

3. Кнаушер А.М. Повышение качества поверхности и планирование металлов// Справочное.–М.: Металлургия, 1984. – 308с.
4. Стеблянко В.П., Ситников И.В. Подготовка поверхности металлических компонентов при производстве слоистых композиционных материалов. – Магнитогорск: МГПИ, 1989. – 102с.
5. Коледов Л.А. и др. Методы регулируемого введения дислокаций в кремний // ФИХОМ.– 1980. –№4.– С101-108.
6. Talbot d.– International MetalsReview, 1975, v20, N 85, p166-184/
7. Емелевский Я. Литье цветных металлов. М.: Высшая школа, 1977.–544с.
8. Wamplor W., Schober T., Lengell B, Philosophical Magazine, 1976, v34, N1, p123-141.
9. Ватрушин Л.С. и др. Бескислородная медь. – М.: Металлургия, 1982.–192с.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ ЖЕЛЕЗА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ И РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ГИДРИДА $ZnFeH_x$

Ю.И. Соловецкий, Д.М. Пантелейев, В.В. Лунин

В работе приведены результаты исследований окислительной сегрегации железа, возникающей при термической и радиационно-термической обработке гидрида переменного состава сплава $Zr^{57}FeH_{2,7-x}$ с помощью мессбауэровской спектроскопии. Радиационно-термическая обработка проводилась на ускорителе электронов ЭЛВ-2 с энергией 1,2-1,6 МэВ. Показано, что в процессе термической и высокотемпературной радиационной обработок протекают процессы накопления в приповерхностных слоях фаз ZrO_{2-x} , Fe , Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . В процессе окисления наблюдается изменение масс фаз Fe и Fe_2O_3 и, частично, Fe_3O_4 , связанное с фазовыми переходами в слоях. Для окисления при облучении отмечено возрастание на порядок скорости формирования поверхностной структуры, обогащенной железосодержащими фазами. Определены энергии активации процесса сегрегации ^{57}Fe для двух температурных интервалов: E_a терм. (Fe) = $19,7 \pm 2,1$ кДж/моль и E_a рад. (Fe) = $54,3 \pm 21$ кДж/моль для интервала температур 523-573 К и E_a терм. (Fe) = $75,2 \pm 4,2$ кДж/моль и E_a рад. (Fe) = $37,6 \pm 16,7$ кДж/моль для 573-623 К.

В ранее опубликованных работах было показано, что гидриды бинарных сплавов в процессе нагревания в атмосфере, содержащей кислород, претерпевают структурную и фазовую перестройку поверхностных слоев. В результате образуется многослойная поверхностная структура, состоящая из металлов и их оксидов. Наблюдаемая в гидридах сплавов сегрегация вызывается химической реакцией на поверхности при селективном окислении одного из металлов [1, 12]. Явление окислительной сегрегации одного из

компонентов наблюдалось для сплавов ZrMo₂, ZrW₂, ZrNi, HfNi [3]. Фазовые превращения на поверхности при температурах от 473 К до 673 К протекают достаточно быстро (от 0,5 до 5 ч). Рост оксидной пленки хорошо описывается уравнением $x = A + Blnt$ (x – толщина пленки, t – время окисления), что позволяет сделать вывод о диффузии кислорода вглубь образца, соответствующей закону Фика [1, 12]. Несмотря на линейный закон роста оксидной пленки, соотношение фаз оксид металла/металл в приповерхностном слое не подчиняется линейному закону. Авторы [1-3] для Co, Ni, W, Mo отмечают переменную концентрацию металлической фазы, регистрируемую методом РФЭС при послойном травлении поверхности окисленных образцов сплавов ионами Ag⁺.

Явление радиационно-стимулированной окислительной сегрегации в приповерхностных слоях сплавов практически не изучалось. Имеются отдельные сообщения о распределении примесных атомов на дефектах кристаллической решетки и структурных неоднородностях. Анализ концентрации Fe и Ag в сплавах Cu-2%Fe и Cu-2%Ag после облучения электронами с энергией 0,65 МэВ указывает на неравномерное распределение атомов в окрестностях границ зерен и микропор в пределах 100-200 нм [13]. На тех же расстояниях от поверхности образца наблюдались изменения концентрации Mn, Ti, Сг в сплавах с Ni после облучения образцов ионами никеля с энергией 75 КэВ [14]. Высказано предположение, что колебание концентрации примесных атомов в приповерхностном слое металла (сплава) определяется наличием заряда кристалла, образуемого дислокациями, петлями дислокаций и т.д. Такое объяснение локальной сегрегации примесных атомов приемлемо в случае физической сегрегации, однако его нельзя признать удовлетворительным для процесса окислительной сегрегации гидридов сплавов из-за взаимного влияния образующихся фаз оксидов, выделяющегося при разложении водорода и фазы металла.

