

УДК 548.1:533.9

ДИФФУЗИЯ В ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ОКСИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ДИСПЕРСНОУПРОЧНЕННОМ α -Fe**В.Г. Кириченко¹, О.В. Коваленко¹, М.Г. Компанец², В.Н. Леонов¹**¹Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
61108, г. Харьков, пр. Курчатова, 31²Goethe-Universität Frankfurt
Senckenberganlage 31, 60325, Frankfurt am Main
E-mail: val_kir48@mail.ru

Received 20 March 2012, accepted 14 May 2012

Представлены результаты анализа концентрационных зависимостей элементного состава включений и матрицы для определения сравнительных значений коэффициентов диффузии в дисперсноупрочненных сплавах на основе железа. Численным моделированием по двумерным данным получена трехмерная форма оксидных включений. Определены значения для D_{Al} , D_Y в железе с привлечением литературных данных по диффузии железа в различных температурных диапазонах. По полученным данным, коэффициенты диффузии элементов включения (Y, Al, Ti) в случае модельной системы выше, чем коэффициент самодиффузии железа.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: железо, наночастицы, оксиды, иттрий, структура, фазовый состав, диффузия.

DIFFUSION IN THE SURFACE LAYERS OF OXIDE INCLUSIONS IN DISPERSE STRENGTHENING α -Fe**V.G. Kirichenko¹, O.V. Kovalenko¹, M.G. Kompaniets², V.N. Leonov¹**¹Kharkov Karazin National University
31 Kurchatov St., Kharkov, 61108²Goethe-Universität Frankfurt
Senckenberganlage 31, 60325, Frankfurt am Main

The results of the concentration dependence analyzing of the inclusions elemental composition and the matrix to determine the comparative values of diffusion coefficients in disperse strengthening α -iron. Numerical simulation of two-dimensional data is allowed to obtain the three-dimensional forms of oxide inclusions. The values for D_{Al} , D_Y in the iron, involving published data on the diffusion of iron in different temperature ranges. According to our data, the diffusion coefficients of the elements included (Y, Al, Ti) in the case of the model system is higher than the self-diffusion coefficient of iron.

KEY WORDS: iron, nanoparticles, oxide, yttrium, structure, phase composition, diffusion.

ДИФУЗИЯ В ПРИПОВЕРХНЕВИХ ШАРАХ ОКСИДНИХ ВКЛЮЧЕНЬ У ДИСПЕРСНОЗМЦНЕНОМУ α -Fe**В.Г. Кіриченко¹, О.В. Коваленко¹, М.Г. Компанієць², В.М. Леонов¹**¹Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна
61108, м. Харків, пр. Курчатова, 31²Goethe-Universität Frankfurt
Senckenberganlage 31, 60325, Frankfurt am Main

Представлені результати аналізу концентраційних залежностей елементного складу включень і матриці для визначення порівняльних значень коефіцієнтів дифузії в дисперснозміцненому α -залізі. Чисельним моделюванням за двовимірними даними отримана тривимірна форма оксидних включень. Визначено значення для D_{Al} , D_Y в залізі із залученням літературних даних по дифузії заліза в різних температурних діапазонах. За отриманими даними, коефіцієнти дифузії елементів включення (Y, Al, Ti) у випадку модельної системи вище, ніж коефіцієнт самодифузії заліза.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: залізо, наночастинки, оксиди, ітрій, структура, фазовий склад, дифузія.

В современной атомной промышленности на основе многолетних исследований дисперсионно - упрочненных систем, в частности сплавов на основе железа, разнообразных материалов с добавками дисперсных микроструктур, широко применяются нанотехнологии и наноматериалы [1, 2].

Важной проблемой является повышение радиационной стойкости оболочек ТВЭЛов. Для решения этой проблемы создан новый класс конструкционных материалов для элементов активной зоны ядерных реакторов – феррито - мартенситные радиационно - стойкие стали, упрочненные высокодисперсными нанометрическими частицами оксидов ДУО стали (дисперсно упрочненные оксидами стали). Технологии производства ДУО сталей разнообразны и включают в себя различные стадии их получения для создания в матрице стали выделений нанометрических оксидов [3-7]. В этих работах показано, что процессы формирования наноструктурированных ДУО сталей позволяют достигать высокого остаточного удлинения, увеличения жаропрочности по сравнению с применяемой сталью. Важным вопросом является структура переходного слоя на границе «включение-матрица».

