

ТЕРМОЭДС ГАФНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПОЛЗУЧЕСТИ

Е.В. Карасева, П.А. Куценко, О.П. Леденёв, В.И. Соколенко, В.А. Фролов
*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
 Харьков, Украина*

Изучено поведение термоэдс и электросопротивления поликристаллического гафния со средним размером зерна 10 мкм в процессе ползучести при 300 К. Показано, что термоэдс является характеристикой, чувствительной к изменениям механизма деформации. Это обусловлено изменением при деформации соотношения процессов рассеяния электронов на различных дефектах. Сделан вывод, что метод измерения термоэдс при изучении структурного состояния материала более информативен в сравнении с методом измерения электросопротивления.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к изучению свойств гафния объясняется в первую очередь тем, что этот металл является одним из наиболее перспективных материалов для ПС СУЗ [1]. Имеющиеся в литературе сведения относительно особенностей механических свойств гафния не полны, в частности, отсутствуют данные о такой важной характеристике, как ползучесть в широком интервале температур. Исследование ползучести имеет, с одной стороны, большое практическое значение, так как в процессе эксплуатации материал находится под длительным воздействием статических нагрузок и температур, т.е. фактически в режиме ползучести. С другой стороны, ползучесть является эффективным методом испытаний, позволяющим получить сведения об элементарных актах пластической деформации, а значит, о механизмах пластического течения материала и их связи со структурными характеристиками такими, как размер зерен и состояние их границ, плотность дислокаций, наличие примесей и т.д.

Эффекты влияния деформации на электрофизические свойства гафния, как и других переходных металлов, исследованы также не в полной мере. Чаще всего в качестве исследуемой электрофизической характеристики материала выбирается удельное электросопротивление ρ , имеющее высокую чувствительность к состоянию структуры. Другой электрофизической характеристикой, имеющей высокую чувствительность к электронному строению металлов и сплавов [2], является термоэдс S . В литературе существуют разрозненные данные по использованию этой методики в экспериментах с использованием внешних давлений [3].

В настоящей работе исследована возможность применения метода измерения термоэдс для тестирования структурного состояния гафния в процессе пластической деформации в режиме ползучести. Поэтому основной целью работы было установление корреляции между изменениями термоэдс, удельного электросопротивления и скорости ползучести по мере увеличения нагрузки, а также выяснение их возможной связи с характеристиками структурного состояния материала, подвергаемого пластической деформации.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовались образцы гафния марки ГФЭ-1 чистотой 99,7 мас. %, отожженные при 1173 К, 1 ч с содержанием примесей $O < 0,05$ мас. %, $Fe = 0,03 \dots 0,04$ мас. %, $Zr = 0,2$ мас. % и средним размером зерна 10 мкм. Образцы представляли собой параллелепипеды размером $0,2 \times 4 \times 65$ мм.

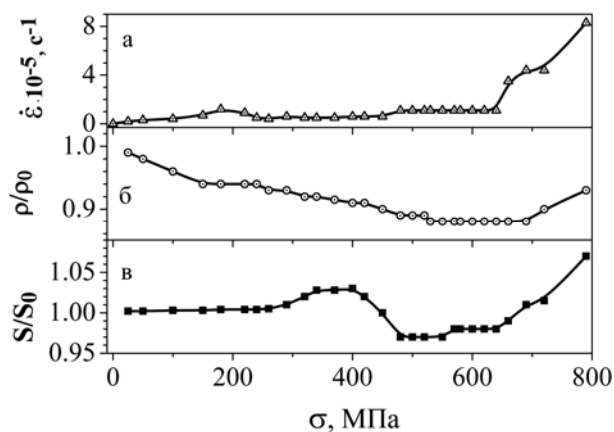
Дифференциальная термоэдс $S = \Delta U(\Delta T) / \Delta T$, где ΔT – разность температур между потенциальными контактами, определялась относительно меди. Разность потенциалов $\Delta U(\Delta T)$, возникавшая вследствие установления градиента $\Delta T/l$, где $l \sim 30$ мм – расстояние между электродами, измерялась потенциометром Р363-3. Потенциальные подводы, симметрично расположенные относительно концов образца, находились в зоне деформации вне механических захватов. Их электрический контакт с образцом обеспечивался при помощи тонкого пластичного промежуточного слоя индия, прикрепленного к образцу за счет адгезии, т.е. способом, сохранявшим исходную структуру образца в месте контакта и, таким образом, не искажавшим результаты. Для создания градиента температуры на одном из концов образца располагался электрический нагреватель. Разность температур ΔT измерялась дифференциальным способом с помощью двух последовательно соединенных термопар медь-константан, электрически изолированные спаи которых закреплялись на плоскости образца, противоположной плоскости с потенциальными контактами. Точность измерения ΔT составляла $\pm 0,1$ К.

