

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫМИ ОКСИДАМИ ZrO_2 НА СВОЙСТВА СТАЛИ X18H10T

В.М. Аржавитин, Б.В. Борц, А.Ф. Ванжа, И.М. Короткова, В.И. Сытин
Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина
E-mail: van_@kipt.kharkov.ua, arzhavitin@kipt.kharkov.ua;
тел. +38(057)335-62-09

Представлены результаты исследования влияния легирования наноструктурными порошками системы ZrO_2 на размеры зерен, неметаллические включения, микротвердость, механические свойства и характер внутреннего трения стали X18H10T вакуумной дуговой выплавки. Показано, что легирование ведет к некоторому измельчению зеренной структуры стали с ростом концентрации введенных добавок ZrO_2 и незначительному увеличению её микротвёрдости. Обнаружен новый пик внутреннего трения в стали X18H10T при 450 °С, причем его интенсивность обратно пропорциональна количеству введенного ZrO_2 . Последний результат свидетельствует о том, что включения ZrO_2 , по-видимому, препятствуют скоплению фосфора на границах зёрен.

ВВЕДЕНИЕ

Повышение радиационной стабильности и физико-механических свойств важно для материалов активной зоны ядерных реакторов, особенно для проектируемых реакторов на быстрых нейтронах, поскольку позволяет увеличить выгорание топлива, а значит, повысить экономичность его использования.

Одним из наиболее перспективных направлений модификации существующих сталей и сплавов является их дисперсное упрочнение наноструктурными оксидами (ДУО или ODS – oxide dispersion strengthened), которые повышают работоспособность материалов при высоких температурах и могут быть использованы в качестве перспективных реакторных сталей с высокими характеристиками жаропрочности и стойкости к радиационному распуханию [1-4].

В настоящее время получение ДУО сталей методами порошковой металлургии в сочетании с горячим прессованием (в США, Франции, Японии, России) не всегда обеспечивает необходимый уровень стабильности радиационных и физико-механических свойств. Наибольшие трудности при такой технологии обычно вызывает высокая адсорбция газовых примесей на развитой поверхности нанокристаллических металлических компонентов сплава. В ННЦ ХФТИ разрабатываются способы получения сталей и сплавов, микролегированных Y, La, Sc, Gd, Pr и их соединениями, методами вакуумной дуговой плавки (ВДП). Некоторые из этих способов реализованы с применением ранее разработанной технологии микролегирования соединениями РЗМ стали и сплавов при динамическом воздействии на процесс кристаллизации при ВДП [5, 6].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Легирование наноструктурными порошками системы ZrO_2 при ВДП было выполнено с применением ранее разработанной технологии микролегирования соединениями РЗМ [7, 8].

В качестве расплавляемого электрода использовался электрод диаметром 30 мм из сплава X18H10T, в качестве вводимых в сталь оксидных включений – нанопорошки системы $ZrO_2-Y_2O_3$ (ZrO_2 , стабилизированной 5 вес.% Y_2O_3).

Были получены слитки стали без легирования оксидами с 0,075; 0,1 и 0,2 вес.% ZrO_2 . Слитки имели следующие размеры: высота – 95 мм, диаметр – 57 мм. После механической обработки, горячей прокатки в вакууме и холодной прокатки на воздухе из слитков были изготовлены образцы толщиной 0,5 мм для проведения металлографических, механических испытаний и исследования внутреннего трения в стали X18H10T.

Проведенные металлографические исследования образцов стали X18H10T ВДП показали, что легирование наноструктурными порошками ZrO_2 ведет к некоторому измельчению зеренной структуры стали с ростом концентрации введенных добавок ZrO_2 с незначительным увеличением микротвёрдости (рис. 1).

Следует отметить неоднородность деформации, ярко выраженную разнотерность отдельных зерен в поле зрения микрошлифа. В большей части зерен деформация выявляет одну или две системы линий скольжения или они проявляются только в некоторой области площади зерна.

Наиболее крупное зерно выявлено в стали без добавок. В образцах с добавкой 0,1 % ZrO_2 практически во всех зернах в поле зрения при $\times 100$ наблюдаются следы деформации в виде линий скольжения в одной или двух системах.

