

Деформационное упрочнение и эволюция микроструктуры при одноосном сжатии ультрамелкозернистого циркония в интервале температур 4,2–300 К

А.В. Подольский^{1,3}, С.Н. Смирнов¹, Е.Д. Табачникова¹, В.З. Бенгус¹, А.Н. Великодний²,
М.А. Тихоновский², В. Bonarski³, С. Mangler³, and M.J. Zehetbauer³

¹*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина*

²*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина*

³*Physics of Nanostructured Materials, Faculty of Physics, University of Vienna
Boltzmannngasse 5, Wien A-1090, Austria
E-mail: podolskiy@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 2 ноября 2010 г.

Механические свойства ультрамелкозернистого (УМЗ) циркония (размер зерен 200 нм), полученного комбинацией экструзии, волочения и отжига, изучены экспериментально при одноосном сжатии в интервале температур 4,2–300 К, проведено сравнение с механическими свойствами крупнозернистого (КЗ) Zr. Изучена эволюция текстуры и микроструктуры Zr в ходе деформации с помощью методов рентгеновской дифракции и трансмиссионной электронной микроскопии. Определены объемные доли сдвойникового материала для УМЗ и КЗ Zr. Установлено, что при комнатной и более низких температурах двойникование более активно в крупнозернистом цирконии, но при самых низких температурах (4,2 К) наблюдается обратный эффект — увеличение активности двойникования при уменьшении размеров зерен. Обсуждено влияние внутренних напряжений термической анизотропии на процессы двойникования в КЗ и УМЗ цирконии. Проанализировано влияние двойникования на механические свойства УМЗ Zr.

Механічні властивості ультрадрібнозернистого (УДЗ) цирконію (розмір зерен 200 нм), отриманого комбінацією екструзії, волочіння та відпалювання, досліджено експериментально при одноосьовому стиску в інтервалі температур 4,2–300 К, проведено порівняння з механічними властивостями грубозернистого (ГЗ) Zr. Вивчено еволюцію текстури та мікроструктури в ході деформації за допомогою методів рентгівівської дифракції та трансмісійної електронної мікроскопії. Визначено об'ємні частки сдвійникового матеріалу для УДЗ та ГЗ Zr. Установлено, що при кімнатній і більш низьких температурах двійникування більш активно в грубозернистому цирконії, але при найнижчих температурах (4,2 К) спостерігається зворотний ефект — збільшення активності двійникування при зменшенні розмірів зерен. Обговорено вплив внутрішніх напружень термічної анізотропії на процеси двійникування в ГЗ та УДЗ цирконії. Проаналізовано вплив двійникування на механічні властивості УДЗ Zr.

PACS: **62.25.+g** Механические свойства наноматериалов;
62.25.+g Границы зерен и двойников;
62.20.Fe Деформация и пластичность.

Ключевые слова: ультрамелкозернистые металлы, пластичность, двойникование, деформационное упрочнение, низкие температуры.

1. Введение

В последние годы ультрамелкозернистое (УМЗ) состояние (размер зерен < 1 мкм) было получено как в ГЦК, так и в ГПУ металлах, таких как Zr и Ti, несколькими методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [1]: равноканальным угловым прессованием [2,3], многократной прокаткой [4] и т.д. Средний размер зерен, получаемый различными методами ИПД, составляет 150–300 нм. Исследование механических свойств ИПД материалов в широком интервале температур показало значительное увеличение прочности при сохранении достаточно высокого уровня пластичности [5,6]. Еще один перспективный метод получения УМЗ циркония, состоящий из комбинации методов экструзии, термообработки и волочения, был использован нами в работе [7].

К настоящему времени в изучении механических свойств ультрамелкозернистых ГПУ металлов достигнут некоторый прогресс, однако эволюция микроструктуры в ходе деформации, определяющая механические свойства, изучена слабо. Это особенно относится к области низких температур, где должно быть активно двойникование — механизм пластической деформации, альтернативный скольжению.

Цель данной работы — экспериментальное изучение механических свойств и соответствующей эволюции микроструктуры УМЗ циркония при низких температурах методами трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) и рентгеновской дифракции. Ультрамелкозернистая структура в цирконии была получена комбинацией методов экструзии, отжига и волочения. Некоторые отличия в комбинации этих методов в данной работе позволили получить увеличение предела текучести на 30% по сравнению с результатами работы [7].

2. Материалы и методы

Исходным материалом для проведения исследований служил поликристаллический йодидный цирконий, подвергнутый двойному электронно-лучевому переплаву. Средний размер зерен в исходных слитках составлял 1–2 мм, а суммарное содержание примесей около 0,1 масс.%, в том числе гафния — 0,05%, углерода — 0,01 %, кислорода — 0,07 %, железа — 0,01%. Величина относительного остаточного сопротивления материала $\rho_{293}/\rho_{4,2} \approx 40$.

Слитки диаметром 50 мм выдавливали в прутки диаметром 10 мм при температуре 775 К (соответствующая истинная деформация — 4,1), что приводило к уменьшению размеров зерен до 0,4 мкм. Интенсивную пластическую деформацию прутка проводили волочением при комнатной температуре до диаметра 3 мм без промежуточных отжигов (истинная деформация волочением равна 2,4). После этого прутки подвергали шлифовке и химической полировке, а за-

тем электроискровой резкой разрезали на цилиндрические образцы диаметром 2,5 мм и высотой 5 мм для механических испытаний на сжатие. Ось цилиндров совпадала с направлением оси текстуры $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, возникшей в прутках циркония в процессе волочения, что соответствует преимущественной ориентации кристаллографической оси с кристаллитов в направлениях, перпендикулярных оси цилиндра. Затем эти образцы подвергались отжигу при 575 К в течение трех часов с целью уменьшения плотности дефектов. Часть образцов была отожжена при 850 К в течение 1 часа с целью получения крупнозернистой (КЗ) структуры с размерами зерен порядка 10 мкм.

Микроструктура образцов изучалась с использованием ТЭМ Philips CM200 при ускоряющем напряжении 200 кВ: в исходном УМЗ состоянии микроструктура исследовалась как в продольных, так и в поперечных сечениях, а микроструктура образцов, деформированных при разных температурах до различных степеней деформации, изучалась в поперечных сечениях. Приготовление образцов для ТЭМ проводилось вырезанием дисков толщиной 0,5 мм электроискровой резкой, механическим шлифованием дисков до толщины 0,15 мм. Затем диски подвергались электрополировке при температуре -20 °С до образования сквозного отверстия с использованием электролита, состоящего из 5% хлорной кислоты и 95% этанола.

Был проведен статистический анализ ТЭМ снимков и построены функции распределения зерен по размерам.

Механические характеристики УМЗ и КЗ образцов изучали при температурах 300, 170, 77 и 4,2 К путем регистрации зависимостей нагрузка–время при деформировании образцов сжатием вдоль оси образца со скоростью относительной деформации $5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ на деформационной машине МРК-3 (жесткость $7 \cdot 10^6 \text{ Н/м}$). Полученные кривые перестраивались в диаграммы «напряжение–пластическая деформация» $\sigma(\epsilon)$, на которых определяли условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, максимальные достигнутые напряжение σ_f и деформацию ϵ_f . Величину σ определяли как отношение нагрузки к начальной площади поперечного сечения образца, величину ϵ вычисляли как отношение изменения длины образца, обусловленного пластической деформацией, к его начальной длине. Эволюцию микроструктуры изучали на образцах с фиксированной величиной пластической деформации 0,02, 0,06, 0,12 и 0,18.

