

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ (300 И 77 К) НА ВОЗВРАТ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦИРКОНИЯ

*М.Б. Лазарева, В.С. Оковит, Л.А. Чиркина, М.П. Старолат, В.В. Калиновский, И.Ф. Борисова, В.И. Соколенко, К.В. Ковтун*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт, Харьков, Украина*

*E-mail: mlazareva@kift.kharkov.ua*

Исследовано влияние интенсивной пластической деформации (ИПД) прокаткой на 90% при 300 и 77 К и последующих изохронных отжигов в интервале 373...773 К на структуру и физико-механические свойства иодидного циркония. Показано, что в результате ИПД прокаткой при 300 и 77 К плотность дислокаций возрастает от  $1 \cdot 10^8$  до  $1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ , формируется наноструктура (с размером субзерен  $\sim 100 \text{ нм}$ ), повышается соответственно температурам деформации, микротвердость на 80 и 125%, электросопротивление на 13,5 и 25% и появляется дислокационный пик внутреннего трения при 150 К. Определены стадии возврата и показано, что снижение температуры деформации от 300 до 77 К уменьшает термоустойчивость субструктуры и физико-механических свойств циркония.

Цирконий и его сплавы широко используются в ядерной энергетике и поэтому изучение влияния термомеханических обработок на его физико-механические свойства представляет несомненный интерес. В ранее опубликованных работах [1,2] были проведены исследования изменения структуры и свойств циркония, предварительно деформированного прокаткой с последующими отжигами. Однако эти исследования ограничивались сравнительно небольшими степенями деформации.

Кроме того, такие исследования были проведены на цирконии различной чистоты, в которых процессы возврата начинаются при различных температурах в зависимости от концентрации и вида примесей в материале. К тому же в этих работах отсутствует системный подход определения связи структуры и свойств при отжиге деформированного циркония на одном и том же материале.

В последние годы появились данные о результатах исследований структуры и некоторых свойств циркония и его сплавов после деформаций, обеспечивающих предельно искаженное структурное состояние [3]. Такие виды деформации, как прокатка или волочение без промежуточных отжигов создают в материале субмикронную или наноразмерную структуру, обладающую высокой прочностью, высоким уровнем электросопротивления и большим коэффициентом диффузии, и представляют большой интерес для изучения последующего возврата свойств такого материала.

В данной работе исследовалось влияние ИПД прокаткой и последующих термообработок на формирование субструктуры и физико-механические свойства йодидного циркония.

Исходным материалом был йодидный цирконий с последующей электронно-лучевой плавкой. Измерения проводились на исходных образцах, деформированных прокаткой на 90% при 300 и 77 К и отожженных в интервале 373...773 К.

Образцы для исследования вырезались на электроискровом станке из пластин вдоль направления прокатки, шлифовались и химически полировались. Для электронно-микроскопических исследований их утоньшали в водном растворе азотной и плавиковой кислот.

В работе использовались методы электронной микроскопии, измерения удельного электросопротивления ( $\rho_{77}/\rho_{300\text{К}}$ ), низкотемпературного внутреннего трения  $\delta(T)$  и микротвердости  $H_{\mu}$ . Исследование микроструктуры осуществлялось на электронном микроскопе TESLA-B5-613 при ускоряющем напряжении 100 кВ. Измерения температурной зависимости внутреннего трения и модуля сдвига образцов Zr осуществлялись на установке типа обратного крутильного маятника на частоте  $\sim 0,3 \text{ Гц}$  в амплитудонезависимой области в интервале температур 77...300 К. Изохронный отжиг образцов, на которых измерялся декремент затухания, проводили без демонтажа образца непосредственно в установке для измерения внутреннего трения [4]. Изохронные отжиги для изучения процессов возврата методами электронной микроскопии, электросопротивления и микротвердости проводились в вакууме  $10^{-5} \text{ мм рт.ст.}$  В исходном состоянии размер зерен составлял 25...30 мкм; плотность дислокаций в исходном состоянии -  $1 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ .

На рис. 1 показано изменение структуры циркония, деформированного прокаткой на 90% при комнатной температуре (а) и после изохронных отжигов при 373 (б); 473 (в); 573 (г) и 673 К (д). Структура после ИПД прокаткой при 300 К характеризуется равномерным распределением дислокаций высокой плотности ( $1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ ) и наличием областей  $\sim 100 \text{ нм}$ , свободных от дислокаций, сильно разориентированных друг относительно друга и окруженных размытыми границами, которые насыщены дислокациями.

Электроннограмма в этом состоянии представляет собой практически сплошные кольца. Полученную

микроструктуру циркония согласно [1] можно считать наноструктурой (см. рис. 1,а). После ИПД прокаткой при 77 К при данном методе исследования плотность дислокаций и микроструктура практически не отличаются от таких же характеристик после ИПД при 300 К. Для определения термоустойчивости наноструктуры, созданной при ИПД прокаткой, и физико-механических свойств деформированного циркония проводились изохронные отжиги ( $\tau=1$  ч) в области 373...773 К.