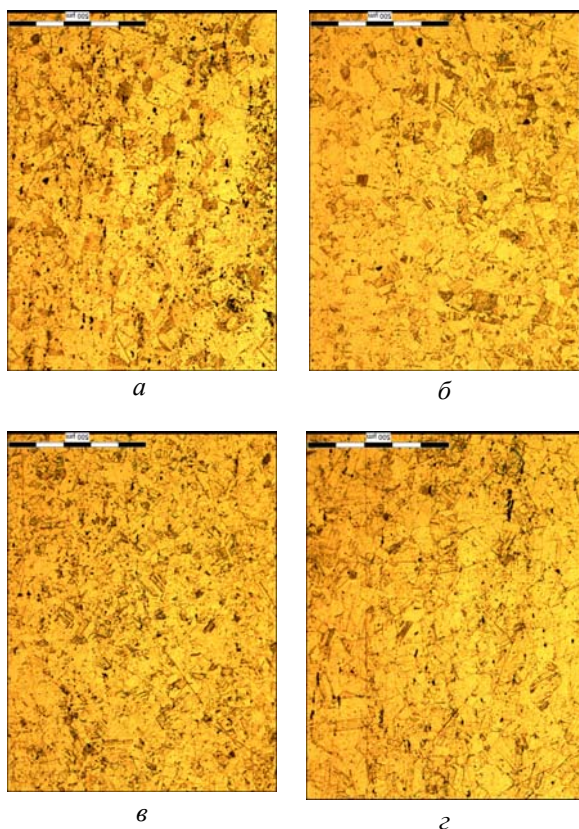


Рис. 1. Влияние добавок ZrO_2 на величину зерна стали X18H10T:
 а – без легирования, зерна 30...80 мкм;
 б – 0,075 вес.% ZrO_2 , зерна 25...85 мкм;
 в – 0,1 вес.% ZrO_2 , зерна 20...100 мкм;
 г – 0,2 вес.% ZrO_2 , зерна 40...150 мкм

По результатам анализа проката образцов стали X18H10T с добавками $ZrO_2+Y_2O_3$ трех концентраций (0,075; 0,1 и 0,2 вес.%), а также сравнения со сталью X18H10T без добавок можно сделать следующие выводы.

С добавкой ZrO_2 зерно несколько измельчается, внутри него происходит сильное двойникование, по-видимому, за счет дополнительных стопоров при первичной кристаллизации и последующих переделах.

Металлографические свойства образцов стали X18H10T с добавками ZrO_2

Содержание ZrO_2 , вес.%	Размер зерен в х/д-состоянии, мкм	Балл зерен*	Микротвердость в х/д-состоянии, кг/мм ²	Балл НВ**
0	30...80	4,5...5	140, 146, 155	1
0,075	25...85	6	167, 155, 147	1
0,1	20...100	6	144, 156, 150	1
0,2	40...150	4...4,5	170, 151, 173	<1

*По ГОСТ 5639-82 (СТ СЭВ 1959-79) «Стали и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна». Приложение 2, шкала 3.

**По ДСТУ 3295-95 «Металлографічний метод визначення забрудненості металу неметалевими включеннями».

Влияние легирования $ZrO_2+Y_2O_3$ на размеры зерен, микротвердость и неметаллические включения в стали показано в таблице.

Механические свойства стали X18H10T ВДП изучались после термообработки (отжиг при $T=1050^\circ C$ в течение 1 ч + закалка) методом одноосного растяжения. Испытания проводились при температурах 20, 500, 600 и $700^\circ C$ в вакууме без добавки и с добавками 0,075; 0,1 и 0,2 вес.% ZrO_2 .

Сравненная полученные результаты во всём исследованном интервале температур, следует отметить, что разница в значениях предела прочности, предела текучести и относительного удлинения при увеличении концентрации введенных добавок остается на уровне нелегированной стали (рис. 2), хотя и имеет тенденцию к незначительному снижению (максимально – до 5 % при концентрации в стали 0,2 вес.% ZrO_2).

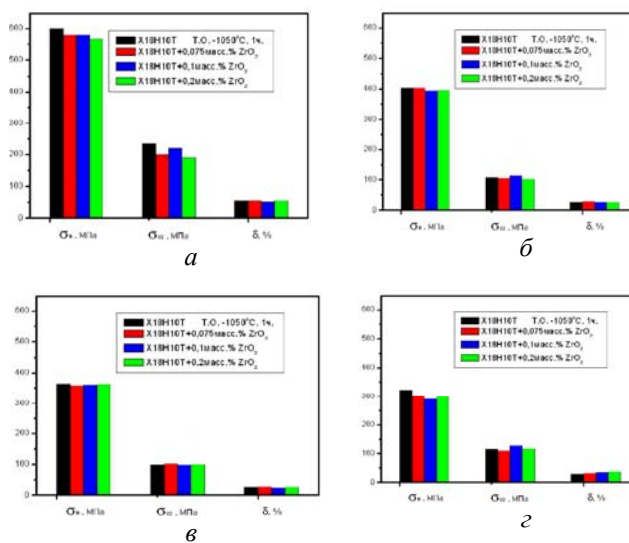


Рис. 2. Влияние добавок ZrO_2 на механические свойства стали X18H10T при температуре испытаний: а – $20^\circ C$; б – $500^\circ C$; в – $600^\circ C$, г – $700^\circ C$

