

УДК 539.4.015:537.312:620.186.4/5

МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Zr-2,5%Nb ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ**В.М. Ажажа, А.Н. Великодний, М.А. Тихоновский, И.Д. Толмачев*,
Н.Ф. Андриевская, А.И. Пикалов, П.Н. Вьюгов***Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ,
Украина, 61108, г. Харьков, ул. Академическая, 1*** Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина Украина, 61077, г. Харьков, пл. Свободы, 4
Поступила в редакцию 17 февраля 2006 г.*

Исследовано поведение механических и электрофизических характеристик сплава Zr-2,5%Nb в процессе холодной пластической деформации волочением. Показано, что относительное электросопротивление и термоЭДС изменяются подобным образом, а характер зависимостей имеет стадийный вид. Наблюдаемая стадийность в изменении электрофизических характеристик с деформацией коррелирует с поведением механических свойств и может быть связана со сменой механизмов деформации.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: интенсивная пластическая деформация, электросопротивление, термоЭДС, механические свойства, стадийность.

Сплавы системы Zr-Nb широко используются как конструкционные материалы активной зоны ядерных реакторов. Этому способствует удачное сочетание ядерных, механических и коррозионных свойств [1]. Благодаря хорошим механическим свойствам, высокому сопротивлению коррозии и биологической инертности, эти сплавы представляют также значительный интерес для медицинских применений [2]. Однако требования к эксплуатационным характеристикам этих материалов постоянно растут, в связи с чем необходимо развитие новых методов улучшения их свойств.

В последнее время большое внимание уделяется изучению материалов, подвергнутых интенсивной пластической деформации (ИПД). Материалы, подвергнутые ИПД, проявляют свойства, нетипичные для аналогичных материалов в слабдеформированном или в отожженном состояниях [3-5]. Характерной их особенностью является формирование ультрамелкодисперсных зеренных структур с размером зерна менее 1000 нм для так называемых субмикроструктурных структур и порядка 100 нм и менее для нанокристаллических (НК) структур. Практический интерес к таким материалам обусловлен существенным увеличением прочности при сохранении, в ряде случаев, высокой пластичности. Кроме того, интерес исследователей вызывает изменение физических характеристик при приближении структуры материала к НК состоянию. Эти изменения обусловлены увеличением объемной доли межзеренных границ и приближением размера зерна к величинам, характерным для различных физических процессов (например, длине свободного пробега электрона, размеру петли Франка-Рида, размеру магнитного домена и др.). Следует отметить, что несмотря на огромный интерес, проявляемый исследователями к материалам этого класса, число работ, в которых на одних и тех же образцах исследовались как механические, так и электрофизические характеристики, крайне ограничено. Что касается циркониевых сплавов, то исследования процессов формирования ультрамелкозернистых структур в них и свойств материалов с такими структурами вообще единичны [6,7].

Целью данной работы было изучение возможности достижения высоких пластических деформаций в сплаве Zr-2,5% (по массе) Nb и комплексное исследование влияния интенсивной пластической деформации на изменение механических и электронных свойств материала.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы для исследований изготавливали из прутка промышленного сплава Э-125, содержащего, согласно ТУ 95.166-98, 2,4÷2,7% ниобия. Исходную заготовку диаметром 30 мм выдавили на прессе при температуре 700°C в прутки диаметром 10 мм. Пруток при комнатной температуре проволочили до Ø 7мм, отожгли в течение 20 мин. при температуре 700°C, после чего проволочили дальше до диаметра 1,4 мм. Полученную проволоку отжигали при температуре 580°C в течение одного часа. Изготовленная таким образом проволока являлась исходным материалом для проведения пластической деформации и исследования влияния степени деформации на свойства материала. Микроструктуру исходной проволоки исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе ТЕСЛА-613 при ускоряющем напряжении 100 кВ. Пластическая деформация осуществлялась волочением при комнатной температуре, в качестве меры пластической деформации использовалась величина истинной деформации, определяемая как $\epsilon = \ln(d_0^2 / d^2)$.

