

УДК 669

ВПЛИВ ТРИВАЛОГО СТАРІННЯ ПІД НАВАНТАЖЕННЯМ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВАНАДІЮ

В. В. ШИРОКОВ, О. В. ШИРОКОВ

Українська академія друкарства, Львів

Наведено результати комплексних високотемпературних випроб ванадію технічної чистоти. Встановлено, що йому притаманна висока стабільність фізико-механічних властивостей і структури після експозицій у безолівному вакуумі при 1073 К упродовж 1000 h і напругах статичного навантаження до 75% від границі тривалої міцності.

Ключові слова: *ванадій, міцність, напруження, вакуум.*

За своїми функціональними можливостями ванадій переважає більшість кандидатних матеріалів для елементів (перша стінка, тракти системи охолодження тощо) перспективних реакторів ділення і синтезу різноманітного призначення, також його застосовують в аерокосмічній, хімічній та інших галузях промисловості [1–5]. Проте за температур понад 750...1000°C через інтенсифікацію дифузійних процесів та можливе розміщення використання ванадію і сплавів на його основі дискусійне. Особливо гостро стоїть проблема прогнозування зміни їх властивостей під час тривалої експлуатації. Водночас питання забезпечення стабільності фізико-механічних властивостей конструкційних матеріалів та оцінки залишкового ресурсу експлуатації відповідних виробів на сьогодні не розв'язані. Мета досліджень в цій області – встановити умови їх навантаження, за яких їхні властивості залишаються стабільними, вивчити супровідні процеси і, таким чином, отримати нові результати для прогнозування їх деформації і руйнування. У простих випадках давно відомі деякі залежності деформування матеріалів від рівня руйнуючих напруг [6]. Але взаємозв'язок між рівнями діючих напружень і поведінкою металу під час деформації стає багатограннішим особливо за ускладнення умов дослідження – за спільного впливу попередньої деформації і температури, попередньої деформації і робочого середовища, а також інших видів взаємодії. Крім того, тривала експлуатація призводить до деградації службових властивостей більшості конструкційних матеріалів. Важливими чинниками, що її прискорюють, є температура, рівень навантаженості, час дії цих факторів, структурна нестабільність.

Нижче вивчено вплив напруг розтягу та їх тривалості за підвищених (1073 К) температур на фізико-механічні властивості ванадію для оцінки їх стабільності та ефективності застосування різних методів контролю.

Об'єкт дослідження – технічно чистий ванадій марки ВнМ2 із сумарною концентрацією домішок втілення (кисень, азот, водень) у вихідному стані (після вакуумного рекристалізаційного відпалу) не більше 0,14 mass%.

Застосовано метод [6, 7] прикладання попереднього (неруйнівного) навантаження, який дає змогу виявити закономірності деформування, зміни фізико-хімічних властивостей, структурні перетворення та взаємозв'язок між ними, аналіз яких дозволяє прогнозувати граничний стан матеріалу перед руйнуванням.

Використовували малі зразки [7], виготовлені вирубкою з листового матеріалу завтовшки 1 mm і загальною довжиною 40 mm та подальшим доведенням до заданої форми шліфуванням. Правомірність використання зразків таких розмірів для ресурсних випроб обґрунтовано в працях [6, 7], а щодо ванадію, сплавів на його основі та інших металів високотемпературного призначення – підтверджено в працях [1, 4, 6, 8].

Оскільки для досліджень фізико-механічних властивостей деформованих металів необхідні ідентичні умови як за попередніх навантажень, так і за подальших випроб, доцільно застосувати багатопозиційні установки, розроблені і описані раніше [6]. На основі аналізу результатів випроб короткотривалим розтягом на тривалу міцність при 1073 K у вакуумі $1,03 \cdot 10^{-4}$ Pa (рис. 1) методом екстраполяції встановили попередні навантаження, які відповідають конкретним коефіцієнтам k_p навантаження з кроком, який враховує нелінійний характер їх впливу на властивості металу. Зокрема, рівень напруг попереднього навантаження становив $\sigma_p = k_p \cdot \sigma_{Is}^*$, де σ_{Is}^* – критичний рівень руйнівальних напружень (збігається з границею тривалої міцності (σ_{Is}), а k_p знаходиться в межах $0 \leq k_p \leq 1$ (див. таблицю).

