

В. Г. Кириченко

ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ СПЛАВОВ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

ГЛАВА 4



Харьков – 2015

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ,
ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ В. Н. КАРАЗИНА**

В. Г. Кириченко

**ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ
СПЛАВОВ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ**

ГЛАВА 4

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Харьков – 2015

ББК 22.383

К-21

*Утверждено к печати решением Ученого совета
Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина*

Рецензенты: С. Д. Лавриненко, доктор физико-математических наук—ННЦ «ХФТИ»

АА. Пархоменко, доктор физико-математических наук—ННЦ «ХФТИ»

к-21 Кириченко В. Г.

**ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ
СПЛАВОВ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ. ГЛАВА 4**

-Х.:ХНУ имени В. Н. Каразина, 2015. – 469 с.–209 ил.

ISBN 978-966-623-493-6

В монографии изложены результаты исследований в области радиационного материаловедения, на основе уникальных ядерно-физических методов исследования СТВ в твердых телах. Приведены данные о кинетике и механизмах фазовых превращений в сплавах циркония и сталях, подвергнутых комплексной термомеханической обработке, облучению и коррозии. Изложены результаты анализа трансмутационных эффектов в сплавах циркония. Обнаруженная впервые приповерхностная сегрегация интерметаллических включений позволяет на микроскопическом уровне понять и изучить роль выделений и механизмы и пути повышения радиационной и коррозионной стойкости циркониевых сплавов. конструкционных материалов. Основные результаты можно использовать при анализе свойств широкого класса современных

© Харьковский национальный университет

имени В. Н. Каразина, 2015

© В. Г. Кириченко, 2015

© Дончик И. Н., макет обложки, 2015

СОДЕРЖАНИЕ

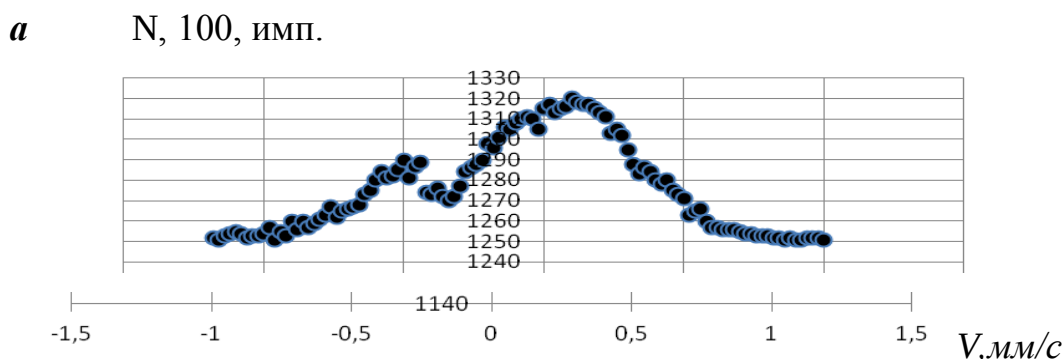
ГЛАВА 4	ФОРМИРОВАНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ ЦИРКОНИЯ	168
4.1.	Сегрегация интерметаллических фаз на поверхности сплава <i>Zr-Fe</i>	168
4.2.	Сегрегация в тройных сплавах <i>Zr-Fe-M</i>	176
4.3.	Миграция частиц включений фаз и миграция границ зерен	189
4.4.	Влияние электронной структуры на сегрегацию фаз	196
4.5.	Процессы сегрегации в сплавах циркония, титане и гафнии	202
4.6	Выводы	210

ГЛАВА 4. ФОРМИРОВАНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ ЦИРКОНИЯ

В этом разделе приведем результаты исследования с помощью МСКЭ на ядрах Fe^{57} и рентгеноспектрального анализа структуры и фазового состава интерметаллических фаз на поверхности сплавов циркония. Нами впервые с помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах Fe^{57} в геометрии рассеяния с регистрацией конверсионных электронов обнаружена сегрегация интерметаллических фаз в поверхностных слоях сплавов $\text{Zr-Fe}^{57}\text{-M}$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Sn}, \text{Mo}, \text{Ta}, \text{Cu}$) [62-64, 66]. Это явление более подробно исследовано и описано в работах [264, 306-319] и заключается в увеличении концентрации легирующих добавок до 5-12 % в поверхностном слое до 300 нм в образцах в диапазоне толщин 0,005-1 мм.

4.1. Сегрегация интерметаллических фаз на поверхности сплава Zr-Fe

На рис. 4.1(а, б) приведены МСКЭ спектры рассеяния поверхности образцов сплава $\text{Zr-1,03at\%Fe}$ в деформированном состоянии и после отжига при 970 К в течение 5 ч. Параметры спектров фаз обнаруженных после отжига на поверхности в значительном количестве (характерны для фазы Zr_3Fe с небольшой добавкой фазы $\beta\text{-Zr}_4\text{Fe}$ (табл. 3.2).



б N, 100, имп.

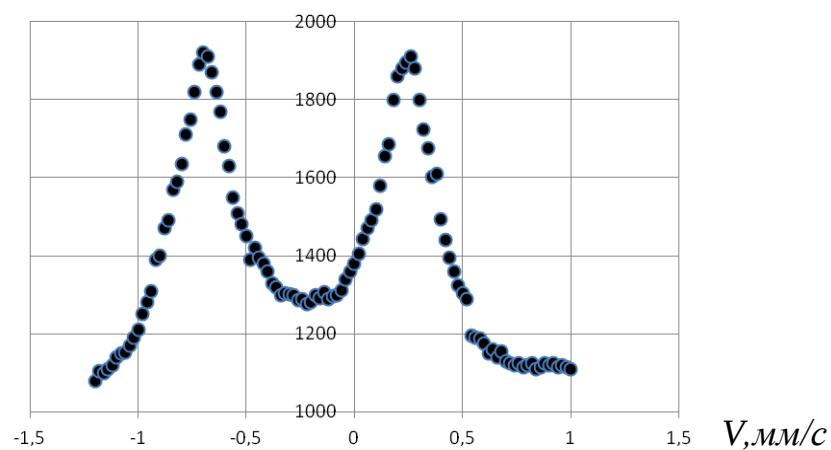
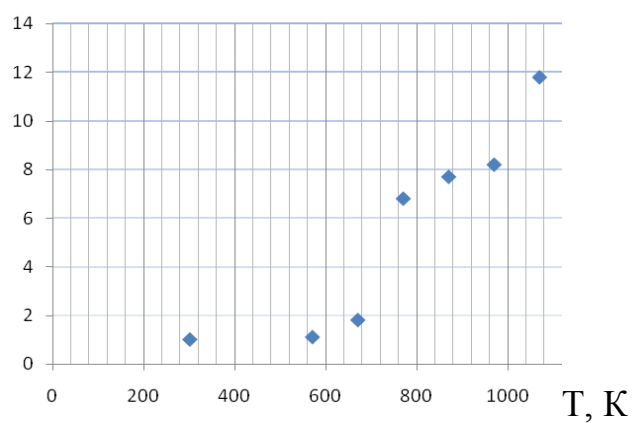
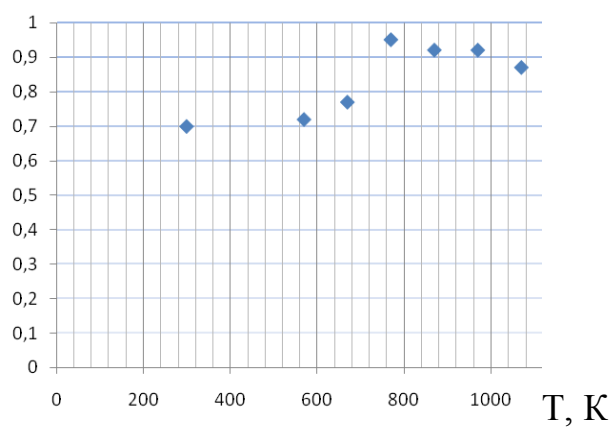


Рис. 4.1. Спектры МСКЭ: деформированного сплава Zr-1,03ат%Fe (*а*),
отожженного сплава Zr-1,03ат%Fe при 970 К, 5 ч (*б*)

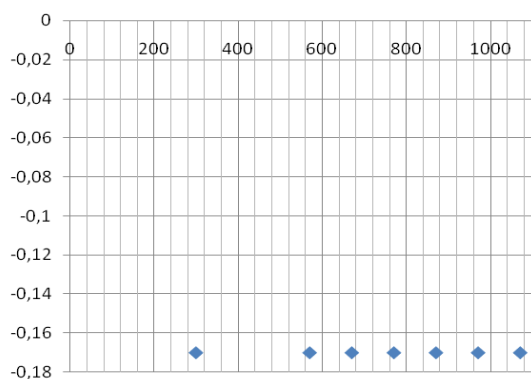
$\varepsilon_T / \varepsilon_{def}$, отн. ед.



ΔE_Q , мм/с



δ , мм/с



T, K

Рис. 4.2. Зависимости величины эффекта рассеяния (вверху) и квадрупольного расщепления ΔE_Q и изомерного сдвига δ (внизу) на ядрах ^{57}Fe в зависимости от температуры отжига сплава Zr – 1,03 at.% Fe

Увеличение интенсивности спектров соответствует росту концентрации y (6-12 % по сравнению с исходной концентрацией 0,51-1,03 ат. %) изотопа ^{57}Fe в составе интерметаллических фаз в поверхностном слое глубиной 1000–3000 Å.

Нормированная на концентрацию ^{57}Fe интегральная интенсивность спектра исходного образца соответствует однородному распределению включений и используется для расчета коэффициента сегрегации (обогащения) χ поверхностного слоя интерметаллическими включениями.

Расчет χ проводили по формуле

$$\chi = (y/1-y)/(x/1-x), \quad (4.1)$$

где x – объемная концентрация изотопа ^{57}Fe ; y – поверхностная концентрация примеси ^{57}Fe .

Процессы миграции включений в сплавах Zr-0,51at%Fe и Zr-1,03at%Fe приводят к сегрегации частиц фаз в поверхностном слое толщиной около 0,1 мкм. При изохронном отжиге в диапазоне температур 570–1070 К обнаружена высокая подвижность нанокристаллических частиц железосодержащих интерметаллических включений в направлении градиента температуры к

поверхности [307]. На рис. 4.2 приведены зависимости величины эффекта рассеяния (вверху) и квадрупольного расщепления и изомерного сдвига (внизу) на ядрах Fe^{57} в зависимости от температуры отжига деформированного сплава $\text{Zr} - 1,03 \text{ at.\% Fe}$. Видно резкое увеличение эффекта рассеяния начиная с T отжига 670 К, при соответствующем увеличении квадрупольного расщепления. Значения изомерного сдвига неизменны. Это свидетельствует об изменении симметрии фазы типа Zr_3Fe в процессе сегрегации фаз в слое.

Расчет концентрации C_{Fe} проводили по формуле: $C_{\text{Fe}} = C_{\text{исх}} \cdot \chi$, где величина $C_{\text{исх}}$ – поверхностная концентрация примеси Fe^{57} в составе исходной интерметаллической фазы в слое до 3000 Å. Анализ экспериментальных данных целесообразно проводить с привлечением эффективной 3D методики «Сплайн» сглаживания данных. Для описания поверхностной сегрегации включений интерметаллических фаз экспериментальные данные представлены в виде трехмерных диаграмм в координатах $C - T - t$, где C – концентрация атомов Fe^{57} , входящих в состав интерметаллической фазы, T – температура отжига, t – время отжига.

Такая диаграмма позволяет определить области структурной и фазовой устойчивости сплавов циркония, положение границы между различными структурно-фазовыми состояниями, а также параметры стабильности микроструктуры сплавов. Диаграммы позволяют также наглядно продемонстрировать кинетику сегрегации в сплавах.

Анализ $C - T - t$ диаграмм для сплавов Zr-Fe позволяет выявить область максимального роста концентрации атомов Fe^{57} в температурном диапазоне 800-900 К и времени отжига 3-8 часов (рис. 4.3 – 4.4). Поверхностная сегрегация интерметаллических фаз сплава $\text{Zr-0,51 at.\% Fe}$ проявляется, начиная с температур отжига 650–700К, в резком увеличении в несколько раз концентрации железа, входящего в состав интерметаллидов в поверхностном слое толщиной до 0,3 мкм (рис. 4.4).

Подобную неравномерность в развитии процесса сегрегации следует связывать со сменой механизмов миграции включений. В [218] приведены результаты более позднего по сравнению с нашими исследованиями сегрегации

на поверхности монокристалла сплава Zr-0,06%Fe. При отжиге на поверхности наблюдается два процесса: преципитация и сегрегация.

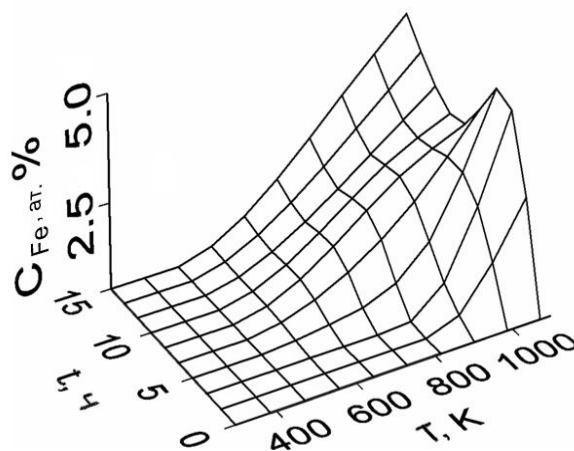


Рис. 4.3. Диаграмма $C(\text{ат \%Fe}) - T - t$ для сплава Zr-0,51ат% Fe, демонстрирующая сегрегацию железа в поверхностном слое 0,3 мкм при отжиге деформированного сплава

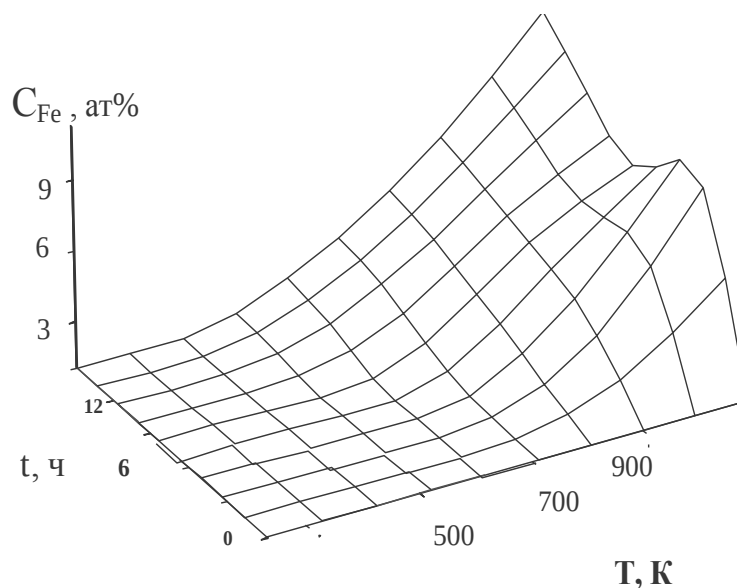


Рис. 4.4. Диаграмма сегрегации железа или $C-T-t$ диаграмма поверхностной сегрегации атомов Fe^{57} в сплаве Zr-1,03ат%Fe

Полученные нами результаты естественно не входили в круг внимания ранних классических моделей и теорий образования и роста кристаллов и новых фаз в твердых телах [320-323]. По нашим данным единичным

упоминанием о необходимости снятия поверхностного слоя на твэльных трубках было сообщение чехословацких исследователей, приведенное в обзоре [324].