В работе исследована динамика образования различных фаз в приповерхностных слоях гидрида Zr₂FeH_{2,7-x} при термической и радиационно-термической окислительной сегрегации и проведена оценка взаимного влияния процесса сегрегации фазы металлического железа и образования оксидов Fe₂O₃ и Fe₃O₄.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Гидрид сплава Zr₂⁵⁷FeH_{2,7-x} получали в результате переплавки чистых металлов, взятых в соответствующих количествах, и последующего гидрирования при температуре 623-273 К и давлении ≈ 1 ат. Количество водорода определяли методом вакуумной термоэкстракции. Структурный состав исходных, окисленных в термических и радиационно-термических условиях гидридов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на спектрометре D-500 "SIEMENS" и мессбауэровской спектроскопии. Компьютерная обработка спектров осуществлялась по алгоритму, предложенному в [4, 5].

Относительное накопление фаз определялось по изменению площади пика S линии резонансного поглощения Fe, Fe_2O_3 или Fe_3O_4 (S_{Fe} , $S_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ и $S_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ соответственно) на нормированных спектрах.

Окисление порошкообразных и монолитных образцов проводилось на воздухе при температурах 523-623 К в течение 0,25-8,0 ч. Образцы облучались электронным пучком с энергией 1,2-1,6 МэВ в течение 0,1-1,0 ч. Пучок ускоренных электронов был получен на ускорителе ЭЛВ-2 производства ИЯФ СО РАН.

Структура объема и поверхности гидрида на основе сплава Zr_2Fe

Фазовый состав и структура поверхности гидридов зависит от состояния поверхности исходного гидрида сплава $\text{Zr}_2\text{FeH}_{2,7}$ (рис. 1, спектр 1) и условий окисления под действием пучка ускоренных электронов и традиционной термообработки. На спектре исходного гидрида присутствуют линии резонансного поглощения, соответствующие структуре сплава ZrFe_2 и гидрида $\text{Zr}_2\text{FeH}_{2,7-x}$ [6]. Анализ рентгенограмм также подтверждает наличие в образцах гидрированного сплава соединения ZrFe_2 , гидрида Zr_2FeH_x , а также свидетельствует о присутствии фазы гидрида ZrH_{2-x} .

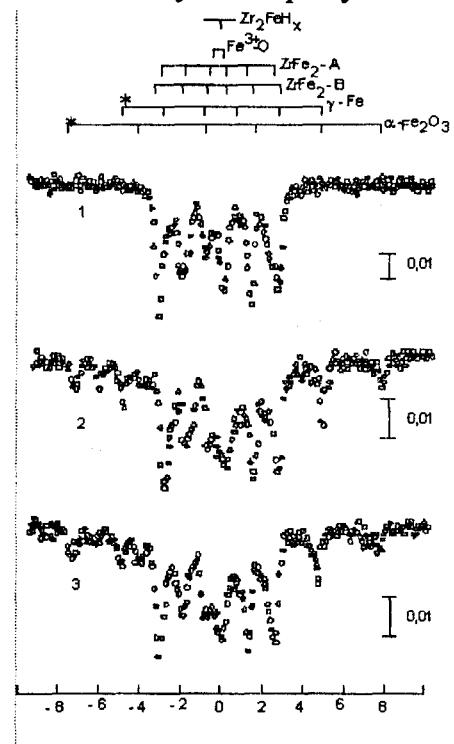


Рис.1. Мессбауэровские спектры гидрида $\text{Zr}_2\text{FeH}_{2,7-x}$: 1 – исходный образец; 2 – окисленный в термических условиях 8 ч; 3 – окисленный в пучке ускоренных электронов с энергией 1,2 МэВ 40 мин. Температура 623 К.

