

СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕЙ ПРОКАТКИ В ВАКУУМЕ

Б.В. Борц

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
E-mail: borts@kipt.kharkov.ua*

На основе дислокационной гипотезы сварки разнородных материалов в твердой фазе описаны механизмы, протекающие при горячей прокатке в вакууме. Показано, что при сварке материалов в твердой фазе на границе соединения происходит перераспределение атомов из одного материала в другой. Из полученных расчетных и экспериментальных результатов сделан вывод, что предел прочности границы соединения всегда больше предела прочности менее прочного материала. Исследованы композиции цирконий–нержавеющая сталь и сталь 20-нержавеющая сталь, используемые в атомной энергетике.

ВВЕДЕНИЕ

Проблемы ресурса и безопасной эксплуатации сооружений, машин и агрегатов атомных станций ставят задачи повышения прочности и надежности узлов и элементов конструкций, стимулируют разработку новых материалов композитов. Существует потребность в материалах, обладающих высокой прочностью и низкой плотностью, свариваемостью с разнородными материалами, износостойкостью и электропроводностью, жаропрочностью и коррозионной стойкостью и т.д. Часто ни один из материалов не может обеспечить требуемый комплекс свойств. Только их “слоистая” композиция позволяет создавать совершенно новый материал, объемные свойства которого отличаются от свойств его составляющих. Получение надежных и долговечных композиционных материалов для неразъемных соединений элементов конструкций, изготавливаемых из различных по свойствам материалов, является актуальной задачей.

В технике наряду со сваркой материалов плавлением большую роль играет сварка в твердой фазе, обладающая широкими возможностями, особенно в специфических условиях использования [1-3]. Она позволяет целенаправленно формировать требуемые структуры и свойства металлов в зоне их соединения: повышенную статическую прочность, усталостную прочность при высоких и низких температурах, коррозионную стойкость в агрессивных средах, коррозионно-механическую прочность, работоспособность при высоких тепловых нагрузках и при воздействиях различного рода облучений.

1. МЕХАНИЗМЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ СВАРКЕ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ РАЗНОРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

При вакуумной горячей прокатке активация поверхностей происходит за счет их сдвиговой пластической деформации, которая способствует разрушению пленки окислов на соединяемых поверхностях. На чистых (ювенильных) поверхностях создаются центры активации [2],

связанные с выходом на поверхность дислокаций [3]. Если дислокации, обеспечивающие акт пластической деформации, создают диполи клиновидных дисклинаций и выходят на поверхность металла в зону физического контакта, то они являются центром возмущения [5]. Каждая дисклинация [6] может представлять собой эффективный путь, по которому будет устремлен поток атомов разнородных материалов, направленных навстречу друг другу. По этим каналам происходит взаимный транспорт атомов и перенос энергии, приводящий к уравниванию всей системы. Дальнейшее деформирование материала приводит к продвижению навстречу друг друга атомов металла, имеющих повышенную энергию и перемещающихся по образованным каналам дефектной структуры на довольно большое расстояние. В экспериментах [4] обнаруживались атомы металлов, которые были перемещены в кристаллическую решетку другого материала на глубину до 20 мкм. На границе раздела двух металлов устанавливается поток разнородных атомов, направленный в противоположные стороны. В связи с этим в узком диапазоне (1...5 мкм) происходит хаотическая перестройка двух соединяемых решеток и образуется зона со смешанным распределением атомов двух материалов по границе твердофазного соединения.

Исследование с помощью микрорентгено-спектрального анализа соединения разнородных материалов в твердой фазе показало наличие твердорастворных зон на границах сопряжения ниобий-медь и ниобий-цирконий. Наблюдается плавный переход одного материала в другой на расстоянии нескольких микрометров (рис.1).

Проведенные исследования показали, что находящиеся в контакте поверхностные слои атомов металла можно рассматривать как своеобразный двумерный твердый раствор. Растворение же в кристаллической решетке инородных атомов искажает ее и перестраивает характер межатомных связей, изменяя тем самым энергетический порог для объединения атомами металлов.