Таким образом, обнаруженная в работе сегрегация фаз в тонком поверхностном слое может быть использована для создания барьерных слоев на твэльных трубках. Процессы миграции и сегрегации включений в сплавах Zr-1,03ат%Fe протекают более интенсивно, что проявляется в достижении при прочих равных условиях более высокой концентрации фаз в поверхностном слое толщиной около 0,1 мкм. В приближении Аррениуса для процесса поверхностной сегрегации получены значения эффективной энергии активации, оказавшиеся близкими для исследованных сплавов и равными 0,5–0,7 эВ. Такие значения энергии активации характерны для процессов, обусловленных миграцией границ зерен в поликристаллических материалах и диффузией атомов примесей по межфазным границам и свободной поверхности [318]. В работе получено прямое подтверждение мессбауэровских данных по сегрегации железосодержащих интерметаллических фаз на поверхности сплавов.

Это сделано с помощью рентгеноспектрального анализа. На рис. 4.5 - 4.7 приведены два типа интерметаллических включений, по сечению которых наблюдается резкое увеличение концентрации железа.

Видно, что при сканировании поверхности отожженного при 870 К образца сплава Zr-1,03ат%Fe вдоль линии сканирования наблюдается резкий пик интенсивности железа. На рис. 4.7 представлен рентгеновский спектр поверхности образца сплава Zr-1,03ат%Fe вдоль линии сканирования по поверхности отожженного образца. Это свидетельствует об образовании в поверхностном слое глубиной до 1 мкм крупных включений железосодержащих фаз. Обращает на себя внимание поведение примеси кислорода в процессе отжига и, следовательно, в процессе миграции включений интерметаллических фаз.

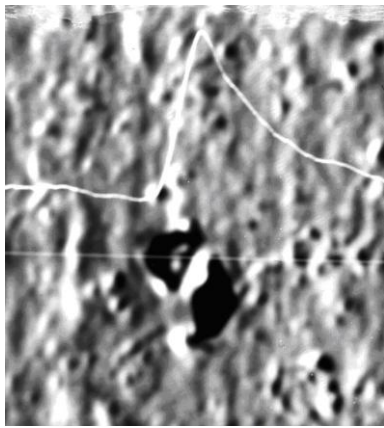


Рис. 4.5. Распределение Fe по линии сканирования поверхности отожженного сплава Zr-1,03ат% Fe при 970 К в течение 5 ч

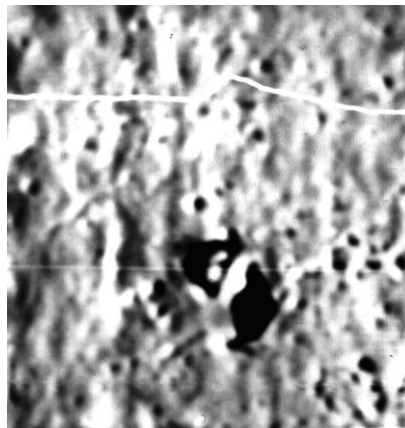


Рис. 4.6. Распределение О по линии сканирования поверхности сплава Zr-1,03ат%Fe, отожженного при 970 К

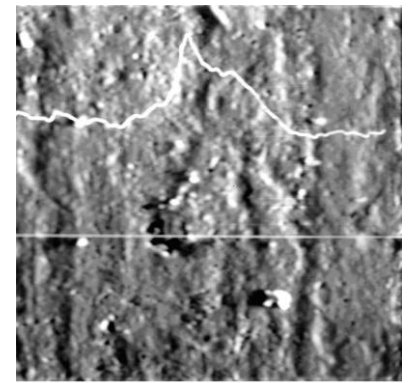
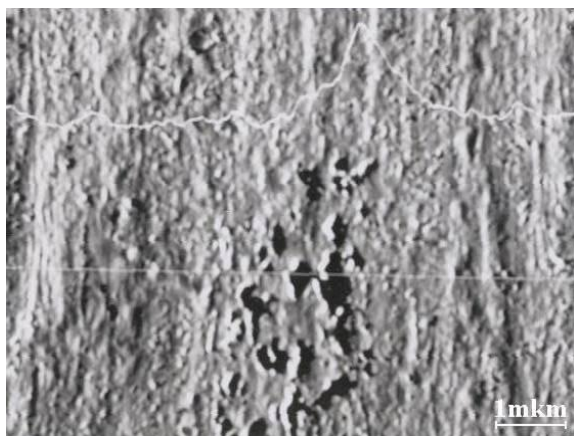
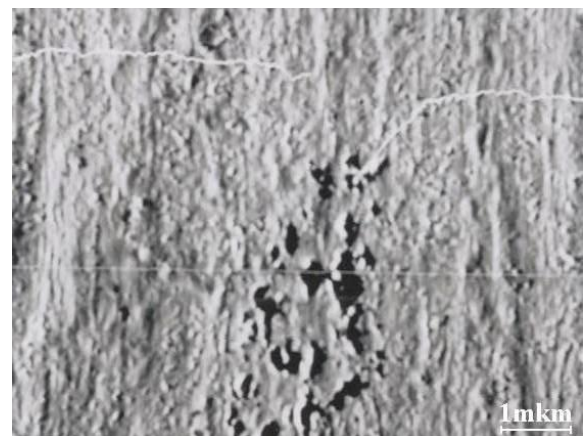


Рис. 4.7. Рентгеновский спектр Fe на поверхности образца сплава Zr-1,03ат%Fe вдоль линии сканирования

Пик содержания кислорода в области вблизи включения уменьшается при повышении температуры отжига сплава Zr-Fe. Пик распределения примесей внедрения вблизи включений связан как с упругими напряжениями в этой области, так и с особенностями структуры интерметаллических фаз (рис. 4.8, 4.9).



а



б

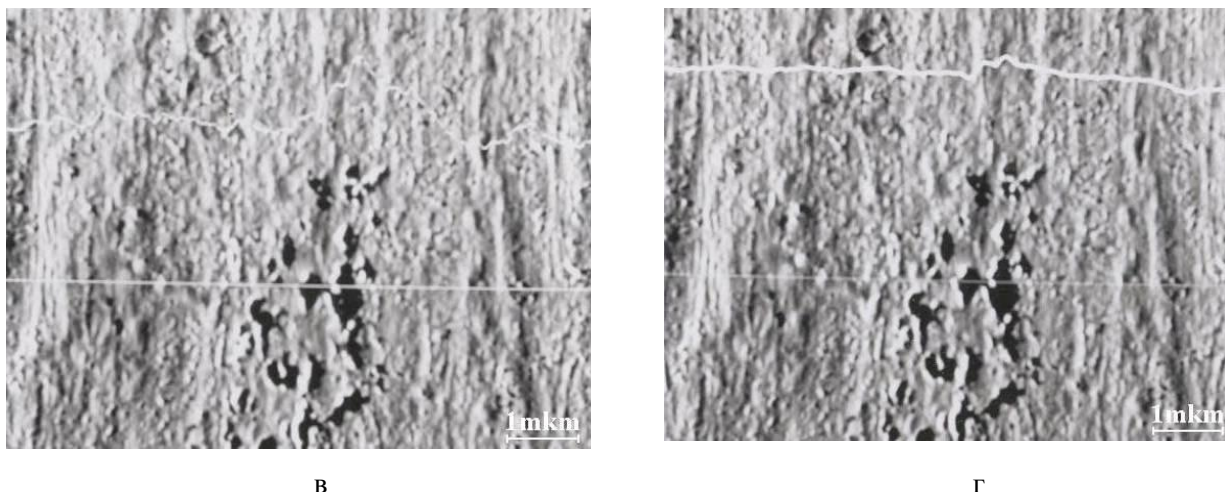


Рис. 4.8. Распределение С – (а), Zr – (б), Fe – (в), О – (г) по линии пересечения интерметаллического включения в поверхностном слое отожженного сплава

Размер включения в случае рис. 4.5 составляет около 0,5-1 мкм. Обращает внимание поведение примеси кислорода в процессе отжига и, следовательно, в процессе миграции включений, роста и сегрегации интерметаллических фаз. Пик содержания кислорода в области вблизи включения уменьшается при повышении температуры отжига сплава Zr-1,03ат%Fe. Результаты рентгеноспектрального элементного анализа согласуются с рентгеноструктурными данными об изменении значений параметров решетки a и c циркониевой матрицы в процессе термического отжига. Параметры решетки увеличиваются при повышении температуры отжига.

По рентгеноспектральным данным, анализ элементов С, О, Fe, Zr по линии пересечения интерметаллического включения в поверхностном слое отожженных сплавов показывает, что неоднородность распределения элементов Zr и Fe в области включения за счет образования интерметаллидов сопровождается неоднородным распределением примесей внедрения С и О вблизи включения (рис. 4.9).

Это можно связать с увеличением средней концентрации кислорода в матрице циркония за счет рассасывания скоплений кислорода вблизи включений интерметаллических фаз в процессе их миграции, коагуляции и роста. По данным, приведенным на рис. 4.9 анализ элементов С, О, Fe, Zr по линии пересечения интерметаллического включения в поверхностном слое

отожженных сплавов показывает, что неоднородность распределения элементов Zr и Fe в области включения за счет образования интерметаллидов на поверхности характерна для различной формы включений.

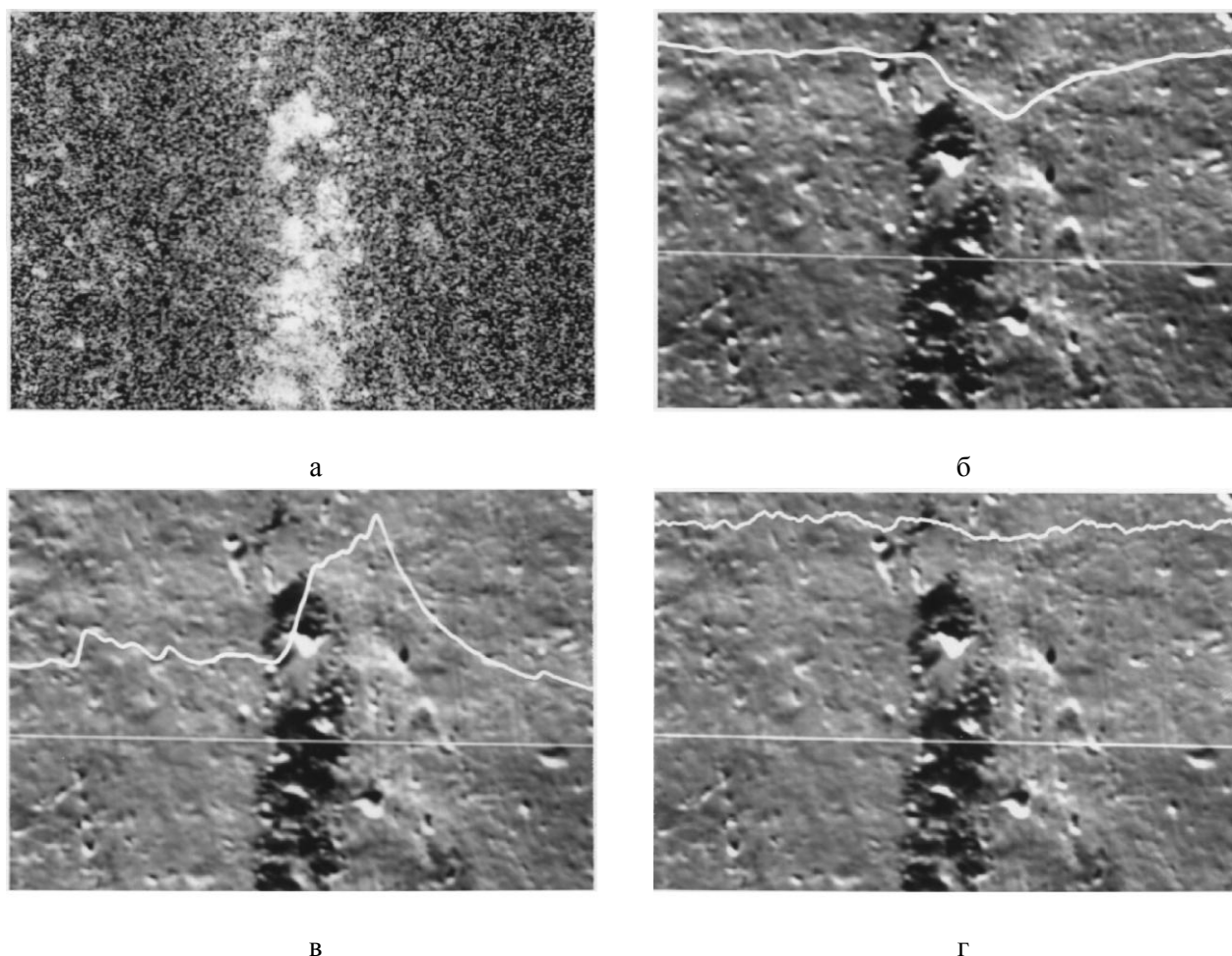


Рис. 4.9. Микрофотография рентгеновского изображения в Fe – излучении (а) и распределение Zr – (б), Fe – (в), O – (г) по линии пересечения интерметаллического включения в поверхностном слое отожженного сплава Zr-1,03at%Fe. 800^x

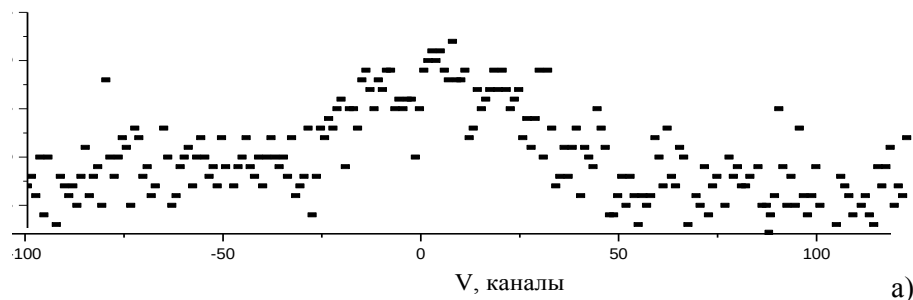
По неоднородному распределению железа и циркония по включению (рис. 4.8, 4.9) можно определить фазовый состав интерметаллидов на поверхности. Оценка интенсивности линий железа и циркония следующую оценку - $Zr_{3-x}Fe_x$. В центре интерметаллического включения содержание железа достигает максимума и фазовый состав оценивается как Zr_xFe_{3-x} . Это подтверждает явление сегрегации интерметаллических включений в поверхностный слой при отжиге деформированных двойных сплавов Zr – 0,51 ат %Fe и Zr - 1,03 ат %Fe.