Механические свойства на растяжение исследовали на разрывной машине типа "INSTRON". Длина рабочей части испытываемых образцов составляла 70 мм, а относительная скорость перемещения захватов - $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Исследовали также микротвердость сплава на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 г. Электросопротивление измеряли четырехточечным методом. Ток через образцы изменяли от 0,2 до 0,01 А в зависимости от диаметра проволоки. Исследования проводили при температуре жидкого азота и при 20°C. В последнем случае для исключения возможного перегрева образцов измерения проводили в дистиллированной воде. ТермоЭДС материала при комнатной температуре измеряли относительно меди с помощью цифрового вольтметра Ц-31.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Деформация прутка с диаметра 7 мм до диаметра 1,4 мм ($\epsilon = 3,22$) привела к значительному упрочнению и потере пластичности сплава (предел прочности составил около 1180 МПа, относительное удлинение - менее 2,5%). При этом в продольном сечении образца наблюдается полосчатая микроструктура, характерная для деформации волочением, причем границы вытянутых субзерен сильно размыты (рис. 1а). Поперечный размер некоторых субзерен достигает $10 \div 20 \text{ нм}$, а поле других субзерен покрыто контурами экстинкции, что свидетельствует об очень напряженном состоянии границ. После отжига при 580°C контуры экстинкции исчезли, границы субзерен стали значительно уже и контрастнее, средний поперечный размер субзерен составил около 70 нм (рис. 1б). Таким образом, материал, на котором исследовались зависимости различных характеристик от степени деформации, в исходном состоянии имел НК структуру.

Приведенные результаты подтверждают вывод о том, что в материалах с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеткой, к которым относится исследуемый сплав, формирование НК структуры происходит при значительно меньших деформациях, чем в материалах с ГЦК или ОЦК структурами [4]. Этому способствует ограниченный набор плоскостей скольжения и интенсивный процесс двойникования. Исследовать микроструктуру провода при дальнейшем волочении (после отжига при 580°C), к сожалению, нам пока что не удалось из-за малого диаметра образцов. Образование наноструктурного состояния в сплаве Zr-1%Nb при невысоких степенях деформации наблюдали ранее [6].

