

Особенности микроструктуры и механические свойства сплава V – Zr – C в зависимости от режимов термомеханической обработки

**И. А. Дитенберг, А. Н. Тюменцев, К. В. Гриняев, В. М. Чернов,
М. М. Потапенко, В. А. Дробышев**

Исследованы особенности модификации зеренной и гетерофазной структуры сплава системы V – Zr – C в зависимости от режимов термомеханической обработки (ТМО). Формирование структурных состояний с высокой плотностью однородно распределенных по объему материала высокодисперсных (до 5 нм) частиц второй фазы обеспечивает существенное увеличение прочностных характеристик при комнатной и повышенной (800 °C) температурах с сохранением технологически приемлемых значений пластичности. Рассмотрено влияние различных факторов на прочность сплава V – Zr – C.

Ключевые слова: сплавы V – Zr – C, термомеханические обработки, электронная микроскопия, микроструктура, фазы внедрения, дисперсное упрочнение, механические свойства.

Investigation of grain and heterophase structure modification features of V – Zr – C alloy subject to thermomechanical treatment modes was carried out. It was shown that the formation of structural states with high density of homogeneously distributed over the volume of the material fine (up to 5 nm) second-phase particles provides a significant increase in the strength characteristics at room and elevated (800 °C) temperatures, while maintaining a technologically acceptable values of plasticity. The influence of various hardening factors on strength of V – Zr – C alloy is discussed.

Key words: V–Zr–C alloys, thermomechanical treatments, electron microscopy, microstructure, interstitial phases, dispersed hardening, mechanical properties.

Введение

В [1, 2] показано, что в сплавах системы V – 4 Ti – 4 C в зависимости от кинетических условий фазовых превращений могут быть реализованы разные механизмы превращения метастабильных карбидов ванадия (V_nC) в частицы стабильных оксикарбонитридных фаз TiV(C, N, O):

— превращение “на месте”, когда реакция образования стабильных фаз осуществляется на месте грубодисперсных метастабильных фаз и приводит к неоднородной грубодисперсной гетерофазной структуре;

— путём растворения метастабильных карбидов ванадия с последующим выделением стабильной фазы из твёрдого раствора с однородным по объёму распределением мелкодисперсных частиц TiV(C, N, O).

В [2] разработаны кинетические критерии реализации этих механизмов и показано, что формирование гетерофазной структуры с однородным по объёму распределением мелкодисперсных частиц оксикарбонитридной фазы возможно, во-первых, путем исключения образования грубых выделений в процессе гомогенизации слитка, во-вторых, при создании кинетических условий реализации второго из указанных механизмов превращения $V_nC \rightarrow TiV(C, N, O)$. Разработанные на этой основе режимы ТМО обеспечивают существенное повышение кратковременной прочности ванадиевых сплавов при сохранении приемлемого уровня их технологической пластичности [2–8].

Цель работы — изучение особенностей трансформации гетерофазной структуры ванадиевых сплавов в зависимости от элементного состава, путем использования режимов ТМО, разработанных

в [2–8], для модификации гетерофазной структуры и повышения механических свойств сплава системы V – Zr – C со значительно более высокой концентрацией углерода.

Материалы и методика исследований

В работе исследовали сплав V – 2,4 Zr – 0,25 C – 0,04 O – 0,01 N (масс. %). ТМО осуществляли с применением трех режимов:

Режим ТМО I [9] состоит из нескольких циклов: деформация прокаткой $\epsilon \approx 30–50\%$ + отжиг 1000 °C, 1 ч.

Режим ТМО II [2–8] — гомогенизация материала при $T = 1800$ °C в течение 1 ч, несколько циклов ТМО (прокатка до $\epsilon \approx 20–30\%$ + отжиг при температуре 650 °C) и заключительный часовой отжиг при $T = 1000$ °C.

Режим ТМО III отличается от режима ТМО II температурой заключительного отжига — 900 °C. Отжиги проведены в вакууме $\approx 2,7 \cdot 10^{-3}$ Па.