Целью работы являлся анализ взаимодействия неметаллических включений (оксидов) и процессов диффузии элементов в приповерхностном слое при формировании включений модельных систем дисперсных оксидных частиц в матрице альфа-железа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Системы готовили методами механического смешивания, прессования и вакуумной плавки, использовали высокочистое мелкодисперсное порошковое карбонильное железо и наночастицы (размером 50-100 нм) оксидов иттрия и алюминия. Металлографический анализ проводили с помощью микроскопа FEI Nova NanoLab 600. Анализ поверхности образцов производили с помощью электронно-ионного сканирующего микроскопа Quanta 3D. На рис. 1 представлены микрофотографии, демонстрирующие значительное увеличение размеров оксидных включений при увеличении содержания оксида иттрия.

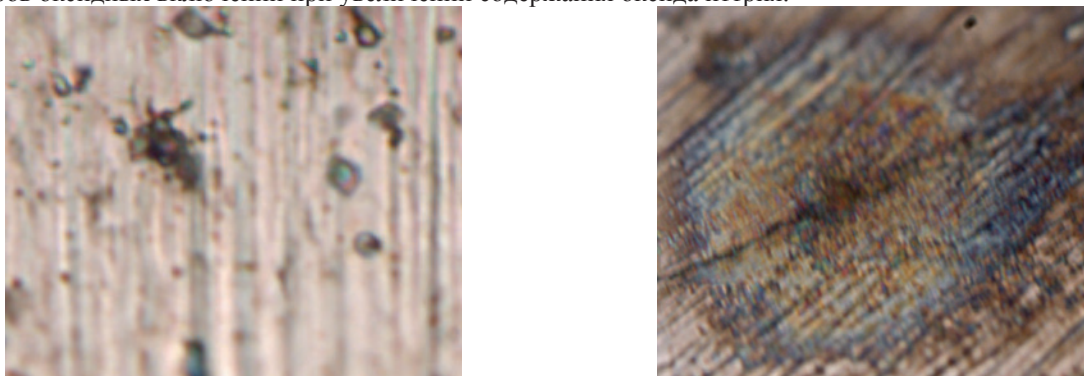


Рис. 1. Микрофотографии образцов с содержанием оксида иттрия 0,1 вес% (слева) и 1 вес.% (справа). x100

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены микроструктура включения и его элементный состав по сечению включения - система представлена набором оксидов в ферритной матрице размером до 10 мкм. Данные по элементному составу включений дают следующую формулу оксида иттрия: $Y_2O_{2,73}$, что свидетельствует об уходе атомов кислорода в пограничный слой «включение – матрица». Для получения трехмерной формы включения (рис. 3) использовали исходный массив экспериментальных данных по распределению элементов по поперечному сечению микронной частицы оксида и программу построения 3D объектов по двумерному изображению (рис. 2) включения с помощью программы «Harvard Chart XL».

