

Дисперсное упрочнение сплавов системы Zr—Cr

С. А. Фирстов, Н. П. Бродниковский, Ю. Е. Зубец,
Н. А. Крапивка, Г. Ф. Саржан, А. В. Самелюк, Н. Д. Бега,
Е. А. Рокитская, Д. А. Бахонский

Изучено влияние состава, термической обработки и деформации на дисперсное упрочнение сплавов системы Zr—Cr. Исследовано соотношение величин упрочнения, вызванного выделением α -фазы и интерметаллида из β -фазы, до эвтектоидного превращения, а также при эвтектоидном превращении. Установлено, что прочность при высокой температуре оказалась более чувствительной к условиям выделения частиц упрочняющей фазы. Изменение скорости охлаждения в пределах 1—130 град/с не сказывается на упрочнении при комнатной температуре и в 2—2,5 раза может менять прочность при 800 °С. Показано, что наличие частиц интерметаллида диаметром 60 нм и длиной 500 нм, образовавшихся при эвтектоидном превращении, облегчает процесс полигонизации при деформации в α -области.

Введение

Сплавы циркония используются для изготовления деталей горячей зоны тепловых ядерных реакторов. Основная задача при их легировании заключается в том, чтобы, не сильно повысив сечение захвата тепловых нейтронов, подавить вредное воздействие на коррозионную стойкость неконтролируемых металлургических примесей [1]. Однако в связи с разработкой технологии нанесения коррозионно-стойких покрытий [2] расширились возможности легирования с целью повышения прочности циркония. Перспективным легирующим элементом является хром. Его добавки используются в промышленных сплавах [1, 3], исследуется влияние его на коррозионную [4] и жаростойкость [5], обсуждаются преимущества и возможные механизмы упрочнения. В работе [2] показано, 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. Значительный вклад интерметаллидов в упрочнение промышленных сплавов циркония обсуждается в работах [1, 3].

В настоящей работе исследовалось влияние содержания хрома и скорости охлаждения сплавов системы Zr—Cr на распад β -фазы при охлаждении до $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения и само превращение. Работа направлена на изучение дисперсного упрочнения сплавов на основе циркония в интервале температур 20—800 °С фазами, образующимися в условиях литья и передела массивных заготовок, для которых достичь необходимые для закалки скорости охлаждения невозможно.

Материалы и методики эксперимента

Сплавы системы Zr—Cr выплавляли из йодидного циркония и электролитического хрома с 0,5; 1,28; 1,65; 2,2; 4; 7,5 и 8% (ат.) Cr.

© С. А. Фирстов, Н. П. Бродниковский, Ю. Е. Зубец, Н. А. Крапивка,
Г. Ф. Саржан, А. В. Самелюк, Н. Д. Бега, Е. А. Рокитская,
Д. А. Бахонский, 2008

Изучали структуру, фазовый состав, микротвердость при комнатной температуре и прочность при сжатии в интервале температур 20—800 °С сплавов в литом, после отжига при 1300 °С 4 ч и в деформированном после отжига состояниях.

Сплавы в литом состоянии получали аргонно-дуговым переплавом. После плавки слитки охлаждали на охлаждаемой водой медной изложнице. Скорость охлаждения — около 130 °С/с. Отжиг проводили в вакууме $5 \cdot 10^{-3}$ Па, охлаждение с печью со скоростью 1—2 °С/с. Деформацию выполняли поочередной всесторонней осадкой кубика. Набиралась логарифмическая деформация 2—2,5. Деформацию в каждом направлении осуществляли в процессе остывания от 800 до 600 °С в течение приблизительно 5—10 с, степень деформации — около 0,3. Прогрев до температуры деформации проводили за счет выдержки образцов в разогретой до 800 °С печи в течение 15 мин перед каждым прессованием.

