

PACS: 61.72.Ff, 61.72.Lk, 62.20.Fe, 81.40.Ef

В.И. Соколенко, А.В. Мац, В.А. Мац

МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЦИРКОНИЯ И ЦИРКОНИЙ-НИОБИЕВЫХ СПЛАВОВ

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина

Статья поступила в редакцию 18 сентября 2012 года

В цирконии и его сплавах с ниобием путем холодной прокатки сформировано наноструктурное состояние с оптимальной конфигурацией замкнутых границ и определены механические характеристики исследуемых материалов. Приведены результаты испытаний на растяжение и данные микротвердости образцов из Zr и сплавов Zr–1% Nb и Zr–2.5% Nb в исходном состоянии и после прокатки при 293 K на степень $\varepsilon = 3.9$. Полученное наноструктурное состояние в каждом материале обеспечивает наряду с высокой прочностью достаточный запас пластичности. В связи с этим в работе рассматривались не только дислокационно-дисклинационные механизмы формирования наноструктуры, но и особенности пластического течения с эволюцией наноструктуры при растяжении в диапазоне равномерной деформации.

Ключевые слова: цирконий, прокатка, наноструктура, сплав, механические свойства

У Zr і сплавах Zr–1% Nb і Zr–2.5% Nb шляхом холодної прокатки сформовано наноструктурний стан з оптимальною конфігурацією замкнутих меж і визначено механічні характеристики. Представлено результати випробувань на розтягування й дані микротвердості зразків у вихідному стані й після прокатки при 293 K на ступінь $\varepsilon = 3.9$. Отриманий наноструктурний стан в досліджених матеріалах забезпечує разом з високою міцністю достатній запас пластичності. У роботі розглядалися не лише дислокаційно-дисклінаційні механізми формування наноструктури, але й особливості пластичної течії з еволюцією наноструктури під час розтягування у діапазоні рівномірної деформації.

Ключові слова: цирконій, прокатка, наноструктура, сплав, механічні властивості

В настоящее время разработан ряд эффективных методов получения кристаллических материалов с ультрамелкозернистой структурой, представляющих интерес для лабораторных исследований и промышленных разработок [1–3]. Основу самого распространенного и технологичного метода формирования наноструктурированных материалов составляет интенсивная пластическая деформация (ИПД) [3]. Применение различных тем-

пературно-силовых режимов деформирования с достижением высоких степеней обжатия позволяет создавать широкий спектр наноструктурных конфигураций, обеспечивающих конкретные структурно-чувствительные свойства. В частности, результатом деформации при низких гомологических температурах ($T < 0.2T_{\text{melt}}$, где T_{melt} – температура плавления) в условиях подавления термически активируемых процессов возврата при применении определенных схем ИПД является высокая концентрация большеугловых границ, представляющих собой, наряду с кристаллической, вторую структурную фазу.

Цель работы – формирование путем холодной прокатки в цирконии и его сплавах с ниобием наноструктурного состояния с максимально замкнутыми границами и определение механических характеристик исследуемых материалов. Исходным материалом для дальнейших обработок, исследований, а также получения сплава Zr–1% Nb служили отливки из Zr чистотой 99.82% (с учетом Hf и O), полученные электронно-лучевой плавкой. Остаточное электросопротивление $\rho_{295\text{ K}}/\rho_{77\text{ K}} = 80$. Исходным материалом сплава Zr–2.5% Nb служили заготовки, вырезанные из горячетянутых труб. Исходное состояние этого сплава представляет собой блочную структуру, трансформация которой при выбранной схеме ИПД имеет свои особенности, а конечная наноструктура отличается своими характеристиками.

Прокатку заготовок проводили при комнатной температуре со скоростью 250 mm/s. Предусматривалось охлаждение образцов и валков проточной водой или жидким азотом. Величина обжатия за один проход не превышала 1%. Большая дробность и достаточно высокая скорость прокатки, а также применение на определенных этапах очехловки заготовок обеспечивали условия неразрушения материала вплоть до максимальной ($\varepsilon = 3.9$) степени обжатия.

