

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ НА ПРОЧНОСТЬ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Zr-Cr

С.А. Фирстов, Н.П. Бродниковский, Ю.Е. Зубец, С.В. Данько, Е.А. Рокитская, Д.А. Бахонский

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина

E-mail: dep53@ipms.kiev.ua; тел.-факс +38(044)424-25-24

Изучается влияние на дисперсное упрочнение сплавов системы Zr-Cr-состава термической обработки и деформации. Легирование хромом, даже в количестве 0,5 ат. %, приводит к повышению микротвердости в 2-2,5 раза в зависимости от обработки сплавов. Определены условия дисперсного упрочнения доэвтектоидных и заэвтектоидных сплавов выделениями из β -фазы при охлаждении ее до $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения. Установлено, что в сплавах заэвтектоидного состава выделение интерметаллида идет быстрее, чем выделение α -фазы в сплавах доэвтектоидного состава при остывании β -фазы до $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения. Процесс полигонизации при деформации в области температур существования α -фазы облегчается частицами интерметаллида, полученных в результате эвтектоидного превращения.

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы циркония используются для изготовления деталей горячей зоны тепловых ядерных реакторов. Основной задачей при их легировании является, не сильно повысив сечение захвата тепловых нейтронов, подавить вредное воздействия на коррозионную стойкость неконтролируемых металлургических примесей [1]. Особую актуальность разработка новых сплавов приобретает в настоящее время в связи с характерным в мире положением, когда истекает срок службы действующих реакторов, и разработкой новых решений для их замены [2]. Перспективным легирующим элементом является хром. Его добавки используются в промышленных сплавах [1,3], исследуется влияние на коррозионную стойкость [4] и жаростойкость [5], обсуждаются преимущества и возможные механизмы упрочнения [6]. В работе [6] показывается, что упрочнение выделением частиц интерметаллидов при старении пересыщенных твердых растворов для сплавов циркония обладает большей термической стабильностью, чем деформационное упрочнение и упрочнение метастабильными фазами, полученными при закалке. Большой вклад интерметаллидов в упрочнение промышленных сплавов циркония обсуждается в работах [1,3].

В настоящей работе исследовалось влияние содержания хрома и скоростей охлаждения, характерных для технологических процессов получения, на структуру сплавов системы Zr-Cr, а также влияние различных типов выделений на упрочнение сплавов на основе циркония в интервале температур 20...800 °С.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы системы Zr-Cr выплавлялись из йодидного циркония и электролитического хрома. Содержание хрома менялось в пределах от 0 до 8 ат.%. Изучалась структура, фазовый состав,

микротвердость при комнатной температуре и прочность на сжатие в интервале температур 273...1073 К сплавов в литом, после отжига при 1573 К, 4 ч и деформированном после отжига состояниях.

Сплавы в литом состоянии получали аргонодуговым переплавом. После плавки слитки охлаждались на охлаждаемой водой медной изложнице. Скорость охлаждения около 130 К в секунду.

Отжиг проводился в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ Торр, охлаждение с печью со скоростью 1...2 °С в секунду.

Деформация выполнялась на воздухе, поочередной осадкой с разных сторон кубика с ребром около 20 мм. Набиралась логарифмическая деформация 2-2.5. Деформация в каждом направлении осуществлялась в процессе остывания от 1073 до 873 К в течение приблизительно 7...10 с на степень деформации около 0,3. После деформации остывание происходило на стальной плите.

