8. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. – М.: Академкнига, 2007. – 398 с.
9. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. – М.: Наука, 1967. – 336 с.
10. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
11. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – М.: изд. МИСиС, 2002. – 360 с.
12. Иванов А.М., Угурчиев У.Х., Столяров В.В. и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2012. № 6. С. 54 – 57.


© 2013 г. *А.М. Иванов, П.П. Петров, А.А. Платонов, Е.С. Лукин, Н.Д. Петрова*
Поступила 17 декабря 2012 г.

УДК 669.295:54-116

***Ю.П. Шаркеев, А.Ю. Ерошенко, С.В. Фортуна, А.И. Толмачев, Т.А. Финк***

**Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск)**

# МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО НИОБИЕМ, ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ*

***Аннотация***. Представлены результаты исследования эволюции микроструктуры, фазового состава и механических свойств циркония, легированного ниобием в количестве 1 % (по массе), после интенсивной пластической деформации методом *abc*-прессования. Предлагаемые в работе деформационные режимы *abc*-прессования с различной степенью деформации позволяют формировать в заготовках циркония ультрамелкозернистую структуру со средним размером элементов структуры в диапазоне 0,55 – 0,28 мкм. Дополнительная прокатка обеспечивает формирование ультрамелкозернистой структуры с характерным размером структурных элементов циркония 0,2 мкм и микротвердостью до 2800 МПа. Между микротвердостью и величиной $d^{-1/2}$ наблюдается линейная зависимость, свидетельствующая о выполнении соотношения Холла-Петча. Увеличение микротвердости циркония достигается за счет измельчения элементов структуры и формирования мелкодисперсной оксидной фазы.

***Ключевые слова***: интенсивная пластическая деформация, *abc*-прессование, многоходовая прокатка, ультрамелкозернистый цирконий, микроструктура, микротвердость.

# STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF ULTRA-GRAINED ZIRCONIUM ALLOYED WITH NIOBIUM UNDER SEVERE PLASTIC DEFORMATION

***Abstract***. The results of comparative investigation of microstructure and mechanical properties are presented for zirconium alloyed with niobium (1 mass. % Nb). Zirconium was obtained by *abc*-pressing method. *ABC*-pressing method allows to produce ultrafine grained structure with the decreasing average size of the zirconium matrix elements in range from 0,55 μm to 0,28 μm. The rolling provides the formation of ultrafine-grained states with the zirconium structural elements size equal to 0,2 μm and the microhardness is equaled to 2800 MPa. Between the microhardness and the value of $d^{-1/2}$ ($d$ is the average size of the structural elements) linear dependence was found. It indicates a Hall-Petch ratio.The increase of microhardness of ultrafine zirconium alloy is attained by reducing of structure elements and formation of ultra-grained oxides.

***Keywords***: severe plastic deformation, *abc*-pressing, multiple rolling, ultrafine-grained zirconium, microstructure, microhardness.

Интерес к цирконию и его сплавам насчитывает десятки лет. Сплавы циркония имеют различное применение, в том числе в атомной энергетике [1]. В настоящее время из циркония, легированного ниобием, наряду с титаном и титановыми сплавами изготавливают медицинские имплантаты и инструмент [2]. Цирконий и его сплавы (как титан и титановые сплавы) обладают высокой коррозионной стойкостью, прочностью и значительной биоинертностью [3]. Методы интенсивной пластической деформации, такие как равноканальное угловое прессование и его различные модификации, кручение под высоким давлением, всесторонняя ковка (*abc*-прессование), экструзия т.д. [4], – это специальные деформационные обработки, позволяющие получать заготовки и изделия со значительно более высокими механическими свойствами. Рост прежде всего механических свойств при интенсивной пластической деформации обусловлен формированием в объеме материала наноструктурированного или ультрамелкозернистого состояния. Как правило, наноструктурированного состояния в металлах и сплавах удается достичь за счет комбинированных методов интенсивной пластической деформации, например, таких, как равноканальное угловое прессование, *abc*-прессование и т.п. в сочетании с другими

* Исследование выполнено при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН (проект 5ФНМ-45), программы фундаментальных исследований СО РАН на 2013 – 2016 гг. (проект № III.20), программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России (соглашение № 8036).

технологическим методами, например, с прокаткой и/или термической обработкой [4 – 7]. При этом характер формирующейся структуры и ее стабильность зависят от применяемого метода или сочетания методов и деформационно-температурных режимов.

