

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ РОСТА И СЕГРЕГАЦИИ ВКЛЮЧЕНИЙ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВАХ

Н.А. Азаренков, В.Г. Кириченко, О.В. Коваленко, Р.С. Нестаренко
Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина
E-mail: val_kir48@mail.ru; тел. +38(057)335-37-55

На основе экспериментальных данных обнаружена взаимосвязь процессов роста включений интерметаллических фаз и их поверхностной сегрегации в бинарных и тройных сплавах на основе циркония. Увеличение поверхностной концентрации атомов железа связано с увеличением размеров включений при росте температуры отжига деформированных сплавов. Рост степени обогащения поверхностного слоя начинается с температур отжига 900 К и размеров включений 45 нм. Модель асимметричного роста интерметаллических включений, приводящего к их миграции, и позволила определить коэффициент диффузии атомов железа в интерметаллическом включении: $D_{Fe} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$, что на порядок величины ниже коэффициента диффузии Fe в α -цирконии.

PACS: 61.80.Ba

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы циркония и процессы их формирования широко исследуются с применением различных методов, например [1–8]. Циркониевые сплавы с уникально малым поперечным сечением захвата тепловых нейтронов (0,18 б) обладают высокой радиационной и коррозионной стойкостью. Основными проблемами циркониевых сплавов в условиях эксплуатации в качестве материала оболочек тепловыделяющих элементов активной зоны ядерных реакторов являются радиационный рост и радиационная ползучесть вследствие анизотропии α -циркония. Используемые сплавы циркония (Э-110, Э-125, Э-635, Zry-2, Zry-4, M5, ZIRLO) различаются радиационным ростом, радиационной ползучестью, коррозионной стойкостью, высокотемпературной прочностью [9].

Структура диаграмм состояния бинарных циркониевых сплавов изменяется от сравнительно простой – с монотектоидом (сплавы цирконий-ниобий и цирконий-тантал) – до более сложной с эвтектикой, эвтектоидом и промежуточными соединениями, такими как ZrV_2 , $ZrCr_2$, $ZrMo_2$, ZrW_2 . Элементы главных подгрупп III–VI групп периодической системы образуют с цирконием диаграммы состояния либо перитектоидного типа, либо перитектического типа. Эти диаграммы характеризуются повышением температуры полиморфного превращения циркония и наличием большого числа промежуточных фаз. Например, в системе Zr-Al девять таких фаз, в системе Zr-Fe таких фаз пять. Сопротивление ползучести циркония повышается при 773 К благодаря упрочнению либо в результате формирования включений β -твердого раствора в сплавах Zr-Nb, Zr-Ta, либо за счет выделения мелкодисперсных интерметаллидов в сплавах Zr-Fe, Zr-Sn, Zr-Cr, Zr-Mo, Zr-Al. При создании жаропрочных сплавов циркония необходимо принимать во внимание не только структурный фактор – гетерогенность структуры и дисперсность упрочняющих фаз, но и свойства самих упрочняющих фаз. Интерметаллиды циркония (Zr_4Sn , $ZrCr_2$, $ZrFe_2$ и др.) – соединения с

микротвердостью выше, чем у циркония. Максимальной микротвердостью (до 970 К) обладают интерметаллиды $ZrMo_2$ и $ZrCr_2$, более низкую микротвердость имеют интерметаллиды $ZrFe_2$ и Zr_4Sn . Для интерметаллидов характерно сочетание ковалентной и металлической связей. Наблюдаемое разупрочнение интерметаллидов Zr_4Sn , Zr_2Ni и Zr_2Cu связано с более значительным ростом доли металлического типа связи при увеличении температуры. Наиболее высокие жаропрочные параметры в случае интерметаллидов $ZrMo_2$ и $ZrCr_2$, упрочняющих матрицу сплавов.

Таким образом, важной задачей является исследование процессов фазообразования и формирования интерметаллидов в сплавах циркония сложного состава.

Обнаруженная нами ранее [10] приповерхностная сегрегация интерметаллических включений в сплавах позволяет на микроскопическом уровне изучить роль выделений, механизмы и пути повышения радиационной и коррозионной стойкости циркониевых сплавов. Исследование радиационно-стимулированных изменений структурно-фазового состояния циркониевых сплавов и анализ модифицирующего воздействия на приповерхностные слои полезны и необходимы для обоснованного и целенаправленного выбора типа и вида обработки поверхности сплавов циркония с целью повышения коррозионной и радиационной стойкости, а также для прогнозирования изменения свойств материалов при воздействии облучения и коррозии.