Структурные исследования выполняли с использованием световой и электронной микроскопии растровой и на просвет. Рентгенографические исследования образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3М с использованием CoK_α -излучения и на дифрактометре HZG-4a в CuK_α -излучении. Микротвердость определяли на ПМТ-3 с нагрузкой 100 г. Деформацию сжатием в температурном интервале 20—800 °С осуществляли на универсальной машине для механических испытаний типа 1246 со скоростью 10^{-3} с⁻¹.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что в литом состоянии в изучаемых сплавах выделение второй фазы металлографически фиксируется при содержании хрома 4% (ат.) и более (рис. 1, *a—в*; 2, *a—в*). В сплаве с 4% (ат.) хрома выделения мелкие, равноосные, не превышающие 1 мкм в теле зерен и чуть больше по границам зерен (рис. 2, *в*). Зерна в сплавах, содержащих до 4% (ат.) хрома, имеют характерный для массивного превращения бесформенный вид (рис. 1, *a—в*; 2, *б*). Встречаются отдельные мартенситные иглы. Рентгенофазовый анализ фиксирует интерметаллид Cr_2Zr при содержании хрома 4% (ат.) и более.

В отожженном состоянии выделение второй фазы имеет место в сплавах всех составов (рис. 1, *г—е*). Однако рентгенофазовый анализ обнаружил выделение интерметаллида только в сплавах с содержанием хрома 4% (ат.) и более. В соответствии с диаграммой состояния (рис. 3 [6]), обильные выделения, хорошо видимые в световом микроскопе, в доэвтектоидных сплавах с содержанием хрома до 1,65% (ат.) могут быть частицами α -фазы, которые успевают выделиться из β -фазы при охлаждении образца с печью до температуры эвтектоидного превращения. В сплаве эвтектоидного состава характер выделений второй фазы меняется. Количество выделений, видимых в световом микроскопе, резко уменьшается (рис. 1, *д*). При использовании электронного микроскопа виден эвтектоид (рис. 2, *г*), который представляет собой закономерно ориентированную двухфазную структуру с игольчатыми частицами Cr_2Zr диаметром 60 нм и длиной 500 нм. При дальнейшем увеличении содержания хрома в сплаве снова возрастает количество видимых в световом микроскопе выделений (рис. 1, *е*). Съемка таких выделений

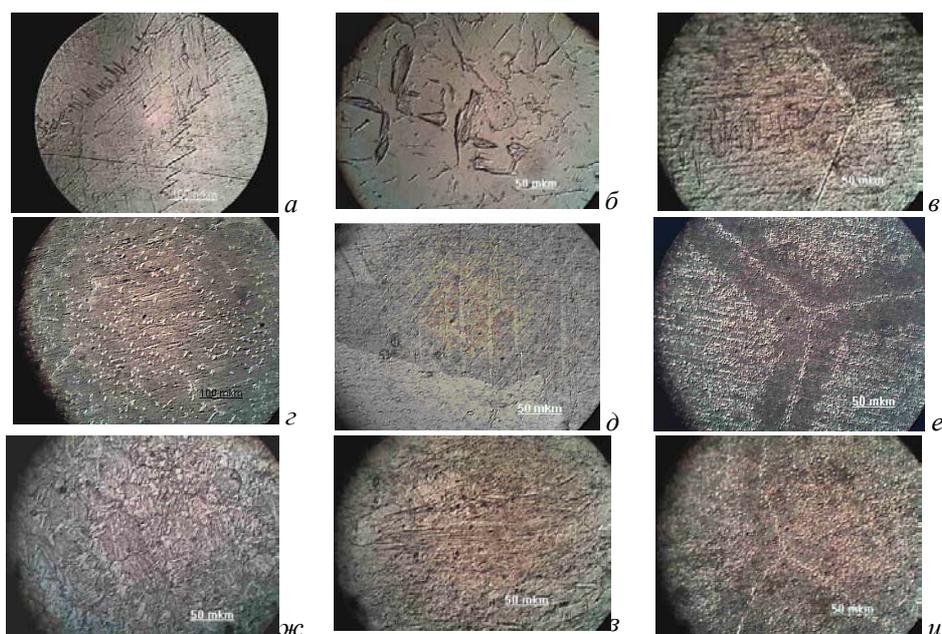


Рис. 1. Микроструктура сплавов системы Zr—Cr с содержанием Cr (% (ат.)) 0,5 (*а, г, ж*), 1,65 (*б, д, з*) и 4 (*в, е, и*) в различных состояниях. Световая микроскопия: *а—в* — литые; *г—е* — термическая обработка (т/о), 1300 °С, 4 ч; *ж—и* — т/о, 1300 °С, 4 ч + деформация при 800 °С.

