УДК 621.039: 543.442.3

РЕНТГЕНОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ И ТЕКСТУРЫ ЦИРКОНИЯ ПОСЛЕ БОЛЬШИХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ ПРИ 100 К И 300 К

В.И. Соколенко, И.Ф. Борисова, И.Н. Бутенко, Е.В. Карасева, Д.Г. Малыхин, А.В. Мац
Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий,
Национальный Научный центр «Харьковский физико-технический институт»
E-mail: malykhin@kipt.kharkov.ua.
Поступила в редакцию 15 сентября 2008 г.

Микроструктура образцов циркония, деформированных прокаткой на 92% при 300 К и 100 К и отожжённых при 750 и 800 К, исследована с помощью модифицированного метода аппроксимаций с применением дубль-Фойгт-методологии анализа физической полуширины (ширина на полувысоте) линий рентгеновского отражения. Исследования показали идентичность всех микроструктурных характеристик между исходными и между отожжёнными образцами вне зависимости от температуры деформации. При этом для циркония, деформированного при низкой температуре, отмечается наличие повышенной кристаллографической текстуры. Делается заключение, что влияние температуры деформирования высоких степеней на структурные изменения в цирконии реализуются на мезоуровне и выше, что подтверждается другими исследованиями.
КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: рентгеноструктурный анализ**,** цирконий, микроструктура, текстура, метод аппроксимаций, полуширина, микроискажения, ОКР, ползучесть.

Известно, что условия термомеханической обработки существенно влияют на структуру и механические свойства металлов. Для циркония – основы ряда конструкционных материалов реакторостроения – достаточно подробно исследована область комнатных и повышенных температур обработки (см. напр. [1]). В области низких температур цирконий в этом плане изучен недостаточно. Целью данной работы является сравнение результатов исследования влияния деформации при комнатной и при низких температурах на микро- и субструктуру чистого циркония.

Рентгеноструктурный анализ, одна из базовых основ исследования микроструктуры поликристаллических материалов (в частности циркония), позволяет с помощью гармонического анализа [2] или метода аппроксимаций [3,4] по характеру дифракционного уширения линий отражения от исследуемых мелкозернистых образцов определять усреднённые её параметры – уровень микроискажений и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР). При этом оба метода традиционно основываются на следующем:

для ОКР, дифракция на которых даёт угловое уширение линий, обратно пропорциональное $\cos\theta$ (θ – угол дифракции), принято статистическое экспоненциальное распределение размеров, вследствие чего их профиль дифракции описывается функцией Коши;

микроискажения, дающие дифракционное угловое уширение линий, пропорциональное $\mathrm{tg}\theta$, упрощённо рассматриваются как статистически случайные однородные искажения ОКР и описываются нормальным статистическим законом распределения (функция Гаусса).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Цирконий дуговой плавки чистотой 99,96% обрабатывали по двум схемам: 1) прокатка при 300 К на 92% (МО-1) и последующий отжиг при 800 К, 1 час (МТО-1); 2) прокатка при 100 К на 92% (МО-2) и последующий отжиг при 750 К, 1 час (МТО-2). Температуру отжига подбирали с помощью измерения микротвёрдости так, чтобы она соответствовала стадии первичной рекристаллизации материала.

Рентгеновские исследования текстуры и микроструктуры циркония после обработок МО-1,2 и МТО-1,2 проведены после утонения образцов в режиме химического травления на 30% толщины. Съёмки проведены на дифрактометре ДРОН 4-07 в излучении СиК$_\alpha$ по схеме Брэгга-Брентано. Анализ произведен по всем существующим линиям полнопрофильных диаграмм. Далее принято соответствующее обозначение образцов – МО-1,2 и МТО-1,2.

Текстура образцов исследована методом обратных полюсных фигур (ОПФ) [3,5,6]. Текстура представлялась набором значений плотности полюсов *P(hkl)* (упрощённо – P_i), рассчитанных по значениям интегральных интенсивностей I_i с помощью следующей формулы:

$$P_i = \frac{I_i / I_{0i}}{\sum_i A_i \, I_i / I_{0i}}, \qquad (1)$$

где I_{0i} – интенсивности отражения от эталонного образца циркония, представляющего собой изотропный обра-

зец; A_i – статистический вес i-го отражения из всего стандартного множества отражений; введен П. Моррисом [7] для учета неравномерного распределения нормалей *(hkl)*-плоскостей на сфере проекций.