В настоящее время накоплен большой экспериментальный опыт, свидетельствующий об эффективном использовании различных методов интенсивной пластической деформации с целью формирования ультрамелкозернистого (наноструктурированного) состояния по всему объему заготовки для широкого круга металлических материалов с размерами, необходимыми для изготовления изделий различной номенклатуры. Вместе с тем закономерности формирования микроструктуры циркония и его сплавов при различных температурно-деформационных режимах интенсивной пластической деформации остаются недостаточно изученными. В связи с этим актуальными являются задачи, посвященные формированию ультрамелкозернистого (наноструктурированного) состояния циркония и его сплавов с целью повышения прочностных и усталостных свойств и определению области практического применения циркония в медицине и технике.

Целью настоящей работы является исследование микроструктуры и механических свойств циркония, легированного ниобием, в ультрамелкозернистом состоянии, сформированном в результате интенсивной пластической деформации при различных деформационных режимах.

В качестве материала исследования выбран цирконий, легированный ниобием, следующего состава: 96,54 % Zr, 1,01 % Nb, 0,48 % Si, 0,32 % Mo, 0,1 % W, 0,29 % Fe, 0,88 % Ti (по массе). Для получения ультрамелкозернистого состояния в образцах циркония применяли метод *abc*-прессования [7, 8]. Предварительно перед проведением прессования образцы циркония подвергали отжигу при температуре 580 °C в течение 3 ч в вакууме. Многоцикловое *abc*-прессование заготовок проводили на гидравлическом прессе со скоростью $10^{-3}$ $c^{-1}$ при поэтапном понижении температуры в интервале 500 – 400 °C. Каждый цикл при постоянной заданной температуре включал двух- или трехэтапное прессование со сменой оси деформации путем поворота заготовки вокруг продольной оси на 90°. Величина деформации образца на каждом этапе прессования не превышала 50 %. Количество прессований составило 3, 5 и 9; накопленная логарифмическая деформация $e$ оказалась равной 1,5, 2,6 и 4,6 соответственно. Суммарную (логарифмическую) деформацию рассчитывали как сумму натуральных логарифмов отношений начальной и конечной высоты образца на каждом этапе прессования [6] по зависимости

$$\sum_{i=1}^{n} e = \sum_{i=1}^{n} \int_{h_0}^{h} \frac{dh}{h} = \sum_{i=1}^{n} \ln \frac{h}{h_0}, \qquad (1)$$

где $h_0$ и $h$ – высота заготовок до и после прессования; $i$ – число циклов прессования.

После этапа прессования получали заготовки в виде параллелепипедов размерами 23×23×38 мм.

В ряде экспериментов полученные заготовки циркония деформировали многоходовой прокаткой в ручьевых и гладких валках при комнатной температуре. Степень деформации при прокатке составила 75 и 90 %. Относительную степень деформации ε при прокатке определяли по формуле [8]:

$$\varepsilon = \frac{h_0 - h_к}{h_0}; \qquad (2)$$

здесь $h_0$ – начальная высота образца до прокатки; $h_к$ – конечная высота образца после прокатки.

После прокатки получали образцы в виде прутков размерами 6×6×500 мм и пластин размерами 2,0×1,5×500 мм. Микроструктуру образцов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии. Средний размер элементов структуры рассчитывали как средний размер (зерен, субзерен, фрагментов) методом секущей [9]. В качестве механической характеристики была выбрана микротвердость материала. Измерения микротвердости $H_\mu$ проводили на микротвердомере ПМТ-3М при нагрузке на индентор 0,98 Н. Микроструктурные исследования и измерения микротвердости после *abc*-прессования проводили в поперечном сечении заготовок, а после прокатки – в продольном сечении прутков.

На рис. 1, *а* приведена микроструктура циркония в исходном рекристаллизованном состоянии после отжига в вакууме при 580 °C в течение 3 ч. В исходном состоянии микроструктура и фазовый состав циркония, легированного ниобием, представлены равноосными зернами α- и β-циркония, а также мелкодисперсными неравноосными выделениями ниобия, расположенными по границам и в теле зерен циркония. В структуре большую (около 65 %) часть объема занимают зерна циркония размерами 2 – 3 мкм. Однако наблюдаются зерна размерами менее 2 мкм (около 10 %) и более 3 мкм (около 25 %). Средний размер зерен циркония в рекристализованном состоянии составляет 2,8 мкм, а средний размер выделений ниобия – 0,4 мкм.