Исследовалось температурно-зависимое внутреннее трение образцов холоднодеформированной стали X18H10T, без добавок и с 0,075; 0,1 и 0,2 вес.% ZrO_2 . Измерение внутреннего трения осуществлялось с помощью резонансной методики, описанной в работе [9]. Суммарная относительная погрешность (случайная и систематическая) измерения величины внутреннего трения составляла около 1,5 %, что типично для низкочастотных резонансных методик.

Температурно-зависимое внутреннее трение $Q^{-1}(T)$ представляет собой монотонно возрастающий с температурой фон $Q_b^{-1}(T)$, на который накладываются пики внутреннего трения. Как правило, для повышенных температур $T \geq 0,5 \cdot T_S$, где T_S – температура плавления, фоновые значения внутреннего трения пропорциональны бoльцмановской экспоненте $\exp(-U_b/kT)$, в которой U_b – энергия активации фона; k – постоянная Больцмана [10]. Для сравнительно невысоких температур $T < 0,5 \cdot T_S$ фон внутреннего трения

описывается существенно более медленными функциями температуры, чем экспонента Больцмана. Поэтому в первом приближении аппроксимируем кривую фона внутреннего трения постоянной величиной $Q_b^{-1}(T) = \text{const} = a_1$ при пониженных температурах $T < 0,5 \cdot T_S$ и трёхпараметрической функцией вида

$$Q_b^{-1}(T) = a_1 + a_2 \cdot \exp(-U_b/kT) \quad (1)$$

при произвольных температурах, где a_2 – другая постоянная величина. При проведении через экспериментальные точки температурной зависимости фона внутреннего трения $Q_b^{-1}(T)$ методом наименьших квадратов три параметра – a_1 , a_2 , U_b – функции (1) свободно варьируются до

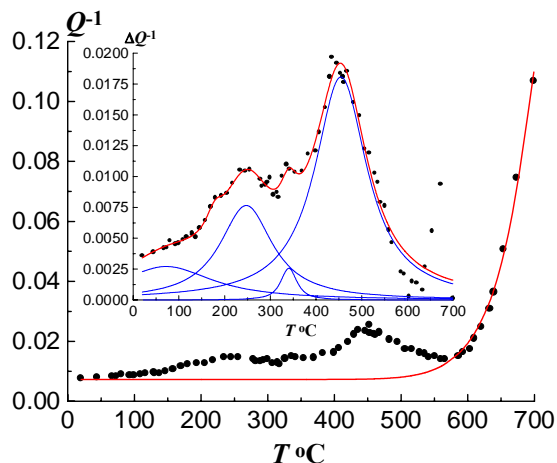


Рис. 3. Температурные зависимости внутреннего трения стали X18H10T, не содержащей легирующего оксида ZrO_2 .
На врезке: внутреннее трение стали X18H10T за вычетом фона

Посредством машинной обработки температурные зависимости внутреннего трения $\Delta Q^{-1}(T)$ образцов аустенитных сталей аппроксимированы совокупностью четырех лоренцианов. Видно, что эти спектры $\Delta Q^{-1}(T)$ состоят из пиков с максимумами не выше 200 °С, примерно 260, 350, а также 445 °С. За исключением последнего пика внутреннего трения (при 445 °С), остальные пики наблюдались ранее в холоднодеформированной аустенитной стали X18H9T с ГЦК-решёткой [11] и в малоуглеродистой стали 20 с ОЦК-решёткой [12]. Наличие в стали 20 пиков внутреннего трения левее и правее 300 °С обусловлено релаксацией Кёстера, в основе которой лежит взаимодействие подвижных дислокаций, образованных в ходе предварительного деформирования, с примесными атомами (азотом и углеродом соответственно) [12]. За формирование низкотемпературного (≤ 200 °С) пика в X18H9T ответственны эффекты релаксации, вызванные деформацией [13]. Природа пика при 445 °С неизвестна, но учитывая его близость к температуре 480 °С зернограничной релаксации в чистом железе [11], можно предположить, что он связан с