Измерения кристаллографической текстуры исходных и деформированных образцов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра высокого разрешения Bruker-AXS D 8, использующего $\text{Cu K}\alpha$ излучение. Поперечный размер области изучения составлял 500 мкм. Функция распределения ориентаций (ФРО) была вычислена с использованием метода ADC [8] при помощи программного обеспечения для текстурного анализа LABOTEX 3.0 [9]. Кристалло-

графическую текстуру исследовали в центре поверхности образца, перпендикулярной к оси сжатия (оси образца), после удаления механическим шлифованием поверхностного слоя толщиной 0,5 мм от торца образца. Были рассчитаны полюсные фигуры $(10\bar{1}0)$, (0001) , $(10\bar{1}1)$ и $(10\bar{1}2)$. Полюсные фигуры $(10\bar{1}0)$ и (0001) были использованы для анализа изменения кристаллографической текстуры образцов, подвергнутых различным степеням деформации сжатием при разных температурах.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Микроструктура исходных УМЗ образцов (после экструзии, волочения и отжига)

Электронная микроскопия УМЗ образцов показала наличие довольно однородной микроструктуры. На рис. 1,а показана микроструктура поперечного сечения образца. Видны зерна размером 0,1–0,4 мкм, внутренняя часть зерен практически свободна от скоплений дислокаций, границы зерен довольно четкие и прямые, что типично для отожженных структур. На рис. 1,б показана гистограмма распределения зерен по размерам в поперечном сечении образцов, построенная на основе анализа нескольких снимков. Наиболее вероятный размер зерна составляет приблизительно 0,2 мкм. В продольном сечении образцов форма и размер зерен практически такие же, как и в поперечном сечении.

3.2. Механические свойства УМЗ циркония

На рис. 2 показана температурная зависимость предела текучести $\sigma_{0,2}$ циркония в ультрамелкозернистом и крупнозернистом структурных состояниях.

В обоих исследованных структурных состояниях циркония наблюдается увеличение величины $\sigma_{0,2}$ при понижении температуры эксперимента от 300 до 77 К, что характерно для термоактивируемой пластичности. Для КЗ циркония наблюдается значительное возрастание величины предела текучести при понижении температуры от 77 до 4,2 К, а в УМЗ цирконии это возрастание значительно слабее.

В температурном интервале 77–300 К значения $\sigma_{0,2}$ для УМЗ состояния в 2,8–2,9 раза выше по сравнению с КЗ образцами, а при температуре 4,2 К отношение величин $\sigma_{0,2}$ равно примерно 2,4. Наблюдаемое увеличение величины $\sigma_{0,2}$ обусловлено уменьшением среднего размера зерен от 10 до 0,2 мкм.

Типичные деформационные кривые циркония в УМЗ и КЗ состояниях приведены на рис. 3. Можно отметить несколько особенностей процесса пластической деформации.

1. Для всех исследованных температур и структурных состояний уменьшение температуры приводит к увеличению деформирующего напряжения при

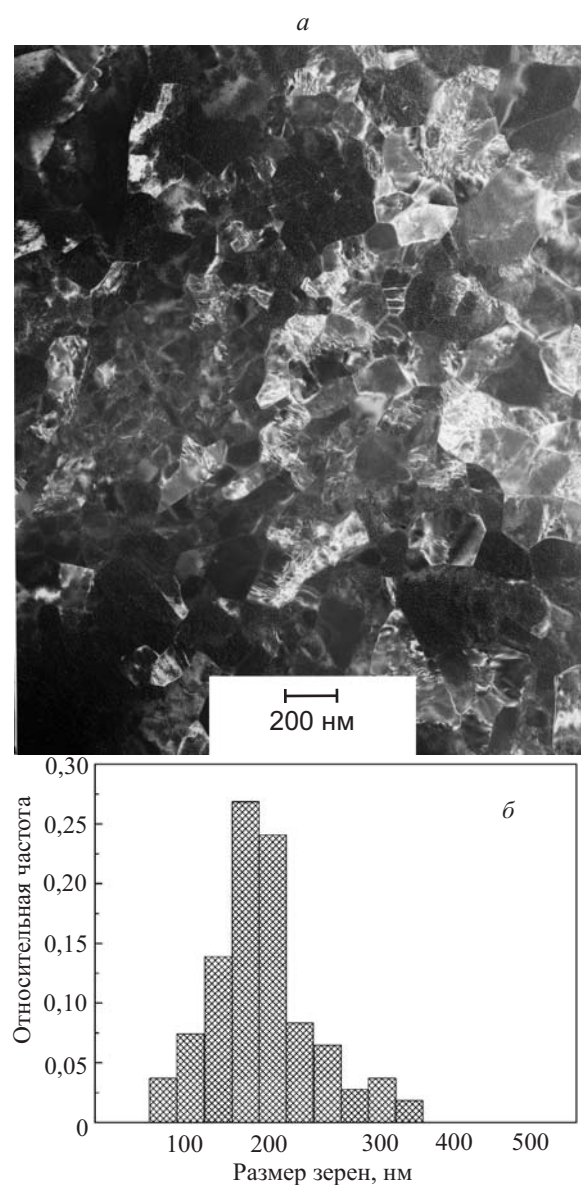


Рис. 1. ТЭМ светлопольный снимок поперечного сечения образца в УМЗ структурном состоянии (а); гистограмма распределения зерен по размерам (б).

заданной величине пластической деформации для $0 \leq \epsilon \leq 0,18$.

2. При 4,2 К наблюдается скачкообразное пластическое течение: в УМЗ состоянии скачкообразная деформация начинается сразу за пределом текучести, а в КЗ состоянии при деформации 0,04. Величины скачков напряжения зависят от структурного состояния: для деформации 0,04 глубина скачков составляет 0,05 ГПа в УМЗ состоянии и 0,02 ГПа в КЗ состоянии.

3. На деформационных кривых УМЗ и КЗ циркония наблюдается несколько стадий.

Стадии пластической деформации УМЗ и КЗ циркония можно четко увидеть на рис. 4, где приведены зависимости коэффициентов деформационного упрочнения $\Theta(\epsilon) = d\sigma/d\epsilon$ от деформации (при температуре

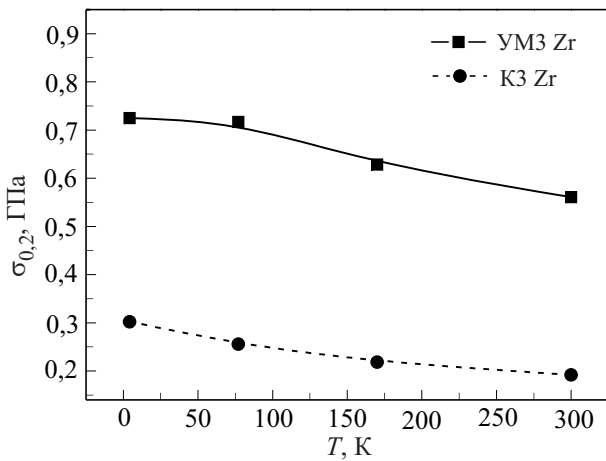


Рис. 2. Температурная зависимость предела текучести $\sigma_{0,2}$ циркония в УМЗ и КЗ состояниях.

4,2 К коэффициенты деформационного упрочнения получены с использованием аппроксимирующей кривой, проходящей через вершины скачков напряжения). Стадии обозначены *A*, *B*, *C*, что соответствует обозначениям, использованным в работе [10] для описания кривой упрочнения при сжатии крупнозернистых ГПУ металлов.

