

УДК 621.039;539.67

ВЛИЯНИЕ КРИОДЕФОРМИРОВАНИЯ ПРИ ВСЕСТОРОННЕМ СЖАТИИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАФНИЯ В ОБЛАСТИ 77...800 К**В.С. Оковит, М.Б. Лазарева, П.А. Хаймович, Л.А. Чиркина, А.С. Булатов,
В.В. Калиновский, В.И. Соколенко, К.В. Ковтун, Р.В. Ажажа, В.Ф. Долженко***ННЦ ХФТИ, Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий,
Академическая 1, г. Харьков 61104, Украина
mlazareva@kipt.kharkov.ua*

Поступила в редакцию 15 февраля 2008 г.

Исследованы механические характеристики и структурные параметры гафния марки ГФЭ-1 в исходном состоянии и после деформации квазигидроэкструзией с противодавлением (КГЭП) при 77 К на 25 %. Показано, что после КГЭП формируется изотропная напряженная структура, снижается модуль сдвига, увеличиваются прочностные характеристики в области 77...800 К и электросопротивление, подавляется деформационное упрочнение. Как для исходного состояния, так и после КГЭП у гафния наблюдается падение пластичности при $T > 600$ К. Рассмотрены возможные механизмы влияния условий деформирования и перераспределения примесей внедрения на изменения энергии дефекта упаковки и структурного состояния гафния.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: гафний, квазигидроэкструзия, механические свойства, структура, механизмы деформации

Уникальное сочетание ядерно-физических, механических и химических свойств позволяет использовать Hf в качестве конструкционного материала активной зоны атомных реакторов. В предыдущих исследованиях было показано, что механические свойства Hf сильно зависят от типа и количества примесей, текстуры, размера зерна, условий деформирования [1-6]. Естественно предположить, что физико-механические свойства Hf должны быть чувствительны к типу, концентрации и характеру распределения дефектов структуры материала. Однако сведения о влиянии предварительно созданной дефектной структуры на физико-механические свойства гафния в литературе немногочисленны. В работе [7] показано, что предварительно введенные двойниковые прослойки приводят к повышению напряжения течения и увеличению деформационного упрочнения Hf.

Целью данной работы было изучение влияния пластического деформирования в условиях всестороннего сжатия при 77 К на структурное состояние и физико-механические свойства Hf.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследовался Hf марки ГФЭ-1 чистотой 99,8 мас. % с содержанием примесей O₂ - 0,05 мас. %; Fe-0,03 мас. % и Zr-0,2 мас.%. Материал для исследований был получен методом кальциетермического восстановления тетрафторида гафния с дальнейшим двукратным электронно-лучевым переплавом. Затем проводиласьковка слитка при температуре 1400 К, прокатка при T=1150 К и отжиг при 1173 К (1ч). Термобработанный таким образом материал использовался в качестве исходного. Из заготовок в направлении прокатки вырезались образцы для исследования. Структурные исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН4-07 в Сок_α излучении. В качестве эталона использовался порошкообразный Hf с изотропным распределением кристаллических зерен с размерами ≤ 3 мкм. Сравнение дифрактограмм «эталон-исходный образец» показало, что исходный образец имеет текстуру прокатки типа (001)[101]. Для качественной оценки текстуры прокатки использовали значение коэффициента текстуры

$$K = \frac{P - P_0}{1 - P_0}, \quad (1)$$

где $P = \sum_{001} I_{\Sigma} / \sum_{hkl} I_{\Sigma}$, $P_0 = \sum_{001} I_0 / \sum_{hkl} I_0$, I_{Σ} - интенсивность изотропного образца (порошка), I_0 - экспериментально наблюдаемая интенсивность отражения. В нашем случае величина $K = 0,75 \pm 0,1$. Отклонение оси текстуры от направления прокатки не превышало 30°. Интегральная ширина дифракции рефлекса (002) указывает, что в исходном состоянии величина блоков когерентного рассеяния $D = 360$ Å.

Металлографические исследования осуществлялись с помощью цифровой камеры Canon A620, соединенной с оптической системой микротвердомера ПМТ-3. Изображение с цифровой камеры выводилось на компьютер. Согласно результатам металлографических исследований структура исходного образца неоднородна и размер зерна изменяется от 40 до 10 мкм (рис. 1а).

