структуры в рефлексе ($g = 1\bar{1}00_\alpha$) [15]

$$c_{\alpha'}(nm) = (0.514750 \pm 0.000004) - (0.00030 \pm 0.00001) \times (\text{ат. \% Nb}) \quad (2)$$

Ниобий относится к β -стабилизаторам, в силу чего с повышением содержания ниобия в сплавах Zr-Nb температура мартенситного превращения снижается [22].

Основные характеристики возникающей при $\beta \rightarrow \alpha$ -превращении α' -фазы:

- кристаллографическое соотношение с исходной β -фазой;
- морфология;
- толщина α' -пластин;
- размер пакетов;
- размер бывших β -зерен, контур которых обычно хорошо виден на оптическом изображении структуры превращенного материала (см. рис. 3);
- объемная доля α' -фазы.

$\beta \rightarrow \alpha$ -превращение сопровождается появлением рельефа на полированной поверхности шлифа [23].

При закалке циркониевых сплавов в зависимости от скорости охлаждения и химического состава возникают следующие вторичные структуры [24, 25]:

- линзообразная и/или речная α -структура ($L\alpha$): крупнозернистые, пластиноподобные структуры с нерегулярными зубчатыми границами образуются при медленном охлаждении;
- параллельные α -пластины ($Wp\alpha$): структура Видманштетта с параллельными α -пластинами (пластинчатая) образуется при реализации в β -зерне только одной плоскости габитуса;
- твидовая α ($Wb\alpha$): структура Видманштетта с непараллельными (переплетающимися) α -пластинами возникает при образовании α -пластин на многих плоскостях в одном β -зерне;
- мартенсит α' ($M\alpha'$): структура с тонкими (игльчатыми) пластинами, образующаяся по мартенситному (бездиффузионному) механизму.

В свою очередь, α' -пластины имеют собственную морфологию (внутреннее строение), исходя из которой они подразделяются на мартенсит скольжения и мартенсит двойникования. Решающим фактором морфологии (внутреннего строения) α' -пластин является инвариантный сдвиг.

С повышением скорости охлаждения наблюдаются следующие изменения структуры [4, 26, 27]:

- $L\alpha \rightarrow W\alpha \rightarrow M\alpha'$;
- уменьшается ширина пластин;
- изменяется внутреннее строение пластин (мартенсит скольжения \rightarrow мартенсит двойникования).

В работе [26] исследовано влияние скорости закалки из однофазной β -области на структуру и механические свойства сплава Zr-2,5%Nb, содержащего 0,11 мас. % O. Установлено, что с изменением скорости закалки изменяется структура продукта $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения: при скоростях охлаждения ~ 2000 °C/c образуется мартенсит двойникования;

при скорости $\sim(30\dots400)^\circ\text{C}/\text{с}$ – мартенсит скольжения и при $25^\circ\text{C}/\text{с}$ – продукты $\beta\rightarrow\alpha$ -превращения немартенситного типа (их часто называют массивным мартенситом).

С повышением содержания ниобия в сплавах Zr-Nb, закаленных из β -области в ледяную воду, структура постепенно изменяется от массивного (речного) мартенсита к пластинчатой структуре, содержащей дислокации, и далее к структуре, состоящей из сдвойникованных мартенситных пластин (рис. 6-8) [27, 28].

ω -фаза

Циркониевые и титановые сплавы часто имеют нестабильность решетки так называемую аномалию Коха по отношению к смещениям, соответствующим продольным колебаниям атомов с волновым вектором $k = \frac{2}{3}(111)$ и с поляризацией в направлении $(11\bar{1})$ ($L_1^2(1,1,1)$ -фонон), что приводит к $\beta\rightarrow\omega$ -превращению [29].

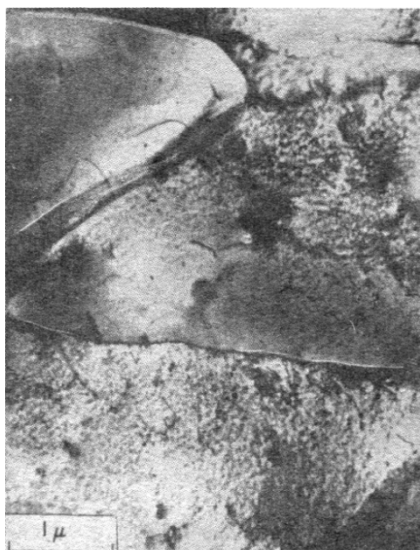


Рис. 6. Нелегированный Zr. β -закалка от 1000°C в ледяную воду. ТЕМ-изображение структуры массивного мартенсита [28]



Рис. 7. Zr-0,8%Nb. β -закалка от 1000°C в ледяную воду. ТЕМ-изображение структуры. Мартенсит скольжения [28]

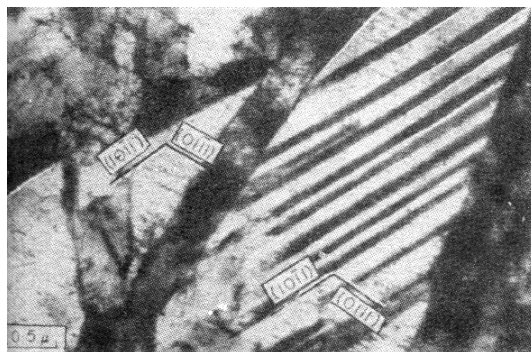


Рис. 8. Zr-2,3%Nb. β -закалка от 1000°C в ледяную воду. ТЕМ-изображение структуры. Мартенсит двойникования [28]

ω -фаза закалки (её также называют атермической ω -фазой) образуется при закалке ОЦК твердого раствора (β -фазы) в довольно узкой концентрационной области, соответствующей электронной концентрации $C_3 = 4,1\dots4,2$ эл./ат. Превращение $\beta\rightarrow\omega$ осуществляется посредством смещений атомов двух соседних плоскостей $\{111\}$ (в пакете из 4 плоскостей) в исходной ОЦК-решетке навстречу друг другу, вплоть до схлопывания. При этом плоскости, граничащие с соединяющимися плоскостями, остаются неподвижными.

В сплавах Zr-Nb ω -фаза образуется:

- 1) при закалке сплава с содержанием ниобия от ~ 7 до $\sim 17\%$ из β -области (атермическая ω -фаза);
- 2) при распаде метастабильной при низких температурах β -фазы, зафиксированной закалкой, при отжиге (изотермическая ω -фаза) [30-32].

Основные характеристики ω -фазы:

- форма частиц;
- размер частиц;
- объемная доля частиц;
- кристаллическое строение и кристаллографическое соотношение с исходной β -фазой, пространственное распределение (упорядочение).