4.2. Сегрегация в тройных сплавах $Zr-Fe-M$

Вторую наиболее важную в прикладном плане группу сплавов составляют тройные сплавы $Zr-0,51\%Fe-0,5\%Nb$; $Zr-0,51\%Fe-1\%Nb$; $Zr-0,51\%Fe-2,5\%Nb$, а также четверные $Zr-0,51\%Fe-0,5\%Cu-1\%Nb$ (на основе йодидного Zr) и сплав типа «635» ($Zr-Fe-Nb-Sn$ на основе кальцийтермического Zr). Трактовка экспериментальных данных по сегрегации в двойных и тройных сплавах циркония проводится на основе взаимодействия атомов и фаз с межзеренными границами [325 - 328].

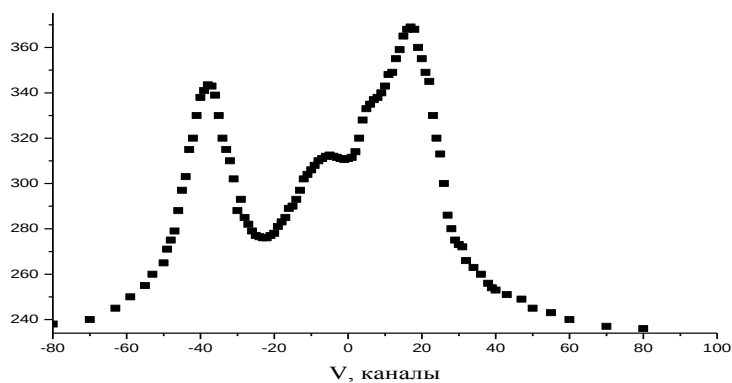
Проведенная нами [263, 264] идентификация фаз в сплавах системы $Zr-Fe-Nb$: $Zr-0,51$ ат % $Fe-0,5$ ат % Nb ; $Zr-0,51$ ат % $Fe-1$ ат % Nb ; $Zr-0,51$ ат % $Fe-2,5$ ат % Nb подтверждается результатами работ [292, 329]. В [329] было обнаружено тройное соединение состава $(Zr+(8-10)ат\%Nb+(36-38) ат \%Fe)$.

$N, 10^3$ имп



а)

$N, 10^3$ имп



б)

$N, 10^3 \text{ имп}$

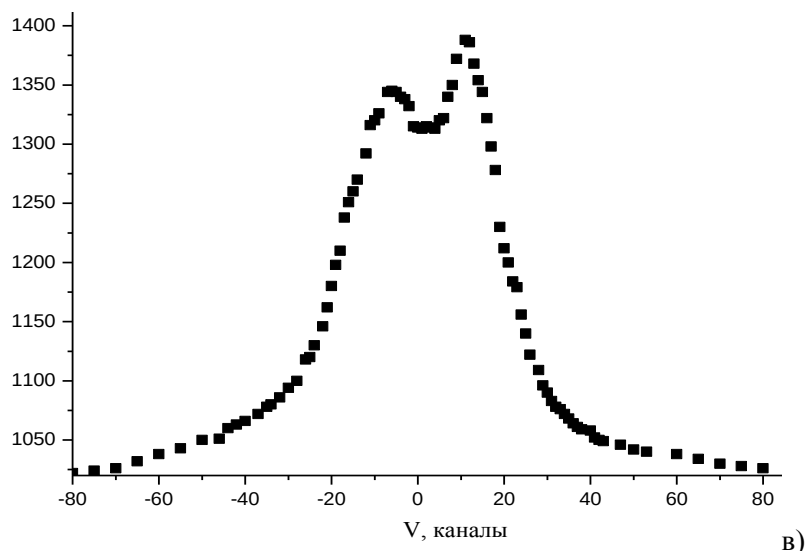


Рис. 4.10. МСКЭ спектры рассеяния сплава Zr-0,51 ат %Fe-0,5 ат %Nb в деформированном состоянии (а) и после отжига при 770 К (б) и при 970 К (и) в течение 15 час

В нашем случае фазовый состав выделений интерметаллических фаз представлен двумя фазами, содержание которых зависит от ТМО фаза 1 – $(Zr_{1-x}Nb_x)_2Fe$ и фаза 2 – $(Zr_{1-x}Nb_x)Fe_2$. Содержание фазы 2 возрастает при отжиге деформированных сплавов. Рассмотрим экспериментальные данные по сплавам Zr – Fe – Nb, полученные с помощью МСКЭ для слоев глубиной до 0,3мкм деформированных и отожженных сплавов толщиной 5 мкм-1 мм. На рис. 4.10 а приведен спектр рассеяния поверхности деформированного сплава (прокаткой при 295 К до 90% обжатия) Zr-0,51 ат %Fe-0,5 ат %Nb. Видно, что спектр, как и в случае деформированных сплавов системы Zr-Fe сильно размыт, с низкой интенсивностью, отвечающей средней малой концентрации добавки железа в сплавах и близок по параметрам спектру фазы 1.

Как и в случае бинарных сплавов Zr-Fe, движущей силой превращений при отжиге деформированных тройных и четверных сплавов является запасенная энергия холодной пластической деформации [330]. Исследования прочностных характеристик большого числа металлов и сплавов в широкой области температур привели к пониманию механизма накопления и трансформации энергии искажения кристаллической решетки металлов и сплавов при

низкотемпературном деформирования и последующих процессов отжига и рекристаллизации.

В случае деформированных сплавов Zr-0,51 ат. %Fe- 1 ат. %Nb Zr-0,51 ат. %Fe-2,5 ат. %Nb спектры МСКЭ поверхности низкоинтенсивны с параметрами, соответствующими параметрам спектра фазы 1 с добавкой фазы 2.

При отжиге деформированных сплавов указанных составов размытые спектры поверхности (рис. 4.11 а) трансформируются в высокоинтенсивные резкие спектры отожженной поверхности с высоким содержанием интерметаллидов в поверхностном слое с параметрами, близкими фазе 2. Это значит, что, как и в случае сплавов системы Zr-Fe, в сплавах Zr – Fe – Nb также идет миграция интерметаллических фаз к поверхности, что приводит к поверхностной сегрегации фаз в слое до 0,3 мкм с одновременно протекающим превращением фаза 1 → фаза 2. На рис. 4.11 представлена зависимость интенсивности спектров рассеяния поверхности сплава Zr-0.31%Fe – 0.5%Nb от температуры отжига для двух времен отжига 5 и 15 час.

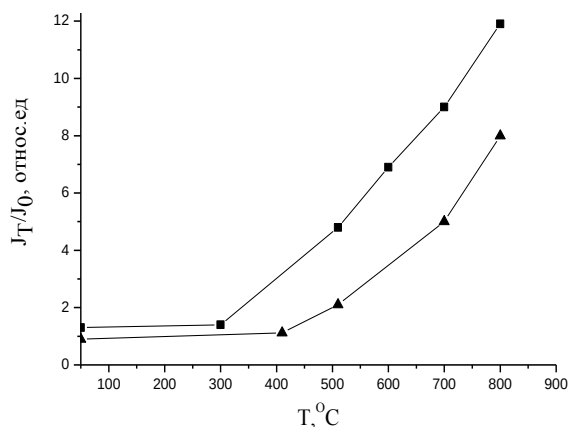


Рис. 4. 11. Зависимости относительной величины эффекта рассеяния от температуры отжига для сплава Zr-0.31%Fe – 0.5%Nb, b = 15 ч., d = 5 ч.

Данные рис. 4.11 подтверждаются результатами рентгеноспектрального анализа поверхности сплавов (рис.4. 12).

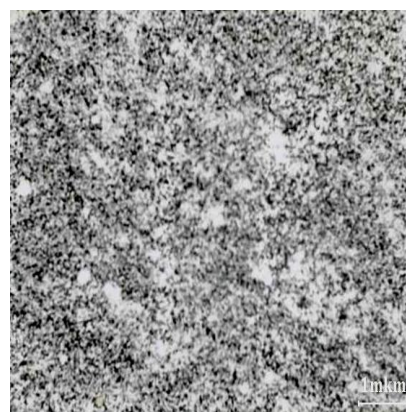
На рис. 4.12 приведена субструктура образца сплава цирконий – железо-ниобий. Для сплавов Zr-0,51 ат. %Fe- 1 ат. %Nb Zr-0,51 ат. %Fe-2,5 ат. %Nb отжиг приводит также к росту содержания интерметаллических фаз в поверхностном слое, но с меньшим относительным содержанием, т.е. при

увеличении концентрации ниобия интенсивность обогащения поверхностного слоя фазами снижается.

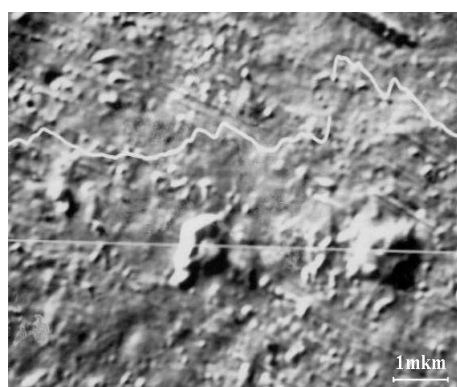
На рис. 4.12 показана структура после отжига в вакууме при 870 К в течение 5 часов, включающая изображение поверхности в рентгеновских лучах Fe; распределение Fe по сечению интерметаллических фаз (по линии сканирования); распределение Nb по сечению интерметаллических фаз; распределение O по сечению интерметаллических фаз; распределение C по сечению интерметаллических фаз. Как указывалось выше, выделения в исходном состоянии распределены в основном по объему зерен циркониевой матрицы. До отжига средний размер выделений в сплавах с добавками ниобия составлял 100-200 Å, расстояние между ними 300–400 Å.



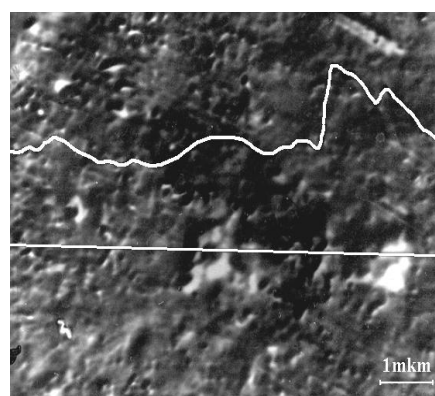
а



б



в



г

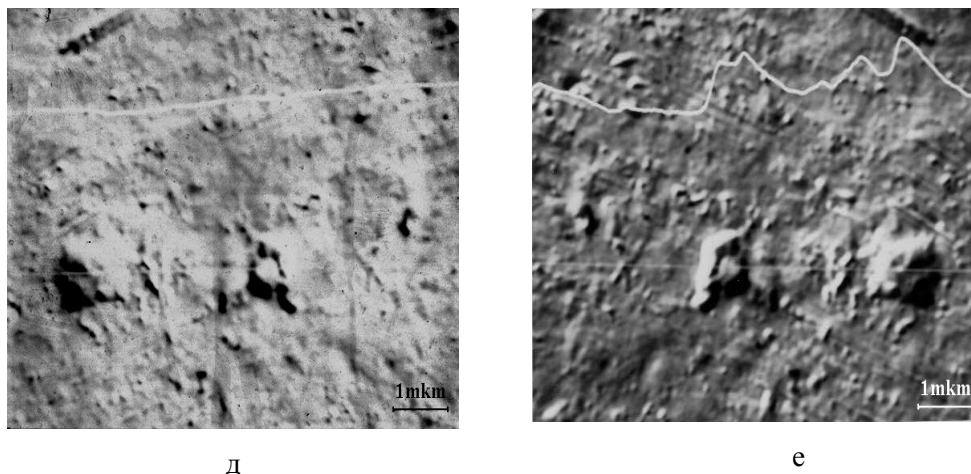


Рис. 4.12. Субструктура образца сплава цирконий – железо-ниобий: а) после отжига в вакууме при 870 К в течение 5 часов; б) изображение поверхности в рентгеновских лучах Fe; в) распределение Fe по сечению интерметаллических фаз (по линии сканирования); г) распределение Nb по сечению интерметаллических фаз (по линии сканирования); д) распределение O по сечению интерметаллических фаз (по линии сканирования); е) распределение C по сечению интерметаллических фаз (по линии сканирования)

Согласно рентгенографическим данным, отношение параметров решетки c/a металлической фазы до отжига меньше, чем для чистого α -Zr – 1,5898 и 1,5914 соответственно. По литературным данным, для α -Zr отношение $c/a=1,5991$ [263]. С ростом температуры отжига величина c/a растет, достигая значения для йодидного циркония. Напомним, идеальное соотношение для ГПУ-структуры $c/a=1,633$, что на 1% отличается от значения «золотого сечения», равного первому числу Фибоначчи 1,618. Второе число Фибоначчи близко к значению c/a для ω - фазы.

Физический процесс укрупнения микроструктуры и высвобождения энергии поверхностей раздела обусловлен высокой растворимостью мелких частиц. Мелкие частицы имеют большое отношение площади их поверхности к объему. Изменение равновесной растворимости вызвано увеличением химического потенциала $\Delta\mu$ выделившейся фазы. При переходе малого количества фазы (dn молей) состава C_0 в выделение радиусом r с приростом химического потенциала $\Delta\mu$ свободная энергия увеличивается на $dF=\Delta\mu dn$.

Если объемная диффузия является лимитирующим механизмом при росте выделений, как в нашем случае, целесообразно рассматривать простейшую модельную систему из двух сферических выделений (содержащих фазу 1 и фазу 2, радиусы которых $r_1 < r_2$). Количество растворенных добавок возле выделений типа 1 будет больше, чем у выделений типа 2. За счет этого возникает диффузионный поток от частиц типа 1 к частицам типа 2. Этот поток приводит к растворению мелких выделений и росту крупных. В случае кинетики роста, лимитируемого переносом атомов через поверхность раздела, объемная диффузия поддерживает концентрацию добавок в матрице почти постоянной.

Как указывалось в 3.2 (табл. 3.3), этот случай реализуется в сплавах циркония с добавками железа ниобия, молибдена, тантала. Так, легирование α -Zr ниобием и железом приводит к выделению интерметаллидов $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{Fe}$ (1) и $(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Fe}_2$ (2). При отжиге наблюдаются рост выделений, фазовое превращение $1 \rightarrow 2$ и рекристаллизация. Движущей силой переноса атомов через поверхность раздела является разность химических потенциалов двух фаз $\Delta\mu$.

