

УДК: 669.292, 548.4, 544.344.015.032.1

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В МАЛОАКТИВИРУЕМЫХ ВАНАДИЕВЫХ СПЛАВАХ С ДИСПЕРСНЫМ УПРОЧНЕНИЕМ

И.И. Суханов¹, А.Н. Тюменцев¹, И.А. Дитенберг¹, В.М. Чернов², М.М. Потапенко²¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия²АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» (АО «ВНИИНМ»), Москва, Россия

Представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований термической стабильности гетерофазной структуры малоактивируемых ванадиевых сплавов с различным типом неметаллических фаз (TiC, ZrC, ZrO₂) в температурно-временных интервалах их технологической обработки и эксплуатации в активной зоне (АЗ) ядерных и термоядерных реакторов. Показано, что термическая стабильность этих фаз определяется их термодинамической стабильностью и скоростями коагуляции, отвечающими за термическую стабильность наноразмерной гетерофазной структуры. Важным фактором, контролирующим эти скорости, являются соотношения между стандартными термодинамическими потенциалами их образования и соответствующими потенциалами карбидов и оксидов ванадия. Сделано предположение о возможности повышения термической стабильности гетерофазной структуры сплавов V—ZrC по сравнению с V—TiC на 100—200 К, в композициях V—ZrO₂ — на 200—300 К.

Ключевые слова: сплавы ванадия, электронная микроскопия, дисперсное упрочнение, термомеханическая обработка, химико-термическая обработка, термическая стабильность, наноразмерные частицы.

THERMAL STABILITY OF NANOSIZED NONMETALLIC PHASE PARTICLES IN LOW-ACTIVATED DISPERSION HARDENING VANADIUM ALLOYS

I.I. Sukhanov¹, A.N. Tyumentsev¹, I.A. Ditenberg¹, V.M. Chernov², M.M. Potapenko²¹Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Tomsk, Russia²A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow, Russia

The results of experimental and theoretical studies of the heterophase structure thermal stability of low-activated vanadium alloys with various types of non-metallic phases (TiC, ZrC, ZrO₂) in the temperature-time intervals of their technological processing and operation in the core of nuclear and thermonuclear reactors are presented. It is shown that the thermal stability of these phases is determined by their thermodynamic stability and coagulation rates, which are responsible for the thermal stability of the nanosized heterophase structure. The important factor controlling these rates is the ratio between the standard thermodynamic potentials of their formation and the corresponding potentials of vanadium carbides and oxides. An assumption was made about the possibility of increasing the thermal stability of the heterophase structure of V—ZrC alloys, compared to V—TiC, by 100—200 K, in V—ZrO₂ compositions — by 200—300 K.

Key words: vanadium alloys, electron microscopy, dispersed hardening, thermomechanical treatment, chemical-thermal treatment, thermal stability, nanoscale particles.

DOI:10.21517/0202-3822-2022-45-2-88-96

ВВЕДЕНИЕ

Хорошие перспективы использования в активных зонах (АЗ) ядерных и термоядерных реакторов новых поколений имеют малоактивируемые ванадиевые сплавы V—Ti—Cr—(C, O, N) [1—4] и V—Cr—Me(W, Ta)—Zr—(C, O, N) [5—7] с дисперсным упрочнением оксикарбонитридами [3, 4], карбидами [5] и оксидами [6—11] титана или циркония. Ванадий рассматривается также в качестве одного из материалов первой стенки термоядерного реактора (ТЯР). Эти перспективы связаны, во-первых, с возможностью значительного повышения эффективности такого упрочнения путём наноструктурирования гетерофазной структуры этих сплавов с применением специальных режимов термомеханической обработки (ТМО-II) [3—5]. Во-вторых, с разработкой новых методов такого упрочнения наноразмерными частицами ZrO₂ [6, 7] с использованием химико-термической обработки (ХТО) [6—11].

Термическая стабильность наноразмерных частиц указанных неметаллических фаз — один из наиболее важных факторов, определяющих уровень жаропрочности исследуемых здесь материалов и возможности расширения (повышения верхней границы) интервала их рабочих температур в АЗ ядерных реакторов.

В настоящей статье представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований термической стабильности гетерофазной и дефектной микроstructures указанных сплавов с различным типом частиц неметаллических фаз (TiV(C, O, N), TiC, ZrC, ZrO₂) в температурно-временных интервалах их технологической обработки и эксплуатации в АЗ ядерных и термоядерных реакторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Проведённые в [3—5] исследования ванадиевых сплавов с разными системами легирования показали, что замена частиц оксикарбонитрида $\text{TiV}(\text{C}, \text{O}, \text{N})$ (сплавы $\text{V—Ti—Cr—}(\text{C}, \text{O}, \text{N})$ [3, 4]) на частицы ZrC [5] приводит к значительному повышению термической стабильности микроструктуры и характеристик высокотемпературной кратковременной прочности. Это является результатом более высокой термической стабильности гетерофазной структуры сплава с наноразмерными частицами ZrC . В сплаве $\text{V—4Ti—4Cr—TiV}(\text{C}, \text{O}, \text{N})$ высокая (размеры частиц не более 10 нм) дисперсность наночастиц $\text{TiV}(\text{C}, \text{O}, \text{N})$ обнаруживается после часового отжига при $T = 1273 \text{ K}$ (рис. 1, *а*). Аналогичная высокая дисперсность частиц ZrC в сплаве V—Cr—W—ZrC сохраняется (рис. 1, *б*) после аналогичного отжига при $T = 1473 \text{ K}$. Эти частицы, закрепляя индивидуальные дислокации и другие элементы дефектной субструктуры, приводят к подавлению собирательной рекристаллизации до $T \geq 1573 \text{ K}$. В сплаве $\text{V—4Ti—4Cr—TiV}(\text{C}, \text{O}, \text{N})$ эта температура не превышает $T \approx 1373 \text{ K}$, т.е. примерно на 200 K ниже.