в отраженных лучах (рис. 2, *д*) и рентгеновских характеристических лучах хрома (рис. 2, *е*) показывает, что в сплавах с содержанием хрома 4% (ат.) выделения, видимые в световом микроскопе, содержат большое количество хрома. Увеличение выделений на старых границах зерен β -фазы сопровождается образованием около границ зон, обедненных выделениями (рис. 1, *е*; 2, *в*). Это подтверждает тот факт, что появление выделений обусловлено изменением устойчивости раствора хрома в β -фазе при остывании и что они имеют место до эвтектоидного превращения.

Структура сплавов после термообработки и деформации в α -области представлена на рис. 1, *ж—и*. В сплавах с незначительным содержанием хрома после деформации наблюдается проявление тонкой структуры колоний из пластин, формируемых при массивном механизме $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения (рис. 1, *ж*). Пластины, образующие колонии, до деформации не проявляются (рис. 2, *а, б*), очевидно, из-за малой их разориентации. Деформация приводит к появлению большеугловых границ, выявляющихся при травлении. Частицы выделений α -фазы, появившиеся до эвтектоидного превращения, после деформации остаются и особенно хорошо видны по старым границам β -фазы. На рис. 1, *ж* такая граница с выделениями пересекает все изображение по диагонали. С увеличением содержания хрома пластинчатая структура после деформации не наблюдается (рис. 1, *з, и*). Деформация приводит к более равномерному распределению частиц выделений. В результате изгибов границ при деформации в обедненной зоне около них рассеиваются частицы выделений (ср. рис. 1, *е* и 1, *и*). Электронная микроскопия на просвет показывает, что с увеличением содержания хрома при достижении эвтектоидного состава сплава ячеистая структура с клубками дислокаций по границам сменяется

