

УДК 538.911; 548.4; 669.292.5; 620.186.8

DOI: 10.17223/00213411/64/7/36

И.В. СМЕРНОВ, К.В. ГРИНЯЕВ, А.Н. ТЮМЕНЦЕВ, А.Д. КОРОТАЕВ, Ю.П. ПИНЖИН,
И.А. ДИТЕНБЕРГ, В.М. ЧЕРНОВ, М.М. ПОТАПЕНКО

ВЛИЯНИЕ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ МИКРОСТРУКТУРЫ, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ СПЛАВА V–Cr–Ta–Zr *

Проведено исследование особенностей структурно-фазового состояния, термической стабильности, характеристик механических свойств и особенностей разрушения сплава V–Cr–Ta–Zr после химико-термической обработки по методу неравновесного внутреннего окисления. Установлено, что, в отличие от химико-термической обработки в дефектном состоянии, эффективное влияние кислорода при введении в материал со стабилизированной структурой наблюдается только при его высоких концентрациях. При таких концентрациях кислорода, обеспечивающих максимальное связывание Zr в частицы на основе ZrO_2 , изучаемый сплав демонстрирует высокий уровень термической стабильности и прочностных свойств. Указанные эффекты связаны с реализацией дисперсного упрочнения по механизму Орована на наноразмерных частицах ZrO_2 , характеризующихся высокой термической стабильностью. Концентрация и характер распределения кислорода в совокупности определяют пространственное распределение формируемых при химико-термической обработке наноразмерных частиц ZrO_2 , что проявляется в особенностях разрушения материала при разных температурах.

Ключевые слова: сплавы ванадия, химико-термическая обработка, микроструктура, механические свойства, термическая стабильность, особенности разрушения.

Введение

Малоактивируемые ванадиевые сплавы являются перспективными конструкционными материалами для использования в энергетических установках нового поколения [1–3]. В этой связи повышение эффективности дисперсного упрочнения рассматривается в качестве одного из основных направлений улучшения эксплуатационных свойств таких сплавов при повышенных температурах [4–9].

Как известно [10, 11], напряжение Орована в сплавах с дисперсным упрочнением зависит от объемной доли и дисперсности частиц вторых фаз. При этом если повышение дисперсности вторых фаз в сплавах после выплавки может быть реализовано путем дробления, растворения и перераспределения исходных грубодисперсных выделений в процессе термомеханических обработок (ТМО) [12, 13], то увеличение ее объемной доли возможно только методами химико-термической обработки (ХТО) [6, 9, 14, 15]. После ХТО ванадиевых сплавов разных систем (V–Zr–C и V–Mo–Zr–C [6], V–Cr–Ti [14], V–Cr–W–Zr [9, 15]) было установлено, что при высоких (более 1 ат. %) концентрациях кислорода образование фронта окисления происходит путем реализации механизма неравновесного внутреннего окисления на расстояниях, сравнимых с полутолщиной образца. Формируемые в области фронта окисления путем выделения из твердого раствора, а также путем окисления исходных карбидных частиц наноразмерные (3–20 нм) оксиды на основе ZrO_2 обеспечивают повышение высокотемпературной прочности и термической стабильности таких сплавов.

В настоящей работе проведено изучение влияния ХТО на термическую стабильность микроструктуры, механические свойства и особенности разрушения сплава V–Cr–Ta–Zr.

Материалы и методика исследования

В работе использован сплав V – 6.99 Cr – 1.8 Ta – 0.45 Zr – 0.174 O – 0.138 C – 0.034 N (ат. %) (далее V–Cr–Ta–Zr) производства АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. А.А. Бочвара» (Москва). Образцы из указанного сплава подвергали термомеханической обработке по стандартному режиму [12], который предполагает чередование деформации прокаткой (до $\varepsilon \approx 50\%$) при комнатной температуре с часовыми промежу-

* Работа выполнена в рамках госзадания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0008.

точными отжигами при температуре 1000 °С в вакууме. После ТМО проведен часовой стабилизирующий отжиг в вакууме при 1100 °С.