Деформацию прокаткой осуществляли на лабораторном стане при комнатной температуре. Степень деформации за один проход не превышала 5 %. Механические испытания образцов в форме двойных лопаток с размерами рабочей части $13 \times 2 \times 0,8$ мм проведены в вакууме $\approx 2,7 \cdot 10^{-3}$ Па на разрывной машине с подвижным нижним захватом при температурах 20 °C и 800 °C, скорость деформации $\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Структурные исследования выполнены с применением просвечивающей (ПЭМ) и растровой (РЭМ) электронной микроскопии. Тонкие фольги для ПЭМ готовили методом струйной электрополировки в 20%-м растворе серной кислоты в метаноле при напряжении 15 В. Для определения количественных параметров микроструктуры применяли метод темнопольного анализа разориентировок [10–12].

Особенности гетерофазной и зеренной структуры

Установлено, что для исследуемого сплава характерно значительное, по сравнению со сплавами системы V – Ti – Cr [2–8], увеличение температуры растворения вторичных фаз и термической стабильности структурно-фазового состояния. В этом сплаве наблюдается подавление процессов собирательной рекристаллизации до температуры $T \approx 1600$ °C. В процессе термообработки при 1800 °C удается растворить частицы карбидов, но в процессе охлаждения наблюдается выделение метастабильной фазы. Это приводит к формированию неоднородной зеренной структуры. Особенности дальнейшей модификации структурно-фазового состояния зависят от применяемого режима ТМО.

Сравнительные исследования показали, что при использовании режима ТМО I наблюдается высокая плотность грубодispersных строчечных выделений фаз внедрения размерами до 10 мкм, вытянутых в направлении прокатки [13].

После обработок по режимам ТМО II и ТМО III, в отличие от режима ТМО I, расположение грубодispersных выделений трансформируется из строчечной в сетчатую конфигурацию (рис. 1а). Такой характер распределения грубодispersных частиц второй фазы является наследием структурного состояния, формирующегося после высокотемпературного гомогенизирующего отжига, в результате которого частицы декорируют границы зерен. Деформация в процессе ТМО приводит к изменению формы образованных при 1800 °C границ и формированию новых. Отметим, что представленные на рис. 1а декорированные границы не отражают реальных размеров зерен.

При комплексном использовании метода исследования реплик с экстракцией частиц второй фазы и

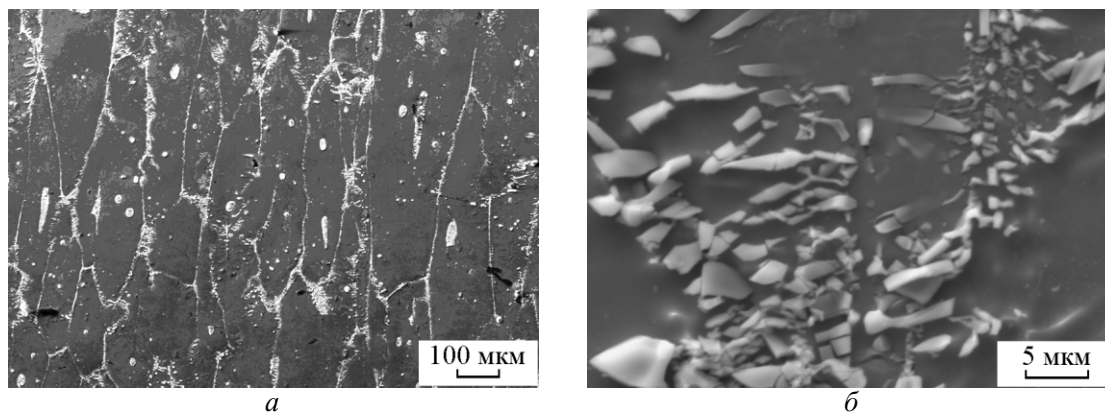


Рис. 1. РЭМ гетерофазной структуры сплава V – Zr – C после ТМО II. Сечение перпендикулярное плоскости прокатки.