Испытания на одноосное растяжение проводили при комнатной температуре со скоростью нагружения $2.3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 g.

Результаты и их обсуждение

Тестирование структур деформации было проведено с помощью электронно-микроскопических исследований на просвет. Полученные результаты показали, что характер деформационной структуры и сплавов одинаков, поскольку при $\varepsilon = 3.9$ формируется субмикрозернистая структура, отличающаяся только количественными параметрами (табл. 1). В таблице приведены средние значения размеров субзерен d , плотности дислокаций в них N_d , объемной концентрации границ c .

Учитывая морфологию структуры, масштабный фактор субзерен, высокую концентрацию высокоугловых границ, состояние кристаллической решетки Zr и сплавов можно трактовать как наноструктурированное. Количественные отличия структурных параметров обусловлены введением в Zr

второго элемента и различным исходным состоянием. Если для Zr и Zr–1% Nb исходной структурой является структура литья с хаотично распределенными дислокациями ($N_d = 10^6 - 10^7 \text{ см}^{-2}$), то структура образцов Zr–2.5% Nb, вырезанных из стенки канальной трубы для сравнительных исследований, носит блочный характер. Блоки неправильной формы со средним поперечным размером 0.4 μm , N_d в отдельных из них достигает $3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Таблица 1

Структурные параметры Zr и Zr–Nb-сплавов

Материал	$d, \text{ nm}$	$N_d, \text{ см}^{-2}$	$c, 10^{-2}$
Zr	82	$3.4 \cdot 10^{10}$	4.3
Zr–1% Nb	61	$1.5 \cdot 10^{11}$	3.4
Zr–2.5% Nb	92	$2.1 \cdot 10^{11}$	3.7

Поскольку эволюция дислокационной структуры металлов и сплавов в процессе прокатки изучена достаточно подробно [4], особенности формирования наноструктуры в исследуемых материалах, а также действие и смена предпочтительных механизмов пластического течения рассматриваются согласно представлениям о кооперативных деформационных процессах [5,6]. Так, при последовательной деформации заготовок и литья образованию деформационных зерен предшествует интенсивное накопление дислокаций, резкое усиление их взаимодействия с формированием развитой ячеистой структуры. При достижении критических значений N_d механизм пластического течения изменяется – путем сбросообразования возникают границы, описываемые в терминах частичных дислокаций [7], и далее – фрагментация. Микрофрагментированная структура со средним размером фрагментов 0.2 μm после прокатки на 80% является результатом поворотных мод пластического течения, лимитируемых процессами поляризации дислокаций с образованием скоплений одноименных дислокаций. Формирование наноструктуры – следствие дробления фрагментов, а увеличение их разориентировок – результат сосредоточения основной массы дислокаций в их границах.

Формирование наноструктуры в твердом растворе Zr–1% Nb происходит аналогично чистому цирконю. Однако растворенные атомы Nb и их скопления, затрудняющие скольжение в действующих плоскостях в результате упругого и электрического взаимодействий с дислокациями, инициируют множественное скольжение, что приводит к формированию ячеек при меньших степенях, чем в чистом Zr.

Трансформация блочной структуры сплава Zr–2.5% Nb в процессе прокатки носит качественно иной характер вследствие неустойчивости начальной структуры. Резкая локализация деформации у исходных границ и их стыков, рассыпание последних приводят к образованию мощных дислокационных скоплений, вызывающих развороты соседних микрообластей, за-

рождение дисклинаций, формирование, размножение и ветвление границ. Результатом эволюции мультипольных конфигураций последних является наноструктурированное состояние. Видно, что при отсутствии ячеистой фрагментации начало массовой фрагментации смещено в область более высоких степеней деформации. В результате при $\varepsilon = 3.9$ фиксируется отличная по параметрам структура. Иными словами, ячеистая структура облегчает прохождение дисклинаций и усиливает турбулентность последующей деформации.