ХТО осуществлялась по режиму [6, 9, 13, 14]: термообработка на воздухе (формирование поверхностной окалины) при температуре 620 °С; вакуумный ступенчатый (с повышением температуры от 620 до 1000 °С) отжиг продолжительностью 10 ч для перевода кислорода поверхностной окалины внутрь образцов. Время термообработки на воздухе определяет концентрацию вводимого кислорода. Взвешивание образцов до и после окисления проведено на электронных лабораторных весах GH-200 фирмы A&DCOLTD с точностью $\sim 10^{-4}$ г. На основе этих данных определена общая концентрация кислорода (C_O) с учетом химического состава изучаемого сплава. В табл. 1 приведены данные по C_O и оценки объемной доли (f) частиц вторых фаз на основе ZrO_2 в зависимости от продолжительности (t_O) формирования поверхностной окалины.

Таблица 1

Общая концентрация кислорода (C_O) и оценки объемной доли (f) частиц ZrO_2 в зависимости от продолжительности (t_O) формирования поверхностной окалины

t_O , мин	10	40	150
C_O , ат. %	0.56±0.05	0.84±0.02	1.20±0.05
f , %	0.69	1.04	1.47

Получение картин дифракции обратно рассеянных электронов (Electron Backscatter Diffraction (EBSD)) выполнено с использованием сканирующего электронно-ионного микроскопа FEI Quanta 200 3D (30 кВ). Кикучи-картины, формируемые обратно рассеянными электронами, автоматически индицировались программой «TSL OIM data collection». Обработка и анализ полученного массива данных осуществлялись с помощью программного обеспечения «TSL OIM analysis». Изучение фрактограмм после растяжения при разных температурах проведено методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Tescan Vega 3 SBH (30 кВ).

Исследования методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выполнены на электронном микроскопе Philips CM 12 (120 кВ). Тонкие фольги получали путем струйной электролитической полировки на установке «МИКРОН-3М» в 20 %-м растворе серной кислоты в метаноле при напряжении 15 В.

Механические испытания образцов в форме двойных лопаток с размерами рабочей части 13×2×1 мм осуществляли методом активного растяжения со скоростью $\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ в вакууме $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ Па при температурах 20 и 800 °С.

Микротвердость (Hit) определена методом Оливера-Фарра на приборе «CSM Instruments» TTX-NHT2 (пирамидка Берковича). Скорость нагрузки и разгрузки индентора составляла 0.5 Н/мин. Время выдержки под максимальной нагрузкой (0.25 Н) – 15 с.

Результаты и их обсуждение

Структурно-фазовое состояние сплава V–Cr–Ta–Zr после ТМО изучено в работе [16]. Показано, что зеренная структура преимущественно представлена мелкими зернами размерами от 3 до 15 мкм и отдельными крупными зернами размерами 30 мкм и более. Средний размер зерен составляет ≈ 12 мкм. Скалярная плотность дислокаций не превышает $\sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Гетерофазная структура характеризуется тремя фракциями частиц вторых фаз (карбиды и оксикарбонитриды на основе циркония): крупные (1–2 мкм), средние (50–400 нм) и наноразмерные (3–10 нм).

На рис. 1, а приведена карта угловой ориентации зерен изучаемого сплава после ХТО с заключительным отжигом при 1000 °С в случае $C_O = 1.2$ ат. %. Представленная зеренная структура мало отличается от состояния после ТМО с заключительным отжигом при 1100 °С [16]. При этом на фоне зерен размерами от 5 до 20 мкм редко встречаются отдельные крупные зерна, размеры которых в направлении прокатки (НП) почти на порядок превышают средний размер зерен, составляющий 12 мкм. В зернах наблюдается слабая градиентная окраска, свидетельствующая о наличии структурных состояний с непрерывным типом изменения ориентации. Каких-либо существенных различий в размерах и морфологии зерен вблизи поверхности окисления и на удалении от нее не обнаружено (рис. 1, а). Таким образом, в случае ХТО стабилизированных после ТМО образцов на основе данных об особенностях зеренной структуры не представляется возможным проанализировать характер распространения фронта окисления, в отличие от окисления в дефектном

состоянии [9]. Так как ХТО проведена в стабилизированном состоянии, то в случае $C_O = 0.86$ и 0.56 ат. % наблюдается аналогичная зеренная структура.