ω -фаза имеет простую гексагональную решетку (рис. 9): A_f (№191), $hP3$, $R6/mmm$. Параметры решетки ω -фазы связаны с параметрами решетки β -фазы, из которой она образуется, следующими соотношениями [4]:

$$a_\omega = \sqrt{2}a_\beta; \quad c_\omega = \frac{\sqrt{3}}{2}a_\beta. \quad (3)$$

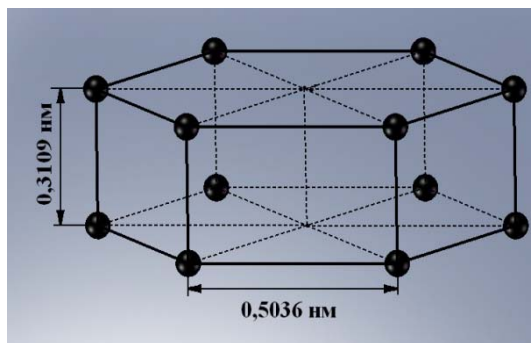


Рис. 9. Zr, ω -фаза

Параметры решетки ω -фазы, образующейся при комнатной температуре под давлением: $a=0,3109$ нм, $c=0,5036$ нм, отношение $c/a=0,617$ [4].

ω -фаза ориентирована относительно β следующим образом [4]:

$$(0001)_{\omega} \parallel (111)_{\beta} \text{ и } (2\bar{1}\bar{1}0)_{\omega} \parallel (1\bar{1}01)_{\beta}. \quad (4)$$

В зависимости от того, какая из плоскостей семейства $\{111\}_{\beta}$ параллельна плоскости $(0001)_{\omega}$, это соотношение имеет четыре возможных кристаллографических варианта.

Частицы ω -фазы, образующейся при быстрой β -закалке, имеют очень малый размер (от 1 до 10 нм, т. е. нанокристаллики). Из-за малого размера частиц трудно судить об их форме (есть сведения, что атермическая ω -фаза имеет форму эллипсоидальных пластин и кубиков [15, 31]). Отмечается тенденция к выстраиванию частиц ω -фазы вдоль направлений $(111)_{\beta}$ [4].

Характерные размеры частиц в изотермической ω -фазе от 10 до 100 нм в зависимости от содержания Nb и условий отжига [32]. Частицы атермической ω -фазы часто имеют эллипсоидальную форму, а также форму пластин и кубиков [4, 32].

Кристаллическое строение и параметры решетки атермической и изотермической ω -фазы соответствуют параметрам решетки ω -фазы, образующейся под давлением (фазы высокого давления) [4].

С повышением содержания ниобия параметры решетки ω -фазы уменьшаются [20].

β -фаза

Под закалкой в истинном смысле этого слова следовало бы понимать фиксацию фазового состояния, устойчивого при высоких температурах (β), путем быстрого охлаждения сплава до температуры, при которой, исходя из кинетических ограничений, наложенных на систему (низкой диффузионной подвижности атомов основы (Zr), и легирующего элемента (Nb)), β -состояние может сохраняться в течение измеряемого промежутка времени, несмотря на его принципиальную неустойчивость (метастабильность). Именно такой процесс представляет собой закалка сплавов цирконий-ниобий с содержанием ниобия свыше 17 %, когда β -твердый раствор вследствие быстрого охлаждения переохлаждается до комнатной температуры. Термодинамически устойчивый при комнатной температуре β -сплав может быть получен только в таких системах циркониевых сплавов, легирующий элемент в которых имеет объемно центрированную кубическую решетку при комнатной температуре и при высоких температурах образует непрерывный ряд β -твердых растворов при всех концентрациях легирующего элемента. Ниобий этому требованию удовлетворяет - в количестве более 17 % при закалке он полностью стабилизирует β -фазу.

С повышением содержания ниобия параметр решетки β -фазы уменьшается [20]:

$$a_{\beta}(x\%) = (0,35878 \pm 0,00007) - (0,000288 \pm 0,000003) \times (at.\%Nb). \quad (5)$$

1.2. Основные принципы эволюции структуры сплавов Zr-Nb при охлаждении

Эволюция структуры сплавов Zr-Nb в процессе охлаждения от однофазного β -состояния подчиняется ряду принципов, основными из которых являются:

1 - наследственность, согласно которой некоторые из особенностей структуры передаются в наследство от существующего состояния (β) к возникающему ($\alpha(\alpha')$);

2 - направленная самоорганизация структур, согласно которой сложные структуры возникают путем самоорганизации (сборки) отдельных модулей (фрагментов, доменов);

3 - структурная иерархия, согласно которой структура закаленных сплавов имеет составной характер и складывается из модулей (фрагментов), являющихся «кирпичиками» для более сложных структур [33];

4 - подобие решеток существующей и возникающей фаз, а также инвариантность превращений, согласно которым:

- существует кристаллографическое подобие исходной фазы и фазы, образующейся при превращении;

- превращение существующей фазы в возникающую происходит с развитием инвариантных сдвигов;

- существуют инвариантные плоскости, которые не искажаются и не поворачиваются в процессе превращения;

5 - обратимость: $\alpha \Leftrightarrow \beta$ в цикле нагрев \Leftrightarrow охлаждение;

6 - химическое «сжатие», заключающееся в том, что легирующий элемент (Nb) стабилизирует при закалке сплавов Zr-Nb метастабильные состояния, характерные для аллотропических превращений элемента основы (Zr) под давлением: $\alpha \rightarrow \omega \rightarrow \beta$.

Каждый из этих принципов отвечает за те или иные особенности структуры, возникающей в сплавах Zr-Nb при закалке.

1. СТРУКТУРА ЗАКАЛЕННЫХ СПЛАВОВ Zr-Nb

При рассмотрении фазовых превращений необходимо учитывать три процесса: перестройку решетки (изменение упаковки атомов), перераспределение компонентов между фазами через границу раздела фаз (процесс обмена) и выравнивание состава внутри каждой из фаз [34].

В зависимости от химического состава и скорости охлаждения фазовые превращения в сплавах Zr-Nb при охлаждении могут происходить как по мартенситному (бездиффузионному), так и по бейнитному (включающему диффузию атомов Nb в случае относительно медленного охлаждения) механизму. Значительная часть исследований структурных осо-

бенностей закаленных сплавов Zr-Nb проведена безотносительно к механизму протекания фазового превращения. При этом обнаружено большое многообразие в морфологии и в тонкой структуре продукта превращения [4, 15]. В настоящее время проводятся многочисленные исследования, направленные на выявление факторов, определяющих морфологию продукта $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращения [4, 35].

Особенности морфологии продукта $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращения и причины их возникновения рассмотрены в данном разделе.

2.1. Принцип наследственности и особенности структуры закаленных сплавов Zr-Nb, обусловленные этим принципом

2.1.1. Зеренная структура

Остановимся на изменении зеренной структуры при мартенситном $\beta \rightarrow \alpha'$ -превращении. Существуют многочисленные доказательства того, что в наследство от высокотемпературного β -состояния возникающему α' -состоянию передаются границы бывшего β -зерна. Их обычно хорошо видно на изображениях структуры циркония и циркониевых сплавов, закаленных из β -состояния, и литой структуры (слитков циркония и циркониевых сплавов) (см. рис. 3).

Процесс превращения высокотемпературной β -фазы начинается с фазового превращения на границах β -зерен (GB – зернограничное превращение) [7]. В силу чего при охлаждении от однофазного β -состояния наблюдается процесс так называемого твердофазного смачивания (w_s – wetting transition) границ зерен – образование слоя (пластин) α -фазы на границах β -зерен. На рис. 1 наряду с границами объемного фазового превращения приведена тонкая линия, отделяющая область GB-превращения (T_{ws}) от области фазового превращения в теле β -зерен.



