

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ЦИРКОНИЯ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

*И.В. Колодий¹, Н.Ф. Андриевская¹, В.Н. Воеводин^{1,2}, А.Н. Великодний¹,
М.А. Тихоновский¹, Г.Е. Сторожилев¹*

¹*Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ,
Харьков, Украина;*

²*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина
E-mail: tikhonovsky@kipt.kharkov.ua*

Исследована эволюция структурных параметров и текстуры чистого циркония в процессе интенсивной пластической деформации различными методами. Установлено, что метод волочения и комбинация методов «осадки-выдавливания» и волочения являются эффективными для получения в чистом цирконии однородного наноструктурного состояния. Обсуждаются возможные механизмы, ответственные за наблюдаемую трансформацию структуры циркония в процессе деформации.

ВВЕДЕНИЕ

Цирконий и сплавы на его основе благодаря своим физико-механическим свойствам нашли широкое применение в качестве конструкционных материалов для атомной энергетики, а также являются важными материалами машиностроения и медицины. Современные конструкционные материалы должны обладать достаточными ресурсными характеристиками, которые можно повысить путем оптимизации состава сплавов и технологии их изготовления.

В последние годы широко исследуются новые способы управления свойствами материалов, связанные с формированием в них наноструктурного и ультрамелкозернистого (УМЗ) состояний. Наиболее перспективным способом получения такого класса материалов является интенсивная пластическая деформация (ИПД) [1] различными методами: равноканальное угловое прессование РКУП [2, 3], прокатка при комнатной и азотной температурах [4–7], волочение и др. Исследования механических свойств материалов после ИПД показали значительное увеличение коррозионной стойкости и прочности, при этом пластичность сохраняется на достаточно высоком уровне [8, 9]. Кроме того, *in vitro* испытания УМЗ-циркония [5] показали его хорошую биосовместимость, что, наряду с улучшенными механическими свойствами, делает УМЗ-цирконий перспективным материалом для изготовления медицинских имплантатов. Необходимо также отметить, что хорошие результаты по получению циркония дает комбинирование различных методов ИПД и термообработок [10].

Несмотря на то, что за последнее время проведено много работ по исследованию механических свойств наноструктурных и УМЗ-материалов [11–13], эволюция микроструктуры и текстуры в процессе интенсивной пластической деформации изучена довольно слабо, хотя именно

эти аспекты в значительной мере определяют механические свойства.

Целью данной работы является исследование эволюции микроструктуры, текстуры и структурных параметров чистого циркония в процессе проведения интенсивной пластической деформации различными методами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалом для исследований служил йодидный цирконий, подвергнутый двойному электронно-лучевому переплаву (остаточное сопротивление $\rho_{293}/\rho_{4.2} \approx 40$). Размер зерен в слитках составлял ≈ 1 мкм.

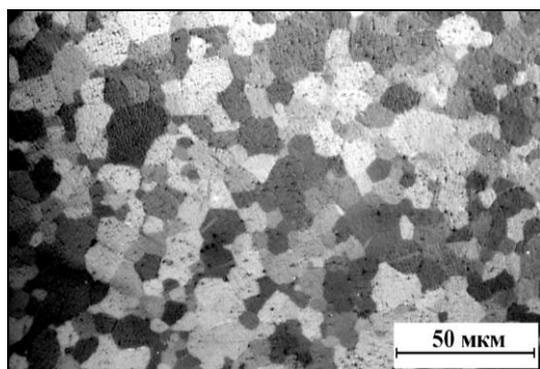
Деформацию проводили несколькими способами: немонокотная деформация – методом чередования «осадки-выдавливания» (ОВ) и монокотная деформация – методом холодного волочения (ХВ), т. е. волочения при комнатной температуре. Мерой пластической деформации служила величина истинной деформации ϵ , определяемая как $\epsilon = \ln(d_0^2/d^2)$, где d_0 , d – диаметры исходной заготовки и деформированного образца соответственно.

На начальном этапе деформацию проводили методом «осадки-выдавливания». Исходный слиток циркония был осажен на холоду с $\varnothing 40$ мм на $\varnothing 50$ мм, после чего выдавлен на $\varnothing 27$ мм. Выдавливание проводили после разогрева заготовки до температуры около 600 °С. Цилиндрическая заготовка ($\varnothing 27$ мм, $h = 75$ мм), полученная из прутка циркония $\varnothing 27$ мм, была зачехлена в медный контейнер ($\varnothing 30$ мм). После нагрева до 580 °С очехлованную заготовку выдавливали через матрицу $\varnothing 10$ мм, в результате чего был получен циркониевый пруток в медном чехле. Общая величина истинной тепловой деформации «осадкой-выдавливанием» составила $\epsilon_{\text{ТОВ}} \approx 4$. Следует

отметить, что поскольку температура контейнера (350 °С) была существенно ниже температуры нагретой заготовки, то происходило некоторое остывание последней. В результате температура в очаге деформации была, по нашим оценкам, примерно на 100 град ниже температуры предварительного нагрева заготовки.