Одновременно с измерением термоэдс апробированными методиками определялись скорость ползучести $\dot{\epsilon}$ и удельное электросопротивление ρ . Деформация образцов осуществлялась в режиме ступенчатого нагружения с приростом напряжения σ на каждой ступени ~ 5 МПа. Точность измерения удлинения Δl составляла $5 \cdot 10^{-5}$ см. Электросопротивление R измерялось по четырехточечной схеме с погрешностью не больше 0,05 % с использованием потенциометра Р363-3. Разброс значений удельного электросопротивления ρ не превышал $\pm 0,5$ %.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке приведены графики зависимости скорости ползучести $\dot{\epsilon}$, относительной величины термоэда S/S_0 , а также относительной величины удельного электросопротивления ρ/ρ_0 от величины истинного напряжения σ , действующего на материал, где S_0 и ρ_0 – значения параметров в ненагруженном состоянии.

Из графиков видно, что все три характеристики материала немонотонно изменяются с ростом напряжения течения.



Зависимость скорости ползучести гафния от истинного напряжения при $T=300\text{ K}$ (а) и соответствующее изменение относительного электросопротивления (б) и относительной термоэда (в)

Условно можно выделить два интервала значений напряжения течения: $\sigma < 650\text{ МПа}$ и $650 < \sigma \leq 800\text{ МПа}$, в которых существенно различается изменение скорости ползучести. Если с увеличением σ до $\sim 650\text{ МПа}$ значение $\dot{\epsilon}$ возрастает на $\sim 1,5 \cdot 10^{-5}\text{ с}^{-1}$, то в интервале $650 < \sigma \leq 800\text{ МПа}$ скорость ползучести резко увеличивается.

Немонотонное изменение скорости ползучести при напряжении ниже предела текучести ($< 450\text{ МПа}$) может быть связано с процессом перераспределения или истощения дислокаций [4]. В частности, небольшой максимум при напряжениях $\sim 200\text{ МПа}$ может быть связан с уходом слабо закрепленных в результате недостаточного отжига дислокаций. При этом наблюдается крайне незначительный рост приведенной термоэда и значительное ($\sim 10\%$) уменьшение удельного электросопротивления. Постоянное снижение удельного электросопротивления в этой области напряжений свидетельствует в пользу предположения об уменьшении дефектности структуры и снижения уровня внутренних напряжений. Участку слабого возрастания $\dot{\epsilon}$ соответствует участок снижения ρ/ρ_0 .

Обращает на себя внимание существенно немонотонный характер изменения величины S/S_0 в интервале напряжений $300 \dots 500\text{ МПа}$. Довольно существенные и немонотонные изменения

относительной термоэда происходят в области напряжений ниже предела текучести ($300 \dots 400\text{ МПа}$), там, где скорость ползучести практически не изменяется, а электросопротивление монотонно падает. Также можно отметить и область напряжений $500 \dots 650\text{ МПа}$, где на кривой $S/S_0=f(\sigma)$ наблюдается ступенька, а скорость ползучести и удельное электросопротивление остаются постоянными.

На втором интервале ($650 < \sigma \leq 800\text{ МПа}$) все исследуемые зависимости хорошо коррелируют между собой. В рамках существующих представлений уменьшение электросопротивления в процессе ползучести также связывают с истощением и перераспределением дислокаций [5]. Как было показано в работе [4], которая была проведена в более широком диапазоне температур, пластическое течение гафния при 300 K и напряжениях, превышающих предел текучести, обусловлено совместным действием процессов, которые обеспечивают как упрочнение, так и возврат различными механизмами: внутризеренного скольжения, контролируемого преимущественно дислокациями леса и дислокационными скоплениями, механизмом переползания дислокаций и скольжением по границам зерен. Можно полагать, что и в исследуемом случае в условиях ползучести происходят подобные же процессы и существенно немонотонный характер зависимости S/S_0 свидетельствует об особенностях взаимосвязи термоэда и структурных превращений. Вклад каждого из этих механизмов не остается постоянным и зависит от приложенного напряжения. Ступеньки на кривых зависимости скорости ползучести от напряжения отвечают, видимо, напряжениям, при которых происходит изменение доминирующего механизма деформации. Подобные ступеньки фиксируются как на зависимости скорости ползучести от σ , так и на зависимости $S/S_0=f(\sigma)$.