Рис. 10. Структура сплава Zr-1%Nb,

отожженного при 950 °C и охлажденного со скоростью 150 °C/ч [36]

При температуре выше T_{ws} идет GB-превращение, при более низких температурах – проникновение образующейся α -фазы в тело β -зерен. Предпочтительное зарождение α -пластин на границах β -зерен ярко проявляется при реализации $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения в условиях медленного охлаждения. В этом случае превращенные β -зерна имеют окантовку из зернограничной α -фазы (рис. 10) [36]. Поскольку «зернограничная» α -фаза возникает первой, она в силу диффузионного перераспределения ниобия обеднена по ниобию [35].

2.1.2. Кристаллографическая ориентация

Возникающая фаза (α) ориентационно связана с исходной (β). По завершении превращения ориентация кристаллитов α носит не случайный характер, а продиктована ориентацией исходного β -зерна с ограниченным числом вариантов реализации – 12. На монокристаллах память об исходной ориентации столь сильна, что при $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -превращении кристалл часто возвращается к исходной ориентации [37, 38]. В то же время в каждом из β -зерен (монокристалле) может реализоваться несколько вариантов ориентации α -пластин (реек, пакетов), при этом все варианты отвечают ориентационному соотношению Бюргерса [37, 38].

2.1.3. Углы разориентировки α/α

При перекристаллизации в твердом состоянии, т.е. при полиморфных превращениях металлов и сплавов, новая фаза ориентационно связана с исходной. Внутри каждого зерна матричной фазы зарождается обычно несколько зерен новой фазы, каждое из которых связано с исходной фазой одним из кристаллографически эквивалентных вариантов ориентационного соотношения для данного превращения. Очевидно, что после окончания превращения границы между зернами новой фазы должны иметь не случайные разориентировки, а строго определенные, «кристаллографически обусловленные» [39].

12 вариантов, отвечающих ОС Бюргерса, может реализоваться в β -зерне при охлаждении. Это означает, что может возникнуть 144 комбинации двух соседних α -пластин [40]. 12 комбинаций α -пластин имеют угол разориентировки 0 (так называемый тип 1). Для остальных 132 комбинаций было установлено (в табл. 3 они обозначены как тип 2-6) пять вариантов разориентировок α/α -пластин.

Углы разориентировки между соседними пластинами в одном пакете чрезвычайно малы – $\sim 1 \dots 1,5^\circ$ [15, 38].

Таблица 3

Вероятные углы разориентировки α/α -пластин, находящихся в одном бывшем β -зерне (исходя из ОС Бюргерса) [40]

Тип α - α -границ зерен	Угол между α -зернами (пластинами)
1	0°
2	60°

3	60,83°
4	63,26°
5	90°
6	10,53°

Обычно углы между базисными плоскостями двух α/α -зерен, находящихся в одном бывшем β -зерне, Zr-2,5%Nb и циркалоя $\sim 60^\circ$, реже 90° [41, 42].

Иногда реализуются все шесть вариантов ориентировки α -зерен (пластин, реек, пакетов) в одном бывшем β -зерне (монокристалле) [38].

2.2. Принцип направленной самоорганизации структур в Zr-Nb и особенности структуры закаленных сплавов Zr-Nb, обусловленные этим принципом

Самоорганизация - способность системы приобретать какую-то пространственную структуру.

Процессы, протекающие в условиях, далеких от равновесия, сопровождаются формированием упорядоченных структур, которые по степени структурного совершенства могут превосходить структуры, синтезированные вблизи равновесия [43, 44].

Самоорганизованную структуру имеют трубы из сплава Zr-2,5%Nb (внешний диаметр 15 мм; толщина стенки 1,25 мм; длина 160 мм), закаленные от 1000°C (нагрев прямым пропусканием электрического тока со скоростью $\sim 200^\circ\text{C}/\text{с}$, выдержка $\sim 5 \dots 7$ с и охлаждение в воду), террасы, состоящие из пластин с четкой огранкой и организованным построением, являются характерной особенностью структуры этого материала (рис. 11). Образование совершенных структур в случае диссипативной самоорганизации происходит, как правило, в тех случаях, когда величина термодинамического пересыщения превысила некоторый критический порог [43]. Как свидетельствуют представленные данные, на сплаве Zr-2,5%Nb могут быть созданы условия для самоорганизации микропластин (пластин микрометровой толщины).

Примером самоорганизации служат пакеты α' -пластин. Высокую склонность к самоорганизации имеют нанодомены и нановыделения.

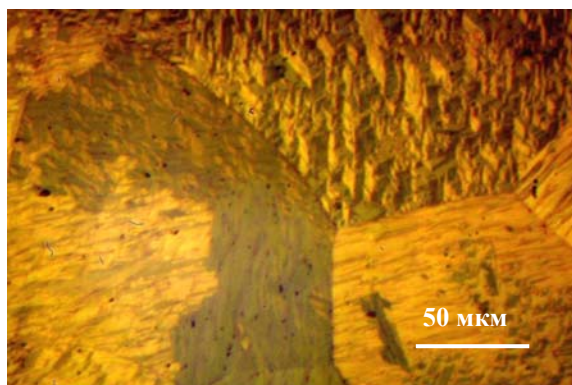


Рис. 11. Микроструктура труб из сплава Zr-2,5%Nb, закаленного от 1000°C (нагрев со скоростью $\sim 200^\circ\text{C}$, выдержка $\sim 5 \dots 7$ с, закалка в воду)

Иерархия самоорганизующихся ансамблей в закаленных Zr-Nb-сплавах:

- микропластины;
- нанодомены;
- нановыделения.

2.3. Принцип структурной иерархии и особенности структуры закаленных сплавов Zr-Nb, обусловленные этим принципом

Принцип структурной иерархии можно сформулировать так: структура вещества имеет составной характер и складывается из модулей (доменов), являющихся «кирпичиками» для более сложных структур [33].

Этот принцип означает следующее. Структуры одного уровня являются элементами («строительными блоками»), из которых образуются структуры второго уровня, имеющие значительно большие пространственные размеры. Структуры второго уровня, в свою очередь, объединяются в структуры третьего уровня и так далее, но не до бесконечности.

Можно представить и иной вариант построения: структуры первого уровня разбиваются на структуры меньшего размера второго уровня, которые, в свою очередь, разбиты на еще более мелкие структуры третьего уровня и т. д., но не до бесконечности.

При $\beta \rightarrow \alpha$ -превращении внутреннее строение структурных элементов первого уровня (β -зерен, испытывающих превращение, самых крупных в рассматриваемой иерархии) возникает при появлении в них более дисперсных структур, их объединении и самоорганизации.