На рис. 4 видны две основные стадии на деформационной зависимости коэффициента деформационного упрочнения Θ для УМЗ и КЗ циркония. Стадия *A* соответствует быстрое уменьшение величины Θ с деформацией ($\epsilon < 0,01-0,04$), на стадии *B* ($\epsilon > 0,01-0,04$) величина Θ существенно возрастает с ростом деформации. При низких температурах (77 и 4,2 К) для КЗ циркония зарегистрирована стадия *C*, которой соответствует уменьшение Θ с увеличением деформации. В УМЗ цирконии при 4,2 К начало стадии *C* наблюдается при больших деформациях по сравнению с КЗ состоянием. Наблюдаемым стадиям на зависимости $\Theta(\epsilon)$, очевидно, соответствуют изменения микроструктуры, которые будут описаны в следующем разделе.

3.3 Эволюция микроструктуры УМЗ циркония при деформации сжатием

Образцы УМЗ циркония были продеформированы при различных температурах до величин деформации 0,02, 0,06, 0,12, 0,18, и затем микроструктура деформированных образцов была исследована методами ТЭМ и рентгеновской дифракции. Типичные изменения микроструктуры при 300 К показаны на рис. 5.

На основании результатов проведенных ТЭМ исследований микроструктур можно сформулировать следующие закономерности эволюции микроструктуры образцов в процессе деформации при разных температурах испытаний:

1) исходный УМЗ цирконий (рис. 5, $\epsilon = 0$) имеет типичную для отожженного материала микроструктуру: четкие и узкие границы зерен, внутренняя часть зерен практически свободна от скоплений дислокаций, низкий уровень внутренних напряжений;

2) количество дислокаций, скоплений дислокаций и субзеренных границ возрастает с деформацией (рис. 5, $\epsilon = 0,06$ и $\epsilon = 0,12$), но даже при деформации 0,18 (рис. 5, $\epsilon = 0,18$) их число остается довольно малым, свидетельствуя о беспрепятственном прохождении значительной части дислокаций через зерна и аннигиляции дислокаций на границах зерен, что типично для УМЗ материалов;

3) при температурах 4,2 и 77 К наблюдаются многочисленные двойниковые прослойки. Детальные результаты изучения двойникования в УМЗ цирконии посредством электронной микроскопии будут изложены в отдельной публикации.

На рис. 6 представлены полюсные фигуры (0001) для УМЗ циркония, которые демонстрируют эволюцию кристаллографической текстуры образцов вследствие деформации при температурах 300, 170, 77 и 4,2 К.

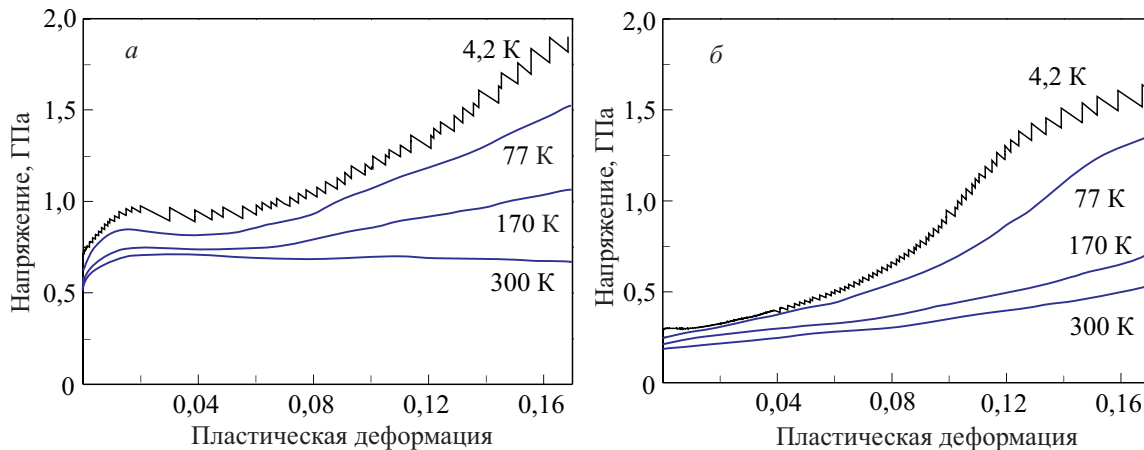


Рис. 3. Типичные деформационные кривые УМЗ (а) и КЗ (б) Zr при различных температурах.

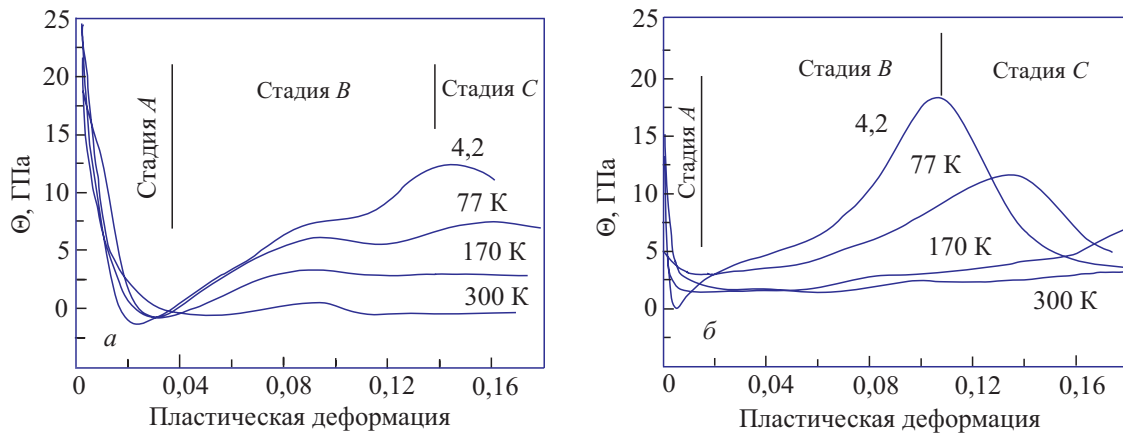


Рис. 4. Коэффициенты деформационного упрочнения при различных температурах для УМЗ циркония (а) и циркония КЗ (б); начало стадии С показано для температуры 4,2 К.

Необходимо отметить, что показанные на рис. 6 полюсные фигуры получены на разных образцах. Поэтому ориентация показанных на рисунке полюсных фигур по азимутальному углу не согласована, что необходимо учитывать при сравнении полюсных фигур, соответствующих разным величинам деформации и температурам. Исходный УМЗ цирконий имеет сильную кристаллографическую текстуру: ориентация кристаллографической оси c большинства зерен составляет примерно 90° с осью сжатия. Такая текстура типична для материалов, полученных экструзией и воло-

чением. Как видно на рис. 6, деформация при температуре 300 К не вызывает значительного изменения распределения интенсивности, в то время как деформация при 77 или 4,2 К приводит к появлению максимума интенсивности в центре полюсных фигур, что соответствует реориентации зерен в положение, при котором кристаллографическая ось c направлена параллельно оси сжатия. При 170 К ситуация в значительной степени подобна ситуации при 300 К, но при больших деформациях наблюдается небольшой максимум интенсивности в центре полюсных фигур, что аналогично низкотемпературным текстурам.