Для изменения начальной деформационной структуры часть исходного выдавленного прутка была отожжена при 580 °С в течение 3 ч, что привело к полной рекристаллизации образца. Таким образом, были реализованы два структурных состояния: Zr «0» – рекристаллизованный пруток циркония Ø 10 мм и Zr «01» – пруток циркония Ø 10 мм непосредственно после выдавливания. Третье структурное состояние имел цирконий Zr «02», который был дополнительно подвергнут 2,5 циклам «осадки-выдавливания» (Ø 29↔Ø 20 мм) при комнатной температуре (истинная деформация $\epsilon_{\text{ХВ}} = 3,7$). В дальнейшем этот образец очехловывали медью и выдавливали в пруток Ø 10 мм. После формирования трех различных исходных структурных состояний полученные прутки циркония Ø 10 мм монотонно деформировались методом волочения на холоду до различных степеней $\epsilon_{\text{ХВ}}$.

Микроструктуру полученных образцов изучали с помощью просвечивающей электронной



а

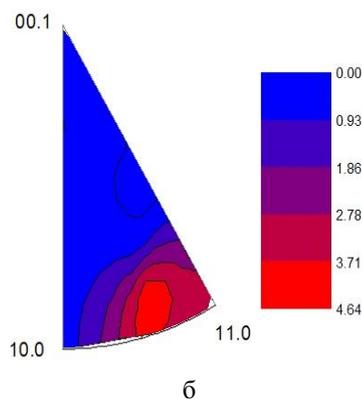
микроскопии на фольгах, вырезанных как в продольном, так и поперечном сечениях образцов.

Фольги получали электрополировкой в охлажденном растворе состава: 2 мл HF, 9 мл HNO₃ и 9 мл H₂O при напряжении на ячейке 5 В. Структура фольг изучалась в электронном микроскопе Tesla BS-613 при напряжении 100 кВ. Исследование влияния пластической деформации на формирование текстуры в образцах проводилось с помощью рентгеноструктурного анализа методом обратных полюсных фигур (ОПФ) [14] с нормировкой по Моррису [15]. Съемка проводилась с поперечного сечения прутков.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Рассмотрим эволюцию микроструктуры в полученных образцах.

Образцы серии Zr «0». В прутке Zr «0» Ø 10 мм после рекристаллизационного отжига сформировалась микроструктура со средним размером зерна 5...15 мкм (рис. 1,а). Как видно из ОПФ (см. рис. 1,б), образец слабо текстурирован, текстуру можно описать как промежуточное состояние между текстурами выдавливания $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ и отжига $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.



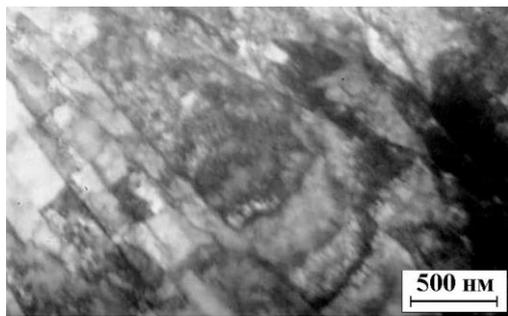
б

Рис. 1. Структура (а) и ОПФ (б) исходного образца Zr «0» перед деформацией волочением ($\epsilon_{\text{ХВ}} = 0$)

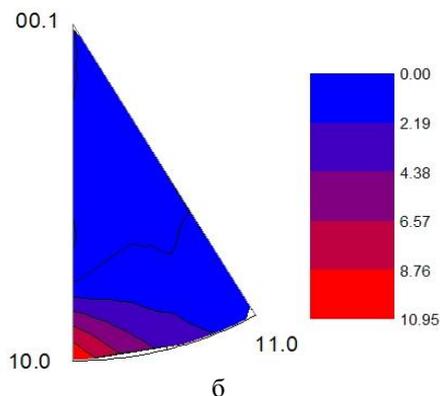
Исследования продольных и поперечных срезов образца, деформированного волочением, показали, что на начальных стадиях деформации в продольном сечении образцов наблюдается типичная для волочения полосчатая структура, т. е. субзерна сильно вытянуты в направлении оси волочения. При этом микроструктура прутков сильно неоднородная: рядом с полосами, в которых наблюдается мелкая субзеренная (фрагментированная) структура, что является следствием локализации деформации, существуют зерна, в которых деформация приводит к увеличению плотности дислокаций и образованию слабо разориентированной ячеистой структуры. По мере увеличения степени деформации процесс фрагментации распространяется на большую часть образца, и микроструктура становится более однородной. Однако даже при деформации $\epsilon_{\text{ХВ}} = 2,4$ в поперечном сечении прутка наряду с мелкими

