

ДИФФУЗИЯ ТИТАНА В СПЛАВАХ ЦИРКОНИЙ — ВОДОРОД И ЦИРКОНИЙ — ДЕЙТЕРИЙ

И. О. Башкин, Е. И. Рабкин, Б. Б. Страумал

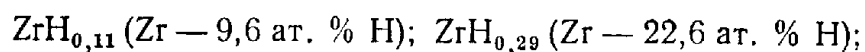
С помощью микрорентгеноспектрального анализа измерены коэффициенты взаимной диффузии в диффузионных парах титан — цирконий и титан — сплавы циркония с водородом и дейтерием в области существования β -фазы с ОЦК решеткой. Показано, что внедренные в цирконий водород и дейтерий повышают энергию активации диффузии атомов замещения. На основе данных о взаимной диффузии проведен термодинамический анализ твердых растворов Ti—Zr, легированных H и D, оценена температура плавления гидрида и дейтерида циркония.

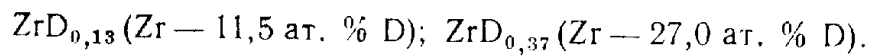
Известно, что если титановый сплав насытить водородом, то деформируемость этого сплава в определенных условиях существенно возрастает [1]. Механические свойства металлов зависят от многих характеристик. Одной из возможных причин увеличения деформируемости может быть рост диффузионной подвижности атомов матрицы при ее насыщении межузельными атомами водорода. Очевидного ответа на вопрос о том, как влияет водород на самодиффузию и гетеродиффузию примесей замещения в матрице, нет. Этот вопрос имеет не только прикладное значение. Он является частью большой неизученной проблемы о влиянии примесей внедрения, которые расположены в междоузлиях и могут перемещаться по решетке без участия вакансий, на диффузию атомов матрицы, которые занимают решеточные места и могут перемещаться только путем обмена местами с вакансиями.

Нами была исследована гетеродиффузия титана в цирконии, насыщенном водородом или дейтерием. Титан и цирконий образуют диаграмму с полной взаимной растворимостью в твердом состоянии как выше, так и ниже аллотропического превращения из α -фазы с ГПУ решеткой в β -фазу с ОЦК решеткой [2]. Чтобы не усложнять задачу, диффузию изучали при температурах выше этого перехода.

Растворимость H и D в β -фазе титана и циркония достаточно велика и приближается к 50 ат. % [2]. При этих температурах парциальное давление водорода над сплавами TiH_x в несколько раз выше, чем над сплавами ZrH_x с той же концентрацией водорода (например, при $T \approx 930^\circ C$ они равны 10^5 и $1,3 \cdot 10^4$ Па для $TiH_{0,5}$ и $ZrH_{0,5}$, соответственно) [3]. Поскольку коэффициент диффузии атомов H и D на много порядков выше, чем для атомов замещения, можно считать, что во время диффузионного отжига химический потенциал атомов внедрения одинаков всюду в диффузионной паре. Это означает, что в диффузионной паре, составленной из титана и циркония, основное количество изотопа водорода будет содержаться в Zr, концентрация его в диффузионной зоне будет уменьшаться в направлении увеличения концентрации Ti до близкой к нулю величины в самом титане. Если в начале отжига водород ввести в титан, то основная его масса через газовую фазу мигрирует в цирконий раньше, чем произойдет заметная диффузия металлических компонентов. Таким образом, наша постановка работы подразумевает, что о зависимости коэффициента взаимной диффузии металлов от концентрации атомов внедрения можно судить только в области, богатой цирконием. Для получения первых общих оценок такая постановка вполне оправдана.

В качестве исходных материалов использовали йодидный титан и цирконий, которые были подвергнуты электронно-лучевому переплаву в вакууме. После этого концентрация углерода в титане составляла 0,01 ат. %, а кислорода 0,02 ат. %. Было приготовлено два сплава циркония с водородом и два — циркония с дейтерием:





Для изготовления сплавов навески циркония, вырезанные из одного слитка, отжигали в вакууме 10^{-7} Па при 800° в течение 20 мин. Затем в реактор с навеской напускали дозированное количество изотопа водорода, полученного термическим разложением TiH(D)_2 . Основное количество водорода (дейтерия) поглощалось по мере поступления его в реактор, остальное — в процессе медленного (около 5 час) охлаждения печи.

