

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ПОВЕДЕНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Nb-O В ОБЛАСТИ МИКРОДЕФОРМАЦИЙ

В.И. Иванцов

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий;
г. Харьков, Украина; E-mail: sliv@ukr.net, тел: (057) 335-60-32*

Проведены исследования влияния упорядочения примеси кислорода на зарождение и развитие микропластической деформации (остаточные деформации $\varepsilon = 2 \cdot 10^{-7} \dots 10^{-4}$) в НВЧ ниобии. Определены величины параметров микропластической деформации ниобия в зависимости от температуры предварительной обработки. Проведено обсуждение механизма влияния примеси кислорода на стадийный характер микротечения и деформационного упрочнения ниобия.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема изучения влияния примеси кислорода на механические свойства ниобия и сплавов на его основе в известной мере связана с высокой химической активностью ниобия по отношению к кислороду и другим элементам внедрения. Известно, что примеси внедрения, присутствующие даже в малой концентрации, оказывают значительное влияние на механические свойства ниобия и других металлов VA группы. Небольшие количества газовых примесей способны значительно увеличить твердость и прочность ниобия. Одновременно они повышают температуру перехода металла в хрупкое состояние и существенно понижают его пластичность. В ряде работ [1-6] достаточно детально изучены особенности концентрационной зависимости характеристик твердости, прочности и пластичности ниобия и его сплавов в широких интервалах содержания примесей кислорода (до 2,5 ат.%) и азота (до 1,2 ат.%). Было показано, что добавка малых количеств одного элемента внедрения в высокочистый ниобий приводит к существенному упрочнению металла, особенно при низких температурах ($T \leq 0,25 T_{пл}$). Однако в оценках природы упрочнения твердых растворов внедрения в ОЦК-металлах в литературе имеются значительные расхождения. Кроме того, все работы касаются изучения таких сложных интегральных характеристик, как макроскопический предел текучести и прочности. Используемый в данной работе метод микропластичности дает возможность исследовать механизмы и тонкие эффекты влияния примесей внедрения на ранних стадиях пластического течения и их взаимодействия с дислокациями, тогда как обычные методы макроскопических испытаний такой возможности не дают из-за недостаточной чувствительности при измерении деформации.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходного материала использовался листовой ниобий марки НВЧ толщиной 2 мм с химическим составом: 0,01 O; 0,0045 N; 0,0001 H; 0,01 C; 0,003 Si; 0,003 Fe; 0,001 Ti; 0,05 Ta; 0,006

(W+Mo) (% по массе). Из исходного материала, прокатанного при 293 К с обжатием 50%, вырезали образцы в направлении прокатки сечением около 2 мм² и длиной рабочей части 20 мм и подвергали электролитической полировке. Для получения структуры образцов с размером зерна 61 мкм был проведен рекристаллизационный отжиг при $T=1693$ К в течение 35 мин в вакууме $2 \cdot 10^{-5}$ Торр. После чего образцы подвергали стабилизирующему отжигу при температурах от 590 до 1373 К продолжительностью 3 ч. Для защиты исходного металла от возможного насыщения примесями внедрения образцы помещали в капсулу из чистого ниобия. Контрольное взвешивание образцов с точностью $\pm 10^{-5}$ г до и после отжигов показало во всех случаях отсутствие привеса, что свидетельствует об эффективности защиты образцов от насыщения остаточными газами в процессе термообработки.

Для исследования прецизионных характеристик в данной работе использована машина для испытания микрообразцов при статическом растяжении конструкции ННЦ ХФТИ. Погрешность определения нагрузки не превышала $\pm 1\%$, деформации $\pm 2 \cdot 10^{-7}$ единиц относительной деформации (е.о.д.).

В экспериментах определяли следующие величины, характеризующие поведение материалов в области микродеформаций ($10^{-7} \dots 10^{-3}$ е.о.д.) [7]:

предел микроупругости σ_E - напряжение, при котором обнаруживается отклонение от линейного упругого поведения материала при нагружении;

предел микротекучести σ_A - напряжение, при котором наблюдается первая остаточная деформация $\varepsilon = 2 \cdot 10^{-7}$;

остаточную деформацию ε после каждого цикла нагрузки образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерения характеристик микропластичности ниобия НВЧ в зависимости от температуры отжига показаны в рис.1 и 2 и в таблице.