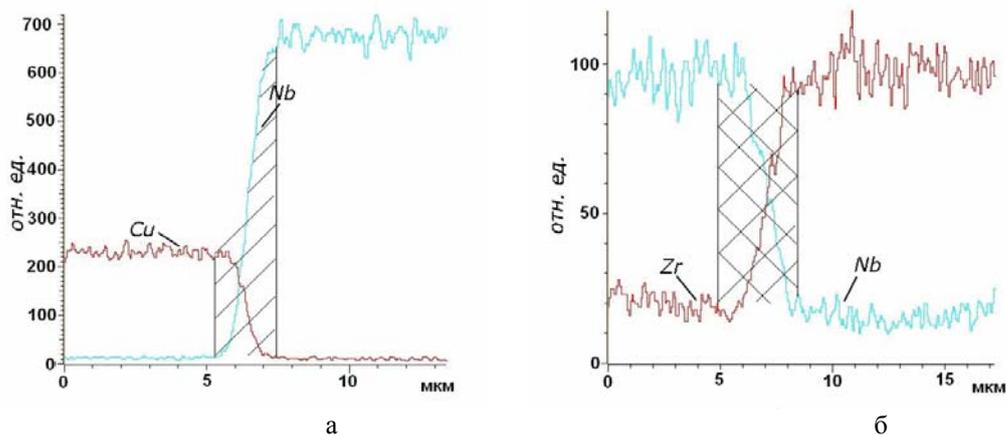


Рис.1. Спектры микрорентгеноспектрального анализа вблизи границ сопряжения:
а – ниобий-медь; б – ниобий-цирконий

Объяснить соединение находящихся в контакте металлов только взаимной диффузией также нельзя. Это опровергается хотя бы тем, что соединение может быть получено и между взаимно нерастворимыми, в обычном понятии этого слова, металлами (например, медь-свинец). Кроме того, диффузия металлов возможна лишь после того, как металлические связи уже образовались, т.е. не диффузия необходима для образования соединения, а возникновение металлических связей необходимо для того, чтобы была диффузия. Атом металла, принадлежащий одной кристаллической решетке, может начать проникновение в другую, находящуюся с ней в контакте, при выполнении условия, когда атомы двух металлов сближены до размеров кристаллической решетки. В этом случае энергетический выход дисклинационных диполей обеспечивает переход одних атомов металла в другую кристаллическую решетку. После проникновения атомов из одной кристаллической решетки в другую образуются связи, обеспечивающие сварку материалов в твердой фазе. Диффузия после выполнения этого условия может происходить в обычном порядке при температурах, превышающих порог рекристаллизации.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОГО ПРЕДЕЛА ПРОЧНОСТИ ГРАНИЦЫ СОЕДИНЕНИЯ

Подробное описание теоретической модели и предела прочности границы соединения разнородных материалов в твердой фазе приведено в [8]. Здесь рассмотрим только окончательные выводы и формулировки. При соединении разнородных металлов в твердой фазе диапазон изменения пластичности разнородных металлов будет находиться в пределах $[\sigma_{Sp}^M, \sigma_{S0}^T]$, где σ_{Sp}^M - минимальный предел пластичности более мягкого металла; σ_{S0}^T - максимальный предел пластичности более твердого материала. Выражение для

относительного предела прочности границы соединения имеет вид:

$$\bar{\sigma}_B(t^*)|_p = \frac{kT}{E_A} \frac{\sigma_{S0}^T}{\sigma_{Sp}^M} \frac{\sigma_{S0}^T + \sigma_{Sp}^M}{\sigma_{S0}^T - \sigma_{Sp}^M} \ln \left(\frac{\sigma_{S0}^T}{\sigma_{Sp}^M} \right) \equiv \frac{kT}{E_A} Q_p \left(\frac{\sigma_{S0}^T}{\sigma_{Sp}^M} \right), \quad (1)$$

где k - постоянная Больцмана; E_A - энергия активации пластической деформации соединяемых материалов; T - температура прокатки; Q_p - коэффициент прочности границы соединяемых металлов.

Если ввести коэффициент расширения диапазона пластичности $g = \sigma_{S0}^T / \sigma_{Sp}^M$, то выражение (1) может быть представлено в графическом виде. Для этого было построено семейство кривых зависимости логарифмов относительных пределов прочности границы соединения монометаллов от параметра расширения диапазона пластичности g .