Концентрацию изотопа определяли с точностью 1 ат. % методом взвешивания образцов до и после насыщения. Образцы для диффузионных отжигов вырезали на электронском станке в форме «четвертушки» цилиндра диаметром 19 мм и высотой 3 мм (циркониевые) или 2 мм (титановые). Будущую поверхность контакта титана и сплавов циркония механически шлифовали и полировали. На поверхность сплавов циркония с помощью ионно-плазменного напыления был нанесен слой титана толщиной 5—10 мкм. Перед нанесением титана поверхность образцов очищали тлеющим разрядом в аргоне в течение 5 мин непосредственно в камере напыления. Таким образом, при диффузионном отжиге в контакт приводили не титан с цирконием,

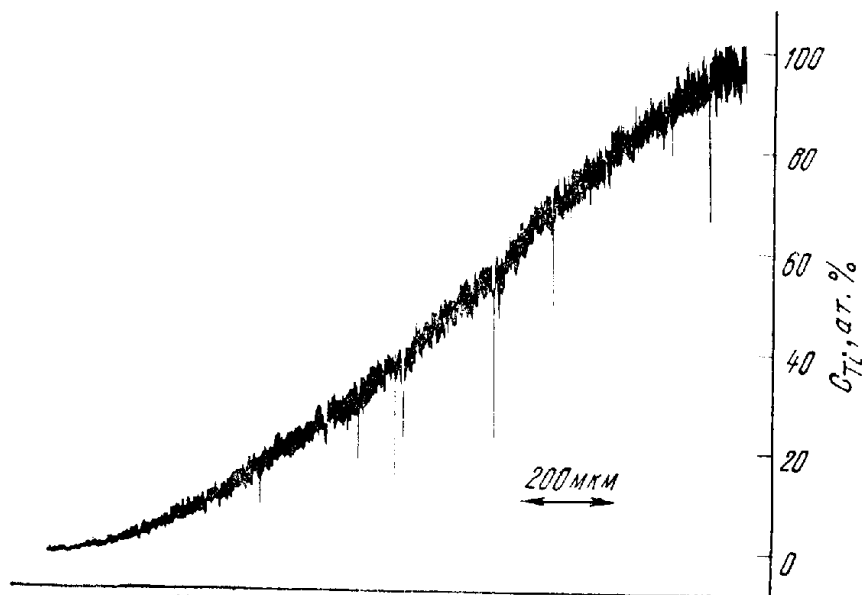


Рис. 1. Распределение концентрации титана в диффузионной зоне пары Ti—Zr. Отжиг при температуре 983°C .

а титан со слоем титана на поверхности циркония. Следовательно, поверхность первоначального контакта Ti и Zr формировалась не в ампуле для диффузионного отжига, в относительно «грязных» условиях, а в вакууме 10^{-7} Па, непосредственно после очистки поверхности тлеющим разрядом.

Диффузионные пары Ti—ZrH(D)_x скрепляли молибденовой проволокой и запаивали в откачанные кварцевые ампулы ($\sim 10^{-5}$ Па). Сплавы с разной концентрацией водорода и дейтерия находились в отдельных ампулах. Внутренний объем ампул составлял 3—5 см³. В каждую ампулу помещали также около 1 г титановой стружки, предназначенной для поглощения остаточных газов. Влияние ее на перераспределение водорода в связи со сказанным выше считали незначительным. Было проведено четыре диффузионных отжига при температурах 943, 983, 1023 и 1063°C продолжительностью 48, 63, 44,5 и 48 ч соответственно. Точность поддержания температуры составляла $\pm 2^\circ\text{C}$.

После отжигов образцы заливали сплавом Вуда в цилиндрических оправках. Затем перпендикулярно исходной поверхности контакта механически снимали слой толщиной 1—1,5 мм. Полученную поверхность обрабатывали шлифовальной бумагой и полировали порошком SrO_3 на сукне.

