

Академик АН УССР В. И. АРХАРОВ, Е. Г. ДАРОВСКИХ, В. Э. ИОДКО,
З. А. САМОЙЛЕНКО, В. К. СУЛЬЖЕНКО, А. Т. ШУВАЕВ

**ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРА МЕЖАТОМНОЙ СВЯЗИ
В МЕЖКРИСТАЛЛИТНЫХ ЗОНАХ НИОБИЕВОГО СПЛАВА
ПРИ ВНУТРЕННЕЙ АДсорбЦИИ ПРИМЕСЕЙ**

Свойства поликристаллических материалов в значительной степени зависят от состава и структуры межкуристаллитных сочленений.

При наличии в твердом растворе адсорбционно-активных (гирофильных) элементов межкуристаллитные зоны обогащаются ими (^{1, 2}). Степень обогащения зависит от температуры и может быть зафиксирована при последующем охлаждении с достаточной скоростью.

В случае многокомпонентных сплавов процесс адсорбции осложняется взаимодействием различных компонентов, участвующих в адсорбции, что проявляется в их конкуренции или кооперации (³⁻⁷).

Можно ожидать, что присутствие в межкуристаллитных сочленениях одновременно атомов основы сплава и атомов компонентов, обогащающих границы зерен при соответствующей обработке, приводит к изменению электронного состояния атомов основы сплава в межкуристаллитных сочленениях и к соответствующему изменению в них характера сил межатомной связи, что должно вести к изменению свойств материала в целом.

В настоящей работе ставилась задача проследить за изменением характера межатомной связи в межкуристаллитных сочленениях ниобиевого сплава (12,6 вес. % W, 0,9 % Zr, 0,01 % O, 0,06 % C, 0,0030 % N и следы Cr, Mn, Mo, Cu) при межкуристаллитной адсорбции.

В работе исследовались линии эмиссионного спектра ниобия. Рентгеновское излучение возбуждалось потоком электронов при ускоряющем напряжении не более 10 кВ, что позволяло получать информацию от тонкого поверхностного слоя образца порядка нескольких сотен ангстрем. Спектр регистрировался рентгеновской пленкой в спектрографе ДРС-2, кристаллом-анализатором служил кварц (1010). Изучалась форма структурно-чувствительной эмиссионной полосы L_{β_2} и ширина L_{β_1} -линии ниобия.

Были получены спектры от шлифов 30 образцов и от изломов 250 образцов сплава. Разрушение образцов проходило по границам зерен, т. е. в изломах вскрывались межкуристаллитные зоны, которые и служили объектом исследования. Поверхности изломов были обогащены в результате межкуристаллитной внутренней адсорбции соответственно условиям термообработки в разных случаях хромом, марганцем, молибденом или цирконием (^{6, 7}).

В отличие от изломов шлифы давали спектральную картину, соответствующую среднему содержанию легирующих элементов в сплаве (без эффекта адсорбционного обогащения), так как на поверхности шлифов суммарная площадь сечения внутренних областей (толщи) кристаллитов преобладает над суммарной площадью сечений межкуристаллитных сочленений.

На рис. 1 и 2 представлены осредненные результаты по соответствующим образцам.

Ошибка при определении ширины L_{β_1} -линии ниобия на половине высоты составляла $\pm 0,05$ эВ. Во избежание влияния рельефа поверхности об-

разца на интенсивность линий использовали рентгеновскую трубку с выходом излучения в направлении, противоположном потоку возбуждающих электронов.

Форма полосы L_{β_2} получена путем микрофотометрирования соответствующих рентгеноспектрограмм и осреднения по нескольким спектрограммам для случаев одинакового обогащения. Полоса L_{β_2} характеризует распределение d -электронов по энергиям в валентной зоне.

На рис. 1а представлена форма L_{β_2} -полосы, полученной от шлифов исследованного сплава. Кривая, представляющая форму этой полосы, близка к кривой, полученной в (8) для металлического ниобия. Небольшая

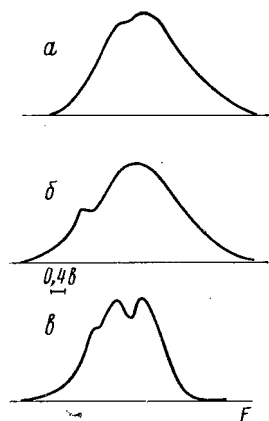


Рис. 1

Рис. 1. Форма NbL_{β_2} . а — шлиф; б — излом, обогащенный цирконием; в — излом, обогащенный хромом и молибденом

Рис. 2. Ширина L_{β_1} : 1 — шлиф или излом, обогащенный цирконием; 2 — излом, обогащенный молибденом; 3 — излом, обогащенный хромом или хромом и марганцем

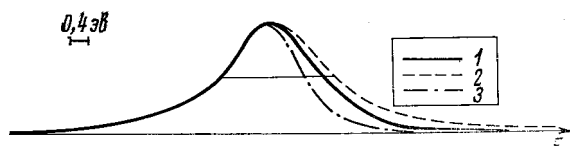


Рис. 2

двугорбость, вероятно, связана со значительным легированием сплава вольфрамом (12,6%) аналогично тому, что получено в (10) для NbL_{β_2} в сплаве $NbSn$ и в (11) для MoL_{β_2} в сплаве с W .

