# МОДИФИКАЦИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В СПЛАВЕ Zr - Fe<sup>57</sup> ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ НИОБИЕМ

В.Г. Кириченко, П.Л. Руденко, А.И. Снурникова, М.В. Третьяков

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Институт высоких технологий, физико-технический факультет, 61108, г. Харьков, пр. Курчатова, 31, E-mail: kirichenko@.concom.kharkov.ua Поступила в редакцию 25 июля 2003 г.

С помощью рентгеновского анализа и мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов проведено исследование структуры и фазового состава поверхностных слоев тройных сплавов Zr-Fe-Nb. Обнаружена композиционная и структурная неоднородность поверхностных слоев. На основе полученных данных построены трехмерные диаграммы, связывающие концентрационную и фазовую неоднородность для бинарных и тройных сплавов в поверхностных слоях с температурой и временем термической обработки деформированных сплавов. Миграция нанокристаллических частиц железосодержащих интерметаллических включений в поверхностные слои сплавов при термическом отжиге в диапазоне температуру 570 – 1070К обусловлена высокой подвижностью границ зерен в циркониевой матрице. Сегрегация тесно связана с процессами коагуляции частиц и их миграцией по межзёренным границам при термическом отжиге.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: сплавы циркония, поверхность, интерметаллические включения, сегрегация.

Важной задачей ядерной энергетики и ядерной промышленности является проблема создания и модернизации конструкционных материалов для активной зоны ядерных реакторов, установок по переработке и хранению радиоактивных отходов и т.п. К конструкционным материалам активной зоны реакторов относятся циркониевые сплавы с различными легирующими добавками (например, циркалои, сплавы Zr–1%Nb и Zr–2,5%Nb). Эти сплавы обладают высокими механическими и прочностными характеристиками при эксплуатации в диапазоне температур 570–590 К. Создание перспективных циркониевых сплавов основано на выборе оптимальных комбинаций и концентраций добавок элементов для комплексного легирования циркония, а также разработке оптимизирующих физико-механические свойства сплавов режимов термомеханической обработки (TMO) [1, 2].

В сплавах на основе циркония ввиду малой растворимости легирующих элементов в матрице циркония выпадают выделения интерметаллических фаз (размером 10 - 100 нм). В результате формируется микроструктура сплавов с мелкодисперсным выделением твердых нанокристаллических частиц в металлической матрице. При термомеханической обработке изменяются параметры, характеризующие выделения в матрице, - размер частиц и расстояния между ними. Любые факторы, увеличивающие расстояние между частицами, будут быстро снижать прочность сплава. Важными процессами, дающими такой эффект, являются образование более стабильных выделений и их укрупнение, обусловленное свободной энергией границы между выделением и матрицей. Свободная удельная энергия поверхности раздела выделений и металлической матрицы обычно имеет значения от 0,02 до 0,6 Дж/м<sup>2</sup>. Наименьшие значения удельной энергии поверхности раздела характерны для полностью когерентных выделений с малым несовпадением решеток; у полностью некогерентных выделений энергия границ раздела значительно выше и сравнима с энергией большеугловых границ [3].

Ранее нами сообщалось об обнаружении приповерхностной сегрегации интерметаллических включений в сплавах циркония [4-6] и возможности использования этого эффекта для модификации поверхности сплавов с помощью ионного и лазерного облучения [7]. В монокристаллах чистого циркония поверхностная сегрегация примеси железа была подтверждена авторами работы [8].

Легирование циркония ниобием приводит к изменению фазового состава железосодержащих интерметаллидов в объеме сплавов [9,10]. При изучении процессов и механизмов роста интерметаллических включений возникает проблема исследования и анализа начальной стадии модификации нанокристаллических включений, связанной с явлением приповерхностной сегрегации железосодержащих интерметаллидов. В данной работе для анализа структурно-фазовых превращений в поверхностных слоях тройных сплавов цирконий-железо-ниобий использован эффективный метод исследования локального окружения атомов – мессбауэровская спектроскопия сверхтонких взаимодействий на ядрах атомов-зондов Fe<sup>57</sup> с регистрацией электронов внутренней конверсии в геометрии обратного рассеяния в поверхностных слоях железосодержащих материалов глубиной до 0,1 мкм. Анализ экспериментальных данных целесообразно проводить с привлечением эффективной 3D методики "Сплайн" сглаживания данных.

# МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы Zr-0,31% Fe, Zr-0,31% Fe-0,5% Nb, Zr-0,31% Fe-1% Nb, Zr-0,31% Fe-2,5% Nb (вес.%) на основе йодидного циркония были приготовлены методом электроннолучевой плавки в вакууме. Использовался йодидный цирконий чистотой 99,76%, содержащий 0,02% железа и 0,03% ниобия. Добавки железа обогащены стабильным изотопом Fe<sup>57</sup> до 85%. Чистота Nb - 99,85%. Слитки подвергали гомогенизирующему отжигу в вакууме 1,3·10<sup>-4</sup> Па в течение 50 часов при 973 К. Затем слитки прокатывали при комнатной температуре в фольги толщиной 50 мкм. В процессе прокатки производили трехкратный промежуточный отжиг для снятия механических напряжений в тех же условиях каждый раз в течение трех часов. Завершающая прокатка соответствовала степени деформации фольг  $\eta = 95\%$ . Для исследования структурно-фазовых превращений деформированные фольги отжигали в вакууме 1,3·10<sup>-4</sup> Па в течение 1; 2; 5 и 15 часов в диапазоне температур 570-1070 К с шагом 50 К (изохронный отжиг) и при 770 К, 870 К и 970 К в интервале от 0,1 до 15 часов (изотермический отжиг). Рентгеноструктурный анализ показал, что на всех этапах ТМО сплавов металл матрицы представлен только  $\alpha$  - фазой Zr. Кроме линий  $\alpha$  - Zr наблюдали очень слабые рефлексы интерметалических фаз.

Рентгенографическое исследование сплавов проводили ионизационным и фотографическим методами на установке УРС-50ИМ в Си  $k_{\alpha}$  - излучении. Для определения периодов решетки Zr матрицы по точкам снимали дифракционные профили (100); (002); (101); (102); (110); (103); (112); (004); (104); (114); (105); (205); (206) отражений. Параметры *a* и *c* определяли комбинированным методом графической экстраполяции и расчета. Для хорошо отожженных образцов точность в определении параметра *c* составляла 5·10<sup>-4</sup> Å, параметра *a* - 7·10<sup>-4</sup> Å. Для деформированных образцов она снижалась из-за сильного размытия дифракционных максимумов и неточности в определении положения дифракционного максимума. Фотографический метод использовали для контроля фазового состава. Выявленные линии фаз затем снимали по точкам для определения их межплоскостных расстояний и оценки степени искаженности. По полуширине дифракционных максимумов была оценена плотность дислокации в циркониевой матрице. Металлографический анализ проводили с помощью микроскопа МИМ - 7.

С помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $Fe^{57}$  в геометрии обратного рассеяния при регистрации электронов внутренней конверсии (МСКЭ) производили идентификацию железосодержащих фаз. Для послойного анализа поверхности сплавов с добавками  $Fe^{57}$  использовали метод снятия угловых спектров под различными углами падения пучка  $\gamma$  - квантов. Использовали программу анализа экспериментальных спектров рассеяния (DISTRIBUTION P(QS), P(IS) - DISTR1), позволяющую получать функции распределения P(QS) и P(IS), а также значения интенсивностей линий и ширины линий. Мессбауэровские спектры обратного рассеяния сплавов циркония описывают распределение интерметаллических фаз в приповерхностных слоях, и увеличение интенсивности спектров соответствует росту концентрации интерметаллических фаз в поверхностном слое глубиной до 0,1 мкм.

Рентгеноспектральный анализ поверхности отожженных образцов сплавов циркония производили на спектрометре "Camebax MBX 268". Получены распределения легирующих добавок и *O*, *N*, *C* по сечению частиц интерметаллидов в поверхностном слое.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По нашим данным, значения параметров решетки йодидного циркония, отожженного при 500<sup>0</sup>С в течение 15 часов, составляют:  $\alpha$ =3,2291Å и c=5,1463Å и  $c/\alpha$ =1,5937. В таблице приведены значения  $\alpha$ , c и  $c/\alpha$ < $\varepsilon$ ><sup>1/2</sup>(микроискажений 2-го рода),  $\rho$ (плотности дислокаций) для сплавов на основе  $\alpha$ -Zr. Согласно рентгенографическим данным отношение параметров решетки c/a металлической фазы сплавов до отжига меньше, чем для чистого  $\alpha$ -Zr. С отжигом величина c/a начинает расти, достигая значения, характерного для иодидного циркония. При этом наблюдается резкое сужение рентгеновских линий. Более высокие значения полуширин для деформированных образцов сплава по сравнению с иодидным цирконием говорят о дополнительном упрочнении сплава включениями. Возможно, это связано с уходом части атомов кислорода в Zr-матрицу при диффузии и миграции включений, о чем говорит рост параметров a и c.