Особенностью структуры Zr-Nb-сплавов, претерпевших в процессе обработки двойную фазовую перекристаллизацию $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$, является наблюдаемое в ряде случаев многомасштабное диспергирование: 1) десятки-сотни микрометров в пределах границ бывшего β -зерна (макроуровень) (см. рис. 3, 11-12); 2) β -зерна разбиты на пакеты (характерный размер пакетов десятки микрометров); пакеты разбиты на пластины длиной, близкой к размеру пакета, и шириной от 1 до 10 мкм (мезоуровень) (см. рис. 12); 3) пластины разбиты на более мелкие пластины, которые, в свою очередь, разбиты на микропластины шириной 0,1...0,2 мкм и длиной до 1...2 мкм (микроуровень) и, наконец, - множественное двойникование микропластин может привести их к разбиению на фрагменты (домены) размером десятки нанометров (наноуровень) (рис. 13). Большой интерес представляют области пересечения указанных элементов структуры, имеющие повышенную травимось (см. питегги на рис. 11).

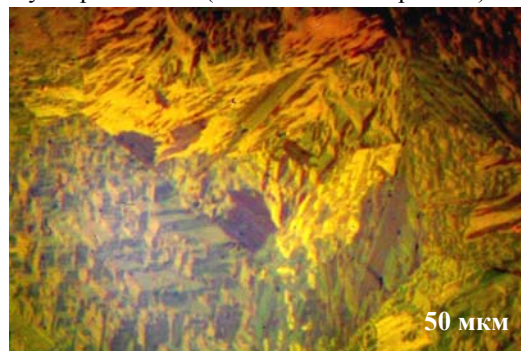


Рис. 12. Микроструктура сплава Zr-2,5%Nb, закаленного от 1000 °С в воду (нагрев - путем пропуска электрического тока, охлаждение в воду).

Поляризованный свет

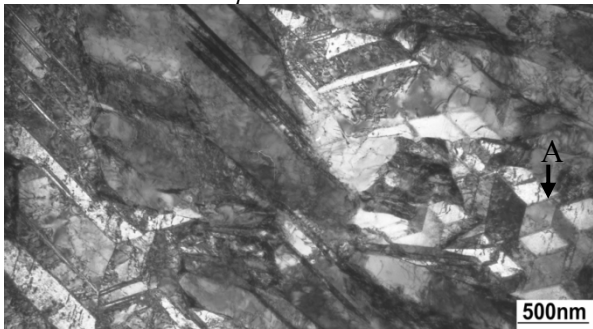


Рис. 13. ТЕМ-изображение структуры канальной трубы (Zr-2,5%Nb), СВЧ-закаленной от 980 °С

2.4. Принцип подобия и особенности структуры закаленных сплавов Zr-Nb, обусловленные этим принципом

Принцип подобия заключается в том, что кристаллографии исходного состояния присущи черты возникающего состояния, а также в инвариантности превращения $\beta \rightarrow \alpha'$:

- инвариантные точки, IP (узлы решетки, в которых положения атомов решеток исходной и возникающей фаз совпадают);
- инвариантные линии, IL (линии, вдоль которых несоответствия в положении атомов двух решеток полностью релаксируют);
- инвариантные плоскости IPS (IPS – invariant plane strain) - плоскости, которые не искажаются и поворачиваются в процессе превращения);
- инвариантные решетки, OL (OL - O-lattice) – в обычном представлении O-lattice принято, что в плоскости сопряжения несоответствия между двумя решетками полностью релаксируют (O-решетка включает равновесную дислокационную структуру) [45-49].

Существует корреляция в положении атомов на плоскостях семейства $\{110\}$ исходной ОЦК-решетки (β) с положением атомов на плоскости (0001) возникающей ГПУ-решетки $\alpha(\alpha')$ (рис. 14).

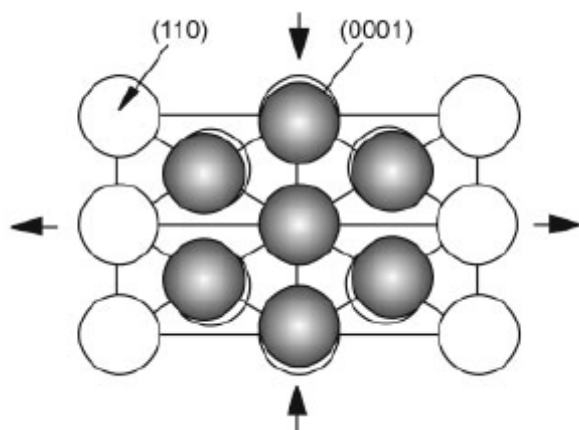


Рис. 14. Превращение $\beta \rightarrow \alpha$, исходя из ориентационного соотношения Бюргерса

ω -фаза визуально может быть представлена как искаженная β -фаза, в которой атомы с позиций 1/3 и 2/3 вдоль направления $\langle 111 \rangle$ сошлись в позиции 1/2 [50]. Другими словами, $\beta \rightarrow \omega$ -превращение происходит при схлопывании плоскостей в направлении $\langle 111 \rangle$, соответствующем продольному фону $L_1(2/3)(1,1,1)$.

Один из основных принципов феноменологической теории фазовых превращений в твердом состоянии – инвариантность плоскости габитуса, при этом плоскость габитуса физически реализуется как сингулярная поверхность [51]. Любая сингулярная поверхность имеет периодичность и сингулярность. Этим объясняется форма зерен $\alpha(\alpha')$ -фазы, образующейся в процессе закалки из β -области (пластины, иглы) и выстраивание $\alpha(\alpha')$ -пластин в пакеты, параллельные плоскости габитуса.

Основным фактором, определяющим морфологию (внутреннее строение) α' -пластин, является инвариантный сдвиг [48, 51]. На плоскостях габитуса возможны некоторые отклонения от когерентности. На раннем этапе роста α' -пластины имеющиеся несоответствия устраняются за счет образования дислокаций несоответствия. По мере роста пластины некогерентность, существующая на межфазной поверхности, возрастает, при этом увеличивается уровень напряжений, что по достижении некоторого предела вызывает в α' -пластине инвариантный сдвиг – сдвиг, вызванный превращением и осуществляемый либо скольжением, либо двойникованием, либо тем и другим совместно. С этим связана внутренняя морфология α' -пластин: мартенсит скольжения (в процессе превращения образуются многочисленные дислокации); мартенсит двойникования (в процессе превращения в пластинах образуются двойники).

Экспериментально наблюдаются системы деформации при инвариантном сдвиге (LIS – Lattice Invariant Shear) при превращении $\beta \rightarrow \alpha$ в сплавах Zr-1%Nb и Zr-2,5%Nb (рис. 15, 16) [51]:

- $(\bar{1}101)_\beta (2\bar{1}\bar{1}3)_\alpha$ при скольжении;
- $(\bar{1}\bar{1}01)_\beta (4\bar{1}\bar{5}2)_\alpha$ при двойниковании.

2.5. Химическое «сжатие» и особенности структуры закаленных сплавов Zr-Nb, обусловленные этим принципом

Следует отметить тенденцию Zr и α -сплавов на его основе к изменению структуры при высоких степенях сжатия (под давлением) и образование аллотропических модификаций, устойчивых при высоких давлениях: $\alpha \rightarrow \omega \rightarrow \beta$ [4, 30].