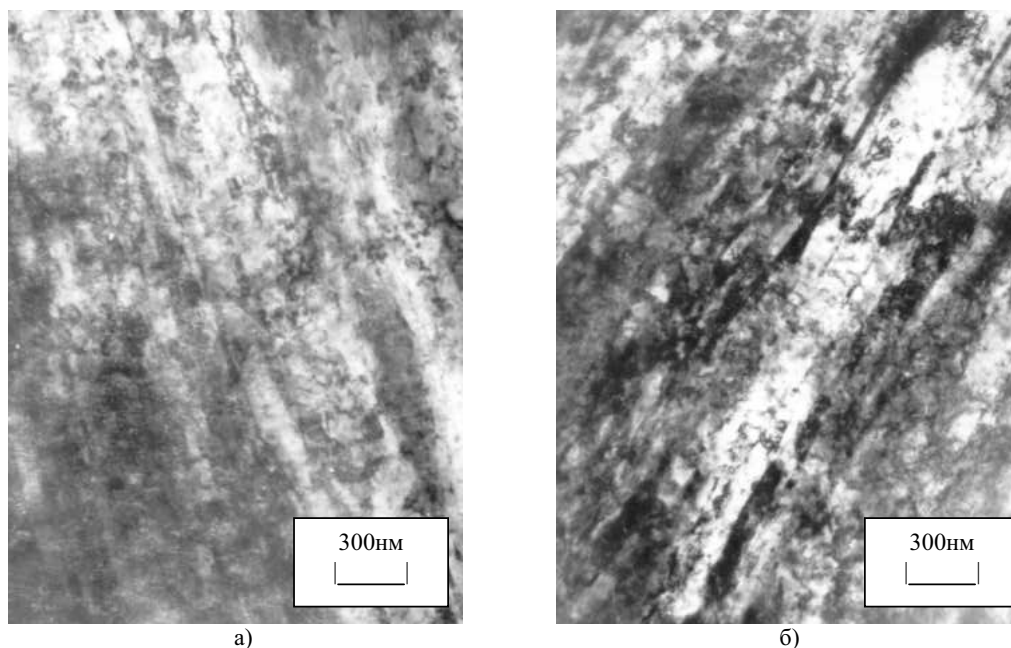


Рис. 1. Микроструктура сплава Zr-2,5%Nb: а) после волочения прутка в проволоку диаметром 1,4 мм; б) после отжига проволоки диаметром 1,4 мм при 580°C в течение 1 ч (продольное сечение образцов).

Следует отметить, что наноструктура, полученная вследствие интенсивной пластической деформации и отжига, позволила в дальнейшем деформировать проволоку без промежуточных отжигов с диаметра 1,4 мм до диаметра 0,09 мм, что соответствовало значению истинной деформации $\epsilon = 5,5$. Волочение на минимальных диаметрах проходило без обрывов, что позволяет сделать вывод о возможностях достижения более высоких степеней деформации. Мы ограничились диаметром 0,09 мм из-за возрастающей погрешности при измерении механических свойств на образцах малых диаметров. Механизм обеспечения высокой технологической пластичности в наноструктурном сплаве с ГПУ решеткой пока не ясен. Однако сам факт высокой технологической пластичности может иметь большое практическое значение.

Сначала приведем результаты исследования влияния степени деформации на электрофизические свойства изучаемого сплава. На рис. 2 изображены зависимости относительного электрического сопротивления и термоЭДС от величины истинной деформации для проволочных образцов, полученных волочением исходной отожженной проволоки диаметром 1,4 мм. ТермоЭДС и относительное электрическое сопротивление нелинейно уменьшаются с увеличением деформации. Обращают на себя внимание корреляции в поведении электрического сопротивления и термоЭДС с изменением степени деформации, характерной особенностью которого есть стадийность. Величина электросопротивления определяется, как известно, рассеянием электронов проводимости на фононах и структурных дефектах решетки. Следовательно, уменьшение относительного электросопротивления является результатом накопления структурных дефектов при деформации, а стадийность кривой указывает на стадийность процесса деформации и, возможно, на изменения механизмов деформации.

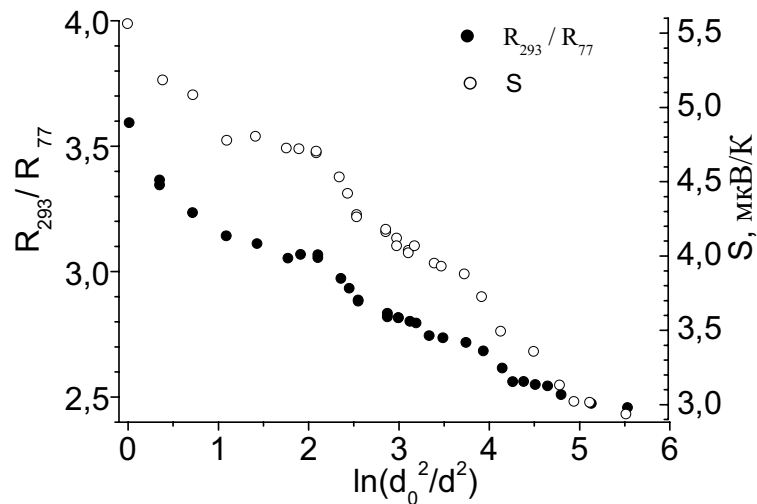


Рис. 2. Зависимость относительного электросопротивления и термоЭДС от степени деформации