Обработка→	Деформация		Отжиг (570К)		Отжиг (670К)		Отжиг (770К)	
Параметры	Zr-Fe	Zr-Fe-Nb	Zr	Zr-Fe-Nb	Zr-Fe	Zr-Fe-Nb	Zr-Fe	Zr-Fe-Nb
a, Å	3,2348	3,2353	3,2346	3,2345	3,2309	3,2312	3,2292	3,2297
<i>c</i> , Å	5,1433	5,1437	5,1433	5,1436	5,1455	5,1446	5,1470	5,1480
c/a	1,5900	1,5899	1,5900	1,5900	1,5928	1,5922	1,5939	1,5939
D, Å	260	250	380	310	530	490	1500	1290
$< \epsilon > 1/2 \cdot 10^3$	3,22	3,23	1,84	2,080	1,66	1,49	1,01	0,42
$0.10^{-10} \text{ cm}^{-2}$	13.5	14 08	8 27	7 34	3 41	3 31	0.73	0.35

Таблица. Рентгеноструктурные данные для сплавов Zr-0,63% Fe и Zr-0,31% Fe-0,5% Nb в зависимости от температуры отжига.

Растворимость кислорода (*O*) в  $\alpha$ -Zr 29±0,5 ат% (6,75±0,1 вес. %). Кислород в цирконии, в отличие от других газовых примесей, традиционно рассматривается как легирующий элемент. В  $\alpha$ -Zr атомы кислорода занимают октаэдрические положения. Температура  $\alpha$ + $\beta$ → $\beta$  превращение повышается на 4-5<sup>o</sup>C на каждые 0,01% *O*. Выделения в сплавах Zr-Fe-Nb распределены в основном по объему зерен циркониевой матрицы. С увеличением температуры и длительности отжига происходит рост зерен и частиц выделений. До отжига средний размер выделений составлял 100—200 Å, расстояние между ними 300—400 Å. После отжига в течение 15 ч. при 700°С средний размер выделений достиг 600 Å, а расстояние между ними—1200 Å. Скорость роста выделений резко увеличивается, начиная с T=500°С.

По рентгеноспектральным данным анализ элементов C, O, Fe, Zr по линии пересечения интерметаллического включения в поверхностном слое отожженных сплавов показывает, что неоднородность распределения элементов Zr и Fe в области включения за счет образования интерметаллидов сопровождается неоднородным



Рис.1. Распределение Fe по сечению интерметаллического включения (x1500).

распределением примесей внедрения С и О вблизи включения (рис.1). Пик распределения примесей внедрения вблизи включений связан как с упругими напряжениями в этой области, так и с особенностями структуры интерметаллических фаз. Обращает внимание поведение примеси кислорода в процессе отжига, и, процессе миграции следовательно, в включений интерметаллических фаз. Пик содержания кислорода в области вблизи включения уменьшается при повышении температуры отжига сплава Zr-1,03ат%Fe. Результаты рентгеноспектрального анализа согласуются с рентгеноструктурными элементного данными об изменении значений параметров решетки а и с циркониевой матрицы в процессе термического отжига. Параметры решетки увеличиваются при повышении температуры отжига. Это можно связать с увеличением средней концентрации кислорода в матрице циркония за счет рассасывания скоплений кислорода вблизи включений интерметаллических фаз в процессе их миграции, коагуляции и роста, а также поверхностной сегрегации при их взаимодействии с мигрирующими границами зерен.

Физический процесс укрупнения микроструктуры и высвобождения избыточной энергии поверхностей раздела обусловлен более высокой растворимостью мелких частиц, имеющих большое отношение площади их поверхности к объему. Изменение равновесной растворимости вызвано увеличением химического потенциала  $\Delta \mu$  выделившейся фазы. При переходе малого количества фазы (*dn* молей) состава  $C_0$  из выделения с плоской границей ( $z = \infty$ ) в выделение радиусом *r c* приростом химического потенциала  $\Delta \mu$  увеличивается свободная энергия на  $dF = \Delta \mu dn$ . При росте выделений, когда объемная диффузия является лимитирующим механизмом, обычно рассматривается простейшая модельная система, состоящая из двух сферических выделений, радиусы которых  $r_1 < r_2$ . Количество растворенных добавок возле выделений типа 1 будет больше, чем у выделений типа 2. За счет этого возникает диффузионный поток от частиц типа 1 к частицам типа 2. Этот поток приводит к растворению мелких выделений и росту крупных. В случае кинетики роста, лимитируемого переносом атомов через поверхность раздела, объемная диффузия поддерживает концентрацию добавок в матрице почти постоянной.