Структурные исследования выполнялись с использованием световой и электронной микроскопии растровой и на просвет. Микротвердость определялась на ПМТ-3 с нагрузкой 100 г. Рентгенографические исследования образцов проводили на дифрактометре Dron-3M с использованием Co-K α -излучения и на дифрактометре HZG-4a в Cu-K α -излучении. Деформация сжатием в температурном интервале 273...1073 К выполнялась на универсальной машине для механических испытаний производства НИКИМП (Россия) типа 1246 со скоростью деформации 10^{-3} с $^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сплавы в литом состоянии были получены методом аргонодуговой плавки. 6-8 раз переплавленная заготовка ставилась над лункой в медной падине и дугой сплавлялась в нее. Для уменьшения кристаллизационной пористости проводилась подпитка средней части слитка при

кристаллизации за счет подплавления дугой верхней части слитка. Время подогрева верха слитка подбиралось так, чтобы создать и питать жидким металлом фронт кристаллизации, но как можно меньше снижать скорость его продвижения. За исключением первого слоя металла, соприкоснувшегося с дном лунки, скорость кристаллизации слитка была приблизительно 1 мм/с. Методика выплавки была направлена на уменьшение влияния отжига структуры после кристаллизации. Средняя скорость остывания слитка на медной охлаждаемой водой падине от температуры 1973 до 973 К была 130 °/с.

Изменения структуры литых сплавов циркония в зависимости от содержания хрома, видимые в световом и растровом микроскопах, демонстрируются на рис. 1. Бесформенные зерна и зубчатые границы, возникающие в сплавах циркония при массовом механизме $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения [6,7], и отдельные пластины мартенсита сохраняются с ростом содержания хрома до 4 ат.%. При 4 ат.% Cr становится видно выделение мелких частиц второй фазы в теле зерен и значительное декорирование ими границ зерен, которые при меньшей концентрации хрома оставались чистыми. При 7 ат.% Cr в сплаве выделений частиц становится еще больше, они крупнее, границы зерен насыщены выделениями. О появлении и росте количества выделений частиц второй фазы при росте содержания хрома можно судить по изменению рельефа поверхности образцов сплавов после травления. С увеличением хрома наблюдается переход от гладкой поверхности к увеличению растрова на частицах второй фазы (см. рис. 1, а,д).

Электронная микроскопия на просвет (см. рис. 1) показывает, что в сплаве с 0,5 ат.% хрома (см. рис. 1, б) выделение частиц не установлено. Видны тонкие, слабо разориентированные ламели колонии, образовавшейся при массивном превращении. В соответствии с [8] в ламелях наблюдаются скопления дислокаций, что является следствием фазового наклепа, который усиливается с ростом легирования. Рост содержания хрома приводит к повышению плотности дислокаций (см. рис. 1,б,г), но в местах, где имеет место выделение второй фазы, наклеп уменьшается, дислокации отсутствуют (см. рис. 1,е). В сплаве с 7 ат.% Cr зерна более равноосные, ограничены выделениями, чистые от дислокаций (см. рис. 1,з). Расшифровка дифракции от частиц показала, что они имеют кристаллическую структуру гексагональной аллотропной модификации Cr_2Zr . В сплаве этого состава кроме мелких выделений второй фазы имеются крупные. Рентгенофазовый анализ сплавов в литом состоянии обнаружил α -Zr в сплавах всех составов. Кубическая модификация интерметаллида Cr_2Zr обнаруживается в сплавах, содержащих 4 ат.% хрома и выше.

Таким образом, можно сделать вывод, что условия плавки приводят к созданию пересыщенной α -фазы при содержании хрома 0...2,2 ат.%. Ни металлографически, ни рентгенографически выделения второй фазы не зафиксировано. При

росте количества хрома до 4 ат.% наблюдается выделение интерметаллидов. Выделения появляются в теле зерен и декоррируют старые границы β -фазы. Выделение частиц есть результат распада пересыщенного твердого раствора на основе β -фазы при остывании.

Для выделения интерметаллидов в сплавах с 2,2 ат.% хрома и ниже и проведения перераспределения выделений в сплавах с большим содержанием хрома была проведена термическая обработка литых сплавов при 1573 К в течение 4 ч. Выбор температуры обусловлен тем, что в соответствии с диаграммой состояния [8] вблизи температуры 1573 К достигается максимальная растворимость хрома и можно достичь твердого раствора во всех исследованных сплавах. Остывание после отжига проводилось с печью. Влияние отжига на структуру литых сплавов с разным содержанием хрома показано на рис. 2.