Целью настоящей работы являются исследование комбинированных процессов роста и поверхностной сегрегации включений интерметаллических фаз в бинарных и тройных сплавах на основе циркония.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для проведения исследования были изготовлены сплавы: Zr-1,03 ат.%Fe; Zr-0,51 ат.%Fe; Zr-0,51 ат.%Fe-M (M = Nb, Sn, Ta). Методика их приготовления описана в [11]. Деформированные фольги отжигали в вакуу-

ме $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па при 770...1060 К в течение 1 ч. Использовалась мессбауэровская спектроскопия на ядрах ^{57}Fe в геометрии обратного рассеяния с регистрацией электронов внутренней конверсии (МСКЭ). Рентгеноспектральный анализ поверхности отожженных образцов сплавов циркония производили на спектрометре «Самбах MBX 268». Рентгенографическое исследование сплавов проводили на установке ДРОН-3,0 в $\text{Cu-}k_{\alpha}$ -излучении. Рентгеноструктурный анализ показал, что на всех этапах термомеханической обработки (ТМО) сплавов на основе циркония фазовый состав представлен только α -фазой Zr. Использовали просвечивающий электронный микроскоп ЭМ-200 с разрешающей способностью 15 Å при ускоряющем напряжении 125 кВ. Анализ поверхности образцов производили с помощью сканирующих электронных микроскопов JEOL JSM-840 и «Quanta 3D».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим последовательно результаты исследования процессов поверхностной сегрегации включений интерметаллических фаз, роста включений и взаимосвязи процессов роста и сегрегации включений.

На рис. 1 приведены зависимости величины эффекта рассеяния (вверху) и квадрупольного расщепления (внизу) спектров рассеяния на ядрах ^{57}Fe от температуры отжига деформированного сплава Zr-1,03 ат.%Fe.

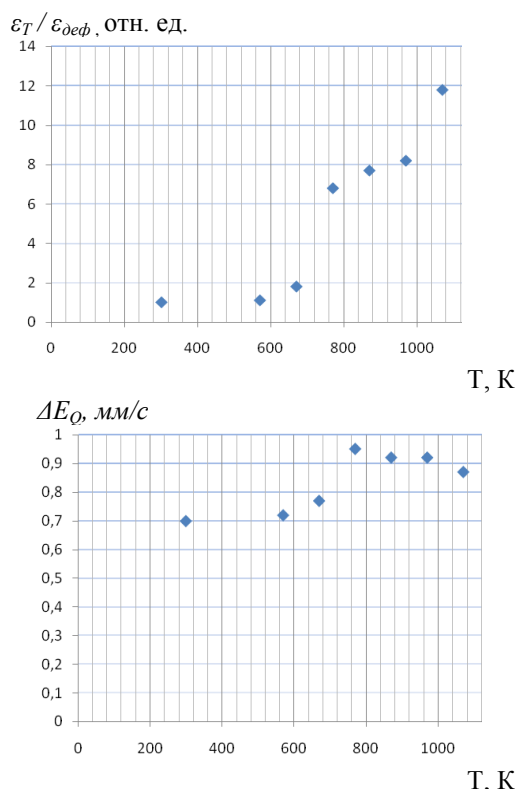


Рис. 1. Зависимости величины эффекта рассеяния (вверху) и квадрупольного расщепления ΔE_Q (внизу) на ядрах ^{57}Fe от температуры отжига сплава Zr-1,03 ат.%Fe

Видно резкое увеличение эффекта рассеяния начиная с температуры отжига $T = 670$ К при соот-

ветствующем увеличении квадрупольного расщепления. Значения изомерного сдвига неизменны. Это свидетельствует об изменении симметрии фазы типа Zr_3Fe в процессе сегрегации фаз в поверхностном слое до 3000 Å (в соответствии с разрешающей способностью метода мессбауэровской спектроскопии с регистрацией электронов внутренней конверсии).

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.

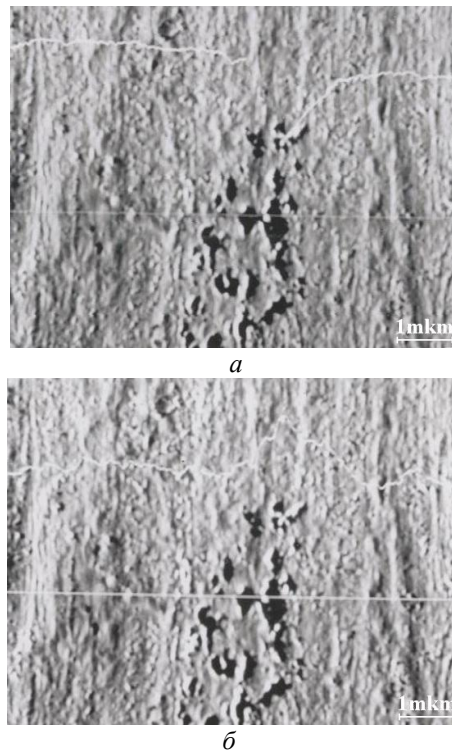


Рис. 2. Распределение Zr (а) и Fe (б) по линии сканирования поверхности сплава Zr-1,03 ат.%Fe после отжига