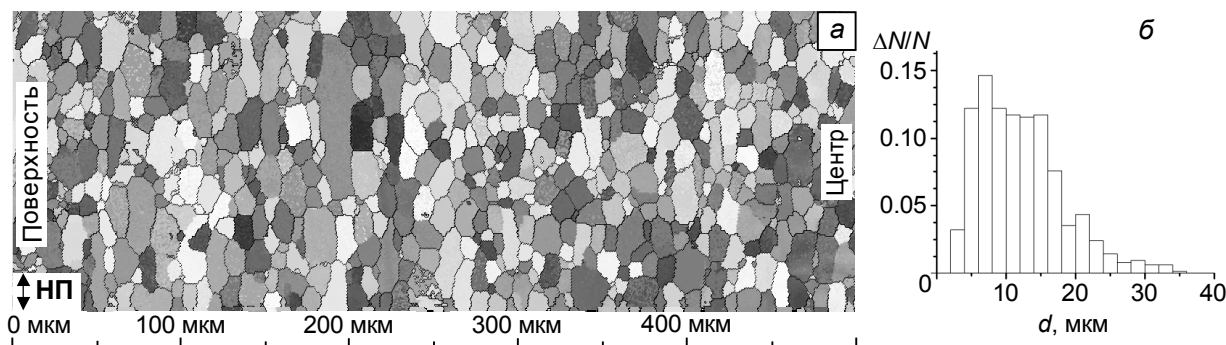


Рис. 1. Карта угловой ориентации зерен (а) и гистограмма распределения зерен по размерам (б) сплава V–Cr–Ta–Zr после ХТО ($C_O = 1.2$ ат. %) с заключительным отжигом при 1000 °C . СЭМ, EBSD

Влияние ХТО в случае введения разных концентраций кислорода проявляется в значениях микротвердости, измеряемых на различных расстояниях от поверхности окисления (рис. 2). Как видно, при $C_O = 0.56$ ат. % значения микротвердости в приповерхностном слое глубиной до 200 мкм включительно составляют ~ 2.3 ГПа. При дальнейшем удалении от поверхности до 250 мкм и более H_{it} снижается примерно до 2.15 ГПа. На глубине от 300 до 500 мкм значения микротвердости находятся в интервале $2\text{--}2.1$ ГПа и не зависят от расстояния от поверхности окисления. В то же время при $C_O = 1.20$ ат. % микротвердость вблизи поверхности (50 мкм) составляет 4.66 ГПа и плавно уменьшается до 2.71 ГПа по мере удаления от поверхности на расстояние 350 мкм . На расстоянии 400 мкм и более микротвердость составляет 2.5 ГПа. Для сравнения после ТМО с отжигом 1100 °C H_{it} составляет ~ 1.9 ГПа.

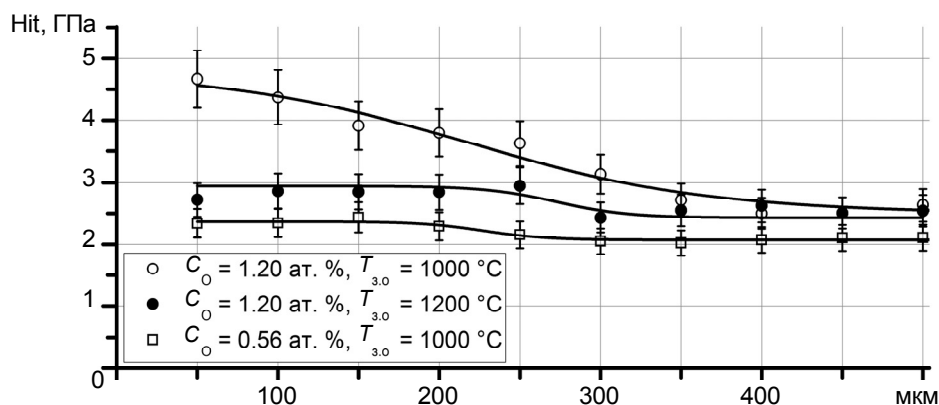


Рис. 2. Значения микротвердости сплава V–Cr–Ta–Zr после ХТО с разными концентрациями кислорода в зависимости от расстояния от поверхности окисления. Температура заключительного отжига 1000 °C