Для мінімізації можливого впливу складників залишкової атмосфери ресурсні випроб виконували у безолівному вакуумі $\sim 10^{-4}$ Pa. Потім вивчали структурні зміни металографічним (МІМ-9) та рентгеноструктурним аналізами (ДРОН-3), фізичні (мікротвердість, мікротермоелектрорушійну силу (ТЕРС-вольфрамова голка, 373 K) та механічні властивості шляхом розтягу із швидкістю деформування $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ в середовищі спектрально чистого аргону. Рентгеноструктурні дослідження сталого ґратки здійснювали за методом Дебая–Шеррера–Хелла на рентгенівському апараті УРС-55 із застосуванням трубки БСВ-2 з хромовим анодом (режим $U = 40 \text{ kV}$, $I = 12 \text{ mA}$). Експонували зразки у вигляді стовпчиків $\varnothing 0,5 \text{ mm}$ у камері РКУ.

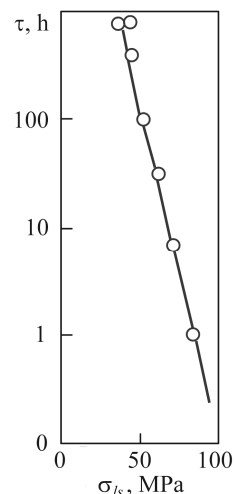


Рис. 1. Тривала міцність нелегovanого ванадію у вакуумі при 1073 K.

Fig. 1. Prolonged durability of unalloyed vanadium in vacuum at 1073 K.

Вплив попередніх витримок при 1073 K у вакуумі на механічні властивості (σ_s , $\sigma_{0,2}$, MPa) нелегovanого ванадію*

Тривалість експозиції, h	Міцнісні характеристики; коефіцієнт попереднього навантаження	σ_p , MPa					
		0	10	20	30	40	50
100	$\sigma_s / \sigma_{0,2}$, MPa	297 / –	323 / –	302 / –	– / –	285 / –	270 / –
	k_p	0	0,182	0,364	– / –	0,727	0,909
500	$\sigma_s / \sigma_{0,2}$, MPa	352 / 305	316 / 302	340 / 301	– / –	315 / 303	– / –
	k_p	0	0,222	0,444	– / –	0,889	– / –
1000	$\sigma_s / \sigma_{0,2}$, MPa	363 / 350	374 / 345	370 / 325	340 / 334	– / –	– / –
	k_p	0	0,250	0,500	0,750	– / –	– / –

* За нормальних умов (293 K, 105 kPa) для ванадію у вихідному стані після вакуумного відпалу при 1273 K упродовж 1 h $\sigma_s = 350 \text{ MPa}$, $\sigma_{0,2} = 250 \text{ MPa}$.

Металографічний аналіз внутрішніх шарів металу свідчить, що під час витримок кількість витягнутих за формою зерен, порівняно із металом у вихідному стані після відпалу, з часом зменшується. Рівноважність зеренної структури зростає. За великих збільшень на зернах фіксуємо незначну кількість дрібнодисперсних виділень вторинних фаз, очевидно оксидів і карбідів ванадію [1]. Кількісних і морфологічних кореляцій виділень з тривалістю чи рівнем попередніх напружень не встановлено, що узгоджується з результатами праць [1, 9].