В случае циркониевых сплавов исходное выделение малого размера (10-20 нм) состоит из двух фаз: нестабильной (1) и стабильной (2) и включает в себя дополнительную межфазную границу раздела. При предположении простой экспоненциальной зависимости относительного содержания стабильной и нестабильной фаз во включениях $A \sim \exp(-E/k_B T)$ по наклону графика Аррениуса (зависимости $\ln A$ от $1/T$) было получено среднее значение энергии активации процесса $E = (1,5 \pm 0,2)$ эВ (k_B – постоянная Больцмана). Оно меньше значения энергии активации диффузии примеси Fe в α -Zr (2,06 эВ).

Превращение $1 \rightarrow 2$ на первой стадии может быть связано с диффузией железа по границам зерен и межфазным границам, а также с миграцией этих границ. Легирование циркония ниобием приводит к изменению фазового состава железосодержащих интерметаллидов в объеме сплавов [61, 62, 264]. Таким образом, процессы и механизмы роста интерметаллических включений на начальной стадии модификации нанокристаллических включений связаны с явлением приповерхностной сегрегации железосодержащих интерметаллидов.

Для описания поверхностной сегрегации включений экспериментальные данные также представлены в виде трехмерных диаграмм в координатах C - T - t , где C - концентрация атомов Fe^{57} , входящих в состав интерметаллической фазы, T – температура отжига, t – время отжига.

На рис. 4.13 приведена трехмерная (C - T - t) диаграмма для сегрегации включений в сплаве $Zr-0,51at\%Fe-0,5at\%Nb$. Приповерхностная сегрегация в сплавах системы $Zr-Fe-Nb$ проявляется в резком, начиная с температур отжига 773 К, увеличении в несколько раз величины эффекта рассеяния спектров МСКЭ и интенсивное развитие процесса сегрегации включений начинается с температур 870-900 К и времен отжига деформированных сплавов начиная с 5–10 мин. Добавка ниобия в бинарный сплав $Zr-0,51\%Fe$ существенно изменяет вид концентрационных зависимостей C (T , t). Это проявляется в смещении начала роста концентрации в поверхностном слое в область более высоких температур и больших времен, а также в уменьшении концентрации Fe^{57} в поверхностном слое (рис. 4. 13). Увеличение содержания Nb в сплаве $Zr-0,51at.\%Fe-Nb$ до 1 и 2,5 % (рис. 4.14, 4.15) приводит к существенному снижению интенсивности сегрегации включений в поверхностный слой и, следовательно, изменению динамики миграции включений, по сравнению со сплавом цирконий – железо.

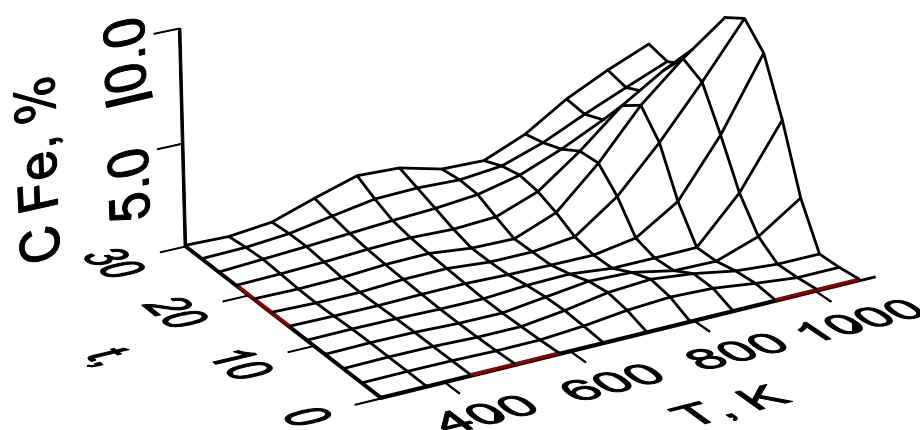


Рис. 4.13. C - T - t диаграмма для сплава $Zr-0,51at.\%Fe-0,5at.\%Nb$

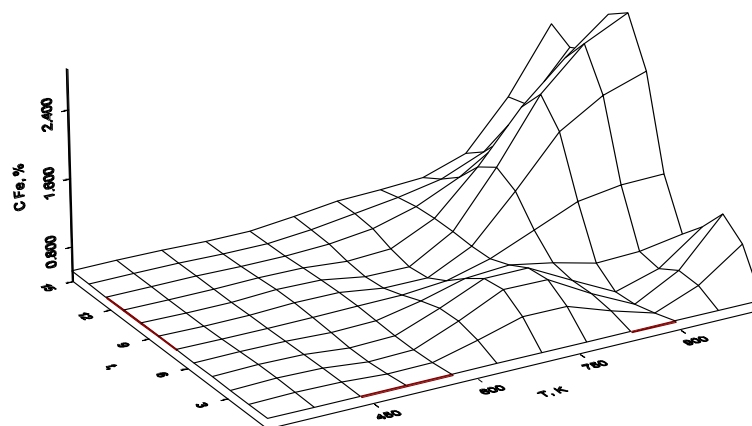


Рис. 4.14. Трехмерная (C-T-t) диаграмма для миграции включений в сплаве
Zr-0,51ат.%Fe-1ат.%Nb

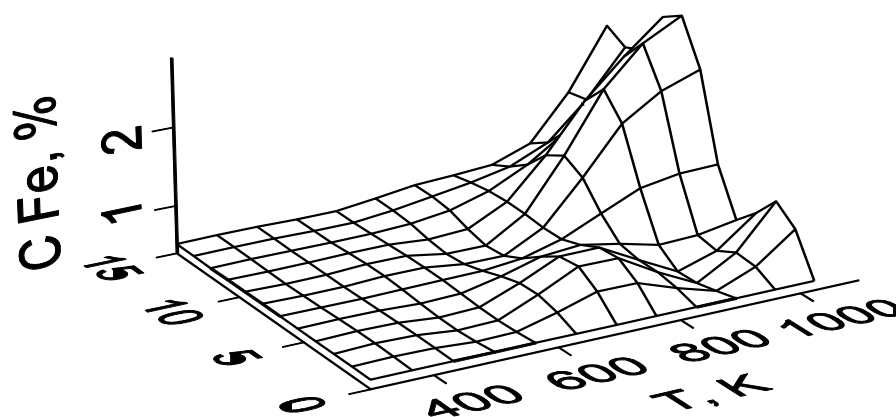


Рис. 4.15. Трехмерная (C-T-t) диаграмма для миграции включений в сплаве
Zr-0,51ат.%Fe-2,5ат.%Nb

Как отмечалось выше, движение включений в твердых телах экспериментально исследовано в основном на неметаллических материалах [208], а в металлах это явление долгое время считалось исключительно редким и не имеющим практического значения. Однако в работах [66; 267] показано, что диффузионное движение кристаллических частиц интерметаллидов и окислов совместно с границами зерен (ГЗ) в циркониевых и никелевых сплавах определяет необратимую деградацию микроструктуры при ползучести и стимулирует ускоренное образование и рост пор. Подобная картина формирования 3D диаграмм характерна и для сплавов типа «635» Zr-Fe-Nb-Sn (рис. 4.16).

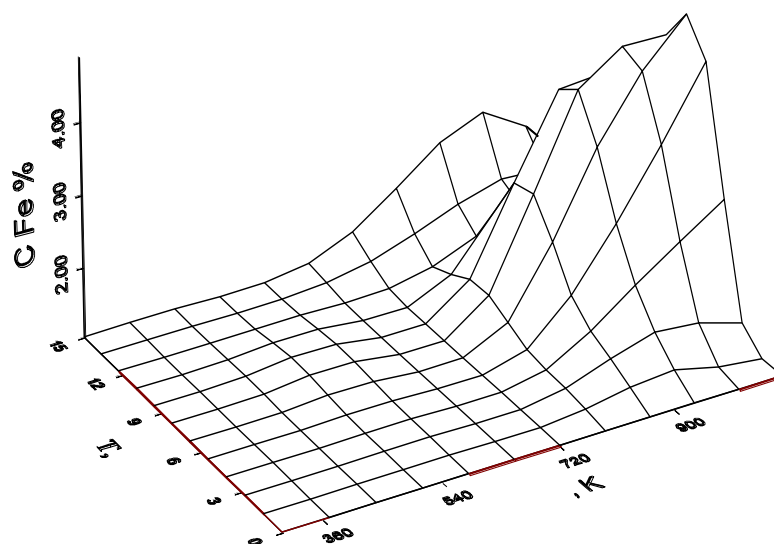


Рис. 4.16. Диаграмма (C-T-t) для сплава цирконий–железо–ниобий–олово

Сравнительно невысокая подвижность интерметаллидов в сплаве Zr-Fe-Nb-Sn на основе кальцийтермического циркония возможно обусловлена более высокой концентрацией кислорода и торможением границами зерен и межфазными границами. В сплавах системы Zr-Fe-Ta (рис. 4.17) интенсивное развитие процесса сегрегации включений начинается с температур 870–900 К и времен термического отжига деформированных сплавов. Пластическая деформация сплавов осуществляется на мезоскопическом масштабном уровне и приводит к ослаблению интенсивности спектров МСКЭ на ядрах Fe^{57} , что обусловлено как уменьшением доли интерметаллических включений в приповерхностном слое, так и механоактивированными процессами, связанными с измельчением частиц при перерезании выделений дислокациями. Таким образом, сегрегация мелкодисперсных частиц железосодержащих интерметаллических включений в поверхностные слои деформированных тройных сплавов с добавками ниобия при их термическом отжиге в диапазоне температур 570–1070 К обусловлена высокой подвижностью границ зерен в циркониевой матрице, тесно связана с процессами коагуляции частиц и сопровождается изменением когерентности связи интерметаллических фаз с матрицей сплавов.

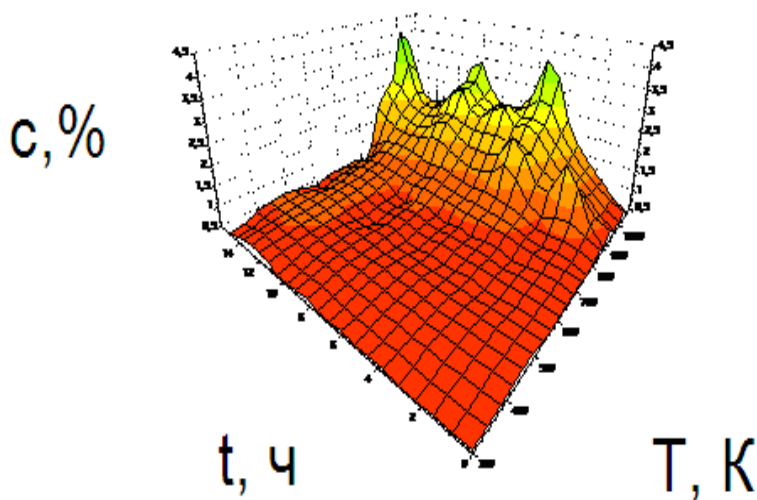


Рис. 4.17. Диаграмма (C-T-t) для сплава цирконий–железо–тантал

Напомним, что в следующую группу входят сплавы с добавками хрома и ванадия. На рис. 4.18 представлены данные распределения элементов в приповерхностных слоях сплавов циркония системы Zr-0,51 ат% Fe – 0,5 ат%, Cr, отожженного в течение 5 ч. При анализе различных участков поверхности сплава меняется концентрация добавок по глубине. Фазовый состав таких включений совпадает с составом, определенным с помощью метода МСКЭ.

Распределение циркония, железа по глубине участка сплава с включениями определено при варьировании энергии электронного зонда от 5 до 15 кэВ, что соответствует диапазону глубин 30-200 нм. Повышенная концентрация Fe и Cr на одном из участков поверхности соответствует центру включения на поверхности.

Кроме того глубина обогащенного слоя до 200 нм, увеличение концентрации циркония в этом слое до среднего значения по объему сплава хорошо совпадает с полученными значениями по данным МСКЭ – 300 нм. Введение V приводит к образованию фазы на основе ZrV_2 , а именно $Zr(V_{1-x}Fe_x)_2$. К этой группе можно отнести и сплавы с добавками Cu и Cr, а также четверной сплав Zr-0,51%Fe-0,5%Sn-0,5%V. С одной стороны, общим для них является то, что в этих сплавах формируются тройные фазы $Zr(M_{1-x}Fe_x)_2$ и в процессе отжига наблюдается рост включений интерметаллических фаз.