Распределение концентрации циркония на полученных шлифах изучали с помощью локального микрорентгеноспектрального анализа на приборе JXA-5. Вводили все необходимые для качественного анализа поправки [4]. В диффузионной зоне во всех изученных сплавах образования пор не происходило, как это наблюдалось и ранее при исследовании взаимной диффузии Ti и Zr [5, 6]. Поэтому мы не вводили маркеров на исходном контакте титана и циркония.

Пример исходного координатного распределения концентрации титана по глубине диффузионной зоны представлен на рис. 1. Это распределение соответствует отжигу при температуре 983°C диффузионной пары Ti—Zr. Концентрационная зависимость коэффициента взаимной диффузии определялась с помощью простейшего дис-

кретного варианта метода Матано [7]. Таблица значений функции $\epsilon(x)$ задавалась с шагом 2% по концентрации, а соответствующие им координаты определяли как среднюю точку интервала пересечения координатного распределения с горизонталью $\epsilon = \epsilon_i$. Точность определения коэффициента диффузии таким способом в отдельно взятом измерении относительно невелика, однако при описании кривой ошибки усредняются. Поскольку наблюдаемые эффекты существенно выходили за рамки погрешности, указанная вычислительная процедура оказалась вполне достаточной для решения поставленного вопроса.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Величина коэффициента взаимной диффузии \tilde{D} во всех сплавах заметно зависит от концентрации металлических компонентов С. На всех концентрационных зависимостях $\tilde{D}(C)$ наблюдается максимум при

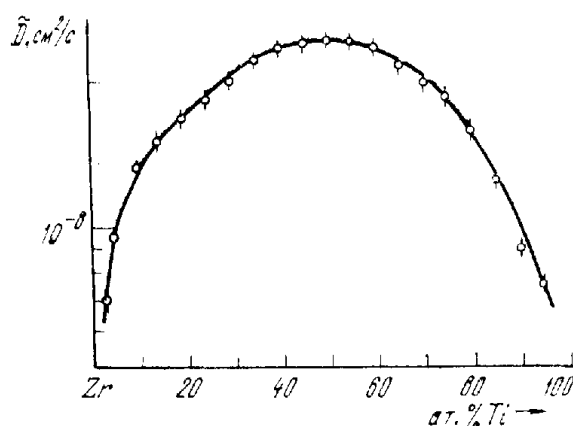


Рис. 2. Зависимость коэффициента взаимной диффузии в системе Ti—Zr от концентрации, ат. % Ti. $T = 1063^\circ \text{C}$.

30—60% Ti. Пример такой зависимости для пары Ti—Zr и температуры 1063° приведен на рис. 2. Максимум $\tilde{D}(C)$ объясняется наличием минимума на кривой солидуса в системе Ti—Zr [2]. Аналогичная корреляция формы концентрационных зависимостей коэффициента взаимной диффузии и линии солидуса наблюдалась и в других системах: Co—Mn [8], Co—Pd [9], Co—Pt [10].

Таблица 1

Энергии активации $E_{\text{акт}}$ и предэкспоненциальные множители \tilde{D}_0 для коэффициентов взаимной диффузии в сплавах $\text{Ti—ZrH}(\text{D})_x$ при различной концентрации титана, ат. %

Сплав	Энергия активации $E_{\text{акт}}$, ккал/моль (± 2 ккал/моль)			Предэкспоненциальный множитель \tilde{D}_0 , cm^2/s		
	30	20	0	30	20	0% Ti
Ti—Zr	54	55	52	20	10	2
Ti—ZrH _{0,11}	60	57	52	100	20	1
Ti—ZrH _{0,29}	68	67	57	$3 \cdot 10^3$	700	10
Ti—ZrD _{0,13}	63	60	61	300	40	40
Ti—ZrD _{0,37}	103	100	88	$3 \cdot 10^9$	$4 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^6$

На рис. 3а—д показаны температурные зависимости коэффициентов взаимной диффузии \tilde{D} для всех изученных сплавов. На каждом рисунке приведены значения \tilde{D} для 30 и 20% Ti и величина \tilde{D} , полученная экстраполяцией к 0% Ti. Хорошо видно, что значения \tilde{D} всюду возрастают при увеличении концентрации титана. Зависимости $\tilde{D}(T)$ для более высоких концентраций титана мы не обсуждаем, так как при переходе от циркония к титану в диффузионной зоне (см. выше) со-