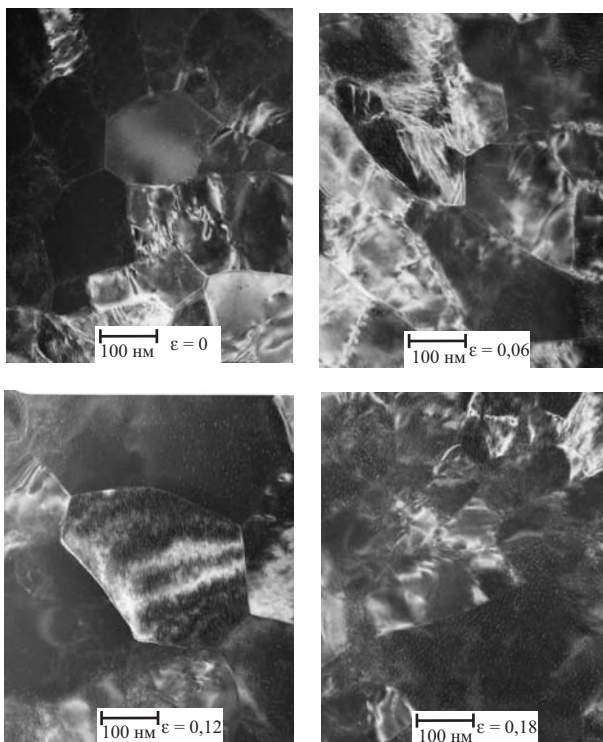


Рис. 5. ТЭМ светлополюсные снимки образцов УМЗ циркония, подвергнутых деформации сжатием до различных значений ϵ при температуре 300 К.

Исследования текстуры были также проведены для КЗ циркония: исходного и деформированного до значений $\epsilon = 0,12$ и $0,18$ при температурах 300, 170, 77 и 4,2 К (рис. 7). Исходная текстура КЗ циркония качественно похожа на текстуру УМЗ циркония: отклонение кристаллографической оси c от оси сжатия большей части зерен (порядка 70% по объему) составляет $45\text{--}90^\circ$. Отметим основные отличия кристаллографической текстуры КЗ циркония от текстуры УМЗ циркония. Для КЗ циркония наблюдается более слабый и размытый максимум на распределении ориентаций кристаллографической оси c зерен в направлении, перпендикулярном оси образца; это связано с тем, что КЗ цирконий был получен отжигом УМЗ образцов, и рост зерен сопровождался некоторым изменением текстуры. Вторая особенность КЗ циркония: наличие размытых и широких (по сравнению с УМЗ состоянием) максимумов интенсивности в центрах полюсных фигур (0001), которые наблюдаются в деформированном состоянии.

Объемная доля переориентированного материала может быть вычислена интегрированием функции распределения ориентаций зерен в пределах образовавшегося максимума (для УМЗ циркония пределы интегрирования были выбраны от $\theta = 0^\circ$ до 15° , где θ — угол, характеризующий отклонение кристаллографической оси c от оси сжатия). На рис. 8,а показан результат

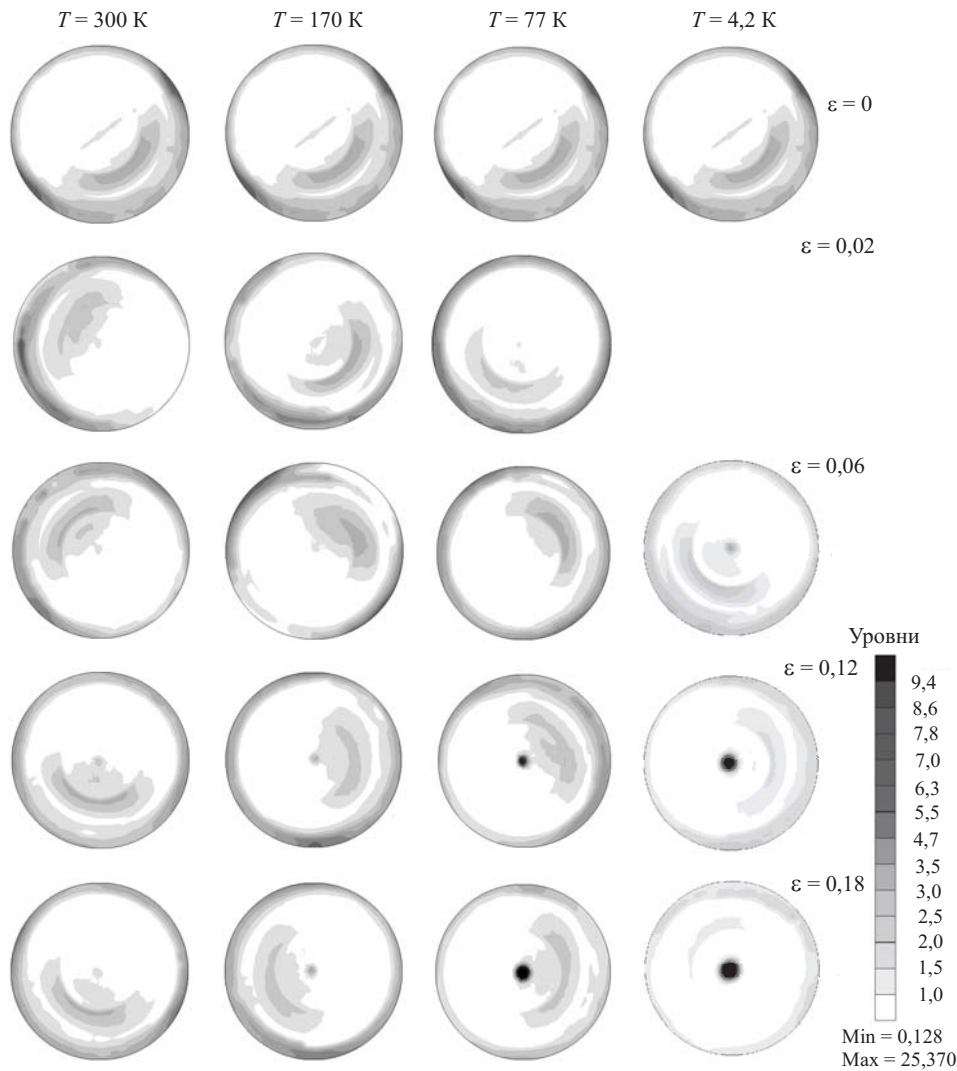


Рис. 6. Полусные фигуры (0001) УМЗ циркония, показывающие эволюцию текстуры с увеличением деформации при различных температурах (центры фигур соответствуют направлению оси сжатия).

такого интегрирования — объемная доля зерен, для которых угол между осью c и осью сжатия находится в интервале $0-15^\circ$.

Объемная доля переориентированного материала для КЗ циркония вычислялась интегрированием функции распределения ориентаций зерен по углу θ в интервале от 0° до 45° (в пределах наблюдаемого максимума интенсивности в центре полусных фигур (0001)). Результат такого интегрирования — объемная доля зерен, для которых угол между кристаллографической осью c и осью сжатия находится в интервале $0-45^\circ$ — показан на рис. 8,б.

Для анализа наблюдаемой переориентации зерен в УМЗ и КЗ цирконии необходимо рассмотреть механизмы пластической деформации циркония.

4. Обсуждение результатов

4.1 Механизмы пластической деформации УМЗ циркония

Механизмы пластической деформации КЗ циркония были детально изучены при различных температурах [11–15] и показано, что пластическая деформация при 77 К осуществляется преимущественно призматическим скольжением дислокаций по системам $\{10\bar{1}0\}$, $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, а также двойникованием типа $\{10\bar{1}2\}$, $\{11\bar{2}1\}$ и $\{11\bar{2}2\}$. Двойники растяжения типа $\{10\bar{1}2\}$ и $\{11\bar{2}1\}$ возникают при растяжении отдельного зерна вдоль кристаллографической оси c и вызывают удлинение зерна вдоль этой оси. Двойники сжатия типа $\{11\bar{2}2\}$ возникают при сжатии отдельного зерна вдоль кристаллографической оси c и вызывают укорочение зерна вдоль этой оси.