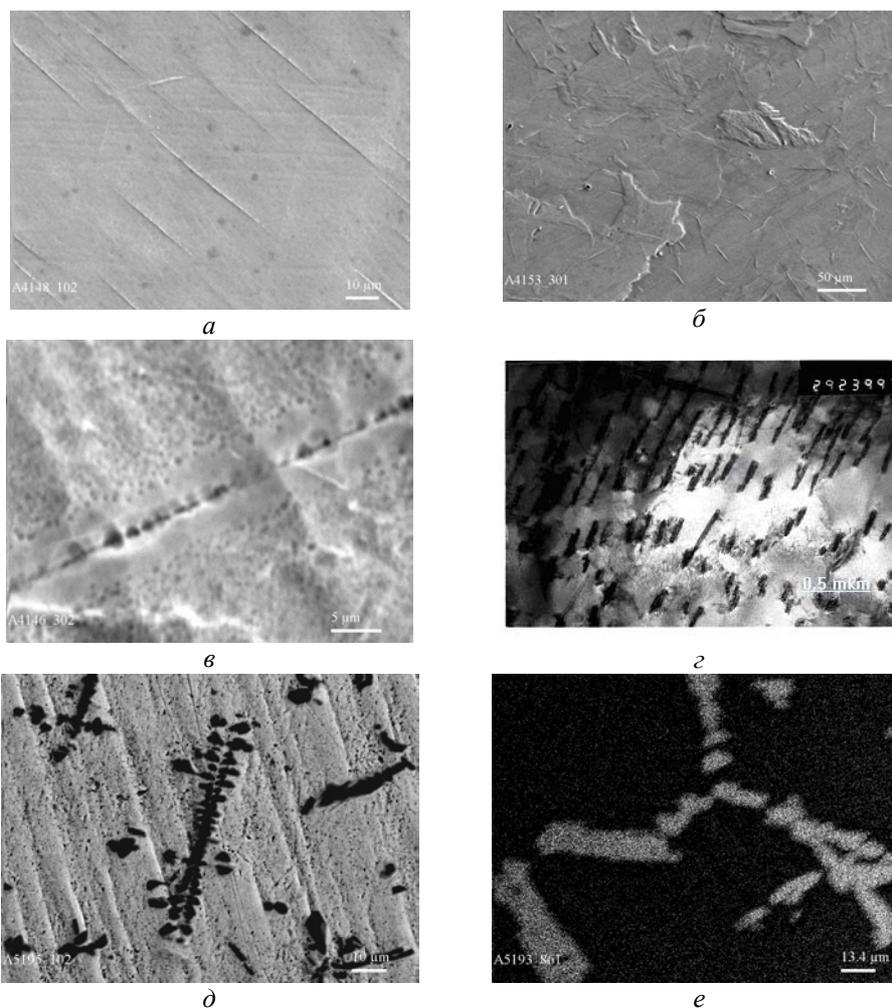


Рис. 2. Микроструктура сплавов системы Zr—Cr в литом состоянии (*a—в*) и после термической обработки при 1300 °С 4 ч (*г—е*) с различным содержанием хрома (% (ат.)): *a* — 0,5; *б* — 2,2; *в* — 4; *г* — 1,65; *д, е* — 7,5; *a—д* — РЭМ; *е* — съемка в характеристических лучах хрома.

полигонизованной (рис. 4, *a, б*). Съемка дифракционной картины позволяет сделать вывод, что происходит переход от азимутально разориентированных фрагментов исходной кристаллической решетки, в случае образования ячеек (рис. 4, *a, в*), к полной их разориентировке при полигонизации, приводящей к образованию дебаевских кругов из отражений от полигонов (рис. 4, *б, г*). Наличие внутри зерна и ячеек и полигонов дислокаций свидетельствует о формировании динамических структур в процессе деформации. Отжиг в процессе остывания от 600 °С после деформации вносит незначительные изменения в структуру, так как остывание образца проходило на водоохлаждаемой стальной плите. Используемый метод деформации не может сильно изменить размер зерен, но приводит к возникновению в них внутренней структуры. Образование ячеистой структуры коррелирует с выделением при травлении границ пластин колонии массивного превращения в сплавах с малым содержанием хрома. Полигонизация в сплаве эвтектоидного состава

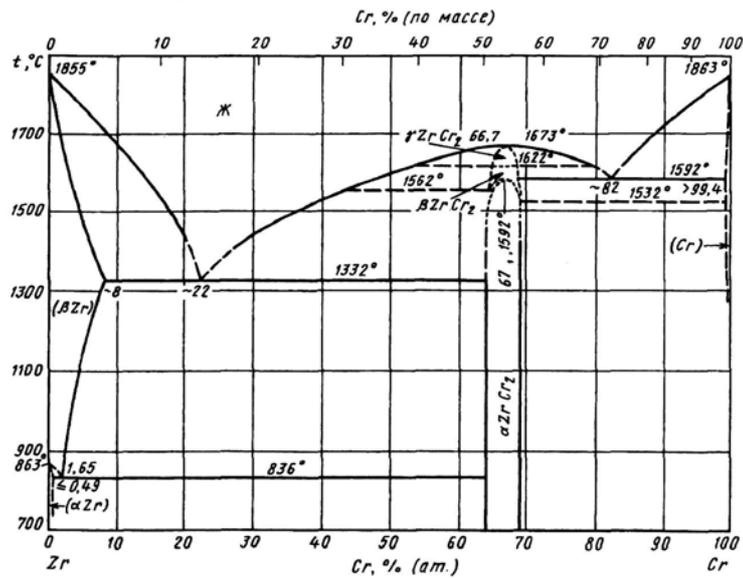


Рис. 3. Диаграмма состояния системы Zr—Cr [6].

