

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСИ КИСЛОРОДА НА ПОВЕДЕНИЕ НИОБИЯ В ОБЛАСТИ МИКРОДЕФОРМАЦИЙ

В. И. Иванцов

*Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий
Национального научного центра «Харьковский физико-технический институт»
г. Харьков, Украина*

Исследовано поведение в микропластической области (относительные остаточные деформации $\varepsilon = 2 \cdot 10^{-7} \dots 10^{-4}$) твердых растворов внедрения Nb-O в зависимости от концентрации примеси кислорода ($C = 0,06 \dots 1,4$ ат.% O). Определены величины параметров микропластической деформации (предел микроупругости σ_E , предел микротекучести σ_A , модуль упругости E) ниобия НВЧ и твердых растворов Nb-O. Получены эмпирические соотношения концентрационной зависимости σ_E и σ_A . Проведено обсуждение механизма влияния примеси кислорода на стадийный характер микротечения и деформационного упрочнения ниобия.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема изучения влияния примеси кислорода на механические свойства ниобия, используемого в качестве конструкционного материала для работы при высоких температурах, в известной мере связана с его высокой химической активностью по отношению к кислороду и другим элементам внедрения, присутствующим в качестве примесей в рабочих средах и эффектах, к которым приводит это взаимодействие. Актуальность этой проблемы обусловлена не только потребностью в сплавах с повышенным сопротивлением окислению, но также и необходимостью обеспечения длительной работоспособности ниобиевых материалов при высоких температурах.

Известно, что примеси внедрения, присутствующие даже в малой концентрации, оказывают значительное влияние на механические свойства ниобия и других металлов VA группы. Небольшие количества газовых примесей способны значительно увеличить твердость и прочность ниобия. Одновременно они повышают температуру перехода металла в хрупкое состояние и существенно понижают его пластичность.

В ряде работ достаточно детально изучены особенности концентрационной зависимости характеристик твердости, прочности и пластичности ниобия и его сплавов в широких интервалах содержания примесей кислорода (до 2,5 ат.%) и азота (до 1,2 ат.%) [1-5]. Показано, что добавка малых количеств одного элемента внедрения в высокочистый ниобий приводит к существенному упрочнению металла, особенно при низких температурах ($T \leq 0,25 T_{пл}$). Однако в оценках природы упрочнения твердых растворов внедрения в ОЦК-металлах в литературе имеются значительные расхождения. Кроме того, все работы касаются изучения таких сложных интегральных характеристик, как макроскопический предел текучести и прочности.

В данной работе ставилась цель изучить особенности концентрационной зависимости примеси кислорода на характеристики микропластичности и поведение ниобия в области микродеформаций.

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходного материала в работе использовали ниобий марки НВЧ с химическим составом (% по массе): 0,01 O, 0,0045 N, 0,0001 H, 0,01 C, 0,003 Si, 0,003 Fe, 0,001 Ti, 0,05 Ta, 0,006 (W+Mo). Заготовки листового материала прокатывали с обжатием до 50% при 293 K до толщины приблизительно равной 1 мм, после чего вдоль направления прокатки вырезали образцы с длиной рабочей части 20 мм и сечением около 2,5 мм². Образцы полировали и после взвешивания на микроаналитических весах ВЛМ-20-М с точностью $\pm 10^{-5}$ г проводили их насыщение кислородом в течение 30...90 мин (до получения заданных концентраций) при температуре 1373 K в потоке чистого газа, поступающего в зону реакции при давлении $(1,5 \dots 4) \cdot 10^{-3}$ Па.

Постоянство скорости поступления кислорода в изотермическую зону реакции и, следовательно, его парциальное давление при заданной скорости откачки рабочей камеры поддерживали с помощью прецизионного вентиля с чувствительностью $2,5 \cdot 10^{-5}$ Па. Содержание кислорода оценивали по результатам измерений привеса образцов и относительного остаточного электросопротивления $\delta = (R_{77K} / R_{295K})$. Отметим, что содержание кислорода в образцах ниобия, оцененное по результатам взвешивания, согласуется в пределах погрешностей с данными химических анализов [2].