Установлено, что представленная выше специфика изменения микротвердости образцов сплава V–Cr–Ta–Zr после ХТО является следствием выделения упрочняющих частиц вторых фаз на основе оксида циркония в зависимости от распределения кислорода по глубине. Фактически, представленные на рис. 2 зависимости значений микротвердости от расстояния от поверхности окисления отображают распространение фронта внутреннего окисления в случае введения разных концентраций кислорода.

В процессе совместного анализа с данными по микротвердости установлено, что фронт окисления характеризуется наличием частиц на основе ZrO_2 на фоне отсутствия исходных частиц на основе карбидов и оксикарбонитридов. На рис. 3 приведены электронно-микроскопические изображения гетерофазной структуры сплава V–Cr–Ta–Zr, иллюстрирующие частицы вторых фаз внутри фронта окисления после ХТО с $C_O = 1.2$ ат. %. Крупные частицы ZrO_2 размерами от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров хаотичным образом располагаются по грани-

цам и в объеме зерен (рис. 3, *а*), в то время как наноразмерные (3–15 нм) частицы распределены почти однородным образом по объему материала (рис. 3, *б*). Аналогичные особенности ранее были обнаружены в цирконий-содержащих ванадиевых сплавах системы V–Cr–W–Zr после подобной ХТО [9]. Как известно [10], именно объемная доля и дисперсность подобных наноразмерных частиц определяют уровень напряжений Орована в дисперсноупрочненных сплавах.

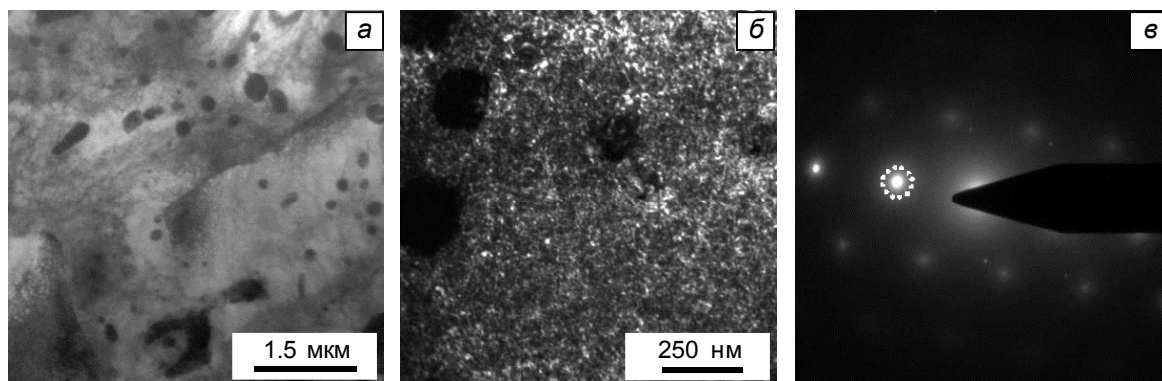


Рис. 3. Гетерофазная структура сплава V–Cr–Ta–Zr после ХТО ($C_O = 1.2$ ат. %) с отжигом при 1000 °С: *а*, *б* – светлопольное и темнопольное изображения соответственно; *в* – картина микродифракции. ПЭМ

Помимо влияния на уровень микротвердости, характеризующиеся высокой термической стабильностью наноразмерные частицы ZrO_2 способствуют повышению термической стабильности зеренной структуры внутренне окисленного сплава V–Cr–Ta–Zr. На рис. 4, *а* приведена карта ориентации зеренной структуры изучаемого сплава после ХТО ($C_O = 1.2$ ат. %) и стабилизирующего отжига при 1200 °С. Как видно, после этого отжига структурное состояние практически не претерпевает каких-либо значимых изменений (рис. 4, *а*). На соответствующей гистограмме (рис. 4, *б*) наблюдается незначительное перераспределение зерен по размеру в том же интервале, как и после отжига при 1000 °С (см. рис. 1), более того, средний размер зерен по-прежнему составляет 12 мкм.