После измерений электросопротивления и термоЭДС на этих же образцах проведены исследования механических свойств. На рис. 3 представлены зависимости предела текучести σ_T , предела прочности σ_B и относительного удлинения δ от величины деформации ϵ . Как видно из рисунка, на начальной стадии деформации, т.е. при увеличении истинной деформации ϵ от нуля до 0,35, отмечается резкое увеличение σ_T и σ_B , после чего скорость упрочнения существенно замедляется. На рис. 4 изображена зависимость относительного удлинения образца δ от степени предварительной деформации. Видно, что величина δ существенно снижается при росте истинной деформации приблизительно до $\epsilon \approx 2$, после чего она остается практически на одном уровне.

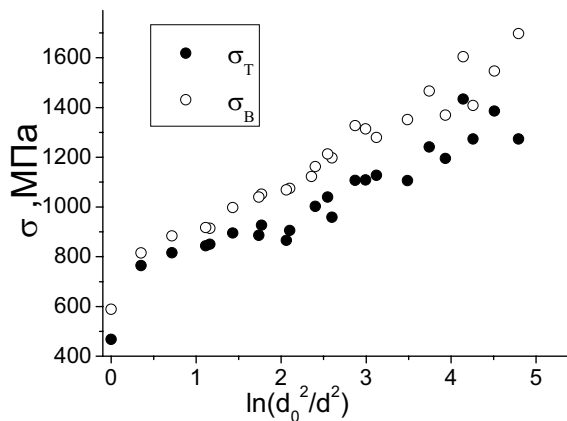


Рис. 3. Зависимость предела текучести σ_T и предела прочности σ_B от степени деформации

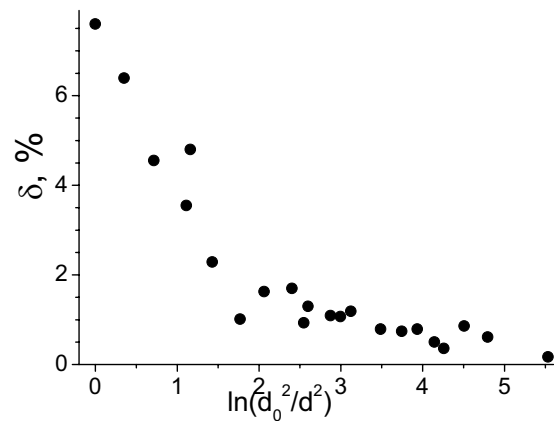


Рис.4. Зависимость относительного удлинения образца δ от степени деформации

Нами были проведены также исследования микротвердости. Величина микротвердости определялась на площадках поперечных шлифов проволок имеющих разную степень деформации. Результаты этих исследований приведены на рис.5. Следует отметить значительный, более чем на 50% рост микротвердости с деформацией. Характер зависимости микротвердости тоже имеет выраженную стадийность с точкой перегиба кривой вблизи того же значения деформации $\varepsilon \approx 2$. Микротвердость сплава Zr-1%Nb в зависимости от деформации изучалась в работе [6]. Авторы [6] обнаружили, что при деформациях больше 60% наблюдается насыщение в зависимости $H_\mu(\varepsilon)$. Однако наблюдаемое ими начало насыщения может оказаться точкой перегиба подобной наблюдаемой нами при $\varepsilon \approx 2$, но не проявившейся в силу ограничения деформаций областью до 72%.