На рис. 1, *б – г* представлена микроструктура циркония, подвергнутого *abc*-прессованию до деформации 1,5, 2,6 и 4,6, достигнутой после третьего, пятого и девятого этапов прессования соответственно. В связи с измельчением зерен и формированием субзерен и фрагментов средний размер зерен циркония (основная фаза) после деформации оценивали как средний размер элементов структуры (т.е. зерен, фрагментов и субзерен). После первого цикла *abc*-прессования, включающего три этапа прессования (температура прессования 500 °C, накопленная деформация $e = 1,5$) зерна циркония оказались вытянутыми вдоль направления течения материала при

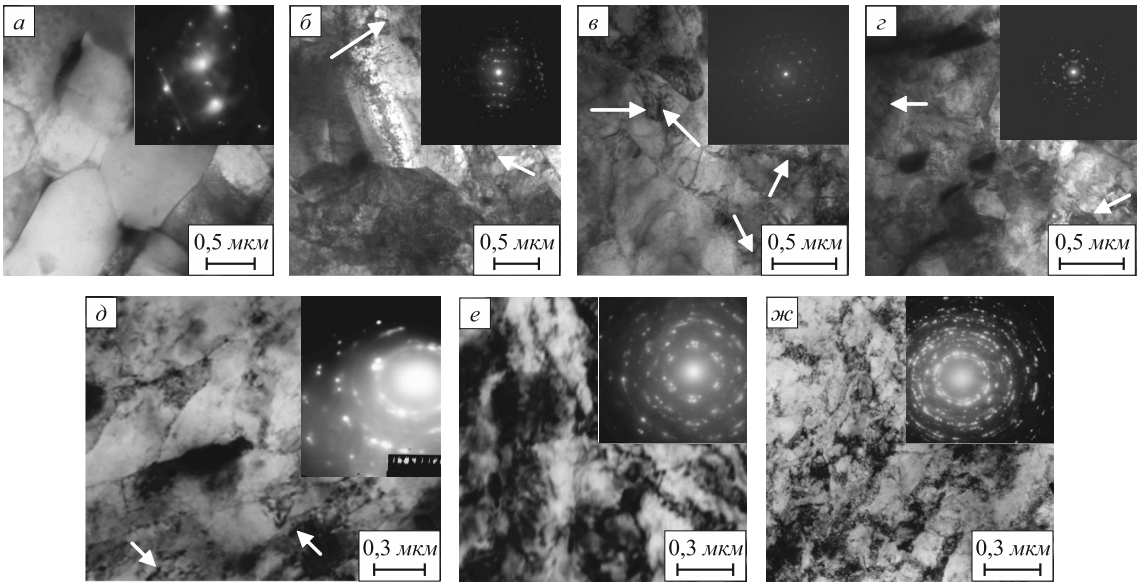


Рис. 1. Светлопольные электронно-микроскопические изображения и соответствующие микрофракционные картины циркония, легированного ниобием, после интенсивной пластической деформации:
*а* – исходное состояние; *б* – *е* = 1,5 (500 °С); *в* – *е* = 2,6 (500 – 450 °С); *г* – *е* = 4,6 (500 – 400 °С); *д* – *е* = 1,5 (500 – 400 °С); *е* – *е* = 1,5 (500 – 400 °С) с прокаткой до 75 %; *ж* – *е* = 1,5 (500 – 400 °С) с прокаткой до 90 %

последнем прессовании, что хорошо видно на ПЭМ изображении (рис. 1, *б*). Внутри деформированных зерен циркония наблюдаются мелкие субзерна, границы между которыми часто слабо различимы. Наличие экстинкционных контуров свидетельствует о высоком уровне внутренних остаточных напряжений в материале после деформации. Средний размер элементов структуры циркония составил 0,6 мкм, что соответствует (согласно масштабной классификации, предложенной в работе [10]) ультрамелкозернистому состоянию. На светлопольных изображениях отчетливо различимы выделения ниобия (рис. 1, *б* и рис. 2). Средний размер зерен этой фазы уменьшился по сравнению с исходным состоянием до 0,2 мкм; это может свидетельствовать о частичном растворении выделений ниобия при интенсивной пластической деформации в зернах циркония.