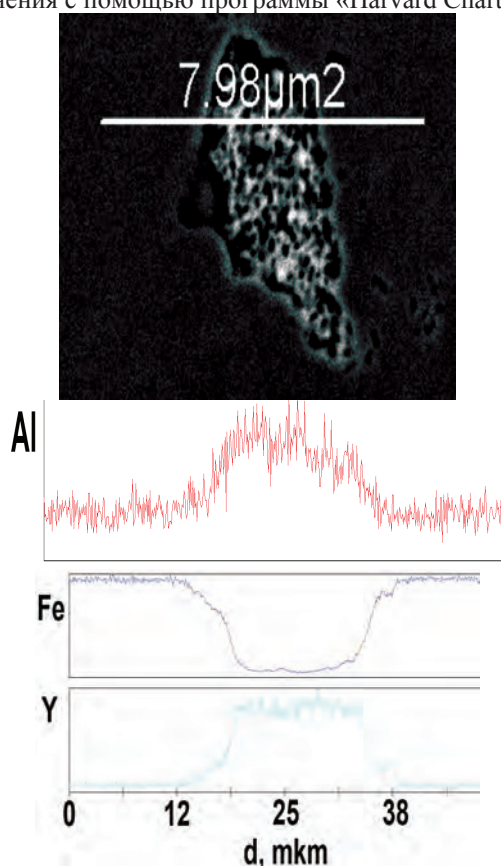


Рис. 2. Распределение элементов по поперечному сечению оксидного включения

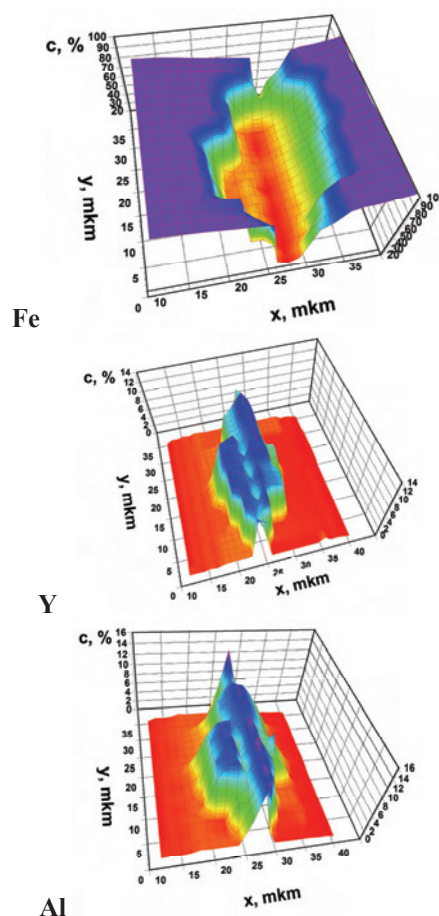
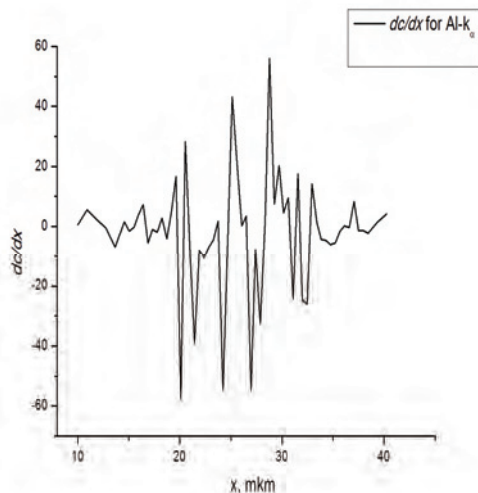
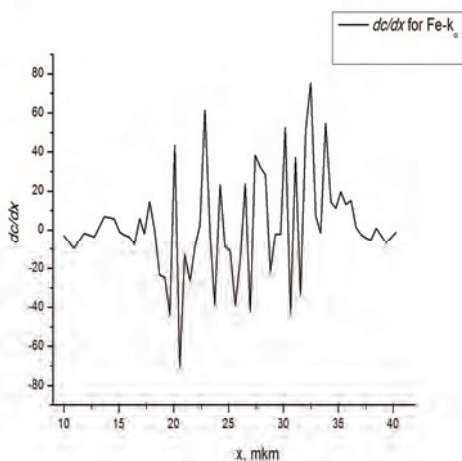


Рис. 3. Трехмерная форма включения в виде 3D - распределений концентрации железа, иттрия и алюминия в оксидном включении

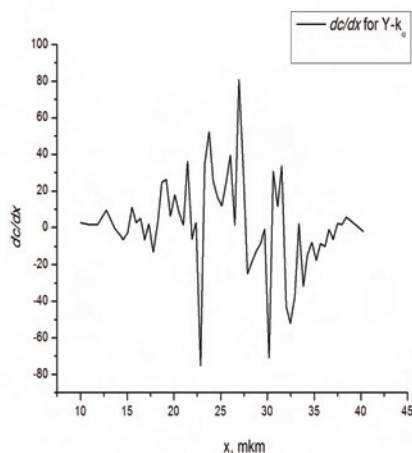
Как видно в частице уменьшается концентрация железа и увеличивается концентрация алюминия и иттрия. Изменение концентрации элементов, является неоднородным. Наблюдаемые значения распределения железа по полости включения имеют ступенчатую структуру, что связано с наличием границ во включении. Характер изменения концентрации элементов по поперечному сечению включения уточнили путем нахождения градиентов концентрации по сечению включения оксида (рис. 4).