Анализ влияния температуры отжига на деформационное упрочнение ниобия в области микродеформаций (рис.1) позволил вскрыть стайный характер микротечения. По

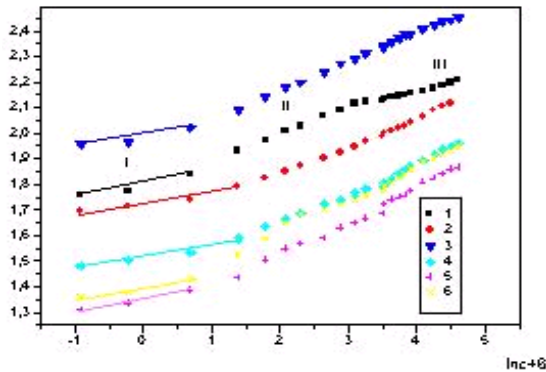


Рис. 1. Зависимость $\ln \sigma - \ln \epsilon$ при различных температурах предварительного отжига: 1 - 590 K, 2 - 616 K, 3 - 680 K, 4 - 887 K, 5 - 1097 K, 6 - 1373 K

Анализ зависимости

$$\ln(\sigma - \sigma_A) = \ln A + n \ln \epsilon_{ост}$$

показал, что на первой стадии пластическое микротечение подчиняется линейному закону:

$$\sigma = \sigma_A + A \epsilon_{ост},$$

на второй:

$$\sigma = \sigma' + B \epsilon_{ост}^{1/2}.$$

Третья стадия характеризуется степенной зависимостью:

$$\sigma = \sigma'' + C \epsilon_{ост}^n, \text{ где } n < \frac{1}{2} \text{ и } n \neq const.$$

Коэффициенты деформационного упрочнения на II и III стадиях не зависят от режима термообработки. Исключение составляет образец, отожженный при $T=590$ K у которого коэффициент деформационного упрочнения на III стадии снижается по сравнению с другими образцами. Термообработка приводит к изменению степени сегрегации или дисперсности примесей внедрения и влияет только на стартовое напряжение движения дислокаций, которое характеризуется пределом микротекучести σ_A (см. таблицу).

Зависимость предела микротекучести σ_A от температуры отжига

Температура отжига, K	MYS σ_A , МПа
590	56,9
600	54,4
608	53,9
620	61,3
638	82,4
653	85,3
663	68,1
680	61,8
698	56,9

зависимостям $\ln \sigma - \ln \epsilon$ для различных температур отжига видно, что развитие пластической микродеформации проходит в 3 стадии.

713	54,8
753	51,5
887	43,6
973	40,2
1097	38,2

Это хорошо видно и на рис.2, где представлена зависимость напряжения микротечения при различных уровнях остаточной деформации от температур отжига. Эта зависимость характеризуется наличием максимума T_0 (температуры диссоциации «атмосфер» Коттрела) в области температуры ~ 653 K. Напряжение σ_A , например, при этой температуре превышает аналогичный параметр при температуре 1097 K в 2,2 раза, тогда как при макроскопических испытаниях $\sigma_{0,2}(T)$ эффект повышения составляет только $\sim 50\%$ [8,9].

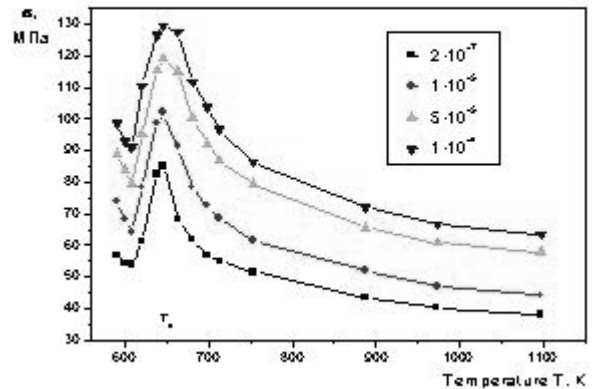


Рис. 2. Зависимость напряжения микротечения σ от температуры отжига при различной остаточной деформации $\epsilon_{ост}$

При температурах, отличающихся от T_0 более чем на 10°C , наблюдается монотонный спад величины напряжения микротечения σ . Наблюдаемый характер микропластической деформации в поликристаллическом чистом ниобии согласуется с результатами ряда работ по исследованию этого и других металлов [10-12].