держание Н или D падает. Значения энергий активации $E_{\text{акт}}$ и предэкспоненциальных множителей \tilde{D}_0 приведены в табл. 1. Энергия активации взаимной диффузии и предэкспонента заметно возрастают при

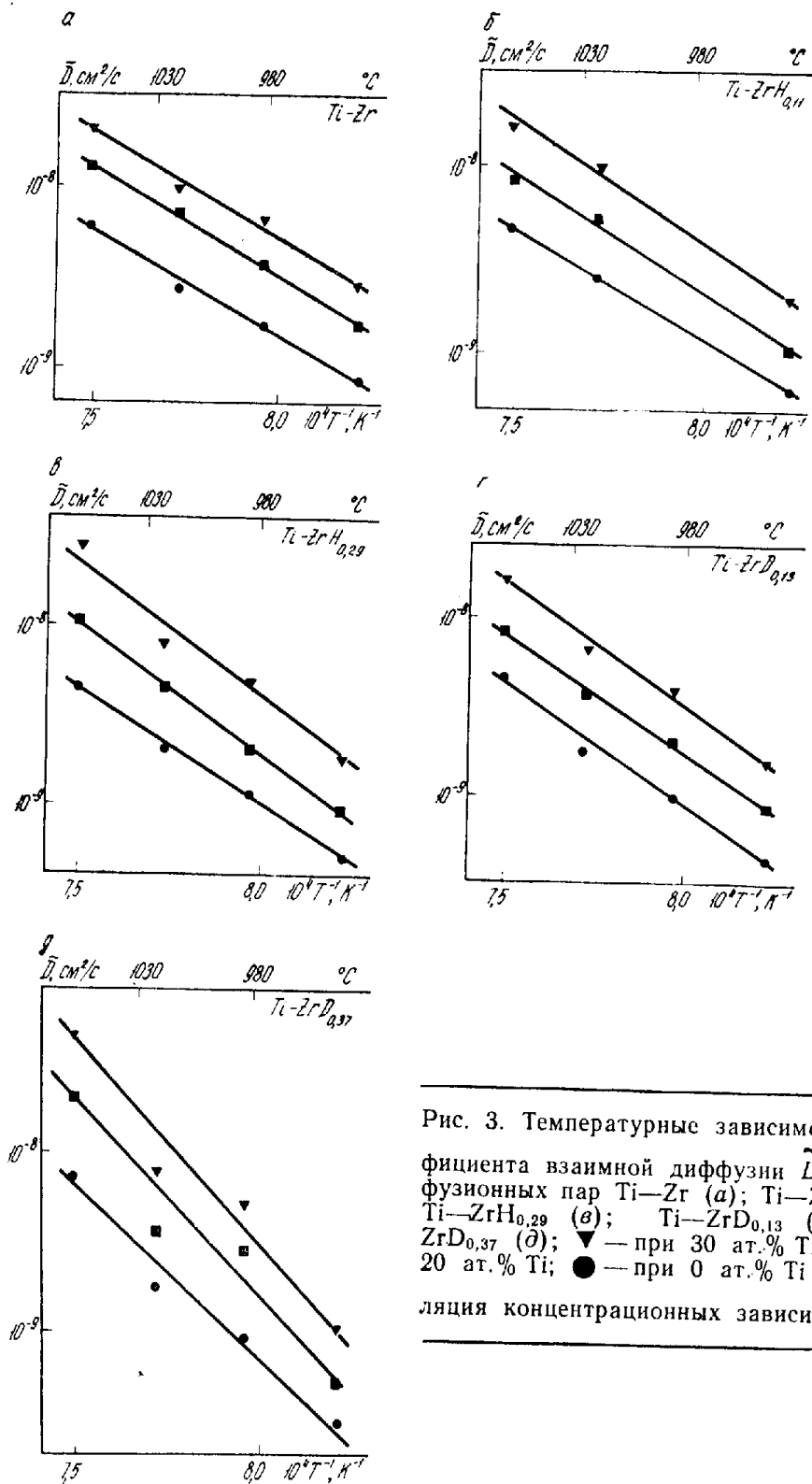


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента взаимной диффузии \tilde{D} для диффузионных пар Ti—Zr (а); Ti—ZrH_{0.11} (б); Ti—ZrH_{0.29} (в); Ti—ZrD_{0.13} (г); Ti—ZrD_{0.37} (д); ▼ — при 30 ат.% Ti; ■ — при 20 ат.% Ti; ● — при 0 ат.% Ti (экстраполяция концентрационных зависимостей \tilde{D}).

увеличении концентрации водорода и дейтерия (см. рис. 4), причем дейтерий сильнее увеличивает $E_{\text{акт}}$, чем водород. О величине коэффициента взаимной диффузии нельзя сделать такого же однозначного вывода: при различных значениях температуры, концентрации Н и D, со-

держания титана коэффициент \tilde{D} может быть как выше, так и ниже, чем в системе Ti—Zr без водорода и дейтерия (см. рис. 5). Из данных рис. 5 следует, что в области $T \lesssim 1000^\circ\text{C}$, где обычно