Данные о кристаллической структуре гидрида Zr_2FeH_x отсутствуют. В работе [6] указывается на то, что предыстория образцов, а именно температура получения гидрида и давление водорода в процессе гидрирования сплава существенно влияют на структуру и фазовый состав образующегося гидрида. Рентгенограммы образцов, поглощающих водород при температурах выше 673 К, показывает присутствие двух фаз: ZrFe_2 и ZrH_2 , что подтверждает результаты, полученные с помощью мессбауэровской спектро-

скопии [7]. На рентгенограммах гидрида ZrFe₂, полученного в температурном интервале 300-673 К, обнаружено большое количество отражений соизмеримых интенсивностей, говорящих о низкой симметрии кристаллов.

Экспериментальный набор дифракционных отражений показывает присутствие в образце соединения ZrFe₂ ($d=0,2505; 0,2137; 0,2045$ нм). По данным ASTM №18-669 для ZrFe₂, имеющего кубическую гранецентрированную структуру с $a = 0,707$ нм, характерны отражения с $d = 0,249$ нм ($I=45\%$), 0,213 (100), 0,203 (30). Отличие экспериментальных данных от ASTM связано, по-видимому, с нестехиометрическим содержанием циркония в сплаве. На рентгенограммах присутствуют отражения, соответствующие тетрагональному ZrH₂ с $d = 0,2755; 0,2486; 0,2225$ нм (ASTM, №20-1465, ϵ -ZrH₂: $d=0,2757$ (100), 0,2486 (30), 0,2228 (16)). Аномально большое значение интенсивности линии $d = 0,2755$ нм и присутствие слабых рефлексов $d = 0,2698; 0,2417; 0,160$ нм позволяет предположить, что образец содержит незначительное количество Zr₂FeH_x с $d = 0,276$ (60); 0,270 (100); 0,240 (40); 0,160 (40) [6]. Такой вывод подтверждается и данными мессбауэровской спектроскопии.

На рис. 1 приведены типичные спектры резонансного поглощения γ -квантов гидридом Zr₂FeH_{2,7-x}, окисленным в термических условиях 8 ч при температуре 623 К (спектр 2), облученного электронным пучком на воздухе в течение 40 мин при температуре 623 К (спектр 3).

На спектрах резонансного поглощения порошка гидрида Zr₂FeH_{2,7-x}, окисленного в термических условиях (спектр 2 на рис.1) и в условиях радиационно-термического облучения (спектр 3 на рис.1), присутствуют линии, соответствующие Fe, Fe₂O₃ и Fe₃O₄. Образование этих фаз не обнаружено на рентгенограммах соответствующих образцов, что свидетельствует об изменениях структуры, затрагивающих лишь тонкие поверхностные слои частиц. Действительно, для ZrNi, ZrCo и других сплавов на основе Zr окисление в аналогичных условиях приводило к фазовым изменениям на глубине до 10² нм [10]. Химическая обработка поверхности гидрида Zr₂FeH_{2,7-x} после облучения пучком и термического окисления раствором 0,1 н HNO₃ приводило к исчезновению на мессбауэровских спектрах линий Fe, оксидов Fe₂O₃ и Fe₃O₄. Фаза исходного соединения в объеме частиц сохранилась.

Информацию, характеризующую только поверхностный слой исследуемых образцов, позволяет получить мессбауэровская спектроскопия конверсионных электронов [9,11]. Эффективная глубина выхода электронов конверсии в таких случаях составляет 100 нм. На спектре конверсионных электронов гидрида Zr₂FeH_{2,7-x}, обогащенного изотопом ⁵⁷Fe до 95 мас.%, присутствуют только линии, соответствующие структуре ZrFe₂, хотя по данным РФА в дифракционных рентгеновских спектрах того же образца кроме линий ZrFe₂ присутствуют линии гидрида ZrH_{2-x} нестехиометрического состава. Это дает основание предположить, что в приповерхностных слоях окисленного гидрида Zr₂FeH_{2,7-x} присутствует только фаза ZrFe₂ и, возможно, ZrH_{2-x}. В объеме образца сохраняется фаза исходного.