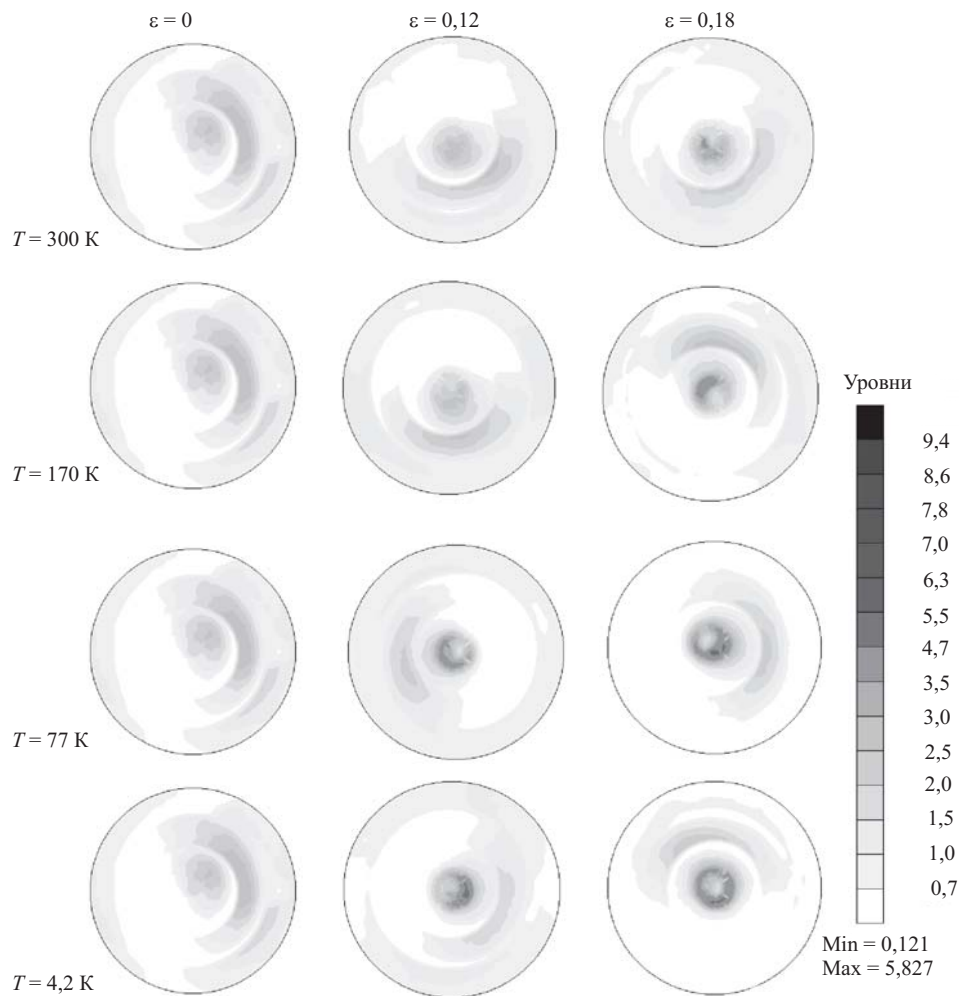


Рис. 7. Полусные фигуры (0001) КЗ циркония, показывающие эволюцию текстуры с увеличением деформации при различных (центры фигур соответствуют направлению оси сжатия).

В материале, имеющем текстуру, активность различных систем двойникования зависит от ориентации оси деформирования относительно оси текстуры. При сжатии образца вдоль направления преимущественной ориентации кристаллографической оси с активно первичное двойникование с двойниками сжатия типа $\{11\bar{2}2\}$. При дальнейшем деформировании наблюдаются также вторичные двойники типа растяжения, которые могут оказывать значительное влияние на эволюцию микроструктуры и на вид кривой упрочнения [13]. При сжатии образца в направлении, перпендикулярном преимущественной ориентации кристаллографической оси с, установлено, что активны первичные двойники растяжения типа $\{10\bar{1}2\}$. Действие системы двойникования $\{10\bar{1}2\}$ при сжатии приводит к переориентации кристаллографической оси с кристаллитов (зерен) примерно на 85° [13], в результате чего ось с после переориентации оказывается почти параллельной оси сжатия.

Эволюция объемной части материала, сдвойникованной в результате действия различных систем двойникования, может быть изучена путем регистрации изменений максимумов интенсивности при дифракции нейтронов или рентгеновской дифракции [11,15]; еще один метод количественного анализа двойникования — прямое измерение размеров сдвойникованных областей на плоской двумерной поверхности образца методом обратного рассеяния электронов (EBSD) [13]. Упомянутые выше методы анализа двойников были использованы для изучения двойникования в крупнозернистом цирконии [11–15].

В исследуемом нами исходном УМЗ цирконии ориентация кристаллографической оси с большинства зерен составляет примерно 90° с осью сжатия. В процессе деформирования наблюдается переориентация части зерен примерно на 90° таким образом, что кристаллографическая ось с становится сонаправленной с осью сжатия (аналогично КЗ цирконии). Можно предполо-

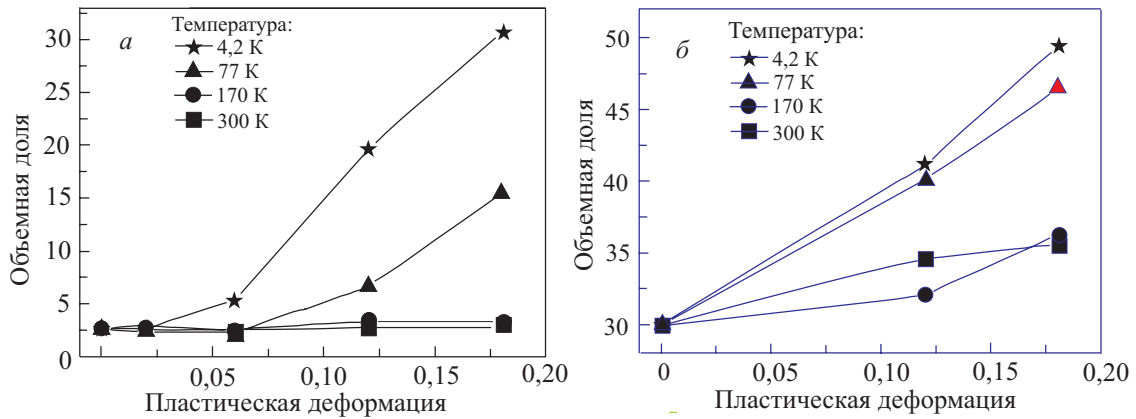


Рис. 8. Объемная доля зерен УМЗ циркония, для которых угол между кристаллографической осью *c* и осью сжатия находится в интервале 0–15° при различных температурах и деформациях (а); объемная доля зерен в КЗ цирконии, для которых угол между осью *c* и осью сжатия находится в интервале 0–45° при различных температурах и деформациях (б).

жить, что, как и в случае КЗ циркония, переориентация зерен вызвана действием системы двойникования $\{10\bar{1}2\}$. Если предположить, что вся переориентация зерен обусловлена только двойникованием, можно оценить объемную долю сдвойникового материала для различных степеней деформации и температур. Вычитая на графиках, представленных на рис. 8,а, фоновый (начальный) уровень, соответствующий нулевому значению пластической деформации, получаем зависимости объемной доли сдвойникового материала для УМЗ циркония от степени пластической деформации и температуры, которые показаны на рис. 9,а.

Исходное состояние КЗ циркония имеет более широкий максимум распределения кристаллографической оси *c* кристаллитов в направлении, перпендикулярном оси сжатия, что приводит к более широкому ориентационному распределению переориентированных зерен.

В этом случае, предположив, что вся переориентация зерен обусловлена только двойникованием, можно оценить объемную долю сдвойникового материала.

