

Объединенный институт ядерных исследований дубна

F 646

18-88-439

Л.И.Гомозов^{*}, А.Ю.Дидык, Т.Н.Зверева^{*}, И.Л.Сашин, В.А.Скуратов

РАДИАЦИОННО-ОТЖИГОВОЕ УПРОЧНЕНИЕ ВАНАДИЯ

Направлено в журнал "Физика металлов и металловедение"

^{*}Институт металлургии АН СССР им.А.А.Байкова, Москва

Ванадий привлекает внимание исследователей как один из перспективных материалов для применения в первой стенке термоядерных реакторов по целому ряду его свойств, в частности, по быстрому спаду наведенной радиоактивности^{/1/}. Причем в этой связи рассматривают и области относительно невысоких рабочих температур /~ 300°C/, когда сохраняется коррозионная стойкость в теплоносителях^{/2/}. Поэтому представляется необходимым проведение детальных исследований по радиационному упрочнению /а также охрупчиванию/, в том числе по радиационно-отжиговому упрочнению /POУ/, т.е. повышению прочностных характеристик ванадия технической чистоты при послерадиационном отжиге до температур 200-400°C^{/3/}. В работе^{/4/} было показано, что эффекты POУ наблюдаются и в сплавах ванадия, причем может происходить их усиление путем введения соответствующих легирующих элементов.

С практической и теоретической точек зрения важно выяснение изменений при послеоперационных отжигах не только предела текучести^{/3/}, но и других свойств, таких, как пластичность, а также влияния исходной термомеханической обработки ванадия, что и является целью настоящей работы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Содержание примесей в исследованных образцах ванадия /марки ВнМ~1 приведено в таблице.

Таблица. Содержание примесей в ванадии марки ВнМ-1 /масс. %/

Cr	С	N2	02	A1	Si	Fe
0,001	0,02	0,01	0,03	0,16	0,2	0,06

Исходные листы прокатывали холодным способом с обжатием 70% для получения фольги толщиной 60 мкм. После такой обработки ванадий указанной чистоты имеет температуру начала и конца рекристаллизации 775°С и 925°С соответственно/4/. Затем об-

DERKS COM RANGE MULTING



Рис.1. Нейтронный спектр реактора ИБР-2 в канале пневмопочты /кривая 1/ и спектр деления /кривая 2/.

разцы с рабочей частью 0,06x3x11 мм отжигались в течение часа при температуре 900°С /неполная рекристаллизация состояние I/ и при 1100°С /полная рекристаллизация и рост зерна - состояние II/. Средний размер зерна в состоянии I равнялся 20 мкм, в состоянии II - 50 мкм.

Облучение образцов осуществлялось в реакторе ИБР-2 Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ. Спектры нейтронов реактора ИБР-2 и спектр деления показаны на

рис.1^{/5/}. Флюенс нейтронов составил 8×10^{17} н/см² /E > 0,1 МэВ/, что соответствует дозе повреждений $8,6 \times 10^{-4}$ смещ/ат. Расчет сечения дефектообразования проводился с использованием данных, приведенных в^{/6/}. Температура при облучении образцов была $100\pm 20^{\circ}$ С.

Для изучения РОУ образцы отжигались после облучения при температурах 180, 300 и 500°С в вакууме не хуже 10⁻⁶ торр в течение одного часа.

Испытания на растяжение выполнялись при скорости деформации 10^{-4} с⁻¹ и комнатной температуре.Погрешности измерения нагрузки и деформации не превышали 0,5 и 1%.Для улучшения статистики исследовалось не менее трех образцов одной серии; максимальные разбросы величин составляли не более $\pm 3\%$ для прочности и $\pm 7\%$ для пластичности. На рис.3 и 4 показаны соответствующие усредненные по серии величины.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диаграммы растяжения необлученных образцов /рис.2а/ имели типичный для ОЦК-металлов вид. В качестве характеристик меха-



Рис.2. Характерные диаграммы растяжения: а - образец не облучен; б - образец облучен, отжиг при 300°С.