На рис.2 кривая 1 характеризует прочность границы соединения монометаллов. С ростом пределов диапазона пластичности двух разных металлов увеличиваются прочностные характеристики биметаллических композитов по сравнению с монометаллическими (см. рис. 1, кривые 2-4). Такое увеличение происходит до тех пор, пока диапазон пластичности композита не будет определяться более твердым металлом. В этом случае относительный предел прочности границы композита будет определяться пределом прочности более твердого металла. Поэтому предел прочности границы разнородных металлов значительно больше предела прочности мягкого металла и больше предела прочности композиции из мягких монометаллов. Предел прочности границы разнородных металлов значительно превышает предел прочности твердого металла, но меньше предела прочности композиции из твердых монометаллов.

Диаграмма растяжения демонстрирует, что предел прочности границы соединения выше прочности менее прочного материала. В данном случае разрыв образца сталь 20–сталь 12X18H10T

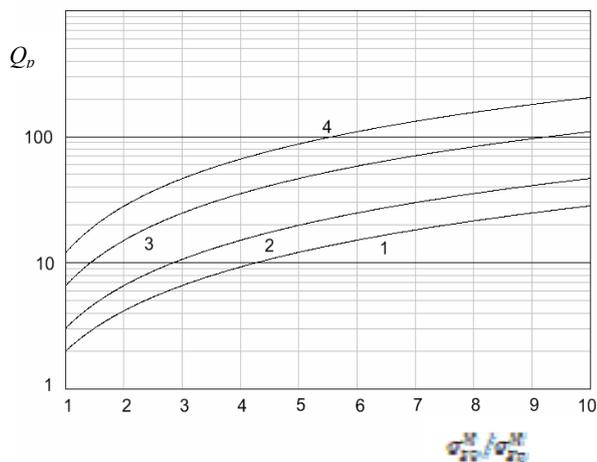


Рис. 2. Зависимость коэффициента прочности границы соединяемых металлов от отношения их пластичностей $\sigma_{S0}^M / \sigma_{Sp}^M$ при разных коэффициентах расширения диапазона пластичности:
 $g = 1(1)$; $g = 1,5(2)$; $g = 3(3)$; $g = 5(4)$

3. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

3.1. Соединение цирконий–нержавеющая сталь

Методом сварки в твердой фазе на вакуумном прокатном стане ДУО-170 [9] получены слоистые композиции из циркония, титана и низкоуглеродистых сталей с нержавеющей сталью типа X18H10T, соединенные напрямую и через барьерные и демпфирующие прослойки. Методами металлографического и рентгеноспектрального анализов изучены микроструктура, состав и свойства границ соединения после прокатки и термообработок в интервале температур 400...700 °С.

Для атомной энергетики с целью повышения ресурса и безопасности эксплуатации агрегатов и отдельных узлов конструкций реакторов ВВЭР-1000 изготовлены методом сварки в твердой фазе высокотемпературной прокаткой в вакууме высокопрочные неразъемные соединения из сплава циркония с 1% ниобия с нержавеющей сталью 12X18H10T [10].

Исследовано влияние рабочей среды на свойства этих материалов. Применялся метод автоклавирования в жидкой среде при температурах и давлениях, имитирующих рабочие [10,11]. При автоклавных испытаниях использовалась очищенная путем двукратной дистилляции вода, по составу близкая к рабочей жидкости теплоносителя первого контура реактора ВВЭР-1000. Коррозионные испытания проводили при рабочей температуре 350 °С и давлении 16,5 МПа. Дистиллированная вода ввиду отсутствия в ней ингибиторов имеет достаточно сильное коррозионное воздействие на материалы.

произошел по стали 20 и предел прочности составляет 430 МПа, что соответствует пределу прочности стали 20.

