

УДК 54.31.162

Текстура в окисной пленке на монокристаллах циркония и его бинарных сплавов с оловом и титаном

БУТРА Ф. П., ХАЙКОВСКИЙ А. А.

Исследованию структуры окисной пленки на цирконии и его сплавах уделяется большое внимание в связи с изучением механизма коррозии этих материалов, применяемых в реакторостроении.

В опубликованных работах отмечается наличие анизотропии коррозии различно ориентированных граней кристаллов и в то же время нет единства в определении эпитаксиальных соотношений между подложкой и образующейся пленкой [1—3]. Даже в очень тонких пленках наблюдалась структурная неоднородность [4], а более толстые имели столбчатое строение (текстуру), причем совершенство текстуры повышалось с увеличением напряжений на границе металл — окисел [3, 5]. В связи с этим было предпринято изучение структуры окисных пленок различной толщины, сформировавшихся на монокристаллах и поликристаллических образцах циркония и его низколегированных сплавов в процессе коррозии на воздухе, в условиях автоклавных испытаний и в водяном паре при 1 ат.

Материал и методика исследований. Образцы представляли собой пластины (35 × 8 × 1 мм) иодидного циркония и бинарных сплавов на его основе с 1 ат.% олова или титана, ниобия, алюминия. В пластинах циркония и его сплавов с оловом или титаном выращивались монокристалльные зерна с исследуемой площадью 25—150 мм². Поликристаллические образцы после холодной деформации подвергались рекристаллизационному отжигу при 700°С.

Коррозионные испытания (см. таблицу) периодически прерывали для оценки внешнего вида окисных пленок, микроскопических исследований топографии поверхности и рентгенографирования.

О кристаллографической ориентировке, совершенстве структуры каждого монокристалла судили по лауэграммам обратной съемки. Толщина окисной пленки

оценивалась по ослаблению лауэвских пятен монокристалла. Текстура в окисной пленке качественно определялась по рентгенограммам, снятым под углом 16—20° к первичному пучку на цилиндрическую пленку. С целью детального определения текстуры окисные пленки рентгенографировались на просвет на смешанном излучении рентгеновской трубки с медным анодом. Для этого тонкие, темные, допереходные [6] окисные пленки отделяли путем химического растворения подложки. Толстые, светлые, постпереходные пленки свободно отделялись механическим способом.

Результаты экспериментов. Рентгеноструктурными исследованиями установлено, что окисные пленки толщиной более 0,5 мкм на монокристаллах любых кристаллографических ориентировок независимо от цвета и микрофотографии (рис. 1) обладают структурой моноклинной ZrO₂, имеют поликристаллическое строение и текстурованы. Микроскопические исследования показали, что коррозия поверхности монокристаллов при любой кристаллографической ориентировке начинается из многочисленных центров с образованием в дальнейшем сплошной пленки.

Текстура окисной пленки в начале коррозии сложным образом зависит от ориентировки подложки. На рис. 2 приведены рентгенограммы монокристаллов с различными ориентировками, на которых видны лауэвские пятна монокристаллов и текстурные максимумы окисной пленки. Определенная закономерность в ориентационных соотношениях между подложкой и пленкой не выявлена расчетом подобных рентгенограмм. С увеличением толщины окисной пленки текстурные максимумы вначале становятся острее, но затем некоторые из них постепенно ослабевают, а другие сливаются в дебаевские линии. Образование текстуры в тонких окисных пленках и развитие ее с утолщением пленок

Условия коррозионных испытаний циркония и его сплавов

Режим испытаний	Среда	Монокристалл		Поликристалл	
		материал	максимальная продолжительность испытаний, ч	материал	толщина пленки, мкм
400°С, 100 ат, автоклав из X18H10T	Водяной пар	Zr	286	Zr	30
500°С, 100 ат, автоклав из X18H10T	То же	—	—	Zr	60
500°С, 1 ат, кварцевая установка	» »	Zr	267	Zr+Nb	5
		Zr+Sn	267	Zr+Nb	28
		Zr+Ti	36	Zr+Sn	45
500°С, 1 ат 500°С, 1 ат	Кислород Воздух	—	—	Zr+Ti	70
		Zr	267	Zr+Al	70
		Zr+Sn	267	—	—
		Zr+Ti	36	—	—