Образование фазы железа в приповерхностном слое гидрида $Zr_2FeH_{2,7}$

Процессы формирования тонких поверхностных слоев при окислительной сегрегации металлического железа в железосодержащих сплавах представляют особый интерес. Для наблюдения процессов окислительной сегрегации Fe порошки $Zr_2FeH_{2,7}$ окисляли на воздухе до появления на мессбауэровских спектрах линий поглощения фазы Fe. Параллельно следили за появлением линий поглощения фаз Fe_2O_3 и Fe_3O_4 .

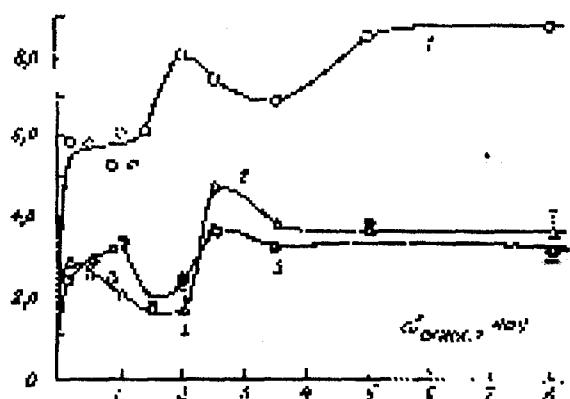


Рис. 2. Динамика накопления железа в приповерхностном слое гидрида Zr_2FeH_x обработанного в термических условиях:
1-623 K, 2-573 K, 3-523 K.

В качестве измеряемой величины выбирали площадь S одного хорошо разрешенного пика сверхтонкой структуры интересующей фазы (на рис.1 обозначено знаком *). Площадь пика рассчитывали по нормированным спектрам (обозначено S_{Fe} , $S_{Fe_2O_3}$ и $S_{Fe_3O_4}$ соответственно для фаз Fe, Fe_2O_3 и Fe_3O_4). При выполнении количественных относительных оценок сделано допущение пропорциональности величины S общей массе фазы. На рис. 2 представлены результаты измерения S_{Fe} для $Zr_2FeH_{2,7-x}$, окисленного в термических условиях. Кривые зависимости S_{Fe} от времени окисления, характеризующие накопление фазы Fe в приповерхностном слое гидрида, имеют сложный, меняющийся характер. Неравномерный ход кривых отмечен как для температур окисления, равных 573 и 523 K (рис. 2 кривые 2 и 3 соответственно), так и для более высоких температур. Нестационарный характер формирования поверхности, приводящий к образованию железа в приповерхностном слое в первые 2-3 ч окисления, по-видимому, обусловлен конкурирующими процессами сегрегации и окисления железа. Особенностью это заметно в течение 2,0-2,5 ч окисления. Нестационарный характер протекания окислительной сегрегации существенно затрудняет определение эффективной энергии активации накопления железа $E_a(Fe)$ в приповерхностном слое. Привести такую оценку возможно после завершения формирования фаз оксидов, когда их состояние в приповерхностном слое стабилизируется, т.е. для времени окисления τ более 2,5 ч. При оценке зависимость площади пика от времени окисления аппроксимировалась в виде $S_{Fe} \approx \tau^{0,5}$. Расчет показал, что эффективная энергия активации сегрегации Fe

в интервале 523-573 К равна $19,7 \pm 2,1$ кДж/моль, а в интервале 573-623 К $E_a(\text{Fe})$ возрастает до $75,2 \pm 4,2$ кДж/моль. Эта зависимость вполне объяснима [12]. Значение энергии активации формирования поверхностного слоя в определенных условиях зависит от его толщины. Образующийся при повышенных температурах (573-623 К) более толстый слой оксида приводит к появлению дополнительных энергетических барьеров, препятствующих росту кристаллов железа. Полученное значение $E_a(\text{Fe}) = 75,2 \pm 4,2$ кДж/моль для гидрида $\text{Zr}_2\text{FeH}_{2,7-x}$ в пределах допустимой погрешности совпадает со значением эффективной энергии активации сегрегации железа в приповерхностном спое для интерметаллического соединения ZrFe_2 $E_a(\text{Fe}) = 74,0 \pm 5,9$ кДж/моль.