В отожженном состоянии выделения второй фазы наблюдаются в сплавах всех составов (см. рис. 2). Однако рентгенофазовый анализ обнаружил выделение интерметаллида только в сплавах с содержанием хрома 4 ат.% и больше. В соответствии с диаграммой состояния обильные выделения, хорошо видимые в сплавах с малым содержанием хрома в световой микроскоп (см. рис. 2,а), могут быть частицами α -фазы, которые успевают выделяться из β -фазы при охлаждении образца с печью. При увеличении содержания хрома до эвтектоидного (1,65 ат.% Cr [8]) характер выделений второй фазы меняется. Количество выделений, видимых в световом микроскопе, резко снижается (см. рис. 2, б). При использовании электронного микроскопа зафиксирован эвтектоид (см. рис. 2, г), который представляет собой закономерно ориентированную двухфазную структуру, с игольчатыми частицами Cr_2Zr 60 нм в диаметре и 500 нм длиной. При дальнейшем росте содержания хрома в сплаве снова возрастает количество видимых в световом микроскопе выделений (см. рис. 2,в). Съемка таких выделений в *сopno* (см. рис. 2,д) и рентгеновских характеристических лучах хрома (см. рис. 2, е) показывает, что в сплавах с большим содержанием хрома 4 ат.% и выше видимые в световом микроскопе выделения содержат большое количество хрома. Таким образом, крупные выделения в заэвтектоидных сплавах являются интерметаллидами. Характерной чертой выделений из β -фазы при ее остывании является увеличение выделений на старых границах зерен β -фазы, сопровождающееся образованием около границ зон, обедненных выделениями (см. рис. 1, ж, 2, а,в).

Структура сплавов после термообработки и деформации в α -области приведена на рис. 3. В сплавах с малым количеством хрома после деформации наблюдается проявление тонкой структуры колоний из пластин, образованных при массивном превращении (см. рис. 3, а). Пластины, образующие колонии, до деформации не проявляются (см. рис. 2, а), очевидно, из-за малой их разориентации. Деформация приводит к

появлению большеугловых границ, выявляющихся при травлении. Частицы выделений α -фазы, появившиеся до $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения, после деформации остаются и особенно хорошо видны по старым границам β -фазы. На рис. 3, а такая граница

с выделениями пересекает все изображение по диагонали. С увеличением содержания хрома пластинчатая структура после деформации не наблюдается (см. рис. 3, в,ж).