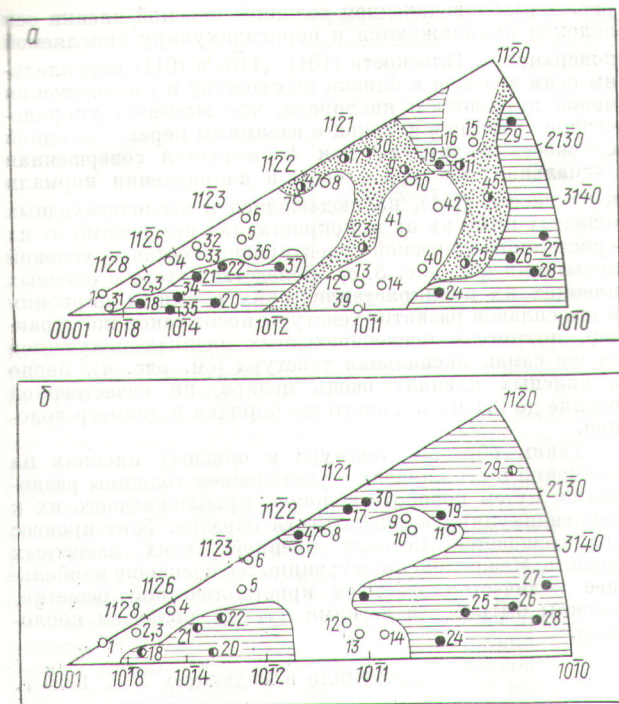


Рис. 1. Влияние кристаллографической ориентации поверхностей монокристаллов циркония на цвет (а) и микрофотографию (б) окисных пленок, сформировавшихся в водяном паре (500° С, 1 ат, 267 ч):

а — черные (○), серые (●), сероватые (◐) пленки; б — ровные (○), волнистые (◐), бугристые (◑) пленки

одинаковы на монокристаллах циркония и его сплавов с оловом или титаном при перечисленных видах коррозионных испытаний. В подпленочном слое кристаллов развиваются внутренние напряжения, вызывающие сильное диффузное рассеяние рентгеновского излучения, что особенно проявляется в кристаллах, испытанных при 500° С (рис. 2).

Рентгенограммы на просвет как тонких окисных пленок, так и более толстых, светлых продуктов коррозии имеют закономерное расположение текстурных максимумов (рис. 3). Максимумы $11\bar{1}$, 111 , 002 и 200 , образованные характеристическим $\text{Cu } K_\alpha$ -излучением, располагаются группами, разделяемыми азимутальными углами, близкими к 60° , а максимумы 110 — между этими группами (см. рис. 3, а). Для тонких пленок можно подобрать такое направление первичного рентгеновского пучка, чтобы расположение указанных выше текстурных максимумов было близко к симметрии шестого порядка.

Рентгенографирование на просвет толстых (70—150 мкм) отслаивающихся окисных пленок при перпендикулярном падении первичного рентгеновского пучка ведет к почти полному поглощению характеристического излучения меди и появлению сильных размытых максимумов, образованных отражением более жесткого белого излучения от плоскостей $\{11\bar{1}\}$, $\{111\}$, $\{110\}$ и $\{220\}$ (см. рис. 3, б). Расположение максимумов на рентгенограмме имеет четкую симметрию шестого порядка. Контраст усиливается за счет селективного поглощения части спектра белого излучения цирконием

(с краем поглощения $\lambda = 0,687 \text{ \AA}$) и находящимся в эмульсии рентгеновской пленки бромом (с краем поглощения $\lambda = 0,918 \text{ \AA}$). Таким образом, рентгенограммы на просвет (см. рис. 3) отражают своеобразную текстуру окисной пленки на монокристаллах циркония и его низколегированных сплавов с оловом и титаном.