наблюдается обусловленное водородом улучшение деформируемости титановых сплавов, в частном случае системы Ti—Zr легирование водородом приводит к уменьшению коэффициента взаимной диффузии металлических компонентов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Сравним наши данные по взаимной диффузии Ti и Zr без водорода и дейтерия с литературными [5, 6]:

— коэффициенты диффузии при сравнимых температурах отличаются в 3—5 раз;

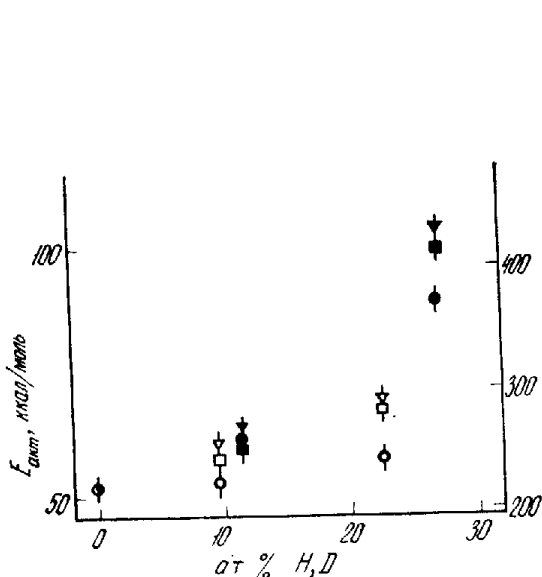


Рис. 4. Зависимость энергии активации взаимной диффузии от концентрации водорода и дейтерия. Приведены данные для разных концентраций титана. Обозначения — как на рис. 3. Светлые символы — сплавы с водородом, темные — с дейтерием. Система Ti—Zr без H и D обозначена полутемным символом.

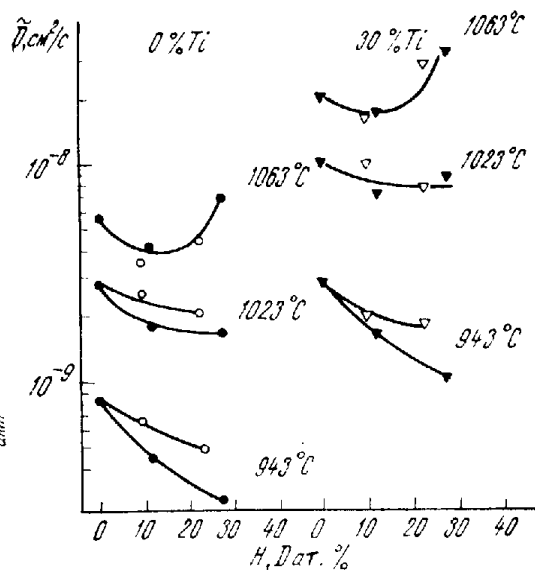


Рис. 5. Зависимости коэффициентов взаимной диффузии при разных температурах от концентрации водорода и дейтерия. Приведены данные для 30 ат.% Ti и 0 ат.% Ti. Светлые символы — сплавы с водородом, темные — с дейтерием, а также нелегированная пара Ti—Zr.