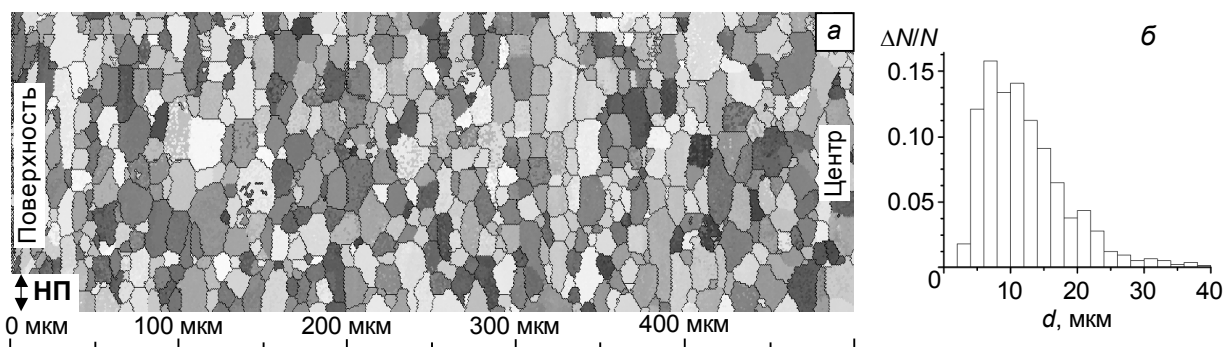


Рис. 4. Карта угловой ориентации зерен (*а*) и гистограммы распределения зерен по размерам (*б*) сплава V–Cr–Ta–Zr после ХТО ($C_O = 1.2$ ат. %) и стабилизирующего отжига при 1200 °С. СЭМ, EBSD

Микротвердость после отжига при 1200 °С ($C_O = 1.2$ ат. %) на расстоянии от поверхности до 300 мкм включительно находится в интервале 2.75–2.85 ГПа, а на расстоянии 350–500 мкм $H_{it} \sim 2.5$ ГПа, что свидетельствует о высокой термической стабильности материала.

На рис. 5 представлены кривые (σ – ϵ) растяжения при 20 и 800 °С образцов сплава V–Cr–Ta–Zr после ХТО с разными концентрациями кислорода. Соответствующие значения прочности ($\sigma_{0.1}$, σ_B) и пластичности (δ) при указанных температурах растяжения в зависимости от концентрации введенного кислорода приведены в табл. 2.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что последовательное повышение C_O во внутренне окисленном сплаве V–Cr–Ta–Zr сопровождается линейным увеличением значений $\sigma_{0.1}$ и σ_B при 20 и 800 °С (табл. 2). Несмотря на увеличение C_O , пластичность остается высокой.

Таблица 2

Предел текучести $\sigma_{0.1}$, предел прочности σ_B и пластичность δ сплава V–Cr–Ta–Zr после ХТО в зависимости от C_O и температуры растяжения. Стабилизирующий отжиг при 1000 °С

C_O , ат. %	$T = 20\text{ °C}$			$T = 800\text{ °C}$		
	$\sigma_{0.1}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{0.1}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
0.56 ± 0.05	330–346	473–478	16–20	206–211	293–296	17–18
0.84 ± 0.02	450–455	580–590	16–17	262–263	337–348	17–18
1.20 ± 0.05	603–640	730–766	15–19	313–336	368–388	10–14