Згідно з результатами механічних випроб (див. таблицю), після витримок під навантаженням відношення $\sigma_s/\sigma_{0,2}$ знижується з 1,4 до 1,02. Із збільшенням напруг попереднього навантаження до $\sigma_p = 30$ МПа, незалежно від тривалості експозиції, границя міцності ванадію практично не змінюється, а границя текучості дещо перевищує таку порівняно із вихідним станом. При $\sigma_p > 30$ МПа ($k_p \approx 0,5$) для σ_s і $\sigma_{0,2}$ спостерігаємо тенденцію до незначного зниження (рис. 2). Числові значення попадають у вузьку смугу від 0 до 5 МПа, яка близька до розкиду похибок для такого виду випробувань. Наведені на рис. 2 криві свідчать про високу стабільність механічних властивостей ванадію. Але цього не достатньо, щоб вважати, що термічно активовані процеси за цієї температури гальмуються і їх шкідливий вплив (розміщення, окрихчення) неможливий. Необхідно застосувати додаткові методи досліджень, зокрема фізичні.

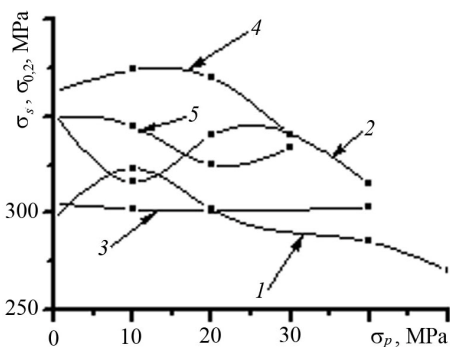


Рис. 2. Вплив попередніх витримок під напруженням (σ_p) у вакуумі на механічні властивості ванадію: 1 – σ_s , 100 h; 2 – σ_s , 500 h; 3 – $\sigma_{0,2}$, 500 h; 4 – $\sigma_{0,2}$, 1000 h; 5 – $\sigma_{0,2}$, 1000 h.

Fig. 2. Influence of the preliminary holding under stress (σ_p) in vacuum on the mechanical properties of vanadium: 1 – σ_s , 100 h; 2 – σ_s , 500 h; 3 – $\sigma_{0,2}$, 500 h; 4 – $\sigma_{0,2}$, 1000 h; 5 – $\sigma_{0,2}$, 1000 h.

Нелегований ванадій ВнМ2 характеризується ОЦК ґраткою з параметром 0,30323 нм. Під час ресурсних випроб встановлено практично лінійне збільшення сталої ґратки зразків з часом та рівнем навантажень (рис. 3) порівняно з ґраткою зразків-свідків, які перебували в ідентичних температурно-часових умовах, але без навантаження. Це свідчить, що в матриці можливі впорядкування домішок втілення, натікання із залишкової атмосфери, зокрема вуглецю та кисню [8, 9], їх зв'язування у сполуки V_2C та VO , розпад аналогічних домішкових сполук. Додатково оцінити процеси, які відбуваються у металі, можна за допомогою вивчення змін його термоелектричних властивостей.

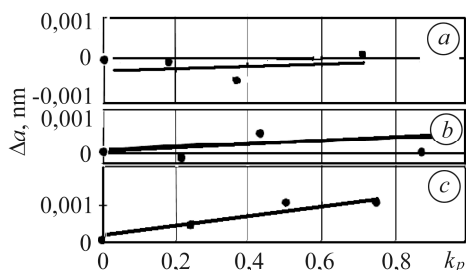


Рис. 3. Вплив ресурсних випроб при 1073 К на зміни сталої ґратки ванадію: a – 100 h; b – 500 h; c – 1000 h.

Fig. 3. Influence of resource tests at 1073 K on the change of vanadium constant lattice: a – 100 h; b – 500 h; c – 1000 h.

Зазвичай термоелектричні явища в металах і сплавах складні, але чутливі до змін їх хімічного складу та дефектності [10, 11]. У них можливе виникнення тер-

моелектричної рушійної сили (ТЕРС), зумовленої контактною різницею потенціалів та залежної від теплових коливань ґратки і дифузії електронів.