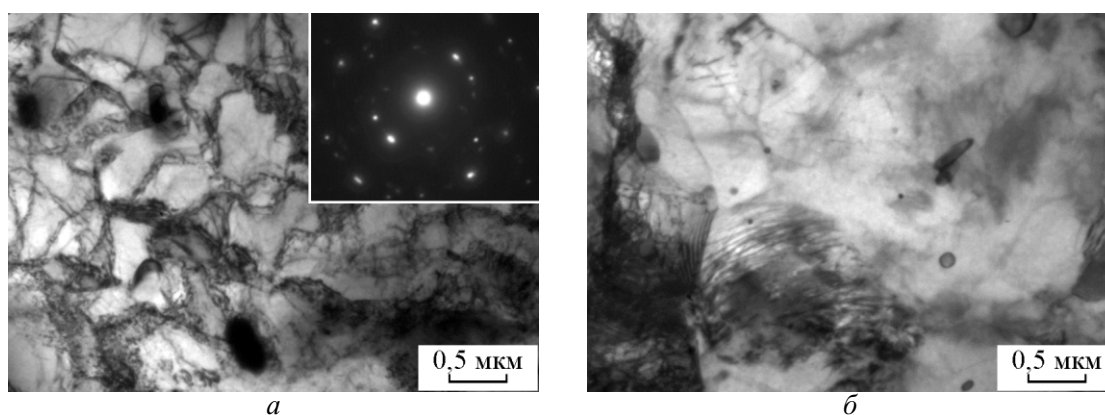


Рис. 2. ПЭМ, светлопольные изображения микроструктуры сплава V – Zr – C после ТМО I.

энергодисперсионного анализа установлено, что грубодисперсная фаза представлена частицами пластинчатой формы размерами от десятых долей микрона до 10 мкм (рис. 1б), которые являются сложными оксикарбонитридами на основе циркония и ванадия. Исследование тонких фольг методом ПЭМ показало, что после обработки по представленным в работе режимам ТМО в материале формируются зерна размерами 10 – 30 мкм с полигональным структурным состоянием (рис. 2). В процессе анализа разориентировок установлено, что полигоны разориентированы на углы $0,5 - 2^\circ$, а их характерные размеры составляют от десятых долей микрона до микрона.

Отличительной особенностью микроструктуры сплава после ТМО I является значительная неоднородность микроструктуры. Обнаруживаются относительно крупные зерна размерами около 10 мкм (рис. 2б), внутри которых малоугловые границы либо отсутствуют, либо отдельные полигоны еще не сформированы; участки с ячеистой структурой с высокой плотностью скоплений дислокаций и

дислокационных сеток (рис. 2а). Более однородное структурное состояние наблюдается после ТМО II и ТМО III.

“Крапчатый” контраст в объеме кристаллитов на электронных микрофотографиях (рис. 3) свидетельствует о наличии в материале мелкодисперсных (наноразмерных) частиц второй фазы или их зародышей в виде предвыделений или зон типа Гинье – Престона [14].

В процессе электронографического анализа на соответствующих картинах микродифракции выявлены рефлексы второй фазы. При детальном темнопольном анализе в этих рефлексах во всех образцах сплава после всех вариантов ТМО обнаружены мелкодисперсные частицы карбидной фазы на основе Zr (рис. 4).

Эти изображения получены в рефлексах типа [200] ГЦК частиц (с параметрами 0,468 нм [15]), расположение которых по отношению к рефлексам [110] от ОЦК матрицы (0,428 нм [15]) удовлетворяет соотношению Бейна [1].

Как видно (рис. 4а), отличительной особенностью гетерофазной структуры после ТМО I является значительная неоднородность в распределении частиц мелкодисперсной фазы. Наблюдаются как участки с высокой плотностью наночастиц размерами менее 10 нм, так и области, в которых плотность этих частиц значительно ниже. Это является причиной формирования неоднородной зеренной структуры после ТМО I.

Применение режимов ТМО II и ТМО III обеспечивает практически равномерное распределение мелкодисперсных частиц, размеры которых составляют 5 нм (рис. 4б) и 2 – 3 нм (рис. 4в), соответственно.