Al



Fe



Y

Рис. 4. Градиенты концентрации железа, иттрия и алюминия по сечению включения

Известно, что в первую очередь процессы растворения и диффузии определяются взаимодействием атомов диффундирующих видов с дефектами кристаллической решетки твердого тела и подвижностью этих дефектов (вакансий, междоузельных атомов, дислокаций и т.п.).

В качестве градиента концентрации используем

простое соотношение: $\frac{dc}{dx} = \frac{c_i - c_j}{x_i - x_j}$ для пар

ближайших точек в распределениях рис. 1. Полученные значения градиента концентрации (рис. 4) имеют резкие пики и разрывы подтверждающие наличие значительного числа мелких частиц в крупном комплексном включении. Значения градиентов распределения элементов по сечению включения свидетельствуют о симбатном поведении концентраций основного металла матрицы – железа и компонент оксида по сечению включения, что может говорить об участии атомов железа в процессе массопереноса и позволяет определить диффузионные параметры компонент в процессе формирования наноксидных частиц, коагуляции частиц.

Как известно, итрий, скандий, и другие элементы – нерастворимые или малорастворимые в кристаллическом железе, обнаруживают непрерывные или весьма широкие области жидких растворов с железом [8]. Гильдебрандт предложил следующий критерий несмешиваемости жидких регулярных растворов. Если теплота смешения $\frac{1}{2}(V_A + V_B)(\delta_A - \delta_B)^2 > 2RT$ (V_A, V_B – молярные объемы компонентов А и В, а δ_A, δ_B – их параметры растворимости, $\delta = \sqrt{\Delta H_{исп} / V}$, то должно существовать расслоение. Критерий Гильдебрандта указывает на то, что при большой разнице теплот испарения компонентов А и В более низкая свободная энергия отвечает связям А – А и В – В, а не связям А – В, что приводит к расслоению. Критерий справедлив для металлов, нерастворяющихся в железе, но часто предсказывает несмешиваемость там, где существует растворимость.

Растворимость в жидком железе легких элементов, таких как кислород, обусловлена, как и в твердом состоянии, образованием жидких растворов внедрения. Критериями растворимости в этом случае являются: 1) повышенная способность жидкого железа по сравнению с твердым ионизировать атомы легких элементов и 2) достаточно малый размер образующихся катионов, обеспечивающий их размещение в октаэдрических пустотах микрообластей ближнего порядка жидкого железа.

Судя по потенциалам ионизации и ионным радиусам кислорода [8], кислород в железе мало растворим, поэтому атомы кислорода не уходят в железо из включения.

Кратко опишем методику анализа концентрационных зависимостей элементного состава включений и матрицы (рис. 2,3,4) для определения сравнительных значений коэффициентов диффузии в приповерхностном слое включений. Диффузионные процессы характеризуются дуализмом кинетических и термодинамических свойств, связанных с реальным строением вещества и, зависят от структуры металлов и сплавов, находящихся в неравновесном состоянии, особенно в приповерхностных слоях [9]. В ДУО-сталях наиболее важны приповерхностные слои неметаллических нанометрических включений в металлической матрице на границе «включение–матрица».

Как и в случае [10] для распределения атомов элементов участвующих в формировании приповерхностного пограничного слоя в системе «включение–матрица» можно записать для концентрации C и коэффициента диффузии D :

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{\pi^2}{4Dt}\right).$$

Так как в нашем случае формирования и коагуляции нанометрических оксидных включений временные (t) и пространственные (x) интервалы достаточно малы, то при использовании уравнения Фика $\mathbf{J} = -\nabla C$ и выполнении условия, что диффузия обусловлена только вызывающим массоперенос градиентом концентрации диффундирующих атомов [11]. В нашем случае при формировании пограничного слоя в системе «включение – матрица» (рис. 2) выполняется баланс массопереноса атомов железа и атомов элементов входящих в состав включения.в пренебрежении другими факторами (градиенты механических напряжений или электрического поля). Коэффициент диффузии связан с энергией активации по формуле Аррениуса только в простейшем случае. Тем не менее, представляется возможным определение значений коэффициентов диффузии D_{Al} , D_Y в железе, а также D_{Ti} , D_{Cr} , D_Y с привлечением литературных данных о самодиффузии железа в различных температурных диапазонах.

