

УДК 620.186; 620.172

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-1-81-92>

Научная статья

Research article



Влияние РКУП при температуре 300 °C на структуру и свойства закаленного сплава Zr–2,5%Nb

Д.В. Гундеров^{1,2}, А.Г. Стоцкий¹, С.Д. Гундерова^{1,2}, В.Р. Аубакирова¹, А.Ю. Демин¹

¹ Уфимский университет науки и технологий

Россия, 450076, Респ. Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32

² Институт физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра РАН

Россия, 450054, Респ. Башкортостан, г. Уфа, пр-т Октября, 71

✉ Андрей Геннадиевич Стоцкий (stockii_andrei@mail.ru)

Аннотация: Исследована эволюция структуры циркониевого сплава Zr–2,5%Nb при деформации методом равноканального углового прессования (РКУП). Показано, что РКУП при температуре 300 °C приводит к повышению прочностных характеристик в 1,4–1,8 раза. Вместе с тем отмечено, что, по сравнению с другими исследованиями, в данном сплаве не происходит полного растворения частиц ниобия, что может быть вызвано замедлением процессов диффузии с понижением температуры деформации до 300 °C. Проведено исследование по предварительной подготовке структуры перед интенсивной пластической деформацией в виде закалки, что позволило сформировать пластинчатую структуру с дополнительными границами. Это способствует измельчению зерна при последующей деформации РКУП. Дополнительно повысить прочность сплава позволяет твердорастворное упрочнение — полное растворение частиц Nb в матрице сплава после закалки. Результатом является повышение в 2,3 раза предела текучести сплава после закалки и РКУП по сравнению с крупнозернистым состоянием.

Ключевые слова: микроструктура, закалка, равноканальное угловое прессование, прочностные характеристики, частицы Nb, циркониевый сплав Zr–2,5%Nb.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-79-10189-П,

<https://rscf.ru/project/23-79-50039/>

Механические испытания и исследования микроструктуры проводились в ЦКП «Нанотех» Уфимского университета науки и технологий.

Для цитирования: Гундеров Д.В., Стоцкий А.Г., Гундерова С.Д., Аубакирова В.Р., Демин А.Ю. Влияние РКУП при температуре 300 °C на структуру и свойства закаленного сплава Zr–2,5%Nb. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;30(1):81–92.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-1-81-92>

Impact of ECAP at 300 °C on the microstructure and mechanical properties of the quenched Zr–2.5%Nb alloy

D.V. Gunderov^{1,2}, A.G. Stotskiy¹, S.D. Gunderova^{1,2}, V.R. Aubakirova¹, A.Yu. Demin¹

¹ Ufa University of Science and Technology

32 Zaki Validi Str., Ufa, Republic of Bashkortostan 450076, Russia

² Institute of Molecule and Crystal Physics of the Ufa Federal Research Centre of the RAS

71 Oktyabrya Prosp., Ufa, Republic of Bashkortostan 450054, Russia

✉ Andrey G. Stotskiy (stockii_andrei@mail.ru)

Abstract: We investigated the microstructure of the Zr–2.5%Nb zirconium alloy after subjecting it to equal-channel angular pressing (ECAP) and found that ECAP at 300 °C increases the strength by 140 to 180 %. Notably, unlike other studies, our alloy did not show complete dissolution of niobium particles, which may be due to the reduced diffusion rates at the lower deformation temperature of 300 °C. Pre-treatment involving

quenching before severe plastic deformation was also studied, which developed a lamellar structure introducing additional boundaries that facilitated grain refinement during subsequent ECAP. The strength of the alloy was further enhanced by solid-solution hardening, achieved through the complete dissolution of the Nb particles into the matrix post-quenching. This process resulted in a 2.3-fold increase in yield strength after quenching plus ECAP compared to the initial coarse-grained state.

Keywords: microstructure, quenching, equal channel angular pressing, strength, Nb particles, Zr–2.5%Nb zirconium alloy.

Acknowledgments: This work was carried out with financial support from the Russian Science Foundation under Project № 20-79-10189-П, <https://rscf.ru/en/project/23-79-50039/>

Mechanical tests and microstructure study were carried out in the Center for collective use «Nanotech» of Ufa University of Science and Technology.

For citation: Gunderov D.V., Stotskiy A.G., Gunderova S.D., Aubakirova V.R., Demin A.Yu. Impact of ECAP at 300 °C on the microstructure and mechanical properties of the quenched Zr-2.5%Nb alloy. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(1):81–92.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-1-81-92>

Введение

Важной областью применения циркония и его сплавов, помимо ядерной энергетики, является медицина, так как данный материал обладает высокой биоинертностью в организме человека, так же как и титан [1–4]. При этом стоит отметить более низкий модуль упругости циркония по сравнению с титаном, что становится важным аспектом при остеоинтеграции имплантатов и кости человека с точки зрения приживляемости и недопущения некроза костной ткани. Подобный некроз может быть вызван повышенной концентрацией напряжений вследствие большого несоответствия между модулями упругости искусственного материала имплантата и костной ткани [5; 6]. Использование материалов с улучшенными прочностными характеристиками позволяет создавать имплантаты меньших сечений, менее травматичных при операциях. Соответственно, актуальной задачей является получение биоинертного материала на основе циркония с характерным для Zr низким модулем упругости, но более высокими прочностными характеристиками по сравнению с Zr-сплавами после традиционных обработок.

Широко известные методы интенсивной пластической деформации (ИПД) применяются для повышения механических свойств за счет измельчения структуры до наноструктурного состояния [7]. С помощью ИПД прочность увеличивается без изменения химического состава материала, т.е. не ухудшается биосовместимость, в отличие от привлечения для этих целей легирования [8; 9]. Использование таких методов ИПД, как равноканальное угловое прессование (РКУП), всесторонняя ковка, ротационная ковка, позволяет получать объемные заготовки/полуфабрикаты с возможностью их дальнейшего применения.

Сплав Zr–2,5%Nb является известным циркониевым сплавом для использования в ядерной

энергетике и при создании медицинских имплантатов. Компоненты сплава цирконий и ниобий — биосовместимые металлы. Ранее уже был проведен ряд исследований [10–13] по повышению прочностных свойств циркониевого сплава Zr–2,5%Nb методами РКУП.

Как правило, исходная крупнозернистая структура сплава Zr–2,5%Nb состоит из α -фазы циркония и мелких ниобиевых частиц, которые находятся как на границах зерен Zr, так и внутри них. В работе [13] исследован сплав Zr–2,5% Nb в исходном состоянии и после РКУП. Исходное состояние было получено холодной прокаткой и последующим отжигом при $t = 530$ °C в течение 1 ч. После такой обработки сплав имел двухфазную структуру — α -фаза Zr и некоторое количество высокотемпературной β -фазы Zr с растворенным в ней Nb. Микроструктура исходного сплава представляла собой частично полигонизированную структуру с размером зерен 100–300 нм и частично рекристаллизованную структуру с размером зерен 1–5 мкм, а также включала частицы β -Nb размером 5–15 нм.