Для снижения диффузионных препятствий при формировании слоя железа осуществлено окисление гидрида в пучке ускоренных электронов с энергией 1,2-1,6 МэВ. Ождалось, что образование большого числа дефектов при термализации электронов может привести к снижению коэффициентов диффузии атомов и увеличить скорость формирования поверхности. Окисление гидрида $\text{Zr}_2\text{FeH}_{2,7-x}$ при облучении электронным пучком проводилось при тех же температурах, что и в термических условиях. На рис. 3 приведена зависимость S_{Fe} от времени облучения для трех температур.

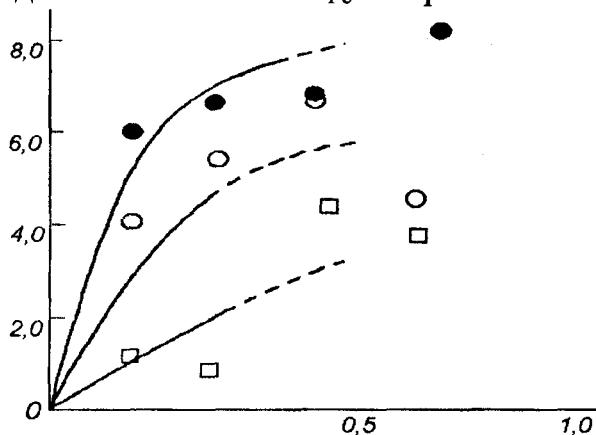


Рис. 3. Динамика накопления железа в приповерхностном слое гидрида $\text{Zr}_2\text{FeH}_{2,7-x}$, под воздействием пучка ускоренных электронов: 1 – 623; 2 – 573 ; 3 – 523 К.

Действительно, сравнение с данными термического окисления (рис.2) показывает, что воздействие электронного пучка при окислении гидрида на воздухе существенно ускоряет процесс формирования приповерхностной структуры, обогащенной железом. Для температур 523-623 К количество железа в приповерхностном слое за 40 мин облучения достигает той же величины, что и в термических условиях за 8 ч окисления. Скорость сегрегации Fe в пучке ускоренных электронов на порядок выше, чем при термическом окислении. Аналогично термическому, на кривых S_{Fe} (рис. 3) через 20 мин радиационно-термического окисления, относительное содержание железа достигает насыщения. Наличие некоторой массы Fe, способной накапливаться в приповерхностном слое без последующего образования оксидов, наблюдалось в образцах, окисленных в течение 36 ч. В общем случае максимальная масса накопленного железа в образцах гидрида после длительного термического и радиационно-термического окисления приблизительно равна, т.е. сохраняется равенство S_{Fe}^{\max} (терм.) = S_{Fe}^{\max} (рад.). Таким обра-

зом, сохраняется постоянное количество фазы железа в приповерхностном слое вне зависимости от толщины оксидного слоя. Энергия активации $E_a(Fe)$ рад. для процесса накопления железа при радиационно-термическом окислении гидрида $Zn_2FeH_{2,7-x}$ несколько меньше величины $E_a(Fe)$ терм. Так для интервала 523- 573 К $E_a(Fe)$ рад.= $54,3 \pm 21$ кДж/моль, а для 573-623 К $E_a(Fe)$ рад.= $37,6 \pm 16,7$ кДж/моль.

Снижение величины энергии активации $E_a(Fe)$ рад., возможно, связано с постоянной генерацией электронным пучком структурных дефектов, облегчающих формирование зародышей фазы железа.

Параллельно с наблюдением сегрегации железа в приповерхностном слое гидрида $Zr_2FeH_{2,7-x}$ проводилась оценка формирования фазы оксида Fe_2O_3 (рис.4.). Для всех изученных систем образование Fe_2O_3 в начальный период времени (до 1,5-2 ч) носит нестационарный характер. Динамика образования этого оксида довольно сложна: для всех температур отмечено увеличение до некоторого значения величины $S_{Fe_2O_3}$ с последующим снижением и выходом на некоторый стационарный уровень. Увеличение температуры окисления приводит к сдвигу минимума $S_{Fe_2O_3}$ в область меньших времен. Сдвиг минимума $S_{Fe_2O_3}$ возможно объясняется разрушением, расщеплением и отслоением пленки ZrO_{2-x} . Именно в это время формируется общая удельная поверхность окисленного гидрида, возрастающая от 0,8-1,2 м²/г у исходного до 7-8 м²/г у окисленного образца.