Характер микроструктуры циркония, формирующейся после пятого этапа прессования (температура процесса 500 – 450 °С, *е* = 2,6), в целом не меняется (рис. 1, *в*). Однако наблюдается уменьшение размера структурных элементов циркония. В основном микроструктура представлена вытянутыми фрагментами – субзернами. Средний размер элементов структуры α-циркония после пяти прессований составил 0,44 мкм, а ниобия – 0,28 мкм. Увеличение количества этапов прессования до девяти при температуре процесса 500 – 400 °С и накопленной деформации *е* = 4,6 приводит к дальнейшему измельчению элементов структуры и формированию более однородной микроструктуры (рис. 1, *в*, *г*). При этом характерные особенности микроструктуры сохраняются. Средний размер структурных элементов матрицы составил 0,28 мкм, а средний размер частиц ниобия – 0,2 мкм. Анализ фазового состава по результатам расшифровки микродифракционных картин показал, что в структуре циркония после девяти этапов *abc*-прессования кроме основных фаз в виде ниобия, α- и β-циркония выявлено наличие оксида циркония $ZrO_2$. Очевидно, что фаза $ZrO_2$ образуется в результате проведенной многоэтапной термомеханической обработки сплава.

В работе изучали дальнейшую эволюцию структуры и механических свойств (на примере микротвердости) циркониевого сплава, формирующихся после *abc*-прессования в процессе дополнительной прокатки,

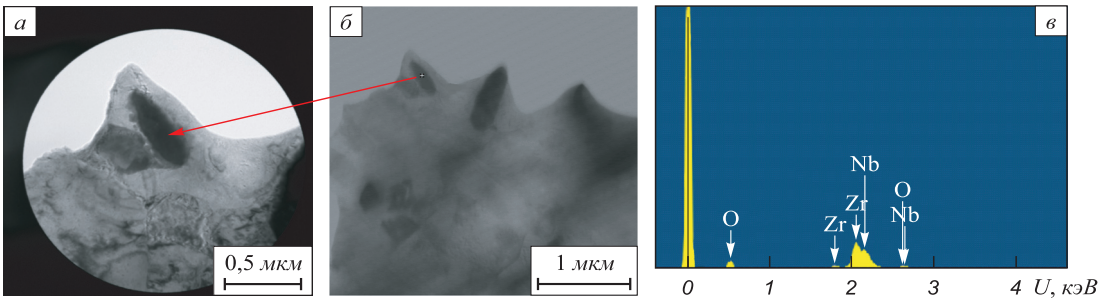


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение выделений ниобия (*а*, *б*) и рентгеновский спектр от одного из зерен выделения (*в*)

для этого использовали заготовки, полученные после трехкратного *abc*-прессования при понижении температуры в интервале 500 – 400 °С. Суммарная степень деформации *e* составляла 1,5. При этом средний размер элементов микроструктуры оказался равным 0,34 мкм (рис. 1, *д*), что значительно меньше, чем после *abc*-прессования при постоянной температуре 500 °С, когда средний размер элементов микроструктуры достигал 0,6 мкм (рис. 1, *б*). Очевидно, что прессование при одинаковом значении накопленной деформации с понижением температуры более эффективно для интенсивного измельчения зерен по сравнению с прессованием при одной и той же температуре.

На рис. 1, *е* представлена микроструктура в продольном сечении заготовки циркониевого сплава, подвергнутого *abc*-прессованию и дополнительной прокатке до 75 % в ручьевых валках. Микроструктура материала выглядит неоднородной и представлена как равноосными элементами размерами 0,2 – 0,4 мкм, так и вытянутыми в направлении прокатки элементами размерами 0,6 – 1,2 мкм, коэффициент неравноосности приблизительно 2. Средний размер элементов структуры составил 0,30 мкм. Микродифракционная картина имеет вид квазикольцевой. В результате расшифровки микродифракционной картины в материале образца выявлено наличие (кроме основных фаз α-циркония и ниобия) фазы оксида циркония $ZrO_2$.

На рис. 1, *ж* представлена микроструктура циркониевого сплава после *abc*-прессования и дополнительной прокатки до 90 %. Средний размер структурных элементов циркония составил 0,2 мкм, тогда как средний размер выделений ниобия оказался равным 0,12 мкм. Отметим следующую особенность микродифракционных картин: в кольцевых рефлексах наблюдается перераспределение интенсивности с явно выраженной симметрией, что может свидетельствовать о наличии текстуры. Расшифровка микродифракционной картины выявила рефлексы основных фаз α-циркония и ниобия и вторичного оксида циркония $Zr_2O$, как и в случае после прокатки в ручьевых валках до 75 %.