Проводилось рентгенографирование на просвет окисных пленок, сформировавшихся на поликристаллических образцах циркония и его бинарных сплавов. На рентгенограммах тонких пленок (до 10 мкм) при направлении первичного пучка перпендикулярно к поверхности линия $(11\bar{1})$ очень сильно ослаблена по сравнению с линией (111) , что соответствует текстуре с преимущественным расположением плоскостей $(10\bar{1})$ параллельно поверхности образца. С утолщением пленки интенсивность линии $(11\bar{1})$ повышается, но не достигает интенсивности линии (111) , при этом усиливается диффузное кольцо, образованное отражением участка спектра белого излучения от плоскостей $\{11\bar{1}\}$ и $\{111\}$, что отвечает образованию текстуры с преимущественным расположением плоскостей $\{11\bar{1}\}$ параллельно поверхности образца (рис. 4). На рентгенограммах ZrO_2 без текстуры линия $(11\bar{1})$ сильнее линии (111) . Текстура в окисных пленках на поликристаллах циркония и перечисленных сплавов одинакова при всех видах коррозионных испытаний.

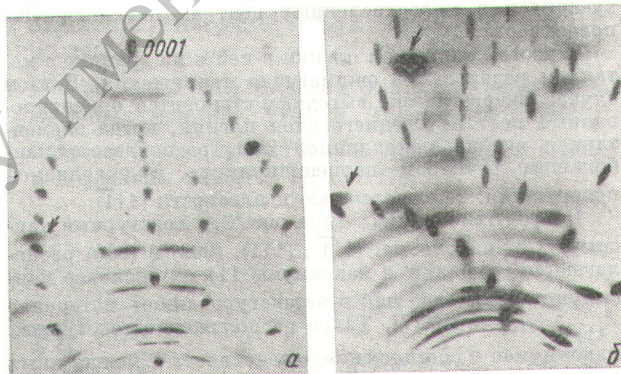


Рис. 2. Рентгенограммы различно ориентированных поверхностей монокристаллов циркония с тонкими окисными пленками, сняты с под углом 16° на цилиндрическую пленку (стрелками отмечены максимумы диффузного рассеяния)

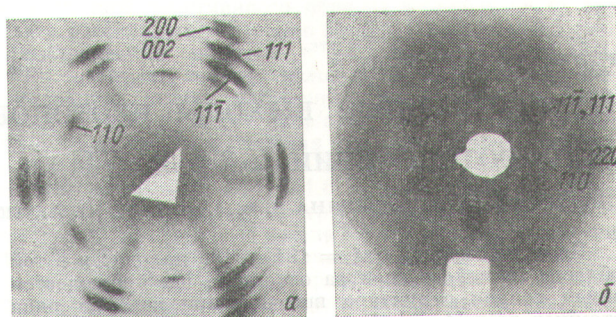


Рис. 3. Рентгенограммы на просвет окисных пленок с монокристаллических поверхностей:

а — черная пленка толщиной 6 мкм; б — белая пленка толщиной более 70 мкм

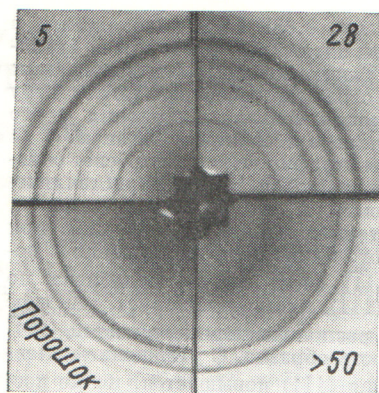


Рис. 4. Рентгенограммы на просвет окисных пленок с поликристаллических образцов (толщина пленок λ мкм)

Обсуждение результатов. Окисная пленка на цирконии и его сплавах растет за счет диффузии кислорода в металл [6], и текстура в толстых пленках является текстурой роста. Уже в тонких пленках (0,5—3,0 мкм) формируется волокнистая текстура, начальное направление волокон которой зависит от структуры подложки и от взаимосвязи срастающихся участков пленки, образующихся в многочисленных центрах окисляющейся поверхности.