субзернами размером 0,1...0,4 мкм видны большие субзерна размером около микрометра (рис. 2,а). Анализ ОПФ показал, что с увеличением степени деформации в образцах происходит переориентация зерен и формируется типичная для циркония аксиальная текстура $\langle 10\bar{1}0 \rangle$. При увеличении степени деформации наблюдается усиление текстуры деформационного типа. Так в образце при $\epsilon_{\text{ХВ}} = 2,4$ полюсная плотность отражения ($10\bar{1}0$) увеличилась до значения $P_{10\bar{1}0} \approx 11$ (см. рис. 2,б).

С дальнейшим увеличением степени деформации в вытянутых субзернах формировались поперечные границы, форма фрагментов в продольном сечении становилась более равноосной, углы разориентации увеличивались и приближались к значениям, характерным для зеренной структуры. При $\epsilon_{\text{ХВ}} = 6,2$ средний размер зерен (субзерен) составлял около 100 нм.



а

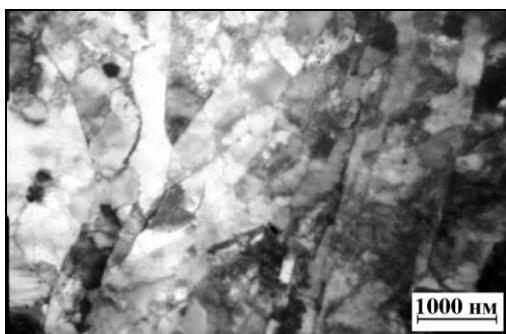


б

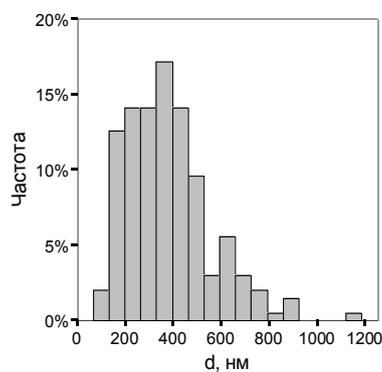
Рис. 2. Структура (а) и ОПФ (б) образца Zr «0» после волочения до \varnothing 3 мм ($e_{XB} = 2,4$)

Образцы серии Zr «01». Исходный образец серии Zr «01» представлял собой пруток \varnothing 10 мм после операции «осадка-выдавливание» при 480...500 °С. Степень тепловой деформации

составляла $e_{TOB} \approx 4$. Микроструктура образца после выдавливания была достаточно однородной со средним размером субзерен $d_{cp} \approx 380$ нм (рис. 3).



а

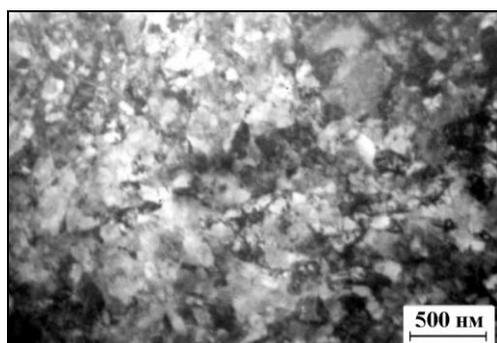


б

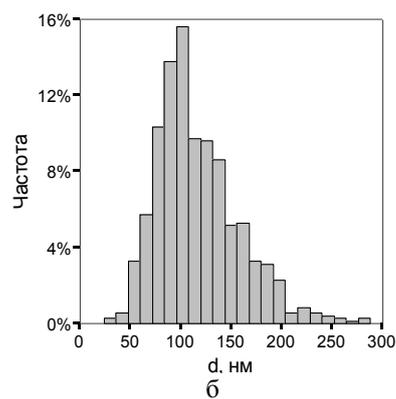
Рис. 3. Структура (а) и гистограмма распределения субзерен по размерам (б) исходного образца Zr «01» перед деформацией волочением ($e_{XB} = 0$)

На начальных стадиях волочения средний размер субзерен d_{cp} быстро уменьшается от 380 нм при $e_{XB} = 0$ до 140 нм при $e_{XB} = 1,4$ (рис. 4), а затем темп снижения размеров d_{cp} резко замедляется и выходит на насыщение. Так, при $e_{XB} = 5,6$ величина d_{cp}

составляет 104 нм, причем значения d_{cp} в продольном и поперечном сечениях практически одинаковые. Данные по зависимости среднего размера зерна от деформации сведены в табл. 1 и показаны на рис. 5.