После насыщения образцы отжигали при 1373K в течение 3 ч, что при известном значении коэффициента диффузии кислорода в чистом ниобии ($D_0 = 0,021$ см²/с) [6] было достаточным для получения гомогенного распределения примеси в образцах. Отжиг проводили в вакууме $8 \cdot 10^{-4}$ Па в ниобиевом контейнере, благодаря чему практически исключалось взаимодействие образцов с остаточными газами в рабочей камере. Это подтверждалось отсутствием привеса образцов при контрольном взвешивании после гомогенизирующего отжига. Средний размер зерен в отжженных образцах колебался в пределах 0,5...0,8 мм.

Металлографически не обнаружено следов окисления поверхности или выпадение окислов в объеме образцов. Содержание кислорода в исследуемых образцах (0,06...1,4 ат.%) находится в пределах растворимости, что согласуется с данными работы [2] о максимальной растворимости кислорода в ниобии при 1373 К (~2,4 ат.%).

Микропластические испытания образцов проводили при комнатной температуре методом механостатического гистерезиса с использованием тензорезисторов для измерения микродеформаций. Скорость перемещения активного захвата испытательной машины составляла $5,4 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$.

По результатам анализа получаемых зависимостей $\sigma(\varepsilon)$ в циклах нагружение - разгрузка определяли предел микроупругости σ_E , предел микротекучести σ_A (при остаточной деформации $\varepsilon = 2 \cdot 10^{-7}$ е.о.д.) и модуль упругости E [7]. В интервале микродеформаций $10^{-7} \dots 10^{-4}$ изучали также характер зависимости напряжения микротечения от микродеформации.

Остаточные деформации ε в циклах нагружение - разгрузка определяли с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-7}$ единиц относительной деформации (е.о.д.), погрешность определения нагрузки σ не превышала $\pm 1\%$, модуль упругости $E \pm 6\%$ [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты измерения характеристик микропластичности ниобия НВЧ в зависимости от содержания примеси кислорода в пределах до 1,4 ат.% приведены в табл.1 и на рис.1.

Видно, что с увеличением содержания примеси кислорода в ниобии значения характеристик микропластичности (σ_E , σ_A) существенно повышаются. Так, пределы микроупругости σ_E и микротекучести σ_A при максимальной концентрации примеси кислорода увеличиваются приблизительно в 2,4 раза по сравнению с их значениями для чистого ниобия.

Концентрационная зависимость предела микроупругости $\sigma_E(C)$ хорошо описывается соотношением вида:

$$\sigma_E = \sigma_E^0 + \alpha C,$$

где σ_E^0 - значение предела микроупругости ниобия при концентрации кислорода C равной нулю; α - постоянная, характеризующая интенсивность упрочнения ниобия атомами кислорода.

Как известно [9], σ_E определяется напряжением, которое необходимо, чтобы продвинуть наиболее подвижные дислокации (дислокационные перегибы на краевых дислокациях) через ближнедействующие энергетические холмы в решетке. Наблюдаемое повышение величины σ_E исследуемых растворов внедрения может быть связано с влиянием концентрации растворенных атомов кислорода в кристаллической решетке зерен. Наибольший эффект влияния растворенных атомов внедрения, возможно, связан с упругим взаимодействием между дислокациями и атомами внедрения.

Значения предела микротекучести σ_A также существенно повышаются с увеличением концентрации примеси кислорода в ниобии (см.рис.1). Зависимость $\sigma_A(C)$ аналогична зависимости для $\sigma_E(C)$:

$$\sigma_A = \sigma_A^0 + \alpha' C,$$

где σ_A^0 - напряжение микротечения ниобия при концентрации кислорода $C = 0$ и

$$\alpha' = \frac{\Delta \sigma_A}{\Delta C}.$$

Если σ_E соответствует начальному движению перегибов на краевых дислокациях, то σ_A характеризует напряжение, при котором дислокационные петли необратимо расширяются в результате движения на большие расстояния очень больших отрезков краевых дислокаций [9]. Поэтому наблюдаемое повышение величины σ_A с ростом концентрации кислорода в образцах ниобия (см. рис.1) связано с влиянием растворенных атомов кислорода и их возможными сегрегациями у дислокаций. Что касается модуля упругости E , то его незначительное снижение, наблюдаемое лишь в растворах до концентрации 0,93 ат.%, находится в пределах погрешности определения и согласуется с литературными данными о значениях модуля упругости E ниобия при растяжении в области микропластичности [10].