В процессе комплексного исследования было установлено, что все представленные режимы ТМО сплава системы V – Zr – C за счет закрепления границ зерен и элементов дефектной структуры частицами

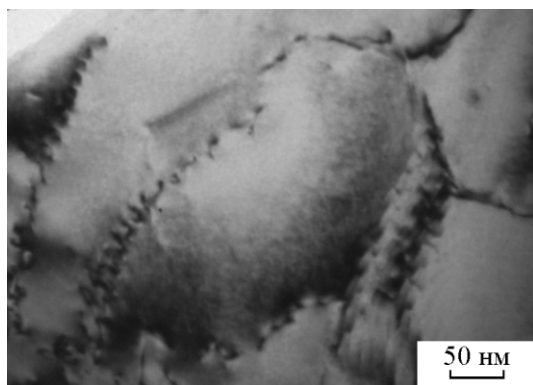


Рис. 3. ПЭМ, светлопольное изображения микроструктуры сплава V – Zr – C после ТМО I.

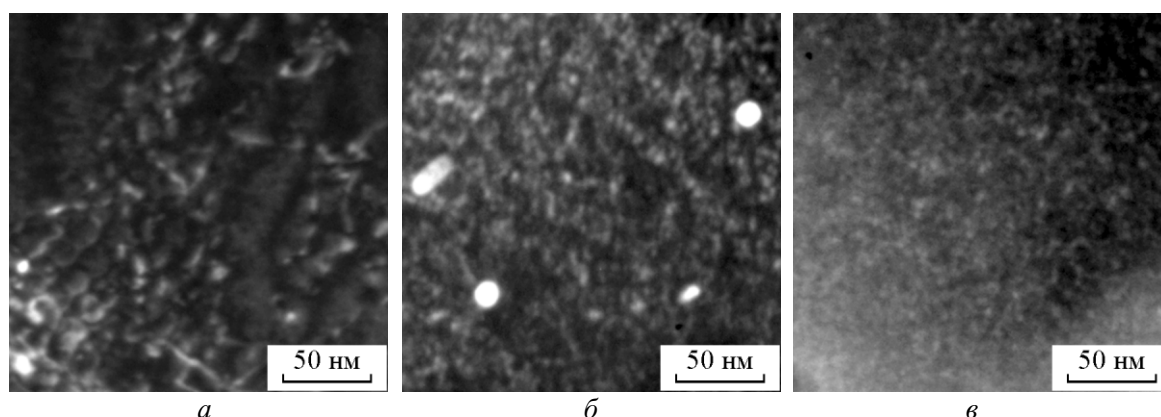


Рис. 4. ПЭМ, темнопольные изображения мелкодисперсных частиц второй фазы в сплаве V – Zr – C после ТМО по режимам: а – I; б – II; в – III.

выделившейся мелкодисперсной фазы обеспечивают практически полное подавление процессов рекристаллизации.

Механические свойства

Результаты механических испытаний образцов после различных режимов ТМО представлены кривыми растяжения при температурах 20 °С (рис. 5а) и 800 °С (рис. 5б), и соответствующими значениями предела текучести ($\sigma_{0,1}$) и относительного удлинения (δ) в табл. 1.

Таблица 1

Предел текучести ($\sigma_{0,1}$) и относительное удлинение (δ) сплава V – Zr – C в зависимости от режима ТМО и температуры испытаний

Режимы ТМО	$\sigma_{0,1}$, МПа		δ , %	
	при температуре испытаний			
	20 °С	800 °С	20 °С	800 °С
I	280 – 300	170 – 190	16 – 23	14 – 17
II	370 – 400	250 – 280	14 – 17	14 – 18
III	490 – 580	280 – 330	12 – 13	11 – 12

Как видно из представленных данных (табл. 1), после ТМО II наблюдается существенное, по сравнению с режимом ТМО I, увеличение значений кратковременной прочности (до $\Delta\sigma \approx 100$ МПа) при комнатной температуре при сохранении приемлемого уровня пластичности. Максимальные значения $\sigma_{0,1}$ достигаются при использовании режима ТМО III, при комнатной температуре рост предела текучести $\Delta\sigma$ достигает величины 200 – 300 МПа, по сравнению с режимом ТМО I (табл. 1). Столь значительный рост кратковременной прочности сопровождается снижением пластичности (табл. 1).