достижения минимального среднеквадратичного отклонения расчётных и экспериментальных данных. Для определения температурной зависимости $Q_b^{-1}(T)$ применялся метод «компьютерного лекала» [10], согласно которому фоновая кривая внутреннего трения проводилась по отдельным экспериментальным точкам ниже 600 °С и всем экспериментальным точкам выше 600 °С. Затем находилась доля $\Delta Q^{-1}(T) = Q^{-1}(T) - Q_b^{-1}(T)$ пиков в величине суммарного внутреннего трения.

Температурные спектры внутреннего трения $Q^{-1}(T)$ и $\Delta Q^{-1}(T)$ стали X18H10T, содержащей 0 и 0,2 вес.% легирующего оксида ZrO_2 приведены на рис. 3 и 4 соответственно.

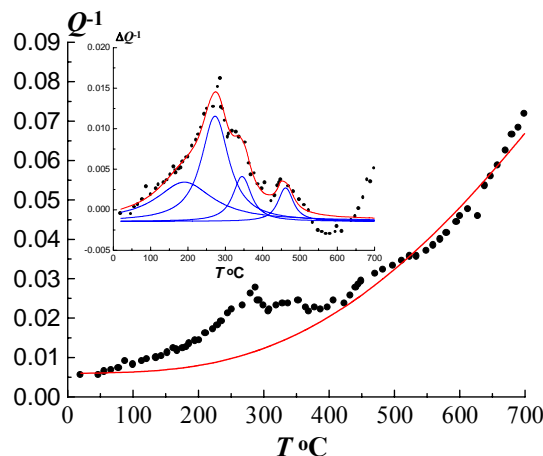


Рис. 4. Температурные зависимости внутреннего трения стали X18H10T, содержащей 0,2 вес.% оксида ZrO_2 . На врезке: внутреннее трение легированной оксидом стали X18H10T за вычетом фона

релаксацией по границам зёрен, обогащённых сегрегирующей примесью.

Это утверждение основывается на том, что на температурных зависимостях внутреннего трения поликристаллических образцов твёрдых растворов замещения кроме собственно пика зернограничной релаксации, характерного для чистого металла растворителя, иногда наблюдается так называемый «примесный зернограничный» пик, отсутствующий в чистых металлах, монокристаллах и образцах с «бамбуковой» структурой. Такие пики были обнаружены в сплавах железо-вольфрам, железо-фосфор [14], железо-кремний [15], твёрдых растворах на основе меди [16] и других [17]. Высота «примесного зернограничного» пика внутреннего трения (за вычетом фона) увеличивается с ростом концентрации примеси в сплаве, достигая максимума либо насыщения. Концентрация примеси в сплаве, при которой наступает насыщение или максимум «примесного» пика внутреннего трения, соответствует адсорбционному насыщению границ зёрен [16, 17]. Заметную величину «примесного» пика следует ожидать при не слишком малой концентрации примеси на границах зёрен (более 0,01 вес.% в сплавах железо-фосфор) [14].

Из примесей, образующих с железом твёрдые растворы замещения, в наибольшей степени склонностью к скоплению на границах зёрен обладает фосфор. Поэтому в сплавах на основе железа, содержащих фосфор, «примесный» пик внутреннего трения при 445 °С связан с миграцией атомов фосфора к границам зёрен и обратно при циклическом деформировании [14].

Добавки в сталь X18H10T оксида ZrO_2 связывают фосфор, в результате чего «фосфорный» пик внутреннего трения уменьшается с увеличением концентрации легирующего оксида (рис. 5).

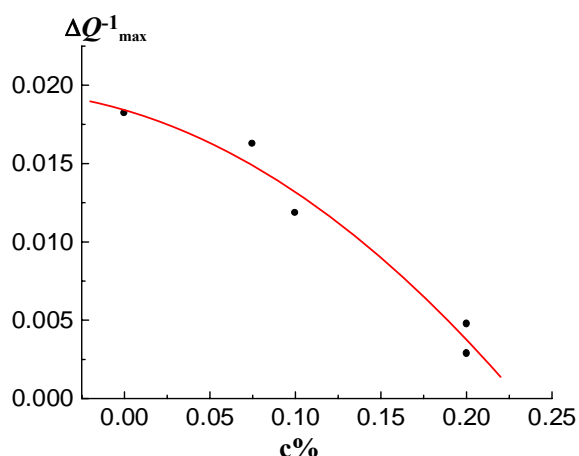


Рис. 5. Зависимость высоты пика внутреннего трения при 445 °С от концентрации легирующего оксида ZrO_2 (коэффициент множественной корреляции $R = 0,96998$)

Высота остальных трёх пиков (≤ 200 , 260 и 350 °С) не обнаруживает какой-либо функциональной зависимости от концентрации ZrO_2 , изменяясь случайным образом.