Расчет χ проводили по формуле: $\chi = (y/1-y)/(x/1-x)$, где x – объемная концентрация изотопа ^{57}Fe ; y – поверхностная концентрация примеси ^{57}Fe .

Концентрацию C_{Fe} рассчитывали по формуле $C_{\text{Fe}} = C_{\text{исх}} \chi$, где величина $C_{\text{исх}}$ – поверхностная концентрация примеси ^{57}Fe в составе исходной интерметаллической фазы в слое до 3000 Å; χ – степень обогащения поверхностного слоя интерметаллическими включениями. Отметим, что по данным МСКЭ и рентгеноспектрального анализа наблюдается существенное обогащение поверхностного слоя циркониевых сплавов интерметаллическими включениями.

Повышение концентрации интерметаллидов на поверхности можно проиллюстрировать с помощью рис. 2, на котором приведены микрофотографии, полученные с применением рентгеноспектрального анализа и характеризующие распределение элементов на поверхности сплава Zr-1,03 ат.%Fe (после отжига при 770 К в течение 15 ч). Наблюдается

уменьшение концентрации Zr и увеличение концентрации легирующей добавки Fe, входящей в состав интерметаллической фазы Zr_3Fe , что и проявляется в распределении элементов по сечению включения.

В двойной системе Zr-Fe обнаружено пять интерметаллических соединений: Zr_4Fe , Zr_3Fe , Zr_2Fe , $ZrFe_2$ и $ZrFe_3$ [13, 14]. Предел растворимости Fe в α -Zr уменьшается от $(0,015 \pm 0,001)\%$ при (943 ± 10) К до $(0,004 \pm 0,001)\%$ при (713 ± 10) К [15]. Вследствие столь малой растворимости, при легировании циркония в металлической матрице сплавов образуются выделения интерметаллических фаз сложного состава (размером 10...100 нм). Стабильная при комнатной температуре фаза Zr_3Fe образуется после высокотемпературного отжига ($1100 \dots 1200$ К) и имеет орторомбическую структуру типа Re_3B с $a = 3,326 \text{ \AA}$, $b = 10,988 \text{ \AA}$, $c = 8,807 \text{ \AA}$. В структуре атомы Fe имеют только одно положение и шесть атомов Zr в качестве ближайших соседей (рис. 3).

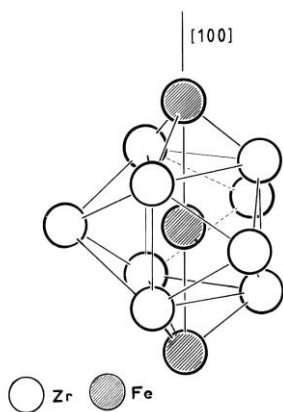


Рис. 3. Атомное окружение железа в Zr_3Fe

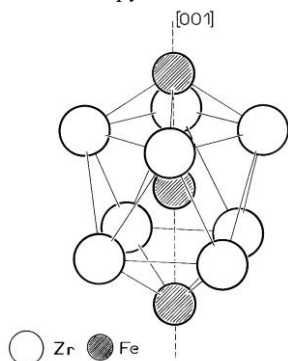


Рис. 4. Атомное окружение железа в фазе Zr_2Fe

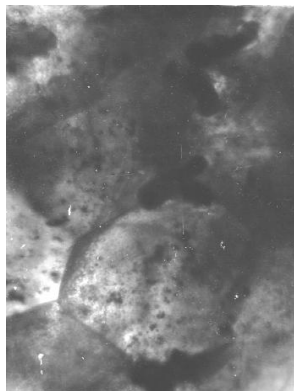


Рис. 5. Микроструктура сплава Zr-Nb-Fe при температуре отжига 870 К в течение 5 ч

Фаза Zr_2Fe имеет структуру типа $CuAl_2$ (тетрагональную, типа C_{16}) с параметрами кристаллической решетки $a = 6,39 \text{ \AA}$, $c = 5,60 \text{ \AA}$, $a/c = 0,88$ (рис. 4). В этой структуре только одно положение атомов Fe с восемью атомами Zr (удаленными на $2,75 \text{ \AA}$) и двумя атомами Fe (удаленными на $2,80 \text{ \AA}$) – в качестве ближайших соседей. Атомы Zr имеют ближайшими соседями 11 атомов Zr и четыре атома Fe.