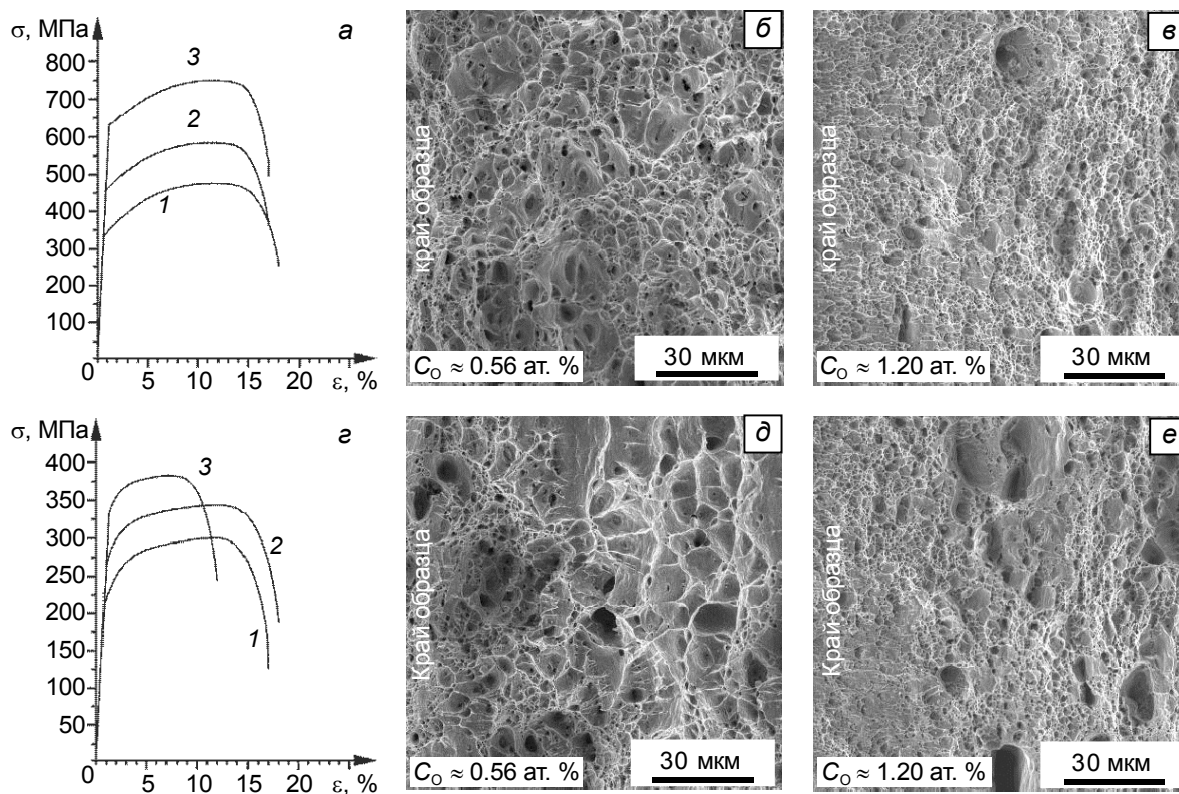


Рис. 5. Кривые σ – ε и фрактограммы (СЭМ) внутренне окисленных образцов сплава V–Cr–Ta–Zr после растяжения при 20 °С (а, б, в) и 800 °С (г, д, е); кр. 1 – $C_O \approx 0.56$ ат. %; кр. 2 – $C_O \approx 0.81$ ат. %; кр. 3 – $C_O \approx 1.20$ ат. %

Влияние концентрации введенного при ХТО кислорода прослеживается и на соответствующих фрактограммах (рис. 5, б, в, д, е). После растяжения при 20 °С вне зависимости от C_O излом характеризуется вязким типом разрушения. В случае $C_O = 0.56$ ат. % в основном наблюдаются ячейки размерами до 1–5 мкм (рис. 5, б). При более высоких концентрациях кислорода ($C_O = 0.84$ и 1.20 ат. %) ячейки имеют размеры от 0.5 до 3 мкм, а на их фоне встречаются крупные отдельные ячейки размером до 10 мкм (рис. 5, в). Следует заметить, что вне зависимости от C_O вблизи края образца, характеризуемого более высокой плотностью частиц второй фазы, размеры ячеек меньше по сравнению с центральной областью.