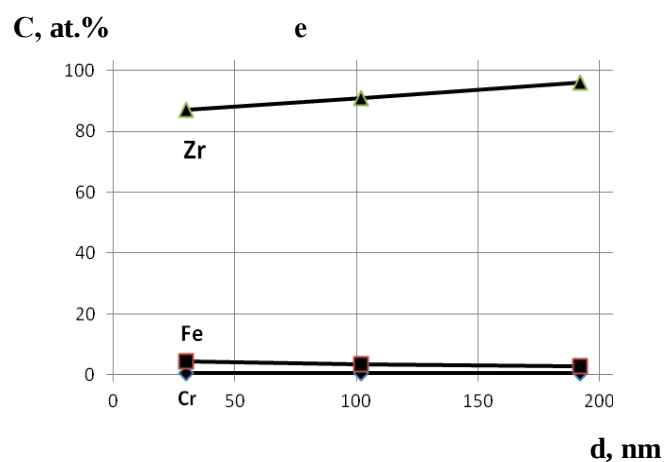
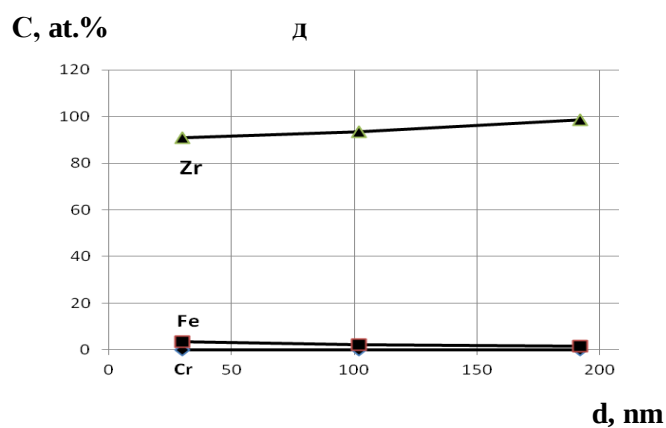
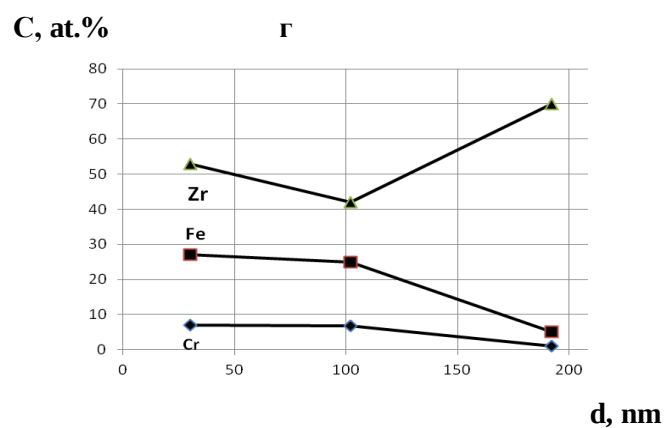
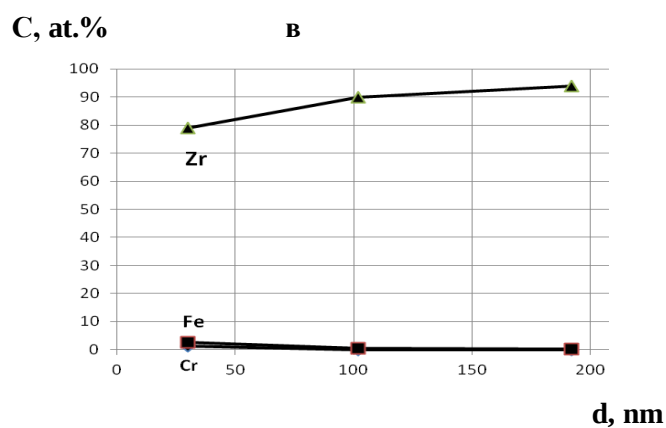
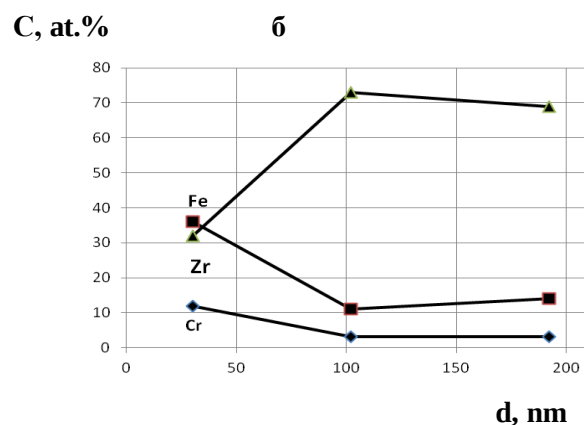
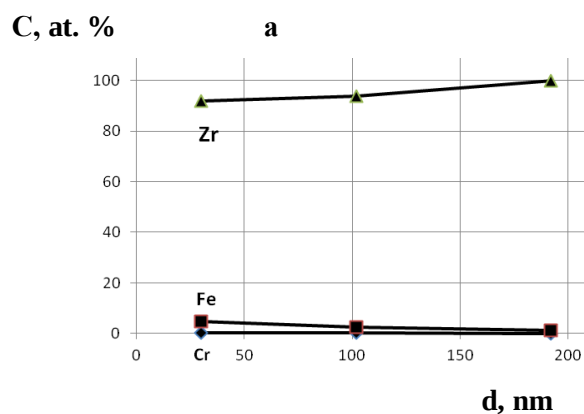


Рис. 4.18. Селективные по глубине данные рентгеноспектрального анализа для энергий зондирующего пучка 5, 15 и 20 кэВ

С другой стороны, в сплавах Zr-Fe-V и Zr-Fe-Cu-V практически не наблюдается интенсивной сегрегации включений интерметаллических фаз в

поверхностных слоях. Это может быть обусловлено особенностями формирования единственной кристаллической структуры фаз на основе ZrV_2 .

При $T > 127$ К фаза ZrV_2 имеет высокотемпературную кубическую структуру с параметром $a = 7,453$ Å. Выбор ванадия для дополнительного легирования циркония обусловлен тем, что при введении ванадия структура интерметаллических фаз и процессы фазообразования существенно отличаются от таковых при введении легирующих добавок других переходных металлов [316]. Особенности фазообразования в бинарных сплавах $Zr-V$ в наибольшей мере по сравнению с другими металлами могут сказаться на интенсивности развития процесса сегрегации интерметаллических включений при термическом отжиге сплавов системы $Zr-Fe-V$. Результаты рентгеноструктурного исследования чистого йодидного циркония и сплава $Zr-0,31\text{вес.}\%Fe-0,28\text{вес.}\%V$ приведены в табл. 4.1.

Эти данные свидетельствуют, что, начиная с довольно низких температур (570 К) термического отжига деформированных материалов наблюдаются существенные изменения, как параметров элементарной ячейки циркониевой матрицы, так и субструктурных характеристик матрицы циркония.

Напомним, что температура эксплуатации циркониевых сплавов в активной зоне ядерных реакторов составляет 570–590 К.

Процессы миграции включений в сплаве $Zr-0,31\text{вес}\%Fe-0,28\text{вес}\%V$ отсутствуют и не приводят к сегрегации частиц интерметаллических фаз в поверхностном слое толщиной около 0,1 мкм. Исходный спектр соответствует номинальному содержанию интерметаллической фазы $Zr(V_{1-x}Fe_x)_2$ в сплаве на поверхности и в объеме материала в отсутствие процессов миграции.

Таблица 4.1. Рентгеноструктурные данные для чистого циркония и сплава цирконий-железо-ванадий в зависимости от температуры отжига

Обработка →	Деформация		Отжиг (570 К)		Отжиг (670 К)		Отжиг (770 К)	
Параметры	Zr	Zr-Fe-V	Zr	Zr-Fe-V	Zr	Zr-Fe-V	Zr	Zr--Fe-V
a, Å	3,2288	3,2416	3,2294	3,2334	3,2294	3,2302	3,2291	3,2300
c, Å	5,1450	5,1468	5,1457	5,1468	5,1459	5,1464	5,1463	5,1461

c/a	1,5935	1,5877	1,5934	1,5918	1,5934	1,5932	1,5937	1,5932
D, Å	420	320	630	380	800	450	2300	900
$\langle \varepsilon \rangle^{1/2} \cdot 10^3$	2,24	3,11	1,45	2,30	1,01	1,54	0,54	0,45
$\rho \cdot 10^{-10}, \text{см}^{-2}$	5,81	10,70	2,51	6,70	1,24	3,75	0,26	0,55

На рис. 4.19 приведена (C – T – t) диаграмма, позволяющая наглядно продемонстрировать отсутствие сегрегации в сплаве Zr-0,31вес.%Fe-0,28вес.%V.

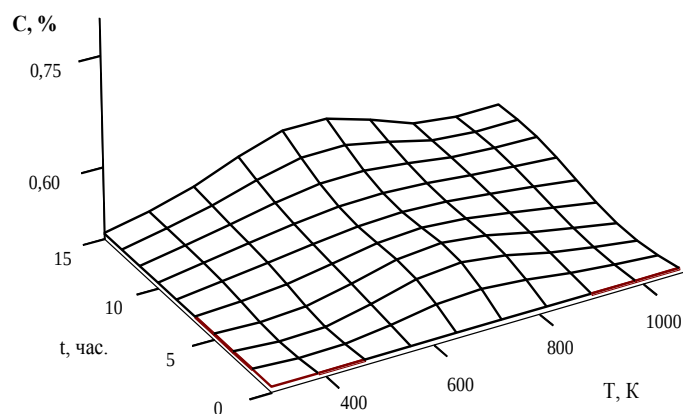


Рис. 4.19. Диаграмма в координатах (C-T-t) распределения железа в составе интерметаллида в поверхностном слое сплава Zr-Fe-V

Анализ диаграммы (C – T – t) для сплава Zr-Fe-V позволяет выявить область умеренного значения роста концентрации атомов Fe⁵⁷ в температурном диапазоне 600–900 К при временах отжига 3–8 час. Подобную неравномерность в развитии процесса сегрегации следует связывать со сменой механизмов миграции включений. Коэффициент сегрегации χ для тройного сплава не превышает 2, тогда как в бинарном сплаве Zr-Fe значение $\chi > 10$ [263]. Как было показано [263, 264], степень обогащения поверхностного слоя и полученная зависимость коэффициентов сегрегации χ объясняется особенностями коагуляции частиц интерметаллических фаз и изменением степени когерентности выделений относительно матрицы циркониевых сплавов.

Добавки Cu и Cr приводят к формированию набора фаз некубической структуры, которые в процессе отжига и миграции претерпевают фазовые

превращения, что и может быть причиной сегрегации включений в поверхностном слое.

4.3. Миграция частиц включений фаз

По данным МСКЭ и рентгеноспектральных исследований, обнаруженная ранее в тройных сплавах [66] поверхностная сегрегация включений интерметаллических фаз была использована для расчета параметров миграции частиц включений фаз и миграции границ зерен по построенным трехмерным диаграммам в координатах C (ат. % Fe^{57}) – $T(K)$ – t .

При отжиге в диапазоне 770–970 К происходит формирование кристаллической фазы Zr_3Fe в условиях высокой подвижности атомов железа. Данные по поверхностной сегрегации включений интерметаллических фаз представленные диаграммами в координатах C (ат % Fe^{57}) – T – t (рис. 4.2) были использованы для расчета параметров миграции частиц включений фаз. Эти зависимости в виде C (ат % Fe^{57}) – t для различных температур отжига приведены на рис. 4.20, где представлены типичные зависимости кинетики миграции атомов железа в составе интерметаллических фаз, полученные для различных температур отжига деформированного сплава, в данном случае сплава $\text{Zr-0,51 ат \% Fe}$.

Максимальное значение скорости миграции включений интерметаллических фаз в поверхностный слой, оцененное по таким кривым, составляет $v=10^{-9}$ м/с. Сравнение этих данных со значениями скоростей миграции границ зерен подтверждает предположение о переносе интерметаллических фаз в поверхностный слой при перемещении границ зерен. Подвижность границ зерен M можно оценить из выражения для скорости движения включений

$$v = M \cdot \Delta F, \quad (4.2)$$

где ΔF – движущая сила процесса (в том числе запасенная энергия пластической деформации). Максимальное значение скорости миграции V частиц интерметаллических включений по данным рис. 4.4 в поверхностный

слой составляет от $5 \cdot 10^{-10}$ до $5 \cdot 10^{-9}$ м/с в зависимости от температуры отжига. Тогда оценка подвижности M изменяется в пределах 10^{-15} - 10^{-16} м⁴/(Дж с) для различных режимов термической обработки деформированных сплавов.

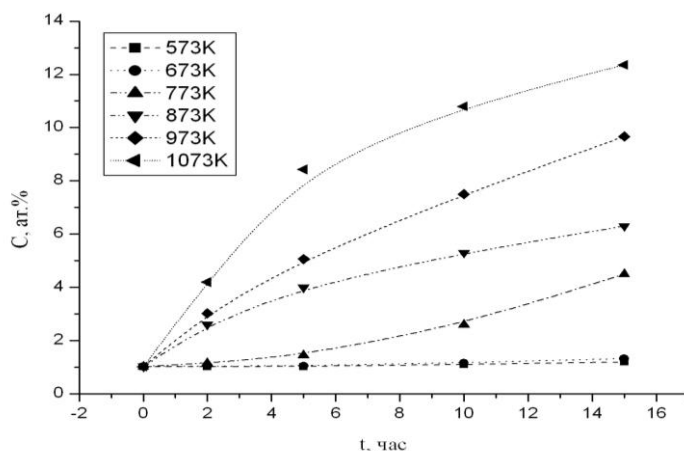


Рис. 4.20.. Зависимость концентрации атомов железа в зависимости от времени отжига деформированного сплава Zr-0,51 ат.% Fe для разных температур отжига

Изменение характера выпуклости кривых в диапазоне температур от 573 до 773 К связано с изменением характера взаимодействия включений с границами зерен. На начальной стадии отжига частицы включений тормозятся многочисленными границами зерен с размером от 1 до 10 мкм. При дальнейшем отжиге границы зерен могут, как увлекаться движущимися частицами, так и переставать быть стопорами за счет роста зерен до значений около 50 мкм. Сравнение этих данных со значениями скоростей миграции границ зерен подтверждает предположение о переносе частиц интерметаллических фаз в поверхностный слой при движении границ зерен.

Сегрегация Fe к поверхности монокристалла сплава Zr-0,06%Fe привела к образованию выделений фаз, занимающих около 15 % площади поверхности, с формированием фазы Zr_3Fe . Около 70 % атомов Fe занимают первый атомный слой. Данные по Оже-спектроскопии для энергии активации сегрегации дают значение 1,96 эВ, что соответствует параметрам объемной диффузии [218]. Эти результаты хорошо совпадают с нашими данными, полученными для поликристаллических сплавов [317]. Обогащение объема поверхностного слоя до значения 12 ат % Fe соответствует участку площади поверхности,

занимаемой выделениями фаз около 15 %. Логичным является и заключение об объемном характере диффузии в случае монокристалла [218] в отличие от поликристаллов, для которых миграция включений связана с миграцией границ зерен.

Таким образом, изохронный отжиг сплавов Zr-0,51ат%Fe и Zr-1,03ат%Fe в диапазоне температур 573 – 1073 К приводит к стабилизации кристаллической структуры интерметаллидов в сплавах. При изохронном отжиге в диапазоне 370–970 К наблюдается переход атомов железа в фазу Zr_3Fe . Обнаружена высокая подвижность частиц интерметаллических фаз в бинарных сплавах системы цирконий–железо. Малая растворимость Fe в α -Zr и сильное различие размеров атомов Fe и Zr благоприятствуют сегрегации Fe на границах зерен и внешней поверхности. Сегрегация может происходить путем увлечения выделений движущимися границами при росте зерен матрицы и выделений. Содержание железосодержащих фаз в приповерхностном слое (рис. 4.20) можно с помощью отжига увеличить в несколько раз.

Сегрегация включений интерметаллических фаз была использована для расчета параметров миграции частиц включений в сплаве Zr-0,51%Fe-0,5ат%Nb (рис. 4.21).

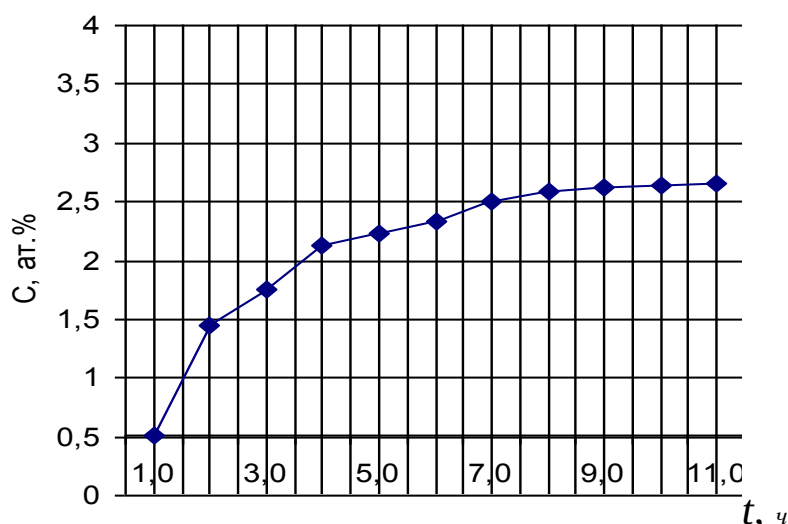


Рис. 4.21. Зависимость концентрации атомов Fe^{57} в поверхностном слое деформированного сплава Zr-0,51%Fe-0,5ат%Nb от времени отжига при 973 К

Максимальное значение скорости миграции интерметаллических фаз в поверхностный слой, оцененное по таким кривым, для исследованных сплавов составляет $V = 10^{-9} - 5 \cdot 10^{-10}$ м/с. Сравнение этих данных со значениями скоростей миграции границ зёрен подтверждает предположение о переносе интерметаллических фаз в поверхностный слой при перемещении границ зерен. Подвижность M границ зёрен можно оценить из выражения (4.3). Тогда оценка подвижности M изменяется в пределах $10^{-12} - 10^{-16}$ м⁴/Дж·с для различных режимов термической обработки деформированных сплавов.