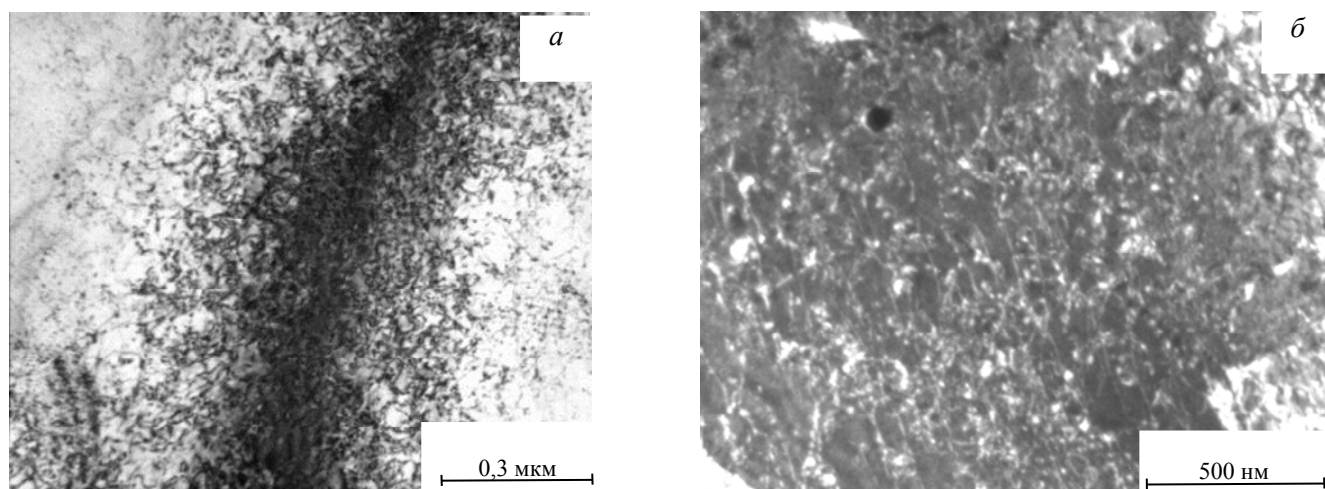


Рис. 1. Частицы $\text{TiV}(\text{C}, \text{O}, \text{N})$ (*а*) [4] и ZrC (*б*) [5] размером от 5 до 10 нм в сплавах $\text{V—4Ti—4Cr—TiV}(\text{C}, \text{O}, \text{N})$ и V—Cr—W—ZrC после ТМО-II и последующих часовых отжигов при $T = 1273 \text{ K}$ (*а*) и 1473 K (*б*)

Более высокие эффекты повышения термической стабильности гетерофазной структуры обнаруживаются после химико-термической обработки (ХТО) сплавов $\text{V—Cr—Me}(\text{W}, \text{Ta—Zr})$ — их диффузионного легирования кислородом с формированием наноразмерных частиц ZrO_2 контролируемой дисперсности (рис. 2, *а*) методом неравновесного внутреннего окисления. Температура коагуляции и начала растворения наноразмерных частиц ZrO_2 повышается до $T > 1673 \text{ K}$ (рис. 2, *б*), а процессы их растворения и собирательной рекристаллизации — до $T \approx 1873 \text{ K}$ [6—8].

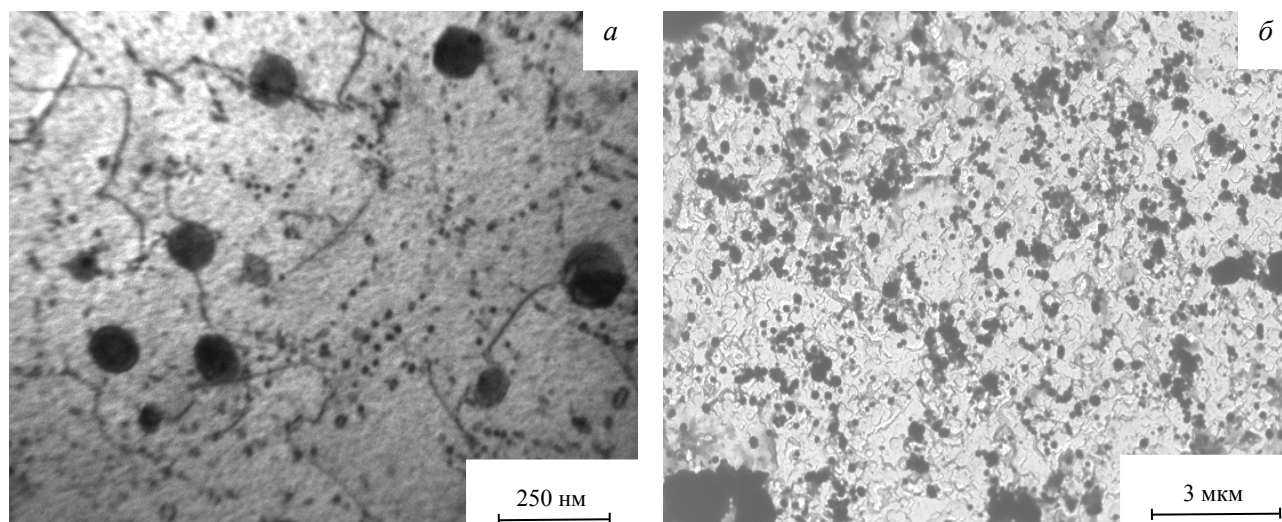


Рис. 2. Частицы ZrO_2 в сплаве V—Cr—W—Zr после ХТО и последующих часовых отжигов при $T = 1273 \text{ K}$ (*а*) и 1673 K (*б*) [6]

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ (TiC, ZrC, ZrO₂) В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ

Термическая стабильность указанных фаз в ванадии определяется, с одной стороны, их термодинамической стабильностью (температурными интервалами их существования на диаграммах состояния), с другой — скоростями коагуляции, отвечающими за термическую стабильность наноразмерной гетерофазной структуры.