Расстояние между атомами Fe-Zr ($2,75 \text{ \AA}$) меньше, чем сумма металлических радиусов ($2,87 \text{ \AA}$), что указывает на значительное, относящееся к притяжению, взаимодействие между разноименными атомами [15]. В Zr_2Fe два атома железа и восемь атомов циркония образуют закрытую архимедовскую антипризму, а в Zr_3Fe ближайшие соседи образуют закрытую тригональную призму (см. рис. 3, 4)

Обнаружено уширение рентгеновских рефлексов деформированных сплавов, причиной чего является увеличение плотности дислокаций в поверхностном слое, кроме того, на образовавшихся дефектах возможно формирование выделений второй фазы. При исследовании выделений второй фазы. На рис. 5 показана микроструктура, характерная для сплава Zr-0,31 ат.%Fe-0,5 ат.%Nb.

Выделение второй фазы в сплавах Zr-0,31 ат.%Fe-0,5 ат.%Nb наблюдается в виде соединения Zr_2Fe с частичной заменой циркония ниобием. Это подтверждается данными по мессбауэровской спектроскопии сплавов. Увеличение размеров частиц второй фазы можно связать с тем, что по мере увеличения температуры отжига и времени выдержки при одной и той же температуре происходит их коагуляция. Такой характер распределения второй фазы присущ для образцов с температурой отжига 870 К и выше. Исходя из этого, можно предположить, что образование выделений в определенных местах связано с величиной температуры отжига, т. е. если температуры отжига близки к температурам, при которых происходит полигонизация структуры материала, то вторая фаза выделяется в объеме зерна; по мере увеличения температуры отжига выделения происходят как по границам, так и по всему объему. Образование выделений по границам зерен при более высоких температурах отжига благоприятно с термодинамической точки зрения. Важными процессами являются, во-первых, образование более стабильных выделений и, во-вторых, их укрупнение, обусловленное свободной энергией границы между выделением и матрицей. Процесс укрупнения микроструктуры и высвобождения энергии поверхностей раздела обусловлен более высокой растворимостью мелких частиц, имеющих большее отношение площади их поверхности к объему [15].

На рис. 6 показаны зависимости интенсивности спектров рассеяния поверхности сплава Zr-0,31 ат.%Fe-0,5 ат.%Nb от температуры отжига для двух времен отжига (5 и 15 ч). Данные рис. 6 подтверждаются результатами рентгеноспектрального анализа поверхности сплавов (рис. 7).

По микроструктурным данным оцениваются размеры включений и средние расстояния между

ними в сплавах для разных температур отжига, по электронно-микроскопическим данным наблюдается аномальный рост зерен и субзерен циркониевой матрицы сплавов начиная с температур $T = 720$ К. Средний размер включений, составляющий в деформированных сплавах $100 \dots 200$ Å, возрастает при отжиге в 3–4 раза, а средние расстояния между включениями от значений $300 \dots 400$ Å возрастают в 3–5 раз в зависимости от состава сплава.

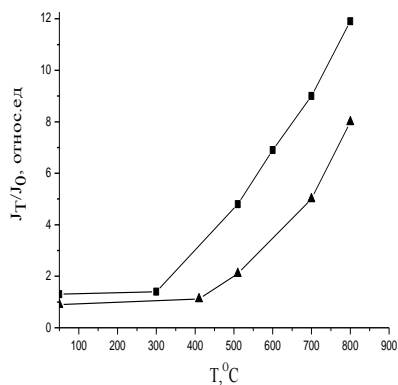


Рис. 6. Зависимости относительной величины эффекта рассеяния от температуры отжига для сплава Zr-0,31 ат.%Fe-0,5 ат.%Nb:

■ – 15 ч, ▲ – 5 ч

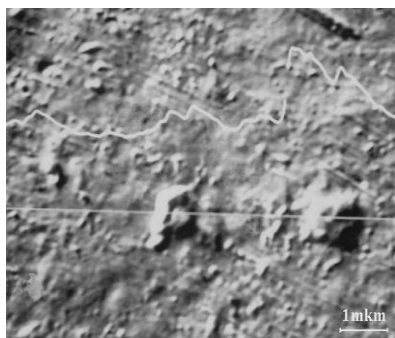


Рис. 7. Субструктура сплава цирконий-железо-ниобий: распределение Fe по линии сканирования

На рис. 8, 9 приведены 3D-диаграммы зависимостей поверхностной концентрации атомов железа от размера включений и температуры отжига сплава Zr-0,31 ат.%Fe-0,5 ат.%Nb в различных диапазонах температур отжига.