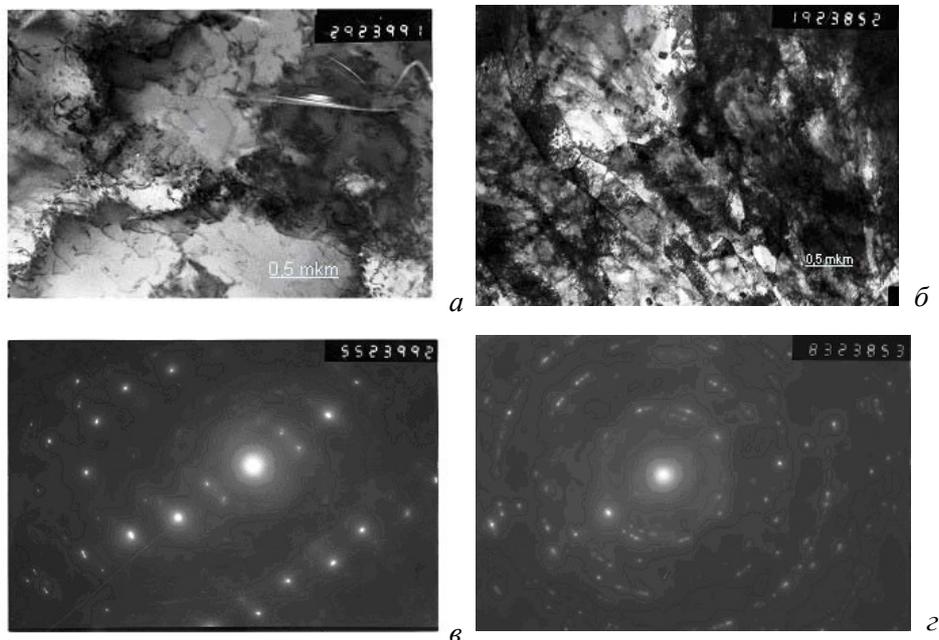


Рис. 4. Микроструктура сплавов системы Zr—Cr в деформированном состоянии. ПЭМ: а — 0,5% (ат.) Cr; б — 1,65% (ат.) Cr; в — дифракция от а; г — дифракция от б.

и влияние на геометрию деформации крупных частиц интерметаллида в заэвтектонидных сплавах приводят к уменьшению влияния деформации на границы пластин колоний. Они, также как и в сплавах до деформации, не выявляются при травлении. Крупные вторичные выделения интерметаллидов, подобные тем, что представлены на рис. 2, д, при деформации рассеиваются и дробятся.

Результаты определения микротвердости при комнатной температуре и предела текучести σ_{02} при 800 °С представлены на рис. 5. Легирование

хромом в 1,5—2,3 раза повышает микротвердость циркония. Микротвердость зависит от состояния сплава. Представленные результаты изучения структуры сплавов позволяют объяснить ее изменения в зависимости от состава и состояния сплавов изменением микротвердости сплавов. Увеличение микротвердости в сплавах с малым содержанием хрома в отожженном состоянии коррелирует с выделением α -фазы при распаде β -фазы в процессе остывания до температуры $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения, которое 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 повышенной температуре, свидетельствует о высокой эффективности упрочнения частицами α -фазы. В области концентраций, в которой упрочнение осуществляется интерметаллидами, скорость охлаждения, в изучавшихся пределах, практически не влияет на упрочнение. На рис. 5, *а* кривые для литого и отожженного состояний сплавов совпадают. Повышение содержания хрома приводит к некоторому разупрочнению (рис. 5, *а*), вероятно, из-за укрупнения частиц интерметаллида. В сплавах с 4% (ат.) хрома микротвердость достигает минимума и не зависит от состояния сплава. При дальнейшем росте содержания хрома в сплавах упрочнение, очевидно, обусловленное увеличением количества выделяющихся частиц интерметаллида, превышает вклад разупрочнения, вызванного ростом их размера. Таким образом, существует критическая концентрация хрома, выше которой снова начинается упрочнение сплава при комнатной температуре.