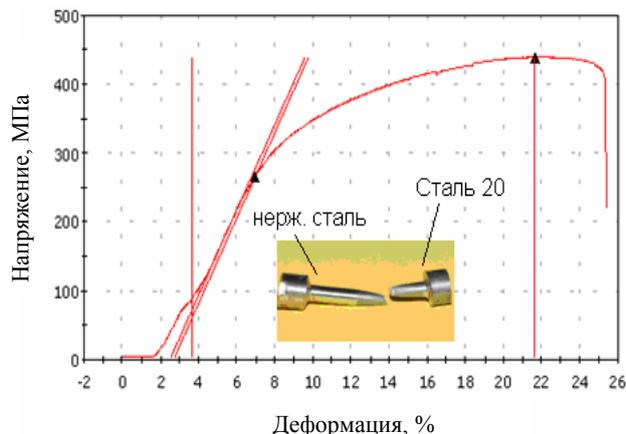


Рис. 3. Диаграмма растяжения композита сталь 20–12X18H10T при 20°С и место разрушения образца

Коррозия является процессом химического или электрохимического взаимодействия металлов с коррозионной средой. Параметрами оценки коррозионных свойств составляющих композитов при автоклавировании являлись:

1) Характеристика внешнего вида поверхности полированного шлифа, а именно сплошность, однородность цвета пленки, трещины и отслаивания.

2) Механические свойства (прочность и пластичность) разрывных образцов после различного времени выдержки в автоклаве при рабочих режимах.

Для исследования во времени процесса коррозии микрошлифы полировали и изучали после испытаний за 50, 100, 500 и 1000 ч без предварительного вытравливания структуры композитов с целью отслеживания изменений поверхности составляющих после процесса коррозии.

На рис. 4 и 5 приведены внешние виды поверхностей композита Zr1Nb-Ni-12X18H10T и Zr1Nb-Nb-12X18H10T до и после коррозионной обработки.

Для неразъемного соединения Zr1Nb-Ni-12X18H10T на границе с цирконием в никеле после прокатки в исходном состоянии появляется переходная зона менее 5 мкм. После 50, 100, 500 и 1000 ч испытаний роста переходной зоны не обнаружено. По-видимому, энергия активации при температуре коррозионных испытаний (350 °С) недостаточна для взаимной диффузии элементов составляющих на границе сопряжения. С увеличением времени испытания происходит незначительная питтинговая коррозия на поверхности никеля, а также проявляется зеренная

структуры никеля и циркония. Нержавеющая сталь остается без изменений с легким голубоватым

окислом вокруг выделений остаточной α -фазы и карбидов.

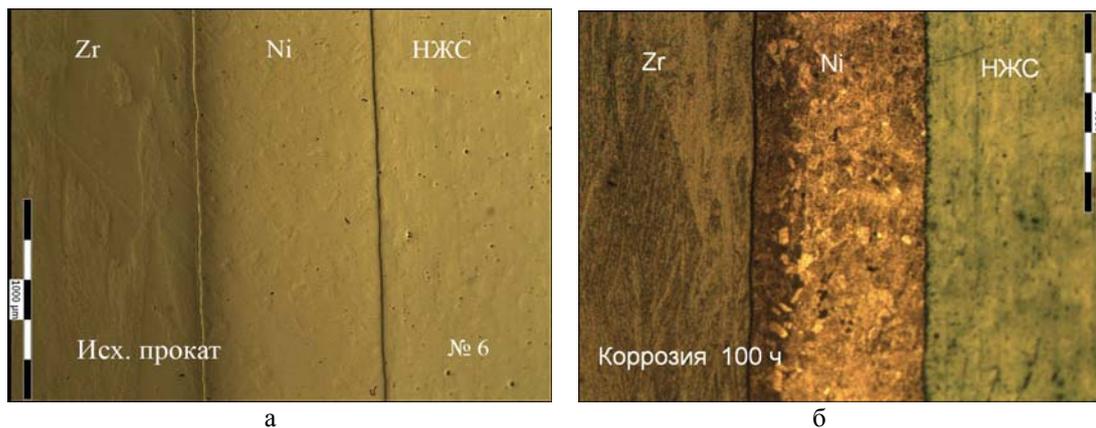


Рис.4. Состояние поверхности композита Zr1Nb-Ni-12X18H10T: а - в исходном состоянии, б - после коррозионной обработки в течение 100 ч