Таблица 1

Влияние концентрации примеси кислорода на характеристики микропластичности ниобия

Материал	Содержание кислорода, ат. %	Модуль Юнга, Е, ГПа	Предел микроупругости, σ_E , МПа	σ_A при $\varepsilon = 0,4 \cdot 10^{-6}$, МПа	Напряжение микротечения, σ , МПа при	
					$\varepsilon = 5 \cdot 10^{-5}$	$\varepsilon = 1,5 \cdot 10^{-4}$
Nb НВЧ	0,06	108,9	18,7	23,2	141,2	204,0
	0,17	110,8	20,0	35,7	212,8	270,7
Nb-O	0,41	112,8	23,5	39,8	262,9	309,9
	0,64	106,9	31,9	42,8	288,4	351,2
	0,93	104,9	36,4	46,7	325,6	410,0
	1,40	112,8	44,6	55,9	378,6	470,9

Коэффициент деформационного упрочнения ниобия ($\Theta = \partial\sigma / \partial\epsilon$) в исследованной области микродеформаций также значительно повышается с увеличением концентрации кислорода. Так, при $\epsilon = 5 \cdot 10^{-5}$ повышение значения коэффициента деформационного упрочнения Θ при максимальном содержании примеси кислорода (~1,4 ат.%) составляет ~2,4 раза по сравнению с исходным состоянием металла.

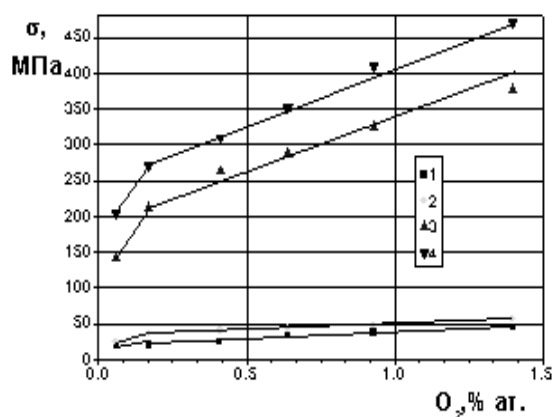


Рис.1. Зависимости напряжения микроупругости σ_E (1), напряжения микротечения σ_A (2) и напряжения σ при остаточной деформации $\epsilon = 5 \cdot 10^{-5}$ (3) и $\epsilon = 1,5 \cdot 10^{-4}$ (4) от концентрации примеси кислорода в ниобии

На начальной стадии микродеформации образцов наблюдается дискретный характер пластического течения, что, по-видимому, связано с развитием локальной сдвиговой деформации в ограниченном числе зерен благоприятной ориентации. С повышением содержания примеси кислорода зависимость $\sigma(\epsilon)$ имеет более монотонный характер, что свидетельствует о равномерном упрочнении твердого раствора. По мере увеличения пластической деформации напряжение течения монотонно параболически возрастает тем значительнее, чем выше содержание примеси.

Данная тенденция упрочнения сохраняется и в области макродеформаций [2, 5, 11], что подтверждают и наши измерения (табл.2) - предел текучести σ_T повышается на 76%, а предел прочности σ_B – на 64% при сохранении удовлетворительной пластичности ($\delta = 7\%$).

Концентрационная зависимость предела текучести σ_T и предела прочности σ_B приблизительно может быть описана линейным соотношением (рис.2), что согласуется с известными литературными данными [12-14].

Анализ влияния примеси кислорода на деформационное упрочнение ниобия в области микродеформаций позволил вскрыть стадийный характер микротечения (рис.3 и 4). По зависимости $\lg\sigma - \lg\epsilon$ видно, что для ниобия в исходном состоянии и с примесью кислорода до концентрации

$C \leq 0,41$ ат.%, микропластическая деформация протекает в две стадии. При дальнейшем росте концентрации кислорода эта зависимость становится трехстадийной. Механизмом упрочнения является торможение дислокаций на группах внедренных атомов, взаимодействующих друг с другом и с дислокациями (ближний порядок или комплексы).