Для химии высоких давлений очень важно, что сжатие атомов, создаваемое в результате высокого давления (усилия прессы), является не единственной возможностью для получения вещества в сильносжатом состоянии [52]. Действительно, инверсия электронных уровней с различной симметрией может происходить не только под действием внешнего давления, но и при легировании. Другими словами, у каждого химического элемента существует ряд легирующих элементов, которые приводят к уменьшению (или уве-

личению) их атомного объема. Реакции такого типа могут быть названы реакциями химического сжатия (растяжения) и в случае сжатия способны вызвать стабилизацию фаз, устойчивых при высоких давлениях, и даже композиционное фазовое превращение. Этим объясняется наблюдаемое на опыте при закалке сплавов Zr-Nb образование метастабильных состояний, характерных для аллотропических превращений Zr при высоких давлениях (ω , β) [4, 15, 30, 31].

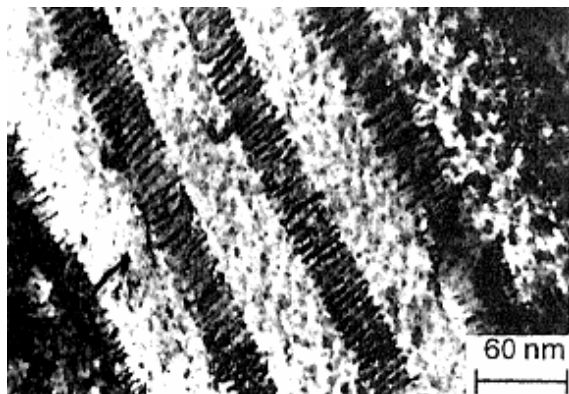


Рис. 15. Zr-1%Nb, закаленный из β -области: малоугловые границы между двумя соседними α' -пластинами с одинаковым вариантом разориентировки. Вектор Бюргера дислокаций вдоль границы $(11\bar{2}3)$ [51]

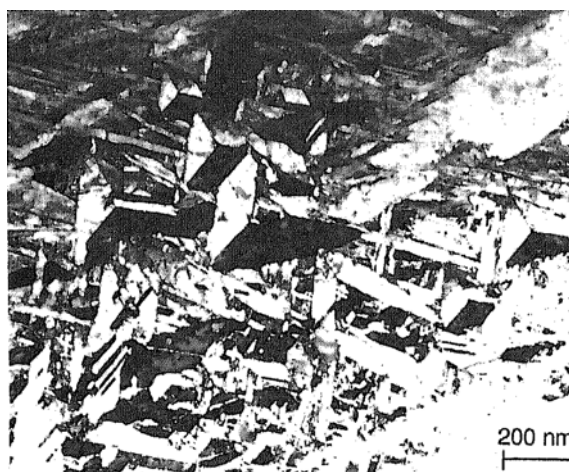


Рис. 16. Zr-2,5%Nb, закаленный из β -области. Группа из трех мартенситных пластин, которые сдвойникованы по отношению друг к другу по плоскостям $(10\bar{1}1)$, [51]

3. НАНОСТРУКТУРЫ И АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ ЦИРКОНИЯ И ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ, ПОД ДАВЛЕНИЕМ, ПРИ ЗАКАЛКЕ

Традиционно в материаловедении принято различать несколько уровней структуры: микро-, мезо- и макромасштабы [53]; в начале 1980-х в практику материаловедения вошло понятие нанокристаллический [54].

Нанокристаллические материалы впервые синтезировал Gleiter с сотрудниками в 1984 г. и опреде-

лил их как материалы с характеристическими размерами 1...10 нм [55-57]. Затем материалы, ультрамелкозернистые и упрочненные ультрадисперсной составляющей с размерами кристаллитов и частиц от 1 до 100 нм, также стали относить к наноструктурным материалам (по рекомендации Международного союза чистой и прикладной химии (IUPAC) за «нанокритерий» принимают величину 100 нм [58]). По состоянию на сегодня к наноматериалам относят материалы, содержащие структурные элементы, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками.

Приведем несколько ярких примеров присутствия нанокристаллической структурной составляющей в серийной циркониевой продукции реакторного назначения:

- частицы β_{Nb} в оболочках твэлов из сплава Zr-1%Nb (Э110, М5) и канальных трубах РБМК из сплава Zr-2,5%Nb (Э125) - их средний размер ~50 нм (рис. 17) [59];

- прослойки β -фазы в материале канальных труб CANDU (сплав Zr-2,5%Nb) - их обычная толщина ~50 нм, а также частицы ω -фазы, образующиеся при распаде в прослойках β -фазы (рис. 18) [60].

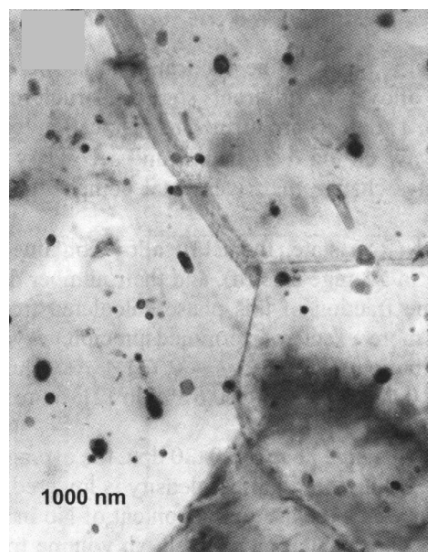


Рис. 17. Микроструктура оболочечных труб из сплава Zr-1%Nb в полностью рекристаллизованном состоянии [59]

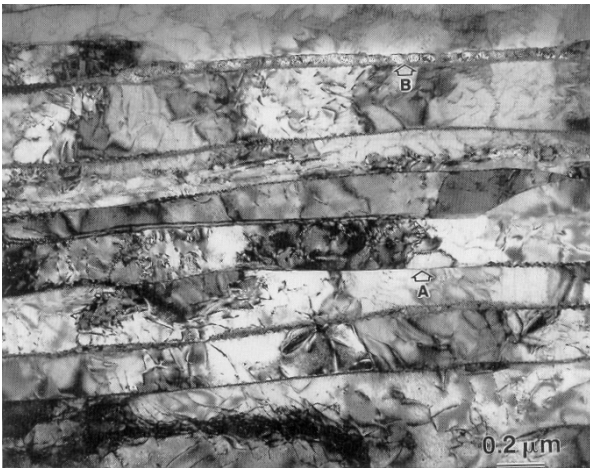


Рис. 18. Структура материала канальных труб CANDU (Zr-2,5%Nb) [60]

Наноразмер (ширина двойниковых прослоек) имеют двойники в быстрозакаленных сплавах Zr-(1...7)%Nb [4, 9]. Например, при СВЧ-закалке канальных труб из сплава Zr-2,5%Nb образуются многочисленные нанодвойниковые прослойки (их ширина 40...50 нм) и наблюдается образование нанодоменных ансамблей (см. рис. 13). Структура отмеченного на рис. 13 участка А представляет собой чередование фрагментов толщиной ~40...60 нм, шириной ~200 нм и длиной ~200 нм, с фрагментами ~200×200×200 нм.

Наноразмеры имеют частицы ω-фазы, образующейся в цирконии при комнатной температуре под давлением. Например, нелегированный Zr под давлением свыше 6 ГПа приобретает двухфазную структуру, состоящую из удлиненных эллипсоидальных частиц ω-фазы диаметром 4...5 нм и длиной 10...12 нм в α-матрице [61].