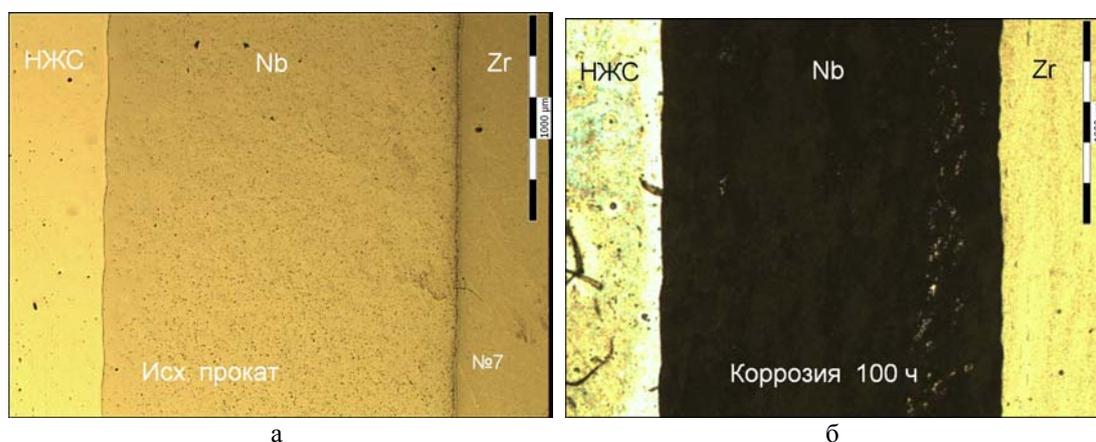


Рис.5. Состояние поверхности композита Zr1Nb-Nb-12X18H10T: а - в исходном состоянии, б - после коррозионной обработки в течение 100 ч

Исследования механических свойств композиций Zr1Nb-Nb-12X18H10T, Zr1Nb-Ni-12X18H10T проводились при температуре 20 °С как в исходном состоянии, так и после коррозионной обработки в условиях автоклавных испытаний. Результаты проведенных испытаний показаны на рис. 6.

обладают достаточно высокими прочностными свойствами. Наибольшие значения предела прочности 445...465 МПа наблюдаются для композиции Zr1Nb-Ni-12X18H10T. При этом разрушение образцов композита Zr1Nb-Ni-12X18H10T происходит по границе цирконий-никель. Композиты Zr1Nb-Nb-12X18H10T разрушаются по прослойке ниобия.

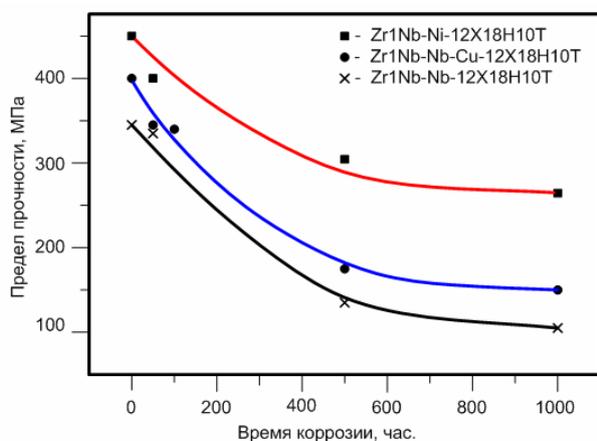


Рис. 6. Зависимость предела прочности исследуемых композиций от времени коррозионных испытаний

Как следует из приведенных данных, все композиции в исходном состоянии (после прокатки)

После коррозионных испытаний в воде при рабочей температуре 350 °С и давлении 16,5 МПа наблюдается существенное снижение значений прочности исследуемых композиций. Для композита Zr1Nb-Nb-12X18H10T значения предела прочности с 340...350 МПа в исходном состоянии снижаются до 100...110 МПа после коррозионной обработки в течение 1000 ч. Как показали металлографические исследования, в процессе автоклавирования в результате электрохимической коррозии образуются несплошности в виде трещин на границах прослоек с цирконием и сталью. Расслоения образуются по периметру образцов в местах контакта с коррозионной средой. Это приводит к значительному снижению прочности соединений и преждевременному разрушению композитов.

Для композита Zr1Nb-Ni-12X18H10T также наблюдается снижение прочности после коррозионных испытаний в течение 1000 ч

($\sigma_b=255\dots280$ МПа), что можно объяснить образованием переходной зоны на границе циркония с никелем.