Рентгеновские исследования микроструктурных характеристик – уровня микроискажений кристаллической решётки и размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) – проведены методом аппроксимаций с моделированием профилей рентгеновских линий функцией Фойгта [8-10]. Применён модифицированный подход и разработан соответствующий алгоритм [11], в котором вместо интегральной ширины профиля функции Фойгта и её компонент – функции Гаусса и функции Коши – в качестве первичной экспериментальной характеристики используется его полуширина (ширина на полувысоте) и, соответственно, полуширина его компонент. В основе подхода лежит эмпирически выведенное аналитическое соотношение между полушириной функции Гаусса (w_G), функции Коши (w_C) и полушириной W результирующей функции Фойгта:

$$W = 0,535 w_C + \sqrt{\left(0,465 w_C\right)^2 + w_G^2}\ . \qquad (2)$$

По группам полученных параметров линий всего полнопрофильного набора проводилось построение графиков Вильямсона-Холла [12] – типа $w_i\cos\theta_i$ от $\sin\theta_i$ – для групп $\{W\}$, определённых по α_1-синглетам и для $\{w_C\}$, измеренных путём моделирования хвостов линий. В применении предложенного подхода фактически отразилась «дубль-Фойгт»-методология, используемая в гармоническом анализе [8]: профили дифракции как на ОКР, так и на микроискажениях обобщённо описываются функциями Фойгта. Вследствие этого как гауссова, так и Коши-компонента аппроксимированного профиля линий включают в себя составляющие, отвечающие дифракции и на ОКР (индекс D), и на микроискажениях (индекс ε):

$$\begin{cases} w_C = w_{CD} + w_{C\varepsilon} & (3а) \\ w_G^2 = w_{GD}^2 + w_{G\varepsilon}^2 & (3б) \end{cases},$$

что определяется по характеру зависимости от $\sin\theta$.