С другой стороны, динамика миграции включений в процессе их сегрегации в сплаве Zr-0,51ат%Fe-0,5ат%Nb удовлетворительно согласуется с результатами анализа миграции включений в бинарном сплаве Zr-Fe (0,51ат% и 1,03ат%). Динамика миграции включений в процессе их сегрегации в сплаве Zr-0,51ат%Fe-0,8ат%Ta удовлетворительно согласуется с результатами анализа миграции включений в бинарном сплаве Zr-Fe(0,51ат% и 1,03ат%). На микроструктурном уровне максимальное значение скорости миграции интерметаллических фаз в поверхностный слой, оцененное по таким кривым, для исследованных сплавов составляет $V = 10^{-9} - 5 \cdot 10^{-10}$ м/с. Сравнение этих данных со значениями скоростей миграции границ зерен подтверждает предположение о переносе интерметаллических фаз в поверхностный слой при перемещении границ зерен.

Анализ проблемы можно провести, используя две модели [332]. По модели I сохранение сплошности сплава на поверхности раздела частица–матрица при движении частицы достигается за счет диффузионного переноса атомов матрицы и скольжением частицы по поверхности раздела.

В этой модели для скорости движения при переносе по объему матрицы

$$V_1 = \frac{3}{2\pi} \mu \frac{D^* \omega}{kT} \frac{f_d}{r^3}, \quad (4.3)$$

где μ – коэффициент порядка единицы, зависящий от формы частицы и структуры границы; D^* – коэффициент самодиффузии атомов матрицы; ω – атомный объем; f_d – движущая сила; r – радиус частицы.

По модели II движение частицы осуществляется за счет диффузионного

переноса, как атомов матрицы, так и атомов частицы. В рамках модели II при $C_0 \gg C_0^*$, как и в нашем случае, скорость миграции частицы

$$V_2 = \frac{3}{2\pi} \frac{\Omega^2}{\alpha^2 r^3} C_0^{-\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{-1}} K_e^{\alpha-1} B_a f_d, \quad (4.4)$$

Здесь Ω – объем молекулы $A_\alpha O_\beta$; C_0 – концентрация элемента O в твердом растворе матрицы; B_a и B_o – подвижность атомов A и O в матрице; K_e – константа равновесия реакции образования частицы $A_\alpha O_\beta$ из растворенных в матрице элементов. Анализ экспериментальных данных по движению аморфных и жидких частиц окислов в меди [331] и сопоставление их с теорией [328] не позволяют отдать предпочтение ни одной из рассмотренных моделей.

Таким образом, совокупность экспериментальных данных [263, 264] позволяет предложить модель движения частиц совместно с ГЗ в дисперсно-упрочненных сплавах. Прежде всего, отметим тот факт, что в зависимости от чистоты материала движение частиц может описываться моделью I либо II, при этом $V_1 \gg V_2$.

Величина критического радиуса зависит от концентрации примесей, которые существенно изменяют значение удельных поверхностных энергий. В случае движения частиц совместно с ГЗ в дисперсно-упрочненных сплавах будут иметь место накопление и коалесценция частиц на ГЗ и, как следствие, торможение миграции. Если на границу действует движущая сила F и она уравнивается силой сопротивления со стороны частиц, равной $n_0 f_d$ (n_0 – число частиц на единицу площади границы, f_d – сила, действующая на одну частицу), то $f_d = F/n_0$ [332]. При захвате мигрирующей (ГЗ) частиц, плотность частиц на границе будет увеличиваться со временем и скорость миграции комплекса «граница-частица» будет уменьшаться.

Этот вывод подтверждается диаграммами **(C-T-t)** практически для всех исследованных сплавов и проявляется в резком спаде интенсивности сегрегации при больших временах и высоких температурах.

Добавка Sn и переходных металлов в бинарный сплав Zr-0.51%Fe существенно изменяет вид концентрационных зависимостей $C(T,t)$. Это

проявляется в смещении начала роста концентрации в поверхностном слое в область более высоких температур и больших времен, а также в уменьшении концентрации ^{57}Fe в поверхностном слое. В Zr-Fe-V сегрегация отсутствует благодаря вхождению Fe в более стабильный интерметаллид $\text{Zr}(\text{Fe},\text{V})_2$. В Zr-Fe-2.5Nb - ниобий уменьшает сегрегацию за счет выделений Nb по границам зерен.

Выделяется случай сплава Zr-Fe-Nb-Sn на основе кальцийтермического циркония. В случае этого сплава выделения интерметаллических фаз фиксированы в широком диапазоне начальных температур и времен отжига. Такое поведение по-видимому связано с повышенным содержанием кислорода в матрице кальцийтермического циркония. Так, для йодидного циркония с содержанием O2-0,02% параметры кристаллической решетки: $a=3,2291\text{ \AA}$, $c=5,1463\text{ \AA}$, $c/a=1,5937$, а для КЦТ $a=3,2286\text{ \AA}$, $c=5,1520\text{ \AA}$, $c/a=1,5957$. Такое увеличение a и c связано с примесью кислорода в матрице КТЦ до 0,3%(вес).

Обнаруженная поверхностная сегрегация интерметаллических фаз является, по всей видимости, результатом сложного процесса увлечения частиц второй фазы движущимися границами зерен. При больших движущих силах за счет релаксации запасенной энергии пластической деформации или химической свободной энергии частицы второй фазы пересекаются движущимися границами зерен. Когда движущая сила равна или меньше сопротивления движению границы со стороны выделений второй фазы, движение границы становится возможным лишь в случае, если выделения могут быть «увлечены» границами.

Приведем обработанные экспериментальные данные для сплавов Zr-Fe-Me в виде зависимостей коэффициентов обогащения поверхностного слоя от температуры отжига деформированных сплавов (рис. 4.22). Результаты можно сравнить с данными тщательного экспериментального исследования модельных медных сплавов с дисперсными выделениями B_2O_3 , GeO_2 , SiO_2 и Al_2O_3 [208]. Образцы локально деформировались индентором твердомера и отжигались при различной температуре. Это приводило к образованию в

сильнодеформированной области вблизи укола новых зерен, которые затем росли от укола в сторону менее деформированных областей металла.

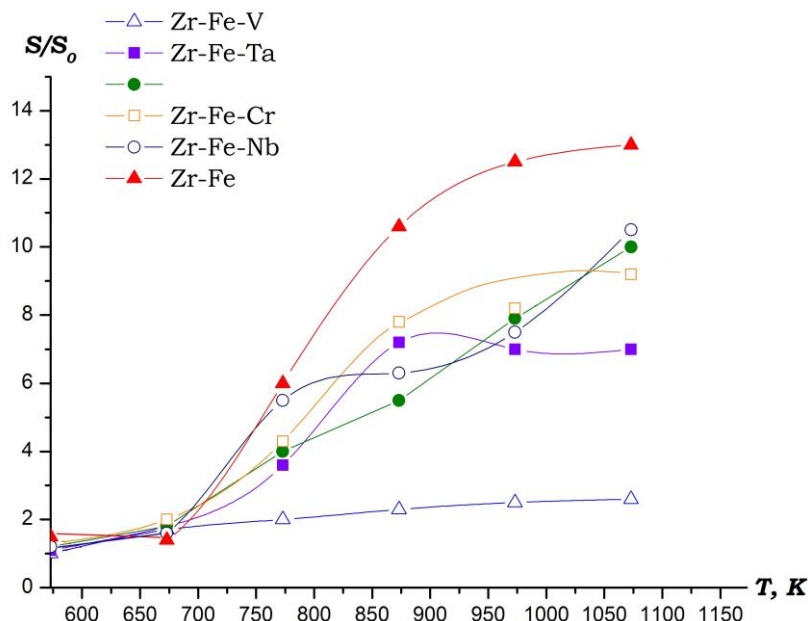


Рис. 4.22. Зависимости коэффициентов поверхностной сегрегации в сплавах циркония от температуры отжига

Распределение частиц второй фазы на большей части пути мигрирующих границ оставалось неизменным, кроме последней области шириной 2 мкм, где все частицы были смещены вперед движущейся границей. Теоретически предсказанная подвижность частиц, контролируемая поверхностной диффузией, оказывается выше наблюдаемой подвижности при рассматриваемых размерах частиц и температуре.

Как отмечалось выше, движение включений в твердых телах экспериментально исследовано в основном на неметаллических материалах [208], а в металлах это явление долгое время считалось исключительно редким и не имеющим практического значения. Однако в работах [326, 334] показано, что движение кристаллических частиц интерметаллидов и ГЗ в циркониевых сплавах является процессом, определяющим необратимую деградацию микроструктуры при ползучести и, как следствие, стимулирующим ускоренное образование и рост пор. При изучении процессов и механизмов роста

интерметаллических включений возникает проблема исследования и анализа начальной стадии модификации нанокристаллических включений, связанной с явлением приповерхностной сегрегации железосодержащих интерметаллидов.

Видно, что для сплавов Zr-Fe-V сегрегационные поверхностные процессы не происходят. Зависимость коэффициентов сегрегации χ от температуры отжига можно попробовать объяснить с привлечением теории Мидемы.

4.4. Влияние электронной структуры на сегрегацию фаз

Взаимодействие примесей с поверхностями раздела в твердых телах (т. е. с межфазными, межкристаллитными границами и внешними поверхностями) с необходимостью приводит к перераспределению примесей между объемом материала и его поверхностью. Основную роль при этом играет физический процесс, при котором первоначально однородное распределение примесей с объемной концентрацией C_0 становится неоднородным вследствие их сегрегации вблизи границ раздела [335].

В общих чертах процесс сегрегации выглядит следующим образом. На примеси, находящиеся в непосредственной близости от границы, действует сила притяжения к границе $F(z) = -dU/dz$. Конкретная зависимость энергии взаимодействия $U(z)$ от координаты по нормали к поверхности определяется типом примесии физико-геометрическими параметрами границы. Действие силы приводит к формированию диффузионного потока примесей по направлению к границе. Если на самой границе не происходит испарения или химической реакции, то на образуется обогащенный примесями слой. Если поверхностная энергия чистого вещества меньше по сравнению с металлом-растворителем, то элемент склонен к обогащению им границ зерен и поверхности. Мидема предложил модель, в которой устанавливается связь между энтальпией образования раствора и сегрегационными эффектами с различиями в электроотрицательности и электронной плотности на границах ячеек Вигнера–Зейтца компонент сплава [221, 336]. Эта теория позволяет определить энергию связи атомов примеси с границами раздела в сплаве следующим образом: $E = FH - P(\gamma_A - \gamma_B)S_A$, где F и P – универсальные

эмпирические коэффициенты в модели Мидемы $F=0,23$; $P=1,58$; γ_A, γ_B – удельные поверхностные энергии растворенного элемента А и растворителя В; H – теплота смешения; S_a – площадь, занимаемая одним атомом растворителя. Мидема предложил следующее выражение для теплоты образования бинарного сплава и энергии сегрегирования:

$$\Delta H = P \frac{V_A^{2/3}}{(n^{-1/3})} \left[-(\Delta \Phi)^2 + \frac{Q}{P} \left(\Delta n^{1/3} \right)^2 \right], \quad (4.7)$$

$$E = F \left(P \frac{V_A^{2/3}}{(n^{-1/3})} \left[-(\Delta \Phi)^2 + Q/P \left(\Delta n^{1/3} \right)^2 - P(\gamma_A - \gamma_B) S_a \right] \right), \quad (4.8)$$

где Φ – химический потенциал, n – электронная плотность, V – молярный объем. Мидема [221] предложил эмпирическую формулу для теплоты образования биметаллических сплавов:

$$\Delta H = \left[-p(\Delta \phi^*)^2 + S(\Delta \rho_b^{1/s})^2 \right] f(c), \quad (4.9)$$

где ρ_b – электронная плотность на границе атомной ячейки; ϕ^* – параметр электроотрицательности (приблизительно равный работе выхода электрона) и Δ – знак разности (для двух металлов). Это позволяет идентифицировать и разделить электрохимический вклад и вклад от переноса заряда при образовании сплава. Рассмотрим только вклад от электроотрицательности ($\Delta \phi^*$) в образование двойного сплава металлов А и В и процесс переноса заряда. Расчет проводится в три стадии: первая – рассматриваются чистые металлы А и В с атомными объемами V_A и V_B при сжатия или растяжении для удовлетворения 2 условий: а) равенства средних электронных плотностей ρ на поверхности ячейки Вигнера–Зейтца $\rho_{b,A}^p = \rho_{b,B}^p$; б) суперпозиции атомных объемов в сплаве $V_{\text{сплава}} = 1/2(V_A^p + V_B^p)$. Для данного $V_{\text{сплава}}$ эти условия однозначно определяют ячейки. Упругая энергия на атом в сплаве

$$E_{el} = \left(\frac{1}{4}V_a X_a\right)(V_a^p - V_a)^2 + \left(\frac{1}{4}V_b X_b\right)(V_b^a - V_b)^2, \quad (4.10)$$

где X_a и X_b – сжимаемости.

На второй обрезаются атомные ячейки двух металлов и подгоняются в сплаве, оставляя электронную плотность неизменной внутри каждой ячейки. Значения электронного химического потенциала μ_a , μ_b в ячейках А и В различны.

Далее, вследствие того, что μ_a не равно μ_b , электронный заряд будет переноситься от ячейки с большим μ к ячейке с меньшим μ . В [61] показано, что электрохимическая энергия на атом ограничена переносом заряда Q :

$$E_{el} = \frac{-Q(\mu_a - \mu_b)}{4}. \quad (4.11)$$

С поправками уравнение (4.11) превращается в выражение

$$E_{el} = \frac{-Q(\bar{\mu}_a - \bar{\mu}_b)}{4} - \frac{\sum_{i \neq j} Q^2}{r_{ij}}. \quad (4.12)$$

При этом E_{el} определяется электрохимическими потенциалами чистых «приготовленных» металлов $\bar{\mu}_a$ и $\bar{\mu}_b$ и содержит член Маделунга, который зависит от структуры и степени порядка.