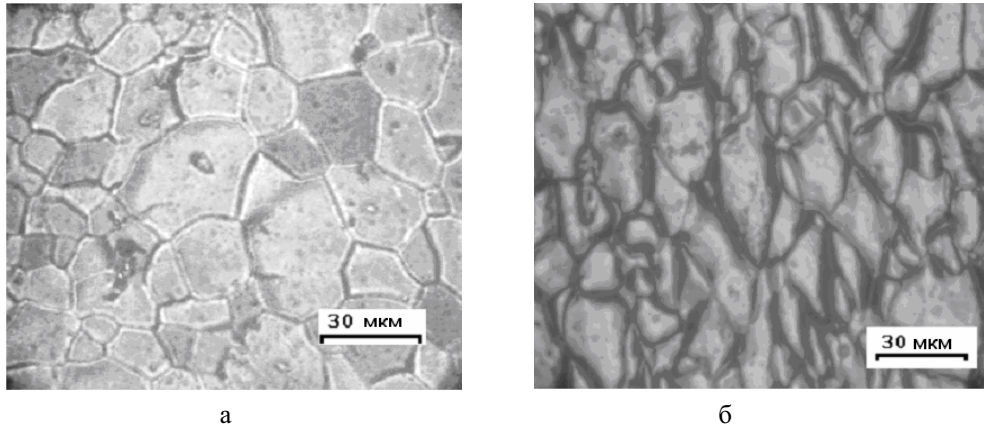


Рис.1. Микроструктура гафния

а - в исходном состоянии; б - после квазигидроэкструзии с противодавлением при 77 К на 25%.

Предварительное пластическое деформирование гафния в условиях всестороннего сжатия осуществлялось методом квазигидроэкструзии с приложением противодействия (КГЭП). В данной работе степень обжатия при КГЭП (77 К) составляла 25%, величина противодействия ~ 6 Кбар. Применение противодействия обусловлено резким снижением пластичности гафния по мере его охлаждения до 77 К и обеспечивает реализацию пластического деформирования в условиях всестороннего сжатия даже хрупких материалов [8].

Измерения температурной зависимости динамического модуля сдвига $G(T)$ в области 77...800 К и амплитудной зависимости внутреннего трения (а.з.в.т) при температурах 300, 450, 550, 700 и 800 К образцов гафния в различных структурных состояниях осуществлялось на обратном крутильном маятнике [9] в вакууме 10^{-5} Торр.

Механические свойства - предел пропорциональности $\sigma_{п.}$; условный предел текучести $\sigma_{0,2}$; предел прочности $\sigma_{в.}$; стартовые напряжения движения дислокаций $\sigma_{ст.}$, которые определялись из данных измерений амплитудной зависимости внутреннего трения; равномерное $\epsilon_{равн}$ и общее $\epsilon_{общ}$ удлинение; коэффициенты деформационного упрочнения на трех стадиях θ_A , θ_B и θ_C – определялись в области температур 77...800 К в условиях одноосного растяжения со скоростью 10^{-3} с^{-1} в вакууме 10^{-3} Торр [10].

Для образцов гафния в разных структурных состояниях относительное удельное электросопротивление образцов измерялось при 77 и 300 К ($\rho_{77\text{К}}/\rho_{300\text{К}}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для гафния в исходном состоянии температурная зависимость модуля сдвига имеет в области 77...800 К монотонно спадающий характер (рис.2, кр.1). Такой ход зависимости $G(T)$ полностью совпадает с данными работы [4] для гафния, отожженного при 1123 К.

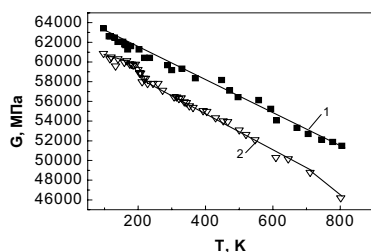


Рис.2. Температурная зависимость модуля сдвига Hf в исходном состоянии (1) и после КГЭП на 25% при 77 К (2).