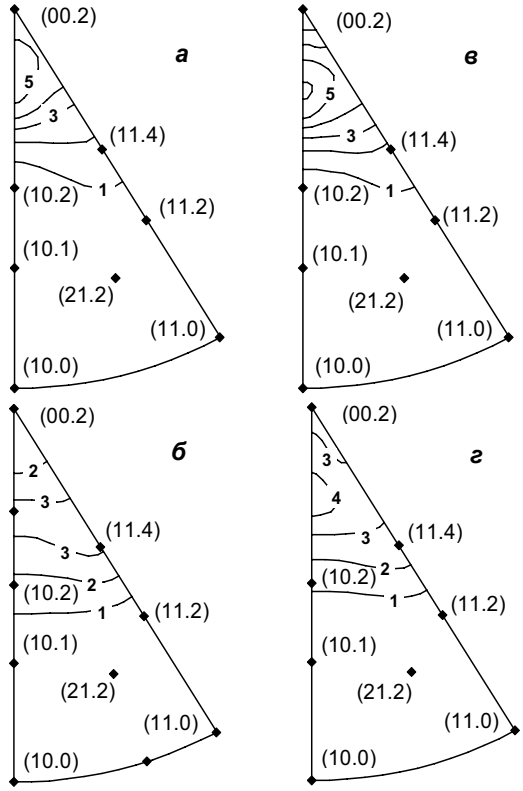

Рис. 1. ОПФ циркония, деформированного на 92% при 300 К (а,б) и при 100 К (в,г) в исходном состоянии (а,в) и после отжига (б,г)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рис. 1 представляет обратные полюсные фигуры циркония, обработанного по схемам МО-1,2 (*а* и *в*) и МТО-1,2 (*б* и *г*). Обращает на себя внимание подобие текстур деформированных образцов МО-1 и МО-2. Отжиг при 750-800 К рассеивает текстуру деформации, сформированную как при 300 К (МТО-1), так и при 100 К (МТО-2), сохраняя их подобие. Такое примерное сходство текстур образцов с незначительным влиянием температуры деформирования можно, очевидно, отнести к ситуации, близкой к предельной, когда в процессе деформации доминирует пространственно-геометрический фактор. Можно в этом случае говорить о приближении состояния материала к некой устойчивости – устойчивости к элементарным кристаллографическим актам деформирования. В частности, сужение профиля текстурной моды (00.2) в процессе деформирования свидетельствует о резком ограничении процессов, изменяющих кристаллографическую ориентацию фрагментов решётки, – двойникования [13] и даже ротаций. Иными словами, возникает, в конечном счёте, ситуация, когда для лёгких систем скольжения, ротации и двойникования вне зависимости от температурных кристаллографических особенностей исчерпывается текстурно-обусловленный исходный ресурс ориентаций, и в дальнейшей деформации участвуют наиболее «тяжёлые» системы кристаллографических смещений. В этой связи незначительное превышение текстуры МО-2 над текстурой МО-1 (рис. 1*а,в*) объясняется дополнительным ограничением деформационных мод при низкой температуре.

Поскольку в таких случаях снижается роль критерия Мизеса-Тейлора (критерий пяти систем скольжения), на образце МО-2 следует ожидать более высокой неоднородности микродеформации, что можно выявить микроструктурными исследованиями.

Сравнительное состояние микроструктуры образцов, представленное в первичных рентгеновских данных, иллюстрирует рис. 2, на котором приведены графики Вильямсона-Холла для полуширины W линий рентгеновского отражения от плоскости прокатки образцов МО-1,2 и МТО-1,2 в окрестности текстурообразующей ори-

ентации (00.L). Приведены также графики для составляющих полуширины w_C и w_G образцов МО-1,2, определённых путём моделирования профиля линий функцией Фойгта (2).

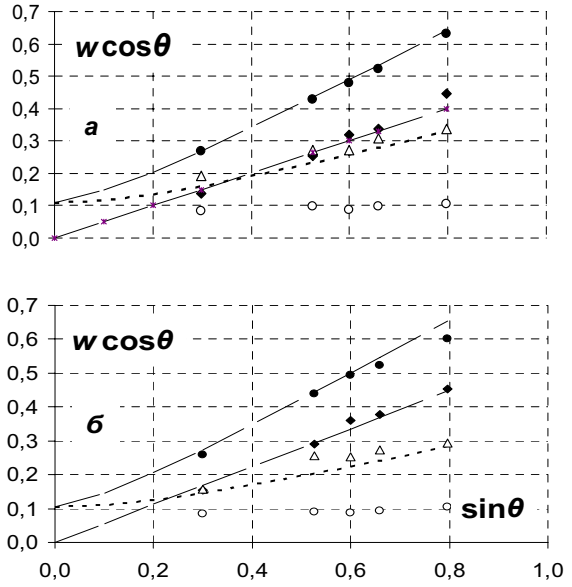

Рис. 2. Графики Вильямсона-Холла с параметрической аппроксимацией.

w представляет группу полуширины {*W*} (●) и группы её гауссовой {w_G} (Δ) и Коши-компоненты {w_C} (♦), определённых для отражений (00.2), (10.3), (00.4), (10.4), (10.5) циркония, деформированного при 300 К (*а*) и при 100 К (*б*); ○ – графики для *W* отожжённых образцов.

Первичные параметры, соответствующие w_{CD} и $w_{C\varepsilon}$ (3*а*), определялись по линейному ходу графиков $w_{Ci}\cos\theta_i$ (рис. 2). Для определения параметров w_{GD} и $w_{G\varepsilon}$ (3*б*) микроструктуры образцов МО-1,2 предварительно применялась линейная аппроксимация графика w_G^2 от $\mathrm{tg}^2\theta$. Набор первичных параметров использовался далее для аппроксимации графиков $W_{Ci}\cos\theta_i$ (рис. 2).

Рис. 2 демонстрирует сходство между группами экспериментальных графиков для МО-1 (*а*) и МО-2 (*б*) и между их аппроксимирующими функциями (штриховые линии). Для МО-2 не исключена тенденция повышения относительно МО-1 уровня неоднородных искажений за счёт соответствующего снижения однородных. В целом же микроструктурные состояния как исходных, так, соответственно, и отожжённых образцов циркония вне зависимости от температуры деформирования совпадают. Сопоставляя это заключение с вышесказанным, можно утверждать, что всякие изменения, связанные с различиями температур деформирования образцов (и заметные по изменениям текстуры), следует ожидать лишь на мезо- и макроуровне.