нических свойств были использованы: предел пропорциональности / $\sigma_{\Pi\Pi}$ /; временное сопротивление / σ_{B} /; условное равномерное удлинение / δ_{p} /, определяемое до точки P_{B} ; общее удлинение - δ_{OG} ; средний коэффициент деформационного упрочнения \tilde{A} = = ($\sigma_{B} - \sigma_{TH}$)/($\delta_{p} - \delta_{TH}$). Для рассматриваемых диаграмм /рис.2/ величина \tilde{A} определялась на участке практически линейного течения.

Облученные образцы обнаруживают отрицательные величины Д /рис.2б/. В этом случае за величину Р_в принимали точку диаграммы, соответствующую возникновению шейки /как и для необлученных образцов/. После облучения дозой 8.1017 н/см² величина $\Delta \sigma_{\rm HII}$ составила 60-80 МПа /рис.3/; это близко к величине $\Delta \sigma$ = = 60 МПа, полученной в работе/6/ после облучения при температуре 70°С до дозы 10¹⁸ н/см². Заметим, что результаты не вполне сопоставимы, т.к. в данной работе нейтронное облучение было импульсным /длительность импульса быстрых нейтронов 220 мкс, а частота следования импульсов 5 Гц, см., например/4//. Прирост $\sigma_{\Pi II}$ примерно одинаков для состояний I и II. В зависимости от температуры послерадиационного отжига разница в прочностных свойствах ванадия, находящегося в частично / / и полностью /11/ рекристаллизованном состоянии, также остается практически одинаковой. Это означает, что сопротивление движению дислокаций обусловлено, по-видимому, аддитивными вкладами от исходного "леса" дислокаций и от радиационно-стимулированных кластеров точечных дефектов.



Рис.3. Влияние облучения и отжига на $\sigma_{\Pi II}$ / \Box , о/ и σ_B / \blacksquare , •/ ванадия, предварительно рекристаллизованного при 900°С /I/ и 1100°С /II/.

В зависимости от температуры отжига величины $\sigma_{\Pi II}$ и σ_B изменяются немонотонно. Отжиг при температуре 180°С приводит к начальной стадии обычного отжигового понижения эффектов упрочнения: величины $\sigma_{\Pi II}$ и σ_B понижаются, а их разность возрастает, что, как известно, является признаком возрастания пластичности. Отжиг при 300°С приводит к РОУ, хотя исходные величины $\sigma_{\Pi II}$ и σ_B не достигаются; в то же время разность величин (σ_B -- $\sigma_{\Pi II}$) уменьшается. И, наконец, отжиг при 500°С приводит к возврату свойств, причем более заметное снижение упрочнения происходит в состоянии с крупным и совершенным зерном /11/.

Изменение удлинения и среднего деформационного упрочнения приведено на рис.4. Облучение даже относительно низкой дозой привело к охрупчиванию ванадия марки ВнМ-1. При отжигах δ_p и δ_{06} изменяются в сторону, противоположную изменению характеристик прочности. В состоянии II нагрев на 300°С, когда возникает максимальное РОУ, вызывает снижение пластичности.



Рис.4. Влияние облучения на равномерное /□, о/, и общее /■, •/ удлинение, деформационное упрочнение /+/ при растяжении ванадия, предварительно рекристаллизованного при 900°С /I/ и 1100°С /II/.

Величина \overline{A} после облучения становится отрицательной, т.е. наблюдается деформационное разупрочнение. Изменение \overline{A} при отжигах также противоположно характеру изменения $\sigma_{\Pi\Pi}$, σ_{B} .

Описанные выше результаты совместно с ранее полученными/4/ и данными, приведенными в обзоре^{/3/}, позволяют наметить предварительную схему особенностей РОУ и возможных механизмов его возникновения.

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РОУ

1. Явление РОУ максимально в области температур /0,22 ÷ ÷ 0,35/Тпл, когда ОЦК-металлы и сплавы и без облучения имеют пониженную пластичность /"природную хрупкость"/ вследствие большого вклада напряжения Пайерлса в сопротивление пластической деформации/7/. Поскольку деформация в области действия РОУ происходит по механизму каналирования дислокаций /о чем свидетельствует отрицательность величин \overline{A} /, охрупчивающее влияние РОУ может быть значительным и, следовательно, иметь практическое значение.