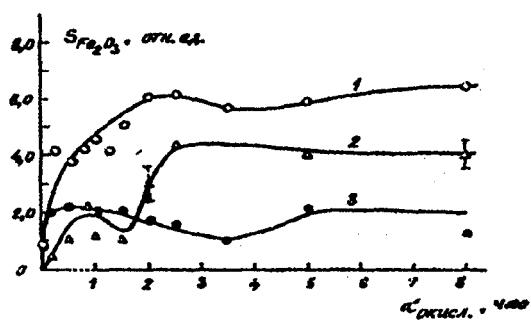


Рис.4. Динамика образования $S_{Fe_2O_3}$ в приповерхностном слое гидрида $Zr_2FeH_{2,7-x}$, окисленного в термических условиях. Температура: 1-623; 2- 573; 3-523 К.

Данные РФА также показывают, что термическое окисление образцов на воздухе при температуре 573-623 К и малых (менее 3 ч) временах обработки не вносят изменений в объемную структуру образцов. При длительном (более 3,5 ч) отжиге на рентгенограммах появляются линии (с интенсивностью 5-7%), характерные для моноклинного ZrO_2 . При увеличении времени окисления их интенсивность возрастает и появляются другие линии отражения, характерные для ZrO_2 .

На временных зависимостях облученных образцов также наблюдаются участки снижения $S_{Fe_2O_3}$ (рис.5.). Проведенные эксперименты с различными образцами сплавов Zr_2Fe , $ZrFe_2$ и гидридов $Zr_2FeH_{2,7-x}$ и $ZrFeH_x$ для всех изученных систем показали частичное уменьшение величины $S_{Fe_2O_3}$ в процессе окисления (рис.6). Пока невозможно однозначно объяснить это явление, но, по-видимому, причиной некоторого снижения количества

Fe_2O_3 могут стать процессы межфазного перераспределения атомов кислорода и железа. В момент снижения $S_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ (уменьшается масса Fe_2O_3) отмечено снижение количества железа (S_{Fe}) и появление некоторого количества оксида Fe_2O_3 , затем убывающего (рис. 2 и 4). Возможно некоторое уменьшение $S_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ может быть объяснено образованием фазы Fe_3O_4 с частичным переходом атомов из слоя железа в новую фазу. Также следует учитывать и возможность диффузии кислорода из фазы Fe_2O_3 в оксид ZrO_{2-x} и частичное выделение атомов железа, пополняющих появляющуюся фазу Fe_3O_4 .

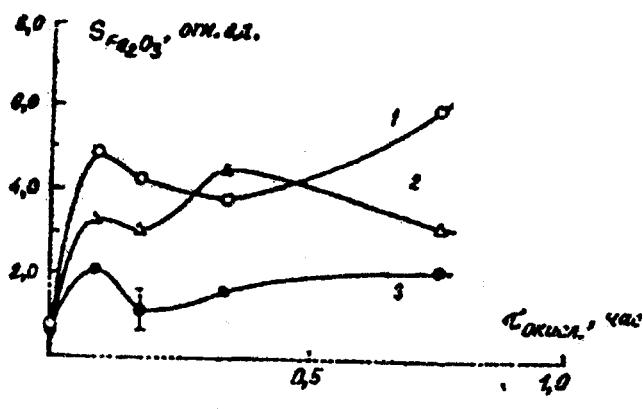


Рис.5. Динамика образования Fe_2O_3 при окислении гидрида $\text{Zr}_2\text{FeH}_{2,7-x}$, в пучке ускоренных электронов с энергией 1,2 МэВ: 1 – 623; 2 – 573 К; 3 – 523 К.

Эти конкурирующие, параллельно идущие процессы совпадают по времени и температуре. К сожалению, по данным мессбауэровской спектроскопии невозможно оценить преимущество одного из них, поэтому механизм перераспределения атомов железа и кислорода между фазами оксидов различичных типов остается открытым.