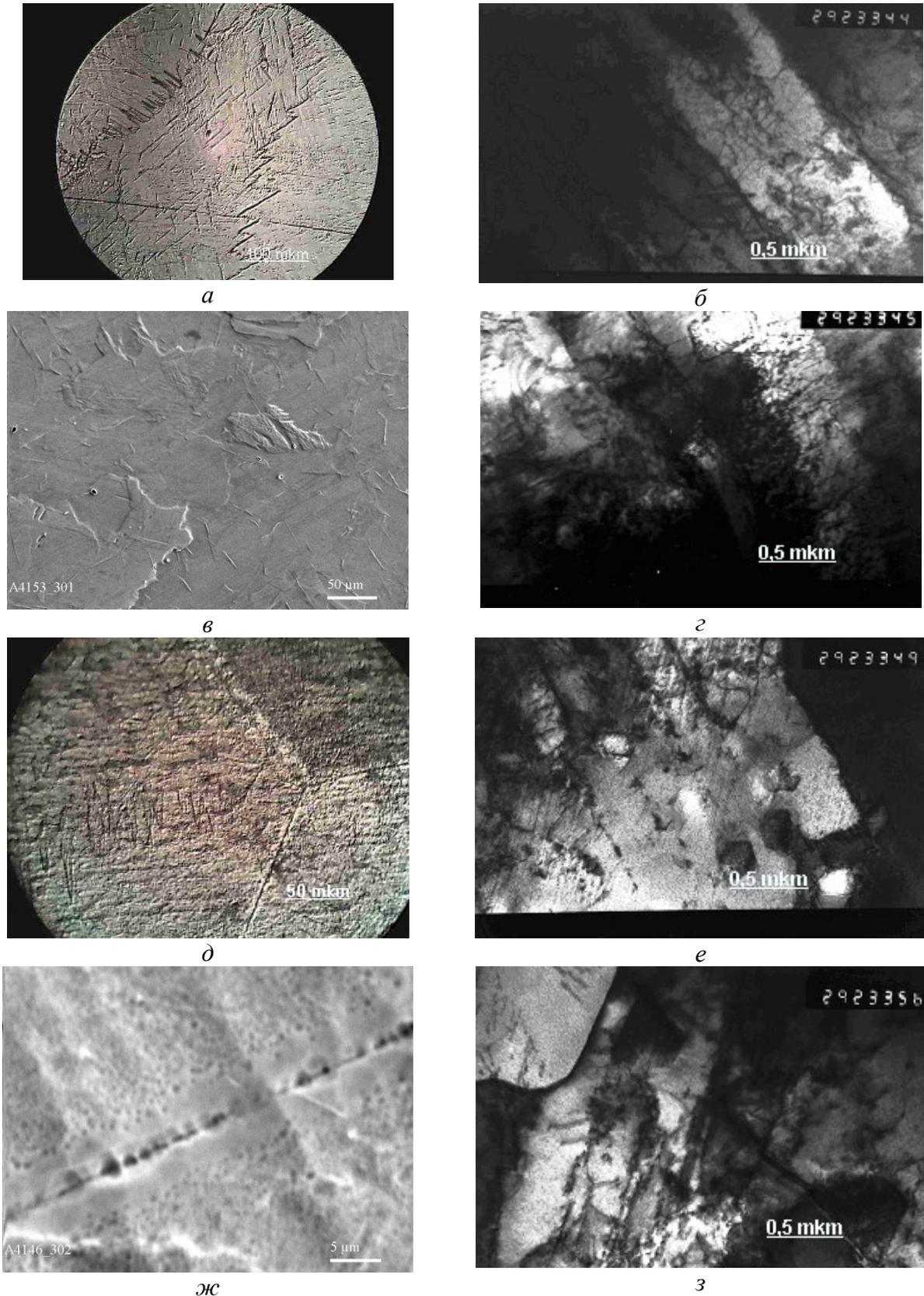


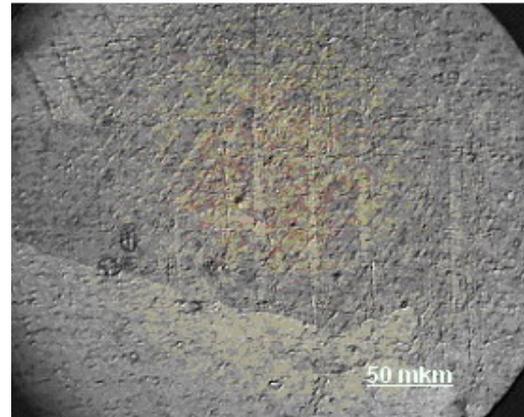
Рис. 1. Структура сплавов системы Zr-Cr в литом состоянии:
 а, б – Zr-0,5 ат. % Cr; в – Zr-2,2 ат. % Cr; г-ж – Zr-4 ат. % Cr; з – Zr-7,5 ат. % Cr

Деформация приводит к более равномерному распределению интерметаллидов. Обедненная зона около границ заполняется выделениями (ср. рис. 2, в и 3, ж). Электронная микроскопия на просвет показывает, что с увеличением содержания хрома при достижении эвтектидного состава сплава ячеистая структура с клубками дислокаций по границам сменяется полигонизованной (см. рис. 3, б, д). Съемка дифракционной картины позволяет сделать вывод, что происходит переход от азимутально разориентированных фрагментов исходной кристаллической решетки (см. рис. 3, г), в случае образования ячеек (см. рис. 3, б), к полной их разориентировке при полигонизации (см. рис. 3, д), приводящей к образованию дебаевских кругов из отражений от полигонов (см. рис. 3, е). Наличие