Вследствие того, что $\bar{\mu}_a$ и $\bar{\mu}_b$ являются критическими параметрами, определяющими перенос заряда и электрохимическую энергию, проводится сравнение кривых $\mu = \mu(r_b)$ для различных металлов. Для приготовленных ячеек с r_b можно рационализировать перенос заряда в сплавах и дать теоретическое обоснование для эмпирических шкал электроотрицательности.

Результаты расчетов приведены в таблицах 4.2 и 4.3.

Модельные энтальпии сплавления вычисляются по формуле

$$\Delta H_A^{\delta \rightarrow \delta} = \frac{-2V_A^{2/3} P(\Delta \Phi^*)^2}{(n_{ws}^A)^{-1/3} + (n_{ws}^B)^{-1/3}} + V_A^{2/3} Q_0 (\Delta n_{ws}^{1/2})^2. \quad (4.13)$$

Здесь Φ^* – параметр электроотрицательности; n_{ws} – полуэмпирический параметр, представляющий электронную плотность на границе ячейки Вигнера–Зейтца в чистом металле.

Таблица 4.2. Электрическая
плотность на грани ячейки

[эл/(ат.ед)³]

Zr	0,020
V	0,025
Cu	0,028
Nb	0,029
Ta	0,030
Mn	0,033
Cr	0,035
Fe	0,036
Ni	0,036
Mo	0,038
W	0,037

Таблица 4.3. Значения разности
электронного химического потенциала

$\mu - \mu(\text{Sc})$, [Rd]

Sc	0,00	Ce	0,26
Y	0,02	Mn	0,27
Ti	0,07	Fe	0,28
Zr	0,09	Tc	0,33
V	0,13	Ag	0,33
Cd	0,15	Ni	0,34
Zn	0,18	Co	0,35
Cr	0,19	Pd	0,42
Nb	0,20	Ru	0,45
W	0,21	Ir	0,46
Ta	0,21	Au	0,46
Mo	0,24	Rh	0,48
		Pt	0,50

В разделе 3.3 (табл. 3.3.) [263, 264] приведена шкала электроотрицательности μ металлов относительно циркония. Сопоставление изомерных сдвигов δ , взятых относительно α -Fe, и квадрупольных расщеплений Δ для ядер Fe^{57} в железосодержащих интерметаллидах сплавов Zr-0,31вес.%Fe-M с относительными значениями $\Delta\mu$ приведено на рис.4.20, значения $\Delta\mu$ – это разница электротрицательностей Zr и M.

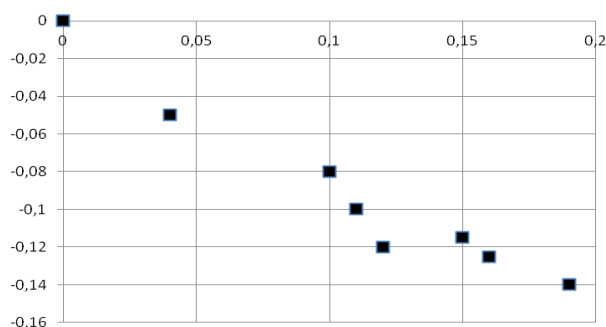
На рис. 4.23 представлены значения изомерного сдвига, квадрупольного расщепления, значения χ относительного увеличения концентрации атомов Fe в поверхностном слое сплавов Zr- 0,51ат.%Fe, Zr-1,03 ат.%Fe и Zr-0,51вес.%Fe-M от относительной электроотрицательности.

В работах [66, 263, 306–319] обнаружена и исследована сегрегация примеси Fe^{57} обусловленная высокой подвижностью границ зерен в циркониевой матрице. С ростом относительной электроотрицательности изомерный сдвиг уменьшается, что свидетельствует об увеличении s-электронной плотности на ядрах Fe^{57} в этих фазах. Квадрупольное расщепление

при этом растет, что говорит об увеличении степени отклонения симметрии фаз от кубической. Эти результаты могут свидетельствовать об увеличении заселенности d-состояний ионов Fe в фазах.

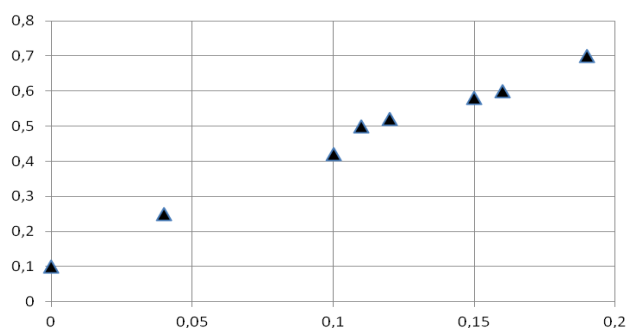
δ , мм/с

а



Δ , мм/с

б



χ , отн.ед.

в

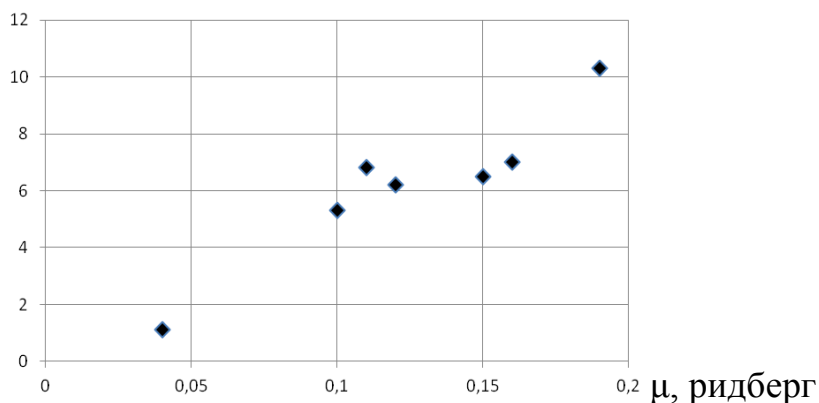


Рис. 4.23. Зависимости изомерного сдвига (а), квадрупольного расщепления (б), степени обогащения (в) поверхностного слоя Fe от электроотрицательности

Кроме того, возможно это связано с переносом заряда в тройных интерметаллидах от атомов циркония к атомам М. . Например, путем подстановки значений параметров модели для сплава Zr-Fe-V можно убедиться в том, что меньшее по сравнению с железом значение электроотрицательности для ванадия (соответственно, 0,05 и 0,19 Rd относительно циркония) приводит

к подавлению сегрегационных процессов. Эти данные хорошо коррелируют с результатами, описывающими электронный перенос в фазах.

В рамках модели образования сплавов и интерметаллических соединений Мидемы для образования сплава следует уравнивать электронные плотности на границе ячеек Вигнера–Зейтца с одновременным учетом эффектов переноса заряда между ячейками металла матрицы (в нашем случае – циркония) и набором легирующих добавок, входящих в состав интерметаллических фаз. Процессам сегрегации соответствуют низкие энергии активации (1,1–1,2 эВ) миграции включений, что обусловлено взаимодействием с движущимися при отжиге границами зерен сплавов [263].

Результаты такого анализа представлены на рис. 4.23, из которого видно, что при добавлении *V* сегрегация интерметаллических фаз в сплавах практически отсутствует, а в последовательности *Cr*, *Nb*, *Mo*, *Ta*, *Cu*, *Fe* немонотонно возрастает, что коррелирует с возрастанием квадрупольного расщепления.

Следовательно, учитывая возможность близких, сдвигового характера, ориентационных соотношений между ГПУ- и ГЦК-структурами при анализе фазовых превращений поверхностная сегрегация в тройных и четвертных сплавах циркония может быть связана со степенью когерентности выделений относительно матриц циркониевых сплавов. Это можно проиллюстрировать подобными друг другу зависимостями изомерного сдвига на ядрах Fe^{57} и относительного атомного объема легирующих добавок в сегрегирующих фазах от относительной электроотрицательности по шкале Мидемы (рис. 4.23).

Легирование добавками переходных металлов разбавленных сплавов Zr-Fe изменяет локальное окружение атомов Fe и приводит к формированию указанного выше набора интерметаллидных фаз. Это объясняется сильным межатомным взаимодействием атомов добавок друг с другом и с атомами циркония, что может быть описано двухъямным межатомным потенциалом. Такой потенциал описывает взаимодействие атомов в объеме интерметаллида и на поверхности включения, подобно потенциалу, приведенному в [66].

Таким образом, обнаружен перенос заряда в тройных интерметаллидах от атомов циркония к атомам М в последовательности *Zr, V, Cr, Nb, Ta, Mo, Cu, Fe, Ni*.

Как было показано ранее, степень обогащения поверхностного слоя, т. е. коэффициенты сегрегации интерметаллических включений в сплавах циркония, коррелируют со значениями электроотрицательности легирующих добавок по Мидеме, взятой относительно α -циркония.

4.5. Процессы сегрегации в сплавах циркония, титане и гафнии

Как известно, сегрегация, в том числе, межкристаллитная адсорбция одного или нескольких компонентов твердого раствора наблюдается во многих поликристаллических материалах [328]. В этой связи представляется интересным выяснение влияния изменения структуры сплавов в процессе деформации и отжига и дополнительного легирования циркония добавками переходных металлов на процессы сегрегации интерметаллических включений в приповерхностных слоях сплавов на основе циркония. При этом концентрация элементов в сегрегациях может во много раз превышать их объемное содержание. Возможно, это связано с эффектами электронного d-переноса в интерметаллических фазах, образующихся в сплавах на основе циркония при комплексном легировании.

Термодинамической характеристикой, описывающей взаимодействие разнородных атомов в твердом растворе, является теплота смещения. Мидема с соавторами предложил модель, которая устанавливает связь энтальпии образования раствора и сегрегационных эффектов с различиями в электроотрицательности и электронной плотности на границах ячеек Вигнера–Зейтца рассматриваемых элементов, что позволяет определить энергию связи атомов примеси с границами раздела в растворителе [333]. Эти данные необходимы для расчета коэффициентов сегрегации примесей в цирконии.

Как известно, термодинамическим стимулом образования равновесных сегрегаций является понижение избыточной энергии границ зерен и свободных поверхностей. Одним из критериев, определяющих склонность элемента к

обогащению им поверхности или границ, является меньшая по сравнению с цирконием поверхностная энергия чистого металла-примеси. Энергию сегрегирования в этом случае принимают равной разности избыточных поверхностных энергий чистых компонент на один атом, занимающий площадь S_A :

$$E_c = -(\gamma_A - \gamma_{Zr})S_A. \quad (4.14)$$

Энергия сегрегирования определяется разностью полных энергий системы в двух состояниях: когда растворенный атом находится в объеме матрицы и на поверхности. При этом следует учитывать и взаимодействия атомов примеси с атомами циркония. Термодинамической характеристикой, описывающей взаимодействие разнородных атомов, является теплота смешения H . В рамках модели Мидемы, описанной выше, энергия сегрегации определяется по формуле

$$E_c = FH - P(\gamma_A - \gamma_{Zr})S_A, \quad (4.15)$$

где F и P – универсальные эмпирические коэффициенты, позволяющие применить теорию Мидемы для термодинамического описания поверхностей раздела.

Путем подстановки значений параметров модели для бинарного сплава цирконий–железо можно убедиться в сегрегации примеси железа в цирконии по границам зерен и на поверхности. Подобные расчеты проведены также для сплавов титан–железо и гафний–железо и показали, что сегрегация примеси железа возможна и в этих сплавах. Ранее нами в работе [310], используя соотношения Мидемы, были рассчитаны значения E для 50 элементов в сплавах на основе циркония. Результаты расчета приведены на рис. 4.26.

Наблюдается периодичность в изменении энергий сегрегирования в зависимости от атомного номера для элементов различных групп. Результаты расчета по модели Мидемы качественно совпадают с экспериментальными данными по сегрегации. Наименьшее значение энергии сегрегирования, а следовательно, и малую склонность к обогащению поверхностей раздела в твердых растворах в сплавах на основе циркония имеют элементы близкие к

нему по строению внешних электронных уровней. Немонотонный характер изменения E_c от порядкового номера элемента коррелирует с изменением числа валентных электронов.

Полученные данные послужили основанием для расчета сегрегации примесей в металлах подгруппы циркония – Ti и Hf. Нейтронно-физические, механические и химические свойства циркония, гафния и титана позволяют широко применять их в атомной технике и промышленности.

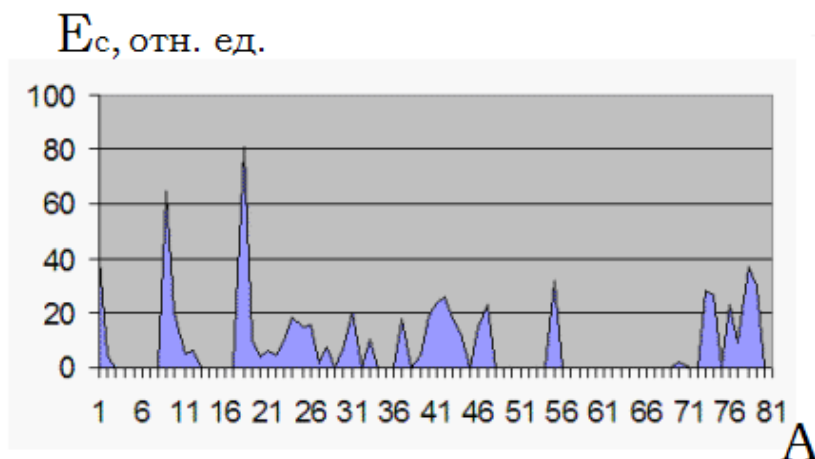


Рис. 4.26. Зависимость энергии сегрегирования примесей в цирконии от атомного номера примеси

Приведем результаты расчетов энергии сегрегации 44 элементов в сплавах на основе титана и гафния. Данные, иллюстрирующие возможную сегрегацию примесей в титане и гафнии, приведены на рис. 3.48. Для расчетов использовались соотношения Мидемы [36]. Как и ранее считаем, что на примеси, находящиеся вблизи от границы зерна, действует сила притяжения к границе $F(Z) = -dU/dZ$. Действие этой силы приводит к формированию диффузионного потока примесей по направлению к границе. Если на границе не существует таких процессов, как испарение или химическая реакция, то на ней образуется обогащенный примесями слой, который порождает противоположный поток примесей по направлению от границы.

Термодинамическим стимулом образования сегрегаций является понижение избыточной энергии границ зерен, происходящее при равновесной межкристаллитной адсорбции. Если поверхностная энергия чистого вещества

меньше по сравнению с металлом-растворителем, то элемент склонен к обогащению им границ зерен. В этом случае за энергию сегрегирования принимают разность избыточных поверхностных энергий чистых компонентов А и В, приходящуюся на один адсорбирующийся атом (4.14). В результате проведенных расчетов установлена зависимость энергии сегрегации от атомного номера элемента A . Атомами-сегрегантами в сплавах на основе титана могут являться – Li, Na, Al, V, Cr, Fe, Nb, Mo, La, Ta, W, Ca; на основе гафния – сильнее сегрегируют Na, V, Sr, Mo, Ba, Ta, W, Ca. Наименьшее значение энергии сегрегирования, следовательно, и малую склонность к обогащению зерен в твердых растворах имеют элементы близкие к атомам металлической матрицы по строению внешних электронных уровней.