Термоэда, как и удельное электросопротивление $\rho = \rho_T + \rho_1 + \rho_2 + \dots$, в условиях эксперимента определяется процессами рассеяния электронов на фонах (ρ_T), примесях (ρ_1), структурных дефектах (ρ_2) и т.д. При этом вклад каждого из указанных механизмов рассеяния испытывает изменение в процессе пластической деформации [6]. Согласно теории Мотта и Джонса [7, 8] термоэда и удельное электросопротивление являются взаимосвязанными характеристиками, и общее выражение для S может быть представлено в виде

$$S = -f(T) \left[\frac{\rho_T}{\rho} \frac{d \ln \rho_T}{d \ln E} + \frac{\rho_1}{\rho} \frac{d \ln \rho_1}{d \ln E} + \frac{\rho_2}{\rho} \frac{d \ln \rho_2}{d \ln E} + \dots \right], \quad (1)$$

где $f(T)$ есть некоторая общая функция от температуры, E – характерная энергия электронов.

В рамках двухзонной модели переходного металла согласно Мотту и Джонсу величина термоэда имеет вид:

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{1}{N_d} \frac{\partial N_d}{\partial E} - \frac{1}{F} \frac{\partial F}{\partial E} \right]_{E=E_F}, \quad (2)$$

где k_B – постоянная Больцмана; T – температура; e – заряд электрона; F – площадь поверхности Ферми (ПФ); N_d – плотность состояний в d -зоне.

В работах [9, 10] при анализе температурных зависимостей электросопротивления переходных металлов, содержащих деформационные, закалочные дефекты и примеси, в рамках двухзонной модели показано, что увеличение плотности дислокации приводит к сужению d -зоны, увеличению плотности состояний d -электронов и усилению анизотропии ПФ (эффе́ктивное снижение кривизны ПФ). Наблюдаемое изменение знака прироста S/S_0 в области $300 < \sigma \leq 500$ МПа может быть обусловлено изменением соотношения первого и второго слагаемых в формуле (2) вследствие различающихся изменений плотности состояний и характеристик поверхности Ферми на различных этапах изменения структуры в процессе ползучести.

Локальная электронная энергия E в материале зависит от упругих искажений кристаллической решетки и степени деформации материала. Рассеяние электронов, которое определяет величину удельного сопротивления, зависит от конкуренции процессов перераспределения, исчезновения и трансформации центров рассеяния разного типа, которые возникают при изменении структурного состояния образца в результате пластической деформации. Поэтому для интерпретации полученной зависимости $S/S_0=f(\sigma)$ необходимо привлечение данных об изменениях структуры распределения дефектов на той или иной стадии ползучести.

Попытаемся оценить порядок энергетических изменений, происходящих в электронной подсистеме в процессе деформации, используя особенности кривой рисунка *в*. Для металлов квантовая теория приводит к зависимости [11]:

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{1}{\mu} + \frac{1}{l} \frac{dl}{dE} \right],$$

где μ – химический потенциал электронов, который для металлов совпадает с энергией Ферми; l – длина свободного пробега электронов с кинетической энергией E . В металлах можно считать, что $l \sim E^2$, а так как в тепловом дрейфе участвуют преимущественно электроны, для которых $E \approx \mu$, то

$$\frac{1}{\mu} + \frac{1}{l} \frac{dl}{dE} = \frac{3}{\mu},$$

откуда

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{e\mu} \text{ и } S \propto \frac{T}{\mu}.$$

Таким образом, при заданной температуре и постоянном градиенте температуры между концами образца основное влияние на величину термоэдс оказывает изменение уровня Ферми электронов μ в процессе деформации. Можно полагать, что на различных стадиях деформационного процесса

важную роль в этом влиянии играют и различные структурные дефекты, возникающие в образце.

Как видно из рисунка *в*, отклонения S от S_0 составляют примерно $\pm(3 \dots 4)\%$, другими словами, отклонения μ от μ_0 должны составлять примерно такую же величину, что представляется реальным исходя из оценки возможного влияния растягивающего давления на энергетическое состояние электронной системы. Известно, что характерное электронное давление, обусловленное ферми-статистикой электронов, в металлах имеет характерную величину $P_F \approx 10^{10} = 10^4$ МПа. Поэтому при $300 < \sigma \leq 500$ МПа отношение σ/P_F будет равно $\sim(3 \dots 5)\%$. Близость этой оценки к наблюдаемым изменениям S/S_0 , особенно при $\sigma > 500$ МПа, может свидетельствовать о связи приведенного термоэлектрического коэффициента именно с отмеченным механизмом.

Полученные результаты свидетельствуют, что поведение термоэдс обнаруживает не только смену механизмов деформации, которую отражает изменение скорости ползучести, но и процессы, происходящие на более тонком структурном уровне, возможно на уровне электронной подсистемы. Это представляется наиболее интересным результатом исследования, который требует дальнейшего изучения.

ВЫВОДЫ

Показано, что в процессе одноосного растяжения изменение термоэдс поликристаллического гафния со средним размером зерна 10 мкм хорошо коррелирует с изменением удельного электросопротивления и скорости ползучести на участке пластического течения (при $650 < \sigma \leq 800$ МПа). Это позволяет сделать вывод, что метод измерения термоэдс вполне пригоден для экспресс-тестирования состояния образца в данной области напряжений.