Режимы ТМО подобраны таким образом, что при указанных концентрациях примесей внедрения

(C, O, N) и Zr, вследствие образования частиц неметаллических фаз, не образуется пересыщенных твердых растворов [1, 16, 17]. Следовательно, твердорастворное упрочнение не оказывает влияния на обнаруживаемый в работе эффект увеличения $\Delta\sigma$. Тот факт, что после ТМО по разным режимам в сплаве формируются подобные полигональные структурные состояния (рис. 2), характеризующиеся

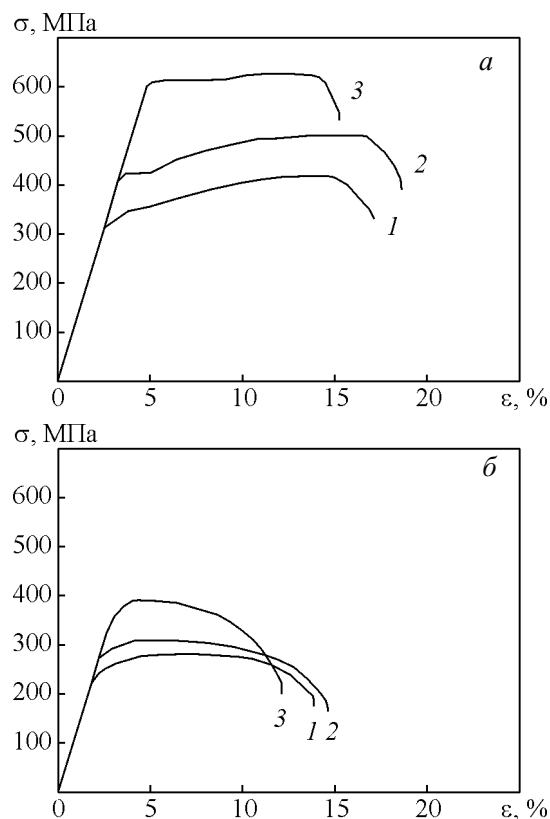


Рис. 5. Кривые пластического течения образцов сплава системы V – Zr – C при 20 °С (а) и 800 °С (б) после ТМО по режимам: 1 – I, 2 – II, 3 – III.

незначительными отличиями, позволяет предположить, что эффекты субструктурного упрочнения после разных режимов ТМО примерно одинаковы и увеличение предела текучести обеспечивается дисперсным упрочнением.

В связи с этим, наблюдаемый эффект увеличения прочности в большей степени можно связать с особенностями распределения мелкодисперсных (наномасштабных) частиц карбидной фазы. Значительный рост $\Delta\sigma$ обусловлен уменьшением размеров частиц при снижении температуры стабилизирующего отжига и высокой эффективностью упрочнения ультрадисперсными (несколько нанометров) частицами неметаллической фазы в процессе их преодоления скользящими дислокациями по механизму типа механизма Орована — огибания с элементами быстрого переползания [1, 18]. Достижение однородного по объему распределения мелкодисперсных частиц минимальных размеров обеспечивает максимальную эффективность дисперсного упрочнения.

Оценки эффективности дисперсного упрочнения сплавов системы V – Zr – C представлены в табл. 2. Величины напряжения Орована в зависимости от параметров гетерофазной структуры — объемного содержания и размеров частиц второй фазы оценивались по формуле [19]:

$$\Delta\sigma = \frac{Gb}{\lambda}, \quad (1)$$

где $G \approx 47000$ МПа [20] — модуль сдвига ванадия; $b \approx 0,262$ нм — вектор Бюргерса дислокации; $\lambda \approx R(2\pi/3f)^{1/2}$ — расстояние между частицами; R — радиус частиц; f — их объемная доля.

