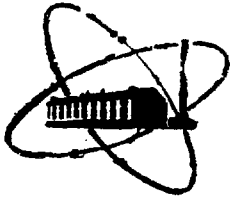


ФЭИ-1293



ФИЗИКО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

А. А. КОРОЛЕВ

**Исследование диффузии циркония-95
в монокристаллическом молибдене**

Обнинск — 1982

УДК 539.219.3

А. А. Королев.

Исследование диффузии циркония-95 в монокристаллическом молибдене.

ФЭИ-1293. Обнинск: ФЭИ, 1982. — 9 с.

Исследована примесная диффузия циркония-95 в монокристаллическом молибдене в интервале температур 1700—2030°C, которая может быть представлена уравнением температурной зависимости коэффициентов диффузии:

$$D = 0,019 \begin{pmatrix} +0,083 \\ -0,015 \end{pmatrix} \exp(-90790 \pm 7130 / RT) \text{ см}^2\text{с}^{-1}.$$

Показано, что параметры полученной температурной зависимости согласуются с представлениями о вакансионном механизме диффузии.

Обсуждаются методические особенности исследования диффузии с применением радиоактивных изотопов в случае, когда диффузانت содержит примесь постороннего β — радиоактивного элемента.

ВВЕДЕНИЕ И ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Известно, что цирконий является одной из важнейших малых добавок, легирующих твердый раствор жаропрочных сплавов на молибденовой основе, которые нашли широкое применение в качестве конструкционного материала различных устройств, работающих при высоких температурах. Нередко уровень этих температур таков, что требуется учитывать диффузионную подвижность легирующих компонентов сплава, которая при наличии градиентов химических потенциалов, возникающих в процессе эксплуатации изделий, приводит к перераспределению концентраций исходных компонент в материале.

Из имеющихся в литературе сведений о диффузии циркония в молибдене нам известны три источника, которые плохо согласуются между собой, что существенно затрудняет использование их в практических расчетах.

К хронологически первому из упомянутых исследований относится работа [1], выполненная в 1964 г. В этой работе изучалась взаимная диффузия в бинарных системах переходных металлов с ОЦК решеткой, в том числе и в системе молибден - цирконий. На диффузионной паре, состоящей из молибдена и сплава молибдена с 10% (по массе) циркония по методу Матано была исследована взаимная диффузия и рассчитан коэффициент диффузии циркония в чистом молибдене, который при температуре 1833°C оказался равен $1,3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. В справочнике [2] по данным работы выполненной в 1966 г., приводятся, полученные методом меченых атомов, температурные зависимости коэффициентов диффузии для двух интервалов температур:

$$T = 950 - 1200^\circ\text{C} \quad D = 3,63 \cdot 10^{-2} \exp(-22200/T) \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \quad (1)$$

$$T = 1360 - 1560^\circ\text{C} \quad D = 1,29 \exp(-29100/T) \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \quad (2)$$

В монографии [3], стр.106, со ссылкой на работу [4] приводится на рисунке график температурной зависимости циркония в молибдене для интервала 1600 - 2000°C без комментариев о методике и условиях проведения исследования. Этот график воспроизведен нами линией "а" на рисунке 1. При сравнении результатов этих работ обнаруживается, что экстраполяция уравнения (2) из работы [2] до температуры 1600°C приводит к значениям коэффициентов диффузии

на три - четыре порядка больше, чем по результатам работ [1,4]. Выяснить причины такого расхождения не представляется возможным; повидному, для температуры 1800°C наиболее достоверно отображает процесс объемной диффузии результат работы [1], выполненной методом Матано. К такому выводу можно прийти, если оценить обсуждаемые данные с точки зрения общих закономерностей диффузии в металлах, например, сопоставив результаты работ с данными по самодиффузии молибдена. На рисунке 1 линией "а" представлены данные работы [4]; точке "к" соответствует значение коэффициента диффузии при 1833°C по данным работы [1], и изображена линией "б" температурная зависимость коэффициентов самодиффузии в молибдене по данным работы [5]. Из рисунка видно, что подвижность примесного атома циркония в молибденовой матрице в соответствии с результатами работы [4] (линия "а") оказывается ниже подвижности атомов матрицы (линия "б"). Это противоречит эмпирическому правилу, согласно которому для твердых растворов примесный атом более легкоплавкого, по сравнению с основой, элемента должен обладать подвижностью большей, чем атом основы. В то же время значение коэффициента диффузии при 1833°C по данным [1] равно $1,3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ удовлетворяет этому правилу и, как будет видно в дальнейшем, удовлетворительно согласуется с настоящим исследованием.

ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Настоящее исследование диффузии циркония в молибдене выполнено с использованием радиоактивного изотопа Zr^{95} . Известно, что в процессе радиоактивного распада этого изотопа образуется радиоактивный изотоп Nb^{95} , обладающий более мягким по сравнению с цирконием β - излучением. Это обстоятельство несколько осложняет экспериментальную процедуру, и понижает точность полученных результатов, что заставляет нас считать результаты данной работы предварительными, требующими дальнейшего уточнения.

Для исследования использовались образцы из монокристаллического молибдена, которые нарезались в виде дисков из монокристаллического прутка диаметром 15 мм. Торцы дисков шлифовали последовательно на шлифовальной бумаге и алмазных пастах, окончательную полировку проводили электролитически, снимая наклепаный слой на толщину 20 - 25 микрон. Смесь изотопов Zr^{95} и Nb^{95}

в виде металла наносили испарением и конденсацией препарата, расплавляемого в лодочке из вольфрамовой фольги, которая нагревалась проходящим током. При напылении образцы помещали в специальные держатели, которые защищали их от нанесения изотопа как на боковые поверхности образцов, так и на кольцевую зону лицевой части образца, отстоящей от края на 1-1,5 мм. Специальный анализ конденсата, напыленного на образцы, который был сделан на гамма-спектрометрической установке "Дангур", показал, что по интенсивности β -излучения оба изотопа, цирконий и ниобий, находятся в конденсате в равных количествах. Образцы с нанесенным изотопом отжигали попарно, сложенными активными поверхностями друг к другу, в печи ТВВ-4 в вакууме $2 \cdot 10^{-6}$ торр. Температуру измеряли оптическим пирометром ЗОП-66, градуировку которого уточняли путем наблюдения процесса плавления чистых металлов непосредственно на используемой печи.

Концентрационные кривые получали методом снятия слоев и измерения β -активности оставшейся части образца. Расчет коэффициентов диффузии проводили в предположении о наличии "мгновенного" источника диффундирующего изотопа с учетом поглощения β -излучения в образце. Коэффициент поглощения определяли путем измерения ослабления интенсивности β -излучения перекоденсированного препарата после прохождения излучения через поглощающие фильтры толщиной от 15 до 600 микрон. Кривая интенсивности промежуточного излучения в зависимости от толщины поглощающего слоя алюминия приведена на рисунке 2. Как видно из рисунка, график ослабления интенсивности в координатах $\ln I$ - x представляет собой две прямые линии, что соответствует наличию в смеси двух изотопов с разными энергиями и, соответственно, с разными коэффициентами поглощения, равными 590 см^{-1} для излучения Nb^{95} и 86 см^{-1} для более жесткого излучения изотопа циркония. Поскольку работа выполнялась с применением β -сцинтилляционных датчиков, первоначально предполагалось разделить β -излучения ниобия и циркония применением фильтров соответствующей толщины (250-280 микрон в соответствии с графиком рис. 2), однако в процессе снятия слоев, применяя фильтры мы обнаружили, что энергия измеряемого излучения после снятия нескольких поверхностных слоев существенно увеличивается. Замеры степени ослабления излучения фильтром из алюминиевой

Фольги толщиной 0,2 мм на образцах после диффузионного отжига показали, что до снятия слоев оно составляет 15-17 раз, а после снятия нескольких слоев уменьшается до 4-х раз. Это позволило сделать естественное предположение, что в процессе диффузии смеси изотопов ниобия и циркония последний, как более легкоплавкий, диффундирует быстрее и на далеких от поверхности образца расстояниях практически свободен от примеси ниобия. Поэтому расчет коэффициентов диффузии проводили с использованием участков концентрационных кривых наиболее удаленных от поверхности и ограниченных чувствительностью регистрирующей аппаратуры.