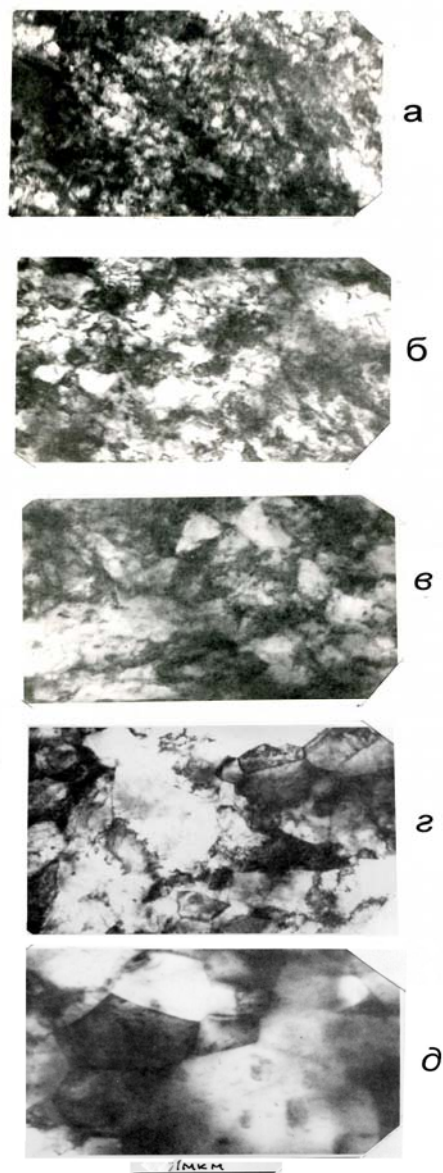


Рис. 1. Изменение микроструктуры йодидного циркония, деформированного ИПД прокаткой при 300 К (а) и после изохронных отжигов (1 ч) при 373 К (б); 473 К (в); 573 К (г) и 673 К (д)

После отжига при 373 К происходит снижение плотности дислокаций и увеличение количества и размеров (до 300 нм) областей, свободных от дислокаций (см. рис. 1,б). Анализ электронограмм при микродифракционных исследованиях показывает, что отжиг при 373 К приводит к появлению точечных рефлексов на кольцах, что связано с увеличением областей когерентного рассеяния.

Дальнейшее повышение температуры отжига до 473 К приводит к увеличению размера и количества областей, свободных от дислокаций, и характеризуется образованием более четко выраженной ячеистой структуры (см. рис. 1,в). На электронограммах кольца состоят из отдельных рефлексов.

В результате отжига при 573 К формируется блочная структура с четкими границами и сохраняется ячеистая структура с границами, состоящими из дислокационных сплетений шириной в несколько десятков нанометров (см. рис. 1,г).

Отжиг при 673 К приводит к рекристаллизации деформированного циркония. Структура характеризуется наличием зерен размером около 1 мкм, внутри которых можно наблюдать отдельные дислокации и дислокационные петли (см. рис. 1,д). После отжига при 773 К размер зерен возрастает до нескольких микрометров.

Аналогичные структурные изменения со сдвигом  $\sim$ на  $50^\circ$  в сторону низких температур наблюдаются у образцов циркония, прокатанных при 77 К на ту же степень.

На рис. 2 приведена зависимость микротвердости от температуры изохронных отжигов Zr после ИПД прокаткой при 300 и 77 К. Прокатка при 300 К повышает  $H_{\mu}$   $\sim$  на 80%, прокатка при 77 К - на 125%. Интенсивное снижение  $H_{\mu}$  для образцов, прокатанных при 300 К, начинается после отжига выше 573 К, т.е. после возникновения блочной субструктуры. Низкотемпературная прокатка уменьшает термоустойчивость деформированного циркония, ускоряя процессы возврата, приводящие к заметному снижению  $H_{\mu}$  при  $T_{отж} > 500$  К. Обращает на себя внимание инверсия на температурной зависимости микротвердости при  $T_{отж} > 625$  К, что связано с особенностями процесса рекристаллизации после криогенного деформирования.