Этот случай реализуется в сплавах циркония. Легирование  $\alpha$ -Zr ниобием и железом приводит к выделению интерметаллидов (Zr<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Fe (1) и (Zr<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>)Fe<sub>2</sub> (2). При отжиге наблюдаются рост выделений (сопровождаемый фазовым превращением 1-->2) и рекристаллизация. Движущей силой переноса атомов через поверхность раздела является разность химических потенциалов двух фаз  $\Delta \mu$ . Схема роста выделений в случае циркониевых сплавов, когда само исходное выделение малого размера состоит из двух, по крайней мере, фаз: нестабильной (1) и стабильной (2) включает в себя дополнительную межфазную границу раздела. При предположении простой экспоненциальной зависимости относительного содержания стабильной и нестабильной фаз во включениях  $A \sim \exp(-E/\kappa T)$  по наклону графика Аррениуса (зависимости *lnA* от *l/T*) было получено среднее значение энергии активации процесса  $E = (1, 5 \pm 0, 2)$  эВ ( $\kappa$  - постоянная Больцмана). Оно меньше значения энергии активации диффузии примеси Fe в  $\alpha$  - Zr (2,06 эВ), отнесенной к междоузельному механизму [9]. Меньшее значение *E* в настоящем случае может быть связано с ускорением объемной диффузии в многокомпонентном сплаве изза более высокой концентрации равновесных вакансий по сравнению с разбавленным бинарным сплавом, а также путей ускоренной диффузии, обусловленных межфазными границами [11, 14] и более развитых границ зерен.

Малая растворимость Fe в α-Zr и сильное различие размеров атомов Fe и Zr благоприятствуют сегрегации Fe на границах зерен и внешней поверхности. Сегрегация может, в частности, происходить путем увлечения выделений движущимися границами при росте зерен матрицы и выделений. Содержание железосодержащих фаз в приповерхностном слое, как видно из рис. 2, можно с помощью отжига увеличить в несколько раз.

Кинетика фазового превращения 1->2 при отжиге протекает через две стадии. Первая (а) относится к малым временам отжига (0,2—3 ч) для 500° и 0,2—1 ч для 700° С, вторая (б)—к более длительным. Увеличение концентрации Nb до 1 и 2,5% приводит к более высокому содержанию фазы 2 в исходном состоянии по сравнению со сплавом Zr—0,5% Nb—0,31'% Fe, а также к ускорению превращения 1->2. В сплавах с содержанием Nb 1 и 2,5% первая стадия изотермического отжига практически отсутствует. Превращение 1->2 на первой стадии может быть связано с диффузией железа по границам зерен и межфазным границам, а также с миграцией этих границ.

Эти данные подтверждаются результатами работы [8], в которой сегрегация Fe на поверхности монокристалла сплава Zr-0,06%Fe после термического отжига исследовалась методами сканирующей электронной микроскопии, дифракции низкоэнергетических электронов и Оже-спектроскопии. В процессе отжига наблюдались два процесса на поверхности сплава - выделение интерметаллических фаз и сегрегация Fe. Кроме того, на поверхности образуется сверхструктура (1х2), максимальная при 800 K, как и сегрегация атомов Fe.

Интегральная интенсивность спектра исходного образца, нормированная на концентрацию атомов Fe<sup>57</sup>, соответствует однородному распределению включений и используется для расчета коэффициента сегрегации  $\chi$ . Расчет  $\chi$  проводили по формуле:  $\chi = \frac{(y/1-y)}{(x/1-x)}$ , где x - объемная концентрация изотопа Fe<sup>57</sup>; y - поверхностная концентрация сегрегировавшей примеси Fe<sup>57</sup> в слое глубиной до 3000Å. Приповерхностная сегрегация проявляется в резком, начиная с температур отжига 773 К, увеличении в несколько раз величины эффекта рассеяния спектров МСКЭ. В приближении Аррениуса для процесса поверхностной сегрегации получены значения эффективной энергии активации, оказавшиеся близкими для исследованных сплавов (0,5-0,7эВ). Такие значения энергии активации характерны для процессов, обусловленных миграцией границ зерен в поликристаллических материалах и диффузией атомов примесей по межфазным границам и свободной поверхности [3-5].