О механизме коагуляции неметаллических фаз в квазибинарных системах. Согласно [12] при отсутствии диаграмм состояния анализ термодинамической стабильности карбидов, оксидов, нитридов и других неметаллических фаз в квазибинарном приближении можно провести, исходя из термодинамических потенциалов их образования. Величина растворимости карбидов типа MeC определяется при этом с использованием следующего соотношения:

$$(C_{\text{Me}}^p \gamma_{\text{Me}})(C_{\text{C}}^p \gamma_{\text{C}}) \approx \exp(\Delta G_{\text{MeC}}^0 / R_0 T). \quad (1)$$

Здесь C_{Me}^p и C_{C}^p — равновесные значения растворимости карбидообразующих элементов (Ti, Zr) и углерода в ванадии; γ_{Me} и γ_{C} — коэффициенты активности этих элементов; ΔG_{MeC}^0 — стандартные термодинамические потенциалы образования карбидных фаз. Используя приближенные значения $\gamma_{\text{Me}} \sim 1$, соотношение $\gamma_{\text{C}} \approx \exp(\Delta G_{\text{MeC}}^0 / R_0 T)$ и формулу (1), равновесную концентрацию карбидообразующих элементов в твёрдом растворе можно оценить как

$$C_{\text{Me}}^p \approx \left\{ \exp[(\Delta G_{\text{MeC}}^0 - \Delta G_{\text{VC}}^0) / R_0 T] \right\} / C_{\text{C}}^p. \quad (2)$$

В соответствии с работами [10, 11, 13] в процессе роста частиц карбидных или оксидных фаз лимитирующими факторами являются диффузионная подвижность карбидообразующих или окислородообразующих элементов и их равновесная концентрация на межфазных границах. В этом случае выражение для скорости коагуляции этих частиц (TiC и ZrC) в металлической матрице можно представить в виде

$$dR^3/dt = 8\sigma V^2 C_{\text{Me}}^p D_{\text{Me}} C_{\text{C}}^p D_{\text{C}} / [9R_0 T (4C_{\text{Me}}^p D_{\text{Me}} + C_{\text{C}}^p D_{\text{C}})], \quad (3)$$

где R — средний радиус частиц; t — время коагуляции; σ — энергия границы раздела частица—матрица; V — мольный объём карбида; D_{Me} и D_{C} — коэффициенты диффузии карбидообразующих элементов (Ti, Zr) и углерода в ванадии. Можно показать [13], что в представленной формуле выполняется условие $C_{\text{Me}}^p D_{\text{C}} \gg 4C_{\text{Me}}^p D_{\text{Me}}$. Поэтому выражение для скорости коагуляции принимает вид

$$dR^3/dt \approx 8\sigma V^2 C_{\text{Me}}^p D_{\text{Me}} / 9R_0 T. \quad (4)$$

Подставив равновесную концентрацию из соотношения (2), получим

$$dR^3/dt = 8\sigma V^2 D_{\text{Me}} \exp[(\Delta G_{\text{MeC}}^0 - \Delta G_{\text{VC}}^0) / R_0 T] / [9R_0 T C_{\text{C}}^p]. \quad (5)$$

Аналогичные выражения для скорости коагуляции в ванадии частиц ZrO₂ получены в работе [10]:

$$C_{\text{Zr}}^p \approx \left\{ \exp[(\Delta G_{\text{ZrO}_2}^0 - 2\Delta G_{\text{VO}}^0) / R_0 T] \right\} / (C_{\text{O}}^p)^2; \quad (6)$$

$$dR^3/dt = [8\sigma V^2 D_{\text{Zr}} / 9R_0 T (C_{\text{O}}^p)^2] \exp[(\Delta G_{\text{ZrO}_2}^0 - 2\Delta G_{\text{VO}}^0) / R_0 T]. \quad (7)$$

Анализ соотношений (2), (5)—(7) показывает, что важным фактором, контролирующим скорости коагуляции неметаллических фаз, являются соотношения между стандартными термодинамическими потенциалами их образования ($\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S$, где ΔH и ΔS — стандартные энтальпия и энтропия образования) и соответствующими потенциалами карбидов и оксидов ванадия. Эти соотношения (величины $\Delta G_{\text{MeC}}^0 - \Delta G_{\text{VC}}^0$ и $\Delta G_{\text{Zr}_2}^0 - 2\Delta G_{\text{VO}}^0$ для частиц MeC и ZrO₂ соответственно) определяют равновесные растворимости атомов титана или циркония (C_{Me}^p и C_{Zr}^p в выражениях (2) и (6)), контролирующие скорости коагуляции этих частиц.

Результаты теоретических расчётов. При анализе термодинамической стабильности неметаллических фаз оценка термодинамических потенциалов их образования проведена с использованием полуэмпирических моделей. Для получения значений энтальпии образования квазибинарных систем использована модель Мидемы [14]. Эмпирические константы указанной модели представлены в работе [15]. Теоретические расчёты проведены в рамках программы Entall Miedema Calculator, подробное описание которой дано в работе [16].

