

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ V-Fe МЕТОДАМИ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ И ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ

М.И. Захарова, В.П. Тарасиков

АО «ГНЦ РФ-ФЭИ им. А.И. Лейпунского»

249033, Калужская обл., г. Обнинск, пл. Бондаренко, 1



Разработка конструкционных материалов с высокой стабильностью свойств в радиационных полях является одной из актуальных задач радиационного материаловедения. Металлическая система V-Fe представляет собой уникальный объект для изучения механизмов влияния примесей и легирующих элементов на развитие вакансионной пористости в металлах под действием нейтронов. Сплавы ванадия с содержанием железа 0.6, 1.5, 2.5, 2.8 и 3.3 ат.% исследовались методами низкочастотного внутреннего трения и электрического сопротивления. Исследования проводились на образцах, вырезанных из слитков.

Анализ полученных данных привёл к следующим результатам:

- сплавы ванадия с содержанием Fe 0.6, 1.5, 2.5, 2.8 и 3.3 ат.% находятся в состоянии твердого раствора, что установлено методами внутреннего трения и электрического сопротивления;
- по данным внутреннего трения для всех исследованных сплавов ванадий-железо определены энергии активации релаксационных процессов примесного кислорода 0.91 – 1.04 эВ и азота 1.46 – 1.63 эВ;
- выявлено образование комплекса железо-кислород с энергией активации 1.17 эВ и энергией связи 0.07 эВ.

Ключевые слова: ванадий, железо, сплавы, кислород, азот, примесные атомы, электросопротивление, внутреннее трение, отжиг.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка конструкционных материалов с высокой стабильностью структуры и свойств при воздействии нейтронного облучения является актуальной задачей радиационного материаловедения. В качестве перспективных конструкционных материалов первой стенки термоядерного реактора (ТЯР) рассматриваются сплавы на основе ванадия, например, системы V-Ti-Cr, V-Ga [1 – 4].

Примесные атомы внедрения могут оказывать значительное влияние на структурную деградацию сплавов после нейтронного облучения. С другой стороны, легирующие элементы, являющиеся примесями замещения, взаимодействуя с атомами внедрения, оказывают влияние на радиационные свойства сплавов. Поэтому представляется важным изучение примесей внедрения (O, N) в сплавах V-Fe с различным содержанием железа. В работе представлены результаты исследования примесных атомов внедрения в сплавах V-Fe методами внутреннего трения и электросопротивления.

© *М.И. Захарова, В.П. Тарасиков, 2020*

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы сплавов V-Fe получали электронно-лучевым переплавом механической смеси компонентов сплавов системы V-Fe с затвердеванием в водоохлаждаемой медной изложнице. Ванадий очищали электронно-лучевой зонной плавкой. Примесные элементы (Al, Si, Fe) контролировали с использованием масс-спектрометра JEOL JMS-01VM-2. Контроль состава полученных сплавов и степени их гомогенности осуществляли методом рентгеноспектрального анализа (Camebax-R). В результате было получено шесть сплавов ванадия с 0.2, 0.6, 1.5, 2.5, 2.8, 3.3 ат.% Fe.

Слитки сплавов системы V-Fe после предварительного деформирования на прессе подвергались многократной холодной прокатке с промежуточными вакуумными отжигами. Режим отжигов (750°C, 20 мин) обеспечивал снятие напряжений с сохранением мелкозернистой структуры сплавов. В результате были получены пластины толщиной 2 мм, из которых изготавливали образцы для измерения электросопротивления и внутреннего трения. Образцы вырезались в виде прямоугольных призм 1.5×1.9×22 мм электроискровым способом. Механической и электрохимической полировкой с поверхностей удалялся нарушенный слой толщиной 230 мкм. Образцы исследовались в деформированном состоянии и после отжига в безмаслянном вакууме 27 мПа при температуре 1100°C в течение двух часов.