внутри ячеек и полигонов дислокаций свидетельствует, что зафиксированы динамические структуры, формирующиеся в процессе деформации. Отжиг структуры при остывании от 873 К после деформации вносит незначительные изменения в структуру, так как остывание образца происходило на водоохлаждаемой стальной плите. Применяемая поочередная деформация с разных сторон не сильно меняет форму областей, соответствующих бывшим зернам β -фазы. Однако их границы при этом становятся гофрированными (см. рис. 3, ж), и формируется новая внутренняя структура из α -зерен (см. рис. 3, б, д). Крупные вторичные выделения интерметаллидов, подобные тем, что показаны на рис. 2 д, при деформации рассеиваются и дробятся.



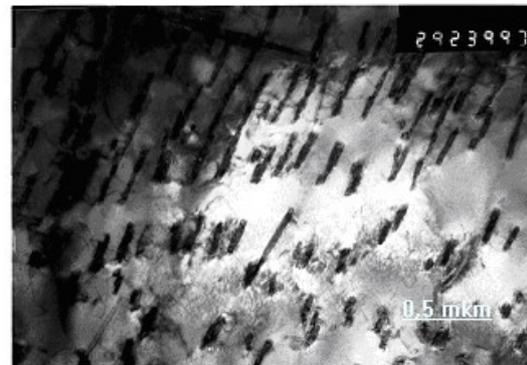
а



б



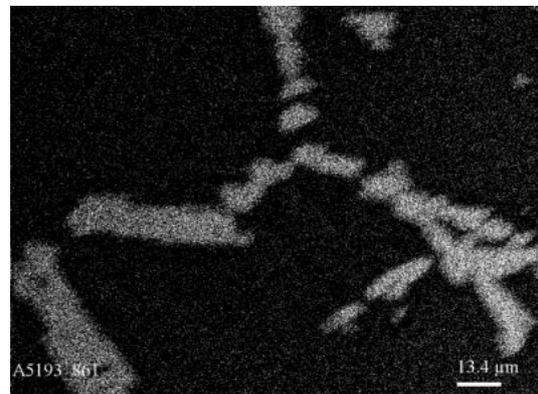
в



г



д

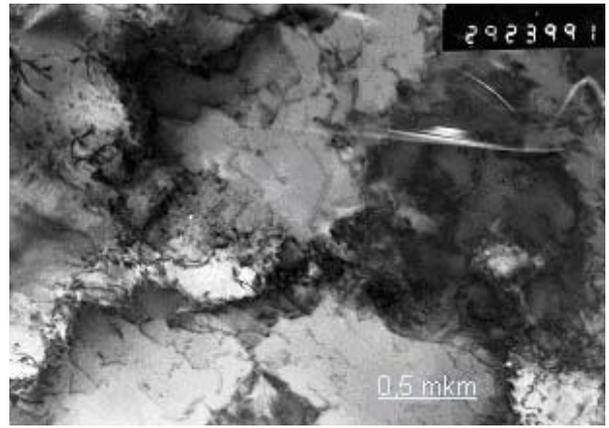


е

Рис. 2. Структура литых сплавов системы Zr-Cr после отжига при 1573 К, 4 ч: а - Zr-0,5 ат.% Cr; б, г - Zr-1,65 ат.% Cr; в - Zr-4 ат.% Cr; д, е - Zr-7,5 ат.% Cr