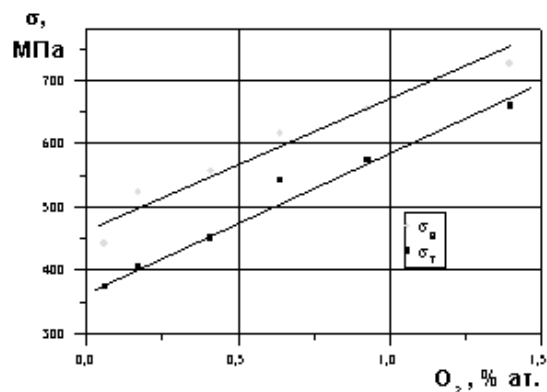


Рис.2. Концентрационная зависимость предела текучести σ_T и предела прочности σ_B для твердых растворов Nb-O

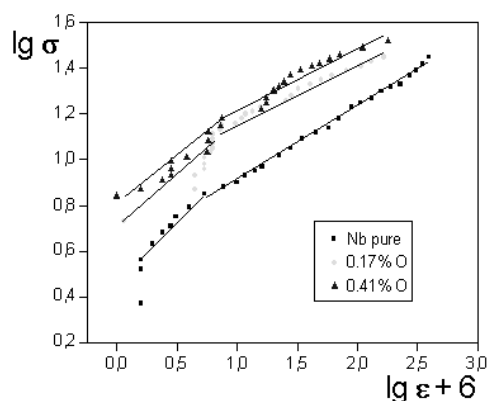


Рис.3. График зависимости $\lg\sigma - \lg\epsilon$ для ниобия с содержанием кислорода 0,17 и 0,41 ат.%

Параболическая зависимость между напряжением и остаточной деформацией характерна для любой стадии микродеформаций. Начало развития микротечения на стадии I ($\epsilon \leq 10^{-6}$), наиболее вероятно, локализовано в микрокристаллах (субблоках) зерен (~10...30 μ) с благоприятной ориентацией плоскости легкого скольжения $\{110\}$ по отношению к оси растяжения и затем по мере увеличения напряжений распространяется на другие микрообъемы зерен. При этом вероятность генерации дислокаций источниками в поверхностных зернах такой ориентации будет максимальной. Наблюдаемое повышение напряжения микротечения σ на I стадии при соответствующих величинах деформаций практически происходит лишь в растворах до концентрации кислорода $C \leq 0,64$ ат.%, что можно объяснить влиянием растворенных атомов примеси и наличием их сегрегаций у дислокаций [13, 15]. Элементарным актом пластической деформации

является отрыв дислокаций от группы примесных атомов.

Таблица 2

Механические свойства ниобия при различном содержании кислорода

Материал	Концентрация кислорода		Предел текучести, σ_T , МПа	Предел прочности, σ_B , МПа	Относит. удлинение, δ , %
	мас. %	ат. %			
Nb НВЧ	0,01	0,06	373,7	441,4	12,5
Nb-O	0,03	0,17	404,2	521,9	11,2
	0,07	0,41	450,2	556,2	11,5
	0,11	0,64	541,5	616,0	11,2
	0,16	0,93	572,9	655,3	11,5
	0,24	1,40	659,2	725,9	7,0

Протяженность по деформации стадии I не зависит от содержания примеси, что является косвенным подтверждением рассматриваемого механизма (см. рис.3 и 4).

Образование скоплений дислокаций у границ зерен характеризует напряжение начала второй (II) стадии микропластического течения, зависящего от размера зерна. Природа этой стадии может быть связана с процессом распространения пластического микротечения в пределах зерна и возможным влиянием мелкодисперсных частиц окислов по границам блоков и в теле зерна на интенсивность деформационного упрочнения.