При расчётах скоростей коагуляции частиц карбидов и оксидов титана и циркония экспериментальные значения энергии активации и коэффициенты диффузии этих элементов получены из открытой базы данных Diffusion Database (Kakusan) [<https://diffusion.nims.go.jp/en/>] и работ [12, 17—19]. При исследовании в области высоких температур проведена экстраполяция экспериментальных данных в эту область. Для уточнения результатов проводились дополнительные расчёты в пакете Thermo-Calc Software. Окончательные расчёты скоростей коагуляции частиц с визуализацией полученных результатов проведены в программной среде Maple (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Стандартные энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) образования карбидов и оксидов циркония, титана и ванадия (кДж·моль⁻¹)

Параметр	TiC	ZrC	ZrO ₂	VC	VO
ΔH	-184,1	-206,7	-1101,3	-104,6	-432,1
ΔS	24,2	33,3	50,4	24,9	33,6

Значения стандартных энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) образования карбидов и оксидов циркония, титана и ванадия представлены в табл. 1. В табл. 2 приведены рассчитанные по формулам (2), (5)—(7) равновесные растворимости Ti и Zr в квазибинарных системах V—TiC, V—ZrC и V—ZrO₂ и увеличение радиуса частиц неметаллических (TiC, ZrC и ZrO₂) фаз после кратковременных (1 ч) отжигов в зависимости от температуры и стандартных термодинамических потенциалов этих фаз. Как видно из этой таблицы, в карбидоупрочнённых (V—TiC, V—ZrC) ванадиевых сплавах более высокая термодинамическая стабильность (или величина стандартного термодинамического потенциала) карбида ZrC обеспечивает снижение равновесной растворимости частиц этой фазы по сравнению с частицами TiC на 1—2 порядка. Это приводит к значительному снижению интенсивности коагуляции этих частиц и повышению термической стабильности наноразмерных частиц карбидов. Как видно из табл. 2, для увеличения на несколько нанометров ($\Delta R \approx 5,5$ нм) радиуса частиц в системе V—TiC требуется часовой отжиг при $T = 1073$ К. В случае частиц ZrC аналогичная ситуация достигается при $T = 1273$ К.

Т а б л и ц а 2. Равновесные растворимости Ti и Zr и увеличение радиуса частиц неметаллических фаз в квазибинарных сплавах V—TiC, V—ZrC и V—ZrO₂ в процессе кратковременных (1 ч) отжигов в зависимости от температуры и стандартных термодинамических потенциалов этих фаз

Сплав	Параметр	$T, \text{ К}$				
		1073	1273	1473	1673	1873
V—TiC	$\Delta G_{\text{TiC}}^0 - 2\Delta G_{\text{VC}}^0$, кДж/моль	-78,76	-78,62	-78,48	-78,35	-78,21
	C_{Ti}^p , ат. %	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$
	ΔR , нм	5,5	23,6	67,8	150,6	280,7
V—ZrC	$\Delta G_{\text{ZrC}}^0 - \Delta G_{\text{VC}}^0$, кДж/моль	-111,11	-112,79	-114,47	-116,15	-117,83
	C_{Zr}^p , ат. %	$4 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
	ΔR , нм	0,8	6,2	28,2	88,5	216,7
V—ZrO ₂	$\Delta G_{\text{ZrO}_2}^0 - 2\Delta G_{\text{VC}}^0$, кДж/моль	-219,08	-215,72	-212,35	-208,98	-205,62
	C_{Zr}^p , ат. %	$2 \cdot 10^{-11}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$
	ΔR , нм	$\leq 10^{-2}$	$\leq 10^{-1}$	≤ 1	5,5	24,3

Эти результаты свидетельствуют о том, что путём замены сплавов системы V—TiC на V—ZrC появляется возможность повышения термической стабильности наноразмерной гетерофазной структуры примерно на 200 К. Они хорошо согласуются с экспериментальными данными (см. рис. 1) об аналогичной зависимости стабильности гетерофазной структуры ванадиевых сплавов с карбидами (оксикарбонитридами) на основе Ti и Zr от температуры.

В условиях длительной (50 000 ч) термической обработки в температурном интервале вблизи предполагаемой рабочей температуры в АЗ реактора скорость коагуляции частиц ZrC снижается по сравне-

нию с частицами TiC примерно на порядок. Это видно из табл. 3 и на рис. 3. Здесь при $T = 973$ К увеличение радиуса частиц TiC составляет $\Delta R \approx 70$ нм. Для карбидов ZrC эта величина не превышает 10 нм, что способно обеспечить эффективное подавление процессов возврата и рекристаллизации и высоких значений дисперсного плюс субструктурного упрочнения.

Т а б л и ц а 3. Равновесные растворимости Ti и Zr и увеличение радиуса частиц неметаллических фаз в квазибинарных сплавах V—TiC, V—ZrC и V—ZrO₂ в зависимости от стандартных термодинамических потенциалов этих фаз в условиях длительного (50 000 ч) термического воздействия в интервале температуры от 973 до 1473 К

Параметр	T, К				
	973	1023	1073	1273	1473
C_{Ti}^p , ат. %	$6 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
ΔR , нм	70,64	128,41	202,47	870,17	2499,07
C_{Zr}^p , ат. %	10^{-6}	$2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$
ΔR , нм	7,26	14,89	28,53	229,21	1038,46
$\Delta G_{ZrO_2}^0 - 2\Delta G_{VC}^0$, кДж/моль	-220,76	-219,92	-219,08	-215,72	-212,35
C_{Zr}^p , ат. %	$1,4 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-11}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-8}$
ΔR , нм	$\leq 10^{-2}$ (0,008)	0,026	0,77	2,44	29,99