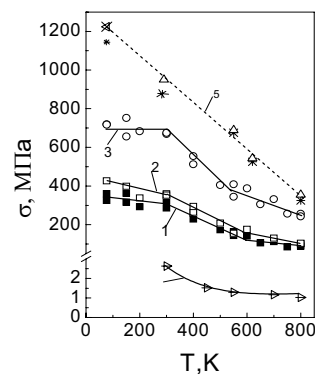


Рис.3. Температурные зависимости прочностных характеристик гафния. Исходное состояние: 1- $\sigma_{п.}$, 2 – $\sigma_{0,2}$, 3 - $\sigma_{в.}$, 4 - $\sigma_{ст.}$. После КГЭП: 5 - $\sigma_{0,2}$ (*); $\sigma_{в.}$ (Δ)

После КГЭП наблюдается более слабая, чем в исходном состоянии, зависимость $G(T)$ в интервале 77...170 К, дефект модуля в интервале 170...220 К и линейно спадающая зависимость модуля сдвига в интервале 220...800 К (рис.2, кр.2). Появление 3-х областей на зависимости $G(T)$ характерно и для гафния,

подвергнутого интенсивной пластической деформации при 300 К [4]. По сравнению с исходным состоянием, как видно из рис.2, после КГЭП модуль сдвига снижается. Так, при $T=300$ К $\Delta G=8\%$, где

$$\Delta G = \frac{G_{исх} - G_{деф}}{G_{исх}} \cdot 100\%. \quad (2)$$

Рентгеноструктурные исследования показали, что в результате криогенной КГЭП в условиях активного действия сил всестороннего сжатия формируется изотропное распределение кристаллитов с высоким уровнем микроискажений. Наличие изотропности структуры гафния после КГЭП следует из сравнения дифрактограмм «эталон-деформированный образец», где наблюдается одинаковое соотношение интенсивностей рефлексов (002) и (101) для изотропного порошкообразного эталона и деформированного квазигидроэкструзией при 77 К на 25% образца гафния. Размер областей когерентного рассеяния составляет 320 Å, что на 11 % меньше, чем в исходном состоянии.

После КГЭП при 77 К на 25% зерна вытянуты вдоль оси выдавливания (1,6:1). Средний размер зерен вдоль оси выдавливания составляет 16 мкм (рис.1 б).

После криогенной КГЭП на 25% удельное электросопротивление образца увеличивается на 45%. По результатам предыдущих исследований увеличение удельного электросопротивления после КГЭП при 300 К на такую же степень составляет всего лишь 23%.

Прочностные характеристики H_f в исходном состоянии и после КГЭП исследовались в области температур 77...800 (рис.3).

Как видно из рис.3, в исходном состоянии значения характеристик прочности в области 77...300 К практически не изменяются и резко снижаются при повышении температуры до 600 К. В области 600...800 К уровень прочностных характеристик меняется слабо. Таким образом, для исходного гафния характерно наличие трех температурных областей, отличающихся уровнем и степенью зависимости прочностных параметров от температуры испытания. Практически такой же характер имеет температурная зависимость стартовых напряжений движения дислокаций (рис.3, кр.4). Характерно, что степень зависимости характеристик прочности от температуры уменьшается по мере снижения их уровня: максимальная зависимость наблюдается для σ_B , минимальная – для $\sigma_{ст}$.

Из приведенных результатов следует, что как макропластичность, так и микропластичность гафния в области 300...600 К являются термоактивированными процессами. Деформация гафния в областях 77...300 К и 600...800 К, в которых наблюдаются слабые температурные зависимости прочностных параметров, имеет атермический характер. Температура перехода от термоактивируемого пластического течения к атермическому (T_0) для гафния в исходном состоянии соответствует 600 К.

Температурная зависимость пластичности ($\epsilon_{равн}$ и $\epsilon_{общ}$) гафния в области 77...800 К в исходном состоянии и после КГЭП приведена на рис.4. Как следует из этого рисунка, эти зависимости имеют аномалию при $T > 600$ К: в области 77...600 К пластичность немонотонно возрастает, в интервале 600...800 К - падает.

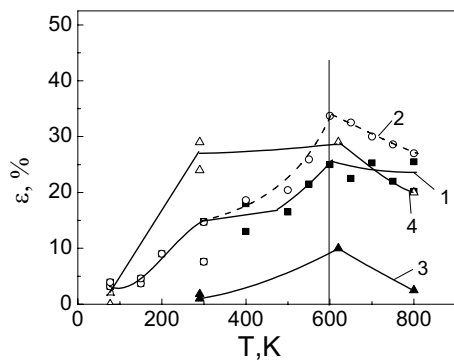


Рис.4. Температурные зависимости равномерного (кр.1, 3) и общего (кр.2, 4) удлинения H_f в исходном состоянии (кр.1, 2) и после КГЭП при 77 К на 25% (кр.3,4).