Электросопротивление образцов определяли потенциометрическим методом [5] при комнатной и азотной температурах с погрешностью 1% для 298 К и 3.5% для 77 К. Измерения внутреннего трения выполнялись методом крутильного маятника [5, 6] в амплитудно-независимой области с частотой от 12 до 17 с⁻¹ в вакууме от комнатной температуры до 600°C. Ошибка в определении внутреннего трения не превышала 2,5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В таблице 1 приведены усредненные по 10-ти образцам каждого состава значения удельного электросопротивления, измеренного при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Все значения, полученные при комнатной температуре, приводились к 25°C. При этом был определен температурный коэффициент электросопротивления в области температур 17 – 27°C (диапазон температур измерения) $7 \cdot 10^{-2}$ мкОм·см/К. Полученные величины температурного коэффициента незначительно различались для сплавов разного состава. Найденная таким образом величина совпадала с известным в литературе [5, 7] значением температурного коэффициента электросопротивления для чистого ванадия.

Таблица 1

Удельное электросопротивление сплавов ванадия с железом, $\rho \cdot 10^8$ Ом·м

№	Содержание железа, ат. %	298 К	77 К
1	0	24.69	6.65
2	0.6	25.34	7.65
3	1.5	26.76	8.94
4	2.5	28.04	10.48
5	2.8	28.36	10.98
6	3.3	28.46	11.74

В таблице 2 приведены значения электросопротивления использованного в данной работе ванадия в сравнении с известными ранее значениями высокочистого и монокристаллического ванадия.

Исходя из того, что 1 ат.% кислорода или азота увеличивают электросопротивление на $5.16 \cdot 10^{-8}$ Ом·м [7], в исследуемом ванадии можно ожидать около 0.8 ат.% примесей.

Таблица 2

Удельное электросопротивление ванадия, $\rho \cdot 10^8$ Ом·м

Материал	298 К	77 К	Источник
Высокоочищенный	19.62	2.28	[7]
Исследуемый	24.69	6.65	Данная работа
Монокристалл	26.18	7.84	[5]

С точки зрения макронеоднородности по измеренным данным электросопротивления сплавы можно разбить на три группы. Наиболее однородными являются нелегированный ванадий и сплавы с 0.6, 2.5, 3.3 ат.% железа. В этих сплавах из 10-ти образцов каждого состава не было отклонений от средних значений выше ошибки измерений величин электросопротивления, полученных при комнатной и азотной температурах. Для сплава V+1.5 % Fe встречались образцы с полуторным и двукратным превышением ошибки, и они составляли примерно 30% от общего числа исследованных образцов этого состава. Наиболее неоднородным оказался сплав ванадия с 2.8 ат.% железа, где разброс электросопротивления на некоторых образцах (отклонение от средней величины) достигал 10% при 77 К и 4% при 298 К. Общее количество таких образцов составляло 25%.

Величина удельного электросопротивления отожженных образцов каждого сплава несколько выше, чем неотожженных. Такая же тенденция наблюдается и для усредненных значений электросопротивления. Среднее возрастание величины удельного электросопротивления для всех исследованных сплавов составляет примерно $0,12 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, что соответствует увеличению содержания примесей внедрения на 0.02 ат.%. Но такая величина укладывается в ошибку эксперимента.

На рисунке 1 представлена зависимость электросопротивления от концентрации железа, полученная при 77 К. Прирост удельного электросопротивления, определенный по этой зависимости, составляет $1.53 \cdot 10^{-8}$ Ом·м на 1 ат.% железа.

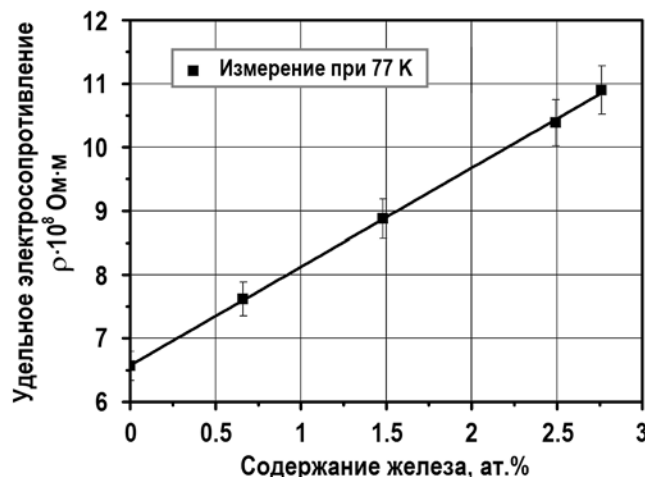


Рис. 1. Зависимость удельного электросопротивления от содержания железа в ванадии при 77 К