Для поверхностей изломов, обогащенных в результате межкристаллитной внутренней адсорбции (в одних случаях цирконием, в других случаях совместно хромом и молибденом), наблюдается расщепление L_{β_2} -полосы на четко выраженные компоненты.

Полученные результаты можно объяснить тем, что в случае обогащения твердого раствора адсорбционно активными растворенными элементами, в данном случае цирконием или хромом и молибденом (6, 7), происходит разделение $4d$ -полосы ниобия на отдельные, взаимно перекрывающиеся зоны. Эти зоны свидетельствуют, что в пределах однофазного твердого раствора возможно образование определенных отдельных участков с повышенной концентрацией растворенных элементов и соответственно локально измененными энергетическими состояниями.

Следует отметить, что на поверхностях изломов рентгеноструктурным анализом не обнаруживаются интерметаллидных фаз и в то же время изменен параметр решетки твердого раствора (9). Поэтому отличие спектральных картин поверхностей изломов, сравнительно с картиной, соответствующей среднему составу сплава (т. е. с картиной от шлифов) нельзя объяснить суперпозицией картин от твердого раствора и от интерметаллидной фазы, и наблюдаемые изменения характеризуют изменения сил межатомной связи в твердом растворе при сильном адсорбционном обогащении его соответствующими легирующими компонентами.

При сравнении кривых а и б на рис. 1, характеризующих группу d -электронов, видно, что форма L_{β_2} -полосы соответствует твердым растворам с квазиметаллической связью. Кривая рис. 1в — более узкая и в ней более четко выражены отдельные компоненты. Это говорит о том, что здесь изменен характер межатомной связи в сторону приближения к фазам, имеющим интерметаллидный характер.

Линия L_{β_1} чувствительна к числу неспаренных $4d$ -электронов. Ширина этой линии зависит от взаимодействия $3d$ - с $4d$ -электронами. Если в $4d$ -полосе меняется число неспаренных электронов, то изменяется структура мультиплета L_{β_1} . Если число неспаренных электронов уменьшается, то L_{β_1} -линия становится уже, если увеличивается, то — шире.

Это отражает изменения характера межатомной связи. В эмиссионных спектрах от изломов ниобиевого сплава, соответствующих междолинным зонам, обогащенным хромом или совместно хромом и марганцем, наблюдается сужение L_{β_1} -линии ниобия примерно на 0,38 эв (рис. 2), что соответствует уменьшению числа неспаренных электронов и отражает уменьшение межатомного взаимодействия ниобия из-за увеличения в твердом растворе концентрации хрома и марганца.

В случае обогащения междолинных зон ниобиевого сплава молибденом ширина L_{β_1} -линии увеличивается на 0,27 эв, что соответствует увеличению числа неспаренных электронов.

Из результатов работы можно сделать следующие выводы. В ниобиевом сплаве в междолинных зонах при внутренней адсорбции происходит изменение характера межатомной связи, что обусловлено изменением числа некомпенсированных $4d$ -электронов и изменением структуры $4d$ -полосы, ее сужением и расщеплением.

Таким образом, при междолинной адсорбции хрома и молибдена в зонах адсорбции межатомная связь приближается по типу к интерметаллической.

Донецкий государственный университет
Донецкий физико-технический институт и
Институт металлофизики
Академии наук СССР
Киев

Поступило
23 XII 1975

Ростовский государственный университет

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Архаров, Тр. Ин-та физики металлов Уральск. фил. АН СССР, в. 8, Свердловск, 54 (1946).
- ² В. И. Архаров, Там же, в. 20, Свердловск, 201 (1958).
- ³ В. И. Архаров, Н. Н. Скорняков, ДАН, т. 89, 841 (1953).
- ⁴ В. И. Архаров, С. Д. Вангенгейм, И. Б. Клюева, ФММ, т. 7, 476 (1959).
- ⁵ В. И. Архаров, А. С. Драчинский и др., ФММ, т. 37, в. 2, 335 (1974).
- ⁶ В. И. Архаров, Е. Г. Даровских и др., ДАН, т. 222, 58 (1975).
- ⁷ В. И. Архаров, Е. Г. Даровских и др., ФММ, т. 40, в. 4, 801 (1975).
- ⁸ М. И. Корсунский, Я. Е. Генкин, Изв. АН СССР, сер. физ., т. 25, № 8 (1961).
- ⁹ В. И. Архаров, Е. Г. Даровских и др., Докл. АН УССР, сер. А, в. 1 (1976).
- ¹⁰ С. F. Hagie, C. Bonnelle, Band Structure Spectroscopy of Metals and Alloys, London — N. Y., 1973, p. 251.
- ¹¹ С. А. Немнов, В. А. Трофимова, В. А. Трапезников, Сб.: Электронная структура переходных металлов и сплавов, Киев, Изд-во АН УССР, 1968, стр. 115.