Возможное выпадение оксидных фаз Nb по границам блоков и в теле зерна при распаде твердых растворов Nb-O ($C > 0,64$ ат.%) является основным фактором упрочнения на данной стадии микродеформации. Это подтверждается наблюдаемым повышением напряжения течения с увеличением концентрации кислорода. Характер формирования II стадии (в растворах при содержании кислорода $C \geq 0,64$ ат.%) согласуется с литературными данными о температурной зависимости растворимости кислорода в ниобии [16].

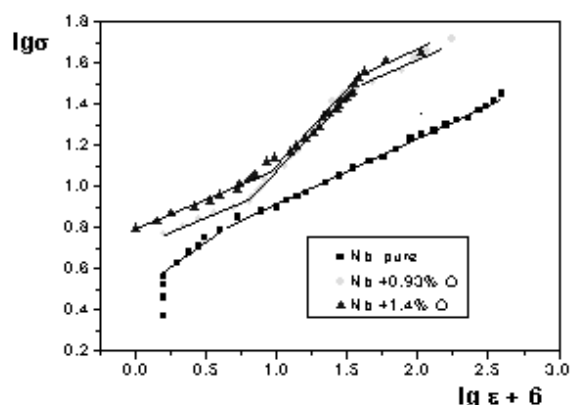


Рис.4. График зависимости $lg\sigma - lg\epsilon$ для ниобия с содержанием кислорода 0,93 и 1,4 ат.%

Начало формирования II стадии не зависит от содержания примеси кислорода, а ее протяженность увеличивается с ростом концентрации, до-

стигая по деформации значений $\epsilon = 4,5 \cdot 10^{-5}$ при $C = 1,4$ ат.% кислорода. Влияние примеси кислорода на упрочнение тем значительнее, чем выше ее концентрация. Механизм дисперсионного упрочнения на этой стадии может быть описан в рамках теории Мотта-Набарро.

При дальнейшем росте нагрузки в образце начинает проявляться III стадия микропластической деформации. Стадия III параболического микротечения может быть связана с распространением пластической деформации от зерна к зерну по всему объему образца и в случае концентраций кислорода $C > 0,93$ ат.% охватывает область микродеформаций $\epsilon > 3 \cdot 10^{-5}$. Уровень напряжений ее проявления для различных образцов зависит от размера зерен, наличия и дисперсности вторичных фаз, сегрегаций примесей по границам зерен и других факторов.

Для образца чистого ниобия напряжение течения σ в начале III стадии приблизительно в 5,5 раз ниже по сравнению со значением для образца с максимальным содержанием кислорода. Коэффициент упрочнения при этом составляет:

$$\alpha = d\sigma / dC \approx 270,7 \text{ МПа / ат.}\%$$

Для более глубокого выяснения физической природы механизма твердорастворного упрочнения ниобия необходимы дополнительные исследования влияния предварительных стабилизирующих отжигов на микропластичность твердых растворов внедрения и соответственно характер распределения примесей.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние примеси кислорода (0,06...1,4 ат.%) на характеристики микропластичности и поведение ниобия в области микродеформаций $\epsilon = 2 \cdot 10^{-7} \dots 10^{-4}$.

2. Впервые изучено влияние примеси кислорода (до 1,4 ат.%) на стадийный характер развития микродеформации ниобия.

3. Проведена оценка интенсивности деформационного упрочнения исследованных растворов внедрения в области микродеформаций.