Начало развития микротечения на стадии I ($\epsilon \leq 10^{-6}$) (см. рис.1) наиболее вероятно обусловлено генерацией свежих дислокаций и локализовано в микрокристаллах (субблоках) зерен ($\sim 10 \dots 30 \mu$) с благоприятной ориентацией плоскости легкого скольжения $\{110\}$ по отношению к оси растяжения. Затем, по мере увеличения напряжения, микротечение распространяется на другие микрообъемы зерен [13]. При этом вероятность генерации дислокаций источниками в поверхностных зернах такой ориентации будет максимальной.

Наблюдаемое повышение напряжения микротечения σ на I стадии при соответствующих величинах деформаций можно объяснить влиянием растворенных атомов примеси и наличием их сегрегаций у дислокаций [14, 15]. Протяженность по деформации стадии I не зависит от температуры отжига, что является косвенным подтверждением рассматриваемого механизма (см. рис.1).

Образование скоплений дислокаций у границ зерен характеризует напряжение начала второй (II) стадии микропластического течения, зависящего от размера зерна. Природа этой стадии может быть связана с процессом распространения пластического микротечения в пределах зерна и возможным влиянием мелкодисперсных частиц окислов по границам блоков и в теле зерна на интенсивность деформационного упрочнения [11]. На II стадии возможно и скопление дислокаций у субграниц на первичных плоскостях скольжения. Начало формирования II стадии также не зависит от температуры отжига.

При дальнейшем росте нагрузки в образце начинает проявляться III стадия микропластической деформации. Эта стадия может быть связана с распространением пластической деформации от зерна к зерну по всему объему образца и охватывает области микродеформаций $\varepsilon > 3,5 \cdot 10^{-5}$. Уровень напряжений ее проявления для различных образцов зависит от температуры отжига, размера зерен, наличия и дисперсности вторичных фаз, сегрегаций примесей по границам зерен и других факторов [16,17].

Так как температура отжига не влияет на вид зависимости $\sigma(\varepsilon_{ocm})$ и на коэффициенты деформационного упрочнения на II и III стадиях микротечения, то можно предположить, что и механизмы микропластической деформации не зависят от состояния примесей. Температура отжига влияет на степень сегрегации примесей у дислокаций путем упорядочения. Возможно, что это происходит по механизму Коттрела.

Полученный вид зависимости напряжения микротечения от температуры отжига и температура T_0 термического освобождения дислокаций от "атмосфер" примесей (см. рис.2) согласуются с результатами работ других авторов [9,16,18]. В них указывается, что наличие максимума можно объяснить, исходя из зависимости концентрации внедренных атомов вблизи дислокаций от температуры.

При повышении температуры выше некоторой критической температуры конденсации $T > T_0$ концентрация кислорода на дислокациях уменьшается с температурой T по экспоненте:

$$C_0 = C \exp \left\{ \frac{\Delta S}{K} + \frac{U}{kT} \right\},$$

где C - концентрация в твердом растворе; K - постоянная Больцмана; ΔS и U - энтропия и энергия взаимодействия внедренного атома с дислокацией. Т.е. при повышении температуры выше T_0 происходит освобождение дислокаций от

"атмосфер", причем быстрое охлаждение может зафиксировать такие свободные дислокации.

Иначе дело обстоит ниже T_0 , когда дислокация закрепляется "атмосферой", состоящей из множества атомов и приходится принимать во внимание взаимодействие внедренных атомов друг с другом. Известно [9], что это взаимодействие очень существенно и его максимальная энергия составляет в исследованных нами сплавах 0,7...1,5 эВ. Уже при умеренных концентрациях твердого раствора образуется дальний порядок [13,16,18], и поэтому "атмосфера", имеющая высокую концентрацию внедренных атомов, должна иметь структуру упорядоченного твердого раствора внедрения, расположение атомов и температура упорядочения (т.е. T_0) в котором определяется как взаимодействием внедренных атомов с дислокацией, так и друг с другом. Можно считать, что при коллективном закреплении дислокаций происходит не просто суммирование вкладов отдельных атомов, а существенную роль играет их взаимодействие друг с другом.