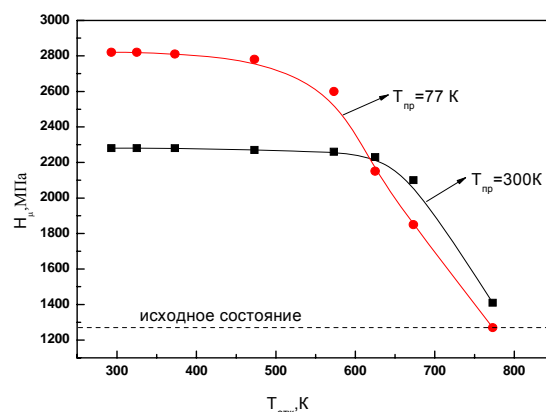


Рис. 2. Зависимость микротвердости циркония, деформированного ИПД прокаткой при 300 и 77 К, от температуры изохронных отжигов

На рис. 3 приведена зависимость относительного удельного электросопротивления ( $\rho_{77}/\rho_{300}$ ) от температуры изохронных отжигов для образцов циркония, прокатанных при 300 и 77 К. Отмечаются 4 области возврата: I - 293...373 К – слабая зависимость  $\rho_{77}/\rho_{300}$  от температуры, мало отличающаяся для образцов, прокатанных при 300 и 77 К; II –

373...525 К - более резкое уменьшение  $\rho_{77}/\rho_{300}$  для случая криогенной прокатки ( $E=1,0$  и  $0,7$  эВ для образцов, прокатанных при 300 и 77 К соответственно); III – 525...625 К - плато, протяженность которого также зависит от температуры прокатки, и IV – 625...775 К - резкое падение  $\rho_{77}/\rho_{300}$  ( $E=2,55$  и  $1,67$  эВ, соответственно, для ИПД при 300 и 77 К). В области 673 К происходит инверсия значений  $\rho_{77}/\rho_{300}=f(T_{отж})$ , что свидетельствует о более ранних и интенсивных процессах возврата, происходящих после низкотемпературной ИПД прокаткой.

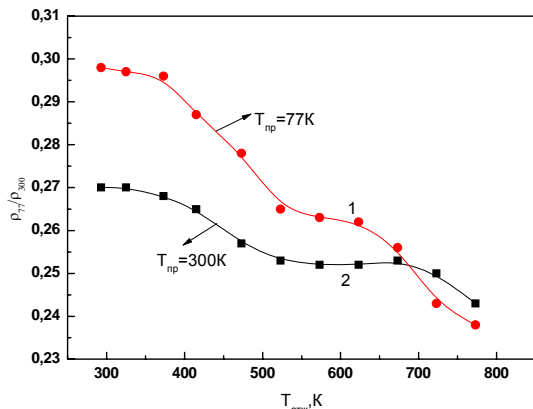


Рис. 3. Зависимость относительного удельного электросопротивления циркония, деформированно-го ИПД прокаткой при 300 (кривая 2) и 77 К (кривая 1), от температуры изохронных отжигов

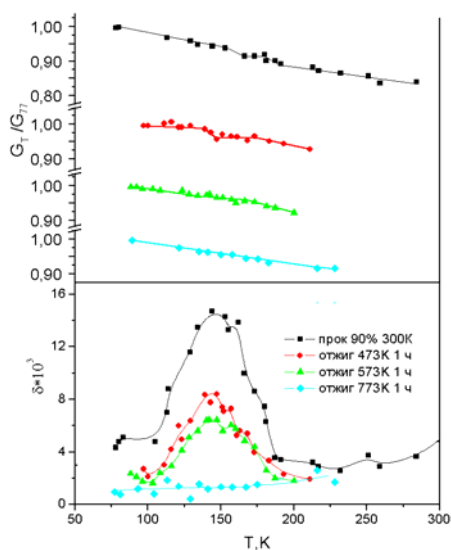


Рис. 4. Температурная зависимость внутреннего трения и приведенного модуля сдвига ( $G_T/G_{77}$ ) йодидного циркония, деформированного ИПД прокаткой при 300 К и отожженного при 473 К; 573 К и 773 К

После ИПД прокаткой при 300 К на зависимости  $\delta(T)$  (рис. 4) наблюдается пик внутреннего трения с максимумом при 150 К. Пик широкий и является суперпозицией нескольких пиков, что подтверждается характером температурной зависимости приведенного модуля сдвига ( $G_T/G_{77}$ ). Можно выделить четыре пика при 115, 145, 160 и 180 К. Подобный спектр внутреннего трения деформированного циркония проанализирован в работе [5]. Исходя из

результатов этой работы, можно считать, что основной вклад в формирование пика внутреннего трения с максимумом при 150 К вносят относительно стабильные конфигурации дислокационной структуры с возможностью генерирования парных перегибов на дислокациях, движущихся в призматической и пирамидальной системах скольжения. Установлено, что высота пика внутреннего трения существенно уменьшается в процессе отжигов при 473 и 573 К, а после отжига при 773 К пик полностью исчезает, что свидетельствует об изменении характера дислокационной структуры.

## ВЫВОДЫ

1. Проведено комплексное исследование субструктуры и физико-механических свойств йодидного циркония после ИПД прокаткой на 90% при 300 и 77 К методами электронной микроскопии, электросопротивления, внутреннего трения и микротвердости.