Коэффициенты диффузии определялись путем решения системы линейных уравнений, определяющих равенство диффузионных потоков в теле включения:

$$D_{Fe}^i \left(\frac{dc}{dx}\right)_{Fe}^i = x_i D_{Al}^i \left(\frac{dc}{dx}\right)_{Al}^i + y_i D_Y^i \left(\frac{dc}{dx}\right)_Y^i, \quad (1)$$

где x_i , y_i – парциальные коэффициенты, определяющие суммарный поток частиц в направлении, противоположном движению частиц железа.

Модельная система была получена при температурах 1500-1550 °С. Система на основе нанодисперсных частиц была приготовлена механическим перемешиванием при 1150 °С. Коэффициент диффузии железа при 1500-1550 °С составляют величину – 10^{-4} см³/с [12] (рис. 5), а при 1150 °С – $5,7 \cdot 10^{-9}$ см³/с [12].

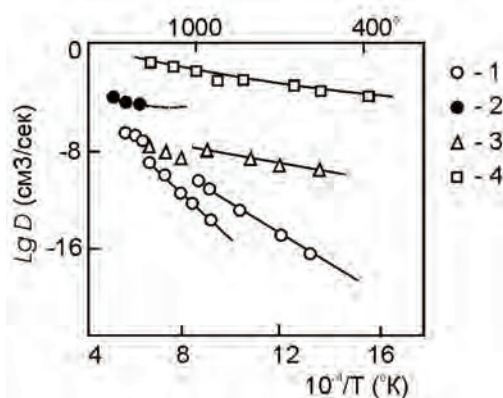


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициентов самодиффузии в железе: 1 – стационарный изотермический отжиг, 2 – жидкое состояние, 3 – механическое нагружение, 4 – импульсное нагружение [13]

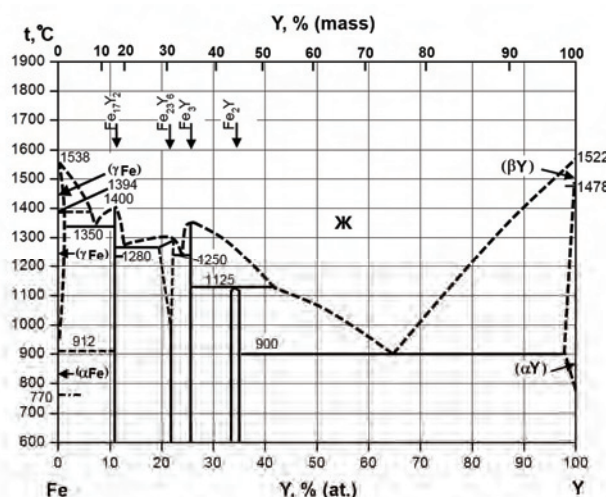


Рис. 6. Диаграмма состояния Fe-Y

Эти результаты качественно подтверждает вид и структура диаграмм состояния систем железо-иттрий и железо-алюминий (рис. 6). На основе этих данных и уравнения (1) были рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии элементов, входящих в состав оксидов при температурах 1500-1550 °С (рис. 7, 8) и формирующих нанодисперсные оксиды при температуре 1150 °С (рис. 9, 10).

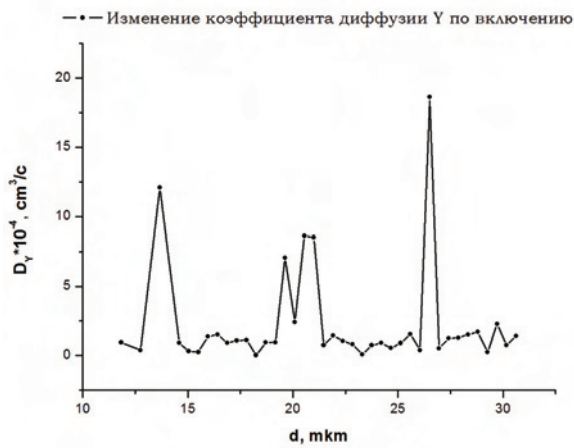


Рис. 7. Распределение эффективных коэффициентов диффузии иттрия по сечению включения для системы, полученной при T = 1500-1550 °C