Увеличение поверхностной концентрации атомов железа в составе включений интерметаллических фаз коррелирует с увеличением размеров включений при росте температуры отжига сплавов. Видно, что значительный рост степени обогащения происходит начиная с температур отжига 900 К и увеличения размеров включений с 45 нм.

В монографии [16] предложена модель совместных процессов диффузии, роста и миграции интерметаллидов, приводящих к сегрегации включений интерметаллических фаз. При этом концентрация элементов в сегрегациях может во много раз превышать их объемное содержание. При росте включений интерметаллической фазы в системе Zr-Zr₃Fe, где компоненты Zr и Fe практически взаимно не растворимы, атомы компонентов в пределах включения интерметаллической фазы диффундируют по позициям своей подрешетки с подвижностями,

определяемыми коэффициентами диффузии D_{Zr}^i и D_{Fe}^i . В стационарном режиме в пределах включения интерметаллической фазы Zr₃Fe имеются направленные потоки атомов Zr и Fe. Для потоков I_{Zr} , I_{Fe} атомов Zr и Fe в пределах включения выполняется соотношение $\frac{\partial}{\partial x}(I_{Zr} + I_{Fe}) = 0$.

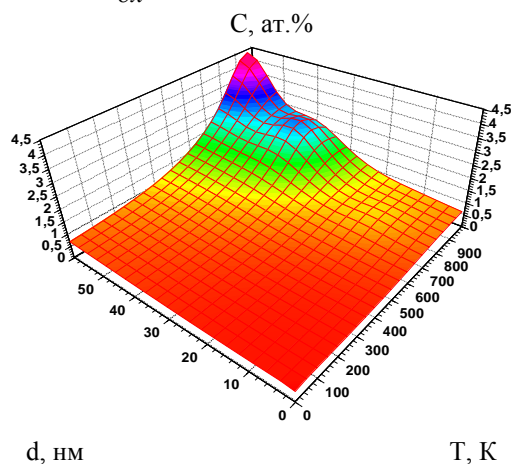


Рис. 8. 3D-диаграмма зависимости поверхностной концентрации атомов железа от размера включений и температуры отжига сплава Zr-Fe-Nb в расширенном диапазоне температур отжига

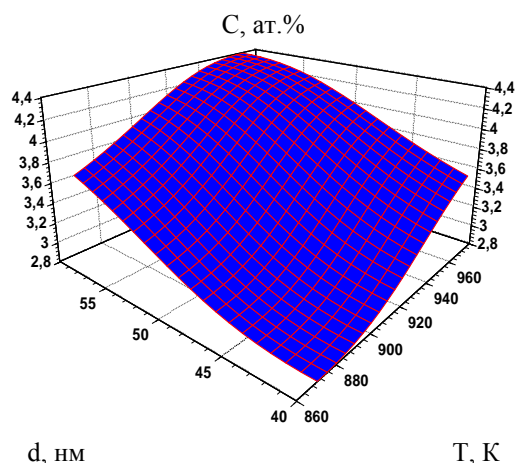


Рис. 9. 3D-диаграмма зависимости поверхностной концентрации атомов железа от размера включений и температуры отжига сплава Zr-Fe-Nb при повышенных температурах отжига

Значение коэффициента диффузии атомов Zr ($1,0 \cdot 10^{-7}$ см²/с) в α-цирконии значительно ниже, чем коэффициент диффузии атомов Fe ($2,5 \cdot 10^{-2}$ см²/с) в диапазоне температур 750...840 °С, т. е. один из коэффициентов диффузии на пять порядков величины меньше [17]. С другой стороны, измерены коэффициенты диффузии методом меченых атомов в поликристаллическом сплаве Zr-0,28 ат.%Fe при $T = 733 \dots 1070$ К. Коэффициент диффузии Fe в $\sim 10^8$ раз больше соответствующего коэффициента самодиффузии в α-Zr [18]. Такой разброс значений коэффициентов диффузии, по-видимому, связан с различной микроструктурой сплавов и разными механизмами диффузии. Так, в [19] показано, что сегре-

гация Fe к поверхности монокристалла сплава Zr-0,06 ат.%Fe привела к образованию выделений фазы Zr_3Fe , занимающих около 15% общей площади поверхности сплава. 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. Эти результаты подтверждают наши данные [20] и коррелируют с полученными для поликристаллических сплавов. Обогащение объема поверхностного слоя до значения 12 ат.% Fe соответствует участку площади поверхности, занимаемой выделениями фаз в количестве около 15%. Логичным является и заключение об объемном характере диффузии в случае монокристалла в отличие от поликристаллов, для которых миграция включений связана с миграцией границ зерен.