Процесс РКУП проводился в 4 цикла при температуре 430 °C [13]. После РКУП сплав Zr–2,5%Nb приобретал однофазную структуру твердого раствора ниобия в α -цирконии. По-видимому, имевшаяся в исходном состоянии β -фаза циркония распалась с формированием α -фазы. Как показали исследования [10; 13], после деформации методом РКУП при температуре 400 °C одновременно с измельчением структуры происходит растворение частиц ниобия, в результате чего и формируется однофазная ультрамелкозернистая (УМЗ) структура. Метод РКУП позволяет достаточно сильно измельчить структуру до УМЗ-состояния с формированием субзеренно-/зеренной структуры. Размер равноосного зерна (субзерна) в сплаве

после РКУП при $t = 430$ °C составляет 50–200 нм. В исходном состоянии сплав имел предел текучести около 380 МПа, предел прочности 570 МПа и относительное удлинение после разрыва $\delta = 26$ %. В результате РКУП ($n = 4$, $t = 430$ °C) предел текучести увеличивается в 1,6 раза до 620 МПа, предел прочности повышается до 770 МПа, но величина δ снижается до 9 %.

В работе [11] процесс РКУП проводился по более сложным режимам с понижением температуры между циклами. Сплав Zr–2,5%Nb перед РКУП подвергался рекристаллизационному отжигу при температуре 580 °C в течение 6 ч. После отжига размер зерна составлял 1–2 мкм. Далее осуществлялась деформация методом РКУП в изотермических условиях с поэтапным снижением температуры. Было использовано два режима: 1) 2 прохода при $t = 425$ °C + 2 прохода при $t = 400$ °C + 2 прохода при $t = 350$ °C; 2) по 2 прохода при $t = 450$, 425 и 400 °C соответственно. Средний размер структурных элементов (зерно/субзерно) в режиме 1 составил 185 нм. Повышение конечной температуры РКУП с 350 до 400 °C (режим 2) приводит к образованию преимущественно равноосной структуры, при этом средний размер зерен увеличивается до 250 нм [11]. По данным рентгеноструктурного анализа (РСА), в сплаве в исходном состоянии основной фазой является α -Zr, также обнаруживается небольшое количество β -Nb и β -Zr, объемные доли которых составляют 1,1 и 1,5 % соответственно. Образцы, подвергнутые РКУП по режимам 1 и 2, демонстрируют наличие только фазы α -Zr, что, вероятно, связано с распадом фазы и растворением частиц в матрице. Измельчение зерна и повышение плотности дислокации при РКУП приводят к увеличению микродеформаций в 4,2 раза. Сплав Zr–2,5%Nb после РКУП остается однофазным (структура α -Zr) при нагревании в температурном диапазоне от 23 до 490 °C. Появление второй фазы β -Nb наблюдается при отжиге только при $t = 570$ °C [11].

Предел прочности и предел текучести сплава в исходном состоянии составляли 420 и 230 МПа соответственно [9], что заметно ниже, чем $\sigma_b = 570$ МПа и $\sigma_{0,2} = 380$ МПа исходного сплава Zr–2,5%Nb в работах [10; 13]. РКУП по режиму 1 с понижением конечной температуры до 350 °C приводит к существенному увеличению предела прочности и предела текучести до 820 и 700 МПа соответственно, а $\delta = 10$ % (в исходном состоянии $\delta = 27$ %). После РКУП по режиму 2 с конечной температурой 400 °C прочностные характеристики

ниже — $\sigma_b = 650$ МПа, $\sigma_{0,2} = 470$ МПа, $\delta = 14$ % [11]. Анализ термостабильности структуры и механических свойств показал, что вплоть до $t = 350$ °C не наблюдается каких-либо изменений. В то же время отжиг УМЗ Zr–2,5%Nb при $t = 450$ °C приводит к уменьшению прочности на 15 % за счет роста зерна, при этом δ увеличивается до 15–16 %.

Однако проведенный анализ исследований других авторов показал, что вопрос с понижением температуры при деформации методом РКУП остается открытым — было бы интересно и важно рассмотреть его с точки зрения повышения прочностных свойств, измельчения и фрагментации структуры до УМЗ и/или наносостояния. Другим направлением формирования структуры с повышенными свойствами для слабелегированных сплавов является предварительная термообработка в виде закалки с целью растворения вторых фаз в матрице основного материала.

Как было показано на примере деформации методом интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) [14], сплав Zr–2,5%Nb демонстрирует высокий прирост микротвердости (практически в 2 раза) по сравнению с крупнозернистым (КЗ) материалом. Соответственно, сплав Zr–2,5%Nb имеет потенциал дополнительного измельчения структуры и, следовательно, дополнительного повышения механических характеристик методом РКУП за счет понижения температуры РКУП по сравнению с работами, проведенными ранее. Ранние исследования также показали, что заметного прироста механических свойств циркониевого сплава Zr–2,5%Nb возможно достичь закалкой с 890 °C из β -состояния. В связи с чем целью данной работы являлось исследование микроструктуры и механических свойств циркониевого сплава Zr–2,5%Nb, подвергнутого деформации методом РКУП при температуре 300 °C, как в крупнозернистом состоянии, так и после закалки.

1. Материалы и методы исследования

В работе применяли низколегированный циркониевый сплав Э125 (Zr–2,5%Nb). Это известный российский биосовместимый материал, имеющий следующий химический состав, мас. %: Zr — основа, Nb — 2,46, O — 0,032, Fe — 0,001, C — 0,002, N — 0,0016.

В качестве исходного был использован сплав Zr–2,5%Nb после рекристаллизационного отжига при температуре 600 °C в течение 3 ч (далее — КЗ-состояние), а также после закалки с 890 °C из

β -состояния. Применялась оснастка РКУП с диаметром каналов 15 мм и углом между каналами 120°. Сплав Zr–2,5%Nb в КЗ-состоянии подвергали РКУП при $t = 300$ °С с числом проходов 1, 4 и 8. Для сплава Zr–2,5%Nb в закаленном состоянии, обладающего исходно более высокой прочностью и меньшей пластичностью, проводили РКУП при $t = 300$ °С с меньшим числом проходов — $n = 2$ и 4.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) выполняли на дифрактометре «Ultima IV» (Rigaku, Япония) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении (40 кВ, 30 мА).

Структуру изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM 2100 (Jeol, Япония). Образцы-фольги для исследования в ПЭМ получали вырезкой диска диаметром 3 мм из предварительно утоненной до 100 мкм пластины. Полученный диск подвергали электрополировке на аппарате «Tenupol-5» (Struers, Дания) в электролите (15 % хлорной кислоты + 85 % ледяной уксусной кислоты). Напряжение электрополировки соответствовало 22–25 В, температура составляла 15–20 °С. Электрополировку прово-

дили в полуавтоматическом режиме до появления сквозного отверстия.