На рис. 4 наведено криві залежностей ТЕРС від умов ресурсних випроб. Хід кривих ТЕРС свідчить, що лише після 500 h експозиції стабілізуються термоелектричні властивості ванадію (рис. 4a). Його флуктуації незалежно від рівня прикладених навантажень упродовж 500 і 1000 h незначні (рис. 4b). Але упродовж перших 100 h стабілізація характерна лише для матеріалу, що був під максимальним навантаженням.

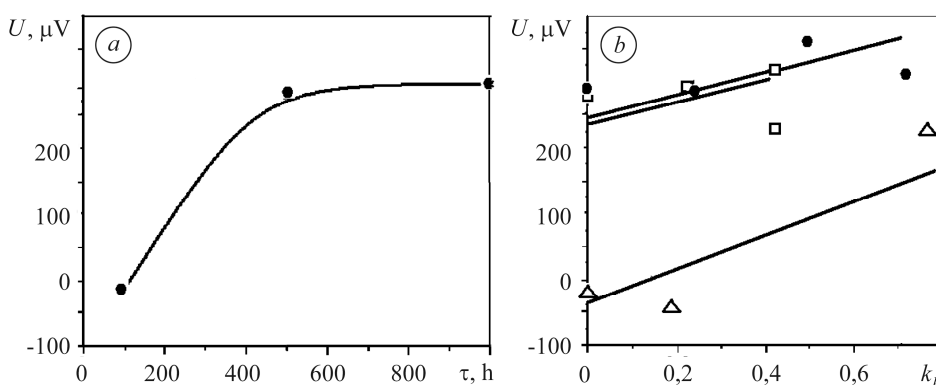


Рис. 4. Вплив тривалості (a) ресурсних випроб при $T = 1073 \text{ K}$ ($\sigma_p = 0$) та попередніх навантажень (b) на ТЕРС ванадію: \triangle – 100 h; \square – 500 h; \bullet – 1000 h.

Fig. 4. Influence of duration (a) of resource tests at $T = 1073 \text{ K}$ ($\sigma_p = 0$) and previous loads (b) on TEDF of vanadium: \triangle – 100 h; \square – 500 h; \bullet – 1000 h.

Таким чином, встановлено, що під час ресурсних випроб нелегованому ванадію у вакуумі при 1073 K притаманна висока стабільність механічних властивостей. Цей висновок підтверджується незначними змінами σ_s , $\sigma_{0,2}$ для контрольних зразків після експозицій. Проте відхилення (рис. 4) сталої ґратки з часом експозиції та за рівнем k_p свідчать про накопичення в ній дефектів. Зокрема, ріст сталої ґратки можливий у зв'язку з розчиненням у твердому розчині на основі ванадію домішок втілення, насамперед кисню, джерелом яких служить високо-температурне середовище. Згідно з працею [12], їх розчинення в ґратці ванадію до 1 at.% призводить до її збільшення на 0,00038...0,00041 nm. Отже, здатність до поглинання кисню за високих температур зберігається навіть за умов безолівного високого вакууму.

Згідно з сучасними класичною електронною та зонною теоріями електропровідності Мотта–Джонса, термоелектричні властивості надзвичайно чутливі до структурних і найменших змін в електронному енергетичному спектрі металів, а такі структурні неоднорідності, як дефекти кристалічної ґратки, домішки, залишкові напруження, пластична деформація, впливають на хід кривих відповідних залежностей (рис. 4). ТЕРС з часом та за попередніх навантажень зростає. Її відносні зміни набагато більші, ніж зміни інших характеристик. Стабілізація відбувається лише після 500 h експозиції.

На основі аналізу експериментальних результатів встановлено, що в безолівному вакуумі тривале навантаження до 1000 h та його рівень при 1073 K несуттєво впливають на міцнісні механічні властивості ванадію технічної чистоти.