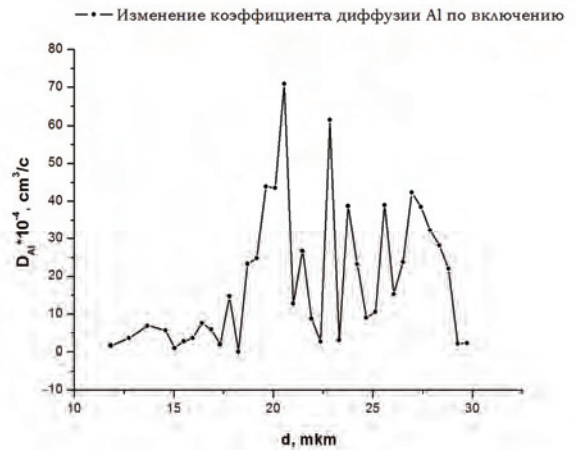


Рис. 8. Распределение эффективных коэффициентов диффузии алюминия по сечению включения для системы, полученной при T = 1500-1550 °C

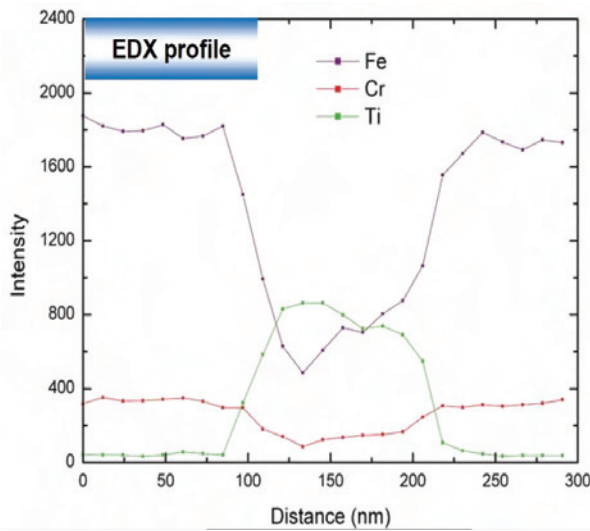


Рис. 9. Распределение элементов по сечению включения для системы, полученной при T = 1150 °C [13]

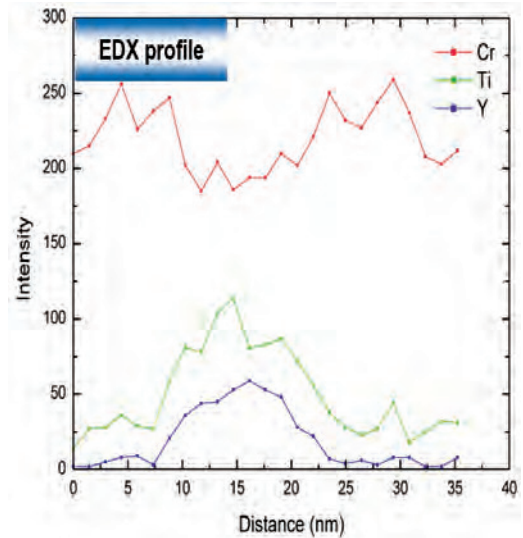


Рис. 10. Распределение элементов по сечению включения для системы, полученной при T = 1150 °C [13]

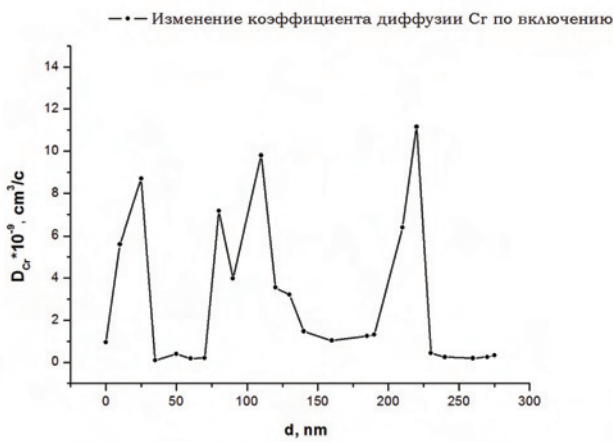


Рис. 11. Распределение эффективных коэффициентов диффузии хрома по сечению включения для системы, полученной при T = 1150 °C.

