

УДК 538.911; 548.4; 669.17; 620.186.8

DOI: 10.17223/00213411/63/11/75

И.В. СМЕРНОВ¹, К.В. ГРИНЯЕВ¹, И.А. ДИТЕНБЕРГ¹, А.Н. ТЮМЕНЦЕВ¹, В.М. ЧЕРНОВ²

ОСОБЕННОСТИ РОСТА ПОВЕРХНОСТНОЙ ОКАЛИНЫ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ НА ВОЗДУХЕ СПЛАВА V–Cr–Ta–Zr *

Представлены результаты исследования особенностей роста поверхностной окалины на образцах ванадиевого сплава V–Cr–Ta–Zr при малой продолжительности окисления на воздухе. Показано, что на начальных этапах окисления вне зависимости от микроструктуры образцов скорость роста поверхностной окалины может быть на порядок выше, чем при длительной обработке. Установлено, что окалина характеризуется открытой пористостью, образованной в результате слипания между собой пластинчатых чешуек V_2O_5 . Предположено, что снижение скорости окисления является следствием увеличения толщины окалины, способствующей замедлению подвода кислорода к поверхности образца, на которой наблюдается протекание процессов зарождения и роста чешуек, а также диффузионное насыщение приповерхностного слоя ванадиевого сплава кислородом.

Ключевые слова: сплавы ванадия, химико-термическая обработка, концентрация кислорода, скорость окисления, микроструктура.

Введение

Использование окисления в процессе химико-термических обработок (ХТО) широкого класса ОЦК-материалов является одним их эффективных способов модификации их структурно-фазового состояния, позволяющим существенным образом повысить физико-механические и химические характеристики [1–9]. На сегодняшний день применительно к малоактивируемым ванадиевым сплавам подобный подход развивается с целью повышения их жаропрочности и формирования защитных слоев и покрытий, нивелирующих взаимодействие с агрессивной средой теплоносителя [1–9]. На примере различных систем (V–Zr–C и V–Mo–Zr–C [2], V–Cr–Ti [6], V–Cr–W–Zr [7] и V–Cr–Ta–Zr [8]) нами продемонстрирована высокая эффективность ХТО методом низкотемпературного диффузионного легирования, обеспечивающая не только существенное увеличение значений высокотемпературной прочности, но и значительное (на несколько сотен градусов) повышение термической стабильности микроструктуры и свойств. Неотъемлемым этапом такой обработки является формирование поверхностной окалины [9, 10], которая может быть образована в процессе окисления на воздухе или в кислородсодержащей среде. Полученная таким образом окалина является источником кислорода, диффундирующего в глубь металла в процессе высокотемпературных вакуумных отжигов, продолжительность которых, как правило, составляет от нескольких часов до нескольких сотен часов [9, 10]. К сожалению, специфика роста окалины в зависимости от продолжительности окисления на воздухе изучена в недостаточной мере. В работе [8] на примере сплава системы V–Cr–Ta–Zr показано, что скорость образования поверхностной окалины в процессе ХТО на начальной стадии (до 1.5 ч) окисления на воздухе существенно (почти на порядок) выше по сравнению с более продолжительной обработкой (3 ч и более).

В настоящей работе проведено исследование особенностей роста поверхностной окалины на образцах сплава системы V–Cr–Ta–Zr на начальной стадии окисления на воздухе.

Материалы и методика исследования

В работе использован сплав системы V – 6.99 Cr – 1.8 Ta – 0.45 Zr – 0.138 C – 0.174 O – 0.034 N (ат. %) (далее V–Cr–Ta–Zr) производства АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А.А. Бочвара» (г. Москва).

Образцы из указанного сплава подвергали термомеханической обработке (ТМО) по стандартному режиму [11], который предполагает чередование деформации прокаткой (до $\varepsilon \approx 50$ %) при комнатной температуре с часовыми промежуточными отжигами при температуре 1000 °С в вакууме. Затем проводили стабилизирующий часовой отжиг в вакууме при $T = 1100$ °С. После ТМО деформацию образцов осуществляли прокаткой при комнатной температуре до уменьшения сече-

* Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-08-00213_A).