Під час витримок можливе поглинання металом домішок втілення із залишкової атмосфери, що супроводжується зростанням сталої ґратки та ТЕРС. Їх значення збільшуються з часом та рівнем навантажень. Максимальну чутливість до стану металу виявляють, застосовуючи термоелектричний метод.

РЕЗЮМЕ. Приведены результаты комплексных высокотемпературных испытаний ванадия технической чистоты. Установлено, что ему присуща высокая стабильность физико-механических свойств и структуры после выдержек в безмасляном вакууме при 1073 К в течение 1000 h и напряжениях статической нагрузки до 75% от границы длительной прочности.

SUMMARY. The results of complex high-temperature tests of vanadium (technical cleanliness) are presented. High stability of physicomachanical properties and structures after holding in vacuum at 1073 K during 1000 h at a pressure up to 75% depending on long-term durability has been established.

1. *Ways of improving the high-temperature work service of vanadium and some alloys used in reactors / V. V. Shyrovkov, Ch. B. Vasylyv, and O. V. Shyrovkov // J. Nuclear Materials. – 2009. – 394. – P. 114–122.*
2. *Литий в термоядерной и космической энергетике XXI века / В. М. Михайлов, В. А. Евтихин, И. Е. Люблинский, А. В. Вертков, А. Н. Чуманив. – М.: Энергоиздат, 1999. – 528 с.*
3. *Материаловедение жидкометаллических систем термоядерных реакторов / Г. М. Грязнов, В. А. Евтихин, Л. П. Завяльский, А. Я. Косухин, И. Е. Люблинский. – М.: Энергоиздат, 1989. – 220 с.*
4. *Широков В. В. Шляхи підвищення жароміцності і корозійної тривкості ванадію та деяких сплавів реакторного призначення // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 1999. – 35, № 3. – С. 91–104.*
(*Shyrovkov V. V. Methods of improving the high-temperature strength and corrosion resistance of vanadium and certain alloys used in reactors // Materials Science. – 1999. – 35, № 3. – С. 401–417.*)
5. *Концепция использования и защиты конструкционных и функциональных материалов для ядерных и энергетических установок / З. А. Дурягина, О. И. Єлисеєва, В. Н. Федирко, В. П. Цисар// МиТОМ. – 2001. – № 3. – С. 77–84.*
6. *Прочность деформируемых металлов / Под ред. Г. Г. Максимовича. – К.: Наук. думка, 1976. – 270 с.*
7. *Максимович Г. Г. Микромеханические исследования свойств металлов и сплавов. – К.: Наук. думка, 1974. – 242 с.*
8. *Shyrovkov V. V., Tsvikilevitch O. S., and Vasylyv Ch. B. Stability of strengthened niobium alloys in long-term high-temperature loading conditions // Z. Metallkunde. – 2002. – 93, № 11. – P. 1123–1131.*
9. *Широков В. В., Широков О. В. Вплив ресурсних випроб на структуру та фізико-механічні властивості ванадію // Мат. XVIII Відкрита наук.-техн. конф. молодих наук і спец. Фіз.-мех. ін-ту ім. Г. В. Карпенка НАН України “КМН-2003”, 8–10 жовтня 2003 р. – Львів, 2003. – С. 81–85.*
10. *Лухвич А. А. Влияние дефектов на электрические свойства металлов. – Минск: Наука и техника, 1976. – 68 с.*
11. *Неразрушающий экспресс-контроль пластической деформации методом измерения дифференциальной термоЭДС / А. И. Солдатов, А. И. Селезнев, И. И. Фикс, А. А. Солдатов, Х.-М. В. А. Крёнинг // Дефектоскопия. – 2012. – №. 3. – С. 49–52.*
12. *Газы и углерод в металлах / Пер. с нем. Е. Фромм, Е. Гебхардт. – М.: Metallургия, 1980. – 712 с.*

Одержано 26.05.2015