С ростом сплошной пленки в ней и на границе с металлом развиваются сжимающие напряжения. В этом случае энергетически выгодным становится ориентированный рост внутреннего слоя пленки, когда элементарная ячейка моноклинной ZrO_2 располагается наибольшим размером перпендикулярно к окисляемой поверхности, т. е. нормально к плоскости $(11\bar{1})$.

На рентгенограммах типа рис. 3, а текстурные максимумы от плоскостей $(11\bar{1})$, (111) , (002) и (200) располагаются группами и максимумы $11\bar{1}$ интенсивнее максимумов 111 , тогда как в нетекстурованном материале $J_{11\bar{1}} : J_{111} = 5 : 4$ [7]. Такое расположение текстурных максимумов и соотношение интенсивностей между ними характеризует волокнистую текстуру с относительным кристаллографическим поворотом волокон вокруг их осей на угол, кратный 60° , и с расположением плоскостей $\{11\bar{1}\}$ перпендикулярно к осям волокон (см.

рис. 3, а). С увеличением толщины окисной пленки оси волокон приближаются к перпендикуляру окисляемой поверхности. Плоскости (101) , $(1\bar{1}0)$ и (011) параллельны осям волокон и близки по сходству в расположении ионов циркония и кислорода, что вызывает упорядоченное срастание волокон с взаимным переходом одной плоскости в другую. Так формируется совершенная аксиальная текстура с осью в направлении нормали к плоскости $(11\bar{1})$, наблюдавшаяся в послепереходных окисных пленках на монокристаллах независимо от их кристаллографической ориентировки, состава и условий испытания (см. рис. 3, б). Вследствие этого в окисных пленках на поликристаллических образцах циркония и его сплавов развитие текстуры носит такой же характер, поэтому в послепереходных пленках получается та же самая аксиальная текстура (см. рис. 4). Зерно в окисных пленках очень мелкое, по качественной оценке до 0,1 мкм. Такого же порядка и диаметр волокон.

Таким образом, текстура в окисных пленках на цирконии и его сплавах с увеличением толщины развивается путем поворота волокон, приближающего их к перпендикуляру к поверхности образца. Этот процесс сопровождается потерей пленкой своих защитных свойств. Межволоконные границы, содержащие наибольшее количество дефектов кристаллической решетки, должны быть более легкими путями диффузии кислорода.

Поступило в Редакцию 23/X 1975 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bibb A., Fascia J. «Trans. Soc. AIME», 1964, v. 230, N 3, p. 415.
2. Vahldick F. «J. Less-Common Met.», 1967, v. 12, N 1, p. 19.
3. David C., Geschier R., Roy C. «J. Nucl. Mater.», 1974, v. 38, p. 329.
4. Douglass D., Van Landuyt J. «Acta Met.», 1965, v. 13, N 10, p. 1069.
5. Roy C., David C. «J. Nucl. Mater.», 1970, v. 37, p. 71.
6. Парфенов В. Г., Герасимов В. В., Венедиктова Г. И. Коррозия циркония и его сплавов. М., Атомиздат, 1967.
7. Китайгородский А. П. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.—Л., Гостехтеориздат, 1952.

УДК 539.173.3:546.791.3

Относительные выходы изотопов ксенона при фотоделении ^{237}Np и ^{235}U

ПЕТРЖАК К. А., ПЛАТЫГИНА Е. В., СОЛОВЬЕВ Ю. А., ТЕПЛЫХ В. Ф.

Изотопы ксенона с $A = 131 \div 136$ находятся в той области массового спектра осколков, где наблюдается самая тонкая структура выходов при делении ряда атомных ядер [1—5]. При этом наиболее точные значения абсолютных и относительных выходов осколков были получены масс-спектрометрическим методом при делении изотопов тория, урана, плутония и других тяжелых ядер тепловыми и быстрыми нейтронами.

Изучение выходов при фотоделении в основном проводилось менее точным радиохимическим методом, поскольку накопленных количеств исследуемых осколков при обычных условиях облучения недостаточно для масс-спектрометрического анализа.

В настоящей работе на высокочувствительном масс-спектрометре измерены относительные выходы изотопов ксенона с $A = 131 \div 136$ при делении ^{237}Np и ^{235}U