Значения коэффициентов диффузии, полученные при указанных предположениях приведены в таблице I и на рис. I.

Таблица I

Коэффициенты диффузии циркония в молибдене.

Температура, °C	Время отжига, час.	Коэффициенты диффузии, см ² ·с ⁻¹
1700	165	1,26·10 ⁻¹²
1750	165	2,35·10 ⁻¹²
1750	165	3,40·10 ⁻¹²
1810	144	6,95·10 ⁻¹²
1810	144	5,08·10 ⁻¹²
1860	58	1,64·10 ⁻¹¹
1860	58	1,70·10 ⁻¹¹
1930	55	2,02·10 ⁻¹¹
1930	55	1,42·10 ⁻¹¹
2030	30	4,63·10 ⁻¹¹
2030	30	3,24·10 ⁻¹¹

Температурная зависимость коэффициентов диффузии, вычисленная методом наименьших квадратов (представлена линией "в" на рис. I) описывается уравнением (3):

$$D = 0,019 \left(\begin{matrix} +0,0835 \\ -0,0155 \end{matrix} \right) \exp(-90790 \pm 7130 / RT) \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}. \quad (3)$$

Как видно из рис. I, полученная в настоящем исследовании температурная зависимость коэффициентов диффузии циркония в монокристаллическом молибдене занимает промежуточное положение по сравнению с результатами работ [1] и [4], и лежит несколько выше подобной зависимости для коэффициентов самодиффузии в молибдене по данным [5]. Видно, что разница в коэффициентах диффузии циркония и самодиффузии в молибдене, значительная при температурах около 1700°C практически исчезает при 2000°C , а экстраполяция по уравнению (3) до более высоких температур привела бы к ситуации, аналогичной указанной выше для работы [4], когда подвижность атомов циркония оказывается ниже подвижности атомов более тугоплавкой матрицы. Представляется интересным выяснить в дальнейшем является ли такое качественное изменение соотношения коэффициентов диффузии примеси и самодиффузии матрицы возможным, или это явление связано с погрешностями проведения экспериментов. В нашем случае существенным источником погрешности является наличие в препарате постороннего радиоактивного изотопа. Если принять во внимание, что ниобий должен иметь более низкую подвижность в молибдене по сравнению с цирконием, легко понять, что в конечном итоге погрешность в определении коэффициентов диффузии циркония будет вызвана увеличением крутизны концентрационных кривых, которая будет приводить к получению заниженных коэффициентов диффузии. Таким образом, полученная нами зависимость может считаться нижней границей области определения коэффициентов диффузии циркония в молибдене. В то же время следует заметить, что ниобий, имея коэффициенты диффузии в молибдене близкие к коэффициентам самодиффузии, должен разделяться в процессе диффузии с цирконием тем более эффективно, чем более высокими коэффициентами диффузии обладает цирконий. Однако наши наблюдения не подтверждают результатов работы [3] по данным которой коэффициенты диффузии при сопоставимых температурах должны быть на три порядка выше, чем следует из уравнения (3). В этом убеждает нас и не приведенный в таблице I результат определения коэффициентов при 1645°C (достаточно близкий по температуре к интервалу уравнения (2)), который дал значения их в пределах $2-3 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Это значение почти в 5 раз ниже того, которое следует из основной температурной зависимости

и было опущено нами при расчете параметров уравнения (3). В данном случае, в связи со сравнительно малой продолжительностью диффузионного отжига (115 час.), диффузионное разделение изотопов циркония и ниобия оказалось недостаточным, чтобы возникла возможность использования принятой в данной работе методики оценки.