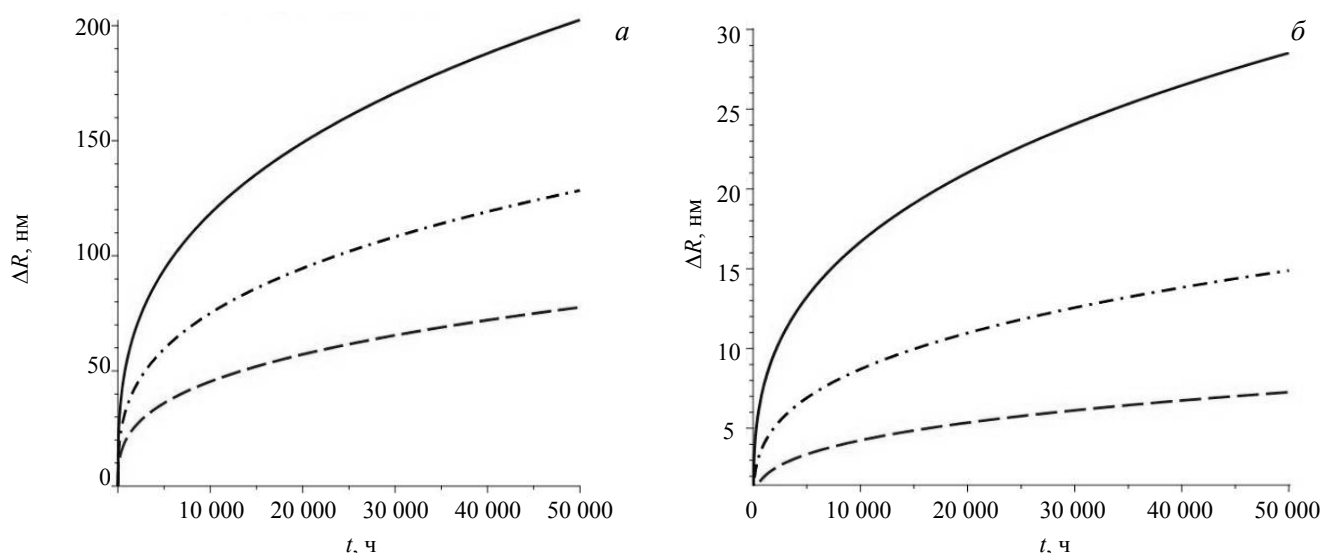


Рис. 3. Увеличение размера частиц TiC (а) и ZrC (б) в условиях длительного (50 000 ч) термического воздействия в интервале температуры от 973 до 1073 К: ——— 1073, — · — 1023, — — — 973 К

Как видно из табл. 2 и 3, повышение термической стабильности микроstructures ванадиевых сплавов путём замены карбидов Ti на карбиды Zr связано с увеличением $\Delta G_{MeC}^0 - \Delta G_{VC}^0$ в соотношении (5) на 40—50%. В системе V—ZrO₂ величина $\Delta G_{ZrO_2}^0 - 2\Delta G_{VC}^0$ превышает соответствующие значения для карбидов циркония и титана в 2—3 раза. Это обеспечивает значительно более низкую по сравнению с карбидами титана или циркония равновесную растворимость оксида циркония вплоть до температуры, близкой к температуре плавления.

Как видно из табл. 3, при $T = 973$ —1073 К вблизи интервала предполагаемых рабочих температур равновесная растворимость циркония уменьшается по сравнению с системой V—ZrC на 5—6 порядков до значений $C_{Zr}^p \approx 10^{-11}$ — 10^{-12} % ат. При повышении температуры до 1873 К (см. табл. 2) она увеличивается до 10^{-6} % ат.

Из табл. 2 также видно, что в процессе кратковременных (1 ч) отжигов увеличение размеров частиц ZrO₂ на несколько или на несколько десятков нанометров оказывается возможным лишь при температу-

ре $T = 1673\text{—}1873$ К. В процессе длительных (до 50 000 ч) термических обработок (см. табл. 3, рис. 4) такое увеличение обнаруживается при $T \geq 1273$ К.

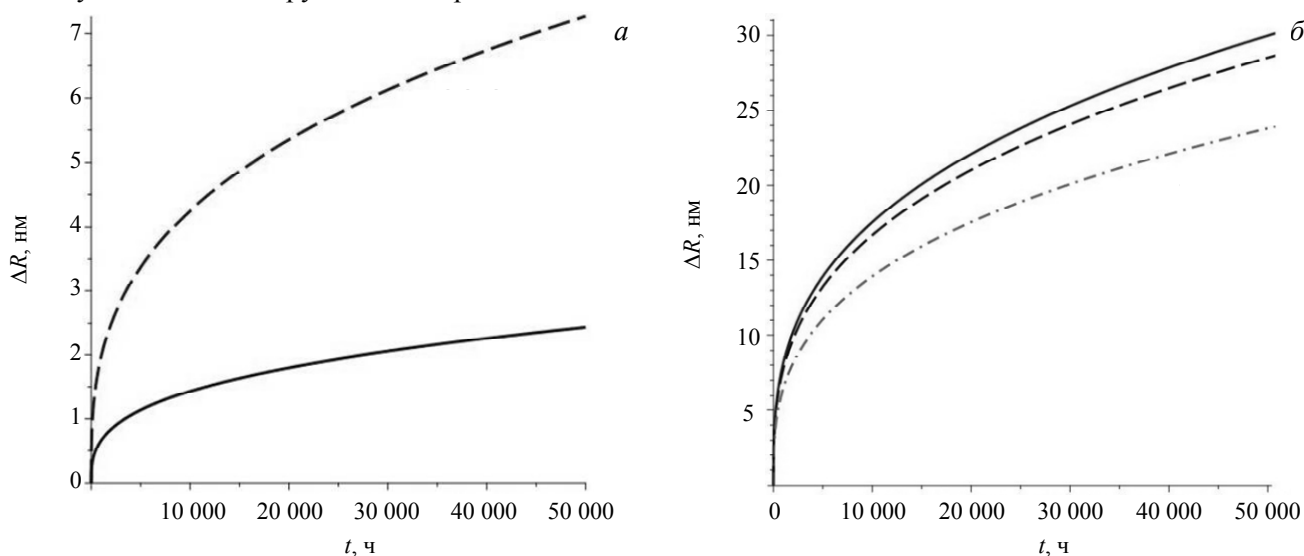


Рис. 4. Увеличение размера частиц неметаллических фаз в ванадии в условиях длительного термического воздействия при разной температуре: — ZrO_2 , 1273 К; --- ZrC , 973 К (а); — ZrO_2 , 1473 К; --- ZrC , 1073 К; — · — TiC , 873 К (б)

Как видно на рис. 4, а, в композиции V— ZrO_2 коагуляция частиц оксида в условиях длительных (до 50 000 ч) термических обработок практически отсутствует ($\Delta R \approx 2$ нм) при $T \approx 1273$ К. Для частиц ZrC более высокие значения $\Delta R \approx 7$ нм обнаруживаются при $T \approx 973$ К. На рис. 4, б примерно одинаковые скорости коагуляции частиц TiC , ZrC и ZrO_2 обнаруживаются при температуре 873, 1073 и 1473 К соответственно.