Наноразмеры имеет атермическая ω-фаза в сплавах Zr-Nb. Так, в закаленных сплавах циркония с 10...15%Nb диаметр частиц ω-фазы равен 1...1,2 нм, расстояние между частицами 2...2,5 нм, их концентрация - $10^{24}...10^{25} \text{ 1/м}^3$ [30, 62].

Нанокристаллический Zr и сплавы Zr-Nb (Zr-2,5%Nb) могут быть получены путем интенсивной пластической деформации. Например, нанокристаллический ω-Zr получен из крупнозернистого α-Zr методом НРТ (кручение под давлением) (рис. 19) [63].

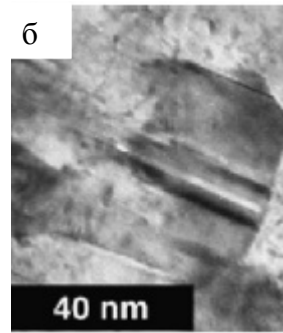
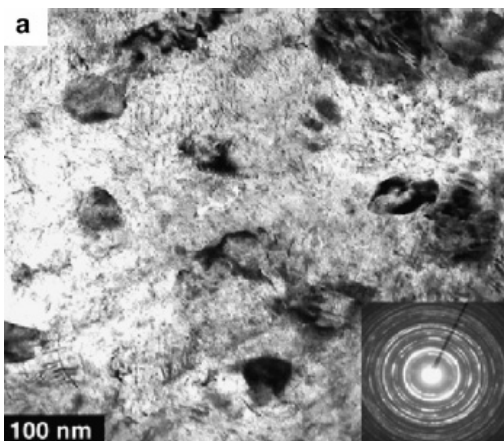


Рис. 19. Нанокристаллический ω-Zr, синтезированный НРТ (кручение под давлением): а – общее SAED-изображение микроструктуры и б - β-зерно (нанокристаллик) с дефектом упаковки [63]

В рассматриваемом случае НРТ обработка проведена при комнатной температуре, давлении 6 ГПа; число оборотов пуансона - 5; размер зерен в нанокристаллическом продукте (ω-Zr) – 30 нм.

В 2004 году появилось сенсационное сообщение – при нагреве под давлением Zr приобретает аморфное строение (рис. 20) [64]

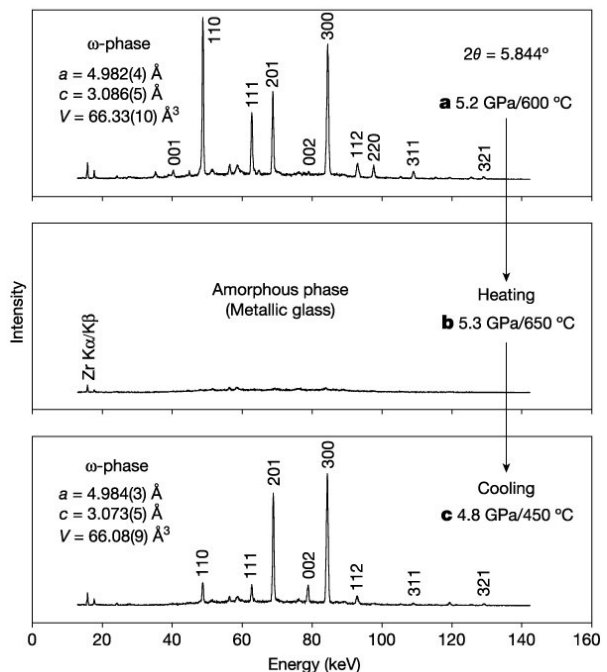


Рис. 20. Рентгенограммы Zr при нагреве и последующем охлаждении под давлением, свидетельствующие о переходе ω→a¹ при нагреве и от a→ω при последующем охлаждении [64]

Аморфные сплавы Zr-Nb могут быть получены методом твердофазной реакции аморфизации [5].

К этому следует добавить высокую склонность сложнoleгированных сплавов на основе Zr к аморфизации при закалке; в начале 1990-х годов был разработан ряд Zr-сплавов, относящихся к объемным металлическим стеклам, которые получают при охлаждении со скоростью меньше 10 К/с [65, 66].