а



б

Рис. 4. Структура (а) и гистограмма распределения субзерен по размерам (б) образца Zr «01» после волочения до \varnothing 5 мм ($e_{XB} = 1,4$)

Зависимость среднего размера зерна d_{cp} от степени деформации волочением для образцов Zr «01»

Таблица 1

| Диаметр образца d, мм | 10 | 8,1 | 5 | 3 | 2,2 | 1,8 | 1,0 | 0,6 |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Истинная деформация e_{XB} | 0 | 0,4 | 1,4 | 2,4 | 3,0 | 3,4 | 4,6 | 5,6 |
| Средний диаметр субзерен d_{cp} , нм | 380 | 200 | 134 | 117 | 113 | 113 | 104 | 104 |

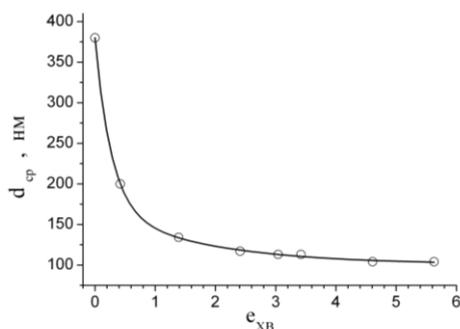


Рис. 5. Зависимость среднего размера зерна d_{cp} от степени деформации e_{XB} для образцов Zr «01»

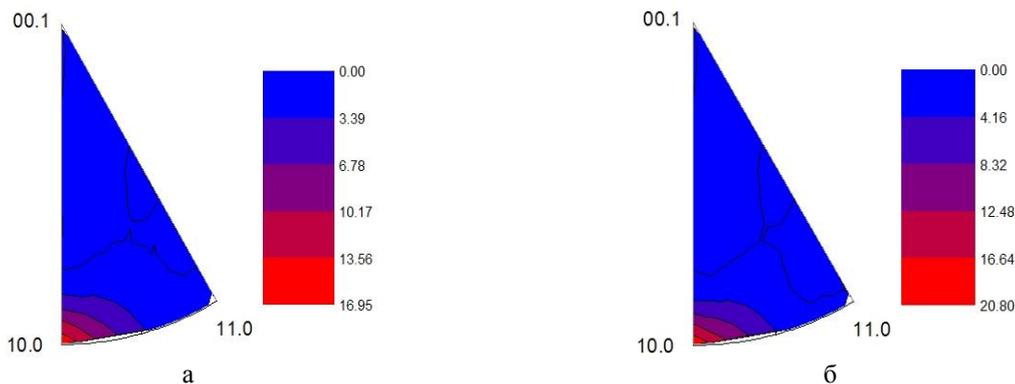


Рис. 6. ОПФ образцов Zr «01» после волочения до Ø5 мм ($e_{XB} = 1,4$) (а) и Ø3 мм ($e_{XB} = 2,4$) (б)

Образцы серии Zr «02». Образец Zr «02» в исходном состоянии имел форму прутка Ø 20 мм, для которого холодная деформация «осадкой-выдавливанием» составляла $e_{XOB} = 3,7$. Средний размер субзерен $d_{cp} = 360$ нм в направлении, параллельном оси образца (направление выдавливания), и $d_{cp} = 270$ нм в перпендикулярном направлении (рис. 7).

Далее образец деформировался методом «осадки-выдавливания» до больших степеней истинной деформации $e_{XOB} = 8$ и $e_{XOB} = 11$.

Анализ микроструктуры показал (рис. 8, табл. 2), что высокие степени деформации «осадкой-выдавливанием» не позволили получить цирконий в наноструктурном состоянии. При увеличении степени деформации до $e_{XOB} = 8$ средний размер зерна уменьшился по сравнению с исходным на 30% (см. табл. 2), но при $e_{XOB} = 11$ наблюдается его заметный рост (до значения $d_{cp} \approx 320$ нм). Такое поведение может быть связано с динамическим возвратом и/или динамической рекристаллизацией,

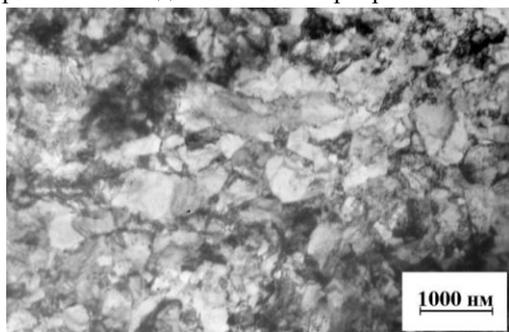
которые активно протекают в чистом металле в условиях больших пластических деформаций за цикл и больших скоростей деформирования.