ния (ψ) на 50 и 80 %, что соответствует значениям истинной логарифмической деформации ($e = -\ln(1-\psi)$) ~ 0.7 и 1.6 . Образцы после заключительного отжига и указанных степеней деформации подвергали электролитической полировке в 20 %-м растворе серной кислоты в метаноле при напряжении 15 В. Термообработка образцов на воздухе, приводящая к формированию поверхностной окалины, проведена при температуре 620 °С, продолжительность окисления составляла 10, 30, 60 и 90 мин. При данной температуре окисления происходило интенсивное образование метастабильного оксида (V_2O_5) на поверхности образца. Взвешивание образцов до и после окисления проведено на электронных лабораторных весах GH-200 фирмы A&DCOLTD с точностью не хуже 10^{-4} г. На основе этих данных определялась концентрация кислорода (C_O) с учетом химического состава изучаемого сплава.

Структурные исследования и энергодисперсионный анализ элементного состава проведены с использованием электронно-ионного сканирующего микроскопа FEI Quanta 200 3D (30 кВ). Отпечатки пирамидальной формы в поверхностной окалине получены алмазной пирамидкой Викерса на приборе «Neophot 21» при нагрузке 0.5 Н и выдержке 15 с.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены полученные в работе [8] данные о параметрах зеренной (d – размеры зерен) и дефектной ($\rho_{ск}$ – скалярная плотность дислокаций) структур образцов сплава V–Cr–Ta–Zr после разных обработок.

Таблица 1

Параметры микроструктуры сплава V–Cr–Ta–Zr в зависимости от обработки [8]

№	Обработка	Размер зерен, мкм	Плотность дислокаций $\rho_{ск}$, см ⁻²
1	Исходное состояние ТМО, 1100 °С	$d_m \approx 3-15$ $d_k \approx 30-100$	$\approx 10^{10}$
2	ТМО, 1100 °С $e = 0.7$; $\psi = 50$ %	$d_{\perp} \approx 10-15$ $d_{\parallel} \approx 15-100$ $d_{сз} \approx 0.3-3$	$2.5 \cdot 10^{10} - 3.0 \cdot 10^{10}$
3	ТМО, 1100 °С $e = 1.6$; $\psi = 80$ %	$d_{\perp} \leq 5$ $d_{\parallel} \approx 50-300$ $d_{сз} \approx 0.3-3$	$3.3 \cdot 10^{10} - 4.1 \cdot 10^{10}$

Примечание. d_m и d_k – размеры крупных и мелких зерен; d_{\perp} – размер зерен в направлении, перпендикулярном плоскости прокатки; d_{\parallel} – размер зерен в направлении прокатки; $d_{сз}$ – размер субзерен.

Установлено [8], что более высокодефектное состояние (№ 3, табл. 1) микроструктуры способствует не менее чем 10 %-му увеличению скорости формирования поверхностной окалины на образцах сплава V–Cr–Ta–Zr на начальном (до 90 мин) этапе окисления на воздухе по сравнению с состоянием после ТМО с отжигом при температуре 1100 °С (№ 1, табл. 1).

В табл. 2 представлены экспериментальные данные о массе (Δm) и концентрации введенного при окислении кислорода (C_O) в системе окалина – образец. Как видно, эти параметры существенно зависят от структурного состояния образцов и продолжительности окисления на воздухе.

Таблица 2

Масса (Δm) и концентрация (C_O) введенного кислорода в системе окалина – образец в зависимости от структурного состояния и продолжительности (t) окисления на воздухе

№	Обработка	Изменение массы/ концентрации	Продолжительность окисления, мин					
			10	30	60	90	180 [8]	360 [8]
1	Исходное состояние ТМО, 1100 °С	$\Delta m \cdot 10^{-6}$ (кг)	0.17	0.55	1.10	1.50	1.60	1.90
		C_O (ат. %)	0.10	0.39	0.77	1.10	1.13	1.33
2	ТМО, 1100 °С $e = 0.7$; $\psi = 50$ %	$\Delta m \cdot 10^{-6}$ (кг)	0.40	1.15	2.20	3.40	3.50	3.80
		C_O (ат. %)	0.28	0.85	1.58	2.26	2.40	2.67
3	ТМО, 1100 °С $e = 1.6$; $\psi = 80$ %	$\Delta m \cdot 10^{-6}$ (кг)	1.03	2.85	5.40	6.50	7.50	8.30
		C_O (ат. %)	0.78	2.02	3.71	4.51	5.17	5.71

Для анализа скорости формирования окалины был произведен пересчет изменения массы кислорода на единицу площади образца по формуле $W = \Delta m/F$. Так как образцы с разным структур-

ным состоянием характеризуются одинаковым объемом ($7 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3$), но различаются площадью ($1.7 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ (№ 1, табл. 2), $3.5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ (№ 2, табл. 1) и $7.6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ (№ 3, табл. 1)), необходимо учитывать форм-фактор (V/F), отражающий отношение объема (V) к площади поверхности (F) [12]. На рис. 1 представлены зависимости W в образцах с разным структурным состоянием от продолжительности формирования окалины. По углам наклона приведенных графиков были определены скорости окисления (k) в зависимости от структурного состояния на разных временных интервалах окисления (табл. 3).