Характерно, что температура, выше которой происходит падение пластичности гафния в исходном состоянии, совпадает с температурой T_0 перехода от термоактивированной зависимости параметров прочности (σ_n , $\sigma_{0,2}$ и σ_B) к атермической. Можно предположить, что наличие аномалии на температурной зависимости пластичности является следствием смены вида пластического течения гафния в области T_0 .

Для гафния после КГЭП характерен существенный рост всех прочностных характеристик по сравнению с исходным состоянием во всем исследуемом интервале температур и качественно иной вид температурной зависимости предела текучести и прочности от температуры: $\sigma(T)$ представляет собой линейно-спадающую зависимость (рис.3, кр.5). Таким образом, во всем диапазоне измерений наблюдается только термоактивированный процесс пластического течения. Это может быть следствием того, что температура перехода T_0 от термоактивированного к атермическому течению существенно сдвигается в сторону более высоких температур.

Важно отметить, что после КГЭП предел прочности увеличивается значительно меньше, чем предел текучести. Так, при 300 К прирост σ_B составляет 30%, а значение $\sigma_{0,2}$ увеличивается в 2,4 раза по сравнению с исходным состоянием. Характерно, что с ростом температуры выше 300 К различие в значениях σ_B и $\sigma_{0,2}$ практически отсутствует. При этом $\varepsilon_{равн}$ гафния после КГЭП снижается в области 300...800 К по сравнению с исходным состоянием, тогда как $\varepsilon_{общ}$ в области 300...500 К превышает $\varepsilon_{общ}$ исходных образцов (рис.4).

Отмеченные особенности температурной зависимости механических свойств гафния могут быть результатом локализации деформации при напряжениях, почти равных $\sigma_{0,2}$, образования шейки и дальнейшего пластического течения материала лишь в области шейки вплоть до разрушения. Отсюда следует, что для гафния после КГЭП при 77 К характерно отсутствие деформационного упрочнения при растяжении образцов в области 350...800 К. При этом сохраняется особенность температурной зависимости пластичности, характерной для исходного состояния: при $T > 600$ К запас пластичности до разрушения падает.

Для определения коэффициентов деформационного упрочнения и механизмов пластического течения на разных стадиях и при различных температурах испытания гафния в исходном состоянии строились зависимости истинного сдвигового напряжения (τ) и коэффициентов деформационного упрочнения ($\theta = d\tau/da$) от истинной сдвиговой деформации (a) и температуры.

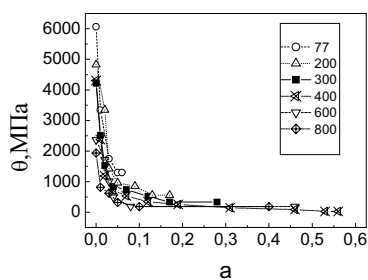


Рис.5. Зависимость коэффициентов деформационного упрочнения от истинной сдвиговой деформации в области 77...800 К для Hf в исходном состоянии.

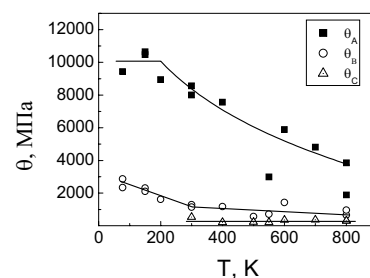


Рис.6. Температурные зависимости коэффициентов деформационного упрочнения на разных стадиях θ_A , θ_B и θ_C Hf в исходном состоянии

На рис.5 приведены зависимости $\theta(a)$ в области 77...800 К для гафния в исходном состоянии. Кривые $\theta(a)$ для всех температур испытания имеют вогнутый характер, что свидетельствует о преобладающей роли призматического скольжения и полного отсутствия двойникования при растяжении деформированных образцов. Этот результат соответствует данным работ [1,4], согласно которым двойникование в гафнии реализуется только при деформации сжатием. При растяжении ни низкие температуры, ни высокие скорости деформации не вызывают развитие двойникования в поликристаллическом гафнии с базисной текстурой в плоскости проката.

На рис.6 приведены температурные зависимости коэффициентов деформационного упрочнения θ_A , θ_B и θ_C в области 77...800 К для образцов гафния в исходном состоянии.