Из полученных по различным режимам РКУП-заготовок образцов Zr–2,5%Nb электроэрозионной резкой вырезали плоские образцы размерами 1,1×0,5×4 мм для механических испытаний. Для определения механических свойств проводили испытания на растяжение при комнатной температуре со скоростью деформации $1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ на машине «INSTRON 5982» (Instron, США).

2. Результаты

2.1. Микроструктура

Циркониевый сплав Zr–2,5Nb после рекристаллизационного отжига имеет крупнозернистую структуру с размером зерен Zr в несколько микрометров и частицами ниобия. Данные частицы находятся как в границах зерен Zr, так и в их теле. Средний размер частиц Nb составил 52 ± 2 нм (рис. 1, а).

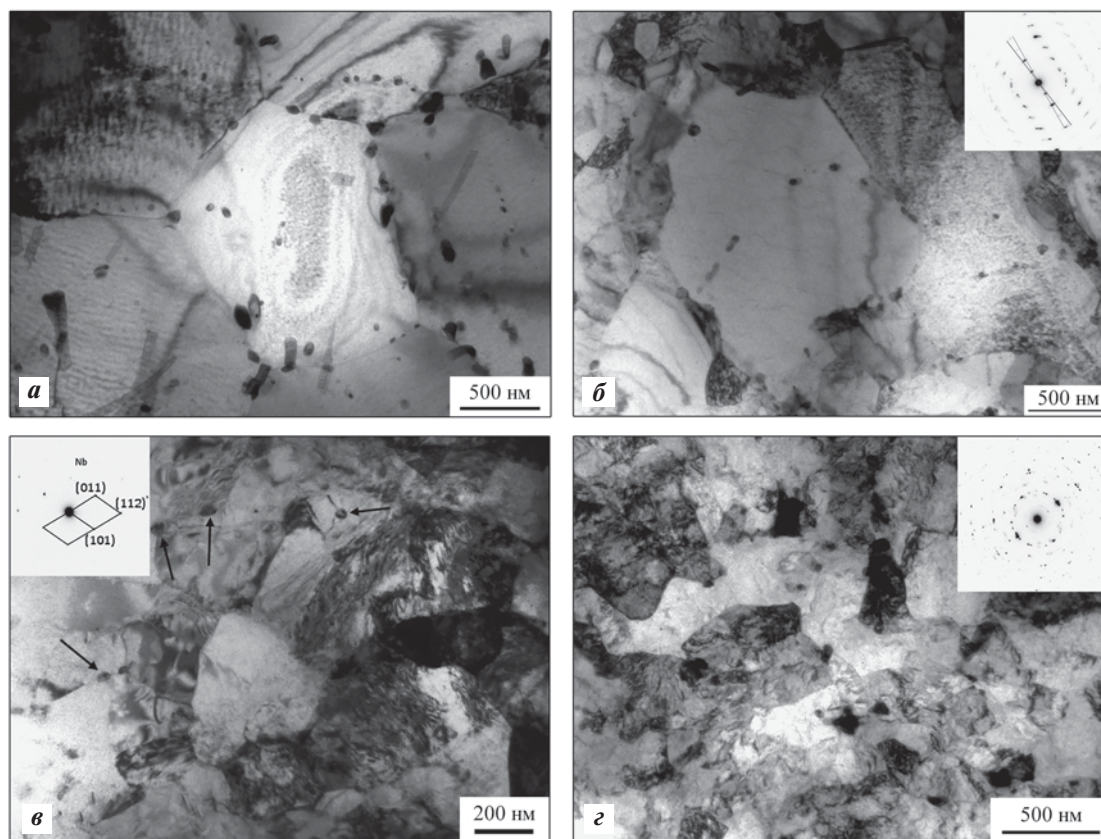


Рис. 1. Микроструктура сплава Zr–2,5Nb в КЗ-состоянии (а) и после РКУП (б–д)

Число проходов: б – 1, в – 4, г – 8

Fig. 1. Microstructure of the Zr–2.5Nb alloy in the CG state (а) and after ECAP (б–г)

Number of passes: б – 1, в – 4, г – 8

Микроструктура после деформации методом РКУП с числом проходов 1, 4 и 8 представлена на рис. 1, б–г. Деформация РКУП сплава Zr–2,5Nb с $n = 1$ приводит к процессам начала измельчения структуры, накоплению дислокаций, но структура очень неоднородна. По результатам ПЭМ можно отметить как участки с измельченной субзеренной структурой (малые углы между рефлексами, образующими идентичные обратные решетки) и фрагменты размером до 1 мкм без видимой субструктуры, так и отдельные слабо деформированные зерна (см. рис. 1, б). Дифракция с субзеренной структуры также показывает разориентацию не более 10° (см. рис. 1, б). При числе проходов $n = 4$ структура становится более измельченной и однородной, наблюдаются фрагментированные области — субзерна/зерна со средним размером ~ 280 нм (рис. 2). Также видны сохранившиеся частицы ниобия (отмечены стрелками) и их дифракция, которая указывает на обратную решетку ниобия (см. рис. 1, в). С увеличением количества проходов до 8 микроструктура представлена зернами с высокоугловой ориентировкой со средним размером ~ 260 нм и Nb-частицами. Изменение среднего размера зерен/субзерен представлено на рис. 2. При проведении РКУП частицы Nb также претерпевают изменения. Самые мелкие частицы в несколько десятков нанометров растворяются. С увеличением числа циклов РКУП от 4 до 8 размер частиц уменьшается незначительно (см. рис. 2).

Микроструктура сплава Zr–2,5Nb после закалки представляет собой пакеты пластин α -Zr различной ширины. Подобная структура — результат прохождения фазового превращения $\beta \rightarrow \alpha$ при закалке по мартенситному типу с формированием мартенситных пластин α -Zr. Известно, что при высоких скоростях охлаждения (в воде) в сплаве Zr–2,5Nb образуется двойная структура, которая состоит из пластинчатых α -зерен, претерпевших

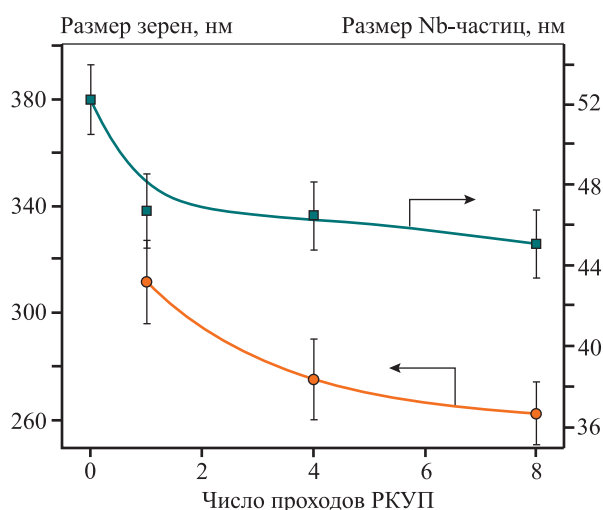


Рис. 2. Изменение среднего размера зерен/субзерен и частиц Nb в сплаве Zr–2,5Nb при деформации методом РКУП

Fig. 2. Variations in the average grain/subgrain and Nb particle size in the Zr–2.5Nb alloy after ECAP

фазовое превращение $\beta \rightarrow \alpha$ и находящихся внутри исходных β -зерен [15]. После закалки происходит полное растворение частиц Nb с переходом атомов ниобия в твердый раствор (рис. 3, а, б). После деформации методом РКУП в 2 и 4 прохода имеет место дробление пластин с формированием структуры, состоящей из равноосных зерен. После РКУП с $n = 4$ процесс фрагментации пластин выражен в большей степени, чем при $n = 2$, и структура начинает представлять собой ультрамелкие зерна со средним размером ~ 190 нм (рис. 3, г).