Таблица 2

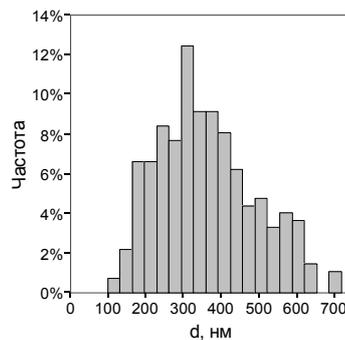
Зависимость среднего размера зерна d_{cp} от степени деформации e методом ОВ для образцов Zr «02»

| Истинная деформация e_{XOB} | 3,7 | 8 | 11 |
|--|-----|-----|-----|
| Средний диаметр субзерен d_{cp} , нм | 360 | 252 | 319 |

Анализ текстуры показал, что при деформации «осадки-выдавливания» в образцах Zr «02» реализуется слабо текстурированное состояние с размытыми текстурными максимумами (рис. 9), причем характер эволюции текстуры в зависимости от количества циклов «осадки-выдавливания» меняется немонотонно.



а



б

Рис. 7. Структура (а) и гистограмма распределения субзерен по размерам (б) в направлении, параллельном оси выдавливания, для исходного образца Zr «02» ($e_{XOB} = 3,7$)

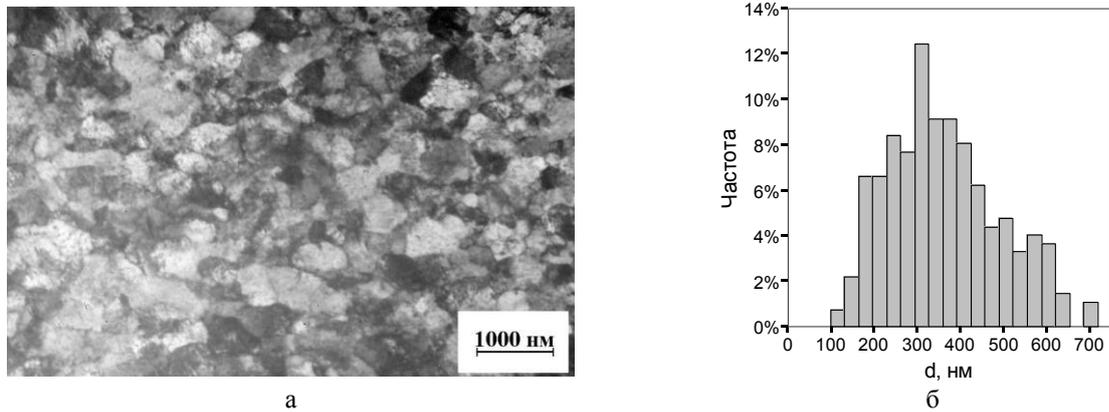


Рис. 8. Структура (а) и гистограмма распределения субзерен по размерам (б) в направлении, параллельном оси выдавливания для деформированного образца Zr «02» ($\epsilon_{\text{ХОВ}} = 11$)