**Характеристики циркония, деформированного по различным схемам**

| Состояние | *e* | *d*, мкм | $H_\mu$, МПа |
|---|---|---|---|
| Исходное (рекристаллизововванное) | 0 | 2,80 | 1540 |
| После *abc*-прессования (3 прессования 500 °С) | 1,5 | 0,60 | 1900 |
| После *abc*-прессования (5 прессований 500 – 450 °С) | 2,6 | 0,44 | 2000 |
| После *abc*-прессования (9 прессований 500 – 400 °С) | 4,6 | 0,28 | 2150 |
| После *abc*-прессования (3 прессования 500 – 400 °С) | 1,5 | 0,34 | 2000 |
| После *abc*-прессования (3 прессования 500 – 400 °С) и прокатки 75 % | 1,5 | 0,30 | 2600 |
| После *abc*-прессования (500 – 400 °С) и прокатки 90 % | 1,5 | 0,20 | 2800 |

В таблице приведены средние размеры *d* зерен сплава системы Zr – Nb, деформированного по различным схемам. Видно, что наиболее эффективное измельчение структуры наблюдается на первых этапах деформации. С увеличением накопленной деформации интенсивность диспергирования элементов структуры снижается. Микротвердость исходного циркониевого сплава увеличивается после деформации *abc*-прессования с 1540 до 2150 МПа. Дополнительная прокатка до 75 и 90 % деформации дает более существенный прирост уровня микротвердости до 2600 и 2800 МПа соответственно.

Полученные данные о средних размерах элементов структуры и микротвердости позволяют построить корреляционную зависимость между микротвердостью и средним размером элементов структуры циркония, деформированного при *abc*-прессовании (рис. 3). Между микротвердостью и величиной $d^{-1/2}$ (здесь *d* – средний размер элементов структуры) наблюдается линейная зависимость, что свидетельствует о выполнении соотношения Холла-Петча.

***Выводы.*** Предлагаемые температурно-деформационные режимы свободного *abc*-прессования позволяют формировать в заготовках циркония, легированного ниобием, ультрамелкозернистую структуру со средним размером элементов структуры 0,55 – 0,28 мкм в зависимости от величины накопленной деформации. Изменение числа прессований с трех до девяти увеличивает однородность микроструктуры. Микротвердость циркония с увеличением накопленной деформации при *abc*-прессовании возрастает. Дополнительная деформационная обработка прокаткой позволяет получить более эффективное измельчение зерна и значительное повышение микротвердости. В результате интенсивной пластической деформации, включающей *abc*-прессова-

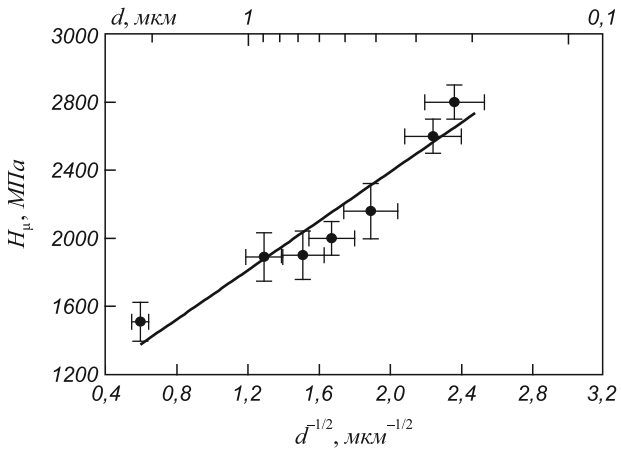


Рис. 3. Зависимость микротвердости от размера элементов структуры, иллюстрирующая соотношение Холла-Петча

ние и прокатку, в цирконии происходит перераспределение фазового состава с уменьшением среднего размера выделений ниобия и образованием оксида $ZrO_2$. Между микротвердостью и величиной $d^{-1/2}$ наблюдается линейная зависимость, свидетельствующая о выполнении соотношения Холла-Петча.