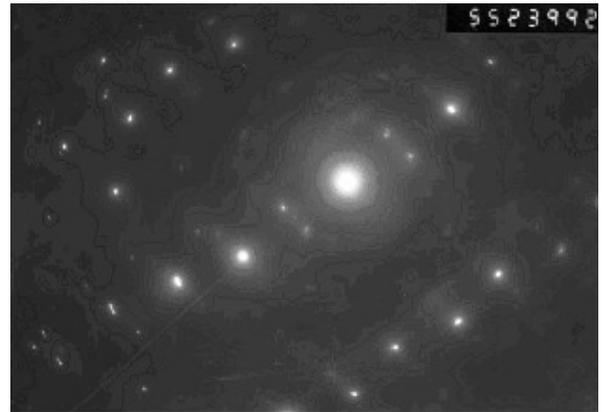
a



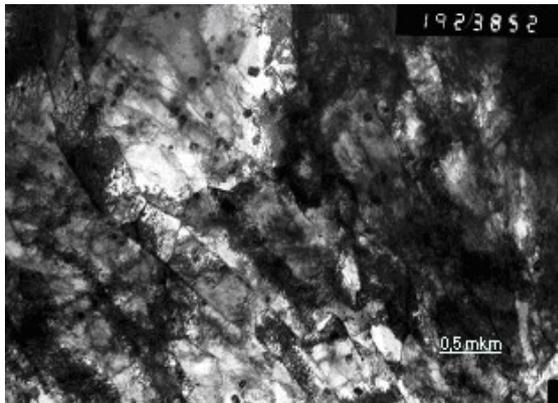
б



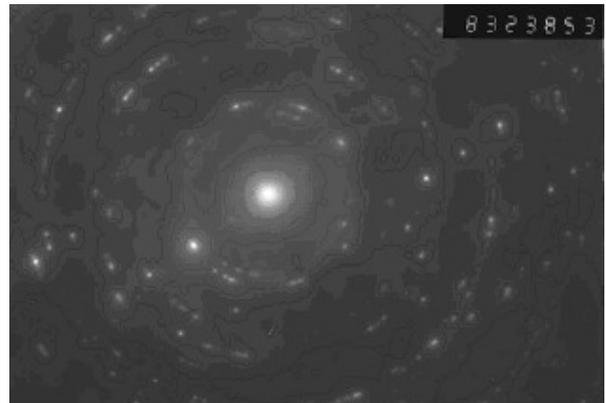
в



г



д



е



ж

*Рис. 3. Структура литых сплавов системы Zr-Cr после отжига при 1573 К, 4 ч и деформации при температуре 1073 К:
а, б, г - доэвтектоидный состав;
в, д, е - эвтектоидный;
ж - заэвтектоидный*

Установленным особенностям изменения структуры сплавов в различных состояниях соответствуют изменения механических свойств

сплавов. Результаты определения микротвердости при комнатной температуре и предела текучести σ_{02} при 1073 К приведены на рис. 4.

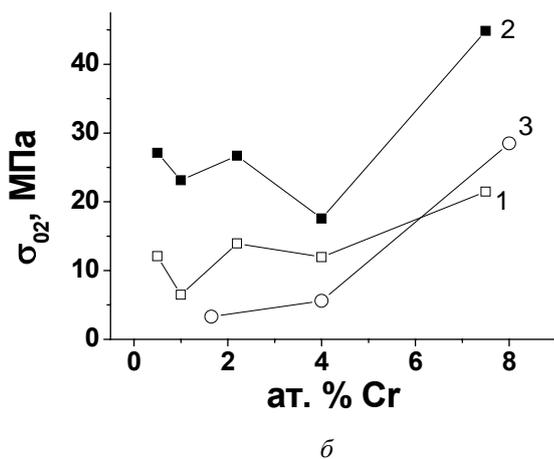
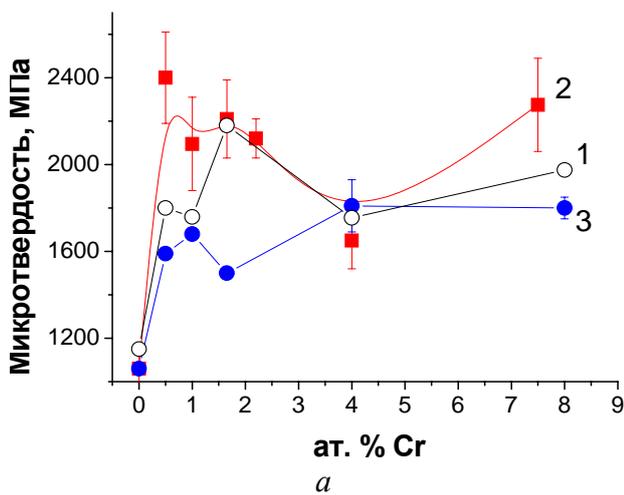