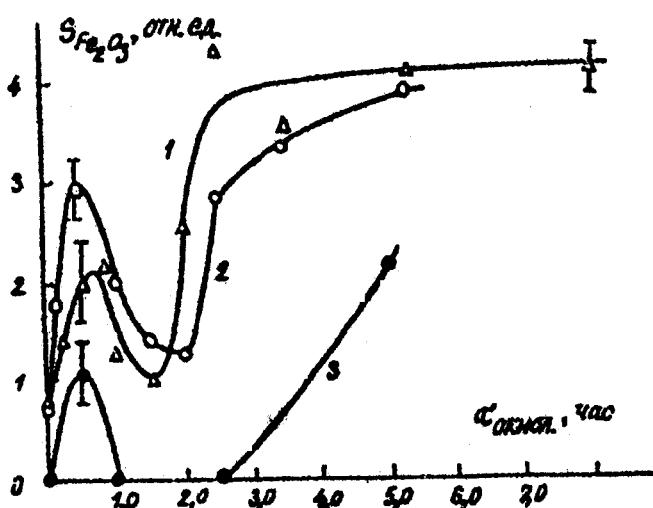


Рис.6. Динамика образования Fe_2O_3 в приповерхностном слое сплавов и гидридов в термических условиях: 1 - $\text{Zr}_2\text{FeH}_{2,7-x}$, 2 - ZrFe_2 , 3 - ZrFeH_x .

Таким образом, как при традиционном термическом окислении, так и при окислении в пучке ускоренных электронов с энергией 1,2 МэВ на воздухе для гидрида $\text{Zr}_2\text{FeH}_{2,7-x}$ наблюдается образование сложной многослойной поверхностной структуры. Основными фазами, идентифицированными в слоях 10-1000 нм, являются ZrO_{2-x} , Fe , Fe_2O_3 и, частично, Fe_3O_4 . В процес-

се окисления наблюдается изменение соотношения масс фаз, связанное с фазовыми переходами в приповерхностном слое и, возможно, перераспределением атомов железа и кислорода между слоями. Для радиационно-термического окисления отмечено возрастание на порядок скорости формирования поверхностной структуры, обогащенной железом.

* Авторы выражают глубокую признательность С.В.Пашенко за помощь во время экспериментов по облучению образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фидлер Р. и др. // Поверхность. - 1984. - №7. - С.87.
2. Фидлер Р. и др. // Поверхность. - 1983. - №7. - С.111.
3. Хан Ашраф З. и др. // Поверхность. - 1985. - №1. - С.68.
4. Петрикин Ю.В., Алексеев В.Н., Бычков В.А. и др. // Заводская лаборатория. - 1983. - №11. - С.46.
5. Гитдовиц В.И., Голубев А.А. // Заводская лаборатория. - 1984. - №11. - С.46.
6. Aubertin F., Gonser U., Campbell S.J. // J.Phys.F.:Met. Phys. - 1984. - №14. P.2213.
7. Aubertin F., Gonser U., Campbell S.J. // J.Less-CommonMet. - 1984. - №101. P.437.
8. Барбаш О.М., Коваль Ю.Н. Структура и свойства металлов и сплавов. Кристаллическая структура металлов и сплавов. - Киев: Наукова думка, 1986.
9. Бабикова Ю.Ф., Вакар О.М., Грузин Н.Л. и др. // Известия вузов, физика. - 1983. - №7. - С.10.
10. Нефедов В.И. и др. // Металлофизика. - 1982. - №4. №3. - С.57.
11. Адигамов Б.Я., Лунин В.В., Мирошниченко И.И. и др. // Докл. АН СССР. - 1992. - Т.327. - №4-6. - С.489.
12. Фидлер Р. и др. // Поверхность - 1985. - № 3. - С.141-145.
13. Marwick A.D., Piller R.C., Sivell P.M. // J. Nuclear Materials. 1979. №73, V.1. P.35.
14. Шалаев А.М. Радиационно-стимулированные процессы в металлах. - М.: Энергоатомиздат, 1988.

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ОБЛУЧЕНИЯ НА ЭНЕРГИЮ ДЕФЕКТА УПАКОВКИ МЕТАЛЛОВ

А. А. Пархоменко

Энергия дефекта упаковки (ЭДУ) является важной характеристикой кристаллических материалов, оказывающей значительное влияние на его физические и механические свойства [1]. Так, релаксационные характеристики, дислокационная и дефектная структуры деформируемых кристаллов, процессы отжига, скорость ползучести, пластичность материалов в значительной степени определяются величиной ЭДУ [2]. Она также играет важную роль и в поведении материалов под облучением. Анализ показал [3],