Авторы признательны профессору М. Эппле и О. Примак (Университет Дуйсбурга–Эссена, Германия) за плодотворное обсуждение результатов.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК


1. Займовский А.С., Никулина А.В., Решетников Н.Г. Циркониевые сплавы в атомной энергетике. – М.: Энергоиздат, 1981. – 232 с.
2. Hernigon Ph., Mathieu G., Poignard A. et al. // Eur. J. Orthop Surg Traumatol. 2007. Vol. 17. C. 243 – 246.
3. Иванова М.С., Пирожкова М.А. // Российский стоматологический журнал. 2008. № 3. С. 40 – 44.
4. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398 с.
5. Процессы пластического структурообразования металлов / В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов и др. – Минск: Навука і тэхніка, 1994. – 232 с.
6. Салищев Г.А., Галеев Р.М., Малышева С.П. и др. // МиТОМ. 2006. № 2. С. 19 – 26.
7. Sharkeev Yu.P., Legostaeva E.V., Eroshenko A.Yu. et al. // Composite Interfaces. 2009. Vol. 16 P. 535 – 546.
8. Патент № 2243835 РФ. Способ получения высокопрочной фольги из титана / Ю.Р. Колобов, Г.П. Грабовецкая, Н.В. Гирсова и др. Заявл. 17.07.2003. Опубл. 10.01.2005.
9. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. – М.: Металлургия, 1976. – 271 с.
10. Kozlov E.V., Koneva N.A., Trishkina L.I., Zhdanov A.N. // Russian metallurgy (Metally). 2010. № 4. P. 264 – 267.


© 2013 г. *Ю.П. Шаркеев, А.Ю. Ерошенко, С.В. Фортуна, А.И. Толмачев, Т.А. Финк*
Поступила 17 декабря 2012 г.

УДК 669.131.6:621.74

***А.П. Зыкова[1, 2], И.А. Курзина[1, 2], Д.В. Лычагин[3], А.А. Никулина[4], М.Ю. Новомейский[2]***

**[1] Национальный исследовательский Томский политехнический университет**
**[2] Национальный исследовательский Томский государственный университет**
**[3] Юргинский технологический институт Национального исследовательского Томского политехнического университета**
**[4] Новосибирский государственный технический университет**

# ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ СМЕСИ НА ОСНОВЕ УЛЬТРА- И НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЧУГУНА МАРКИ ИЧХ28Н2*

***Аннотация***. Методами спектрального, рентгенофазового анализов и растровой электронной микроскопии проведено исследование чугуна марки ИЧХ28Н2 в двух состояниях: без добавления и после введения модифицирующей смеси (смеси ультра- и нанодисперсных порошков оксидов *d*-металлов) с восстановителем криолит ($Na_3AlF_6$). Определены элементный и фазовый составы, изучена микроструктура металлической матрицы и эвтектики. Установлено, что введение модифицирующей смеси с восстановителем $Na_3AlF_6$ приводит к изменению морфологической структуры, изменению соотношения количества основных фаз, а также снижает скорость коррозии и увеличивает коррозионную стойкость.

***Ключевые слова***: модифицирование, ультрадисперсные порошки, нанодисперсные порошки, микроструктура, фазовый состав, коррозионная стойкость.

# INFLUENCE OF MODIFYING MIXTURE BASED ON ULTRA- AND NANOPOWDER METAL OXIDES ON PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF GRADE IRON

***Abstract***. Using methods of spectral, X-ray diffraction and scanning electron microscopy study of ИЧХ28Н2 (Russian grade) brand iron in two conditions was conducted: without the addition of modifying mixture, and after the introduction of mixture of ultra- and nanopowder *d*-metal oxides with reductant cryolite ($Na_3AlF_6$). The element composition, phase composition, microstructure of metal matrix and eutectic are studied. It was established that addition of modifying mixture with reducing agent ($Na_3AlF_6$) changes morphological structure, ratio of main phases, decreases rate of corrosion and increases corrosion resistance by 15 %.

***Keywords***: modification, ultra-dispersed powder, nanodispersed powder, microstructure, phase composition, corrosion stability.

Износостойкий чугун широко применяется во многих отраслях промышленности при добыче и обогащении различных руд, угля, цементного сырья, камня, песка и т.д. Во многих случаях, когда абразивная масса находится в виде водных суспензий и пульп, износ сопровождается коррозионным воздействием, так как в процессе обогащения пульпы насыщаются сульфатами, хлоридами, кислотами, а также реагентами, способст-

* Работа выполнена при финансовой поддержке гос. Контракта № 11.519.11.6025 от 28.10.2011 г. и гранта РФФИ № 13-02-98034.