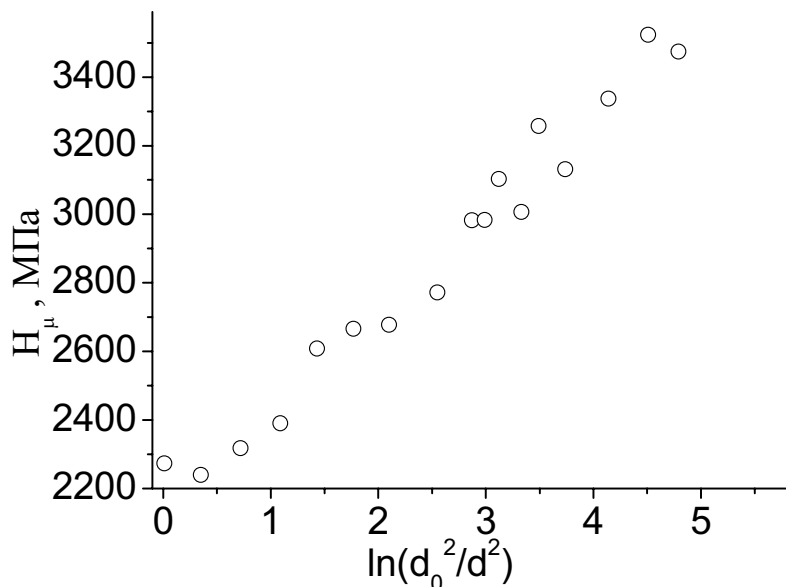


Рис. 5. Зависимость микротвердости от степени деформации

В металлах с ГПУ решеткой, к которым относится исследуемый нами сплав Zr-2,5%Nb, процессы деформации имеют ряд особенностей. Так, при низкотемпературной деформации кристаллы с ГПУ решеткой обычно не обнаруживают склонности к образованию слабо разориентированных ячеистых структур. При этом на самых ранних этапах пластической деформации появляется множество деформационных двойников, которые серьезно трансформируют элементы ячеистой структуры. С ростом ε в зернах накапливаются двойники, в дислокационном ансамбле возникают коллективные формы движения, формируются характерные элементы в виде оборванных дисклинационных границ, петлеобразных и полосовых структур. Области, ранее однородные по кристаллографической ориентации, разбиваются на микроучастки с размерами порядка долей микрона, разориентированные на углы $\theta \approx 1^\circ$. При деформациях $\varepsilon \approx 0,4$ фрагментация становится наиболее заметной особенностью структурных изменений. Именно с такими структурными изменениями может быть связан участок на зависимостях $\sigma_r(\varepsilon)$ и $\sigma_n(\varepsilon)$ (рис. 3), где наблюдалось сильное упрочнение. Начиная с $\varepsilon \approx 0,4$ механическое двойникование прекращается и пластическая деформация продолжается за счет трансляционной и ротационной мод пластичности.

При деформациях $\varepsilon \approx 2$, образуется достаточно однородная фрагментированная структура, состоящая из «перемолотых» двойников и собственно фрагментов с размерами порядка долей одного микрометра. Фрагменты вытягиваются вдоль оси растяжения или прокатки и располагаются строго параллельно им. Взаимодействие механических двойников с ротационными и сдвиговыми (однородными и локализованными на границах) модами пластичности приводит к образованию дисперсной и сильно разориентированной фрагментированной структуры.

Вероятно, с формированием однородной фрагментированной структуры можно связывать первую стадию изменения электросопротивления и термоЭДС (рис. 2). Отметим, что стадийность изменения этих свойств определенным образом коррелирует и с поведением механических свойств. Так, перегиб кривых электросопротивления и термоЭДС при $\varepsilon \approx 2$ (рис. 2), соответствует окончанию участка резкого падения относительного удлинения (рис. 3). При этих же деформациях наблюдается небольшой перегиб на зависимости микротвердости (рис. 5) и отмечается повышение разброса данных по пределам текучести и прочности (рис. 3), что может означать увеличение неоднородности структуры, образующейся на этой стадии.