На рис. 2 приведена трехмерная С - Т - t диаграмма миграции и сегрегации включений в сплаве Zr - 0,51ат. % Fe - 0,5 ат. % Nb. В сплавах системы Zr-Fe-Nb интенсивное развитие процесса сегрегации включений начинается с температур 870-900 К и времен термического отжига деформированных сплавов начиная с 5-10 мин.



Рис.2. Трехмерная С - Т - t диаграмма для сплава Zr - 0,51ат.% Fe - 0,5 ат. % Nb.

Динамика миграции включений в процессе их сегрегации в сплаве Zr-0,51at%Fe-0,5at%Nb удовлетворительно согласуется с результатами анализа миграции включений в бинарном сплаве Zr-Fe (0,51 ат% и 1,03ат%). Добавка ниобия в бинарный сплав Zr-0,51% Fe существенно изменяет вид концентрационных зависимостей С (T, t). Это проявляется в смещении начала роста концентрации в поверхностном слое в область более высоких температур и больших времен, а также в уменьшении концентрации Fe<sup>57</sup> в поверхностном слое. По данным МСКЭ и рентгеноспектральных исследований поверхностная сегрегация включений интерметаллических фаз была использована для расчета параметров миграции частиц включений фаз и миграции границ зерен по трехмерным диаграммам в координатах C (ат.%  $Fe^{57}$ ) - T(K) - t. Увеличение содержания Nb до 2,5% приводит к существенному снижению интенсивности сегрегации железосодержащих включений в поверхностный слой, и, следовательно, к изменению динамики миграции включений.

Максимальное значение скорости миграции V частиц интерметаллических включений в поверхностный слой составляет от 5·10<sup>-10</sup> до 10<sup>-9</sup> м/с. Сравнение этих данных со значениями скоростей миграции границ зёрен подтверждает предположение о переносе интерметаллических фаз в поверхностный слой при перемещении границ зёрен. Подвижность М границ зёрен можно оценить из выражения: V=M·ΔF, где ΔF -движущая сила процесса (запасенная энергия пластической деформации). Тогда, оценка подвижности М изменяется в пределах 10<sup>-12</sup>-10<sup>-16</sup> м<sup>4</sup>/Дж·с.

Движение включений в твердых телах экспериментально исследовано в основном на неметаллических материалах [3], а в металлах это явление считалось редким и не имеющим практического значения. Однако в работах [3, 13] показано, что диффузионное движение кристаллических частиц интерметаллидов и окислов совместно с границами зерен в циркониевых и промышленных дисперсно-упрочненных никелевых сплавах является процессом, определяющим необратимую деградацию микроструктуры при ползучести и, как следствие, стимулирующим ускоренное образование и рост пор. Теоретический анализ данной проблемы основан на двух моделях [12, 13(гл.5)]. По модели I сохранение сплошности материала на поверхности раздела частица матрица при движении частицы достигается за счет самосогласованного диффузионного переноса атомов матрицы от лобовой части поверхности частицы к хвостовой части и скольжением частицы по поверхности раздела. По модели II [13, п.5.4, 5.6], движение частицы осуществляется за счет диффузионного переноса, как атомов матрицы, так и атомов частицы. При этом решетка частицы остается неподвижной относительно решетки матрицы, а для сохранения сплошности материала на сохранения сохранения сплошности материала. Движение комплексов границы—частицы удовлетворительно описывается теориями, учитывающими накопление и коалесценцию частиц на границах. При этом было обнаружено, что в сплавах с достаточно высоким содержанием поверхностно-активных примесей, приводящих к снижению поверхностной энергии на частицах с размерами выше некоторого критического, до начала их совместного движения с границами образуются поры. В этом случае частица движется внутри поры со скоростью, соответствующей оценке по модели I. В зависимости от чистоты материала движение частиц может описываться моделью I, либо II, при этом  $V_1 >> V_2$ . Критическим условием наблюдения движения кристаллических частиц является возможность образования на них пор. При захвате мигрирующей границей зерна частиц, находящихся в объеме зерна, плотность частиц на границе будет увеличиваться со временем, и скорость миграции комплекса граница—частицы будет уменьшаться.

Этот вывод подтверждается диаграммами C – T – t (рис.2) и проявляется в некотором спаде интенсивности сегрегации включений при больших временах и высоких температурах термического отжига.