Можно констатировать, что выбранный температурно-силовой режим прокатки обеспечил наиболее благоприятные условия для создания равномерно распределенных субмикронеоднородностей строения с высокой плотностью границ, оптимальной их конфигурацией и наноразмерным масштабом.

Об изменении механических свойств, а также о степени деформационного упрочнения целесообразно судить по данным кратковременных испытаний на растяжение. По значению микротвердости N_d судят о прочности в конкретном микрообъеме, а разброс N_d при статистическом наборе измерений свидетельствует о степени неоднородности распределения дефектов в решетке. В табл. 2 приведены средние \bar{H}_μ , минимальные H_μ^{\min} и максимальные H_μ^{\max} значения микротвердости, предел пропорциональности σ_0 , условный предел текучести $\sigma_{0.2}$, предел прочности σ_s , истинная прочность σ_d , а также равномерное относительное ε и общее ε_0 удлинение.

Таблица 2

Механические характеристики Zr и Zr–Nb-сплавов

Материал и его состояние	\bar{H}_μ	H_μ^{\min}	H_μ^{\max}	σ_0	$\sigma_{0.2}$	σ_s	σ_d	ε	ε_0
	МПа							%	
Zr Исходное состояние Деформация до $\varepsilon = 3.9$	1110	1080	1140	170	180	255	330	18	22
	2150	1890	2420	600	650	810	1090	8	13
Zr–1% Nb Исходное состояние Деформация до $\varepsilon = 3.9$	1370	1220	1510	310	320	380	580	15	22
	2520	2060	3170	640	670	830	880	7	12
Zr–2.5% Nb Исходное состояние Деформация до $\varepsilon = 3.9$	1690	1570	1800	320	330	550	870	12	17
	2520	2300	2710	770	850	1050	1120	7	10

Видно, что прокатка с формированием наноструктуры приводит к резкому упрочнению. Увеличение предела текучести может достигать 350%, а микротвердости – 200%. Рост прочностных характеристик и механическое поведение при растяжении обусловлены высокой концентрацией плоских дефектов и их доминирующим вкладом в сопротивление течению. Специфика развития процессов при растяжении наноструктурированных объектов находит отражение в изменении характера кривых растяжения. Для исходных образцов кривые напряжение–деформация описываются зависимостью $\sigma = A + \exp\sqrt{\varepsilon}$ аналогично закону накопления дислокаций при нарастании напряжения [8] ($A = 1-3$ – постоянная, зависящая от состояния решетки). Для прокатанных образцов $\sigma = B\varepsilon^{1/2}$, где $B \geq 10$ и зависит от мощности границ и их чувствительности к внешнему нагружению.

В литературе [3,9] механизмы пластического течения при растяжении наноструктурных материалов связывались с развитием внутризеренного скольжения, зернограничного проскальзывания, миграции границ зерен. Эти процессы являлись ответственными за высокие прочностные характеристики, низкое деформационное упрочнение, высокую, в отдельных случаях, пластичность. Отмечалось, что внутризеренное скольжение дает основной вклад в деформацию. В нашем случае наблюдается резкое упрочнение и отсутствие стадии, связанной с динамическим возвратом. Поэтому аспекты пластичности рассматривались в ориентации на границы как структурные элементы деформации, являющиеся «мягкой» фазой [9] в двухфазном агрегате, которым есть наноструктурный материал. Действительно, при растяжении образцов Zr–1% Nb деформация осуществляется за счет движения дислокаций внутри границ, так как на начальном этапе (до $\varepsilon = 2\%$) с большим коэффициентом упрочнения N_d в теле зерен практически не изменяется.