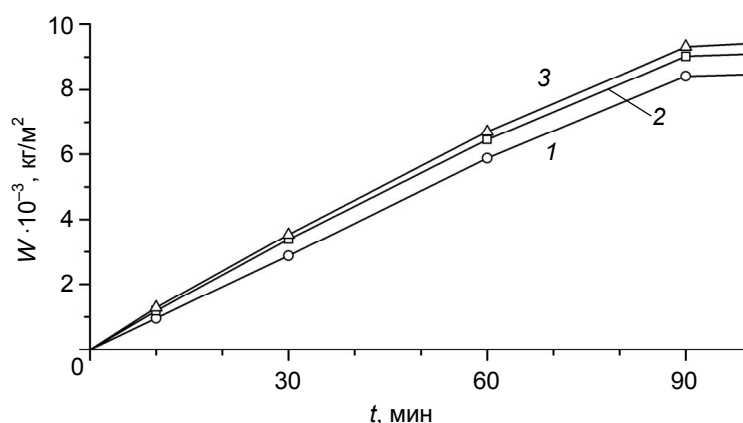


Рис. 1. Зависимость нормированной на единицу площади массы кислорода (W , кг/м²) от продолжительности формирования окалины (t , мин): кр. 1 – исходное состояние; кр. 2 – $e \approx 0.7$; кр. 3 – $e \approx 1.6$

Таблица 3

Скорость окисления на разных временных интервалах формирования поверхностной окалины в зависимости от структурного состояния

№	Обработка	Временные интервалы окисления на воздухе, мин					
		0–10	10–30	30–60	60–90	90–180 [8]	180–360 [8]
		Скорость окисления ($k \cdot 10^{-7}$), кг/(м ² ·с)					
1	Исходное состояние ТМО, 1100 °С	15.9	16.0	16.7	14.1	1.0	1.6
2	ТМО, 1100 °С $e = 0.7$; $\psi = 50 \%$	19.6	18.4	17.0	14.3	1.1	1.6
3	ТМО, 1100 °С $e = 1.6$; $\psi = 80 \%$	21.3	18.8	17.6	14.5	1.7	1.5

Из табл. 3 видно, что начальные стадии (до 90 мин включительно) вне зависимости от микро-структуры образцов характеризуются более высокой скоростью окисления по сравнению с длительными обработками. Сопоставление данных для временного интервала от 0 до 90 мин показывает, что структурное состояние образцов (табл. 2) оказывает существенное влияние на скорость окисления (табл. 3). Установлено, что для наиболее дефектного структурного состояния (№ 3, табл. 1 и 3) скорость окисления максимальна в самом начале процесса, а затем плавно снижается. Менее дефектное состояние (№ 2, табл. 1 и 3) характеризуется меньшей разницей в скорости окисления на начальном и заключительном этапах рассматриваемого временного интервала (0–90 мин). В случае образцов, окисляемых непосредственно после отжига при 1100 °С (№ 1, табл. 1 и 3), скорость окисления во всем анализируемом временном интервале различается незначительно.

Сопоставление полученных данных показывает, что скорость окисления в образцах с наиболее дефектным состоянием (№ 3, табл. 3) во временном интервале до 10 мин на 33.9 % выше по сравнению со скоростью окисления образцов после отжига (№ 1, табл. 3) и на 8.7 % выше, чем у образцов с менее дефектной структурой (№ 2, табл. 3). В интервале от 10 до 30 мин указанная разница в скоростях окисления сокращается до 17.5 и 2.2 % соответственно. В интервале от 30 до 60 мин эта разница составляет 5.4 и 3.5 %. В интервале от 60 до 90 мин различия скоростей окисления образцов с разным структурным состоянием не превышают 3 %. После 90 мин вне зависи-

мости от микроструктуры скорости окисления снижаются более чем на порядок по сравнению с максимальными значениями на начальных этапах (табл. 3).

Установлено, что формирующаяся в процессе окисления на воздухе окалина состоит из чешуек окисла V_2O_5 пластинчатой формы, размеры которых в длину составляют от 3 до 10 мкм и от 1 до 3 мкм в ширину при толщине от 0.05 до 0.3 мкм (рис. 2, а). При этом обнаружено, что увеличение продолжительности окисления способствует слипанию чешуек между собой.