Приведённые результаты свидетельствуют о возможности повышения термической стабильности гетерофазной структуры сплавов V— ZrC по сравнению с V— TiC на 100—200 К путём химико-термической обработки с образованием частиц ZrO_2 на 300—400 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведённые результаты, выявляя зависимости термической стабильности неметаллических фаз от стандартных термодинамических потенциалов их образования, получены в рамках нескольких приближений, среди которых выделим следующие:

- квазибинарное приближение для материалов с фиксированными (в соответствии со стехиометрическими формулами соответствующих карбидных или оксидных фаз) концентрациями легирующих элементов (Ti, Zr, C, O);
- отсутствие учёта влияния дефектов кристаллической решётки на термодинамические и кинетические параметры фазовых и структурных превращений;
- не учитывается возможность образования легированных ванадием оксикарбонитридных фаз типа $\text{TiV}(\text{C}, \text{O}, \text{N})$ с изменением их термодинамической стабильности.

Квазибинарное приближение. Теоретические расчёты в квазибинарном приближении для сплавов V— TiC , V— ZrC , V— ZrO_2 с фиксированными концентрациями легирующих элементов не учитывают особенности коагуляции частиц неметаллических фаз в условиях вариации элементного состава этих сплавов. Между тем возможность значительного повышения термической стабильности микроструктуры и механических свойств путём изменения соотношения концентраций циркония и кислорода ($C_{\text{O}}/C_{\text{Zr}}$) в процессе химико-термической обработки сплава V—Cr—W—Zr—(O, C, N) показана нами в работе [6].

Установлено, что при величине $C_{\text{O}}/C_{\text{Zr}} \approx 1$, когда концентрация циркония вдвое выше необходимой для его полного связывания при образовании частиц ZrO_2 стехиометрического состава, вследствие высокой концентрации в твёрдом растворе не связанного в эти частицы циркония скорость коагуляции частиц ZrO_2 близка к таковой для частиц ZrC . Термическая стабильность микроструктуры внутреннеокисленных образцов аналогична при этом наблюдаемой в сплаве с карбидным упрочнением. В процессе коагуляции при температуре собирательной рекристаллизации $T_{\text{рекр}} \approx 1573$ К частицы оксидов достига-

ют размеров около 100 нм. При концентрации кислорода, превышающей необходимую для образования окисла ZrO_2 стехиометрического состава ($C_O/C_{Zr} \geq 2$), температура собирательной рекристаллизации указанного сплава повышается от ≈ 1573 К (традиционный режим ТМО) до $T_{рекр} \approx 1873$ К.

Исследование механических свойств показало (табл. 4), что в условиях комбинированных (с участием ХТО) режимов обработки сплава $V-Cr-W-Zr-(O, C, N)$ при величине $C_O/C_{Zr} \approx 1$ химико-термическая обработка не оказывает влияния на характеристики его кратковременной прочности. Значения предела текучести после ХТО практически не изменяются (№ 1 и 2 в табл. 4) как при комнатной температуре, так и при $T = 1173$ К.

Т а б л и ц а 4. Пределы текучести ($\sigma_{0,1}$), прочности (σ_B) и величины относительного удлинения до разрушения (δ) (средние значения) сплава $V-Cr-W-Zr-(C, N, O)$ в зависимости от режимов термомеханической и химико-термической обработки [6]

№	C_O/C_{Zr}	Температура испытаний T , К							
		293		1073		1173		1273	
		$\sigma_{0,1}$, МПа	δ , %	$\sigma_{0,1}$, МПа	δ , %	$\sigma_{0,1}$, МПа	δ , %	$\sigma_{0,1}$, МПа	δ , %
1		380	23	270	11	190	30		
2	≈ 1	380	21			180	20	150	16
3	2,1—2,2	660	17	310	14	270	9	210	9
4	2,5—2,6	840	17			290	12	240	6

К высоким эффектам дисперсного и субструктурного упрочнения указанные режимы приводят при значениях $C_O/C_{Zr} \geq 2$, обеспечивающих подавление процессов коагуляции наноразмерных частиц оксидов вследствие снижения концентрации циркония в твёрдом растворе. В соответствии с соотношением (2) и табл. 2, 3 эта концентрация уменьшается по сравнению с системой $V-ZrC$ на несколько порядков. При этом в сплаве $V-Cr-W-Zr-(O, C, N)$ в условиях комбинированной (ТМО-II + ХТО) обработки достигнуты рекордные для ванадиевых сплавов значения кратковременной, в том числе высокотемпературной прочности: более чем 2-кратное увеличение предела текучести при комнатной температуре и 1,5-кратное при $T = 1173$ К (см. № 1 и 4 в табл. 4). Детально эти результаты представлены в работе [6].

Роль дефектов кристаллической решётки. Дефекты кристаллической решётки (дислокации, границы зёрен, формирующиеся в условиях нейтронного облучения точечные дефекты и др.) могут оказывать влияние, во-первых, на величину растворимости легирующих элементов, во-вторых, на их диффузионную подвижность. Поэтому указанные дефекты играют важную роль как при формировании гетерофазных структурных состояний в различных условиях технологической (ТМО, ХТО и др.) обработки, так и в процессе коагуляции частиц неметаллических фаз.