3.2. Слоистый композиционный материал сталь 20-нержавеющая сталь

Данный композиционный материал получали в двух видах: сваривая сталь 20 и сталь X18H10T напрямую и через прослойку никеля. Температура прокатки составляла (980 ± 20) °С при относительном обжатии (28 ± 3) %.

Приведенные температурные зависимости механических характеристик композита сталь 20-

нержавеющая сталь (рис.7) свидетельствуют о высокой прочности и качестве твердофазной сварки. Введение в состав композита барьерной прослойки никеля существенно не отражается на значениях предела прочности и предела текучести композита.

Металлографический анализ структуры композитов проводился с использованием металлографического комплекса (микроскопа GX-51 и анализатора изображения IA-32). На рис.8 приведена микроструктура композита сталь 20-X18H10T.

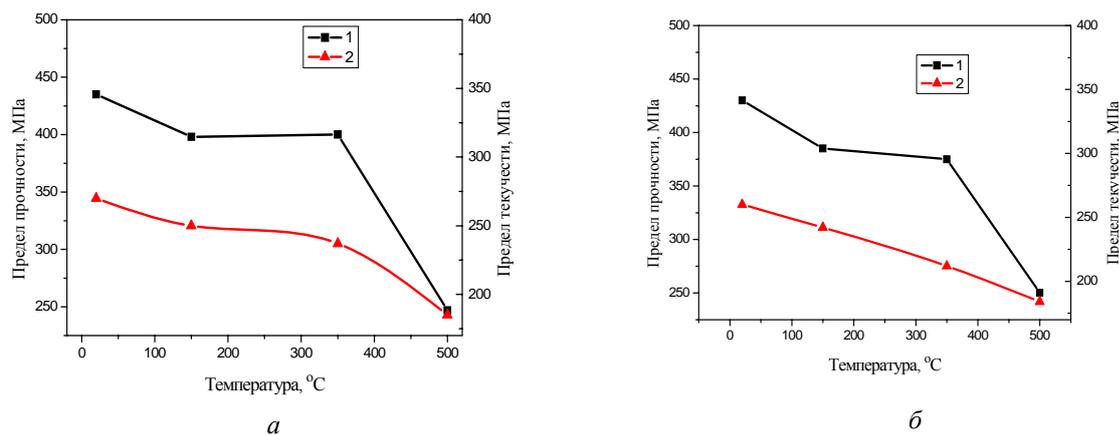


Рис.7. Температурные зависимости механических характеристик композита сталь 20-X18H10T (а) и сталь 20-Ni-X18H10T (б): 1 - σ_b ; 2 - σ_{02}