— на зависимостях $\tilde{D}(C)$ в работе [5] наблюдались небольшие максимумы при $\sim 50\%$ Ti, в [6] коэффициент диффузии почти не зависит от концентрации, а у нас максимумы при 30—60% Ti выражены очень сильно;

— энергия активации взаимной диффузии в интервале температур $900\text{—}1100^\circ\text{C}$ в работе [5] лежит в интервале 31—26 ккал/моль (при разных концентрациях титана), в работе [6] — 33—39 ккал/моль, а у нас — 55—60 ккал/моль. Предэкспонента, соответственно, равна $10^{-4}\text{—}10^{-5}\text{ см}^2/\text{с}$ [4], $10^{-3}\text{—}10^{-2}\text{ см}^2/\text{с}$ [6] и $10^0\text{—}10^1\text{ см}^2/\text{с}$.

По нашему мнению, это объясняется сильным взаимодействием титана и циркония с примесями внедрения: уже небольшие изменения в способе приготовления образцов могут сильно повлиять на кинетические свойства. Мы намеренно легировали цирконий разным количеством водорода или дейтерия. В остальном материалы и условия эксперимента были идентичными. Это позволяет сделать выводы о влиянии именно примесей внедрения — водорода и дейтерия — на диффузию.

2. Известно, что энергия активации диффузии атомов замещения в

большинстве металлов подчиняется простым полуэмпирическим корреляциям, которые связывают $E_{\text{акт}}$ с температурой плавления или температурой солидуса T_s . Например, в соответствии с [10] $E_{\text{акт}}$ можно представить в виде $E_{\text{акт}} \cong 18RT_s$. Активационные параметры диффузии в ряде аномальных ОЦК металлов выпадают из этой закономерности. Ярче всего аномалии диффузии выражены как раз в титане и цирконии: по литературным данным, в них наблюдаются сильные отклонения от закона Аррениуса в β -фазе при температурах, близких к температуре превращения $\beta \rightarrow \alpha$ [5, 11, 12]. Энергия активации вблизи $\beta \rightarrow \alpha$ перехода существенно ниже, чем при высоких температурах. Существует два основных объяснения этой аномалии, которые друг друга отнюдь не исключают:

— вблизи температуры $\beta \rightarrow \alpha$ перехода наряду с обычным работает какой-то другой механизм диффузии — например, по дивакансиям;

— коэффициент диффузии увеличен из-за наличия избыточных вакансий, связанных кислородом.

Существуют попытки описать аномалии на языке так называемых гетерофазных флуктуаций [13].

Полуэмпирическая оценка дает для взаимной диффузии Ti и Zr величину $E_{\text{акт}} = 18RT_s = 74$ ккал/моль. Из наших данных следует, что при легировании циркония водородом и дейтерием энергия активации диффузии возрастает и может даже превзойти это значение. Не исключено, что водород и дейтерий «компенсируют» аномальные диффузионные свойства циркония. Попробуем проанализировать причины влияния H и D на самодиффузию атомов замещения.

Известно, что внедренные атомы углерода и азота сильно влияют на само- и гетеродиффузию в сплавах замещения (см., например, [14]). В [15] была дана теория этого явления, основанная на простой микроскопической модели диффузии. Из [15] следует, что при всех разумных значениях энергий взаимодействия внедренных атомов с атомами металла-матрицы энергия активации самодиффузии последнего падает, а коэффициент самодиффузии увеличивается. Из модели [15] видно, что обратный эффект, вообще говоря, тоже может наблюдаться, но приращение энергии активации получается при этом таким малым, что оно не поддается экспериментальному определению. Поэтому, чтобы объяснить наблюдаемый нами рост $E_{\text{акт}}$ и D_0 при увеличении концентрации H и D, нужно привлечь дополнительные соображения. Физической причиной роста энергии активации и предэкспоненты может быть сильное взаимодействие внедренных атомов с вакансиями, не учтенное в [15]. Мы однако не будем строить подробной микроскопической модели, а по-прежнему ограничимся простыми полуэмпирическими корреляциями.