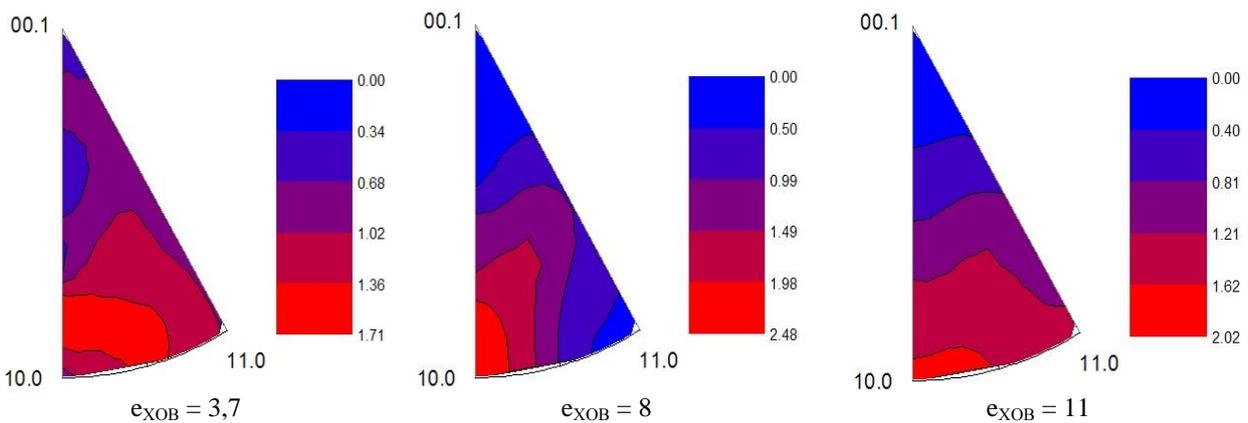


Рис. 9. ОПФ образцов серии Zr «02», деформированных методом ОВ

Также для образцов серии Zr «02» проведена комбинация методов ИПД. Для этих целей исходный образец ($\epsilon_{\text{ХОВ}} = 3,7$) был выдавлен в прутки $\varnothing 10$ мм при комнатной температуре и волочился до диаметра 0,1 мм. Дальнейшая деформация выдавливанием и волочением до

$\varnothing 0,6$ мм (суммарная деформация $\epsilon_{\text{СУМ}} = 10,8$) привела к уменьшению среднего размера зерен (субзерен) до 120 нм и формированию практически однородной и равноосной структуры (рис. 10, табл. 3).

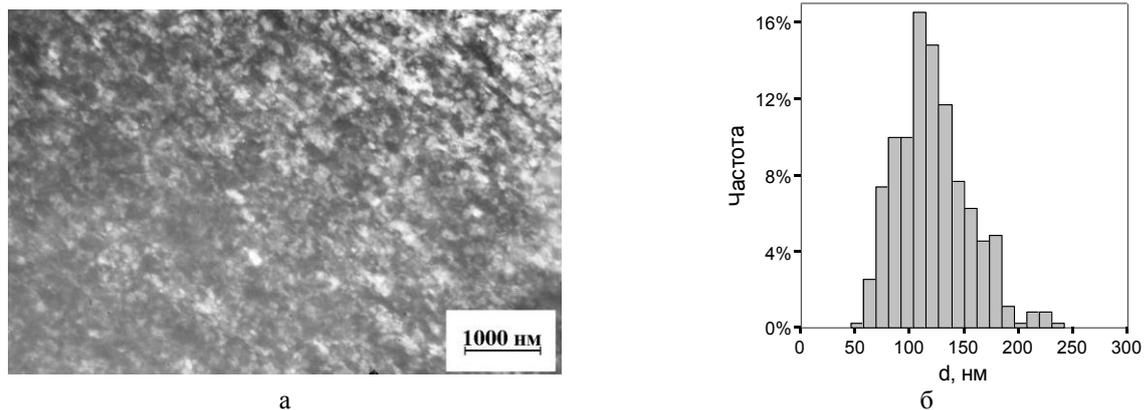


Рис. 10. Структура (а) и гистограмма распределения субзерен по размерам (б) для образца Zr «02», деформированного комбинацией ОВ и волочением до $\varnothing 0,6$ мм ($\epsilon_{\text{СУМ}} = 10,8$)

Таблица 3

Зависимость среднего размера зерна $d_{\text{ср}}$ от суммарной степени холодной деформации $\epsilon_{\text{СУМ}}$ для образцов Zr «02», деформированных комбинацией ОВ и волочением

| | | | | | |
|---|-----|-----|-------|-----|-------|
| Диаметр образца d, мм | 20 | 5 | 3 | 1 | 0,6 |
| Истинная деформация $\epsilon_{\text{СУМ}}$ | 3,7 | 6,6 | 7,6 | 9,8 | 10,8 |
| Средний диаметр субзерен $d_{\text{ср}}$, нм | 360 | 163 | 120,7 | 125 | 121,6 |

Анализ ОПФ образцов Zr «02» после комбинации «осадки-выдавливания» и волочения показал (рис. 11), что при деформации волочением слабо текстурированного субмикроструктурного образца, как и в случае Zr «01»,