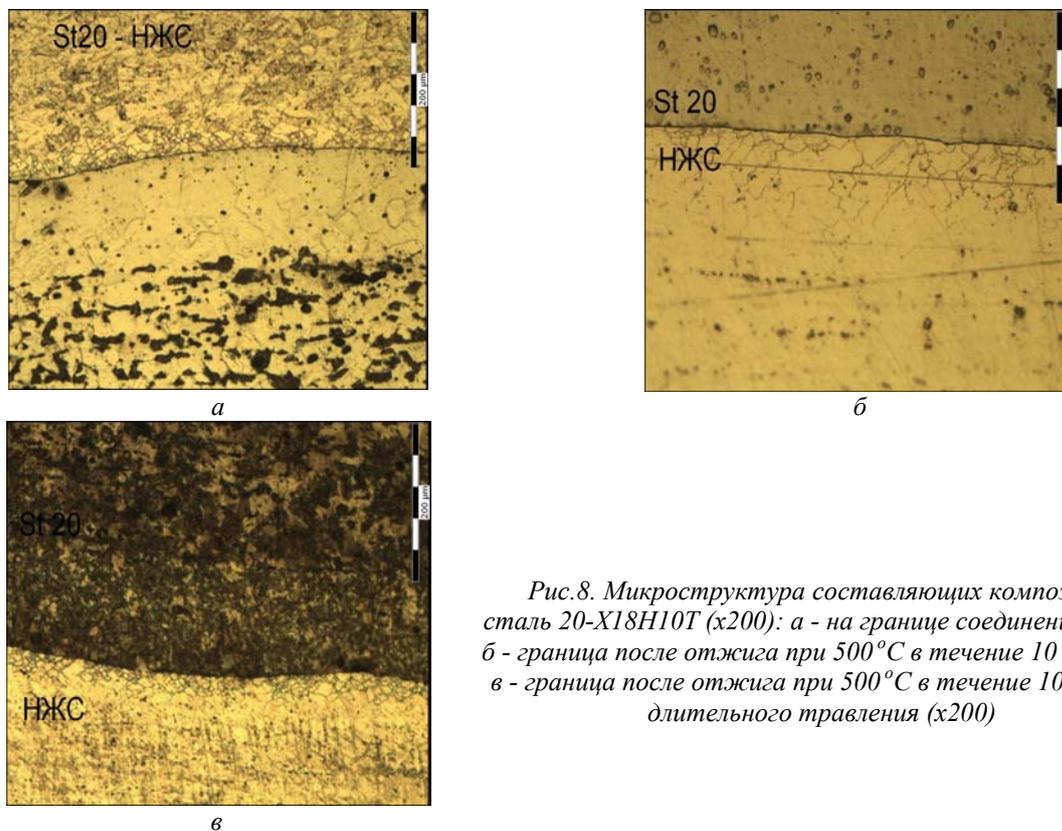


Рис.8. Микроструктура составляющих композита сталь 20-X18H10T (x200): а - на границе соединения слоев; б - граница после отжига при 500 °С в течение 10 ч (x500); в - граница после отжига при 500 °С в течение 10 ч после длительного травления (x200)

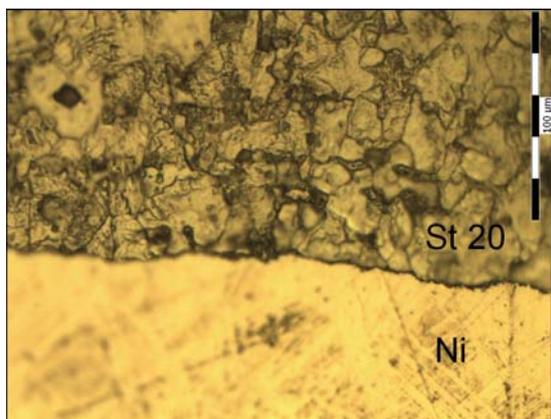
После вакуумной прокатки на границе соединения стали 20 с нержавеющей сталью X18H10T никаких дополнительных фаз не

обнаружено. Микроструктура основных составляющих на границе отличается от слоев, которые находятся на глубине. Вблизи границы на

расстоянии 25...30 мкм от нее появились новые рекристаллизованные зерна размером 10...12 мкм без следов деформации в теле зерна. В стали 20 возле границы появились обезуглероженная зона (рис. 8,а) со столбчатой структурой феррита с поперечными размерами 55...60 мкм и небольшая по толщине зона более мелких равноосных зерен феррита размерами 35...40 мкм, переходящих к ферритоперлитной структуре, характерной для низкоуглеродистой стали (см. рис. 8, а).

После отжига термообработка ферритной зоны в стали 20 увеличивается в композите, прокатанном без прослойки. Размеры ее зависят от комбинации температур и длительности выдержки. Так после отжига при 500 °С в течение 10 ч существенных изменений структуры по сравнению с состоянием после прокатки не наблюдается как в нержавеющей стали, так и в стали 20 (см. рис. 8,б,в). При этом сохраняются высокие прочностные свойства ($\sigma_b=400...440$ МПа при 20 °С).

С целью задержки диффузии углерода из стали 20 в нержавеющую сталь в состав композита была введена барьерная прослойка никеля.



Микроструктура композита сталь 20-Ni-X18H10T приведена на рис. 9.

Рис.9. Микроструктура композита сталь 20-Ni-X18H10T на границе сталь 20-Ni после отжига при 500 °С, 10 ч (x200)

Анализ структуры образцов как после прокатки, так и после термообработки показал отсутствие структурных изменений на границе композита сталь 20-Ni-X18H10T.

4. ВЫВОДЫ

1. Основным механизмом, ответственным за сварку материалов в твердой фазе при прокатке, является возникновение в кристалле ротационной пластичности и его фрагментация с образованием стыковых дисклинаций.

2. Сварка в твердой фазе обеспечивается одновременным возбуждением атомов двух противоположащих друг другу поверхностей и ротационной пластической деформацией,

достаточной для продвижения навстречу друг другу атомов металла.