Приведенную на рисунке зависимость удельного электросопротивления, измеренного при 77 К, от содержания железа в ванадии можно описать выражением со среднеквадратичной погрешностью $0,12 \cdot 10^{-8}$ Ом·м:

$$\rho_3 = (6,58 + 1,55C_{Fe}) \cdot 10^{-8}, \quad (1)$$

где ρ_3 – удельное электросопротивление, Ом·м; C_{Fe} – содержание железа, ат.%.
 Спектры внутреннего трения для чистого ванадия и сплавов ванадия с 1,5, 2,8, 3,3 ат.% железа в деформированном и отожженном состояниях приведены на рис. 2 – 4. Как для чистого ванадия, так и для сплавов V-Fe в спектрах внутреннего трения присутствуют два четко разрешаемых пика, температуры максимумов этих пиков составляют 220 и 325°C. Они являются релаксационными пиками Снука, обусловленными атомами внедрения (кислород, азот), растворенными в ОЦК-решетке ванадия [5]. Высота пиков пропорциональна количеству примесей внедрения в твердом растворе.

После отжига для всех исследованных сплавов и чистого ванадия наблюдается возрастание кислородного пика. Высота азотного пика остается практически неизменной, что отмечалось и ранее [5]. Исключение составляет сплав ванадия с 1,5 ат.% железа, где в деформированном состоянии наблюдался дополнительный пик слабой интенсивности в области 475 – 550°C, который исчезает при отжиге. Возможно, этот пик обусловлен комплексом дефект - атом азота. При отжиге атомы азота, освобождаясь из комплекса, переходят в твердый раствор, увеличивая высоту азотного пика Снука.

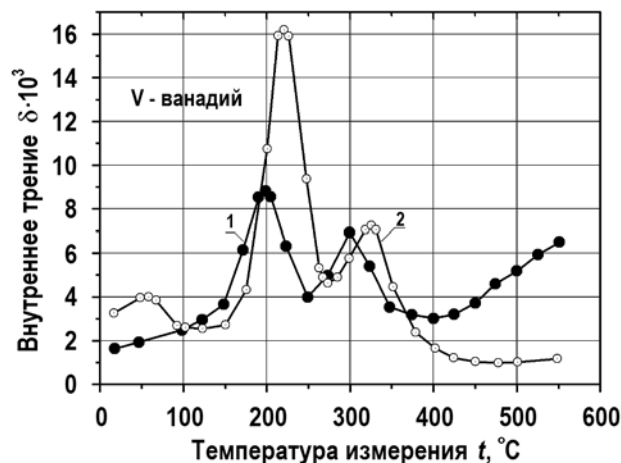


Рис. 2. Температурная зависимость внутреннего трения ванадия: 1 – неотожжённый; 2 – отожжённый (1100°C, 2 ч)

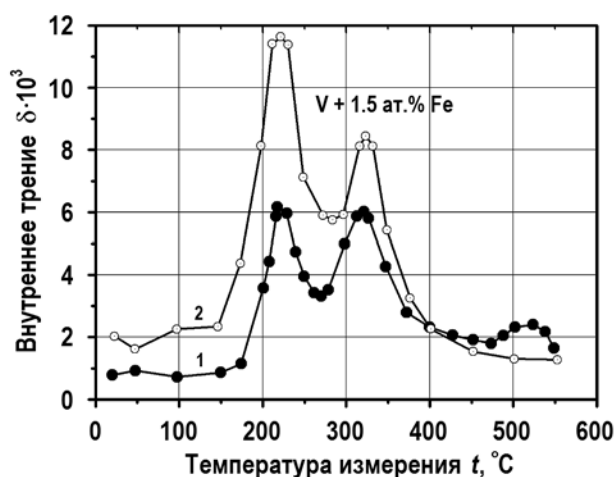


Рис. 3. Температурная зависимость внутреннего трения сплава ванадия с 1,5 ат.% железа: 1 – неотожжённый; 2 – отожжённый (1100°C, 2 ч)

Как видно из рис. 2 – 4, степень возрастания кислородного пика при отжиге за-

висит от концентрации железа в сплаве. Она является максимальной для чистого ванадия и минимальной – для сплава с 3.3 ат. % железа. Это означает, что кислород в сплавах V-Fe находится, в основном, в связанном состоянии. Увеличение высоты кислородного пика при отжиге может быть обусловлено выходом атомов кислорода из сегрегационных зон, связанных с дислокациями, границами зерен и др.