2. В работе^{/3/} отмечалось, что при послерадиационных отжигах в области температур РОУ методами электронной просвечивающей микроскопии не выявлено заметных изменений концентраций или размеров кластеров радиационных дефектов /малых петель/, поэтому о механизме РОУ можно судить лишь по макроскопическим свойствам.



Рис.5. Изменение радиационного упрочнения при отжиге в зависимости от а/ флюенса нейтронов $/T_{OGR.} = 70 \div 160^{\circ}C/$, "---" – данная работа; б/ температуры облучения /флюенс 10^{20} н/см²/.

На рис.5 сопоставлены величины $\Delta\sigma$, согласно работе^{/6/} и по данным настоящей работы. Из рис.5а видно, что с ростом флюенса происходит постепенный подъем низкотемпературной ветви кривой за счет увеличения вклада в упрочнение, обусловленного радиационным воздействием. Из сравнения кривых 1 и 3 /рис.5а/ авторы работы^{/3/} делают вывод об отсутствии РОУ после облучения дозой 10²⁰ н/см². Однако этот вывод, по-видимому, ошибочен, поскольку величина эффекта, судя по кривым 1-3, приближается к постоянному значению при дозах порядка 10²⁰ н/см² /появление на кривых 2 и 3 участка с незначительно изменяющейся величиной $\Delta\sigma$ /, но при этом вклад РОУ в общее упрочнение сохраняется существенным.

3. Процессы, ответственные за РОУ, протекают и при самом облучении, если температура облучения находится в температур-

ном диапазоне РОУ. Это хорошо видно из рис.56; в частности, после облучения при температуре 200°С послерадиационный отжиг приводит к большей величине $\Delta \sigma / T_{\text{отж.}} \geq 300°$ С/, чем после об-лучения при 70°С.

4. Установлено, что величина эффекта РОУ понижается с уменьшением содержания примеси кислорода в ванадии/3/. Так, в сплаве V - 3,5 масс.%Ті, в котором кислород связан в соединение TiOx, эффекты РОУ не наблюдаются^{/8/}. Исходя из этого, в работе^{/3/} делается вывод о том, что для сплавов РОУ несущественно; однако, как показано ниже, ситуация не столь однозначна.

5. В работе^{/4/} методом измерения микротвердости /который дает такую же информацию о РОУ, как и метод растяжения /3// изучены семь сплавов ванадия, легированных относительно низкими концентрациями присадок и облученных ионами ксенона с энергией 124 МэВ до среднего уровня повреждений 6.5.10-3 смеш/ат. Эти исследования позволили выявить общую закономерность: эффект РОУ оказывается тем выше, чем больше уровень дисперсионного упрочнения /т.е. эффект старения/ в необлученном состоянии. Кроме того, установлено, что вклад в упрочнение, обусловленный высокой исходной плотностью дислокаций /состояние II/, примерно аддитивно складывается с вкладом от эффекта РОУ, что подтверждается и результатами настоящей работы. Величина РОУ возрастает/4/ от $\Delta \sigma = 85$ МПа для ванадия, гетерированного добавкой 0,3 ат.% иттрия, до $\Delta \sigma$ = 240 МПа для максимально стареющих сплавов /например, для сплава ванадия с 0,2 ат.% Ті/; по данным/3/ наблюдались максимальные величины ∆о до 170-210 МПа.



Необходимо отметить, что сделанные утверждения не находятся в противоречии с результатами работы^{/8/}, поскольку эффект старения немонотонно зависит от содержания химически активной присадки, что объясняется термодинамикой взаимодействия^{/9/}. На рис.6 показано изменение твердости в состаренном состоянии сплавов V-Ti с обычным содержанием примесей /см. табл.1/ и очень низким содержанием, достигнутым путем гетерирования дополнительной присадкой 0,2 ат.% иттрия. Видно, что эффект старения максимален при концентрации примеси Ti ~ 1 ат.%, но резко падает при концентрации ~3÷4 ат.%.

ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ РОУ

Микроскопический механизм РОУ, в особенности в сплавах. еше далеко не ясен/3/. Именно поэтому продолжение его изучения необходимо, поскольку РОУ входит в комплекс явлений, определяющих радиационное упрочнение материалов. Важно отметить, что в сплавах, содержащих одновременно и активные присадки и примеси внедрения, механизмы упрочнения существенно более сложны, чем в металлах, содержащих только примеси внедрения. Так, сплавы Ванстар-7 /масс.%/: 9,7Cr - 3,4Fe - 1,3Zr/ и V - 15Cr - 5Ti обнаружили гораздо большее радиационное упрочнение при 400÷ ÷600°С, чем сплавы V – 3Ті – 1Sі и V – 20Ті^{/14/}. Причины таких различий не ясны. Одним из факторов, влияющих на упрочнение, является миграция растворимых при невысоких температурах примесей внедрения /в основном кислорода/ к отдельным дефектам структуры, создающим вокруг себя искажения решетки и, следовательно, поля упругих напряжений, которые обусловливают заметную энергию связи с этими примесями. Дополнительное сопротивление движению дислокаций 🏻 ат. создаваемое малыми препятствиями /межузельные и вакансионные петли, поры, выделения другой фазы и т.д./, приближенно описывается соотношением/10/:

 $\Delta \tau = \alpha \mu b \sqrt{Nd}$, (1/

ГДе μ - модуль сдвига, b - вектор Бюргерса, N и d - концентрация и средний размер препятствий, α - параметр, характеризующий упругое взаимодействие дислокации и препятствия /описывает "мощность" препятствия как стопора/. Данные о РОУ ванадия повышенной чистоты, содержащего, в основном, только примеси внедрения /кислорода, азота/, удовлетворительно описываются соотношением /1/, при условии, что значения величин N и d берутся из электронно-микроскопических исследований, а величина α возрастает от ~0,55 до ~1/10/ из-за образования вокруг стопоров атмосферы примесей. По-видимому, механизм упрочнения вследствие образования вокруг препятствии примесной атмосферы находит экспериментальное подтверждение. Однако без его детализации невозможно объяснить целый ряд наблюдаемых особенностей РОУ. Во-первых, не ясно, по какой причине облучение при 200°С приводит в процессе РОУ к большим величинам упрочнения, чем облучение при 70°С /см рис.5б/. Во-вторых, представляется затруднительным объяснить данные^{/4/} о возрастании эффектов РОУ в сплавах с частично гетерированными примесями внедрения /по сравнению с нелегированным ванадием/.

Все изученные образцы, как в данной работе, так и в/4/, изготовлены из материалов в состоянии частичного старения, поскольку были получены путем высокотемпературного отжига с последующим охлаждением в вакуумных печах /скорость охлаждения при температурах ниже 600° С не более $5\div10$ град/мин./. Поэтому в них должны присутствовать субмикроскопические частицы выделений /или зоны Гинье - Престона/ фаз ванадий - примесь внедрения /V₆0, V₂N, V₂0/, а в сплавах с активными присадками фаз типа Ti0/12/, TiN_{1-x}, TiC_{1-x} и др., что и наблюдается методом просвечивающей электронной микроскопии /рис.7/. Выделения отсутствуют вблизи границ зерен, что свидетельствует об участии вакансий в образовании частиц. Размер наиболее крупных частиц ~50 нм, однако имеются и более дисперсные. Судя по дифракционной картине, выделения создают интенсивные поля искажений в матрице.

При облучении образуются кластеры радиационных дефектов /препятствия типа "А"/. Припятствия примесного происхождения назовем "С", когда в них входят активные присадки /комплексы TiO, TiN_{1-x}, TiC_{1-x}, Al₂O₃/ и тип "В", когда в комплекс входит V.

Как известно, характер эволюции малых выделений /тип "В" и "С"/ зависит от температуры облучения. При низких температу-

Рис.7. Микроструктура ванадия, охлажденного с 1100°С /х 8300/.



,рах за счет действия радиационного перемешивания происходит их растворение, своего рода переход в пересыщенный твердый раствор. При более высоких температурах превалирует фактор радиационно-стимулированной диффузии примесей, приводящий к ускорению процессов старения.