В результате проведенных расчётов размер ОКР в обоих образцах составил значение 110 нм. При этом можно отметить высокую степень однородности ОКР по размеру ввиду полного отсутствия Коши-признаков случайного распределения их границ, о чём свидетельствует практически пропорциональный ход графиков $w_{Ci}\cos\theta_i$.

Из общих соображений, Коши-составляющая микроискажений с её особым математическим характером выходит из разряда статистически однородных, что фактически и подразумевается исследователями [9-10]. Следует считать, что размеры такого рода неоднородности не превышают размеров ОКР, ввиду однородности последних, как было сказано выше.

Уровень однородных микроискажений, определённый данным методом для МО-1,2, составил значение 0,13%. Эквивалентный вклад неоднородных микроискажений, если следовать Фойгт-методологии гармонического анализа [8-10], проявляется в ОКР на дистанциях L = 28 нм. Помимо определения характерных дистанций неоднородности, нами предлагается сопоставлять эффекты микроискажений в духе количественного анализа – по интегральным интенсивностям, – иначе говоря – по соотношениям значений интегральной ширины либо их коэффициентов при $\sin\theta$. В частности, доля неоднородных микроискажений в общем эффекте определена нами по следующей формуле:

$$\frac{\beta_{C\varepsilon}}{\beta_{C\varepsilon}+\beta_{G\varepsilon}}=\frac{(\pi/2)\,w_{C\varepsilon}}{(\pi/2)\,w_{C\varepsilon}+1{,}064\,w_{G\varepsilon}} \qquad (4)$$

– и её значение составляет 50% для МО-1 и 55% для МО-2.

При отжиге 750-800 К размер ОКР в обоих образцах незначительно увеличился, сохраняя идентичность (рис. 2*а*,*б*; светлые кружочки); уровень неоднородных искажений снизился на порядок, а однородных – практически до нуля.

Металлографические исследования образцов МТО-1,2 показали, что в результате проведенных термообработок образовалась мелкозернистая структура со средним размером зерна 5-6 мкм. Различия состоят в том, что после МТО-1 получились равноосные зёрна преимущественно одного размера (5-6 мкм) с гладкими равновесными границами, а после МТО-2 наблюдались неравноосные зёрна, неоднородные по величине и с ломаными неравновесными границами; разброс размеров при этом составил от 1 до 10 мкм. Эти данные, дополняя заключения, сделанные выше, говорят о том, что особенности процессов возврата в образцах МТО-1,2, связанные с температурными условиями деформации, фактически отразились на уровне не ниже мезоскопического. На более низком уровне они могли проявляться лишь на ранних стадиях деформирования.

Исследования ползучести деформированных и отожжённых образцов показали, что низкотемпературное деформирование циркония на 92% (по сравнению с деформированием при комнатной температуре) значительно повышает сопротивление ползучести, сдвигая в характеристиках скорости ползучести эквивалентное напряжение нагружения примерно на 100 МПа [14]. Источник этого, согласно данным рентгеновского анализа и металлографии, приведенным выше, имеет масштаб не ниже мезоуровня. Он выражается не столько в различи-

ях разориентаций зёрен, – незначительных, судя по текстурным данным, – сколько, вероятнее всего, в повышенной общей протяжённости их границ (и их топологии). А это могло быть заложено ещё на ранних стадиях деформирования благодаря, разумеется, температурным особенностям.

ВЫВОДЫ

Проведено рентгенографическое исследование текстуры и микроструктуры образцов циркония, деформированного на 92% при температурах 300 К и 100 К, в исходном состоянии и после полигонизационного отжига.

Применен модифицированный метод аппроксимаций формы рентгеновских линий и графиков первичных данных по параметрам полуширины линий. Рассчитаны параметры микроструктуры исследованных образцов: размеры ОКР, уровень однородных микроискажений. С Коши-природой распределения в образцах микроискажений связывается степень их неоднородности; рассчитана их доля и характерная дистанция неоднородности.