ВЫВОДЫ

Авторами исследовано влияние легирования наноструктурными порошками системы $ZrO_2-Y_2O_3$ на размеры зерен, микротвердость и неметаллические включения, механические свойства и характер внутреннего трения стали X18H10T ВДП.

Показано, что легирование ведет к некоторому измельчению зеренной структуры стали с ростом концентрации введенных добавок ZrO_2 с незначительным увеличением микротвердости.

Разница в значениях предела прочности, предела текучести и относительного удлинения при увеличении концентрации введенных добавок остается на уровне нелегированной стали, хотя и имеет тенденцию к незначительному снижению (максимально – до 5 % при концентрации в стали 0,2 вес.% ZrO_2).

Обнаружен новый пик внутреннего трения в стали X18H10T (при 450 °С), причем его интенсивность обратно пропорциональна количеству введенного ZrO_2 . Легирование стали X18H10T оксидом циркония практически не влияет на величину зерен, микротвердость, прочность и пластичность. Последний результат свидетельствует

о том, что включения ZrO_2 , по-видимому, не связывают фосфор, а только препятствуют его скоплению в границах зёрен.

Для определения влияния легирования наноструктурными оксидами ZrO_2 на работоспособность стали X18H10T при высоких температурах необходимо провести исследования влияния легирования оксидами ZrO_2 на длительную прочность данной стали.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Н.А. Азаренков, В.Н. Воеводин, В.Г. Кириченко, Г.П. Ковтун. Наноструктурные материалы в ядерной энергетике // *Вісник Харківського університету*. 2010, №887, в. 1(45), с. 4-24.
2. L. Toualbi, C. Cayron, P. Olier, J. Malaplate, M. Praud, M.-H. Mathon, D. Bossu, E. Rouesne, A. Montani, R. Logé, Y. de Carlan. Assessment of a new fabrication route for Fe-9Cr-1W ODS cladding tubes // *J. Nucl. Mater.* 2012, v. 428, p. 47-53.
3. Y. de Carlan, J.-L. Bechade, P. Dubuisson, J.-L. Seran, P. Billot, A. Bougault, T. Cozzika, S. Doriot, D. Hamon, J. Henry, M. Ratti, N. Lochet, D. Nunes, P. Olier, T. Leblond, M.H. Mathon. CEA developments of new ferritic ODS alloys for nuclear applications // *J. Nucl. Mater.* 2009, v. 386-388, p. 430-432.
4. Marta Serrano, Mercedes Hernández-Mayoral, Andrea García-Junceda. Microstructural anisotropy effect on the mechanical properties of a 14Cr ODS steel // *J. Nucl. Mater.* 2012, v. 428, p. 103-109.
5. В.М. Ажажа, Б.В. Борц, А.Ф. Ванжа, Э.П. Шевякова, Н.Д. Рыбальченко. Возможности применения редкоземельных материалов при создании конструкционных материалов для атомной промышленности Украины // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2008, №1, с. 195-201.
6. В.Б. Юферов, Б.В. Борц, А.Ф. Ванжа, И.В. Буравиллов, Д.В. Винников, Е.В. Муфель, Г.В. Писарев, А.Н. Пономарев. Уменьшение размеров кристаллического зерна слитков в вакуумно-дуговых печах с импульсным воздействием // *Вестник НГУ ХПИ. Серия «Техника электрофизики высоких напряжений»*. 2009, №39, с. 32-40.
7. Б.В. Борц, А.Ф. Ванжа, И.М. Короткова. Получение ДУО-сталей методом вакуумно-дугового переплава // *Материалы перспективных реакторных установок: разработка и применение*. 29.10 – 3.11. 2012, Звенигород, Москва, с. 120-121.
8. В.М. Аржавитин, А.Ф. Ванжа, И.М. Короткова, Е.В. Луценко, В.И. Сытин. Исследование стали X18H10T, легированной наноструктурными оксидами ZrO_2 // *XX Международная конференция по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению*, 10-15 сентября 2012 г. Алушта, Крым. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2012, с. 304-306.
9. В.М. Аржавитин. Изучение процессов фазового распада метастабильных сплавов методом измерения модуля Юнга // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2009, т. 75, №12, с. 32-36.