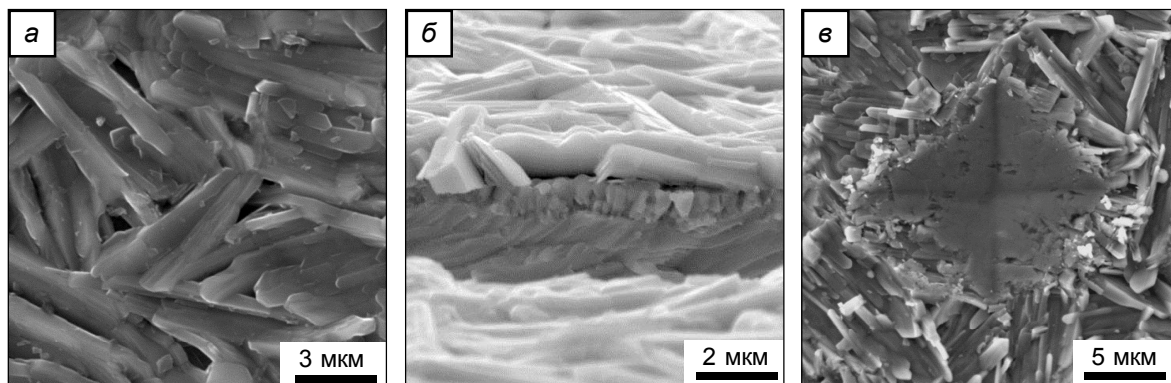


Рис. 2. Поверхностная окалина на образцах сплава V–Cr–Ta–Zr, сформированная путем окисления на воздухе. Фронтальные (а, в) и торцевое (б) изображения: а, б – продолжительность окисления 30 мин (состояние № 2); в – продолжительность окисления 90 мин (состояние № 1). Сканирующая электронная микроскопия

Хаотичное слипание чешуек окисла является, с одной стороны, причиной неоднородности формирующейся поверхностной окалины (рис. 2, б). Сильный разброс значений толщины окалины нивелирует различия в зависимости от структурного состояния, поэтому целесообразно рассматривать характерные интервалы значений при окислении разной продолжительности. После 10 мин окисления толщина окалины находится в интервале 0.4–1 мкм; после 30 мин – в интервале 1–2 мкм; после 60 мин – в интервале 1.5–3 мкм; после 90 мин – в интервале 2.5–4 мкм. Таким образом, начальные этапы окисления на воздухе характеризуются более высокой скоростью роста поверхностной окалины.

С другой стороны, результатом хаотичного слипания чешуек V_2O_5 между собой является формирование открытой пористости. Эта особенность хорошо видна на фронтальных (рис. 2, а, в) изображениях, полученных методом сканирующей электронной микроскопии. В частности, поры на гранях в глубине отпечатка от пирамидки Вика (рис. 2, в) свидетельствуют о наличии пористости по глубине поверхностной окалины. По нашему мнению, наличие открытой пористости обеспечивает подвод кислорода к поверхности образца, на которой протекают процессы зарождения и роста чешуек.

В процессе получения торцевых сечений (типа представленного на рис. 2, б и 3, а, б) путем разрушения изломом при температуре жидкого азота (-195°C) было установлено, что поверхностная окалина часто растрескивается на более тонкие слои или происходит локальное откалывание некоторых участков от поверхности окисленного образца. Этот факт свидетельствует об ее высокой хрупкости и низкой адгезионной прочности с поверхностью.

Помимо роста поверхностной окалины было обнаружено проникновение кислорода в глубину образца в процессе окислительных отжигов на воздухе. Косвенным признаком этого процесса является хрупкий характер излома в приповерхностной области, в то время как внутри образец разрушается вязким образом (рис. 3, а). К сожалению, методом энергодисперсионного анализа не удастся определить точное количественное содержание кислорода и характер его распределения по глубине образца, во-первых, из-за методических ограничений определения легких элементов [13], во-вторых, по причине невозможности проведения аппаратного разделения спектров интенсивности L -линии ванадия (0.511 кэВ) и K -линии кислорода (0.523 кэВ) вследствие близких значений энергии возбуждения (разрешающая способность детектора 0.01 кэВ/канал). Качественный анализ элементного состава показал следующее. На рис. 3, б представлено поперечное сечение излома образца с поверхностной окалиной. Черной стрелкой со шкалой на этом рисунке обозначена линия, при сканировании вдоль которой получены профили распределения интенсивностей ванадия и кислорода (рис. 3, в). Кривая 1 характеризует взаимный вклад интенсивностей от L -линии

ванадия и K -линии кислорода, в то время как кривая 2 отражает изменение интенсивности K -линии ванадия.