Из рис.6 следует, что выполняется соотношение $\theta_A > \theta_B > \theta_C$ во всем исследованном интервале температур. Температурная зависимость коэффициента упрочнения θ_A качественно подобна зависимости прочностных характеристик от температуры испытания (рис.3). Наличие области резкой температурной зависимости θ_A и σ свидетельствует о том, что в интервале температур 300...600 К доминирующую роль в пластической деформации гафния приобретают термоактивируемые процессы пересечения и поперечного скольжения дислокаций. Интенсивность этих процессов в значительной степени зависит от величины энергии дефекта упаковки из-за необходимости образования перетяжек на частичных дислокациях.

Основываясь на анализе пластического течения гафния в исходном состоянии и после КГЭП, рассмотрим особенности структурообразования и механизмы деформирования гафния в условиях всестороннего сжатия, действующих при квазигидроэкструзии. Экспериментальные данные, приведенные выше, показали, что после КГЭП при 77 К наблюдается смещение температуры T_0 в сторону более высоких температур, локализация деформации на ранних стадиях нагружения, отсутствие деформационного упрочнения и образование шейки при $\sigma \sim \sigma_{0,2}$. Совокупность этих результатов, согласно [11], может быть следствием снижения энергии дефекта упаковки в гафнии после криогенного КГЭП в условиях всестороннего сжатия.

Кроме того, наблюдаемое существенное снижение модуля сдвига (на ~ 8% при 300 К) и значительное увеличение прироста удельного электросопротивления (на 45% против 23% после КГЭП при 300 К) может быть результатом развития двойникования в условиях КГЭП при 77 К при наличии мощных сил всестороннего сжатия. Известно [12], что двойникование наиболее активно развивается в металлах с низкой энергией дефектов упаковки. Поэтому высказанное предположение о снижении энергии дефектов упаковки в гафнии при

криогенной КГЭП в условиях всестороннего сжатия и наличие сжимающей компоненты напряжения могут рассматриваться как мощные факторы, способствующие развитию двойникования в этих условиях. Появление двойниковых прослоек, согласно [7], должно приводить к упрочнению гафния при последующем его деформировании, что и наблюдается в данной работе. Возможность развития двойникования в гафнии после КГЭП планируется экспериментально подтвердить при последующих электронно-микроскопических исследованиях.

Еще одним фактором изменения энергии дефекта упаковки могут быть процессы перераспределения примесей внедрения и очистки матрицы. Такие процессы будут стимулированы высокой концентрацией вакансий, генерируемых в процессе КГЭП при 77 К, которые, образовав комплексы вакансия-атом примеси, при отогреве образца будут удаляться из объема кристаллитов на стоки в виде дислокаций и границ раздела. Для ОЦК непереходных металлов известно, что очистка от примесей внедрения приводит к росту плотности состояний на уровне поверхности Ферми и, соответственно, к снижению энергии дефекта упаковки. Можно полагать, что и в гафнии действует подобный механизм.

Из анализа полученных результатов исследований следует, что в результате криогенной КГЭП в гафнии формируется изотропная структура с высокими полями внутренних напряжений, создается специфическая дислокационная структура с более низкой, чем в исходном состоянии, энергией дефектов упаковки, что может способствовать возникновению двойниковых прослоек.