При рассмотрении полученных в данной работе значений энергии активации и предэкспоненциального множителя с точки зрения общих эмпирических правил можно обнаружить, что значение энергии активации $Q = 90790 \pm 7130$ кал/моль в пределах ошибки измерения удовлетворяет соотношению, принятому для самодиффузии: $Q = 34T_{пл}$, что значение коэффициента диффузии, вычисленное для температуры плавления матрицы равно $2,7 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ не находится в большом противоречии с ожидаемым $1 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, а значение предэкспоненциального множителя, равное 0,019 (более 0,01) также находится в пределах, свойственных "нормальной" диффузии в металлических системах. Таким образом мы имеем основание полагать, что выполненная нами работа ближе, чем другие, известные нам исследования, отображает процесс объемной диффузии циркония в молибдене.

ВЫВОДЫ

1. Процесс диффузии примесного циркония в монокристаллическом молибдене в интервале температур $1700-2030^\circ\text{C}$ описывается уравнением:

$$D = 0,019 \begin{pmatrix} +0,083 \\ -0,015 \end{pmatrix} \exp(-90790 \pm 7130/RT) \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}.$$

2. Параметры уравнения температурной зависимости коэффициентов диффузии циркония в монокристаллическом молибдене удовлетворительно согласуются с эмпирическими правилами, справедливыми для диффузии, проходящей в твердых растворах металлов по вакансионному механизму.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харли К.С., Стидди Дж., Парсонс Л.Д. Взаимодиффузия в бинарных системах переходных металлов с объемноцентрированной кубической решеткой. В кн.: Диффузия в металлах с объемноцентрированной решеткой. Перевод с англ. под ред. С.З.Бокштейна. - М.: Металлургия, 1969. 56с.
2. Особо тугоплавкие элементы и соединения: Справочник. - М.: Металлургия 1969. Авт.: Р.Б.Котельников, С.Н.Башмков, З.Г.Галикбаров, А.И.Каштанов. 89с.
3. Федоров Г.Б., Смирнов А.А. Диффузия в реакторных материалах. - М.: Атомиздат, 1978, 107с.
4. Исследование диффузионных свойств интерметаллического соединения $ZrMo_2$. - В кн. Тезисы докладов Всесоюзной конференции по кристаллохимии интерметаллических соединений. : Львов, 1971, с 66-67.
5. Maier K., Meitzner H., Rein G. *Selfdiffusion in Molybdenum*, *Z Metallkunde*, 1979, Bd. 70, n4, 271-276.