Из пунктов 1 и 2 следует, что энергия активации в сплаве повышается, если растет его температура плавления. Известно, что гидриды — а следовательно и дейтериды — титана и циркония более тугоплавки, чем сами Ti и Zr [3]. Это значит, что добавка водорода или дейтерия приведет к повышению температуры солидуса T_s , а следовательно, и энергии активации диффузии в сплаве — что и наблюдается в наших опытах. К сожалению, температура плавления гидридов и дейтеридов Ti и Zr неизвестна. Оценим ее из наших диффузионных данных и сравним с температурами плавления других фаз внедрения циркония. Воспользуемся корреляцией $E_{\text{акт}}$ и T_s в виде: $E \cong 18RT_s$ [14]. Пусть в гидриде Zr содержится 50 ат. % водорода. Экстраполируя к 50 ат. % H или D зависимости $E_{\text{акт}}$ на рис. 4, получаем:

$$E_{\text{акт}} \cong 65 \text{ ккал/моль (для 50 \% H);}$$

$$E_{\text{акт}} \cong 115 \text{ ккал/моль (для 50 \% D).}$$

Тогда температуры плавления гидроида и дейтерида равны, соответственно, 2200 и 4100°С. Эти значения близки к оценке [16]. Для сравнения укажем, что температуры плавления карбида ZrC, нитрида ZrN и борида ZrB₂ равны, соответственно: 3175, 2980 и 3040°С [2].

3. По полученным нами диффузионным данным можно оценить влияние водорода на термодинамику раствора Ti—Zr. Известно, что для большого количества твердых растворов с неограниченной взаимной растворимостью коэффициент диффузии \tilde{D} можно выразить как [17]:

$$\tilde{D} = (D_{AB}g_{AB})/\exp\left[\frac{16\Delta T_s}{RT}\right], \quad (1)$$

где g_{AB} — термодинамический множитель; $D_{AB} = N_A D_A^0 + N_B D_B^0$ — коэффициент диффузии, определяемой по прямой, проходящей через коэффициенты диффузии D_A^0 и D_B^0 чистых компонентов (N_A и N_B — мольные концентрации); $\Delta T_s = T_s^{AB} - N_A T_m^A - N_B T_m^B$ — разность между температурой солидуса и температурой, вычисленной по прямой, проходящей между температурами плавления чистых компонентов T_m^A и T_m^B

Таблица 2
Концентрационная зависимость термодинамического множителя g для взаимной диффузии при 1023°С

С, ат. %	Ti—Zr	Ti—ZrH _{0,11}	Ti—ZrH _{0,29}	Ti—ZrD _{0,13}	Ti—ZrD _{0,37}
10	1,8±0,3	1,6±0,1	1,4±0,1	1,7±0,1	1,6±0,1
20	2,2±0,3	2,1±0,1	1,8±0,1	2,0±0,1	1,9±0,1
30	2,0±0,3	2,1±0,1	1,8±0,1	2,0±0,1	2,0±0,1
40	1,7±0,3	1,9±0,1	1,7±0,1	1,9±0,1	1,9±0,1
50	1,5±0,3	1,7±0,1	1,5±0,1	1,6±0,1	1,7±0,1

Результаты вычислений g_{AB} для отжига при $T=1023^\circ\text{C}$ приведены в табл. 2. Соотношение $g_{AB}>1$ говорит о склонности к упорядочению твердого раствора Ti—Zr. Видно также, что с ростом содержания водорода в сплавах g_{AB} несколько уменьшается. Это может быть связано с тем, что водород снижает склонность раствора Ti—Zr к упорядочению [18]. От содержания дейтерия величина g_{AB} в рамках наших экспериментов не зависит. Однако следует помнить, что при расчете по формуле (1) мы пользуемся диаграммой Ti—Zr без водорода или дейтерия, а дейтерий, как отмечалось, сильно влияет на температуру солидуса.