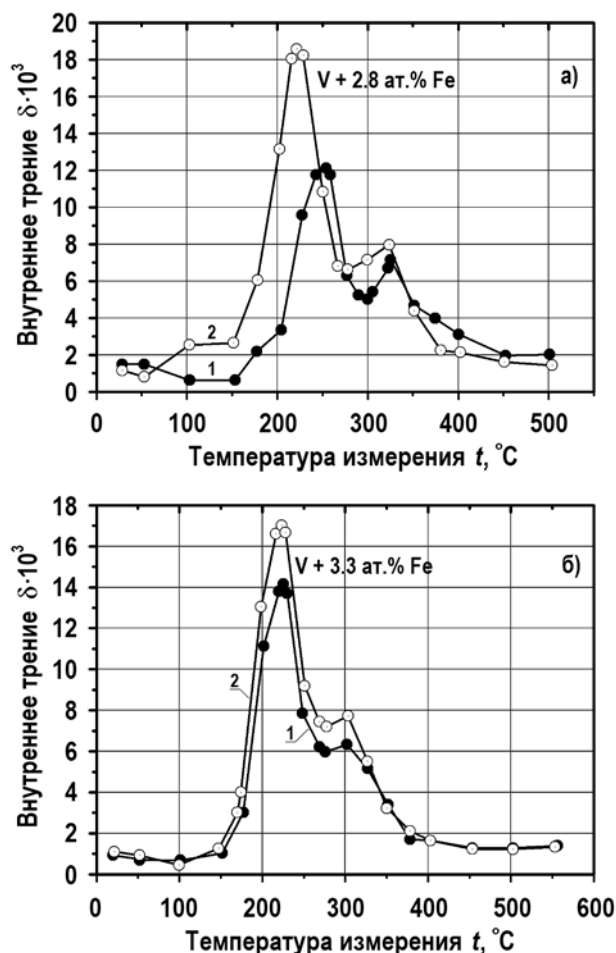


Рис. 4. Температурная зависимость внутреннего трения сплавов ванадия с 2,8 (а) и 3,3 (б) ат.% железа: 1 – неотожжённый; 2 – отожжённый (1100°C , 2 ч)

Предполагается, что растворенный атом вблизи ядра дислокации не вносит вклад в пик Снука либо из-за блокировки его полем напряжений дислокаций, либо вследствие действительного осаждения на дислокациях [5, 6]. Возможно также, что увеличение кислородного пика связано с распадом пар кислород - кислород или более сложных конфигураций [8]. Известно, например, что в сплавах Nb-O [9] при концентрации кислорода до 0.3 ат.% существуют, в основном, одиночные внедренные атомы, при концентрации больше 0.3 ат.% появляются пары, при концентрации больше 0.9 ат.% – триплеты, при концентрации больше 2 ат.% образуются выделения второй фазы. Поскольку ванадий является аналогом ниобия, допустимо предположение о возможности подобных процессов и в системе V-O. Анализ структуры пиков Снука указывает на их сложную структуру. Они несимметричны, и особенно это проявляется для сплавов. Степень сложности их структуры растет с ростом концентрации железа в сплаве.

Спектры внутреннего трения после разделения пиков приведены на рис. 5 – 8. После разделения экспериментальных пиков в спектре внутреннего трения сплавов появляется третий пик, расположенный между кислородным и азотным пиками. Его высота растет пропорционально концентрации железа в сплаве, и, по-видимому, этот пик соответствует релаксации комплекса кислород - железо. Энергии активации релаксационных пиков определены по формуле

$$Q = 2.635 \cdot k(T_1 T_2) / (T_2 - T_1), \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана; $(T_2 - T_1)$ – полуширина максимума; T_1, T_2 – температуры на полувысоте левого и правого склонов пика. Значения энергий приводятся в табл. 3. Полученные величины энергий активации позволяют оценить энергию связи комплекса железо - атом кислорода. Она составляет 0.07 эВ.