Вычитая фоновый (начальный) уровень на графиках, представленных на рис. 8,б, получаем зависимости объемной доли сдвойникового материала для КЗ циркония от степени пластической деформации и температуры, которые представлены на рис. 9,б. Аналогичный метод определения объема двойников в КЗ цирконии, продеформированном при 77 К, был применен при анализе текстуры, изучавшейся методом дифракции нейтронов [15].

Полученные оценки объемной доли двойников для КЗ циркония (рис. 9,б) могут быть сопоставлены с литературными данными: в статье [13] при сжатии высокочистого КЗ циркония при температуре 77 К объемная доля сдвойникового материала, измеренная методом обратного рассеяния электронов, составила 17% при деформации 0,12 и 45% при деформации 0,18; в статье [15] объемная часть двойников составляла примерно 20 % при деформации сжатием 0,12 (температура 77 К) для высокочистого КЗ циркония. В данной работе мы изучаем цирконий низкой чистоты, и

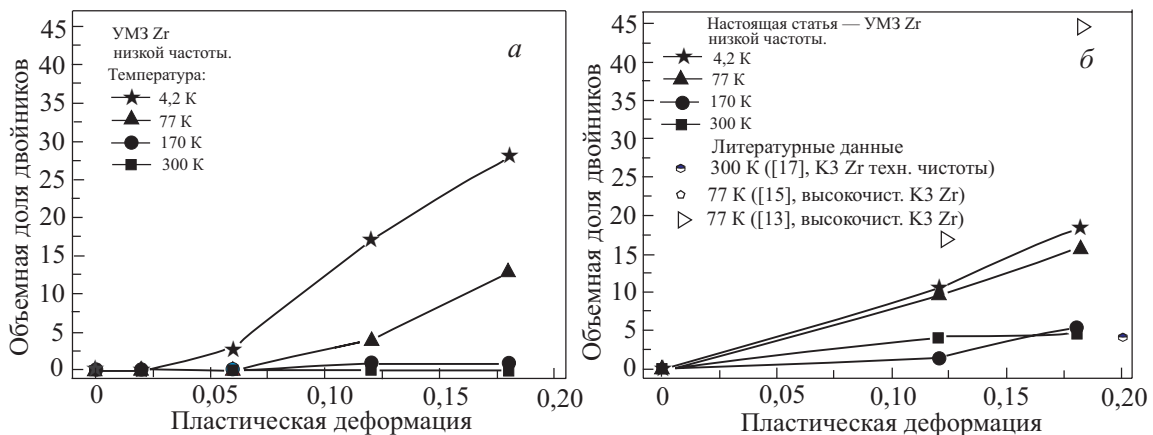


Рис. 9. Зависимость от деформации объемной доли сдвойникового материала для УМЗ циркония (а) и КЗ циркония (б) при различных температурах.

активность двойникования при 77 К примерно в два раза ниже при соответствующих температурах и деформациях, чем в упомянутых выше работах по высокочистому цирконю (рис. 9). Это уменьшение активности двойникования в КЗ цирконии низкой чистоты согласуется с результатами работы [16], в которой утверждалось, что активность двойникования в цирконии должна понижаться при увеличении концентрации примесей внедрения (переход от циркония высокой чистоты к цирконю низкой чистоты). Объемная доля двойников составила 5% в крупнозернистом цирконии низкой чистоты при 300 К и сжатии 0,2 [17], что хорошо согласуется с нашими данными (рис. 9,б).

Как можно увидеть на рис. 9, двойникование активно в КЗ цирконии при всех температурах эксперимента. Переход от 170 к 77 К приводит к значительному увеличению активности двойникования, в то время как дальнейшее понижение температуры до 4,2 К практически не приводит к дополнительному увеличению активности двойникования. Ситуация в УМЗ цирконии отличается: двойникование не активно при температуре 300 К, при 170 К его активность очень мала, в то время как при 77 К объемная доля двойников практически такая же, как и в КЗ цирконии, а при температуре 4,2 К активность двойникования значительно превышает соответствующие значения для УМЗ циркония при 77 К и КЗ циркония при 4,2 К. В работе [18] было сделано предположение, что активность двойникования должна понижаться при уменьшении размеров зерен. Это предположение было в дальнейшем широко использовано и цитировано в литературе. Результаты нашей работы подтверждают уменьшение объемной доли сдвойникового материала в образцах при уменьшении размеров зерен (УМЗ по сравнению с КЗ) при 300 и 170 К, но при температуре 77 К активность двойникования практически одинакова в КЗ и УМЗ цирконии, а при 4,2 К наблюдается обратный эффект: активность двойникования выше в УМЗ цирконии по сравнению с КЗ цирконием. Особо отметим, что данный эффект зарегистрирован нами при скачкообразном пластическом течении циркония, поэтому для выяснения его физической природы требуется специальное детальное исследование.

Интересно отметить, что такой обратный эффект влияния изменения размера зерна на двойникование был недавно обнаружен в ГЦК нанометаллах [19], а в ГПУ нанометаллах этот эффект впервые обнаружен в

данной работе. Еще одним важным моментом является установление нами роли температуры деформирования для данного эффекта.

4.2 Внутренние напряжения термической анизотропии и их влияние на пластическую деформацию Zr

Известно, что в зернах поликристаллов некубической симметрии, обладающих анизотропией коэффициента теплового расширения, при изменении температуры возникают микроструктурные внутренние напряжения термической анизотропии (ВНТА) вследствие упругой взаимосвязи зерен в массивном образце [20]. Очевидно, что если величина этих напряжений превышает критическое напряжение зарождения скольжения или двойникования в какой-либо из кристаллографических систем пластического сдвига отдельного зерна, то должна иметь место пластическая деформация зерна. Это явление наблюдалось при нагреве, охлаждении и термоциклировании мягких поликристаллических металлов (впервые, по-видимому, в [21]). При деформировании поликристаллов ВНТА алгебраически суммируются с напряжениями, обусловленными внешней нагрузкой, и могут дополнительно стимулировать или затруднять развитие пластической деформации в отдельном зерне в зависимости от ориентации зерна в макроскопическом образце и характеристик напряженного состояния, порожденного внешними силами. Для анализа ВНТА, возникающих в зернах КЗ и УМЗ циркония при охлаждении ниже некоторой температуры, используем модель, предложенную в [20]. Эта модель предполагает, что анизотропное зерно окружено матрицей, обладающей упругими и тепловыми свойствами поликристалла как целого. Эта модель использовалась нами ранее при анализе влияния ВНТА на образование дефектной структуры в поликристаллическом титане при низкотемпературной деформации [22–24]. Согласно [20], тензор ВНТА $\hat{\sigma}^{th}$ имеет диагональный вид в прямоугольной декартовой системе координат $x^{(c)}$, $y^{(c)}$, $z^{(c)}$, связанной с кристаллографическими осями отдельного зерна: оси $x^{(c)}$ и $y^{(c)}$ ориентированы вдоль направлений $[2\bar{1}\bar{1}0]$ и $[01\bar{1}0]$ соответственно, а ось $z^{(c)}$ ориентирована вдоль направления $[0001]$ — оси 6-го порядка ГПУ кристалла (кристаллографической оси c). При температуре T компоненты тензора $\hat{\sigma}^{th}$ определяются выражениями:

$$\sigma_{11}^{th(c)} = \sigma_{22}^{th(c)} = - \int_T^{T_0} \frac{(c_{11} + c_{12} - 2c_{13})(\alpha_3 - \alpha_1)}{3 [1 + (c_{11} + c_{12} + c_{13})(c_{11}^* - c_{12}^*)^{-1} / 2]} dT + \sigma_{11}^{th(c)}(T_0), \quad (1)$$

$$\sigma_{33}^{th(c)} = \frac{4}{3} \int_T^{T_0} \frac{(c_{33} - c_{13})(\alpha_3 - \alpha_1)}{[1 + (c_{11} + c_{12} + c_{13})(c_{11}^* - c_{12}^*)^{-1} / 2]} dT + \sigma_{33}^{th(c)}(T_0), \quad (2)$$