3. Методом горячей прокатки в вакууме можно получать сварку в твердой фазе. При этом предел прочности границы разнородных металлов значительно превышает предел прочности менее прочного металла.

4. Данный метод соединения может быть использован для создания вакуум-плотных и прочных переходников цирконий-сталь, титан-сталь, низкоуглеродистая и нержавеющая стали.

5. Зона сварки в твердой фазе в многослойном материале, полученном методом горячей прокатки в вакууме, представляет собой новый материал, созданный на основе установления межатомных связей между разнородными материалами.

ЛИТЕРАТУРА

1. К.Е. Чарухин, С.А. Голованенко, В.А. Мастеров, Н.Ф. Казаков. *Биметаллические соединения*. М.: «Металлургия», 1970, 278 с.
2. Э.С. Каракозов. *Соединения металлов в твердой фазе*. М.: «Металлургия», 1976, 263 с.
3. Г.П. Сахацкий. *Технология сварки металлов в холодном состоянии*. Киев «Наукова думка», 1979, 295 с.
4. Ю.Л. Красулин. *Взаимодействие металла с полупроводниками в твердой фазе*. М.: «Наука», 1971, 119 с.
5. В.В. Рыбин. *Большие пластические деформации и разрушение металлов*. М.: «Металлургия», 1986, 224 с.
6. Б.В. Борц, В.И. Ткаченко. Феноменологическое описание процесса сварки разнородных металлов в твердой фазе // *Труды XVIII Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, 8-13 сентября 2008, Алушта, Крым / Харьков, 2008, с.185-187.*
7. Б.В. Борц, А.Т. Лопата, И.М. Неклюдов, Н.Д. Рыбальченко, В.А. Александров. Изучение приповерхностных слоев меди и свинца, соединенных в твердой фазе // *Там же*, с. 187-190.
8. Б.В. Борц, В.И. Ткаченко. Теоретическая модель соединения металлов в твердой фазе // *Там же*, с. 195-199.
9. И.М. Неклюдов, Б.В. Борц, А.Т. Лопата, С.А. Карпов, Г.В. Писарев, А.Р. Рябоконе, Н.И. Татаринцев, Г.Д. Толстолуцкая. Вакуумный прокатный стан для изделий атомной энергетики // *Там же*, с. 199-201.
10. И.М. Неклюдов, Б.В. Борц, А.Т. Лопата, Н.Д. Рыбальченко, В.И. Сытин, В.А. Александров. Композиционные материалы цирконий – нержавеющая сталь (12X18H10T) для активной зоны ядерных реакторов // *Там же с. 190-192.*
11. И.А. Петельгузов. Работоспособность тепло-выделяющих элементов энергетических атомных реакторов типа ВВЭР, PWR и BWR: Обзор. Харьков: ННЦ ХФТИ, 1999, 86 с.

Статья поступила в редакцию 31.03.2009 г.

СТВОРЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДОМ ГАРЯЧОЇ ПРОКАТКИ У ВАКУУМІ

Б.В. Борц

На основі дислокаційної гіпотези з'єднання різнорідних матеріалів у твердій фазі описано механізми, що протікають при гарячій прокатки у вакуумі. Показано, що при зварюванні матеріалів у твердій фазі на границі з'єднання відбувається перерозподіл атомів з одного матеріалу в інший. З отриманих розрахункових і експериментальних результатів зроблений висновок, що межа міцності границі з'єднання завжди більше межі міцності менш міцного матеріалу. Досліджено композиції цирконій-нержавіюча сталь і сталь 20-нержавіюча сталь, використовувані в атомній енергетиці.

CREATION OF COMPOSITE MATERIALS BY THE METHOD HOT PROSKATING RINKS IN VACUUM

B.V. Borts

On the base of dislocation hypothesis of welding of heterogeneous materials in solid phase mechanisms occurring on hot rolling in vacuum are described. It is shown that on welding of materials in solid phase redistribution of atoms from one material into another occurs on boundary of joining. On the base of calculated and experimental results it was concluded that the strength limit of joining boundary is higher than the strength limit of less strength material. Compositions zirconium-stainless steel and steel-20-stainless steel used in nuclear power are investigated.