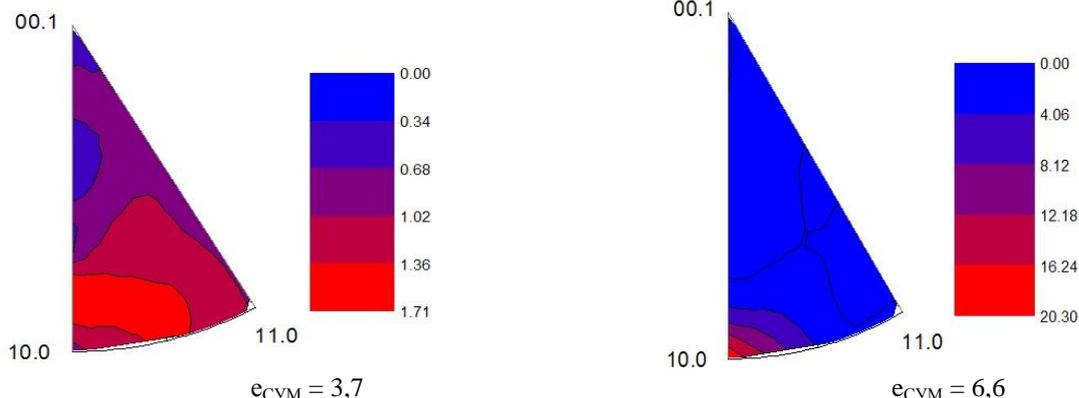


Рис. 11. ОПФ образцов серии Zr «02», деформированных комбинацией «осадкой-выдавливанием» и волочением

Значительное увеличение степени холодной деформации в случае Zr «02» (за счет комбинирования холодной «осадки-выдавливания» и волочения) по отношению к Zr «01» не позволило получить зеренную структуру с меньшим средним размером зерна, а даже наоборот, он оказался немного большим (см. табл. 1 и 2). Несмотря на высокую степень холодной деформации (суммарная холодная деформация составила около 11), средний размер зерен – около 120 нм. Причиной остановки процесса измельчения может быть динамическая рекристаллизация.

Также стоит отметить, что средний размер зерна, полученный при деформации методом «осадки-выдавливания» при $\epsilon_{\text{ХОВ}} = 11$, почти в три раза превышает соответствующее значение при волочении. Из сравнительного анализа следует, что метод волочения или комбинация методов «осадки-выдавливания» и волочения являются более эффективными для получения однородного наноструктурного состояния в чистом цирконии по сравнению с методом «осадки-выдавливания».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теплая деформация чистого циркония методом «осадки-выдавливания» при температуре около 500 °С эффективно измельчает зерно в цирконии до субмикронных величин. Так, при деформации $\epsilon_{\text{ТОВ}} \approx 4$ средний размер зерна (субзерна) составляет 320 нм.

Холодная деформация исходного слитка «осадкой-выдавливанием» приводит к немонотонному изменению среднего размера зерна (субзерна). При этом минимальный достигнутый размер зерна составляет около 250 нм при деформации $\epsilon_{\text{ХОВ}} = 8$, т. е. не достигает наноструктурного предела.

Холодная деформация волочением рекристаллизованного циркония (серия Zr «0») с исходным размером зерна (субзерна) 5...15 мкм вызывает сильную фрагментацию зерен, при этом средний размер зерен (субзерен) при степени

формируется сильная аксиальная текстура $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ (при $\epsilon_{\text{СУМ}} = 6,6$ полюсная плотность равна $P_{10\bar{1}0} \approx 20$).

деформации $\epsilon_{\text{ХВ}} = 6,2$ составляет около 100 нм. Аналогичный размер зерен реализуется при волочении выдавленного прутка с исходным размером зерен 380 нм (серия Zr «01») при близкой степени деформации $\epsilon_{\text{ХВ}} = 5,6$. Другими словами, несмотря на различие исходного размера зерна более чем на порядок, конечный размер зерен оказался практически одинаковым и, по-видимому, достиг предельного значения, которое может быть реализовано при данном типе интенсивной пластической деформации. Подтверждением этого могут служить результаты измерения размера зерен в образцах Zr «02» после комбинированной деформации холодной осадкой-выдавливанием и последующим волочением. В этом случае, несмотря на большую общую степень холодной деформации ($\epsilon_{\text{СУМ}} = 10,8$), размер зерен оказался даже несколько выше (120 нм), чем в образцах Zr «0» и Zr «01».