4. Обсужден механизм стадийного развития микротечения и деформационного упрочнения ниобия в интервале исследованных концентраций примеси кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.В. Соколова, С.Ф. Юрьев. Взаимодействие ниобия с газами при высоких температурах и низких давлениях // *Металловедение*. 1970, №14, с. 204.
2. И.Г. Иванцов, В.И. Пыльников. Влияние кислорода на механические свойства ниобиевых сплавов // *Изв. АН СССР. Металлы*. 1983, №1, с. 108-111.
3. А.М. Анучкин, А.К. Волков, В.М. Горицкий и др. Прочность концентрированных растворов внедрения в ниобии // *ФММ*. 1972, т.34, вып. 2, с. 365.
4. И.С. Цвилюк, В.И. Пыльников, В.А. Меньших. Влияние примесей внедрения на механические свойства ниобия и его сплавов // *Проблемы прочности*. 1976, №12, с. 45.
5. М.Е. Блантер, И.И. Иванов, М.С. Блантер. Упрочнение ванадия, ниобия и тантала кислородом и азотом // *Дефекты кристаллической решетки и свойства металлов*. ТПИ, 1978, с. 86-92.
6. R.A. Perkins, R.A. Padgett. Oxygen diffusion in niobium and Nb-Zr alloys // *Acta Met.* 1977, v.25, №10, p. 1221-1230.
7. Н. Браун. Наблюдения микропластичности. *Микропластичность* / Перевод с англ. М.: «Металлургия», 1972, с. 37-61.
8. В.И. Иванцов, И.И. Папилов. Микропластичность и размерная стабильность бериллия // *ВАНТ. Серия: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1998, в. 6(72), с. 121-125.
9. К. Дж. Мак Магон. Микропластичность железа. *Микропластичность* / Перевод с англ. М.: «Металлургия», 1972, с. 101.
10. R.D. Carnahan, R.J. Arsenault and G.A. Stone. Effect of purity and temperature on dynamic microstrain of Niobium // *Trans. of AIME*. 1967, v.239, p. 1193-1199.
11. М.Е. Блантер, И.И. Иванов, М.С. Блантер. Закрепление дислокаций и упрочнение металлов VA группы кислородом и азотом // *Изв. АН СССР. Металлы*. 1980, №3, с. 201-206.
12. В.А. Loomis, S.B. Gerler. Niobium yield limit in the solid solution Nb-O // *Scripta Met.* 1970, v.4, №11, p. 921.
13. М.С. Блантер, И.И. Иванов, С.М. Костомаров. Закрепление дислокаций внедренными атомами кислорода и температурная зависимость предела текучести ниобия // *ФММ*. 1973, т.36, №1, с. 213-215.
14. P. Mazot. Influence des interstitiels sur le comportement en traction du niobium entre 20 et 1000°C // *Acta Met.* 1973, v.21, №7, p. 943-945.
15. М.С. Блантер, И.И. Иванов. Закрепление дислокаций атомами кислорода и механические свойства металлов VA группы // *Взаимодействие дефектов и свойства металлов*. Тула, 1976, с. 66.
16. Е.М. Савицкий, Г.С. Бурханов. *Металловедение сплавов тугоплавких и редких металлов*. М.: «Наука», 1971, с. 140.

ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ДОМІШКИ КИСНЮ НА ПОВЕДІНКУ НІОБІЮ В ОБЛАСТІ МІКРОДЕФОРМАЦІЙ

В. І. Іванцов

Досліджена поведінка в мікропластичній області (відносні залишкові деформації $\varepsilon = 2 \cdot 10^{-7} \dots 10^{-4}$) твердих розчинів впровадження Nb-O в залежності від концентрації домішки кисню ($C = 0,06 \dots 1,4$ ат.% O). Визначені значення параметрів мікропластичної деформації (межа мікропружності σ_E , межа мікротечії σ_A , модуль пружності E) ніобію НВЧ і твердих розчинів Nb-O. Отримані емпіричні співвідношення концентраційної залежності σ_E і σ_A . Обговорені механізми впливу домішки кисню на стадійний характер мікротечії і деформаційного зміцнення ніобію.

THE INFLUENCE OF OXYGEN ADMIXTURE CONCENTRATION ON MICRODEFORMATION BEHAVIOR OF NIOBIUM

V. I. Ivantsov

The microplasticity behavior of solid solutions Nb-O (relative residual deformations $\varepsilon = 2 \cdot 10^{-7} \dots 10^{-4}$) in dependence on oxygen admixture concentration ($C = 0,06 \dots 1,4$ at.% O) was studied. The values of microplastic deformation parameters (precision elastic limit σ_E , micro yield stress σ_A and elastic module E) of pure niobium and solid solutions Nb-O were determined. The empiric correlation of dependence σ_E and σ_A versus oxygen concentration were got. It was discussed the mechanism of oxygen admixture influence on stage nature of microflow and deformation hardening of niobium.