Таблица 3

Энергия активации релаксационных пиков

№	Железо, ат.%	Энергия активации, эВ		
		Кислородный пик	Азотный пик	Комплекс
1	0	0.95	1.52	–
2	1.5	1.04	1.63	–
3	2.8	0.91	1.46	–
4	3.3	1.10	1.42	1.17

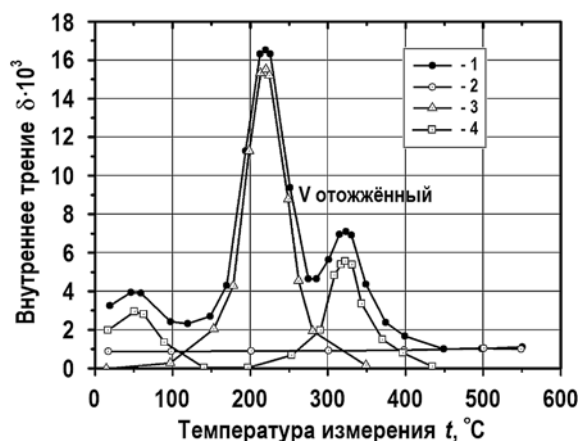


Рис. 5. Разделение экспериментальной кривой внутреннего трения отожженного ванадия: 1 – эксперимент; 2 – фон; 3 – кислородный пик; 4 – азотный пик

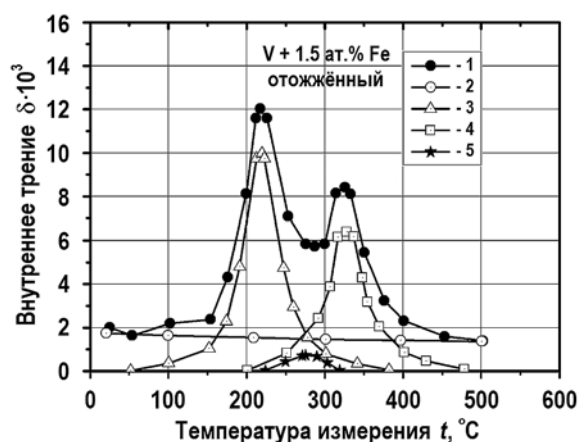


Рис. 6. Разделение экспериментальной кривой внутреннего трения отожженного сплава ванадия с 1,5 ат.% железа: 1 – эксперимент; 2 – фон; 3 – кислородный пик; 4 – азотный пик; 5 – комплекс кислород-железо

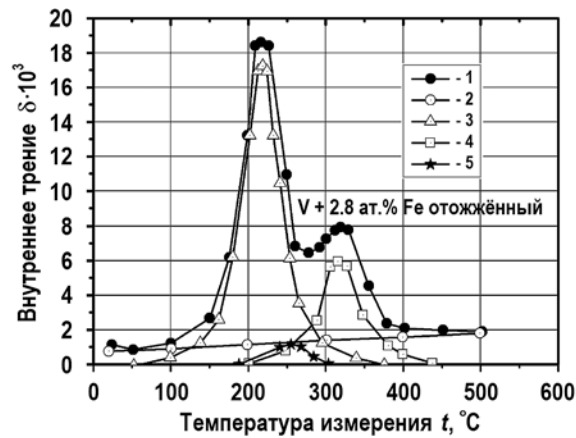


Рис. 7. Разделение экспериментальной кривой внутреннего трения отожжённого сплава ванадия с 2,8 ат. % железа: 1 – эксперимент; 2 – фон; 3 – кислородный пик; 4 – азотный пик; 5 – комплекс кислород-железо

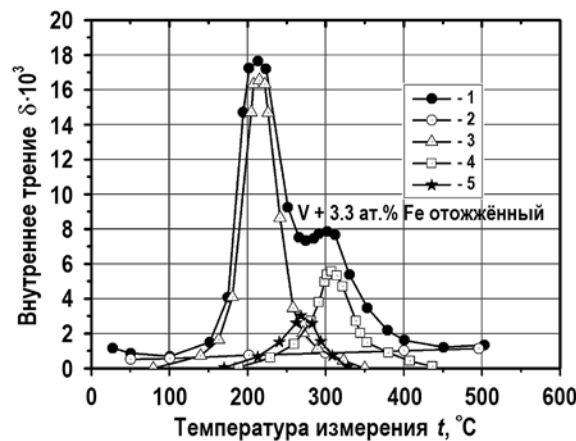


Рис. 8. Разделение экспериментальной кривой внутреннего трения отожжённого сплава ванадия с 3,3 ат. % железа: 1 – эксперимент; 2 – фон; 3 – кислородный пик; 4 – азотный пик; 5 – комплекс кислород-железо