Исследования текстуры деформированных образцов показали, что деформация на холоду методом «осадки-выдавливания» приводит к слаботекстурированному состоянию. При деформации волочением, независимо от исходного размера зерен, формируется аксиальная текстура $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, что может означать реализацию одного и того же механизма деформации (скольжение дислокаций). При этом полюсная плотность $P_{10\bar{1}0}$ достигает высоких значений ($P_{10\bar{1}0} \approx 20$ при степенях холодной деформации 5,6...6,6). Отметим, что указанная сильная кристаллографическая текстура реализуется в образцах, не имеющих металлографической текстуры, т. е. в материале с практически равноосной зеренной микроструктурой.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M.J. Zehetbauer, and Y.T. Zhu // *JOM*. 2006, April 33.
2. V.V. Stolyarov, Y.T. Zhu, I.V. Alexandrov, T.C. Lowe, and R.Z. Valiev // *Mater. Sci. Eng. A*. 2001, v. 59, p. 299.

3. G.G. Yapicia, C.N. Tome, I.J. Beyerleinc, I. Karamana, S.C. Vogeld, C. Liu // *Acta Materialia*. 2009, v. 57, p. 4855-4865.
4. L. Jiang, M.T. Perez-Prado, P.A. Gruber, E. Arzt, O.A. Ruano, and M.E. Kassner // *Acta Materialia*. 2008, v. 56, p. 1228.
5. L. Saldana, A. Mendez-Vilas, et al // *Biomaterials*. 2007, v. 28, p. 4343-4354.
6. I.S. Braude, N.N. Gal'tsov, V.A. Moskalenko, A.R. Smirnov // *Low Temp. Phys.* 2011, v. 37, p. 1042.
7. М.Г. Исаенкова, Ю.А. Перлович // *Физика металлов и металловедение*. 1987, т. 64, №1, с. 107-112.
8. M.A. Meyers, A. Mishra, and D.J. Benson // *Progr. Mater. Sci.* 2006, v. 51, p. 427.
9. E.D. Tabachnikova, V.Z. Bengus, A.V. Podolskiy, S.N. Smirnov, D.V. Gunderov, and R.Z. Valiev // *Mater. Sci. Forum*. 2006, v. 503-504, p. 639.
10. E.D. Tabachnikova, A.V. Podolskiy, V.Z. Bengus, S.N. Smirnov, V.D. Natsik, V.M. Azhazha, M.A. Tikhonovsky, A.N. Velikodny, N.F. Andrievskaja, G.E. Storozhilov, and T.M. Tikhonovskaya // *Low Temp. Phys.* 2008, v. 34, p. 969.
11. V.N. Nikiforenko and F.F. Lavrent'ev // *Low Temp. Phys.* 1994, v. 20, p. 767.
12. Е.Н. Ватажук, П.П. Паль-Валь, В.Д. Нацик, Л.Н. Паль-Валь, М.А. Тихоновский, А.Н. Великодний, П.А. Хаймович // *Физика низких температур*. 2011, т. 37, №2, с. 210-220.
13. E.D. Tabachnikova, A.V. Podolskiy, V. Bonarski, C. Mangler, V.Z. Bengus, S.N. Smirnov, A.N. Velikodny, M.A. Tikhonovsky, and M.J. Zehetbauer // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2010, v. 25, p.168-175.
14. Н.В. Агеев, А.А. Бабарэко, С.Я. Бецофен // *Известия АН СССР, серия «Металлы»*. 1974, №1, с. 94-103.
15. P.R. Morris // *J. Appl. Phys.* 1959, v. 30, N 4, p. 595-596.

Статья поступила в редакцию 17.09.2015 г.

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ЦИРКОНІЮ ПРІ ІНТЕНСИВНІЙ ПЛАСТИЧНІЙ ДЕФОРМАЦІЇ

I.V. Kolodiy, N.F. Andrievskaya, V.N. Voyevodin, A.N. Velikodnyi, M.A. Tikhonovskiy, G.Ye. Storozhilov

Досліджено еволюцію структурних параметрів і текстури чистого цирконію в процесі інтенсивної пластичної деформації різними методами. Встановлено, що метод волочіння і комбінація методів «осадки-видавлювання» і волочіння є ефективними для отримання однорідного наноструктурного стану в чистому цирконії. Обговорюються можливі механізми, відповідальні за трансформацію структури цирконію в процесі деформації.

FEATURES OF ZIRCONIUM STRUCTURE FORMATION AFTER SEVERE PLASTIC DEFORMATION

I.V. Kolodiy, N.F. Andrievskaya, V.N. Voyevodin, A.N. Velikodnyi, M.A. Tikhonovsky, G.Ye. Storozhilov

Evolution of the texture and structural parameters of pure zirconium during the severe plastic deformation process by various methods has been investigated. It was found that the wire-drawing and combination of the “compression-extrusion” and wire-drawing are effective methods to obtain homogeneous nanostructured state in pure zirconium. Possible mechanisms responsible for the observed structure transformation of zirconium during the deformation process are also discussed.