Влияние дефектов микроструктуры на процессы коагуляции определяется зависимостью от них коэффициентов диффузии Ti или Zr. В соответствии с формулами (5), (7) при увеличении этих коэффициентов на 2—3 порядка [19] скорости коагуляции или значения ΔR в табл. 2, 3 увеличиваются в 5—10 раз. Экспериментальным свидетельством влияния дислокаций на закономерности формирования и эволюции гетерофазной структуры являются многочисленные примеры декорирования этих дефектов наноразмерными частицами карбидных (см. рис. 1, б) и оксидных (см. рис. 2, а) фаз.

Влияние элементного состава неметаллических фаз. Такое влияние может быть связано с двумя основными факторами. Во-первых, с возможностью увеличения объёмной доли неметаллической фазы в процессе легирования карбидов титана или циркония атомами ванадия и кислорода. Во-вторых, с учётом изменения в процессе такого легирования стандартных термодинамических потенциалов их образования.

Пример важной роли первого фактора показан нами в работе [20], в которой значительное повышение эффективности дисперсного упрочнения частицами оксикарбонитрида $TiV(C, O, N)$ в сплаве $V-4Ti-4Cr-(C, O, N)$, температуры рекристаллизации и характеристик высокотемпературной прочности этого сплава достигнуто путём его дополнительного легирования кислородом.

Важная роль второго из указанных факторов связана с сильной (см. табл. 2, 3) зависимостью равновесной растворимости выделяющихся неметаллических фаз и термической стабильности наноразмерной гетерофазной структуры от стандартных термодинамических потенциалов их образования.

Указанные приближения существенно ограничивают возможности использования результатов теоретических расчётов при выборе элементного состава и режимов технологической обработки исследуемых в настоящей работе сплавов для конкретных условий их последующей эксплуатации. Однако эти результаты однозначно указывают на то, что изменением системы легирования малоактивируемых ванадиевых сплавов от $V-Ti-Cr-TiC$ до $V-Cr-W-ZrC$ совместно с новыми методами их термомеханической обработки термическая стабильность наноразмерной гетерофазной структуры этих сплавов может быть повышена на 100—200 К. Это свидетельствует о возможности аналогичного (или значительного) повышения верхней границы интервала их рабочих температур в АЗ ядерных реакторов. В композициях $V-ZrO_2$ эта граница может быть повышена по сравнению со сплавами с карбидным (частицами TiC или ZrC) упрочнением на 200—300 К. Указанные эффекты повышения термической стабильности наноразмерных неметаллических фаз могут быть достигнуты как в чистом (нелегированном) ванадии, так и в исследуемых в настоящей работе сплавах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термическая стабильность микроструктуры малоактивируемых ванадиевых сплавов с различным типом неметаллических фаз (TiC , ZrC , ZrO_2) определяется термодинамической стабильностью этих фаз и скоростями их коагуляции, отвечающими за термическую стабильность наноразмерной гетерофазной структуры. Важным фактором, контролирующим эти скорости, являются соотношения между стандартными термодинамическими потенциалами их образования и соответствующими потенциалами карбидов и оксидов ванадия.

В квазибинарном приближении для ванадиевых сплавов с частицами TiC , ZrC и ZrO_2 выявлены закономерности коагуляции этих частиц в зависимости от стандартных термодинамических потенциалов их образования. Показано, что скорость коагуляции наноразмерных частиц ZrC в температурном интервале 973—1273 К снижается по сравнению с частицами TiC примерно на порядок, частиц ZrO_2 — на 2—4 порядка. В условиях длительной (до 50 000 ч) термической обработки это может обеспечить сохранение наноразмерной (радиус частиц менее 10 нм) гетерофазной структуры для частиц ZrC при $T \leq 973$ К, для ZrO_2 — при $T \leq 1273$ К.

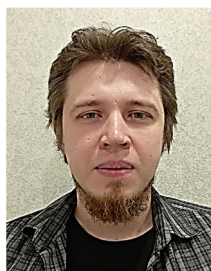
Сделано предположение о возможности повышения термической стабильности гетерофазной структуры и верхней границы интервала рабочих температур сплавов $V-Cr-W-ZrC$ по сравнению с $V-Cr-Ti-(TiV)C$ на 100—200 К. В композициях $V-Cr-W-ZrO_2$ эта граница может быть повышена на ≈ 300 и ≈ 200 К по сравнению со сплавами, содержащими частицы на основе карбидов титана и циркония соответственно.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема № FWRW-2021-0008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chernov V.M., Leonteva-Smirnova M.V., Potapenko M.M., Budylnin N.I., Devyatko Yu.N., Ioltoukhovskiy A.G., Mironova E.G., Shikov A.K., Sivak A.B., Yermolaev G.N. Structural materials for fusion power reactors — the RF R&D activities. — Nuclear Fusion, 2007, vol. 47, p. 839—848.
2. Chen J.M., Chernov V.M., Kurtz R.J., Muroga T. Overview of the vanadium alloy researches for fusion reactors. — J. of Nuclear Materials, 2011, vol. 417, p. 289—294.
3. Tyumentsev A.N., Korotaev A.D., Pinzhin Yu.P., Ditenberg I.A., Litovchenko S.V., Shuba Ya.V., Shevchenko N.V., Drobyshev V.A., Potapenko M.M., Chernov V.M. Effect of the modes of thermomechanical treatment on the formation of the multiphase and grain structure of $V-4Ti-4Cr$ alloys. — J. of Nuclear Materials, 2004, vol. 329—333, p. 429—433.
4. Дитенберг И.А., Тюменцев А.Н., Чернов В.М., Потапенко М.М. Влияние режимов термомеханической обработки на микроструктуру и механические свойства сплава $V-4Ti-4Cr$. — ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2011, вып. 2, с. 28—35.
5. Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А., Гриняев К.В., Смирнов И.В., Пинжин Ю.П., Чернов В.М., Потапенко М.М., Дробышев В.А., Кравцова М.В. Влияние режимов термомеханических обработок на микроструктуру и механические свойства сплавов системы $V-Me(Cr, W)-Zr-C$. — Там же, 2014, т. 37, вып. 1, с. 18—26.
6. Тюменцев А.Н., Овчинников С.В., Дитенберг И.А., Пинжин Ю.П., Коротаев А.Д., Смирнов И.В., Чернов В.М., Потапенко М.М., Дробышев В.А., Кравцова М.В. Микроструктура и механические свойства сплавов $V-Me(Cr, W)-Zr-(C, N, O)$ в зависимости от режимов химико-термической обработки. — Там же, 2014, т. 37, вып. 1, с. 27—33.
7. Chernov V.M., Potapenko M.M., Drobyshev V.A., Kravtsova M.V., Tyumentsev A.N., Ovchinnikov S.V., Ditenberg I.A., Pinzhin Y.P., Korotaev A.D., Smirnov I.V., Grinyaev K.V., Sukhanov I.I. Microstructure and mechanical properties of $V-Me(Cr, W)-Zr$ alloys as a function of their chemical-thermal treatment. — Nuclear Materials and Energy, 2015, vol. 3—4, p. 17—21.