По данным рентгеноструктурного анализа, сплав в исходном состоянии характеризуется структурой α -фазы Zr. На возможность наличия при этом фазы β -Zr было указано еще авторами [11; 16]. Однако отсутствие характерных для β -фазы пиков либо наложение ее пиков на α -фазу Zr не позволяют утверждать о возможном присутствии

Таблица 1. Результаты PCA сплава Zr–2,5Nb

Tabl. 1. XRD of the Zr–2.5Nb alloy

Состояние	Параметры PCA	a , Å	c , Å	Δc , Å	ОКР, нм	Микроискажения ε , %
Исходное (отжиг 600 °C)		3,2352	5,1605	—	640	0,0007
Закалка ($t = 890$ °C)		3,2231	5,1358	0,0247	780	0,0018
РКУП ($t = 300$ °C, $n = 4$)		3,2318	5,1500	0,0105	527	0,0019
РКУП ($t = 300$ °C, $n = 8$)		3,2302	5,1497	0,0108	475	0,0017
Закалка + РКУП ($t = 300$ °C, $n = 2$)		3,2274	5,1436	0,0168	398	0,0023
Закалка + РКУП ($t = 300$ °C, $n = 4$)		3,2331	5,1526	0,0079	313	0,0026

в структуре данной фазы. По результатам РСА можно отметить наличие небольшого содержания фазы β -Nb в матрице α -Zr, однако пик (011) β -Nb очень слаб, и корректно объемную долю дополни-

тельной фазы из данных РСА посчитать не удастся (рис. 4). Ее содержание явно менее 5 %.

Согласно РСА, после закалки основной фазой является α -Zr, как и после РКУП по различным

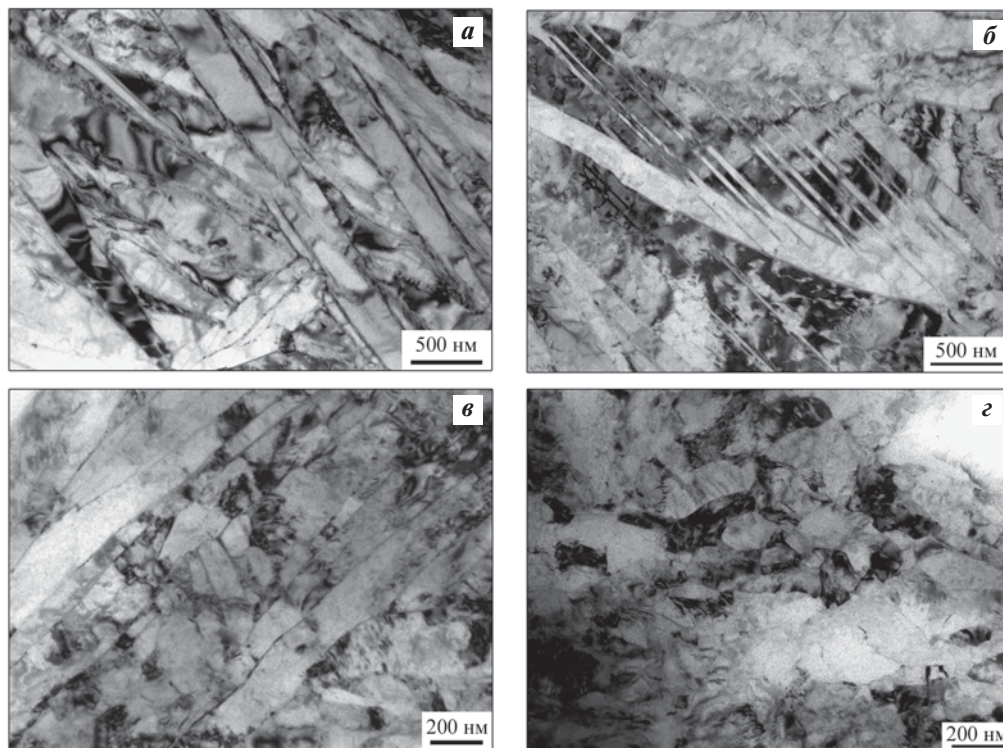


Рис. 3. Микроструктура сплава Zr–2,5Nb после закалки (а, б) и после дополнительной РКУП-деформации в 2 прохода (в) и 4 прохода (з)

Fig. 3. Microstructure of the Zr–2.5Nb alloy after quenching (a, b) and following further ECAP in 2 passes (v) and 4 passes (z)

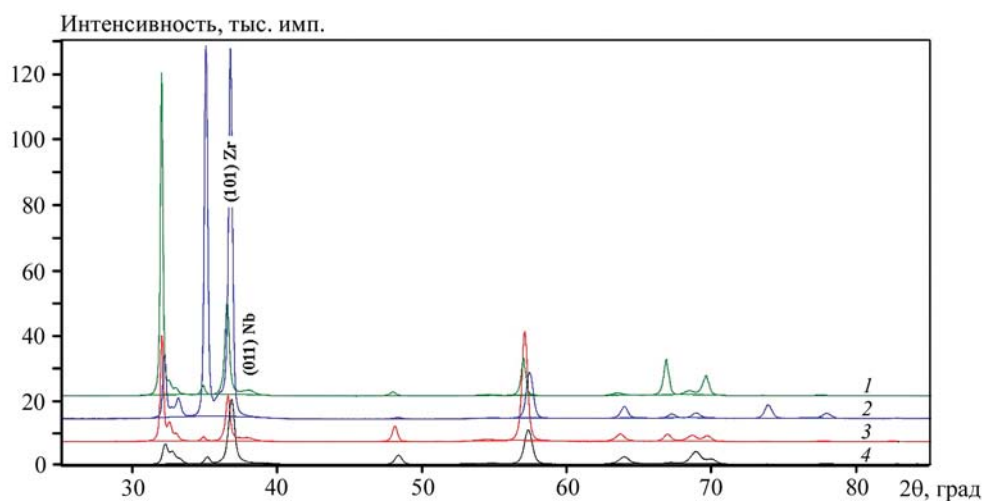


Рис. 4. Дифрактограммы сплава Zr–2,5Nb в различных состояниях

1 – КЗ; 2 – закалка; 3 – КЗ + РКУП ($n = 4$); 4 – закалка + РКУП ($n = 4$)

Fig. 4. XRD patterns of the Zr–2.5Nb alloy in various treated states

1 – CG; 2 – quenching; 3 – CG + ECAP ($n = 4$); 4 – quenching + ECAP ($n = 4$)

режимам. Возможные пики фаз β -Nb и β -Zr также либо очень слабы и не наблюдаемы, либо сплав находится в однофазном состоянии. В табл. 1 представлены результаты РСА: a и c — межплоскостные расстояния для пика (101) α -фазы соответствующего состояния, Δc — разница в параметрах решетки “ c ” α -фазы для исходного состояния сплава и после соответствующей обработки, величина областей когерентного рассеяния (ОКР) и микроискажения.