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами низкочастотного внутреннего трения и электросопротивления показано:

- сплавы ванадия с 0,6, 1,5, 2,5, 2,8, 3,3 ат.% Fe находятся в состоянии твердого раствора;
- энергии активации процессов релаксации примесных атомов кислорода 0,91 – 1,04 эВ и азота 1,46 – 1,63 эВ;
- выявлено образование комплекса железо-кислород с энергией активаций 1,17 эВ и энергией связи 0,07 эВ.

Методы низкочастотного внутреннего трения и электросопротивления необходимо использовать в дальнейшем для исследований облученных сплавов ванадия. Это позволит выявить особенности сегрегаций растворённых атомов, стабильность твердого раствора, оценить вклад примесей в радиационное распухание сплавов.

Результаты проведенных внереакторных исследований сплавов ванадий-железо в пределах твердого раствора показывают, что совокупность выбранных методов с использованием экспериментов по возврату свойств и изучению их при непрерывном нагреве облученных сплавов позволит выявить сегрегационные неоднородности растворённых атомов в условиях гомогенности исходной структуры

и состава, стабильность твердого раствора и оценить вклад этих явлений в радиационное распухание сплавов, а также в изменение механических, теплофизических и упругих свойств сплавов.

Литература

1. Kurtz R.J., Abe K., Chernov V.M. et al. Recent progress on development of vanadium alloys for fusion. // J. Nucl. Mater. – 2004. – Vol. 329-333. – PP. 47-55.
2. Kazakov V.A., Chakin V.P., Goncharenko Yu.D. Tensile properties and fracture behaviour of V-Cr-Ti alloys after neutron irradiation at 330°C. // J. Nucl. Mater. – 1998. – Vol. 258-263. – PP. 1492-1496.
3. Dediurin A.I., Platov Y.M., Zakharova M.I., Borovitskaja I.V., Artemov N.A. Effect of neutron irradiation on swelling, elastic modulus and thermal conductivity of V-Ga alloys. // J. Nucl. Mater. – 1998. – Vol. 258-263. – PP. 1409-1413.
4. Боровицкая И.В., Иванов Л.И., Захарова М.И., Дедюрин А.И., Артемов Н.А. Влияние легирования и облучения на поведение примесей внедрения в ванадии и сплавах систем V-Ga и V-Ti-Cr. // Металлы. – 2008. – № 3. – С. 68-74.
5. Захарова М.И. Тарасиков В.П. Термическая стабильность радиационных эффектов в монокристаллическом ванадии. // ВАНТ. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2018. – Вып. 4(95). – С. 4-15.
6. Биржевой Г.А., Захарова М.И., Тарасиков В.П. Формирование комплексов атомов внедрения – замещения в ферритно-мартенситной стали ЭП-823 при различных видах термообработки. // ВАНТ. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2019. – Вып. 2(98). – С. 4-11.
7. Lang E. Bressers J. The effect oxygen doping on the electrical resistivity of vanadium. // Z. für Metallkunde. – 1975. – Vol. 66. – No.10. – PP. 619-624.
8. Арбузов В.Л., Гощицкий Б.Н., Данилов С.Е., Чернов В.М. Взаимодействие радиационных дефектов с примесями внедрения в ванадии. // ВАНТ. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2016. – Вып. 1(84). – С. 17-25.
9. Yu L.M., Yin F.X. Internal friction of Niobium-Titanium-Oxygen alloys. // Journal of Materials Science. – 2007. – Vol. 42. – PP. 7819-7826.

Поступила в редакцию 26.03.2020 г.

Авторы

Захарова Мария Ивановна, старший научный сотрудник

E-mail: zakharovami@ippe.ru

Тарасиков Владимир Прокофьевич, ведущий научный сотрудник

E mail: tarasikov@ippe.ru; vptarasikov@mail.ru

UDC 621.039.531

STUDY OF V-Fe SYSTEM ALLOYS BY INTERNAL FRICTION AND ELECTRICAL RESISTANCE

Zakharova M.I., Tarasikov V.P.