Главным в комбинированном процессе роста и сегрегации является то, что рост включения интерметаллической фазы сопровождается миграцией включения как целого. Это значит, что рост отдельного включения интерметаллической фазы происходит асимметрично, поэтому число атомных плоскостей, содержащих компоненты Zr и Fe, при росте включений интерметаллических фаз различается, что и означает движение включения интерметаллической фазы целиком. Как указано выше, плотность дислокаций наибольшая в тонком приповерхностном слое, – это и есть причина движения включений интерметаллических фаз к поверхности с одновременным ростом интерметаллических включений.

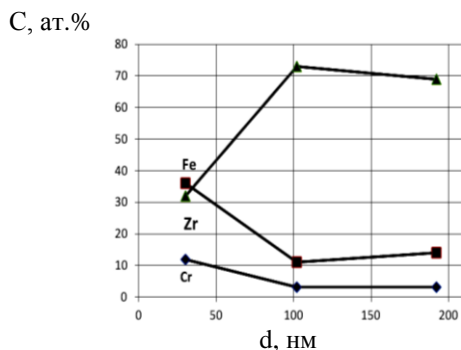
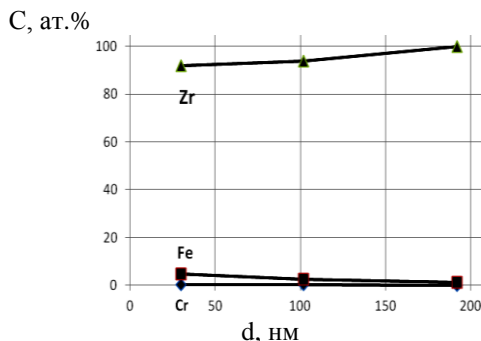


Рис. 10. Селективные по глубине данные рентгеноспектрального анализа для энергий зондирующего пучка для различных участков поверхности образца

Процесс сегрегации железосодержащих интерметаллических включений в поверхностном слое

иллюстрируется данными рис. 10, полученными с помощью электронного зонда на краю включения (см. рис. 10,а) и в центре включения (см. рис. 10,б). Видно, что в центре включения концентрация Zr уменьшается, а концентрация Fe – увеличивается.

Рост интерметаллида [16] типа A_xB_y происходит со скоростью $V_B = \frac{1}{n} I_A^i \omega^i = \frac{x+y}{y} D_A^i \frac{\partial C_A^i}{\partial x}$, где w – средний объем на атом сорта А или В. Тогда скорость роста интерметаллида равняется $\frac{dL^i}{dt} = \left(\frac{x+y}{y} D_A^i + \frac{x+y}{y} D_B^i \right) \frac{\partial C_B^i}{\partial x}$, а скорость его перемещения будет равна $V_i = (D_A^i - D_B^i) \frac{\partial C_A^i}{\partial x}$.

Так, в сплавах на основе Zr выделяются интерметаллические фазы: $Zr_3Fe(Zr_{0,75}Fe_{0,25})$; $Zr_2Fe(Zr_{0,67}Fe_{0,33})$; $Zr_2(Fe, M)_2$ и $Zr(Fe, M)_2$, где $M_e = Cr, Nb, Mo, Ta$.

Предположим, что коэффициент диффузии в объеме включений интерметаллических фаз не зависит от концентрации. Толщина растущего слоя интерметаллической фазы $d = \frac{D}{bw}$, где D – коэффициент диффузии; b – коэффициент граничной кинетики переноса атомов. При этом $\bar{D}_i^2 = \frac{D_i b_i w d_i}{D_i + b_i w d_i}$, где i – Zr, Fe. Обычно $\lambda \approx \frac{D}{bw}$, тогда при $D \sim 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$, $w \sim 5 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$, $b \sim 10^9 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ получим $d = 0,1 \text{ мкм}$.