Установлено, что после РКУП в 4 и 8 проходов параметр решетки c уменьшается относительно исходного КЗ-состояния. Это может быть объяснено растворением наночастиц Nb при РКУП (что фиксируется и результатами ПЭМ). Растворение Nb (с меньшим атомным радиусом) в решетке Zr приводит к снижению ее параметров. После закалки параметр решетки “ c ” α -фазы уменьшается наиболее заметно — результат полного растворения Nb в решетке Zr. После закалки и РКУП ($n = 2, n = 4$) параметр “ c ” увеличивается относительно закаленного состояния, приближаясь к значению “ c ” исходного состояния. Это может быть объяснено распадом твердого раствора с возможным выделением наночастиц Nb (которые в связи с малыми размерами не удалось зафиксировать ПЭМ). Отметим, что согласно [17] при ИПД сплавов может формироваться некое метастабильное состояние «твердый раствор — наночастицы» с некоторыми определенными для данных условий деформации концентрацией твердого раствора и содержанием частиц выделения интерметаллидной фазы. И эти концентрации твердого раствора и содержание частиц выделения интерметаллидной фазы зависят от условий метастабильного для указанной ИПД равновесия процессов растворения и выделения фаз, но не зависят от исходного структурного состояния деформируемого сплава [17–19].

После РКУП с проходами $n = 4$ и 8 сплава в КЗ-состоянии происходит рост микроискажений, что является результатом измельчения структуры при РКУП. Отметим, что с увеличением числа циклов РКУП с 4 до 8 роста микроискажений не наблюдается — видимо, уже при РКУП с 4 проходами достигается равновесие процессов накопления и релаксации дислокаций для данных условий ИПД [19–21], и последующие проходы не дают дополнительного накопления дислокаций, а генерируемые при повышении степени деформации дислокации перераспределяются в границы зерен, что приводит к росту разориентировок (как свидетельствует ПЭМ).

После закалки микроискажения увеличиваются относительно исходного отожженного состояния, что объясняется, вероятно, ростом закалочных напряжений и формированием мелкопластинчатой структуры при закалке. Результатом РКУП закаленного состояния является дальнейший рост микроискажений (и относительно закаленного состояния, и относительно состояний РКУП отожженного состояния), что происходит вследствие измельчения структуры и повышения плотности дислокаций при РКУП. По-видимому, при РКУП закаленного состояния достигается более высокая плотность дислокаций и формируется более измельченная структура.

В состоянии поставки после горячей прокатки и отжига соотношение интенсивностей линий значительно отличается от табличных для α -фазы Zr, что является результатом наличия в прутке сильной текстуры. После закалки соотношение интенсивностей линий α -фазы Zr меняется. Известно, что быстрое охлаждение в воде приводит к ослаблению текстуры в Zr-сплаве [22]. РКУП закаленного состояния, по-видимому, обуславливает дальнейшее ослабление и размывание текстуры, и в состоянии «закалка + РКУП ($n = 2$)» и «закалка + РКУП ($n = 4$)» пик (101) α -фазы становится наиболее интенсивным, как и должно быть в безтекстурном состоянии α -фазы Zr.

2.2. Механические испытания на растяжение

На рис. 5, *a* представлены инженерные кривые в координатах «условные напряжения — деформация» для состояний исходного и после РКУП. Для сравнения на рис. 5, *б* изображены кривые для состояния после закалки и также после деформации методом РКУП. В табл. 2 приведены результаты механических испытаний.

Деформация сплава Zr–2,5Nb в исходном (КЗ) состоянии приводит к значительному упрочнению. РКУП в 4 и 8 проходов позволяет повысить прочностные характеристики в 1,4–1,8 раза. После РКУП ($n = 4, n = 8$) предел прочности повышается с 500 МПа до значений ≥ 720 МПа. Пластичность сплава и равномерное удлинение снижаются, соответственно, с 21,4 до 8,6 % и с 12,0 до 1,3 %, что свойственно металлам после ИПД. При этом заметного роста прочности при увеличении числа проходов РКУП с 4 до 8 не происходит. По-видимому, уже при РКУП с $n = 4$ при $t = 300$ °C достигается столь значительное измельчение структуры, что при дальнейшем повышении степени деформации наступает равновесие процессов измельчения и

Таблица 2. Результаты механических испытаний сплава Zr–2,5Nb

Tabl. 2. Results of tensile tests for the Zr–2.5Nb alloy

Состояние	Условное напряжение течения $\sigma_{0,2}$, МПа	Предел прочности σ_B , МПа	Относительное удлинение после разрыва δ , %	Равномерное относительное удлинение $\delta_{\text{равн}}$, %
КЗ	335 ± 9	500 ± 8	$21,4 \pm 0,5$	$12,0 \pm 0,8$
КЗ + РКУП ($n = 4$), продольное сечение	601 ± 18	720 ± 6	$11,6 \pm 1,5$	$2,1 \pm 0,2$
КЗ + РКУП ($n = 4$), поперечное сечение	638 ± 14	732 ± 8	$8,8 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,1$
КЗ + РКУП ($n = 8$), продольное сечение	622 ± 12	724 ± 9	$10,4 \pm 0,8$	$1,5 \pm 0,5$
КЗ + РКУП ($n = 8$), поперечное сечение	658 ± 12	786 ± 5	$8,6 \pm 0,7$	$1,4 \pm 0,2$
Закалка ($t = 890\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 30\text{ мин}$)	635 ± 20	718 ± 10	$18,8 \pm 0,5$	$3,6 \pm 0,5$
Закалка + РКУП ($n = 2$), продольное сечение	750 ± 5	817 ± 16	$12,8 \pm 0,7$	$1,5 \pm 0,2$
Закалка + РКУП ($n = 2$), поперечное сечение	784 ± 20	849 ± 11	$10,2 \pm 0,6$	$1,1 \pm 0,1$
Закалка + РКУП ($n = 4$), продольное сечение	772 ± 11	864 ± 8	$11,7 \pm 0,5$	$1,7 \pm 0,2$
Закалка + РКУП ($n = 4$), поперечное сечение	846 ± 20	935 ± 15	$9,0 \pm 0,6$	$1,2 \pm 0,1$