Дальнейшая деформация с плавно возрастающей нагрузкой сопровождается резко усиливающейся неустойчивостью наносостояния. Рассыпание малоугловых границ, увеличение количества решеточных дислокаций и их поляризация обуславливают интенсивный рост внутризеренных напряжений в локальных микрообъемах. Ограниченная при низких температурах емкость границ как стоков для дислокаций, возрастание мощности дислокационных зарядов приводят к частичному или полному разрушению большеугловых границ. На их месте формируется новая, подстраивающаяся к растягивающим напряжениям, полосчатая структура. Наконец, накопление структурных несоответствий приводит к макролокализации деформации. Небольшое различие между σ_s и σ_d при значительном запасе пластичности свидетельствует о высокой степени однородности исходной наноструктуры.

Заключение

Проведенные в работе исследования показали возможность создания в промышленных Zr–Nb-сплавах наноструктурного состояния с применением определенных режимов прокатки, не допускающих образования и раскры-

тия трещин и нарушения сплошности материала. Кинетика формирования основной массы границ носит дисклинационный характер, а не является результатом динамической полигонизации и рекристаллизации. Сопrotивление пластической деформации определяется количеством, конфигурацией, мощностью и характером деформационных границ. Эффект общего повышения комплекса механических свойств при получении нанозерна, уменьшение склонности к хрупкому разрушению существенны при формировании высокопрочного состояния.

Работа выполнена в рамках проекта № 10-08-12(У), финансируемого по итогам конкурса НАН Украины и РФФИ.

1. И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, С.П. Чижик, Ультрадисперсные металлические среды, Атомиздат, Москва (1977).
2. R.W. Siegel, *Ann. Rev. Mater.* **21**, 559 (1991).
3. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (1984).
4. И.А. Гиндин, Я.Д. Стародубов, В.К. Аксенов, *Металлофизика* **2**, № 2, 49 (1980).
5. В.В. Рыбин, Большие пластические деформации и разрушение металлов, Металлургия, Москва (1986).
6. В.А. Лихачев, В.Е. Панин, Е.Э. Засимчук и др., Кооперативные деформационные процессы и локализация деформации, Наукова думка, Киев (1989).
7. В.И. Владимиров, А.Е. Романов, Дисклинации в кристаллах, Наука, Ленинград (1986).
8. В.С. Иванова, Л.К. Гордиенко, В.Н. Геманов и др., Роль дислокаций в упрочнении и разрушении металлов, Наука, Москва (1965).
9. Г.А. Малыгин, *ФТТ* **49**, 961 (2007).

V.I. Sokolenko, A.V. Mats, V.A. Mats

MECHANICAL CHARACTERISTICS OF THE NANOSTRUCTURED ZIRCONIUM AND ZIRCONIUM-NIOBIUM ALLOYS

The work is aimed at formation of a nanostructural state with optimal configuration of contour boundaries in zirconium and Zr–Nb alloys by cold rolling and estimation of mechanical characteristics of the tested materials. The results of the tensile tests and microhardness measurements of the Zr, Zr–1%Nb, Zr–2.5%Nb samples before and after rolling at 293 K to the degree of $\varepsilon=3.9$ are given. The obtained nanostructural state provides sufficient degree of plasticity combined with high strength in every material. Thus, the work considered not only dislocation and disclination mechanisms of nanostructure formation but peculiarities of plastic flow with nanostructure evolution at tension within the range of uniform deformation.

The tests have demonstrated a possibility of creation of a nanostructural state in industrial Zr–Nb alloys with using a certain mode of rolling that does not allow crack formation and fracture of the material.

The kinetics of formation of the majority of boundaries is mostly of dislocation nature, not the result of dynamic polygonization and recrystallization. The resistance to plastic deformation is determined by amount, energy and nature of deformation boundaries. The effect of the general increase in mechanical characteristics in the course of nanograin formation reduces the level of brittle fracture more than in the case of high-strength state.

Keywords: zirconium, rolling, nanostructure, alloy, mechanical properties