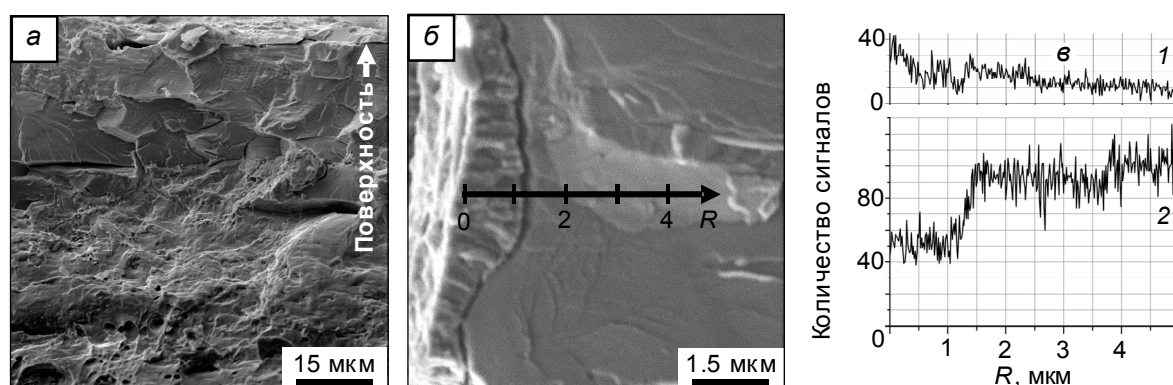


Рис. 3. Торцевые сечения изломов образцов сплава V–Cr–Ta–Zr после окисления при 620 °С продолжительностью 60 мин (а, б) и профили интенсивности (в) энергодисперсионного рентгеновского спектра ванадия и кислорода (кр. 1 – совместный спектр интенсивностей L -линии ванадия и K -линии кислорода; кр. 2 – спектр интенсивности K -линии ванадия)

Как видно (рис. 3, в), интенсивность K -линии ванадия на участке с поверхностной окалиной (от 0 до 1.3 мкм) ниже по сравнению с участком сплава. В то же время интенсивность L -линии ванадия и K -линии кислорода в области окалины характеризуется более высокими значениями по сравнению с приповерхностной областью, в которой она плавно снижается по мере удаления от окалины. Сопоставление этих кривых свидетельствует о том, что помимо формирования окалины (V_2O_5) кислород проникает в глубину образца, при этом его концентрация снижается по мере удаления от поверхности.

Проведенные по формуле $x = (2Dt)^{0.5}$ [14] (где $D = 1.47 \cdot 10^{-9}$ см²/с [12] – диффузия кислорода в ванадий при 620 °С) оценки средней глубины (x) диффузионного проникновения кислорода в ванадий в зависимости от времени окисления (t) приведены в табл. 4.

Таблица 4

Оценки средней глубины диффузионного проникновения (x) кислорода в ванадий в зависимости от продолжительности (t) окисления на воздухе при температуре 620 °С

t , мин	10	30	60	90	120	180	360
x , мкм	13	23	33	40	46	56	80

Сопоставление представленных в табл. 4 оценок с характером излома в торцевом сечении (рис. 3, а) свидетельствует о том, что в процессе формирования поверхностной окалины кислород проникает в образец на глубину до нескольких десятков микрометров.

Таким образом, резкое снижение скорости окисления после 90 мин вне зависимости от структурного состояния образцов может быть связано с рядом факторов. С одной стороны, более толстая окалина способствует снижению подвода кислорода к поверхности образца, что оказывает существенное влияние на процессы зарождения и роста чешуек. С другой стороны, увеличение концентрации кислорода в приповерхностных областях одновременно с формированием поверхностной окалины при окислении на воздухе влияет на диффузионные процессы.

Как известно [10], механизмы абсорбции (хемосорбции) и десорбции кислорода в металлах преимущественно протекают на так называемых активных центрах, в качестве которых рассматривают ступеньки на поверхности, границы зерен, дислокации и т.д. Полученные результаты демонстрируют, что дефектная структура материала способствует существенному повышению скорости окисления на начальных этапах. К сожалению, разделить вклад в увеличение скорости окисления от дислокационной структуры или границ зерен и субзерен на основе полученных экспериментальных данных не представляется возможным. Для решения подобного класса задач требуются специальные постановочные эксперименты.