Резкий рост микротвердости при легировании циркония хромом в количестве 0,5% (ат.), очевидно, вызван твердорастворным упрочнением. Высокий уровень твердорастворного упрочнения проявляется и в деформированном состоянии. Более низкий уровень твердости сплавов в деформированном состоянии, содержащих менее 4% (ат.) хрома (рис. 5, *а*), объясняется, очевидно, отсутствием дисперсного упрочнения. Выделения α -фазы и интерметаллидных частиц перестариваются в процессе нагрева под деформацию и деформации в α -области при 800—600 °С. Дальнейшее увеличение содержания хрома приводит к незначительному монотонному возрастанию твердости сплавов.

Прочность сплавов всех составов при 800 °С оказалась чувствительной к состоянию сплава (рис. 5, *б*). Кривые зависимости $\sigma_{0,2}$ от состава сплавов

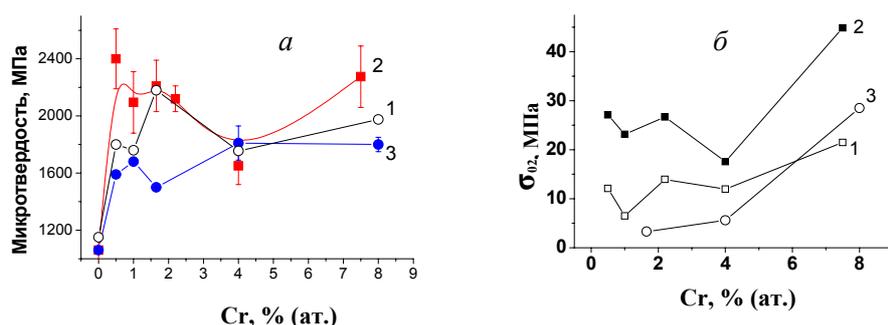


Рис. 5. Микротвердость (*а*) и предел текучести при сжатии при 800 °С (*б*) сплавов системы Zr—Cr в зависимости от содержания хрома и структурного состояния: 1 — литое состояние; 2 — термообработка при 1300 °С 4 ч; 3 — термообработка при 1300 °С 4 ч с последующей деформацией при 800 °С.

при 800 °С для разных состояний показывают различный уровень их прочности. У сплава в отожженном состоянии прочность в два раза выше, чем у литого. Еще значительно она превышает прочность сплава в деформированном состоянии, очевидно, из-за отсутствия дисперсионного упрочнения. Существует критическая концентрация хрома, выше которой происходит значительное упрочнение сплавов.

Выводы

В сплавах системы Zr—Cr доэвтектоидного состава эффективное дисперсное упрочнение может быть достигнуто с помощью выделения α -фазы из β -фазы при температурах выше температуры $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения. Выделение происходит при остывании с печью и подавляется при скорости остывания порядка 130 град/с.

Упрочнение при комнатной температуре за счет выделения интерметаллида в литых сплавах системы Zr—Cr с эвтектоидным и большим содержанием хрома практически не чувствительно к изменению скорости охлаждения сплавов в интервале 1—130 град/с. Однако различие прочностных свойств при 800 °С свидетельствует об изменении характера выделений интерметаллида с изменением скорости охлаждения.

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

1. *Займовский А. С., Никулина А. В., Решетников И. Г.* Циркониевые сплавы в ядерной энергетике. — М.: Энергоатомиздат, 1994. — 254 с.
2. *Keys L. H., Jonson G., Malin A. S.* The physical metallurgy of high strength zirconium alloys // J. of Nuclear Materials. — 1976. — **59**. — P. 137—148.
3. *Никитина А. В.* Циркониевые сплавы в атомной энергетике // *Металловедение и термич. обраб. металлов.* — 2004. — № 11. — С. 8—12.
4. *Парфёнов Б. Г., Герасимов В. В., Венедиктова Г. И.* Коррозия циркония и его сплавов. — М.: Атомиздат, 1967. — 257 с.
5. *Войтович Р. Ф.* Окисление циркония и его сплавов. — К.: Наук. думка, 1989. — 288 с.
6. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: (Справ. в 3-х т.) / Под общ. ред. Н. П. Лякишева.* — М.: Машиностроение, 1997. — Т. 1. — 1024 с.