10. М.Я. Рохманов, В.М. Андронов. Аномальная релаксация в области температур пика Зинера стареющих сплавов Al-Mg // *Вісник ХНУ. Серія «Фізика»*. 2000, №478, в. 4, с. 132-138.

11. М.А. Кристал, Ю.В. Пигузов, С.А. Головин. *Внутреннее трение в металлах и сплавах*. М.: «Металлургия», 1964, 245 с.

12. А.Н. Чуканов. Внутреннее трение в оценке деградации и деструкции углеродистых сталей // *Изв. ТулГУ (серия «Физика»)*. 2005, с. 125-131.

13. С.А. Головин, В.А. Семин, С.С. Гончаров. Возможности компьютерного анализа при изучении релаксационного спектра внутреннего трения аустенитной стали // *Изв. ТулГУ (серия «Физика»)*. 2005, с. 199-204.

14. Ю.В. Грдина, Е.Э. Гликман, Ю.В. Пигузов. «Примесный» пик внутреннего трения в сплавах железа, содержащих фосфор // *Внутреннее трение в металлах и сплавах*. М.: «Наука», 1966, с. 91-94.

15. А.И. Жихарев, Г.М. Ашмарин, Е.А. Шведов. Исследование зернограничной релаксации в

некоторых сплавах на основе железа // *Внутреннее трение в металлах, полупроводниках, диэлектриках и ферромагнетиках*. М.: «Наука», 1978, с. 93-97.

16. К.Ю. Сарычев, Ю.И. Кислицын, Д.Ю. Кислицын, В.М. Демин. Влияние межкристаллитной внутренней адсорбции примесей на разрушение меди в контакте с жидким висмутом. Краевые задачи и математическое моделирование / *Сборник статей 9-й Всероссийской научной конференции*. 28-29 ноября 2008 г., Новокузнецк. В 3-х т. Т. 2. Секция «Краевые задачи в физике и химии твердого тела». НФИ ГОУ ВПО «КемГУ» / Под общ. ред. В.О. Каледина. Новокузнецк, 2008, с. 90-92.

17. Е.Э. Гликман, Ю.В. Пигузов. Межкристаллитная внутренняя адсорбция и внутреннее трение металлических твердых растворов и сплавов на их основе // *Аналитические возможности метода внутреннего трения*. М.: «Наука», 1973, с. 75-86.

Статья поступила в редакцию 26.12.2012 г.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЛЕГУВАННЯ НАНОСТРУКТУРНИМИ ОКСИДАМИ ZrO_2 НА ВЛАСТИВОСТІ СТАЛІ X18H10T

В.М. Аржавітін, Б.В. Борц, О.Ф. Ванжа, І.М. Короткова, В.І. Ситін

Досліджено вплив легування наноструктурними порошками ZrO_2 на розміри зерен та неметалеві включення, мікротвердість, механічні властивості та характер внутрішнього тертя сталі X18H10T ВДП. Показано, що легування веде до певного подрібнення зеренної структури сталі із зростанням концентрації введених добавок ZrO_2 з незначним збільшенням мікротвердості. Виявлено новий пік внутрішнього тертя в сталі X18H10T при 450 °C, до того ж його інтенсивність обернено пропорційна кількості введеного ZrO_2 . Останній результат свідчить про те, що включення ZrO_2 можуть перешкоджати скупченню фосфору на границях зерен.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF ALLOYING BY NANOSTRUCTURED OXIDES ZrO_2 ON PROPERTIES OF STEEL 18Cr10NiTi

V.M. Arjavitin, B.V. Borts, A.F. Vanzha, I.M. Korotkova, V.I. Sitin

Influence of alloying by nanostructure powders ZrO_2 on grain size and non-metallic inclusions, microhardness, mechanical properties and viscosity of steel 18Cr10NiTi is studied. It is shown, that alloying causes some refining of grain structure of steel with increase of concentration of implanted additions ZrO_2 with insignificant increase of microhardness. A new peak of internal friction in steel 18Cr10NiTi at 450 °C is detected, moreover it's intensity is inversely proportional to the quantity of implanted ZrO_2 . The last results testifies to the fact that inclusions of ZrO_2 impedes the accumulation of phosphorus on grain boundaries.