Но это значение превышает размер включений интерметаллических фаз в исследованных сплавах циркония. Для анализа комбинированного процесса роста и миграции включений интерметаллических фаз рассмотрим простой случай равенства нулю парциального коэффициента диффузии ($D_{Zr} = 0$). Один из коэффициентов диффузии практически равен 0. Пусть $D_{Zr}^i = 0$, тогда скорость смещения границы матрица–включение $Zr-Zr_xFe_y$ равна $V_{Fe} = -I_{Fe} W_{Fe} = D_{Fe} \frac{\partial C_{Fe}}{\partial x}$. Движение включений интерметаллических фаз может происходить со скоростью большей, чем скорость границы. Для определения D_A^i и D_B^i нужны значения $\partial C_A^i / \partial x$.

Для оценки этих параметров и определения коэффициента диффузии железа в мигрирующих и растущих включениях интерметаллических фаз используем данные рис. 10 по изменению концентрации железа, так как изменение концентрации циркония обусловлено замещением части поверхностного слоя циркониевой матрицы сплавов. Ранее оценили максимальное значение скорости миграции включений интерметаллических фаз в поверхностный слой, которое составило $V_{Fe} = 10^{-9} \text{ м/с}$ [20]. Сравнение этих данных со значениями скоростей миграции границ зерен подтверждает предположение о переносе интерметаллических фаз в поверхностный слой при перемещении границ зерен.

Для скорости смещения границы матрица–включение используем выражение $V_{Fe} = D_{Fe} \frac{\partial C_{Fe}}{\partial x}$.

В результате простых выкладок получим значение коэффициента диффузии атомов железа в интерметаллическом включении: $D_{Fe} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$. Учитывая строение фаз $Zr_3Fe(Zr_{0,75}Fe_{0,25})$, $Zr_2Fe(Zr_{0,67}Fe_{0,33})$ (см. рис. 3, 4), можно предположить, что диффузия атомов железа происходит по направлениям [100] и [001] соответственно. Возможно, включения интерметаллических фаз ориентированы именно в этих направлениях, а сам процесс сегрегации интерметаллических включений в приповерхностный слой при отжиге деформированных сплавов носит обратимый характер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе экспериментальных данных, полученных с помощью электронной микроскопии, рентгеноспектрального анализа и мессбауэровской спектроскопии поверхности, проанализированы комбинированные процессы роста и поверхностной сегрегации включений интерметаллических фаз в бинарных и тройных сплавах на основе циркония. Обнаружено, что увеличение поверхностной концентрации атомов железа связано с увеличением размеров включений при росте температуры отжига сплавов. Рост степени обогащения начинается с температур отжига 900 К и размеров включений 45 нм. В рамках простой модели асимметричного роста интерметаллических включений, приводящего к их миграции и взаимодействию с границами зерен, определен коэффициент диффузии атомов железа в интерметаллическом включении: $D_{Fe} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$, что ниже, чем коэффициент диффузии атомов Fe в α -цирконии ($2,5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. R.J.H. Clark, D.C. Bradley, P. Thornton. *The chemistry of titanium, zirconium and hafnium*. Oxford, 1975, p. 434.
2. *Металлургия циркония и гафния* / Под ред. Л.Г. Нехамкина. М., 1979, с. 324.
3. G.A. Delvecchio, O. Northwood, J. Rezek. The influence of aluminum on the stability of quenched β -Zr-Mo // *J. Nucl. Mater.* 1970, v. 35, N 1, p. 67-72.
4. K.P. Gupta. The Nb-Ni-Zr System (Niobium-Nickel-Zirconium) // *Journal of Phase Equilibria*. 2000, v. 21, N 5, p. 485-493.
5. B. Cox, V.G. Kritsky, C. Lemaignan, V. Polley, I.G. Ritchie, H. Ruhmann, V.N. Shishov, Yu.K. Bibilashvili, A.V. Nikulina. *IAEA-TECDOC-996, Water-side Corrosion of Zirconium Alloys in Nuclear Power Plants*. Vienna: IAEA, 1998, p. 313.
6. G. Maussner, E. Ortlieb, H.-G. Weidinger. Basic properties of zirconium alloys with respect to mechanical and corrosion behavior // *Mater. Nucl. React. Core Appl.: Proc. Int. Conf., Bristol. 27-29 Oct., 1987*. London, 1987, v. 1, p. 49-55.
7. А.К. Шиков, А.Д. Никулин, В.А. Никулина и др. Современное состояние и перспективы развития производства циркония и его сплавов и изделий из них // *Физика и химия обработки материалов*. 2001, №6, с. 5-14.
8. В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Д. Лавриненко, К.А. Линдт, А.П. Мухачев, Н.Н. Пилипенко. *Цирконий и его сплавы: технологии производства, области применения*: Обзор. Харьков: ННЦ ХФТИ, 1998, 89 с.
9. M.I. Solonin, F.G. Reshetnikov, V.A. Nikulina. New construction materials for active zone in nuclear power plants // *Nucl. Mater.* 2004, v. 25, p. 12-14.
10. В.Г. Кириченко, В.В. Чекин. Мессбауэровское исследование приповерхностной сегрегации в сплавах циркония // *Взаимодействие мессбауэровского излучения с веществом*. М.: Изд-во МГУ, 1987, с. 18-21.
11. В.Г. Кириченко, А.И. Кирдин. Ядерно-физическое металловедение сплавов циркония // *Вісник Харківського національного університету. Сер. фізична «Ядра, частинки, поля»*. 2008, №823, с. 25-45.
12. В.В. Игрушин, В.Г. Кириченко, В.В. Чекин. Фазовые превращения при отжиге в деформированных железосодержащих сплавах на основе α -Zr // *Вопросы применения ядерных излучений*. М.: МИФИ, 1991, с. 119-123.
13. F. Aubertin, U. Gonser, S. Campbell. An appraisal of the phases of the Zirconium-Iron system // *Z. Metallkunde*. 1985, N 4, p. 237-244.
14. F.N. Rhines, R.W. Gould. The zirconium-iron system // *Advan. X-ray Anal.* 1963, v. 6, p. 62-73.
15. M.M. Stupel, B.Z. Weiss. Determination of Fe solubility in α -Zr by Mossbauer spectroscopy // *Scr. Met.* 1985, v. 19, N 6, p. 739-740.
16. Я.Е. Гегузин. *Диффузионная зона*. М.: «Наука», 1979, с. 344.
17. Н.А. Минина. К вопросу о диффузии в цирконии // *Теплофизические свойства веществ и материалов*. 1983, №19, с. 68-81.
18. H. Nakajima, G.M. Hood, R.J. Schultz. Diffusion of ^{59}Fe in single-crystal α -Zr // *Phil. Mag. B*. 1988, v. 58, N 3, p. 319-337.
19. C.S. Zhang. The Segregation of Fe on the Zr Surface // *Surf. Sci.* 1995, v. 338, p. 157-168.
20. В.Г. Кириченко, А.И. Кирдин. Фазовый состав и миграция включений интерметаллидов в сплаве Zr- ^{57}Fe // *Вісник Харківського національного університету. Сер. фізична «Ядра, частинки, поля»*. 2005, №710, с. 78-84.