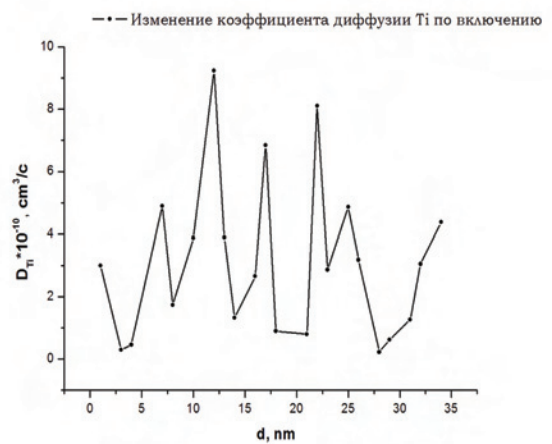


Рис. 12. Распределение эффективных коэффициентов диффузии титана по сечению включения для системы, полученной при T = 1150 °C.

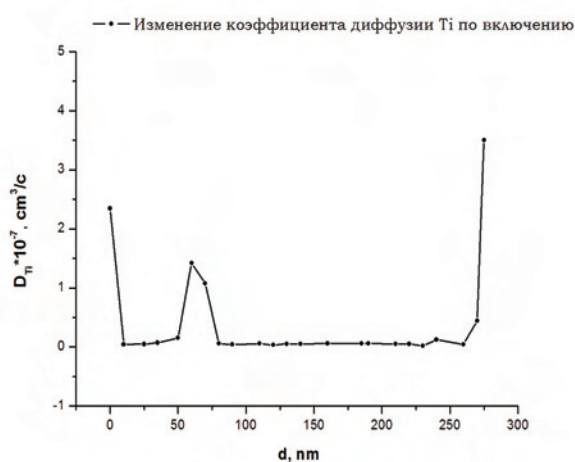


Рис. 13. Распределение эффективных коэффициентов диффузии титана по сечению включения для системы, полученной при $T = 1150$ °С.

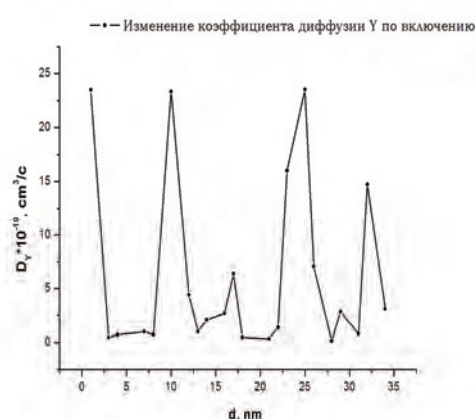


Рис. 14. Распределение эффективных коэффициентов диффузии иттрия по сечению включения для системы, полученной при $T = 1150$ °С.

Полученные средние значения эффективных коэффициентов диффузии указанных элементов (рис. 11-14, таблица) составляют: для модельной системы – $D_Y = 2,26 \cdot 10^{-4}$ см³/с, $D_{Al} = 20,5 \cdot 10^{-4}$ см³/с; для системы наночастиц – $D_{Cr} = 2,95 \cdot 10^{-9}$ см³/с, $D_{Ti} = 4,29 \cdot 10^{-8}$ см³/с, $D_Y = 6,21 \cdot 10^{-10}$ см³/с. Как видно из этих данных, коэффициенты диффузии элементов включения в случае модельной системы выше, чем у железа, а в случае нанометрических частиц отличаются по величине на порядок.