Показано, что при высоких степенях деформации в материале сформировалась микроструктура, практически не зависимая от температуры деформирования, однородная и термически устойчивая по размеру ОКР, составляющему 110 нм.

Различия, обусловленные разными температурами деформации образцов, выражаются в их кристаллографической текстуре, в форме и распределении границ зёрен, что дополняется также ссылкой на исследования ползучести и в итоге связывается с масштабом не ниже мезоструктурного.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дуглас Д. Металловедение циркония. – М.: Атомиздат, 1975. – 360с.
2. Warren B.E., Averbach B. L. The effect of cold-work distortion on X-ray patterns // J. Appl. Phys. – 1950. – Vol.21, №6. – P.595-599.
3. Гинье А. Рентгенография кристаллов. – М.: Гос. изд. физ.-мат. литературы, 1961. – 604 с.
4. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. – М.: Изд. Московского университета, 1972. – 247 с.
5. Harris G.B. Quantitative measurement of preferred orientation in rolled uranium bars // Phil. Mag. – 1952. – Vol.43, №336. – P.113-123.
6. Агеев Н.В., Бобарэко А.А., Бецофен С.Я. Метод обратных полюсных фигур // Известия АН СССР. Металлы. – 1974. – №1. – С.94-97.
7. Morris P.R. Reducing the effects of non-uniform pole distribution in inverse pole figure studies // J. Appl. Phys. – 1959. – Vol.30. – №4. – P.595 -596.
8. Sarkar A., Mukherjee P., Barat P. Effect of heavy ion irradiation on microstructure of zirconium alloy characterized by X-ray diffraction // Journal of nuclear materials. – 2008. – №372. – P.285-292.
9. Селиванов В.Н., Смыслов Е.Ф. Анализ полидисперсности при аппроксимации рентгеновского дифракционного профиля функцией Фойгта // Заводская лаборатория. – 1991. – Т.57, №7. – С.28-31.
10. Иванов А.Н., Шелехов Е.В., Кузьмина Е.Н. Метод Фойгт-аппроксимации для определения параметров наноструктуры по профилю рентгеновских линий // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2004. – Т.70, №11. – С.29-33.
11. Малыхин Д.Г., Корнеева В.В., Гуральник Т.Ю. Разделение микроструктурных эффектов дифракции по полуширине рентгеновских линий // Вісник Харківського національного університету, серія фізична: ядра, частинки, поля. – 2008. – №2(38). – С.77-80.
12. Hall W.H. X-ray line broadening in metals // Proc. Phys. Soc. – 1949. – Vol.A62. – P.741-743.
13. Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. – М.: Металлургия, 1986. – 224с.
14. Борисова И.Ф., Бутенко И.Н., Карасёва Е.В., Малыхин Д.Г., Мац А.В., Соколенко В.И. Особенности формирования текстуры циркония в условиях больших пластических деформаций и её влияние на характеристики ползучести в интервале температур 300…700 К // Труды XVIII Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. – Харьков, 2008. – С.166-167.

X-RAY STUDIES OF MICROSTRUCTURE AND TEXTURE OF ZIRCONIUM AFTER LARGE PLASTIC DEFORMATION AT 100 K AND 300 K

V.I. Sokolenko, I.F. Borisova, I.N. Butenko, E.V. Karasjova, D.G. Malykhin, A.V. Matz
Institute of Solid State Physics, Material Science and Technology,
National Scientific Center "Kharkov Institute of Physics and Technology",
Ukraine, 61108, Kharkov, Academicheskaja st., 1
E-mail: malykhin@kipt.kharkov.ua

The microstructure of zirconium samples deformed by rolling on 92 % at 300 K and 100 K and annealed at 750 and 800 K is studied by modified approximation method with double-Voigt methodology of analyses of physical X-ray lines half-width. The studies show the identity of all microstructure characteristics between deformed and also between annealed samples without of dependence of working temperature. At this it is note an increasing crystallographic texture for low-temperature deformed zirconium. It is concluded that structure changes in zirconium concerned to influence of working temperature becomes from middle structure scale and above that is confirmed by another studies.

KEYWORDS: X-ray analyses, zirconium, microscopic structure, texture, method of approximation, half-width, microstrains, particles size, creep.