Статья поступила в редакцию 23.03.2016 г.

ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСІВ РОСТУ ТА СЕГРЕГАЦІЇ ВКЛЮЧЕНЬ ІНТЕРМЕТАЛІЧНИХ ФАЗ У ЦИРКОНІЄВИХ СПЛАВАХ

М.О. Азаренков, В.Г. Кіріченко, О.В. Коваленко, Р.С. Нестаренко

На основі експериментальних даних виявлено взаємозв'язок процесів росту включень інтерметалічних фаз та їх поверхневої сегрегації в бінарних та трійних сплавах на основі цирконію. Збільшення поверхневої концентрації атомів заліза пов'язано зі збільшенням розмірів включень при рості температури відпалювання деформованих сплавів. Зростання ступеня збагачення поверхневого шару починається з температур відпалу 900 К і розмірів включень 45 нм. Модель асиметричного зростання інтерметалічних включень, що приводить до їх міграції, і дозволила визначити коефіцієнт дифузії атомів заліза в інтерметалічному включенні: $D_{\text{Fe}} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$, що на порядок нижче величини коефіцієнта дифузії Fe в α -цирконії.

THE FEATURES OF THE GROWTH AND SEGREGATION PROCESSES OF INTERMETALLIC PHASES INCLUSIONS IN ZIRCONIUM ALLOYS

N.A. Azarenkov, V.G. Kirichenko, O.V. Kovalenko, R.S. Nestarenko

On the basis of experimental data in work the interrelation of processes of growth of inclusions of intermetallic phases and their surface segregation in binary and threefold alloys on the basis of zirconium is found. The increase of surface concentration of iron atoms associated with the increase in the size of inclusions with increasing temperature of annealing of the deformed alloys. Increasing of the degree of enrichment of the surface layer begins with an annealing temperature of 900 K and 45 nm sized inclusions. Model of asymmetric growth of the intermetallic inclusions, leading to their migration have enabled us to determine the diffusion coefficient of iron atoms in intermetallic inclusion of $D_{\text{Fe}}=3.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, which is an order of magnitude below the diffusion coefficient of Fe in α -zirconium.