С другой стороны, снижение σ при $T < T_0$ можно объяснить уменьшением концентрации примесей у дислокаций вследствие уменьшения коэффициента диффузии, т.е. в этом случае за время отжига не образуется насыщенных атмосфер. Однако до сих пор в литературе нет единого мнения в объяснении причин, вызывающих сильную температурную зависимость предела текучести металлов с ОЦК-решеткой. Известно, что существенный вклад вносят как сопротивление кристаллической решетки, так и примеси внедрения. Некоторые авторы отмечали, что увеличение концентрации кислорода усиливает температурную зависимость предела текучести ниобия. Однако неравномерное распределение примесей внедрения в твердом растворе приводит к двум механизмам: закреплению дислокаций "атмосферами" внедренных атомов или торможению движущихся дислокаций на отдельных внедренных атомах [18].

Поскольку в нашем случае зависимость от температуры отжига наблюдается только в параметре σ_d и пластическая деформация на первой стадии обусловлена генерацией подвижных дислокаций, то исходя из вышесказанного можно предположить, что влияние температуры на микропластическую деформацию разбавленных твердых растворов Nb-O обусловлено зависимостью степени сегрегации примесей от температуры.

Таким образом, данной работой подтверждается описанный выше механизм твердорастворного упрочнения ниобия и его сплавов примесями внедрения (кислород). Однако такое объяснение не лишено сложностей, так как величина T_0 связана по существу с дальним порядком в «атмосфере», а твердый раствор, через который перемещается дислокация, имеет малую концентрацию, поэтому в нем может возникать только ближний порядок, т.е. комплексы внедренных атомов. По-видимому, в первом приближении закреплению дислокаций комплексами и упорядоченными атмосферами качественно совпадает. По крайней мере, ясно, что

без учета взаимодействия внедренных атомов друг с другом нельзя описать упрочнение твердых растворов на базе ниобия.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние температуры отжига на характеристики микропластичности и поведение ниобия НВЧ в области микродеформаций $\varepsilon = 2 \cdot 10^{-7} \dots 10^{-4}$.

2. Микропластическая деформация чистого ниобия развивается в 3 стадии:

первая стадия с линейным видом зависимости

$$\sigma = \sigma_A + A \varepsilon_{\text{ост}};$$

вторая стадия - параболическая

$$\sigma = \sigma' + B \varepsilon_{\text{ост}}^{1/2};$$

третья стадия - степенная зависимость вида

$$\sigma = \sigma'' + C \varepsilon_{\text{ост}}^n, \text{ где } n < 1/2 \text{ и } n \neq \text{const.}$$

3. Температура предварительной обработки и, следовательно, характер распределения примесей не влияют на стадийность развития пластической деформации и на коэффициенты деформационного упрочнения ниобия.

4. Предварительная термообработка приводит к изменению степени сегрегации или дисперсности примесей внедрения на дислокациях и влияет только на критическое напряжение генерации свежих дислокаций.

5. Упрочнение ниобия кислородом связано с торможением дислокаций комплексами внедренных атомов, находящимися в твердом растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.В. Соколова, С.Ф. Юрьев. Взаимодействие ниобия с газами при высоких температурах и низких давлениях // *Металловедение*. Л., 1970, №14, с. 204.
2. И.Г. Иванцов, В.И. Пыльников. Влияние кислорода на механические свойства ниобиевых сплавов // *Изв. АН СССР. Металлы*. 1983, №1, с. 108-111.
3. А.М. Анучкин, А.К. Волков, В.М. Горицкий и др. Прочность концентрированных растворов внедрения в ниобии // *ФММ*. 1972, т.34, в. 2, с. 365.
4. И.С. Цвилюк, В.И. Пыльников, В.А. Меньших. Влияние примесей внедрения на механические свойства ниобия и его сплавов // *Проблемы прочности*. 1976, №12, с. 45.
5. М.Е. Блантер, И.И. Иванов, М.С. Блантер. Упрочнение ванадия, ниобия и тантала кислородом и азотом // *Дефекты кристаллической решетки и свойства металлов*. ТПИ, 1978, с.86-92.
6. В.И. Трефилов, Ю.Р. Мильман, С.А. Фирстов. *Физические основы прочности тугоплавких металлов*. Киев: «Наукова думка», 1975.