После растяжения при 800 °С для образцов с разной C_O характерно сохранение вязкого типа разрушения, при этом усиливаются различия между рельефом в приповерхностном слое и центральной части образцов (рис. 5, д, е). В случае $C_O = 0.56$ и 0.84 ат. % размеры ячеек в центральной области излома увеличиваются до 6–10 мкм и 4–7 мкм соответственно, в то время как в приповерхностном слое ячейки почти не меняются по сравнению с растяжением при 20 °С (рис. 5, д). Повышение температуры растяжения приводит к увеличению плотности крупных ячеек в центральной области образцов $C_O = 1.20$ ат. % (рис. 5, е) на фоне рельефа, который идентичен растяжению при 20 °С (рис. 5, в).

При всех температурах растяжения на боковых поверхностях образцов не обнаружено раскрытия трещин по границам зерен, что свидетельствует об их высокой адгезионной прочности.

Сопоставление полученных результатов показывает (табл. 1 и 2), что увеличение концентрации кислорода, которая определяет объемную долю частиц второй фазы внутренне окисленных образцов, способствует повышению кратковременной прочности как при 20 °С, так и при 800 °С. Для сравнения, в состоянии перед окислением (после ТМО) в случае карбидного упрочнения $\sigma_{0.1}$ при 20 °С составляет 268 МПа, а при 800 °С – 164 МПа [16]. При этом наблюдается высокий (~ 30%) уровень пластичности.

В [17] нами было показано, что формирование высокодефектного состояния способствует повышению скорости образования поверхностной окалины на образцах сплава V–Cr–Ta–Zr. Полученные в настоящей работе результаты демонстрируют, что реализация высоких концентраций кислорода (близких к стехиометрическому соотношению ZrO_2) даже в стабилизированном состоянии обеспечивает существенные эффекты упрочнения. По нашему мнению, это связано с преобладающим вкладом дисперсного типа упрочнения, которое, как уже было отмечено, определяется объемной долей и дисперсностью частиц неметаллических фаз [10, 11]. При этом наноразмерные частицы ZrO_2 , помимо эффективного дисперсного упрочнения, в соответствии с [18] также способствуют закреплению большеугловых границ зерен, что в совокупности обеспечивает повышение термической стабильности материала до 1200 °С ($0.67 T_{пл}$). Как известно [11], такие типы упрочнения ОЦК-сплавов, как твердорастворное и деформационное, крайне чувствительны к температуре и в чистом виде теряют свою эффективность выше $0.4 T_{пл}$. При этом в случае ванадиевых сплавов предполагаемые температуры эксплуатации составляют 750–800 °С ($0.47–0.49 T_{пл}$).

Заключение

Показано, что отличительной особенностью микроструктуры сплава V–Cr–Ta–Zr после ХТО в стабилизированном состоянии является неоднородный характер распределения формируемых частиц ZrO_2 на фоне неизменной зеренной структуры, что выявляется путем измерения микротвердости на различных расстояниях от поверхности окисления.

Следствием увеличения объемной доли и дисперсности частиц ZrO_2 является повышение термической стабильности микроструктуры сплава V–Cr–Ta–Zr и рост значений его кратковременной прочности при 20 и 800 °С. При этом наноразмерные частицы способствуют эффективной реализации дисперсного упрочнения и закреплению большеугловых границ зерен, что в совокупности и обеспечивает основной вклад в упрочнение материала.

Установлено, что пространственное распределение формируемых при химико-термической обработке наноразмерных частиц ZrO_2 определяется концентрацией и характером распределения кислорода и проявляется в особенностях разрушения материала при разных температурах.