¹ a – аморфное состояние

Цирконий и циркониевые сплавы – благоприятные материалы для их синтеза в нанокристаллическом (с нанодисперсным упрочнением, с нанодоменной структурой) и аморфном состояниях; дальнейшее развитие работ в этом направлении представляется очень перспективным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные данные об особенностях структуры закаленных циркониевых сплавов рекомендуются учитывать при разработке методов термообработки циркониевых изделий, предназначенных для работы в качестве конструкционных материалов активной зоны водоохлаждаемых реакторов, а также при прогнозировании поведения комплекующих ТВС из сплавов Zr-Nb при авариях.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.В. Никулина. Цирконий-ниобиевые сплавы для элементов активных зон реакторов с водой под давлением // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2003, № 8, с. 7-13.
2. А.В. Никулина. Циркониевые сплавы в атомной энергетике // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2004, № 11, с. 8-12.
3. S. Doriot, D. Gilbon, J-L. Bechade, M-H. Mathon, L. Legras, J-P. Mardon. Microstructural stability of M5TM alloy irradiated up to high neutron fluencies // *Journal of ASTM International*. 2005, v. 2, N 7, paper ID: JA112332.
4. S. Banerjee, P. Mukhopadhyay. Phase transformations. Examples from titanium and zirconium alloys // *Pergamon Materials Series*. 2007, v. 12, 840 p.
5. S. H. Liang, J. H. Li, B. X. Liu. Solid-state amorphization of an immiscible Nb-Zr system simulated by molecular dynamics // *Computational Materials Science*. 2008, v. 42, N 4, p. 550-557.
6. В.М. Ажажа, А.Н. Великодный, М.А. Тихоновский, И.Д. Толмачев, Н.Ф. Андриевская, А.И. Пикалов, П.Н. Вьюгов. Механические и электрофизические свойства сплава Zr-2,5%Nb после интенсивной пластической деформации // *Вісник Харківського університету №721. Серія фізична «Ядра, частинки, поля»*. 2006, в. 1/29/, с. 79-83.
7. B. Straumal, B. Baretzky. Grain boundary phase transitions and their influence on properties of polycrystals // *Interface Science*. 2004, v. 12, N 2-3, p. 147-155.
8. С.Г. Попов, В.Н. Проселков. Теплоемкость в двухфазных областях и теплота фазовых превращений некоторых сплавов в системах Zr-Nb и Zr-Sn // *Теплофизика высоких температур*. 2009, т. 47, № 4, с. 542-555.
9. V. Grytsyna, A. Stukalov, T. Chernyayeva, V. Krasnorutskyy, D. Malykhin, V. Voevodin, V. Bryk. Destruction of crystallographic texture in zirconium alloy tubes // *Journal of ASTM International (JOI)*. 2005, v. 2, N 8. Online ISSN: 1546-962X, 22 p.
10. W.G. Burgers. On the process of transition of cubic-body-centered modification into the hexagonal-close packed modification of zirconium // *Physica*. 1934, v. 1, N 7-12, p. 561-586.
11. Ю.Н. Горностырев, М.И. Кацнельсон, А.Р. Кузнецов, А.В. Трефилов. Моделирование мартенситных превращений в кристалле с дислокациями разных типов в ОЦК-Zr // *Физика металлов и металловедение*. 2001, т. 91, № 3, с. 32-39.
12. A. Heiming, W. Petry, J. Trampenau, M. Alba, C. Herzig, H. R. Schober, G. Volg. Phonon dispersion of the bcc phase of group-IV metals. II, bcc zirconium, a model case of dynamical precursors of martensitic transformations // *Physical Review B*. 1991, v. 43, N 13, p. 10948-10962.
13. S. Neogy, D. Srivastava, G.K. Dey, J.K. Chakravarty, S. Banerjee. Annealing studies on Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe alloys // *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2004, v. 57, N 5, p. 509-519.
14. S. Neogy, D. Srivastava, J.K. Chakravarty, G.K. Dey, S. Banerjee. Microstructural evolution in Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe alloys // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2007, v. 38A, N 3, p. 485-498.
15. R. Tewari, D. Srivastava, G.K. Dey, J.K. Chakravarty, S. Banerjee. Microstructural evolution in zirconium based alloys // *Journal of Nuclear Materials*. 2008, v. 383, N 1-2, p. 153-171.
16. S. Cai, M.R. Daymond, A.K. Khan, R.A. Holt, E.C. Oliver. Elastic and plastic properties of β -Zr at room temperature // *Journal of Nuclear Materials*. 2009, v. 393, N 1, p. 67-76.
17. S. Banerjee, R. Krishnan. Martensitic transformation in zirconium-niobium alloys // *Acta Metallurgica*. 1971, v. 19, N 12, p. 1317-1326.
18. V.D. Blank, B.A. Kulnitskiy. The habit plane of martensite at BCC-HCP phase transformation // *Scripta Materialia*. 1997, v. 37, N 3, p. 373-376.
19. J.W. Glen, S.F. Pugh. The effect of phase transformations on the orientation of zirconium crystals // *Acta Metallurgica*. 1954, v. 2, N 3, p. 520-529.
20. G. Aurelio, A. Fernández Guillermet, G.J. Cuello, J. Campo. Structural Properties and Stability of Metastable Phases in the Zr-Nb System: Part I. Systematics of Quenching-and-Aging Experiments // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2001, v. 32A, N 8, p. 1903-1910.
21. G.M. Benites, A. Fernández Guillermet, G.J. Cuello, J. Campo. Structural properties of metastable phases in Zr-Nb alloys: I. Neutron diffraction study and analysis of lattice parameters // *Journal of Alloys and Compounds*. 2000, v. 299, N 1-2, p. 183-188.
22. C.E.L. Hunt, P. Nielssen. The continuous cooling transformation behavior of zirconium-niobium-oxygen alloys // *Journal of Nuclear Materials*. 1971, v. 38, N 1, p. 17-25.
23. P. Gaunt, J.W. Christian. The crystallography of the $\beta \rightarrow \alpha$ transformation in zirconium and two titanium-molybdenum alloys // *Acta Metallurgica*. 1959, v. 7, N 8, p. 534-543.

24. O.T. Woo, K. Tangri. Transformation characteristics of rapidly heated and quenched zircaloy-4-oxygen alloys // *Journal of Nuclear Materials*. 1979, v. 79, N 1, p. 83-94.
25. T.E. Perez, M.E. Saggese. Welding structures in gas tungsten arc-welded Zircaloy-4 // *Metallography*. 1982, v. 15, N 1, p. 43-52.
26. C.D. Williams, R.W. Gilbert. On structural factors influencing the strength of martensitic α' quenched Zr-2.5%Nb // *Proceedings of the International Conference on the Strength of Metals and Alloys. Tokyo, 1967*. Sendai: 1968, p. 625-629.
27. B.-G. Choe, H.-G. Kim, Y.-H. Jeong. Effect of Nb and cooling rate during β -quenching on phase transformation of Zr alloys // *Journal of the Korean Society for Heat Treatment*. 2004, v. 17, N 5, p. 271-275.
28. S. Banerjee, R. Krishnan. Martensitic transformation in zirconium – niobium alloys // *Acta Metallurgica*. 1971, v. 19, N 12, p. 1317-1326.
29. В.Ю. Трубицын, Е.Б. Долгушева. Влияние ангармонических продольных и поперечных колебаний с волновым вектором $k = \frac{2}{3}(1,1,1)$ на структурную стабильность β -Zr под давлением // *ФТТ*. 2007, т. 49, в. 1, с. 121-130.
30. М.И. Захарова, Н.А. Хатанова. Структурные изменения при $\beta \rightarrow \omega$ -превращении // *Структурные механизмы фазовых превращений металлов и сплавов* / Отв. редакторы О.С. Иванов, Р.М. Софронова. М.: «Наука», 1976, с. 54-61.
31. J.O. Stiegler, J.T. Houston, M.L. Picklesimer. Transmission electron microscopy of omega phase in Zr-15%Nb alloy // *Journal of Nuclear Materials*. 1964, v. 11, N 1, p. 32-40.
32. A.J. Perkins, P.R. Yaffe, R.F. Hehemann. The isothermal omega transformation in zirconium-niobium alloys // *Metallography*. 1971, v. 4, N 4, p. 303-323.
33. В.М. Таланов. В.И. Вернадский и проблема единства структурного многообразия живого и неживого вещества [http://www.nbu.gov.ua portal/Soc_Gum/Niz/2005_5/talanov.htm].
34. И.Л. Аптекарь, Д.С. Каменецкая. К теории фазовых превращений в бинарных системах // *Физика металлов и металловедение*. 1962, т. 14, в. 3, с. 358-365.
35. В.С. Вахрушева, Т.А. Дергач, Г.Д. Сухомлин, В.Я. Замошиков, М.И. Медведев. Разработка принципиальной технологической схемы промышленного производства труб-оболочек твэл из сплава Zr1Nb в Украине // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2002, № 6, с. 84-87.
36. J.P. Guerlet, P.Lehr. Contribution a l'etude de la corrosion par le gaz carbonique des alliages de zirconium.: II. Oxydation des alliages zirconium-niobium // *Journal of Nuclear Materials*. 1968, v. 28, N 2, p. 165-176.
37. А.П. Комар, В.Н. Шредник. Изучение аллотропического превращения $\alpha \leftrightarrow \beta$ Zr при помощи электронного проектора // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1957, т. 32, № 1, с. 184-185.
38. Ю.В. Хлебникова. Кристаллографические закономерности формирования структуры псевдомоноталлов некоторых 3d-металлов и сплавов на их основе // *Физика металлов и металловедение*. 2010, т. 109, № 1, с. 43-71.
39. Н.Ю. Золоторевский, Е.В. Нестерова, А.С. Рубцов, В.В. Рыбин. Большеугловые границы, возникающие при фазовых превращениях // *Поверхность. Физика, химия, механика*. 1982, №5, с. 30-35.
40. S.M.C. van Bohemen, A. Kamp, R.H. Penrov, L.A.I. Kestens, J. Sietsma. Nucleation and variant selection of secondary α plates in β Ti alloys // *Acta Materialia*. 2008, v. 56, N 20, p. 5907-5914.
41. G.C. Weatherly, A. Perovic, V. Perovic. The structure of a grain boundary in Zr-2.5%Nb alloy // *Philosophical Magazine A*. 1999, v. 79, N 9, p. 2071-2082.
42. K. Une, S. Ishimoto. Crystallographic measurement of the β to α phase transformation and d-hydride precipitation in a laser-welded Zircaloy-2 tube by electron backscattering diffraction // *Journal of Nuclear Materials*. 2009, v. 389, N 3, p. 436-442.
43. В.П. Новиков. Самосборка и самоорганизация в создании нано- и микроупорядоченных структур // *Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела» ФТТ-2005, 26-28 октября 2005 г. Т. 2: Дефекты кристаллической структуры и свойства кристаллов*, с. 117-119 [http://iftp.basnet.by/files/ftt2005/2_117.pdf].
44. А. Щука. Технологии самоорганизации в нанoeлектронике [http://popnano.ru/Нанотехнологии/НИОКР/Обзор/29.03.2010].
45. W.-Z. Zhang, V. Perovic, A. Perovic, G.C. Weatherly, G.R. Purdy. The structure of h.c.p.-b.c.c. interfaces in a Zr-Nb alloy // *Acta Materialia*. 1998, v. 46, N 10, p. 3443-3453.
46. F. Ye, W.-Z. Zhang, D. Qiu. A TEM study of the habit plane structure of intragrainular proeutectoid α precipitates in a Ti-7.26 wt.%Cr alloy // *Acta Materialia*. 2004, v. 52, N 8, p. 2449-2460.
47. J. Wu, W.-Z. Zhang, X.-F. Gu. A two-dimensional analytical approach for phase transformations involving an invariant line strain // *Acta Materialia*. 2009, v. 57, N 3, p. 635-645.
48. W.-Z. Zhang, G.C. Weatherly. W.-Z. Zhang, G.C. Weatherly. On the crystallography of precipitation // *Progress in Materials Science*. 2005, v. 50, N 2, p. 181-292.
49. D. Srivastava, S. Banerjee, and S. Ranganathan. The crystallography of the bcc to hcp (orthohexagonal) martensitic transformation in dilute Zr-Nb alloys: Part I: Lattice Strain and Lattice Invariant Shear // *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2004, v. 57, N 3, p. 205-223.
50. D. De Fontaine. Mechanical instabilities in the b.c.c. lattice and the beta to omega phase transformation // *Acta Metallurgica*. 1971, v. 18, N 2, p. 275-279.
51. S. Banerjee, G.K. Dey, D. Srivastava, S. Ranganathan. Plate-shaped products in zirconium – base al-