8. Tyumentsev A.N., Korotaev A.D., Pinzhin Yu.P., Ovchinnikov S.V., Ditenberg I.A., Shikov A.K., Potapenko M.M., Chernov V.M. Effect of internal oxidation on the microstructure and mechanical properties of vanadium alloys. — J. of Nuclear Materials, 2007, vol. 367—370, p. 853—857.
9. Коротаев А.Д., Тюменцев А.Н., Пинжин Ю.П., Овчинников С.В. К вопросу о создании радиационно-стойких мелкокристаллических материалов с высокой термической стабильностью. — ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы, 2004, вып. 1(62), с. 163—171.
10. Тюменцев А.Н., Пинжин Ю.П., Овчинников С.В., Коротаев А.Д., Чернов В.М., Потапенко М.М. Микроструктура и механические свойства внутренне-окисленных ванадиевых сплавов. I. Закономерности формирования и термическая стабильность микроструктуры. — Перспективные материалы, 2005, № 5, с. 5—18.
11. Коротаев А.Д., Тюменцев А.Н., Суховаров В.Ф. Дисперсное упрочнение тугоплавких металлов. — Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1989. 211 с.
12. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах. — М.: Металлургия, 1980. 712 с.
13. Дanelия Е.П., Теплицкий М.Д., Харитонов В.С. Коалесценция частиц химического соединения в металлической матрице. — Физика твёрдого тела, 1977, т. 19, № 12, с. 3503—3510.
14. Miedema A.R. The electronegativity parameter for transition metals: heat of formation and charge transfer in alloys. — J. of the Less-Common Metals, 1973, vol. 32, p. 117—136.
15. De Boer F.R., Boom R., Mattens W.C.M., Miedema A.R., Niessen A.K. Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys. North-Holland, Amsterdam [etc], 1989.
16. Dębski A., Dębski R., Gašior W. New features of Entall database: comparison of experimental and model formation enthalpies. — Archives of Metallurgy and Materials, 2014, vol. 59, p. 1337—1343.
17. Самсонов Г.В., Вилицкий И.М. Тугоплавкие соединения. Справочник. — М.: Металлургия, 1976. 560 с.
18. Физико-химические свойства окислов. Справочник. Под ред. Г.В. Самсонова — М.: Изд-во Металлургия, 1978. 472 с.
19. Лариков Л.Н., Исайчев В.И. Структура и свойства металлов и сплавов. Диффузия в металлах и сплавах. Справочник. — Киев: Наукова думка, 1987. 512 с.
20. Потапенко М.М., Чернов В.М., Дробышев В.А. Кравцова М.В., Кудрявцева И.Е., Дегтярёв Н.А., Овчинников С.В., Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А., Пинжин Ю.П., Коротаев А.Д. Микроструктура и механические свойства сплава V—4Ti—4Cr в зависимости от режимов химико-термической обработки. — ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2014, т. 37, вып. 1, с. 13—17.



Иван Иванович Суханов
м.н.с.; Институт физики
прочности и материаловедения
СО РАН, 634055 Томск,
пр. Академический 2/4, Рос-
сия
suhanii@mail.ru



Александр Николаевич Тю-
менцев, г.н.с., д.ф.-м.н., про-
фессор; Институт физики
прочности и материаловедения
СО РАН, 634055 Томск,
пр. Академический 2/4, Рос-
сия
atyumentsev46@mail.ru



Иван Александрович Дитен-
берг, в.н.с., д.ф.-м.н., доцент;
Институт физики прочности
и материаловедения СО
РАН, 634055 Томск, пр.
Академический 2/4, Россия
ditenberg_i@mail.ru



Вячеслав Михайлович Чер-
нов, г.н.с., д.ф.-м.н., профес-
сор; АО «ВНИИНМ им. ака-
демика А.А. Бочвара», 123098
Москва, ул. Рогова 5а, Россия;
vmchernov@bochvar.ru



Михаил Михайлович Пота-
пенко, главный эксперт;
АО «ВНИИНМ им. акаде-
мика А.А. Бочвара», 123098
Москва, ул. Рогова 5а, Рос-
сия
MMPonapenko@bochvar.ru

Статья поступила в редакцию 15 января 2022 г.

После доработки 16 марта 2022 г.

Принята к публикации 25 марта 2022 г.

Вопросы атомной науки и техники.

Сер. Термоядерный синтез, 2022, т. 45, вып. 2, с. 88—96.