Примеси внедрения как в процессе облучения, так и последующего отжига, декорируют все дефекты структуры, создающие дилатацию, однако при данном объемном содержании максимальное упорядочение возникает при некотором "оптимальном" расстоянии между препятствиями/12/. Этот вывод следует из того, что движущиеся дислокации выгибаются между препятствиями, причем минимальный радиус изгиба р определяется натяжением линии дислокации гд, а именно:

$$\rho \simeq \mu b / \tau_d$$
. /2/

Напряжение, создаваемое препятствиями, приближенно можно представить в виде:

$$\tau_{\Pi D} \simeq \mu \epsilon f,$$
 /3/

где ε - дилатация, создаваемая препятствиями; f - объемная доля препятствий по отношению к матрице. Максимальное упрочнение достигается при t_d = t_{пp}. /если t_d > t_{пp}., то дислокация перережет препятствие/; учитывая, что расстояние между препятствиями $\lambda \simeq \rho$, находим:

$$\lambda_{\max} = b/\varepsilon f; \quad d_{\max} = (b/\varepsilon)^{1/3} \lambda_{\max}^{2/3}, \qquad /4/$$

где λ_{\max} и d_{\max} - расстояние между препятствиями и их размер, соответствующие максимальному упрочнению.

На начальных стадиях отжига облученного материала наименее устойчивые радиационные препятствия разрушаются /аннигилируют/, что уменьшает вклад в упрочнение, обусловленный облучением. Однако при этих процессах высвобождается захваченная ими часть примесей внедрения, которые могут мигрировать к выделениям /препятствиям типа "В" и "С"/, декорируя их и тем самым увеличивая эффективную объемную долю f, что в соответствии с выражением /3/ повышает $\tau_{\rm ПD}$. Тот факт, что деформация в области РОУ происходит путем каналирования дислокаций, показывает, что дислокации перерезают препятствия, т.е. $\tau_{\rm ПD}$.
С т. Поэтому более выгодными, с точки зрения наблюдаемого на эксперименте повышения предела текучести, являются "мощные" препятствия, расположенные на относительно больших расстояниях друг от друга.

В рамках описанной выше схемы удается описать наблюдаемые зависимости при РОУ от различных факторов. <u>Дозовая зависимость</u> должна иметь характер кривой 2 на рис.5а. Участок I - отжиг малых радиационных кластеров и высвобождение атомов примеси внедрения; II - декорирование освободившимися примесями препятствий типа "В" и "С", а также наиболее устойчивых - типа "А"; III - окончательное исчезновение препятствий типа "А" и деконденсация примесных атмосфер вокруг препятствий "В" и "С". При малой плотности и размере препятствий типа "А", когда $(N \cdot d)_A << (N \cdot d)_{B,C}$, такая зависимость перейдет в кривую типа I /рис.5а/, а в случае $(N \cdot d)_A >> (N \cdot d)_{B,C}$ - в кривую типа III.

Температура облучения /рис.5б/: РОУ максимально, когда в процессе облучения происходит увеличение размеров препятствий "В", "С" /температура облучения 200°С/. При 70°С, по-видимому, превалирует, как отмечалось выше, радиационная гомогенизация. При температурах облучения 460°С и более высоких возрастает растворимость кислорода в ванадии, тем самым уменьшается объемная доля выделений вида V₆O, а также происходит их перестаривание, вследствие коагуляции /поскольку облучение в реакторе длилось около недели/.

Влияние концентраций химически-активных примесей /Ti, Al в ванадии/ становится понятным, если учесть, что эффект обычного старения проходит через максимум /рис.6/, например, при отношении ат.% 0 : ат.% Ti = 1:1. Содержание кислорода в ванадии обычно составляет 0,2÷0,8 ат.%, поэтому РОУ максимально в сплаве с 0,2 ат.% Ti/4/ и подавлено в сплаве с 3,5 ат.% Ti/8/.

Для уточнения рассмотренной схемы необходимо изучить особенности РОУ в характерных сплавах, находящихся в различном исходном состоянии - закаленном или длительно состаренном, что и предполагается сделать в дальнейшем. С практической точки зрения рассматриваемые эффекты важны, если облучение происходит при температурах порядка $0,3 \cdot T_{\Pi\Pi}$, а сплав склонен к низкотемпературным процессам старения. Кроме некоторых сплавов ванадия, это характерно также для ферритных и ферритно-мартенситных хромистых сталей.