7. Н. Браун. Наблюдения микропластичности. // *Микропластичность* / Перевод с англ. М.: «Металлургия», 1972, с. 37-61.
8. В.М. Амоненко и др. О влиянии малых добавок кислорода и азота на характер температурной зависимости механических свойств ниобия // *Проблемы прочности*. 1978, №6, с.54-56.
9. P. Mazot. Influence des interstitiels sur le comportement en traction du niobium entre 20 et 1000°C // *Acta Met.* 1973, v.21, №7, p. 943-945.
10. О.Н. Каныгина, Н.В. Никитина и др. Исследование закономерностей микро- и макродеформаций в Nb и сплавах Nb-W // *Изв. Кург. унив. Сер. физ.н.* 1974/1975/, в.6, ч.2, с.12-17.
11. Е.Ф. Дударев. Микропластическая деформация и формирование предела текучести моно- и поликристаллов // *Изв. вузов*. 1976, № 8, с.118-132.
12. В.Е. Панин, Е.Ф. Дударев. Микропластическая деформация металлов и сплавов. // *Взаимодействие дефектов кристаллической решетки и свойства металлов*. Тула, 1979, с.18-35.
13. А.С. Бай, М.И. Цыпин, А.А. Педас. Особенности кривой растяжения *Cu* в области микродеформаций // *Научн. тр. Гос. НИИП ин-та сплавов и обраб. цвет. мет.* 1980, №61, с.11-13.
14. М.С. Блантер, И.И. Иванов, С.М. Костомаров. Закрепление дислокаций внедренными атомами кислорода и температурная зависимость предела текучести ниобия // *ФММ*. 1973, т. 36, в.1, с.213-215.
15. М.С. Блантер, И.И. Иванов. Закрепление дислокаций атомами кислорода и механические свойства металлов V-A группы // *Взаимодействие дефектов и свойства металлов*. Тула, 1976, с. 66.
16. S. Andreone et G. Cizeron. Analyse des phenomenes de vicillissement dans le niobium de haute purete: competition entre le durissement et la restauration // *J. Less-Common Metals*, 1981, v.80, №2, p.133-155.
17. В.И. Иванцов. Влияние концентрации примеси кислорода на поведение ниобия в области микродеформаций // *ВАНТ. Серия: «Вакуум, чистые материалы и сверхпроводники»*. 2004, № 6, с.42-46.
18. М.Е. Блантер, И.И. Иванов, М.С. Блантер. Закрепление дислокаций и упрочнение металлов VA группы кислородом и азотом // *Изв. АН СССР. Металлы*. 1980, №3, с.17-22.

ВПЛИВ ТЕРМООБРОБКИ НА ПОВЕДІНКУ РОЗБАВЛЕНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ Nb-O В ОБЛАСТІ МІКРОДЕФОРМАЦІЙ

В.І. Іванцов

Проведені дослідження впливу упорядкування домішок кисня на зародження і розвиток мікропластичної деформації (залишкові деформації $\varepsilon = 2 \cdot 10^{-7} \dots 10^{-4}$) в НВЧ ніобії. Визначені величини

параметрів мікропластичної деформації ніобія в залежності від температури попередньої обробки. Обговорені механізми впливу домішок кисня на стадійний характер мікротечії і деформаційного зміцнення ніобія.

THE INFLUENCE OF Nb-O DILUTE HARD SOLUTIONS HEAT TREATMENT ON BEHAVIOR IN MICRODEFORMATION AREA

V. I. Ivantsov

Were seen out the researches of oxygen admixture regulating influence on origin and development of microplastic deformation (residual deformations $\varepsilon = 2 \cdot 10^{-7} \dots 10^{-4}$) in high purity niobium. The microplastic deformation parameters of niobium in dependence on temperature of preliminary processing are definite. The oxygen admixture influence mechanism on stage nature of microflow and deformation hardening of niobium was discussed.