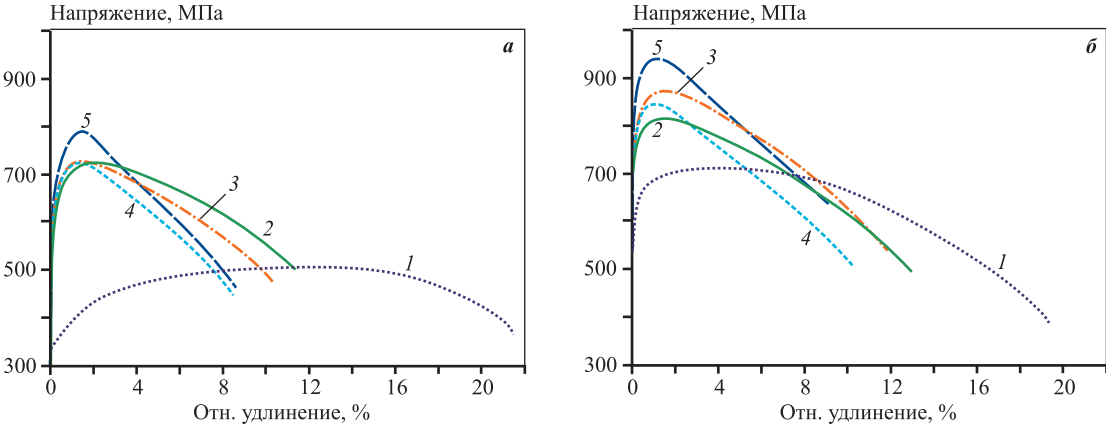


Рис. 5. Механические свойства сплава Zr–2,5Nb в КЗ-состоянии и после РКУП (а), а также после закалки и РКУП (б)

а: 1 – КЗ; 2 – КЗ + РКУП ($n = 4$), продольное сечение; 3 – КЗ + РКУП ($n = 8$), продольное сечение; 4 – КЗ + РКУП ($n = 4$), поперечное сечение; 5 – КЗ + РКУП ($n = 8$), поперечное сечение
б: 1 – закалка; 2 – закалка + РКУП ($n = 2$), продольное сечение; 3 – закалка + РКУП ($n = 4$), продольное сечение; 4 – закалка + РКУП ($n = 2$), поперечное сечение; 5 – закалка + РКУП ($n = 4$), поперечное сечение

Fig. 5. Mechanical properties of the Zr–2.5Nb alloy in its CG state and after ECAP (а), as well as after quenching + ECAP (б)

а: 1 – CG; 2 – CG + ECAP ($n = 4$), longitudinal section; 3 – CG + ECAP ($n = 8$), longitudinal section; 4 – CG + ECAP ($n = 4$), cross section; 5 – CG + ECAP ($n = 8$), cross section
б: 1 – quenching; 2 – quenching + ECAP ($n = 2$), longitudinal section; 3 – quenching + ECAP ($n = 4$), longitudinal section; 4 – quenching + ECAP ($n = 2$), cross section; 5 – quenching + ECAP ($n = 4$), cross section

релаксации в наноструктуре [8; 20; 21] и дополнительного заметного измельчения структуры и, соответственно, роста прочности не происходит. Это подтверждается и данными РСА по микроискажениям. После РКУП значения прочности и предела текучести в поперечном сечении (направлении) прутка РКУП несколько выше, чем в продольном, что наблюдалось и для других металлов и сплавов [9] и может объясняться формированием специфической текстуры РКУП [9].

Закалка Zr–2,5Nb позволяет значительно упрочнить материал за счет образования пластинчатой структуры, полного растворения частиц Nb и, соответственно, твердорастворного упрочнения. После закалки с температуры 890 °С сплав имеет повышенные прочностные характеристики (сопоставимые с состоянием «исходное КЗ + РКУП в 8 проходов»): предел текучести 635 МПа, предел прочности 718 МПа. Пластичность после закалки снижается до ~19 %, равномерное удлинение

падает почти в 4 раза (с 12,0 до 3,6 %), что может быть характерно для метода упрочнения закалкой и формирования тонкопластинчатой структуры. Применение к закаленному состоянию деформации методом РКУП с $n = 4$ позволяет повысить предел текучести и прочности в 1,2 раза: $\sigma_{0,2} = 772 \pm 11$ МПа, $\sigma_b = 864 \pm 8$ МПа (в продольном направлении). Пластичность также снижается с 18,8 до 11,7 %, равномерное удлинение составляет 1,7 %. Достигнутый уровень прочности 864 ± 8 МПа несколько выше полученного в работе [11] со сложным режимом РКУП в 6 циклов и с понижением температуры до 350 °C. Для РКУП закаленного состояния значения прочности и предела текучести в поперечном сечении (направлении) прутка РКУП несколько выше, чем в продольном сечении. Так, значения прочности и предела текучести при РКУП с $n = 4$ закаленного состояния в поперечном сечении достигают соответственно 935 и 846 МПа — это наибольшие показатели для настоящих исследований и для достигнутых результатов при РКУП сплава Zr–2,5Nb по литературным данным.

3. Обсуждение

Структура циркониевого сплава Zr–2,5Nb в крупнозернистом состоянии состоит из равноосных зерен Zr размером в несколько микрон и частиц Nb, часто распределенных неравномерно как в теле зерна, так и по границам зерен. РКУП при $t = 300$ °C приводит к измельчению структуры, и зерно становится размером около 260 нм, при этом происходят также измельчение частиц Nb и их частичное растворение за счет деформационно-индуцированного «растворения» при ИПД. В предыдущих исследованиях при РКУП с температурой 400 °C наблюдалось полное растворение частиц Nb после ИПД, что, видимо, обусловлено более высокой температурой деформации (400 °C). В результате РКУП при $t = 300$ °C процесс растворения происходит не в полной мере (см. рис. 1). Возможными механизмами растворения частиц Nb являются активное скольжение дислокаций через частицы, образование вакансий при деформации и активизация диффузии при температуре, которые приводят к переходу атомов Nb в решетку матрицы циркония, в результате чего происходит частичное растворение частиц Nb [9].

Снижение температуры РКУП-деформации до 300 °C (по сравнению с 400 °C в работах [10; 13])

позволило сильнее измельчить структуру, а оставшиеся частицы могут упрочнять матрицу по механизму Орована. В результате деформации методом РКУП при $t = 300$ °C предел текучести материала превышает значения, достигнутые в работах [10; 13].

Предварительная закалка сплава Zr–2,5Nb растворяет частицы Nb в матрице, создает тонкопластинчатую структуру и заметно повышает прочность. Последующее РКУП закаленного сплава приводит к фрагментации пластин и образованию ультрамелкозернистой структуры с зернами, близкими к равноосным, со средним размером зерна ~190 нм. РКУП закаленного состояния способствует дополнительному росту прочности относительно закаленного состояния. В результате закалки и последующего РКУП с $n = 4$ возможно получение наиболее высоких прочностных характеристик — выше прочности после РКУП в 8 проходов КЗ-состояния.