ВЫВОДЫ

1. Легирование циркония водородом и дейтерием повышает энергию активации и предэкспоненциальный множитель коэффициента химической диффузии титана.
2. Таким образом добавка водорода и дейтерия приближает диффузионные свойства циркония к свойствам обычных, а не аномальных металлов.
3. Дейтерий сильнее, чем водород, повышает энергию активации диффузии атомов матрицы.
4. Оценки на основе полуэмпирических корреляций дают температуру плавления для гидроида циркония 2200°С, а для дейтерида — 4100°С.
5. Водород и дейтерий снижают склонность к упорядочению в твердом растворе $\beta\text{-Ti}-\beta\text{-Zr}$.

Авторы благодарят Е. Г. Понятовского и Л. С. Швиндлермана за плодотворное обсуждение постановки и результатов работы, а В. Г. Глебовского и Н. Ф. Вершинина за помощь в подготовке образцов.

Институт физики твердого тела
Черноголовка

Поступила в редакцию
5 ноября 1987 г.;
в окончательном варианте —
30 мая 1991 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Носов В. К., Колачев Б. А. Водородное пластифицирование при горячей деформации титановых сплавов. — М.: Металлургия, 1986. — 119 с.
2. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 1 и 2. — М.: Металлургиздат, 1962. — 1488 с.
3. Мюллер В., Блекледж Д., Либовиц Дж. Гидриды металлов. — М.: Атомиздат, 1973. — 429 с.
4. Рид С. Электронно-зондовый микроанализ. — М.: Мир, 1979. — 423 с.
5. Raghupatan V. C., Tivari G. P., Sharma B. D. Chemical diffusion in the β -phase of the Zr—Ti alloy system. — Met. Trans., 1972, 3, N 4, p. 783—788.
6. Brunsch A., Steeb S. Diffusionsuntersuchungen im System Ti—Zr mittels Mikrosonde. — Zs. Naturforschung, 1974, 29a, N 9, S. 1319—1329.
7. Гуров К. П., Карташкин Б. А., Угасте Ю. Э. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. — М.: Наука, 1981. — 350 с.
8. Iijima Y., Taguchi O., Hirano K.-I. Interdiffusion in Co—Mn Alloys. — Met. Trans. A, 1977, 8A, N 6, p. 991—995.
9. Iijima Y., Hirano K.-I. Interdiffusion in Co—Pd Alloys. — Trans. Japan Inst. Metals, 1972, 13, N 6, p. 419—424.
10. Iijima Y., Taguchi O., Hirano K.-I. Interdiffusion in Co—Pt Alloys. — Trans. Japan Inst. Metals, 1980, 21, N 5, p. 367—374.
11. Murdock J. F., Lundy T. S., Stansbury E. E. Diffusion of Ti⁴⁸ and V⁴⁸ in titanium. — Acta Met., 1964, 12, N 9, p. 1033—1039.
12. Federer J. I., Lundy T. S., Diffusion of Zr⁹⁰ and Nb⁹⁰ in bcc Zirconium. — Trans. Met. Soc. AIME, 1963, 227, N 3, p. 592—597.
13. Sanchez J. M., De Fontaine D. Anomalous diffusion in omega forming systems. — Acta Met., 1978, 26, N 7, p. 1083—1095.
14. Бокштейн Б. С., Бокштейн С. З., Жуховицкий А. А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. — М.: Металлургия, 1974. — 280 с.
15. Кривоглаз М. А., Смирнов А. А. О влиянии внедренных атомов на самодиффузию металла. — ДАН СССР, 1954, 96, № 3, с. 495—498.
16. Андреевский Р. А., Левинский Ю. В. О температурах плавления некоторых гидридов переходных металлов. — Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 1981, 17, № 1, с. 54—58.
17. Vignes A., Birchenall C. E. Concentration dependence of the interdiffusion coefficient in binary metallic solid solution. — Acta Met., 1968, 16, N 9, p. 1117—1125.
18. Мирон Н. Ф., Щербак В. И., Быков В. Н., Левдик В. А. Структурное исследование квазибинарного разреза Zr_{0,35}Ti_{0,65}—H(D). — Кристаллография, 1971, 16, № 2, с. 324—328.