До предела текучести на зависимости термоэдс $S/S_0=f(\sigma)$ наблюдается выраженный максимум (при $300 < \sigma \leq 500$ МПа), который не имеет аналогов на зависимостях $\rho/\rho_0=f(\sigma)$ и $\dot{\epsilon}=f(\sigma)$. Это может свидетельствовать о возможности исследования этой методикой особенностей как структурного, так и электронного состояний образца, находящегося под нагрузкой. Выявленные особенности поведения термоэдс в процессе ползучести нуждаются в дальнейших теоретическом и экспериментальном изучениях.

По сравнению с методом измерения удельного электросопротивления метод измерения термоэдс, на наш взгляд, предпочтительнее, как ввиду его большей чувствительности, так и ввиду отсутствия необходимости учитывать текущие изменения длины и сечения образца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.Ф. Конотоп, Н.П. Одейчук, В.С. Красноруцкий. *Современное состояние проблемы поглощающих нейтроны материалов и изделий на их основе для реакторов типа ВВЭР-1000:*

- Аналитический обзор. Харьков: ННЦ ХФТИ, 1998, с. 68-78.
2. В.Е. Пелецкий, А.П. Грищук, З.А. Мусаева. Кинетические свойства реакторного сплава Э-110 в области высоких температур // *Теплофизика высоких температур*. 1994, т. 32, №6, с. 820-824.
 3. О.В. Савина, И.В. Суханов, Г.В. Старцева, А.Н. Бабушкин. Термоэдр металлов при высоких давлениях: формирование метастабильных состояний // *Вестник Удмуртского университета. Физика*. 2007, №4, с. 122-129.
 4. Е.В. Карасева, В.И. Соколенко, К.В. Ковтун, Р.В. Ажажа. Особенности ползучести и механизмы пластической деформации поликристаллического гафния в интервале температур 77...650 К // *ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2006, №4, с. 133-137.
 5. В.К. Аксенов, О.И. Волчок, Е.В. Карасева, Я.Д. Стародубов. Особенности низкотемпературной ползучести сплава Nb-Ti после больших пластических деформаций при 77 К // *ФНТ*. 2004, т.30, №4, с. 458-462.
 6. О.А. Кайбышев, Р.З. Валиев. *Границы зерен и свойства металлов*. М.: «Металлургия», 1987, 212 с.
 7. F. Mott, N. Jones. *Theory of properties of metals and alloys*. Oxford, Clarendon Press, 1936, p.250.
 8. А.А. Абрикосов. *Основы теории металлов*. М.: «Наука», 1987, с. 305.
 9. В.И. Соколенко, Я.Д. Стародубов, Б.А. Мерисов, Г.Я. Хаджай. Изменение сверхпроводящих, транспортных и микроскопических характеристик переходных металлов при введении примесей внедрения и деформационных дефектов // *ФНТ*. 2001, т. 27, № 5, с. 471-481.
 10. В.И. Соколенко, Я.Д. Стародубов, В.И. Мирный, А.А. Завгородний, Б.А. Мерисов, В.В. Козинец. Электросопротивление и микроскопические характеристики платины в различных структурных состояниях // *ФНТ*. 2003, т. 29, № 7, с. 785-792.
 11. А.И. Иоффе. *Полупроводниковые термоэлементы*. М.-Л.: Изд-во Академии наук СССР, 1960, с. 188.

Статья поступила в редакцию 20.06.2011 г.

ТЕРМОЕРС ГАФНІЮ В ПРОЦЕСІ ПОВЗУЧОСТІ

Є.В. Карасьова, П.О. Куценко, О.П. Леденьов, В.І. Соколенко, В.О. Фролов

Вивчено поведінку термоерс і електроопору полікристалічного гафнію з середнім розміром зерна 10 мкм у процесі повзучості при 300 К. Показано, що термоерс є характеристикою, чутливою до змін механізму деформації. Це обумовлено зміною під час деформації співвідношення між процесами розсіювання електронів на різних структурних дефектах. Зроблено висновок, що метод вимірювання термоерс при вивченні структурного стану матеріалу більш інформативний в порівнянні з методом електроопору.

TERMOTERMOTIVE FORCE OF HAFNIUM DURING CREEP

E.V. Karaseva, P.A. Kutsenko, O.P. Ledenyov, V.I. Sokolenko, V.A. Frolov

The behaviors of termoelectromotive force and electroresistance of polycrystalline Hafnium with 10 μm grain size is investigated during creep at 300 K. It is shown, that termoelectromotive force is sensitive to changes of the deformation mechanism. It is caused by changes under deformation the correlation of scattering processes of electrons on different structural defects. The conclusion is made, that the method of termoelectromotive force measurements at studying of a material structural state is more informative in comparison with a method of measurements of electrical resistance.