

УДК 669.293:621.7.044:620.186.1
PACS 61.72.-Y; 61.72.Ff; 61.82.Bg

Структурные аспекты низкотемпературной деформации квазигидроэкструзией монокристаллов ниобия

А.В. Мац, В.И. Соколенко

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
ул. Академическая, 1, Харьков, 61108, Украина
vsokol@kipt.kharkov.ua*

Исследованы процессы структурно-фазовых превращений в монокристаллах ниобия различной ориентации в условиях высоких давлений и низких температур. Наряду с особенностями трансформации структуры в зависимости от кристаллографической ориентировки относительно оси деформации квазигидроэкструзией выявлены выделения соединения $NbN_{0,9}O_{0,1}$. Интенсификация процессов массопереноса внедренных атомов при низкотемпературной деформации связывается с развитием направленных трансляционных мод, что обуславливает усиление дрейфовой диффузии.

Ключевые слова: электронная микроскопия, ниобий, микроструктура, деформация, новые фазы.

Досліджені процеси структурно-фазових перетворень в монокристалах ніобію різної орієнтації в умовах високого тиску і низьких температур. Разом з особливостями трансформації структури залежно від кристаллографічної орієнтації осі деформації квазигидроекструзією виявлені виділення сполуки $NbN_{0,9}O_{0,1}$. Інтенсифікація процесів масопереносу упродовженних атомів при низькотемпературній деформації зв'язується з розвитком направлених мод трансляцій, що обумовлює посилення дрейфової дифузії.

Ключові слова: електронна мікроскопія, ніобій, микроструктура, деформація, нові фази.

Processes of structural-phase transformation in niobium single crystals of different orientation in the conditions of high pressure and low temperatures are studied. Along with features of structure transformation depending on crystallographic orientation relating to an axis of quasi-hydroextrusion strain the precipitations of compound $NbN_{0,9}O_{0,1}$ was revealed. The intensification of mass carry processes of implanted atoms at low-temperature strain connects with development of directional translation modes that cause amplification of the drift diffusion.

Keywords: electron microscopy, niobium, microstructure, strain, new phases.

Введение

В работах [1-3] были исследованы общий характер эволюции структуры, специфика структурного состояния, развитие ротационной пластичности и структурной неустойчивости поликристаллического ниобия, деформированного квазигидроэкструзией при 77 К в широком интервале степеней обжатия. Обнаружено появление нитридов и оксинитридов ниобия и рассмотрены возможные причины аномально высокого для данного уровня термической активации массопереноса внедренных атомов.

Для более конкретного суждения о протекании процессов структурно-фазовых превращений в ниобии в условиях высоких давлений и низких температур представляется целесообразным исследовать тонкую структуру монокристаллических образцов различной кристаллографической ориентировки относительно оси деформации квазигидроэкструзией.

Образцы и методика эксперимента

Исследовались монокристаллические образцы ниобия с содержанием примесей (в мас. %): Ta-0,045; Ti-0,001; Fe-0,03; Si-0,003; C-0,01; H-0,001; O-0,01; N-0,02. Примесный состав монокристаллов был близок к характеристикам поликристаллических образцов, исследованных в работах [1-3]. Цилиндрические заготовки с исходными ориентировками $\langle 111 \rangle$ и $\langle 113 \rangle$ вдоль оси отжигались при 1450°C в вакууме $1,4 \cdot 10^{-4}$ Па в течение 2 ч. Образцы деформировались квазигидроэкструзией при $T=77$ К в интервале степеней обжатия $\delta=5...65$ % за один проход на установке, описанной в [4]. Электронно-микроскопические, электронографические и рентгеновские исследования проводились на поперечных срезах образцов на установках ЭМВ-100БР и ДРОН-1.

Результаты исследований и обсуждение

В исходном состоянии монокристаллов наблюдалась блочная структура с размером блоков 100...200 мкм, разориентация которых не превышала 15'.