Известно, что деформация методом РКУП для большинства металлов и сплавов приводит к измельчению структуры до размеров в диапазоне 200–300 нм. Как правило, для более значительного повышения прочностных свойств материал подвергают либо дальнейшему РКУП с понижением температуры, либо другим методам деформации, в частности волочению. Эти два процесса могут быть осложнены, прежде всего, из-за недостаточной пластичности упрочненного ИПД материала. Однако определенные термообработки, например закалка или старение, позволяют изначально подготовить его структуру перед РКУП, сформировать дополнительные границы, способствующие измельчению зерна при РКУП. В случае циркониевого сплава Zr–2,5Nb закалка приводит к твердорастворному упрочнению за счет атомов Nb в матрице и образованию множества границ мартенситной тонкопластинчатой структуры. Причина повышенной прочности состояния «закалка + РКУП в 4 прохода» может быть связана как с повышенным твердорастворным упрочнением, так и с более сильным измельчением исходной тонкопластинчатой структуры при последующем РКУП. Вероятно также, что при РКУП закаленного состояния происходит частичный распад твердого раствора с возможным выделением упрочняющих наночастиц Nb (которые не удалось зафиксировать ПЭМ, но о распаде твердого раствора свидетельствуют данные РСА о параметре решетки).

Выводы

Исследование микроструктуры и механических свойств циркониевого сплава Zr–2,5%Nb, подвергнутого деформации методом РКУП при температуре 300 °С, как в исходном крупнозернистом состоянии, так и после закалки, показало следующее:

1. Структура сплава в КЗ-состоянии подвергается измельчению с формированием высокоугловых границ и образованием зерен со средним размером ~260 нм. В результате РКУП при $t = 300$ °С не происходит полного растворения частиц Nb (как отмечено в других работах), что может быть связано с замедлением процессов диффузии при «деформационно-индуцированном растворении».

2. Наблюдается повышение прочностных характеристик КЗ-сплава в 1,4–1,8 раза после РКУП в 4 и 8 проходов. Пластичность сплава снижается с 21,4 до 8,6 %, а равномерное удлинение уменьшается с 12,0 до 1,3 %.

3. Предварительная термообработка сплава в виде закалки перед деформацией позволяет сформировать тонкопластинчатую структуру, создавая тем самым дополнительные границы, которые способствуют измельчению зерна при РКУП-деформации. Дополнительным упрочнением при закалке является твердорастворное упрочнение, которое достигается за счет полного растворения частиц Nb в матрице сплава.

4. По результатам механических испытаний отмечается повышение предела текучести закаленного сплава после РКУП в 2,3 раза по сравнению с крупнозернистым состоянием. Предел прочности возрастает до 864 и 935 МПа в продольном и поперечном сечениях соответственно. Тем самым предварительная закалка и последующее РКУП в 4 прохода позволяют получить более высокие прочностные характеристики, чем после РКУП в 8 проходов КЗ-состояния.

Список литературы/ References

- Chopra D., Gulati K., Ivanovski S. Towards clinical translation: optimized fabrication of controlled nanostructures on implant-relevant curved zirconium surfaces. *Nanomaterials*. 2021;11(4):868. <https://doi.org/10.3390/nano11040868>
- Lee D.B.N., Roberts M., Bluchel C.G., Odell R.A. Zirconium: biomedical and nephrological applications. *ASAIO Journal*. 2010;56:550–556. <https://doi.org/10.1097/MAT.0b013e3181e73f20>
- Rosalbino F., Macciò D., Giannoni P., Quarto R., Saccone A. Study of the in vitro corrosion behavior and biocompatibility of Zr–2,5Nb and Zr–1.5Nb–1Ta (at.%) crystalline alloys. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2011;22:1293–1302. <https://doi.org/10.1007/s10856-011-4301-z>
- Головин К.И. Клинико-экспериментальное обоснование ортопедического лечения с применением внутрикостных винтовых имплантатов из циркония: Автореф. дис. канд. мед. наук. М.: Московский государственный медико-стоматологический университет, 2002.
- AlFarraj A.A., Sukumaran A., Al Amri M.D., Van Oirschot A.B., Jansen J.A. A comparative study of the bone contact to zirconium and titanium implants after 8 weeks of implantation in rabbit femoral condyles. *Odontology*. 2018;106:37–44. <https://doi.org/10.1007/s10266-017-0296-3>
- He X., Reichl F.-X., Milz S., Michalke B., Wu X., Sprecher C.M., Yang Y., Gahlert M., Röhling S., Kniha H., Hickel R., Högg C. Titanium and zirconium release from titanium- and zirconia implants in mini pig maxillae and their toxicity in vitro. *Dental Materials*. 2020;36:402–412. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2020.01.013>
- Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Bulk nanostructured materials: fundamentals and applications. 1st ed. Wiley, 2013.
- Zhilyaev A.P., Valiev R.Z., Langdon T.G. Ultrafine-grained metallic materials and coatings. *Advanced Engineering Materials*. 2020;22(10):2001012. <https://doi.org/10.1002/adem.202001012>
- Valiev R.Z., Parfenov E.V., Raab G.I., Semenova I.P., Dluhoš L. Bulk nanostructured metals for advanced medical implants and devices. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 5th International Conference Recent Trends in Structural Materials* (14–16 November 2018). 2018;461:012089. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/461/1/012089>
- Terent'ev V.F., Dobatkin S.V., Nikulin S.A., Kopylov V.I., Prosvirin D.V., Rogachev S.O., Bannykh I.O. Effect of equal-channel angular pressing on the fatigue strength of titanium and a zirconium alloy. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2011;201:981–988. <https://doi.org/10.1134/S0036029511100119>
- Nikulin S.A., Rozhnov A.B., Rogachev S.O., Khatkevich V.M., Turchenko V.A., Khotulev E.S. Investigation of structure, phase composition, and mechanical properties of Zr–2,5% Nb alloy after ECAP. *Materials Letters*. 2016;169:223–226. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.01.148>
- Nikulin S.A., Rogachev S.O., Rozhnov A.B., Gorshen-