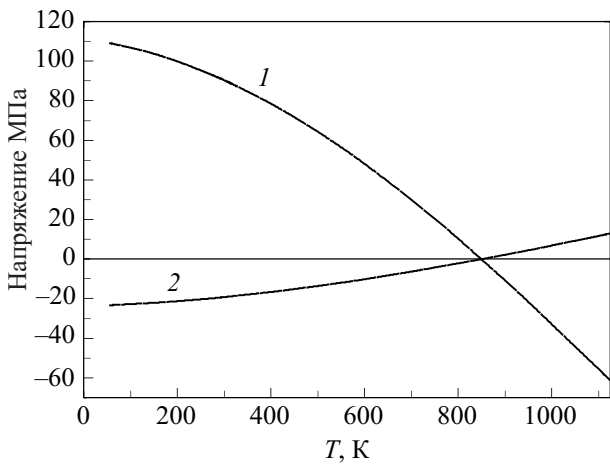


Рис. 10. Температурная зависимость компонент тензора ВНТА в цирконии: 1 — $\sigma_{33}^{\text{th}(c)}(T) - \sigma_{33}^{\text{th}(c)}(T_0)$; 2 — $\sigma_{11}^{\text{th}(c)}(T) - \sigma_{11}^{\text{th}(c)}(T_0) = \sigma_{22}^{\text{th}(c)}(T) - \sigma_{22}^{\text{th}(c)}(T_0)$.

где T_0 — температура образца в «начальном» (отсчетном) состоянии; $\sigma_{11}^{\text{th}(c)}(T_0) = \sigma_{22}^{\text{th}(c)}(T_0)$, $\sigma_{33}^{\text{th}(c)}(T_0)$ — значения компонент тензора ВНТА при температуре T_0 ; c_{11} , c_{12} , c_{13} и c_{33} — модули упругости ГПУ монокристалла; c_{11}^* и c_{12}^* — усредненные модули упругости поликристаллической среды, окружающей зерно; α_3 и α_1 — коэффициенты теплового расширения в направлениях параллельном и перпендикулярном оси шестого порядка (кристаллографической оси c) соответственно.

Температурные зависимости величин

$$\sigma_{11}^{\text{th}(c)}(T) - \sigma_{11}^{\text{th}(c)}(T_0) = \sigma_{22}^{\text{th}(c)}(T) - \sigma_{22}^{\text{th}(c)}(T_0)$$

и $\sigma_{33}^{\text{th}(c)}(T) - \sigma_{33}^{\text{th}(c)}(T_0)$, рассчитанные по формулам (1)–(2) с учетом температурных зависимостей модулей упругости $c_{ik}(T)$ [25] и зависимостей $\alpha_1(T)$ [26] циркония, показаны на рис. 10. В качестве отсчетного состояния циркония выбрано состояние при температуре отжига образцов КЗ циркония — $T_0 = 850$ К.

Поскольку в цирконии $\alpha_3 > \alpha_1$, то при охлаждении ниже 850 К каждое зерно циркония подвергается растягивающим напряжениям вдоль оси шестого порядка (кристаллографической оси c) $\sigma_{33}^{\text{th}(c)} > 0$ и сжимающим напряжениям в перпендикулярном направлении $\sigma_{11}^{\text{th}(c)} = \sigma_{22}^{\text{th}(c)} < 0$. При этом изменение величины компоненты $\sigma_{33}^{\text{th}(c)}$ примерно в 4,7 раза больше, чем изменение величин компонент $\sigma_{11}^{\text{th}(c)}$ и $\sigma_{22}^{\text{th}(c)}$. Очевидно, что ВНТА в цирконии должны стимулировать двойникование по системам типа $\{10\bar{1}2\}$ и $\{11\bar{2}1\}$ (двойники растяжения). На рис. 10 видно, что ВНТА при охлаждении образцов до комнатной температуры могут достигать весьма значительных величин. Наличие текстуры в цирконии приведет к уменьшению величин ВНТА. Кроме того, очевидно, что по мере охлаждения образцов увеличе-

ние ВНТА должно стимулировать процессы пластической деформации, вызывающие релаксацию ВНТА. В результате можно ожидать, что величины ВНТА в цирконии будут меньше, чем следует из зависимостей, приведенных на рис. 10. Однако можно полагать, что величина ВНТА в КЗ цирконии достаточно велика и заметно возрастает при понижении температуры от 300 до 4,2 К. Экспериментальным свидетельством, подтверждающим это предположение, является наблюдаемая при температурах 4,2–300 К активность двойникования и ее повышение при понижении температуры, зарегистрированная в КЗ цирконии (рис. 9,б). Как видно на рис. 10, величина ВНТА слабо изменяется при $T < 77$ К, поэтому можно ожидать, что при этих температурах должна наблюдаться слабая температурная зависимость влияния ВНТА на интенсивность двойникования. Эта закономерность экспериментально зарегистрирована нами: понижение температуры от 77 до 4,2 К практически не приводит к дополнительному увеличению активности двойникования (рис. 9,б).

Вследствие наличия сильной текстуры и более низкой температуры отжига (575 К) УМЗ образцов можно ожидать, что при комнатной температуре характерные величины ВНТА в образцах УМЗ циркония будут меньше, чем в образцах КЗ циркония. Поэтому заметное влияние ВНТА на процессы двойникования в УМЗ цирконии при понижении температуры испытаний должно начинаться при более низких температурах, чем в КЗ цирконии. Это объясняет полученный нами результат, что интенсификация двойникования в УМЗ цирконии наблюдается при температурах ниже 170 К (рис. 9,а).

ВНТА должны влиять на все физические механизмы, контролирующие низкотемпературную пластическую деформацию циркония. Следует ожидать влияния ВНТА на зарождение, размножение и движение подвижных дислокаций, процессы двойного поперечного скольжения и т.д. При адекватном анализе этих процессов следует учитывать также микроструктурные напряжения деформационной природы, обусловленные пластической деформацией. Для корректного учета микроструктурных напряжений деформационной природы необходимы дополнительные исследования физических механизмов низкотемпературной пластической деформации и эволюции микроструктуры ультрамелкозернистого циркония, которые предполагается провести в дальнейшем.

4.3. Вклад двойникования в деформационное упрочнение УМЗ циркония при низких температурах

Известно, что при низких температурах двойникование является основной причиной деформационного упрочнения в ходе деформации сжатием крупнозернистых ГПУ металлов (Zr [11] и Ti [10]). Двойникование вносит

вклад в деформационное упрочнение материала, поскольку двойниковые границы являются дополнительными барьерами для движения дислокаций. В нашем случае активная система двойникового $\{10\bar{1}2\}$ переориентирует зерна в положение, препятствующее скольжению, что должно приводить к дополнительному деформационному упрочнению. Наблюдаемый ход кривых деформационного упрочнения КЗ и УМЗ циркония (рис. 3 и 4) может быть описан следующим образом:

— для обоих структурных состояний циркония при всех температурах эксперимента и деформациях призматическое скольжение дислокаций активно и осуществляет значительную часть пластической деформации;

— на стадии *A* зависимости коэффициента деформационного упрочнения от деформации, пластичность и деформационное упрочнение контролируются призматическим скольжением дислокаций;

— переход к стадии *B* соответствует началу значительной активности двойникового; при 300 К двойникование в УМЗ цирконии не активно и стадия *B* не наблюдается;

— более высокие объемные доли сдвойникового материала (рис. 9) соответствуют большему увеличению коэффициентов деформационного упрочнения (рис. 4);

— уменьшение коэффициентов деформационного упрочнения при больших деформациях (стадия *C*), наблюдаемое при низких температурах, соответствует насыщению активности двойникового [10], и этот процесс начинается при более низких деформациях в КЗ цирконии по сравнению с УМЗ цирконием (рис. 4).