Таблица 2

Расчетные значения напряжений Орована в сплаве V – Zr – C в зависимости от объемной доли и размеров частиц второй фазы

Объемная доля, f	Напряжение Орована, $\Delta\sigma$, МПа				
	для частиц размером (диаметр – $2R$), нм				
	3	5	10	20	30
0,02	790	510	226	120	80
0,01	560	360	160	85	56
0,005	400	240	120	60	40
0,0025	280	170	85	42	28

Так как объемную долю (f) частиц находящихся в мелкодисперсном состоянии можно только оценить, то расчет проведен для различных объемных долей. При этом $f = 0,02$ соответствует варианту, когда в ультрадисперсном состоянии находятся практически

все частицы карбидной фазы, при $f = 0,01$ — только половина этих частиц и т.д.

Как следует из проведенных оценок (таблица 2), соответствующие экспериментальным данным эффекты повышения $\Delta\sigma$ при переходе к режимам ТМО II и ТМО III наблюдаются при диспергировании менее четверти ($f = 0,005$, $f = 0,0025$) от объемной доли исходной грубодисперсной фазы. При этом для эффективного дисперсного упрочнения необходимы условия, при которых выделяемые мелкодисперсные частицы характеризуются меньшими (<10 нм) размерами при однородном распределении.

Представленные оценки вклада дисперсного упрочнения в увеличение предела текучести не учитывают всей сложности и специфики данных процессов, а также проведены без учёта влияния температуры, тем не менее, совместно с приведёнными экспериментальными результатами они наглядно иллюстрируют качественные возможности предлагаемых подходов при модификации гетерофазной и зерённой структуры материалов данного класса.

Заключение

Изучены особенности микроструктуры и изменения механических свойств сплава V – Zr – C в зависимости от режимов ТМО, контролирующих кинетические условия фазовых превращений при образовании стабильной (ZrC) фазы на месте грубодисперсных выделений метастабильного карбида ванадия или в процессе растворения этих выделений с последующим образованием частиц ZrC из пересыщенных твердых растворов V – Zr – C. Изменение этих условий путем снижения температуры промежуточных отжигов на начальных (после гомогенизации) этапах ТМО обеспечивает значительное повышение объемного содержания и однородности распределения наноразмерных частиц стабильного карбида ZrC.

Определены режимы ТМО, обеспечивающие формирование гетерофазной (V – Zr – C) структуры с предельно высокой (размер частиц 2 – 3 нм) дисперсностью указанных выше частиц и (1,5 – 2)-кратное увеличение кратковременной прочности сплава в интервале температур от 20 до 800 °C при сохранении технологически приемлемых значений пластичности. Значительные эффекты дисперсного упрочнения при относительно невысоких объемных содержаниях частиц ZrC обусловлены высокими значениями напряжения огибания сверхмелких частиц скользящими дислокациями по механизму типа механизма Орована (скольжение-переползание).