При малых степенях деформации ($\delta=5...7\%$) в зависимости от ориентировки монокристалла формировались различные дислокационные конфигурации: хаотичное распределение, клубки, вытянутые скопления. Средняя плотность дислокаций ρ_d составляла от 1,5 до 4,5 10^{10} см^{-2} , что типично для ниобия, деформированного квазигидроэкструзией при криогенных температурах.

При увеличении δ до 15...20 % дефектная структура монокристаллов с ориентацией $\langle 111 \rangle$ характеризовалась равномерным распределением дислокаций с плотностью $7 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Деформация на те же степени монокристаллов с ориентацией $\langle 113 \rangle$ приводит к образованию регулярных кольцевых скоплений дислокаций (рис.1-а). Такие образования, согласно данным работы [5], являются результатом активизации поперечного скольжения и состоят, в основном, из краевых компонентов дислокаций.

Разрушение указанных конфигураций наблюдалось после деформации на $\delta=35\%$. Для обеих ориентаций на фоне хаотичного распределения дислокаций характерно образование вытянутых скоплений дислокаций одного знака и деформационных границы с разориентировками до $5,5^\circ$, что можно классифицировать как начало процессов фрагментации. При этом в отдельных микрообъемах еще сохраняются первоначальные ориентировки. Дальнейшее деформирование до $\delta=48\%$ осуществляется при

практически неизменяющейся плотности дислокаций. Отсутствие изменений ρ_d в определенном интервале δ наблюдалась в ниобии и ранее [1] и связывалось с равновесием процессов упрочнения и динамического возврата. Такое равновесие обусловлено достаточной интенсивностью поперечного скольжения, что приводит к частичной аннигиляции дислокаций. В структуре образцов с ориентацией $\langle 113 \rangle$, деформированных на $\delta=48\%$, обнаружены отдельные объемы с текстурной ориентацией $\langle 110 \rangle$. Макроскопическая переориентация является результатом коллективного движения дислокаций с реализацией поворотных мод пластичности и образованием высокоугловых границ. Об этом свидетельствуют, в частности, резкое снижение среднего значения ρ_d (с $7 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ до $2,2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$).

Последующая пластическая деформация монокристалла $\langle 113 \rangle$ протекает в макрообъемах с ориентировкой $\langle 110 \rangle$ вдоль направления продавливания и сопровождается дальнейшим накоплением дислокаций, формированием различных конфигураций деформационных границ дислокационно-дисклинационного типа. Так, для максимальной степени деформации $\delta=65\%$ типична развитая полосовая структура с поперечным размером фрагментов 0,05...0,2 мкм (рис.2) и разориентировками, достигающими $8,6^\circ$.

Наряду со структурными преобразованиями в указанных выше условиях были обнаружены обусловленные деформацией эффекты образования двух- и трехкомпонентных соединений с азотом и кислородом. Такие особенности развития пластической деформации ниобия в результате криогенной квазигидроэкструзии наблюдались и ранее [2,3].