2. Получена наноструктура с размерами областей ~100 нм, свободных от дислокаций, сильно разориентированных друг относительно друга с размытыми границами, насыщенными дислокациями. Плотность равномерно распределенных дислокаций вне указанных областей достигает  $1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ .

3. В результате ИПД при 300 и 77 К микротвердость повысилась на ~80 и 125%, относительное удельное электросопротивление  $\rho_{77}/\rho_{300}$  увеличилось на 13,5 и 25% соответственно; наблюдается широкий пик внутреннего трения с максимумом при 150 К.

4. Термоустойчивость исследованных физико-механических характеристик деформированного при 300 К циркония сохраняется до разных температур отжига: электросопротивление начинает уменьшаться после  $T_{отж} = 373$  К, когда наблюдается уменьшение плотности хаотично распределенных дислокаций; высота пика внутреннего трения уменьшается почти вдвое после отжига при 473 К, когда происходит установление ближнего порядка в расположении дислокаций; микротвердость снижается после  $T_{отж} = 625$  К, когда в процессе отжига формируется блочная структура с четкими границами. После отжига при 673 К начинается интенсивный процесс рекристаллизации.

Энергии активации наблюдаемых процессов возврата после отжигов 473, 573 и 673 К для образцов, прокатанных при 300 и 77 К, составляют 1,0; 1,75; 2,55 и 0,7; 1,25; 1,67 эВ соответственно.

Понижение температуры деформации до 77 К снижает термоустойчивость как сформированной субструктуры, так и физико-механических свойств.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Р.З. Валиев, И.В. Александров. *Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией*. М.: «Логос». 2000, 272 с.
2. Д. Дуглас. *Металловедение циркония*. М.: «Атомиздат». 1975, 259 с.
3. В.К. Kad, J.M. Gebert. Ultra fine-grain-sized of Zirconium // *Acta Mater.* 2006, v. 54, p. 4111-4127.

4. И.А. Гиндин, В.И. Коваленко, В.С. Оковит, Я.Д. Стародубов, Л.А. Чиркина. Установка для измерения низкочастотного внутреннего трения и модулей упругости в интервале 10-1100 К // *Заводская лаборатория*. 1970, с. 112

5. L.T. Miyada-Naborikava, R. Batist. Effect of plastic deformation at 8 K on the damping spectrum of zirconium // *Journal de physique, Colloque C9, supplement au*. 1983, № 12, v. 44, p. 651-656.

*Статья поступила в редакцию 13.10.2009 г.*

## **ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ІНТЕНСИВНОЇ ПЛАСТИЧНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ (300 ТА 77 К) НА ПОВЕРНЕННЯ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЦИРКОНІЮ**

*М.Б. Лазарева, В.С. Оковит, Л.А. Чиркіна, М.П. Старолат, В.В. Калиновський,  
І.Ф. Борисова, В.І. Соколенко, К.В. Ковтун*

Досліджено вплив інтенсивної пластичної деформації (ІПД) прокаткою на 90% при 300 і 77 К і подальших ізохронних відпалів в інтервалі 373...773 К на структуру і фізико-механічні властивості іодидного цирконію. Показано, що в результаті ІПД прокаткою при 300 і 77 К щільність дислокацій зростає від  $1 \cdot 10^8$  до  $1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ , формується наноструктура (з розміром субзерен  $\sim 100$  нм), підвищується відповідно температура деформації, мікротвердість на 80 і 125%, електроопір на 13,5 і 25% і з'являється дислокаційний пік внутрішнього тертя при 150 К. Визначені стадії повернення і показано, що зниження температури деформації від 300 до 77 К зменшує термостійкість субструктури і фізико-механічних властивостей цирконію.

## **INFLUENCE OF TEMPERATURE OF INTENSIVE PLASTIC DEFORMATION (AT 300 AND AT 77 K) ON RETURN OF PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM**

*M.B. Lazareva, V.S. Okovit, L.A. Chirkina, M.P. Starolat, V.V. Kalinovsky,  
I.F. Borisova, V.I. Sokolenko, K.V. Kovtun*

Influence of intensive plastic (IP) deformation of rolling on 90% at 300 and 77 K, and the subsequent isochronous annealings in an interval 373...773 K on structure and physical-mechanical properties of iodide zirconium is investigated. It is shown, that as a result of IP deformation of rolling at 300 and 77 K the density of dislocations increases from  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  up to  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , nanostructure (with the size of subgrains  $\sim 100$  nm) is formed, microhardness on 80 and 125%, and resistivity on 13,5 and 25% increase according to temperatures of deformation, and dislocation peak of internal friction appears at 150 K. The stages of return are determined, and it is shown that the decreasing temperature of deformation from 300 up to 77 K reduces heat resistance of a substructure and physical-mechanical properties of zirconium.