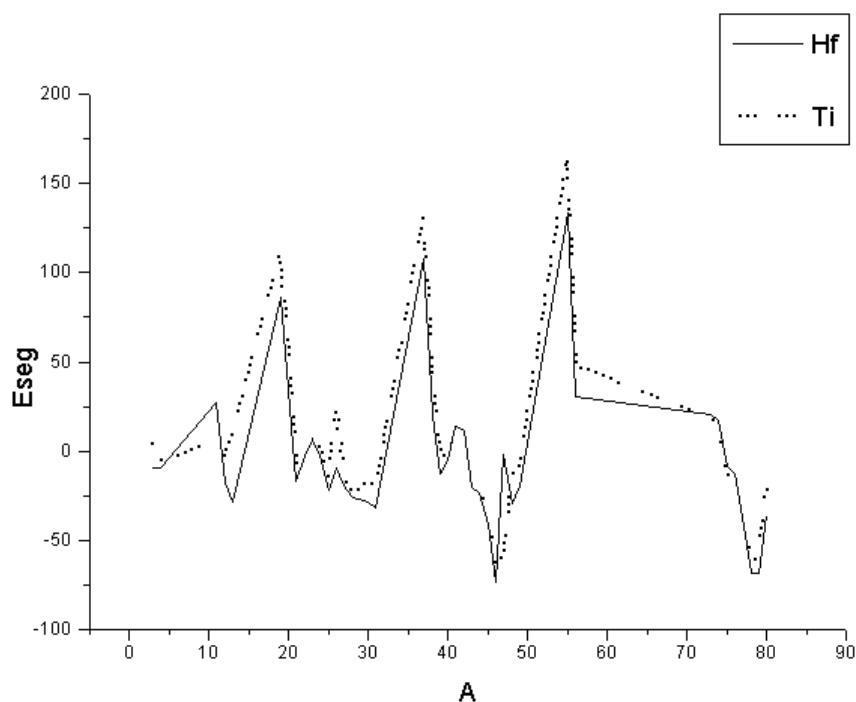


Рис. 4.27. Зависимость энергии сегрегации примесей в Ti и Hf от атомного номера

Сравним результаты расчета энергии сегрегации 50 элементов в цирконии с экспериментальными данными по сегрегации интерметаллических включений в тонких поверхностных слоях циркониевых сплавов (рис. 4.28).

В сплавах на основе циркония сегрегация примесей Cr, Fe, Cu, Nb, Mo, Ta, входящих в состав интерметаллических включений, т. е. наблюдение обогащения ими тонких поверхностных слоев (до $3000 \text{ \AA}$), подтверждена экспериментальными данными, полученными с помощью мессбауэровской

спектроскопии конверсионных электронов [263]. Результаты расчета по модели Мидемы качественно совпадают с экспериментальными данными по сегрегации. При этом для элементов-добавок 3d-периода наблюдается хорошее совпадение расчетных данных с экспериментальными значениями, полученными нами с помощью метода МСКЭ.

χ , отн.ед.

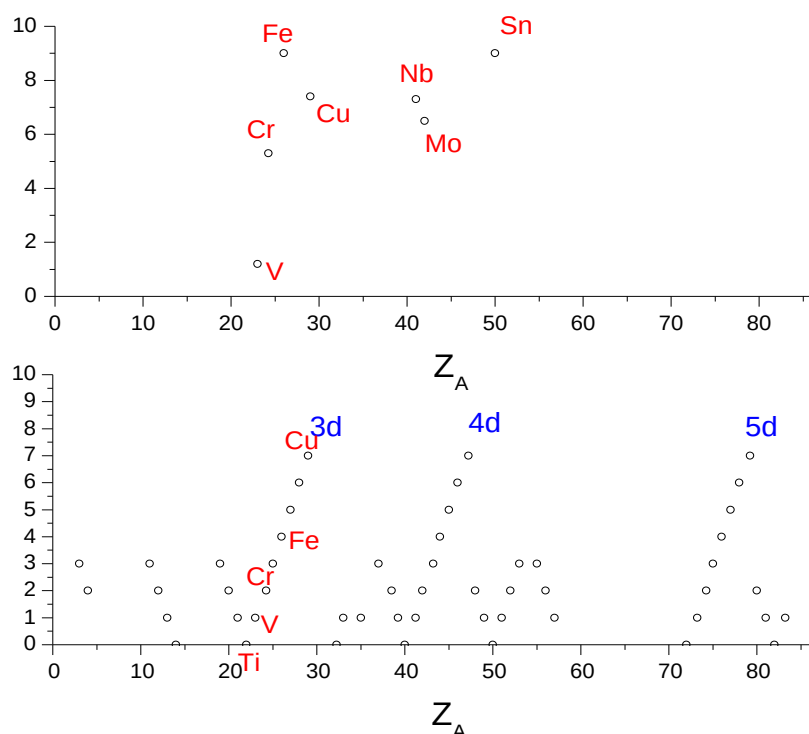


Рис. 4.28. Сравнение экспериментальных данных для коэффициента сегрегации χ примесей в цирконии (вверху) с изменением числа валентных электронов (внизу) в зависимости от атомного номера добавки

Наименьшее значение энергии сегрегирования, следовательно, и малую склонность к обогащению зерен в твердых растворах имеют элементы близкие к атомам металлической матрицы по строению внешних электронных уровней. Физические процессы высвобождения избыточной энергии поверхностей раздела, укрупнения микроструктуры и сегрегации частиц второй фазы на поверхности обусловлен более высокой растворимостью мелких частиц, имеющих большое отношение площади их поверхности к объему.

Изменение равновесной растворимости вызвано увеличением химического потенциала $\Delta\mu$ выделившейся фазы. В сплавах системы Zr-Fe-Nb интенсивное развитие процесса сегрегации включений начинается с температур 870–900 К и времен термического отжига деформированных сплавов, начиная с 5–10 мин. Динамика миграции включений в процессе их сегрегации в сплаве Zr-0,51ат%Fe-0,5ат%Nb удовлетворительно согласуется с результатами анализа миграции включений в бинарном сплаве Zr-Fe [263]. Увеличение содержания Nb до 2,5 % приводит к существенному снижению интенсивности сегрегации включений в поверхностный слой и, следовательно, к изменению динамики миграции включений.

Интересной особенностью фазообразования в тройных сплавах на основе циркония является проявление переноса плотности d-электронов в интерметаллидах сплавов Zr-0,31вес%Fe-M. Для богатых цирконием бинарных сплавов Zr-M в интерметаллидных фазах основную роль играет межатомное взаимодействие ближайших соседей Zr-M. Легирование разбавленных сплавов Zr-Fe добавками переходных металлов изменяет локальное окружение атомов Fe и приводит к формированию указанного выше набора интерметаллидных фаз. Это свидетельствует о сильном межатомном взаимодействии атомов переходных металлов друг с другом и с атомами циркония, что может быть обусловлено наличием двухъямного межатомного потенциала, описывающего взаимодействие атомов в объеме интерметаллида и на поверхности включения, подобно потенциалу, приведенному в [63]. Термодинамической характеристикой, описывающей взаимодействие разнородных атомов в сплавах, является теплота смешения. В модели Мидемы устанавливается связь энтальпии образования сплава с различиями в электроотрицательностях и электронной плотности на границах ячеек Вигнера–Зейтца рассматриваемых элементов.

Разработанная теория в приложении к равновесной межкуристаллитной адсорбции (РМА) позволяет определить энергию связи атомов примеси с границами раздела в растворителе. Модель Мидемы, первоначально примененная для учета теплоты образования твердых интерметаллических

соединений, была распространена на описание энтальпий образования двухатомных интерметаллических молекул [334].

В отношении двухатомных молекул эффекты взаимодействия, которые имеют место при контакте поверхности между несходными атомами, будут обусловлены различием в электронной плотности на границе ячейки двух металлов. Такая трактовка была применена к теплоте смешения жидких сплавов двух металлов и теплоте образования интерметаллических соединений, включая, по крайней мере, один переходной металл. На основе подобных представлений в работе [65] был проведен расчет переноса электронного заряда между атомами компонентов бинарных сплавов с использованием химических потенциалов чистых металлов при условии равенства электронной плотности на границах атомных ячеек. Такой расчет дает возможность построить шкалу электроотрицательности μ металлов. Сопоставление изомерных сдвигов δ , взятых относительно α -Fe, и квадрупольных расщеплений Δ для ядер Fe^{57} в железосодержащих интерметаллидах сплавов Zr-0,31вес.%Fe-M с относительными значениями $\Delta\mu$ приведено на рис. 3.50.

На рис. 4.20 были представлены значения относительного увеличения концентрации атомов Fe, определенного экспериментально коэффициента сегрегации χ в поверхностном слое сплавов Zr-0,31вес.%Fe, Zr-0,63вес.%Fe и Zr-0,31вес.%Fe-M и значений квадрупольного расщепления для Fe^{57} в составе фаз в поверхностных слоях сплавов в зависимости от относительной электроотрицательности в последовательности Zr, V, Cr, Nb, Ta, Mo, Cu, Fe.

Значения $\Delta\mu$ – это разница электроотрицательностей Zr и M. С ростом относительной электроотрицательности изомерный сдвиг уменьшается, что свидетельствует об увеличении s-электронной плотности на ядрах Fe^{57} в этих фазах. Квадрупольное расщепление при этом растет, что говорит об увеличении степени отклонения симметрии решетки фаз от кубической. Эти результаты могут свидетельствовать об увеличении заселенности d-состояний ионов Fe в фазах. Кроме того, возможно это связано с переносом заряда в тройных интерметаллидах от атомов циркония к атомам M в последовательности Zr, V,

Cr, Nb, Ta, Mo, Cu, Fe, Ni. Эти данные хорошо коррелируют с результатами, описывающими электронный перенос в фазах.

В монографии [Я.Е Гегузин. Диффузионная зона М.: Наука, 1979.-344 с.] предложена модель диффузии, роста и миграции интерметаллидов, приводящей к сегрегации интерметаллических фаз. Как известно, сегрегация, в том числе межкристаллитная адсорбция одного или нескольких компонентов твердого раствора, наблюдается во многих поликристаллических материалах. При этом концентрация элементов в сегрегациях может во много раз превышать их объемное содержание.

Если скорость процесса контролируется диффузией, то у поверхности, где происходит плавление твердой фазы, количество растворенного элемента должно составлять $(C_1 - k_0 C_1)$, здесь k_0 – коэффициент распределения, равный отношению концентраций элементов в твердой и жидкой фазах, C_1 – концентрация растворенного элемента. Тогда скорость миграции v равна

$$v = DG[C_1(1 - k_0)m], \quad (4.16)$$

где D – коэффициент диффузии; $G = \frac{dT}{dz}$ – градиент температуры в выбранном направлении; $m = \frac{dT}{dC}$ – наклон линии ликвидуса. При определяющей роли поверхностной диффузии скорость миграции составит

$$v = 2\delta D_s Q_s G(kT^2 r), \quad (4.17)$$

где δ – толщина поверхностного слоя; D_s – коэффициент поверхностной диффузии; Q_s – теплота переноса на 1 атом; r – радиус включения.

Анализ процесса сегрегации с помощью уравнения (3.17) затруднен, т. к. есть, по крайней мере два параметра трудно определяемых для тройных систем: коэффициент диффузии и теплота переноса. Хорошо известно, что в неметаллических кристаллах наблюдается явление движения макроскопического включения [67–69]. Есть два различных типа сил,

поддерживающих это движение F_b и F_a . Сила F_b приложена непосредственно к включению. В поликристалле сила F_b возникает, если включение расположено на подвижной границе между зёрнами.

Например, в кристалле меди при температуре 1300 К включение радиусом $10^{-5} - 10^{-6} \text{ м}$ под действием силы $3 \cdot 10^{-5} \text{ Н}$ станет двигаться со скоростью $3 \cdot 10^{-9} \text{ м/с}$. Эта оценка удовлетворительно согласуется с полученными нами данными по миграции включений интерметаллических фаз в сплавах циркония [263, 264].

Сила другого типа F_a приложена к атомам кристалла. Такая сила появляется в поле напряжений деформированного кристалла. Эти поля вынуждают атомы направленно перемещаться во всем объеме кристалла.

Для эффективной силы F_a , определяющей скорость включения объемом V , справедлива примерная оценка: $F_a \cong f_a \cdot V / \omega$ (f_a – сила, действующая на атом со стороны поля, ω – объем, приходящийся на один атом кристалла), т. е. чем больше включение, тем большая сила на него действует. Две разные по происхождению силы приводят к одному и тому же результату: включение как целое движется в кристалле. Различаются только зависимости v от R , а зависимость v от F_b остается неизменной: $v \sim F_b$. Например, значение силы, удерживающей на границе включение радиусом 10^{-5} м (при величине удельной поверхностной энергии около $0,3 \text{ Дж/м}^2$), составляет примерно 10^{-5} Н . В результате граница увлечет за собой это включение и иные подобные, встретившиеся по пути.

Выводы

С помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах Fe^{57} в геометрии рассеяния с регистрацией конверсионных электронов обнаружена сегрегация интерметаллических фаз в поверхностных слоях сплавов $\text{Zr-Fe}^{57}\text{-M}$ ($\text{M}=\text{Nb, Sn, Mo, Ta, Cu}$). Это явление заключается в увеличении концентрации легирующих добавок до 5-10% в поверхностном слое до 300 нм в образцах толщиной 0,005-1 мм.

Обнаружена высокая подвижность частиц интерметаллических фаз в бинарных сплавах системы цирконий–железо. Малая растворимость Fe в α -Zr и сильное различие размеров атомов Fe и Zr благоприятствуют сегрегации Fe на границах зерен и внешней поверхности. Сегрегация может, в частности, происходить путем увлечения выделений движущимися границами при росте зерен матрицы и выделений. Содержание железосодержащих фаз в приповерхностном слое, как видно из рис. 4.4, можно с помощью отжига увеличить в несколько раз.

Результаты анализа спектров МСКЭ свидетельствуют о приповерхностной сегрегации железосодержащих интерметаллических фаз при отжиге деформированных сплавов всех составов, кроме сплава Zr-Fe-V. Особенностью фазообразования в тройных сплавах на основе циркония является обнаруженная корреляция между параметрами сверхтонких взаимодействий (изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление), описывающими распределение электронной плотности в тройных интерметаллидах, и относительной электроотрицательностью легирующих добавок.

Обнаружено взаимодействие легирующих добавок в сплавах циркония в условиях одновременной коагуляции частиц интерметаллических фаз при отжиге деформированных сплавов, сегрегации к поверхности за счет движения границ зерен при аномальном росте зерен и субзерен.