выводы

. . .

1. Прочностные характеристики облученного ванадия изменяются сложным образом в зависимости от температуры послерадиационного отжига /180÷500°С/, но при этом сохраняются различия в прочности, обусловленные исходной структурой.

2. После отжига при 180°С проявляется тенденция к обычному отжиговому разупрочнению. Явление РОУ наблюдается при температурах ~300°С, что согласуется с ранее выполненными исследованиями. 3. Впервые установлено, что явление РОУ сопровождается снижением характеристик пластичности.

4. Среднее деформационное упрочнение после облучения становится отрицательным и изменяется /в зависимости от температуры отжига/ так же, как характеристики пластичности.

5. Предложена феноменологическая модель, позволяющая единым образом объяснить зависимости РОУ от дозы и температуры облучения, а также содержания химически-активных легирующих добавок; намечены направления дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. International Tokamak Reactor. Phase Two A, Part.2, IAEA, Vienna, 1986.
- Diercks D.R., Schmith D.L. J.Nucl.Mater., 1986, v.141, p.617.
- 3. Gold R.E., Harrod D.L. Intern.Merals Reviews, 1980, No.5-6, p.232.
- 4. Гомозов Л.И. и др. Препринт ОИЯИ 14-86-409, Дубна, 1986.
- 5. Войтов А.И. и др. Сообщение ОИЯИ РЗ-86-155, Дубна, 1986.
- Shiraishi K., Fukaya F., Karano Y. In: Radiation Effects and Tritium Technology for Fision Reactors. Conf. - 750989, Gatlinburg, Tenn., US ERDA, 1975, p.122.
- 7. Гомозов Л.И. В сб.: Монокристаллы тугоплавких и редких металлов. М.: Наука, 1971, с.159.
- 8. Hasson D.F. Nucl.Metall., 1973, v.18, p.147.
- 9. Дедюрин А.И., Гомозов Л.И., Вотинов С.А. Физика и химия обработки материалов. 1983, № 5, с.22.
- Moteff J., Michel D.J., Sikka V.K. Nucl.Metall., 1973, v.18, p.198.
- 11. Smidt F.A., Jr.Rad.Effects, 1971, v.10, p.205.
- 12. Kramer K.H.J. Less-Common.Metals, 1970, v.21, p.365.
- 13. Бернштейн М.Л., Займовский В.А. Механические свойства металлов. М.: Металлургия, 1979.
- 14. Braski D.N. J.Nucl.Mater., 1986, v.141/143, B, p.1125.

Рукопись поступила в издательский отдел 21 июня 1988 года.

Гомозов Л.И. и др. Радчанионно-отжиговое упрочнение ванадия

Изучены механические свойства ванадия, облученного быст рыма нейтронами до дозы 8,6·10⁻⁴с.н.а. в зависимости от температуры послерадиационного отжига. Показано, что явление радиационно-отжигового упрочнения /РОУ/ наблюдается при температуре 300°С, что согласуется с ранее выполненными исследованиями. Впервые установлено, что РОУ сопровождается снижением пластичности. Предложена феноменологическая модель, позволяющая объяснить зависимость РОУ от дозы и температуры облучения, а также от содержания химически активных легирующих добавок.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1988

Перевод авторов

ο

Gomozov L.I. et al. Vanadium Radiation-Annealing Hardening

18-88-439

18-88-439

The vanadium mechanical properties irradiated by fast neutron up to the dose $8,6\cdot10^{-4}$ dpa are studied as a function of the post-irradiation annealing temperature. It is shown,that the radiation-annealing hardening (RAH) are observed at the 300°C temperature, and it agrees with earlier investigation. For the first time it is established, that RAH is accompanied by decreasing of the plastic properties. The phenomenological model, explain the dependence RAH on the dose and temperature irradiation and on maintenance of chemical active legand impurities are suggested.

The investigation has been performed at the Laborytory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1988