JSC «SSC RF-IPPE n.a. A.I. Leypunsky»

1 Bondarenko Sq., 249033 Obninsk, Kaluga Reg., Russia

ABSTRACT

The development of structural materials with high stability of properties in radiation fields is an urgent task of radiation materials science.

The V-Fe metal system is a unique object for studying the mechanisms of the influence of impurities and alloying elements on the development of vacancy porosity in metals

under the action of neutrons.

Vanadium alloys with 0.6, 1.5, 2.5, 2.8, and 3.3 at.% iron were studied by the methods of low-frequency internal friction and electrical resistance. The study was carried out on samples cut from ingots.

The results of the analysis of the obtained data are as follows:

– the vanadium alloys with Fe content of 0.6, 1.5, 2.5, 2.8 and 3.3 at.% are in the state of solid solution, which is established by the methods of internal friction and electrical resistance;

– based on internal friction data, the activation energies of relaxation processes of impurity oxygen 0.91 – 1.04 eV and nitrogen 1.46 – 1.63 eV were determined for all the studied vanadium-iron alloys; and

– the formation of an iron-oxygen complex with an activation energy of 1.17 eV and a binding energy of 0.07 eV was revealed.

Key words: vanadium, iron, alloys, oxygen, nitrogen, impurity atoms, electrical resistance, internal friction, annealing.

REFERENCES

1. Kurtz R.J., Abe K., Chernov V.M. et al. Recent Progress on Development of Vanadium Alloys for Fusion. *J. Nucl. Mater.* 2004, v. 329-333, pp. 47-55.
2. Kazakov V.A., Chakin V.P., Goncharenko Yu.D. Tensile Properties and Fracture Behaviour of V-Cr-Ti Alloys after Neutron Irradiation at 330°C. *J. Nucl. Mater.* 1998, v. 258-263, pp. 1492-1496.
3. Dedyurin A.I., Platov Y.M., Zakharova M.I., Borovitskaja I.V., Artemov N.A. Effect of Neutron Irradiation on Swelling, Elastic Modulus and Thermal Conductivity of V-Ga Alloys. *J. Nucl. Mater.* 1998, v. 258-263, pp. 1409-1413.
4. Borovitskaya I.V., Ivanov L.I., Zakharova M.I., Dedyurin A.I., Artemov N.A. Influence of Alloying and Irradiation on the Behavior of Impurities in Vanadium and Alloys of V-Ga and V-Ti-Cr Systems. *Metals*. 2008, no. 3, pp. 68-74 (in Russian).
5. Zakharova M.I., Tarasikov V.P. Thermal Stability of Radiation Effects in Monocrystalline Vanadium. *VANT. Ser. Materialovedenie i Novye Materialy*. 2018, iss. 4(95), pp. 4-15 (in Russian).
6. Birzhevoy G.A., Zakharova M.I., Tarasikov V.P. Studies of the Formation of Complexes of Atoms of Implementation – Substitution into Ferritic-Martensitic Steel EP-823 at Different Heat Treatment. *VANT. Ser. Materialovedenie i Novye Materialy*. 2019, iss. 2(98), pp. 4-11 (in Russian).
7. Lang E., Bressers J. The Effect Oxygen Doping on the Electrical Resistivity of Vanadium. *Z. fur Metallkunde*. 1975, v. 66, no. 10, pp. 619-624.
8. Arbuzov V.L., Goschitsky B.N., Danilov S.E., Chernov V.M. Interaction of Radiation Defects with Impurity Introduction in Vanadium. *VANT. Ser. Materialovedenie i Novye Materialy*. 2016, iss. 1(84), pp. 17-25 (in Russian).
9. Yu L.M., Yin F.X. Internal Friction of Niobium-Titanium-Oxygen Alloys. *Journal of Materials Science*. 2007, v. 42, pp. 7819-7826.

Authors

Zakharova Mariya Ivanovna, Senior Scientific Researcher

E-mail: zakharovami@ippe.ru

Tarasikov Vladimir Prokofievich, Leading Researcher

E mail: tarasikov@ippe.ru; vptarasikov@mail.ru