Выделения нитридов и оксинитридов ниобия

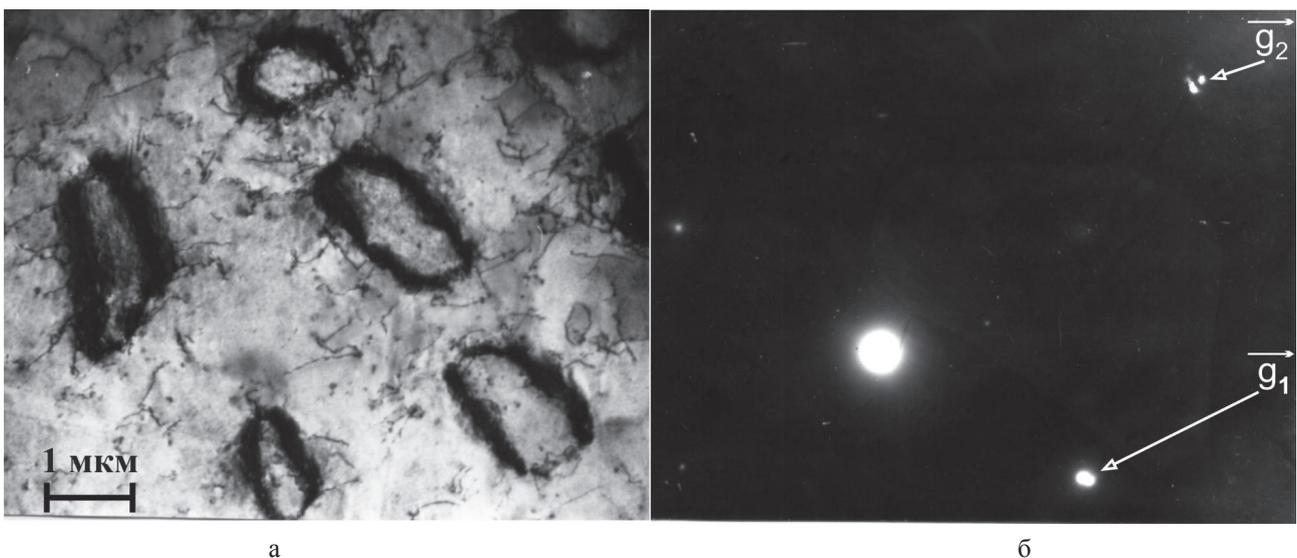


Рис. 1. Структура монокристалла с исходной ориентацией $\langle 113 \rangle$ после квазигидроэкструзии на $\delta=17\%$: а – светлопольное изображение; б – микроэлектронграмма (указаны рефлексы $g_1=002$ и $g_2=113$ соединения $NbN_{0,9}O_{0,1}$)

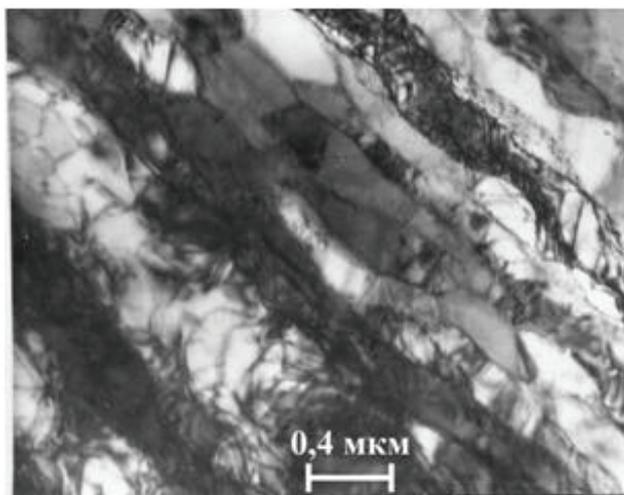


Рис. 2. Структура монокристалла с исходной ориентацией $\langle 113 \rangle$ после квазигидроэкструзии на $\delta=65\%$.

были выявлены после больших ($\delta > 94\%$) степеней деформации поликристаллического образца в условиях высокой степени дефектности структуры и градиента внутренних напряжений определенной направленности. Явление аномального массопереноса внедренных атомов связывались, с одной стороны, с безактивационным перемещением последних при возникновении сильно возбужденных состояний в кристалле под влиянием интенсивных внешних воздействий, а с другой – с захватом примесных атомов движущимися с большой скоростью мощными ансамблями дислокаций или дисклинациями.

Как оказалось, при низкотемпературной деформации квазигидроэкструзией устойчивость исходного гомогенного состояния монокристаллического ниобия нарушается при значительно меньших степенях обжатия по сравнению с поликристаллическим образцом. В случае ориентации $\langle 113 \rangle$ изменение фазового состава системы фиксируется при $\delta=17\%$ (рис.1). Дополнительные рефлексы на микро- и электронограммах соответствуют оксинитридам (Nb-O-N) и нитридам (Nb_2N) ниобия. Микродифракционные картины сняты с площади 2 мкм^2 . Образование выделений естественно связать со спецификой пластического течения и формированием соответствующей дефектной структуры при ориентированной деформации кристалла. Частицы фаз выявляются в дислокационных стенках квадрупольных ячеек, образовавшихся в результате коллективного скольжения преимущественно по двум кристаллографическим системам.