Таблица

Значения эффективных коэффициентов диффузии

| Способ получения | T получения, °С | D_{Fe} , см ³ /с | D_Y , см ³ /с | D_{Al} , см ³ /с | D_{Cr} , см ³ /с | D_{Ti} , см ³ /с |
|------------------------|-----------------|-------------------------------|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Плавка | 1540 | 10^{-4} | $2,26 \cdot 10^{-4}$ | $20,51 \cdot 10^{-4}$ | | |
| Твердофазная обработка | 1150 | $5,7 \cdot 10^{-9}$ | $6,21 \cdot 10^{-10}$ | | $2,95 \cdot 10^{-9}$ | $4,29 \cdot 10^{-8}$ |

ВЫВОДЫ

Полученные экспериментально концентрационные зависимости элементного состава включений и матрицы использованы для определения сравнительных значений коэффициентов диффузии. Численным моделированием по двумерным данным получена трехмерная форма оксидных включений. Определены значения для D_{Al} , D_Y в железе с привлечением литературных данных по диффузии железа в различных температурных диапазонах. Как видно из этих данных, коэффициенты диффузии элементов включения в случае модельной системы выше, чем у железа, а в случае нанометрических частиц отличаются по величине на порядок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Azarenkov N.A., Voevodin V.N., Kirichenko V.G., Kovtun G.P. Perspektivy primeneniya nanostrukturnykh materialov v atomnoy energetike // The Journal of Kharkiv National University, physical series "Nuclei, Particles, Fields". -2010- №887–Iss.1(45). - S.4-24.
2. Hsiung L., Fluss M., Tumey S., Marian J., Kimura A., Willaime F., Serruys Y. Materials Modeling in Nuclear Energy Environment: State of Art and Beyond // SMORE CRP, PARIS. May 31 to June 4, 2010.
3. Putilov A.V. Razrabotki FGUP VNIINM v oblasti nanotekhnologii i nanomaterialov dlya atomnoy otrasli // Rossiyskie nanotekhnologii. - 2007. - T.2, № 9-10. - S. 6-11.
4. Ivanova I.I., Demidik A.N. Ferritnye dispersno-uprochnennye stali dlya goryachey zony reaktorov na bystrykh neytronakh // Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya: Fizika radiatsionnykh povrezhdeniy i radiatsionnoe materialovedenie. - 2001. - №4(80). - S. 65-68.
5. Ageev V.S., Nikitina A.A., Sagaradze V.V., Safronov B.V., Chukanov A.P., Tsvelev V.V. Ispol'zovanie metodov metallurgii raspylennykh i bystrozakalennykh poroshkov dlya izgotovleniya obolochek TVELov iz dispersno-uprochnennykh oksidami (DUO) zharoprochnykh ferritno-martensitnykh staley // Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya: Fizika radiatsionnykh povrezhdeniy i radiatsionnoe materialovedenie. - 2007. - №. 2(90). - S. 134-141.

6. Okuda T., Fujiwara M. Dispersion behaviour of oxide particles in mechanically alloyed ODS steel // Journal of Materials Science Letters. – 1995. – Vol.14. - P. 1600-1603.
7. Mukhopadhyay D.K.H., Roes F.F., Gelles D.S. Development of oxide dispersion strengthened ferritic steel for fusion // J. Nucl. Mater. - 1998. - Vol. 258-263. - P. 1209-1215.
8. Grigorovich V.K. Elektronnoe stroenie i termodinamika splavov zheleza. – M.: Nauka, 1970.
9. Bokshteyn S.Z. Diffuziya i struktura metallov. - M.: Metallurgiya, 1973. –206 s.
10. Dekhtyar I.Ya., Mikhalekov V.S., Pilipenko V.V., Silant'ev V.I. Izuchenie diffuzii ksenona v serebre // Sb. «Diffuzionnye protsessy v metallakh». – Kiev: Naukova Dumka. –1968. –S. 54–60.
11. Kaur I., Gust V. Diffuziya po granitsam zeren i faz. - M.: Mashinostroenie, 1991. – 446 s.
12. Larikov L.N., Mazanko V.F., Nosar' A.I., Fal'chenko V.M. Diffuziya v tverdom tele s uchetom izmeneniya ego razmerov // Ukrainskiy fizicheskij zhurnal. - 1977. – T. 22, №9. - S. 1518-1522.
13. 1st International Workshop on Dispersion Strengthened Steels for Advanced Nuclear Applications. DIANA I. Centre CNRS Paul Langevin, Aussois, France, April 4-8, 2011.-403 p.