Рис. 4. Микротвердость (а) и предел текучести (б) на сжатие при 1073 К сплавов системы Zr-Cr в зависимости от содержания хрома и структурного состояния: 1 – литое состояние; 2 – термообработка при 1573 К, 4 ч; 3 – термообработка при 1573 К, 4 ч с последующей деформацией при 1073 К

Легирование хромом в 1,5–2,3 раза повышает микротвердость циркония. Величина микротвердости зависит от состояния сплава. Представленные выше результаты изучения влияния состава и обработки сплавов на их структуру позволяют связать их с изменением прочностных свойств. Увеличение микротвердости в сплавах с малым содержанием хрома в отожженном состоянии коррелирует с выделением α -фазы при остывании β -фазы до температуры $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения. Она отсутствует в литом состоянии из-за быстрого охлаждения. Некоторое снижение твердости сплава эвтектоидного состава, в котором появляются выделения интерметаллида и прекращается выделение α -фазы при остывании до $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения, свидетельствует о высокой эффективности упрочнения частицами α -фазы. Скорость охлаждения в изучавшихся пределах практически не влияет на упрочнение интерметаллидами. Повышение содержания хрома приводит к некоторому разупрочнению (см. рис.4, а), вероятно, из-за укрупнения частиц интерметаллида. В сплавах с 4 ат.% хрома значение микротвердости достигает минимума и не зависит от состояния

сплава. При дальнейшем росте количества хрома в сплавах упрочнение, связанное с увеличением количества выделяющихся частиц интерметаллида, очевидно, превышает вклад разупрочнения, вызванного их ростом. Таким образом, существует критическая концентрация хрома, выше которой снова начинается упрочнение сплава при комнатной температуре.

В деформированном состоянии повышение твердости при легировании хромом связано в основном с твердорастворным упрочнением, которое достигает максимума уже при содержании хрома 0,5 ат.% (см. рис. 4,а). Более низкий уровень твердости сплавов в деформированном состоянии, содержащих меньше 4 ат.% хрома, связан, очевидно, с отсутствием дисперсного упрочнения. Выделения α -фазы и интерметаллидных частиц перестариваются в процессе нагрева и деформации в α -области при 1073...873 К. Дальнейший рост содержания хрома приводит к незначительному, монотонному возрастанию твердости сплавов.

Значение предела текучести при 1073 К сплавов в литом состоянии ниже, чем у сплавов в отожженном состоянии при всех концентрациях хрома (см. рис. 4, б). Это значит, что условия образования интерметаллидов влияют на термическую стабильность связанного с ними дисперсного упрочнения. Минимум прочности в сплавах с 4 ат.% хрома сохраняется и при высоких температурах. Существует критическая концентрация хрома, выше которой происходит значительное упрочнение сплавов.

ВЫВОДЫ

В сплавах системы Zr-Cr доэвтектоидного состава выделения α -фазы при температурах выше температуры $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения могут управляться путем изменения скорости охлаждения в области температур существования β -фазы. С их помощью можно достигать эффективного упрочнения сплавов доэвтектоидного состава. Дополнительной проверки требует термическая стабильность такого упрочнения.

Упрочнение при комнатной температуре за счет выделения интерметаллидов в литых сплавах системы Zr-Cr с эвтектоидным и выше содержанием хрома практически не чувствительно к изменению скорости охлаждения сплавов в интервале 1...130 град/с. Однако полученные данные свидетельствуют, что дисперсное упрочнение при высоких температурах зависит от условий образования интерметаллидов.