- kov M.V., Kopylov V.I., Dobatkin S.V. Resistance of alloy Zr–2,5%Nb with ultrafine-grain structure to stress corrosion cracking. *Metal Science and Heat Treatment*. 2012;54:407–413.
<https://doi.org/10.1007/s11041-012-9522-3>
13. Kukareko V.A., Kopylov V.I., Kononov A.G., Rogachev S.O., Nikulin S.A., Dobatkin S.V. Structural transformations during heating of a Zr–2,5%Nb alloy subjected to equal-channel angular pressing. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2010;2010:642–647.
<https://doi.org/10.1134/S0036029510070116>
 14. Gunderov D., Stotskiy A., Lebedev Y., Mukaeva V. Influence of HPT and accumulative high–pressure torsion on the structure and Hv of a zirconium alloy. *Metals*. 2021;11(4):573.
<https://doi.org/10.3390/met11040573>
 15. Chai L., Xia J., Zhi Y., Chen K., Wang T., Song B., Guo N. Strengthening or weakening texture intensity of Zr alloy by modifying cooling rates from $\alpha + \beta$ region. *Materials Chemistry Physics*. 2018;213:414–421.
 16. Kishore R., Singh R.N., Dey G.K., Sinha T.K. Age hardening of cold-worked Zr–2,5wt%Nb pressure tube alloy. *Journal of Nuclear Materials*. 1992;187:70–73.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(92\)90320-K](https://doi.org/10.1016/0022-3115(92)90320-K)
 17. Страумал Б.Б., Заворотнев Ю.Д., Давдян Г.С. Кручение под высоким давлением и фазовые превращения в металлических сплавах. *Физика и техника высоких давлений*. 2022;32(4):5–29.
Straumal B.B., Zavorotnev Yu.D., Davdyan G.S. High-pressure torsion and phase transformations in metal alloys. *Physics and High Pressure Technology*. 2022;32(4):5–29. (In Russ.).
 18. Глезер А.М., Сундеев Р.В., Шалимова А.В., Метлов Л.С. Физика больших пластических деформаций. *Успехи физических наук*. 2023;193(1):33–62.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.07.039024>
Glaser A.M., Sundeev R.V., Shalimova A.V., Metlov L.S. Physics of severe plastic deformation. *Physics—Uspekhi*. 2023;66(1):32–58.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.07.039024>
 19. Гундеров Д.В. Некоторые закономерности аморфизации и нанокристаллизации при интенсивной пластической деформации кристаллических и аморфных многокомпонентных сплавов. *Исследовано в России (электронный журнал)*. 2006;151:1404–1413.
Gunderov D.V. Some regularities of amorphization and nanocrystallization at intensive plastic deformation of crystalline and amorphous multicomponent alloys. *Investigated in Russia (Electronic journal)*. 2006;151:1404–1413. (In Russ.).
 20. Разумов И.К., Ермаков А.Е., Горностырев Ю.Н., Страумал Б.Б. Неравновесные фазовые превращения в сплавах при интенсивной пластической деформации. *Успехи физических наук*. 2020;190:785–810.
<https://doi.org/10.3367/UFNe.2019.10.038671>
Razumov I.K., Yermakov A.E., Gornostyrev Y.N., Straumal B.B. Nonequilibrium phase transformations in alloys under severe plastic deformation. *Physics—Uspekhi*. 2020;63:733–757.
<https://doi.org/10.3367/UFNe.2019.10.038671>
 21. Тейтель И., Метлов Л.С., Гундеров Д.В., Корзников А.В. О природе индуцируемых интенсивными пластическими деформациями структурных и фазовых превращениях в твердых телах. *Физика металлов и металловедение*. 2012;113(12):1–8.
Teitel I., Metlov L.S., Gunderov D.V., Korznikov A.V. On the nature of structural and phase transformations induced by severe plastic deformations in solids. *Physics of Metals and Metallurgy*. 2012;113(12):1–8. (In Russ.).
 22. Chai L., Xia J., Zhi Y., Chen K., Wang T., Song B., Guo N. Strengthening or weakening texture intensity of Zr alloy by modifying cooling rates from $\alpha + \beta$ region. *Materials Chemistry and Physics*. 2018;213:414–421.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.044>

Информация об авторах

Дмитрий Валерьевич Гундеров — д.ф.-м.н., вед. науч. сотрудник Института физики молекул и кристаллов (ИФМК) УФИЦ РАН, гл. науч. сотрудник Уфимского университета науки и технологий (УУНиТ).

<https://orcid.org/0000-0001-5925-4513>

E-mail: dimagun@mail.ru

Андрей Геннадиевич Стоцкий — мл. науч. сотрудник УУНиТ.

<https://orcid.org/0000-0002-2667-1115>

E-mail: stockii_andrei@mail.ru

Софья Дмитриевна Гундерова — студент бакалавриата УУНиТ, лаборант-исследователь ИФМК УФИЦ РАН.

<https://orcid.org/0009-0005-7986-8156>

E-mail: gynderova@mail.ru

Вета Робертовна Аубакирова — к.т.н., ст. науч. сотрудник УУНиТ.

<https://orcid.org/0000-0002-8483-6408>

E-mail: veta_mr@mail.ru

Алексей Юрьевич Демин — д.т.н., доцент, заведующий кафедрой электронной инженерии УУНиТ.

<https://orcid.org/0000-0002-6668-3356>

E-mail: deminal77@yandex.ru

Information about the authors

Dmitry V. Gunderov — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head Researcher of the Institute of Physics of Molecules and Crystals, Chief Researcher of the Ufa University of Science and Technology.

<https://orcid.org/0000-0001-5925-4513>

E-mail: dimagun@mail.ru

Andrey G. Stotskiy — Junior Researcher, Ufa University of Science and Technology.

<https://orcid.org/0000-0002-2667-1115>

E-mail: stockii_andrei@mail.ru

Sofia D. Gunderova — Undergraduate Student of the Ufa University of Science and Technology, Research Laboratory Assistant of the Institute of Physics of Molecules and Crystals.

<https://orcid.org/0009-0005-7986-8156>

E-mail: gynderova@mail.ru

Veta R. Aubakirova — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Ufa University of Science and Technology.

<https://orcid.org/0000-0002-8483-6408>

E-mail: veta_mr@mail.ru

Alexey Yu. Demin — Dr. Sci. (Eng.), Associate Prof., Head of the Department of Electronic Engineering, Ufa University of Science and Technology.

<https://orcid.org/0000-0002-6668-3356>

E-mail: deminal77@yandex.ru

Вклад авторов

Д.В. Гундеров — определение цели работы и ее концепции, участие в написании статьи.

А.Г. Стоцкий — исследование микроструктуры и механических свойств, участие в написании статьи и в обсуждении результатов.

С.Д. Гундерова — проведение рентгенофазового анализа, участие в обсуждении результатов.

В.Р. Аубакирова — участие в написании статьи и обсуждении результатов.

А.Ю. Демин — участие в написании статьи, анализ результатов.

Contribution of the authors

D.V. Gunderov — defined the problem statement and study concept, authored the paper.

A.G. Stotskiy — conducted studies on microstructure and mechanical properties, contributed to paper authoring and discussions.

S.D. Gunderova — performed XRD analysis, participated in discussions.

V.R. Aubakirova — contributed to paper authoring and discussions.

A.Yu. Demin — authored the paper, analyzed the results.

Статья поступила в редакцию 11.12.2023, доработана 26.01.2024, подписана в печать 07.02.2024

The article was submitted 11.12.2023, revised 26.01.2024, accepted for publication 07.02.2024