ВЫВОДЫ

1. Проведено комплексное исследование влияния деформации квазигидроэкструзии с противодавлением (КГЭП) при 77 К на 25% на структурное состояние и физико-механические свойства гафния марки ГФЭ-1.
2. Показано, что после КГЭП формируется изотропная структура с высоким уровнем полей внутренних напряжений; уменьшается величина областей когерентного рассеяния (от 360 Å до 320 Å) и размер зерна от 40 мкм до 16 мкм; снижается (на ~8% при 300 К) значение модуля сдвига; повышаются предел текучести (в 2,4 раза) и прочности (на 30%); увеличивается удельное электросопротивление (на 45%).
3. Установлено, что после КГЭП температура перехода T_0 от термоактивируемого характера пластического течения гафния к атермическому смещается в сторону более высоких температур и подавляется деформационное упрочнение.
4. Проведен анализ возможных механизмов влияния условий деформирования с учётом фактора всестороннего сжатия и перераспределения примесей внедрения на изменение энергии дефекта упаковки гафния, что может проявиться в наблюдаемых изменениях комплекса физико-механических свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Addressio Laura B., Cerreta Ellen K. and Gray George T. Mechanical Behavior of Zirconium and Hafnium in tension and compression // Metallurgical and Materials Transactions A. - 2005. - Vol.36A. - P.2893-2903.
2. Cerreta Ellen K., Yablinsky C.A., Gray III G.T., Vogel S.C., Brown D.E. The influence of grain size and texture on the mechanical response of high purity hafnium // Materials Science and Engineering A. - 2007. - Vol.456. - P.243-251
3. Cerreta Ellen K. and Gray III George T. The influence of Texture, strain rate, temperature and Chemistry on the mechanical behavior of Hafnium // Metallurgical and materials transactions A. - 2004. - Vol.35A. - P.1999-2011.
4. Оковит В.С., Чиркина Л.А., Стародубов Я.Д., Соколенко В.И., Калиновский В.В., Ковтун К.В., Ажажа Р.В. Диссипативные и механические свойства гафния в интервале температур 70-950К // ВАНТ, Серия «Вакуум, чистые металлы, сверхпроводники». - 2004.- Вып. 6(14). - С.34-38.
5. Бородин О.В., Рудичев Е.В. Исследование микроструктуры экструдированного гафния марки ГФЭ-1 // ВАНТ, Серия. «ФРП и РМ». - 2001. - Вып.4 (80). - С.62-64.
6. Малыхин Д.Г., Ажажа В.М., Ковтун К.В. Исследование текстуры и субструктуры деформации и рекристаллизации прутков и пластин из гафния // Труды 15 Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, Алушта, Крым. - 2002. - С.156.
7. Yablinsky Clarissa A., Cerreta Ellen K., Gray 111 George T., Brown Donald W. and Vogel Sven C. The effect of twinning on the work-hardening behavior and microstructural evolution of Hafnium // Metallurgical and materials transactions A. - 2006.- Vol.37A. - P.1907-1915.
8. Хаймович П.А. Низкотемпературная квазигидроэкструзия // Физика и техника высоких давлений. - 2007. - Т.17, №2.- С.12-19.
9. Гиндин И.А., Коваленко В.И., Оковит В.С., Стародубов Я.Д., Чиркина Л.А. // Установка для измерения низкочастотного внутреннего трения и модулей упругости в интервале 10-1100К // Зав. лаб. - 1970. - №11. - С.1397-1399.
10. Гиндин И.А., Кравченко С.Ф., Стародубов Я.Д., Чельницкий Г.Г. Установка для испытания микрообразцов при температурах 1,3-1200 К // ПТЭ. - 1967. - №2. - С.240-241.
11. Бернер Р., Кронмюллер Г. Пластическая деформация монокристаллов. - М: Мир, 1969. - 272 с.
12. Гиндин И.А., Чиркина Л.А., Оковит В.С., Хинкис Б.А.. Особенности микро- и макротекучести поликристаллического гафния в области 4,2-80 К // Металлофизика. - 1984. - Т.6, №4. - С. 83-85.

**INFLUENCE OF CRYOGENIC DEFORMATION AT UNIFORM COMPRESSION ON PHYSICAL-
MECHANICAL PROPERTIES OF HAFNIUM
IN TEMPERATURE RANGE OF 77...800 K**

**V.S. Okovit, M.B. Lazareva, P.A. Khaimovich, L.A. Chirkina, A.S. Bulatov, V.V. Kalinovsky, V.I. Sokolenko,
K.V. Kovtyn, V.F. Dolzhenko**

*National science center "Kharkov institute of physics & technology",
Academicheskaya Str.1., Kharkov, 61108, Ukraine*

The mechanical properties and structural parameters of hafnium GFE-1 in the initial state and after quasihydroextrusion with a counterpressure (QHEC) at 77 K on 25 % were researched. It has been found that after QHEC isotropic deformation structure is formed, the shear modulus decreased, strength characteristic and resistivity in temperature range 77...800 K are increased, the deformation work-hardening is repressed. Both for the initial state and after QHEC does hafnium have falling of plasticity at T=600 K. Consider possible mechanisms of influence of conditions of deformation and redistribution of admixtures of introduction on the change of energy of defect of packing of hafnium.

KEY WORDS: hafnium, quasihydroextrusion, mechanical properties, structure, deformation mechanisms.