Заметим, что в современной литературе наблюдаются только единичные источники, посвященные изучению влияния дефектной структуры на указанные выше процессы. Как следствие, нет

количественных данных, а также теоретических оценок, определяющих взаимосвязь параметров зеренной и дефектной структур со скоростью окисления.

Заключение

Проведено исследование особенностей роста поверхностной окалины на образцах сплава системы V–Cr–Ta–Zr в зависимости от структурного состояния.

Дефектное структурное состояние способствует существенному (на десятки процентов) увеличению скорости окисления образцов сплава V–Cr–Ta–Zr при малых (до 60 мин) временах химико-термической обработки на воздухе.

Установлено, что начальные стадии (до 90 мин включительно) вне зависимости от микроструктуры образцов характеризуются более высокой скоростью окисления по сравнению с длительными обработками.

Формирующаяся при окислении поверхностная окалина состоит из чешуек окисла V_2O_5 пластинчатой формы и характеризуется наличием открытой пористости.

Высказано предположение, что снижение скорости окисления является следствием увеличения толщины окалины, способствующей замедлению подвода кислорода к поверхности образцов сплава V–Cr–Ta–Zr, на которой протекают процессы зарождения и роста чешуек и формирования приповерхностного слоя с повышенной концентрацией кислорода.

Исследование проведено с использованием оборудования Томского материаловедческого центра коллективного пользования Национального исследовательского Томского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tokiwai M. and Morozumi S. // Trans. Jpn. Inst. Met. – 1980. – V. 21. – No. 2. – P. 72–82.
2. Tyumentsev A.N., Korotaev A.D., Pinzhin Yu.P., et al. // J. Nucl. Mater. – 2007. – V. 367–370. – P. 853–857.
3. Pint B.A. and DiStefano J.R. // Oxid. Met. – 2005. – V. 63. – No. 1–2. – P. 33–55.
4. Yeliseyeva O., Muroga T., Yao Z., and Tsisar V. // J. Nucl. Mater. – 2009. – V. 386–388. – P. 696–699.
5. Chen J., Qiu S., Yang L., et al. // J. Nucl. Mater. – 2002. – V. 302. – No. 2–3. – P. 135–142.
6. Potapenko M.M., Chernov V.M., Drobyshev V.A., et al. // Phys. Atom. Nucl. – 2015. – V. 78. – No. 10. – P. 1087–1091.
7. Chernov V.M., Potapenko M.M., Drobyshev V.A., et al. // Nucl. Mater. Energy. – 2015. – V. 3–4. – P. 17–21.
8. Дитенберг И.А., Смирнов И.В., Цверова А.С. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2018. – Т. 61. – № 8. – С. 124–130.
9. Birks N., Meier G.H., and Pettit F.S. Introduction to High Temperature Oxidation of Metals. – N.Y.: Cambridge University Press, 2006. – 338 p.
10. Horz G. // Metall. Trans. – 1972. – V. 3. – No. 12. – P. 3069–3076.
11. Tyumentsev A.N., Korotaev A.D., Pinzhin Yu.P., et al. // J. Nucl. Mater. – 2004. – V. 329–333. – P. 429–433.
12. Fromm E. and Gebhardt E. Gase und Kohlenstoff in Metals. – Berlin: Springer Verlag, 1976. – 748 p.
13. Reed S.J.B. Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology. – Cambridge: Cambridge University Press, 2005. – 192 p.
14. Seith W. and Heumann T. Diffusion in Metallen. – Berlin: Springer, 1939. – 306 p.

Поступила в редакцию 28.05.2020.

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

² АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А.А. Бочвара», г. Москва, Россия

Смирнов Иван Владимирович, инженер НИ ТГУ, e-mail: smirnov_iv@bk.ru;

Гриняев Константин Вадимович, инженер НИ ТГУ, e-mail: kvgrinyaev@inbox.ru;

Дитенберг Иван Александрович, д.ф.-м.н., доцент, зав. кафедрой НИ ТГУ, e-mail: ditenberg_i@mail.ru;

Тюменцев Александр Николаевич, д.ф.-м.н., профессор, профессор НИ ТГУ, e-mail: tyuments@phys.tsu.ru;

Чернов Вячеслав Михайлович, д.ф.-м.н., профессор, гл. науч. сотр. АО «ВНИИИМ», e-mail: chernovv@bochvar.ru.