- loys // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1997, v. 28A, N 11, p. 2201-2216.
52. К.Н. Семенов. Проблемы и перспективы современной химии высоких давлений // *Соросовский общеобразовательный журнал. Химия*. 2001, т. 7, № 5, с. 58-64.
 53. А.С. Баланкин, А.Д. Изотов, В.Б. Лазарев. Синергетика и фрактальная термомеханика неорганических материалов. I. Термомеханика мультифракталов // *Неорганические материалы*. 1993, т. 29, № 4, с. 451-457.
 54. А.И. Гусев. *Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства*. Свердловск: УрО РАН, 1998, 199 с.
 55. R. Birringer, H. Gleiter, H.-P. Klein, P. Marquardt. Nanocrystalline materials an approach to a novel solid structure with gas-like disorder? // *Physics Letters A*. 1984, v. 102, N 8, p. 365-369.
 56. H. Gleiter. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // *Acta Materialia*. 2000, v. 48, № 1, p. 1-29.
 57. H. Gleiter. Nanocrystalline materials // *Progress in Materials Science*. 1989, v. 33, N 4, p. 223-315.
 58. Красная книга. *Микроструктуры новых функциональных материалов. Вып. 1. Наноструктурированные материалы: Учебное пособие* / Под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, 2006, 16 с.
 59. P.V. Shebaldov, M.M. Peregud, A.V. Nikulina, Y.K. Bibilashvili, A.F. Lositski, N.V. Kuz'menko, V.I. Belov, A. E. Novoselov. E110 alloy cladding tube properties and their interrelation with alloy structure-phase condition and impurity content // *"Zirconium in the Nuclear Industry": Twelfth International Symposium, ASTM STP 1354*, G.P. Sabol and G.D. Moan, Eds., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, 2000, p. 545-559.
 60. M. Griffiths, W.P. Phythian, S. Dumbill. Comment on Fe-distribution in Zr-2.5%Nb // *Journal of Nuclear Materials*. 1993, v. 207, compel, p. 353-356.
 61. A. Rabinkin, M. Talianker, O. Botstein. Crystallography and a model of the $\alpha \rightarrow \omega$ phase transformation in zirconium // *Acta Metallurgica*. 1981, v. 29, N 4, p. 691-698.
 62. S.L. Sass. The structure and decomposition of Zr and Ti b.c.c. solid solutions // *Journal of the Less Common Metals*. 1972, v. 28, N 1, p. 157-173.
 63. A. Zhilyaev, T.G. Langdon. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications // *Progress in Materials Science*. 2008, v. 53, N 6, p. 893-979.
 64. J. Zhang, Y. Zhao. Formation of zirconium metallic glass // *Nature*. 2004, v. 430, N 6997, p. 332-335.
 65. A. Inoue. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys // *Acta Materialia*. 2000, v. 48, N 1, p. 279-306.
 66. S. Neogy, R.T. Savalia, R. Tewari, D. Srivastava, and G. K. Dey. Glass formation and nanocrystallization in Zr based alloys // *Transactions of The Indian Institute of Metals*. 2009, v. 62, N 4-5, p. 397-402.

Статья поступила в редакцию 03.09.2010 г.

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ЗАГАРТОВАНИХ СПЛАВІВ Zr-Nb

Т.П. Черняєва, В.М. Грицина, Є.О. Михайлов, Р.Л. Василенко, О.О. Слабоспицька

Розглянуто основні принципи еволюції структури доєвтектоїдних сплавів Zr-Nb при загартуванні та особливості структури сплавів Zr-Nb, обумовлені цими принципами. Представлено нанокристалічні складові структури цирконію і цирконієвих сплавів, що виникають при різних видах впливу (під тиском, при загартуванні, при інтенсивній пластичній деформації). Виклад матеріалу ґрунтується на систематизації та аналізі опублікованих даних; в ряді випадків представлено результати власних досліджень.

THE STRUCTURE FEATURES OF QUENCHED ALLOYS Zr-Nb

T.P. Chernyaeva, V.M. Grytsyna, E.A. Mykhaylov, R.L. Vasilenko, E.A. Slabospitskaya

The basic principles of evolution in the structure hypoeutectoid Zr-Nb alloy during quenching and structural features of alloys, Zr-Nb, due to these principles. Presented nanocrystalline structure components of zirconium and zirconium alloys, resulting in different types of effects (pressure, quenching, during severe plastic deformation). The material is based on the systematization and analysis of published data, in some cases, the results of original research.