Литература

1. Коротаев А.Д., Тюменцев А.Н., Суховаров В.Ф. Дисперсное упрочнение тугоплавких металлов. Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1989, 211 с.
2. Тюменцев А.Н., Коротаев А.Д., Пинжин Ю.П. и др. Влияние режимов термомеханической обработки на закономерности формирования гетерофазной и зеренной структуры сплавов V – 4 Ti – 4 Cr. ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы, 2004, вып. 2 (63), с. 111 – 122.
3. Дитенберг И.А., Тюменцев А.Н., Чернов В.М. Потапенко М.М. Влияние режимов термомеханической обработки на микроструктуру и механические свойства сплава V – 4 Ti – 4 Cr. ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2011, вып. 2, с. 28 – 35.
4. Tyumentsev A.N., Korotaev A.D., Pinzhin Yu.P. et al. Effect of the modes of thermomechanical treatment on the formation of the heterophase and grain structure of V – 4 Ti – 4 Cr alloys. J. Nucl. Mater., 2004, v. 329 – 333, p. 429 – 433.
5. Пинжин Ю.П., Тюменцев А.Н., Литовченко И.Ю. и др. Влияние режимов термомеханической обработки на закономерности формирования гетерофазной и зеренной структуры сплавов V – 4 Ti – 4 Cr. Физическая мезомеханика, 2004, т. 7 (спец. выпуск), ч. 2, с. 223 – 226.
6. Tyumentsev A.N., Ditenberg I.A., Grinyaev K.V. et al. Multi-directional forge molding as a promising method of enhancement of mechanical properties of V – 4 Ti – 4 Cr alloys. J. Nucl. Mater., 2011, v. 413, p. 103 – 106.
7. Тюменцев А.Н., Коротаев А.Д., Пинжин Ю.П. и др. Способ термомеханической обработки сплавов на основе ванадия. Патент на изобретение № 2360012 С1 RU МПК C21D 8/00 (2006.01). № 2007136404/02. Заявл. от 01 октября 2007 г. Опубл. 27 июня 2009 г. Бюл. № 18.
8. Тюменцев А.Н., Коротаев А.Д., Пинжин Ю.П. и др. Способ обработки сплавов на основе ванадия системы V – 4 Ti – 4 Cr. Патент на изобретение № 2445400 С1 RU МПК C22F 1/18 (2006/01) C21D 8/00 (2006.01). № 2010133459/02. Заявл. 09.08.2010. Опубл. 20.03.2012 Бюл. № 8.
9. Потапенко М.М., Шиков А.К., Чернов В.М. и др. Получение слитков и плоского проката из малоактивируемых ванадиевых сплавов повышенной чистоты, ВАНТ, Сер. “Материаловедение и новые материалы”, 2005, т. 1(64), с. 340 – 347.
10. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М.: Металлургия, 1973, 584 с.
11. Дитенберг И.А., Тюменцев А.Н., Шуба Я.В. Микроструктура сплава Mo – 47% Re – 0,4% Zr после прокатки при комнатной температуре. I. Анизотропия микрополосовой структуры и особенности внутренней структуры микрополос. Известия вузов. Физика, 2010, № 7, с. 46 – 53.
12. Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А. Структурные состояния с высокой кривизной кристаллической решетки в субмикроструктурных и нанокристаллических металлических материалах. Известия Вузов. Физика, 2011, № 9, с. 26 – 36.
13. Дитенберг И.А., Гриняев К.В., Тюменцев А.Н. и др. Влияние режимов термомеханической обработки на микроструктуру и механические свойства сплава V – Zr – C. Известия Вузов. Физика, 2012, № 2, с. 88 – 93.
14. Чунстов К.В. Старение металлических сплавов. Киев: Наукова думка, 1985. 232 с.
15. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 2002. 360 с.
16. Григорович В.К., Шефтель Е.Н. Дисперсионное упрочнение тугоплавких металлов. М.: Наука, 1980, 304 с.
17. Трефилов В.И., Моисеев В.Ф. Дисперсные частицы в тугоплавких металлах. Киев: Наукова думка, 1976, 240 с.
18. Фридель Ж. Дислокации. М.: Мир, 1967, 643 с.
19. Мартин Д.У. Микромеханизмы дисперсного твердения сплавов. М.: Металлургия, 1983, 168 с.
20. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972, 600 с.

Статья поступила в редакцию 19.09.2012 г.

Дитенберг Иван Александрович — Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Томский государственный университет, доцент. Специалист в области физического материаловедения, структурных исследований, электронной микроскопии.

Тюменцев Александр Николаевич — Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией, Томский государственный университет, заведующий кафедрой. Специалист в области физического материаловедения, физико-механических свойств сталей и сплавов, структурных исследований, электронной микроскопии.

Гриняев Константин Вадимович — Томский государственный университет, аспирант. Специализируется в области материаловедения.

Чернов Вячеслав Михайлович — ОАО “Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара”, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник. Специалист в области физики конденсированного состояния, радиационного материаловедения, физико-механических свойств. E-mail: chernovv@bochvar.ru.

Потапенко Михаил Михайлович — ОАО “Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара”, начальник цеха. Специалист в области материаловедения, обработки металлов давлением.

Дробышев Валерий Андреевич — ОАО “Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара”, кандидат технических наук, начальник лаборатории. Специалист в области материаловедения, металлургии, выплавки и переработки сталей и сплавов.