#### выводы

С помощью рентгеновского анализа и мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов проведено экспериментальное исследование структуры и миграции включений интерметаллических фаз в сплавах циркония с добавками ниобия и железа. Обнаружена композиционная и структурная неоднородность поверхностных слоев. На основе полученных данных построены трехмерные диаграммы, связывающие концентрационную и фазовую неоднородность для бинарных и тройных сплавов в поверхностных слоях с температурой и временем термической обработки деформированных сплавов. Миграция нанокристаллических частиц железосодержащих интерметаллических включений в поверхностные слои деформированных сплавов при их термическом отжиге в диапазоне температур 570 – 1070 К обусловлена высокой подвижностью границ зерен в циркониевой матрице. Сегрегация тесно связана с процессами коагуляции частиц и их миграцией по межзёренным границам при термическом отжиге.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Д. Дуглас. Металловедение циркония. М.: Атомиздат, 1975.-360 с.
- Вопросы атомной науки и техники. Труды конференции. Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике. 14-19 июня 1999г., г. Алушта, Крым. Харьков, 1999.-137 с.
- 3. Дж. Мартин, Р. Доэрти. Стабильность микроструктуры металлических систем. М.: Атомиздат, 1978.- 280 с.
- 4. В.В. Чекин, В.Г. Кириченко, Э.А. Резниченко. Сверхтонкие взаимодействия и радиационные повреждения в металлах. "Вища школа", 1986.- 136 с.
- 5. В.Г. Кириченко, В.В. Чекин. Мессбауэровское исследование приповерхностной сегрегации в сплавах циркония// В сб. "Взаимодействие мессб. излучения с веществом". Изд-во МГУ, 1987.- С.18-21.
- В.Г. Кириченко. Поверхностная сегрегация и электронная структура интерметаллических фаз в сплавах циркония// ВАНТ сер. ФРП и РМ.-1998.- Вып. 3(69)-4(70).- С.71-73.
- В.Г. Кириченко Исследование структурно-фазовых превращений в поверхностных слоях сплавов циркония при импульсном лазерном воздействии // ВАНТ. Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. -1998.-Вып. 6.-С.181-183.
- 8. C. S. Zhang, B. Li., P. R. Norton The Segregation of Fe on the Zr Surface// Surf. Sci. -1995. -V.338. -P.157-168.
- В.Г. Кириченко. Влияние легирующих элементов на поверхностную сегрегацию и структуру интерметаллических фаз в сплавах циркония // ВАНТ. Сер. ФРП и РМ. -1999.-Вып. 1/73, 2/74.- С.101-106.
- В.Г. Кириченко, А.И. Снурникова, В.В.Чекин. Структурно-фазовые превращения при термомеханической обработке α-Zr, легированного Nb и Fe // ФММ.-1985.- Т.59.-Вып.5.-С.943-946.
- 11. P.J. Feibelman. Relaxation of hcp (0001) Surfaces: a chemical view// Phys. Rev. B. -1996. -V. 53. -N.20. -P.13740-13746.
- Ю. Р. Колобов, Л. Д. Маврина Физическая модель движения кристаллических включений в металлах // ФММ.- 1991.-.Т. 93.-С. 923-926.
- 13. И. Каур, В. Густ. Диффузия по границам зерен и фаз. М.: Машиностроение, 1991.-448 с.

### MODIFICATION OF THE NANOCRYSTALLINE INCLUSIONS OF INTERMETALLIDES IN Zr-Fe<sup>57</sup> ALLOYS UNDER NIOBIUM DOPING

#### V.G. Kirichenko, P.L. Rudenko, A.I. Snurnikova, M.V. Tretyakov

Kharkov National University, Institute of High Technologies, Department of Physics and Technology,

Kurchatov Pr., 31, 61108, Kharkov, Ukraine

By using X-ray analysis and Conversion Electron Mőssbauer Spectroscopy the investigation of structure and subsurface layers of ternary alloys Zr-Fe-Nb is carried. The compositional and structural heterogeneity of subsurface layers is discovered. On the base of experimental data the 3-dimensional diagrams which connect the compositional and structural heterogeneity of subsurface layers with temperature and time of thermal treatment of deformed alloys are designed. The migration of nanocrystalline particles of the ferrous containing intermetalic inclusions in subsurface layers of alloys under thermal aging in temperature range 570-1070 K is conditioned by high mobility of grain boundaries in zirconium matrix. The segregation of doped iron is connected with coagulation of particles and their migration on grain boundaries under thermal aging.

KEYWORDS: zirconium alloys, surface, intermetallic inclusions, segregation.