5. Заключение

Комбинация экструзии, волочения и отжига позволила получить в цирконии УМЗ структуру со средним размером зерен порядка 0,2 мкм, что привело к повышению предела текучести в 2,5–3 раза по сравнению с КЗ цирконием (размер зерен 10 мкм) в широком интервале температур 4,2–300 К, при этом пластичность осталась на высоком уровне.

Призматическое скольжение дислокаций и двойникование — основные механизмы пластической деформации УМЗ циркония, активность двойникового в УМЗ цирконии ниже по сравнению с КЗ цирконием при температуре 300 К. При 4,2 К зарегистрирован обратный эффект — увеличение активности двойникового при уменьшении размеров зерен.

Предложено объяснение температурных зависимостей интенсивности двойникового в цирконии влиянием напряжений термической анизотропии, возникающих при охлаждении циркония, вследствие анизотропии его коэффициента теплового расширения.

Двойникование вносит значительный вклад в наблюдаемое увеличение коэффициентов деформационного упрочнения УМЗ циркония при низких температурах.

Авторы выражают благодарность В.А. Москаленко за полезные дискуссии.

Исследование частично финансировалось по проекту № М/64-2009 (UA 15/2009) в рамках международного научно-технического сотрудничества между Украиной и Австрией.

1. R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M.J. Zehetbauer, and Y.T. Zhu, *JOM* April **33** (2006).
2. V.V. Stolyarov, Y.T. Zhu, I.V. Alexandrov, T.C. Lowe, and R.Z. Valiev, *Mater. Sci. Eng.* **A299**, 59 (2001).
3. G.G. Yapici and I. Karaman, *Mater. Sci. Eng.* **A503**, 78 (2009).
4. L. Jiang, M.T. Perez-Prado, P.A. Gruber, E. Arzt, O.A. Ruano, and M.E. Kassner, *Acta Mater.* **56**, 1228 (2008).
5. M.A. Meyers, A. Mishra, and D.J. Benson, *Progr. Mater. Sci.* **51**, 427 (2006).
6. E.D. Tabachnikova, V.Z. Bengus, A.V. Podolskiy, S.N. Smirnov, D.V. Gunderov, and R.Z. Valiev, *Mater. Sci. Forum* **503–504**, 639 (2006).
7. E.D. Tabachnikova, A.V. Podolskiy, V.Z. Bengus, S.N. Smirnov, and V.D. Natsik, V.M. Azhazha, M.A. Tikhonovskiy, A.N. Velikodny, N.F. Andrievskaya, G.E. Storozhilov, and T.M. Tikhonovskaya, *Fiz. Nizk. Temp.* **34**, 1225 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 969 (2008)].
8. P. Van Houtte, *Textures Microstr.* **13**, 199 (1991).
9. K. Pawlik and P. Ozga, *LaboTex: The Texture Analysis Software, Gittinger Arbeiten zur Geologie und Paläontologie*, SB4 (1999).
10. A.A. Salem, S.R. Kalidindi, R.D. Doherty, and S.L. Semiatin, *Metal. Mater. Trans.* **A37**, 259 (2006).
11. G. Kaschner, C. Tome, I. Beyerlein, S. Vogel, D. Brown, and R. McCabe, *Acta Material.* **54**, 2887 (2006).
12. R.E. Reed-Hill, In: *Deformation Twinning*, R.E. Reed-Hill, J.P. Hirth, and H.C. Rogers (eds.) TMS, Warrendale, PA (1964) vol. 25, p. 295.
13. R.J. McCabe, G. Proust, E.K. Cerreta, and A. Misra, *Intern. J. Plasticity* **25**, 454 (2009).
14. D. Bhattacharyya, E.K. Cerreta, R. McCabe, M. Niewczas, G.T. Gray III, A. Misra, and C.N. Tome, *Acta Mater.* **57**, 305 (2009).
15. P. Rangaswamy, M.A.M. Bourke, D.W. Brown, G.C. Kaschner, R.B. Rogge, M.G. Stout, and C.N. Tome, *Metal. Mater. Trans.* **33A**, 757 (2002).
16. G.C. Kaschner and G. T. Gray III, *Metal. Mater. Trans.* **31A**, 1997 (2000).
17. O. Castelnuovo, H. Francillette, B. Bacroix, and R.A. Lebensohn, *J. Nucl. Mater.* **297**, 14 (2001).
18. S. G. Song and G. T. Gray III, *ACM Metall. Mater.* **43**, 2339 (1995).

19. X.L.Wu and Y.T. Zhu, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 025503 (2008).
20. В.А. Лихачев, *ФТТ* **3**, 1827 (1961).
21. W. Boas and R.W.K. Honeycombe, *Proc. Roy. Soc.* **A188**, 427 (1947); *J. Inst. Metals* **73**, 433 (1946-1947).
22. V.Z. Bengus and S.N. Smirnov, in: *Nanomaterials by Severe Plastic Deformation*, Michael Zehetbauer and Ruslan Z. Valiev (eds.). Weinheim (Germany): Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2004), p. 151.
23. В.З. Бенгус, С.Н. Смирнов, *Известия вузов. Материалы электронной техники* **1**, 11 (2004).
24. В.З. Бенгус, С.Н. Смирнов, Е.Д. Табачникова, В.В. Романченко, С.Н. Хоменко, Д.В. Гундеров, В.В. Столяров, Р.З. Валиев, *Металлофизика и новейшие технологии* **26**, 1483 (2004).
25. E.S. Fisher, C.J. Renken, *Phys. Rev.* **A482**, 135 (1964).
26. J. Goldak, L.T. Lloyd, and L.T. Barrett, *Phys. Rev.* **144**, 478 (1966).

Strain hardening and microstructure evolution during uniaxial compression of ultrafine grained zirconium in temperature range 4.2–300 K

A.V. Podolskiy, S.N. Smirnov, E.D. Tabachnikova, V.Z. Bengus, A.N. Velikodny, M.A. Tikhonovsky, B. Bonarski, C. Mangler, and M.J. Zehetbauer

Mechanical properties of ultrafine-grained (UFG) zirconium (grain size 200 nm), produced by a combination of extrusion, wire drawing and annealing, were studied at temperatures 4.2 – 300 K in uniaxial compression and compared with coarse grained (CG) Zr. The texture and microstructure evolution with increasing strain was examined by using X-ray diffraction and transmission electron microscopy were carried out. Volume fractions of twins have been determined for UFG and CG Zr. It is been found that the activity of twinning is lower in UFG Zr in comparison with CG Zr at ambient and lower temperatures, but the contrary is true for very low temperatures (4.2 K), where twinning increases with decreasing grain size. The influence of internal stresses of thermal anisotropy on the processes of twinning in CG and UFG zirconium has been discussed. The effect of twinning on mechanical properties of UFG Zr has been analyzed.

PACS: **62.25.+g** Mechanical properties of nanoscale materials;
62.25.+g Grain and twin boundaries;
62.20.Fe Deformation and plasticity.

Keywords: zirconium, ultrafine grained metals, plasticity, twinning, strain hardening, low temperatures.