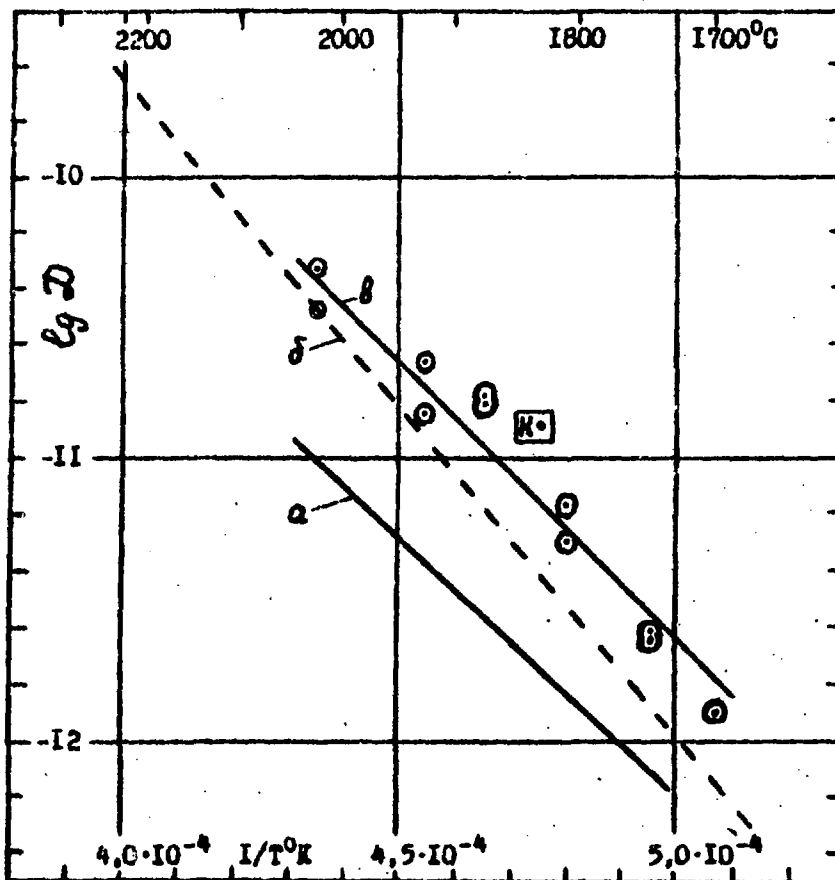


Рис. I. Температурная зависимость и коэффициенты диффузии циркония в молибдене:
а - по данным работы [3,4];
в - по данным настоящего исследования;
к - по данным работы [1];
б - температурная зависимость коэффициентов самодиффузии в молибдене.

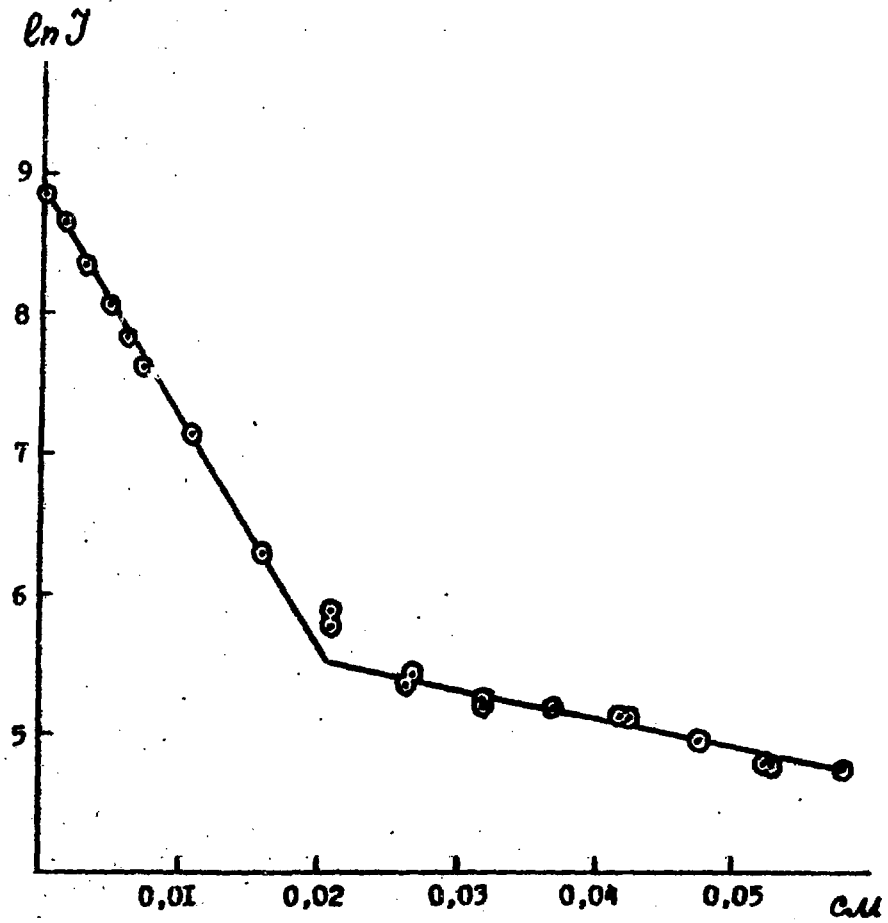


Рис. 2. Кривая поглощения β - излучения препарата радиоактивного циркония в нисобя фильтрах и алюминивой фольге

Технический редактор Н.П.Герасимова

Подписано в печать 29/01-1982 г. Т-05528 Формат 60 x 90 1/16
Офсетная печать. Усл.п.л. 0,6. Уч.-изд.л. 0,4. Тираж 75 экз.
Заказ 268 Цена 6 коп. Видеок 3624. 43И-1293

Отпечатано на ротационте 43И, г.Обнинск

6 коп.

Индекс 3624

Исследование диффузии циркония-95 в монокристаллическом молибдене. ФЭИ-1293. 1982, 1-9.