Исследование проведено с использованием оборудования ТРЦКП НИ ТГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muroga T., Chen J.M., Chernov V.M. et al. // J. Nucl. Mater. – 2014. – V. 455. – P. 263–268.
2. Zinkle S.J., Möslang A., Muroga T., and Tanigawa H. // Nucl. Fusion. – 2013. – V. 53. – No. 10. – Art. 104024.
3. Chen J.M., Chernov V.M., Kurtz R.J., and Muroga T. // J. Nucl. Mater. – 2011. – V. 417. – P. 289–294.
4. Sakamoto T., Kurishita H., Kobayashi S., and Nakai K. // J. Nucl. Mater. – 2009. – V. 386–388. – P. 602–605.
5. Oda S., Kurishita H., Tsuruoka Y., et al. // J. Nucl. Mater. – 2004. – V. 329–333. – P. 462–466.
6. Tyumentsev A.N., Korotaev A.D., Pinzhin Yu.P., et al. // J. Nucl. Mater. – 2007. – V. 367–370. – P. 853–857.
7. Zheng P.F., Nagasaka T., Muroga T., et al. // Fusion Eng. Des. – 2014. – V. 89. – P. 1648–1652.
8. Nishimura A., Iwahori A., Heo N.J., et al. // J. Nucl. Mater. – 2004. – V. 329–333. – P. 438–441.
9. Ditenberg I.A., Smirnov I.V., Grinyaev K.V., and Tyumentsev A.N. // Mater. Charact. – 2020. – V. 168. – Art. 110517.
10. Мартин Д. У. Микромеханизмы дисперсионного твердения сплавов. – М.: Металлургия, 1983. – 168 с.
11. Трефилов В.И., Моисеев В.Ф. Дисперсные частицы в тугоплавких металлах. – Киев: Наукова думка, 1978. – 320 с.
12. Tyumentsev A.N., Korotaev A.D., Pinzhin Yu.P., et al. // J. Nucl. Mater. – 2004. – V. 329–333. – P. 429–433.
13. Tyumentsev A.N., Ditenberg I.A., Grinyaev K.V., et al. // J. Nucl. Mater. – 2011. – V. 413. – P. 103–106.

14. Potapenko M.M., Chernov V.M., Drobyshev V.A., et al. // Phys. Atomic Nuclei. – 2015. – V. 78. – No. 10. – P. 1087–1091.
15. Chernov V.M., Potapenko M.M., Drobyshev V.A., et al. // Nucl. Mater. Energy. – 2015. – V. 3-4. – P. 17–21.
16. Дитенберг И.А., Смирнов И.В., Цверова А.С. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2018. – Т. 61. – № 5. – С. 115–120.
17. Дитенберг И.А., Смирнов И.В., Цверова А.С. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2018. – Т. 61. – № 8. – С. 124–130.
18. Ditenberg I.A., Tyumentsev A.N., Smirnov I.V., et al. // Phys. Mesomech. – 2019. – V. 22. – № 6. – P. 496–503.

Поступила в редакцию 15.02.2021.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия

Смирнов Иван Владимирович, мл. науч. сотр. ИФПМ СО РАН, ассистент НИ ТГУ, e-mail: smirnov_iv@bk.ru;

Гриняев Константин Вадимович, мл. науч. сотр. ИФПМ СО РАН, инженер НИ ТГУ, e-mail: kvgrinyaev@inbox.ru;

Тюменцев Александр Николаевич, д.ф.-м.н., профессор, гл. науч. сотр. ИФПМ СО РАН, профессор НИ ТГУ, e-mail: tyuments@phys.tsu.ru;

Коротаев Александр Дмитриевич, д.ф.-м.н., профессор, ведущ. науч. сотр. ИФПМ СО РАН, профессор НИ ТГУ, e-mail: korotaev@phys.tsu.ru;

Пинжин Юрий Павлович, к.ф.-м.н., ведущ. науч. сотр. ИФПМ СО РАН, доцент НИ ТГУ, e-mail: pinzhin@phys.tsu.ru;

Дитенберг Иван Александрович, д.ф.-м.н., доцент, ведущ. науч. сотр., зав. лабораторией ИФПМ СО РАН, зав. кафедрой НИ ТГУ, e-mail: ditenberg_i@mail.ru;

Чернов Вячеслав Михайлович, д.ф.-м.н., профессор, гл. науч. сотр. АО «ВНИИНМ», e-mail: chernovv@bochvar.ru;

Потапенко Михаил Михайлович, зам. директора отделения АО «ВНИИНМ», e-mail: MMPotapenko@bochvar.ru.