Дальнейшее продолжение пластической деформации становится возможным лишь посредством возникновения новых поворотно-сдвиговых мод пластичности. Можно полагать, что возникновение новых

поворотно-сдвиговых мод пластичности обусловило следующие стадии изменения электросопротивления, термоЭДС и микротвердости. Однако только на зависимостях электросопротивления и термоЭДС от степени деформации можно отчетливо выделить следующие стадии пластической деформации. Приведенные выше суждения о механизмах развитой пластической деформации не дают, к сожалению, однозначного ответа на вопрос, образование каких структурных особенностей ответственно за ту или иную стадию изменения электрофизических свойств в исследуемом нами материале (рис. 2). Для выяснения этих особенностей необходимы прямые электронномикроскопические исследования. Пока же мы можем лишь констатировать, что такие свойства как электропроводность и термоЭДС достаточно чувствительны к структурным изменениям материала при пластической деформации и могут дать дополнительную информацию о стадийности процесса развитой пластической деформации.

ВЫВОДЫ

Интенсивная холодная пластическая деформация методом волочения с промежуточным и постдеформационным отжигами приводит к формированию в сплаве Zr-2,5%Nb нанокристаллической структуры с характерным размером элементов структуры ~ 70 нм. Показано, что циркониевые сплавы типа Э-125 с нанокристаллической структурой имеют высокую технологическую пластичность и могут быть деформированы волочением до степени деформации 99,6% (истинная деформация $\varepsilon \approx 5,3$). Предел прочности при этом увеличился до 1700 МПа, а микротвердость составила более 3500 МПа.

Зависимости относительного электросопротивления и термоЭДС от степени деформации в исследуемом сплаве Э-125 имеют подобный вид, характерной особенностью которого является стадийность. Стадийность в изменении электрофизических характеристик обнаруживает корреляцию с поведением механических свойств. Наблюдаемая стадийность может быть связана со сменой характера дефектной структуры и механизмов деформации материала при разных степенях деформации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Д. Дуглас Металловедение циркония.- М.: Атомиздат, 1975.- 360 с.
2. O.F. Bertrand, R. Sipehia, R. Mongrain et al. // J. Amer. Coll. Cardiology. -1998. -V. 32. -№3. -P. 562-568.
3. Р.З. Валиев, И.В. Александров Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. - М.: Логос, 2000. -272с.
4. В.В. Рыбин Большие пластические деформации и разрушение металлов. - М.: Металлургия, 1986. -224 с.
5. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков Винтовая экструзия – процесс накопления деформаций.- Донецк, 2003. - 84 с.
6. В.М. Ажажа, С.А. Беспалов, П.Ю. Волосевич, И.М. Неклюдов, С.П. Ошкадеров Особенности деформационного упрочнения сплавов циркония с метастабильной наноразмерной ячеистой структурой // Металлофизика и новейшие технологии. - 2004. - Т. 26. -№11. - С. 1467-1474.
7. Е.М. Тарараева, Г.К. Алексеенко, З.А. Утешева, О.С. Иванов Исследование влияния отпуска при 300–600 С на структуру и свойства сплава циркония с 2,5% Nb // Строение и свойства сплавов для атомной энергетики. - М.: Наука, 1973. -С. 162-169.

MECHANICAL AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF ALLOY Zr-2,5%Nb AFTER SEVERE PLASTIC DEFORMATION

V.M. Azhazha, A.N. Velikodnyj, M.A. Tikhonovsky, I.D. Tolmachev*,
N.F. Andrievskaya, A.I. Pikalov, P.N. Vjugov

*Institute of Solid-State Physics, Materials Science and Technology NSC KIPT
Ukraine, 61108, Kharkov, Academicheskaya st. 1.*

* V.N. Karasin Kharkov National University Ukraine, 61077, Kharkov, sq.Svobody,4

Researches of mechanical and electrophysical characteristics of Zr-2,5%Nb alloy processed by wire drawing at room temperature was done. It was shown, that relative resistivity and thermoelectric power changed in the similar vicissitude manner. Observed vicissitude correlates with behavior of mechanical properties and can depend on the change of deformation mechanisms.

KEY WORDS: severe plastic deformation, resistivity, thermoelectric power, mechanical properties, vicissitude.