Появление вторых фаз в монокристаллах ориентации $\langle 111 \rangle$ наблюдается после больших степеней деформации ($\delta > 30\%$). Они также обнаруживаются в дислокационных скоплениях и границах. Размер отдельных частиц составляет

$30 \dots 150 \text{ нм}$. Образовавшиеся выделения оказываются устойчивыми к последующей деформации и образуют скопления протяженностью до 350 нм , вытянутые вдоль деформационных границ.

Кинетика фазовых превращений, в настоящем случае – формирование соединений ниобия с атомами примесей – предполагает первоначальное возникновение скоплений внедренных атомов, образование и рост зародышей новой фаз, что лимитируется, в частности, интенсивностью протекания диффузии. Как известно [6], ускорение диффузии объясняется увеличением концентрации вакансий, превышающим равновесную. Аномальное ускорение – резким увеличением количества точечных дефектов и их комплексов в кристалле, возникающих при движении дислокаций в процессе пластической деформации, особенно в криогенных условиях. При этом процесс генерации дефектов идет быстрее, чем процесс их аннигиляции.

В работе [7] отмечалось, что при пластическом течении металла под высоким давлением коэффициенты диффузии на границах раздела могут увеличиваться на несколько порядков. При этом интенсифицируются процессы массопереноса. Образующиеся при относительно небольших степенях деформации плотные дислокационные границы, формирующие регулярные мультипольные конфигурации (рис.1), являются результатом коллективного скольжения под действием сдвиговых напряжений. Контраст на электронно-микроскопических изображениях свидетельствуют о том, что границы ячеек состоят из параллельных стенок одноименных дислокаций и не вызывают дальнедействующих напряжений. Можно утверждать, что наряду с такими факторами, как воздействие высокого давления, понижающего активационные барьеры для диффузии, и высокая для ОЦК решетки концентрация атомов азота и кислорода ($0,02$ и $0,01 \text{ мас.}\%$ соответственно), именно ориентированное коллективное скольжение дислокаций инициирует процессы диффузии, приводящие к образованию фаз уже на достаточно ранних стадиях экструдирования. При этом реализуются механизмы как дрейфовой, так и восходящей диффузии комплексов “вакансия - внедренный атом”.

Тот факт, что формирование комплекса равномерно распределенных дислокаций в результате множественного скольжения при ориентации деформации $\langle 111 \rangle$ вплоть до образования деформационных границ не приводит к дополнительным выделениям, подтверждает концепцию направленного потока примесей внедрения, контролируемого движущимися с большой скоростью регулярными ансамблями дислокаций.

Следует отметить, что из различных фаз,

допускаемых диаграммой состояния, реализуются фазы, обладающие наименьшим удельным объемом. Проведенные структурные исследования квазигидроэкструдированных поли- и монокристаллов ниобия позволяют заключить, что деформационные фазовые превращения в кристаллической решетке являются результатом реализации коллективных направленных трансляционных или поворотных мод пластического течения, интенсивность и полнота распределения которых определяют количество, конфигурацию и мощность деформационных границ, являющихся, в свою очередь, местами зарождения и формирования новых фаз – устойчивых соединений ниобия с атомами внедрения (O,N).

1. В.К. Аксенов, А.В. Мац. Физика и техника высоких явлений, 31, с.31-36, (1998).
2. В.К. Аксенов, А.В. Мац, Я.Д. Стародубов. Физика и техника высоких давлений, 3-4, с. 94-97, (1994).
3. В.К. Аксенов, А.В. Мац, Я.Д. Стародубов. ФММ, 77, 4, с.148-151, (1994).
4. Я.Д. Стародубов, П.А. Хаймович. Проблемы прочности, 10, с.116-117, (1975).
5. Р. Бернер, Г. Кронмюллер. Пластическая деформация монокристаллов. М., Мир (1969), 272 с.
6. Б.С. Бокштейн. Диффузия в металлах. М., Metallurgia, (1978), 248 с.
7. В.А. Жорин, И.Ф. Макарова, М.Я. Ген, Н.С. Еникоплян. ДАН СССР, 261, 2, с.405-408, (1981).