В одних и тех же температурно-временных условиях в сплавах системы Zr-Cr заэвтектоидного состава выделение интерметаллида идет быстрее, чем выделение α -фазы в сплавах доэвтектоидного состава при остывании β -фазы до $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения.

Наличие дисперсных выделений интерметаллида, образовавшихся при эвтектоидном распаде, облегчает процесс полигонизации при деформации сплавов Zr-Cr в α -области.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.С. Займовский, А.В. Никулина, И.Г. Решетников. *Циркониевые сплавы в ядерной энергетике*. М.: «Энергоатомиздат», 1994, 254 с.
2. E.A. Little. Development of radiation resistant materials for advanced nuclear power plant // *Materials Science and Technology*. 2006, v. 22, №5, p. 491–518.
3. А.В. Никитина. Циркониевые сплавы в атомной энергетике // *МиТОМ*. 2004, № 11, с. 8-12.
4. Б.Г. Парфёнов, В.В. Герасимов, Г.И. Венедиктова. *Коррозия циркония и его сплавов*. М.: «Атомиздат», 1967, 257с.
5. Р.Ф. Войтович. *Окисление циркония и его сплавов*. К.: «Наукова думка», 1989, 288 с.
6. L.H. Keys, G. Jonson, A.S. Malin. The physical metallurgy of high strength zirconium alloys // *J. of Nuclear Materials*. 1976, v. 59, p. 137-148.
7. H.M. Flower, P.R. Swann, D.R.F. West. The effect of Si, Zr, Al and Mo on the structure and strength of Ti martensite // *J. Mater. Science*. 1972, v. 7, p. 929-938.
8. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*: Справочник / Под общ. ред. Н.П.Лякишева. М.: «Машиностроение», 1996, т. 1.

Статья поступила в редакцию 05.09.2008 г.

ВПЛИВ СКЛАДУ ТА СТРУКТУРИ НА МІЦНІСТЬ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Zr-Cr

С.А. Фірстов, М.П. Бродніковський, Ю.Є. Зубець, С.В. Данько, Є.А. Рокитська, Д.А. Бахонський

Вивчається вплив на дисперсне зміцнення сплавів системи Zr-Cr-складу термічної обробки і деформації. Легування хромом, навіть у кількості 0,5 ат.%, приводить до підвищення мікротвердості в 2-2,5 рази в залежності від типу обробки сплаву. Визначено умови дисперсного зміцнення доєвтектоїдних і заєвтектоїдних сплавів виділеннями з β -фази при охолодженні її до $\beta \rightarrow \alpha$ -перетворення. Встановлено, що в сплавах заєвтектоїдного складу виділення інтерметаліду йде швидше, ніж виділення α -фази в сплавах доєвтектоїдного складу при охолодженні β -фази до $\beta \rightarrow \alpha$ -перетворення. Процес полігонізації при деформації в області температур існування α -фази полегшується частинками інтерметаліду, що створилися в результаті евтектоїдного перетворення.

INFLUENCE OF COMPOSITION AND STRUCTURE ON STRENGTH OF Zr-Cr SYSTEM ALLOYS

S.A. Firstov, M.P. Brodnikovskiy, Yu.E. Zubets, S.V. Danko, E.A. Rokitskaya, D.A. Bahonskiy

Influence of chemistry, heat treatment and deformation on the disperse strengthening of Zr-Cr system alloys was studied. Alloying by a chrome, even by 0.5 at. %, results in the rise of Zr microhardness in 2-2,5 times depending on treatment of alloys. The conditions of the disperse strengthening of hypo eutectoid c and hypereutectoid alloys by separation of dispersion particles at β -phase cooling up to $\beta \rightarrow \alpha$ transformation were fixed. It is shown, that in the alloys of hypereutectoid composition the separation of intermetallide occurs faster, than separation of α -phase in hypoeutectoid alloys at β -phase cooling up to $\beta \rightarrow \alpha$ transformation. Process of cell formation during deformation in area of temperatures of α -phase existence is facilitated by the particles of intermetallide, got as a result of evtektoid transformation.