

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»»

На правах рукописи

НЕЧАЙКИНА ТАТЬЯНА АНАТОЛЬЕВНА

**СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖАРОПРОЧНОГО И
РАДИАЦИОННОСТОЙКОГО ТРЕХСЛОЙНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ
ВАНАДИЕВОГО СПЛАВА С ПОКРЫТИЕМ ИЗ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ
СТАЛИ**

Специальность 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

д.т.н., проф. Никулин С.А.

Москва - 2016

Содержание

Список сокращений и условных наименований	4
Введение	5
1 Аналитический обзор литературы	9
1.1 Ванадиевые сплавы – конструкционный материал для сверхжестких условий эксплуатации	9
1.1.1 Области применения ванадия и его сплавов	9
1.1.2 Получение металлического ванадия и его сплавов	10
1.1.3 Влияние легирования на свойства ванадия и его сплавов	12
1.2 Перспективные материалы для оболочек твэлов быстрых реакторов нового поколения	42
1.3 Особенности получения многослойных материалов	52
1.3.1 Получение многослойных металлических материалов	52
1.3.2 Опыт производства многослойных металлических труб	55
1.4 Выводы и постановка задач исследования	58
2 Материал и методы исследования	60
2.1 Выбор сплавов - компонентов трехслойного материала	60
2.2 Химический состав и структура материалов - компонентов	65
2.3 Выбор способа соединения материалов-компонентов при изготовлении трехслойного материала	67
2.4 Методы исследования трехслойного материала	68
2.4.1 Пробоподготовка	68
2.4.2 Анализ геометрических параметров и качества покрытия	69
2.4.3 Методы исследования структуры	71
2.4.4 Методы исследования фазового состава и распределения химических элементов	72
2.4.5 Механические испытания	75
3 Структура и фазовый состав образцов трехслойного материала на основе ванадиевого сплава и коррозионностойкой стали, полученных на установке Gleeble	81
3.1 Получение трехслойных плоских образцов на установке «Gleeble System 3800»	81
3.2 Структура и фазовый состав «переходной зоны» трехслойного материала	83

3.3 Механические свойства трехслойного материала	98
3.3.1 Изменение микротвердости по толщине трехслойного материала	98
3.3.2 Прочность соединения слоев и разрушение трехслойного материала	101
4 Моделирование совместного прессования трехслойной трубы «сталь/ванадиевый сплав/сталь» методом конечных элементов	105
4.1 Параметры моделирования	105
4.2 Результаты моделирования процесса совместного прессования трехслойной трубной заготовки	112
4.2.1 Влияние начальных условий моделирования	112
4.2.2 Влияние температуры прессования	113
4.2.3 Влияние скорости деформации	116
4.2.4 Влияние коэффициента трения	118
5 Структура и механические свойства трехслойных листов и труб, изготовленных на промышленном оборудовании	121
5.1 Изготовление трехслойных листов	121
5.2 Изготовление трехслойных труб	122
5.3 Структура на границе соединения «сталь/ванадиевый сплав»	127
5.3.1 Структура трубных заготовок после совместного прессования	128
5.3.2 Структура трехслойной трубы после радиальнойковки	135
5.4 Распределение химических элементов в зоне соединения материалов	137
5.5 Механические свойства трехслойного материала	144
5.5.1 Изменение микротвердости по сечению трехслойной трубы	145
5.5.2 Механические свойства при испытаниях на растяжение	147
Выводы	155
Список использованных источников	157
Приложение	168

Список сокращений и условных наименований

КМ - конструкционный материал

БР – реактор на быстрых нейтронах

ТЯР – термоядерный реактор

ЗЯТЦ - замкнутый ядерный топливный цикл

ВТРО – высокотемпературное радиационное охрупчивание

НТРО – низкотемпературное радиационное охрупчивание

ЖМТ – жидкометаллический теплоноситель

ТВЭЛ - тепловыделяющий элемент

ОЦК – объёмно-центрированная кубическая кристаллическая решётка

РСС - радиационно-стимулирующие сегрегации

ДТО – деформационно-термическая обработка

МРСА – микрорентгеноспектральный анализ

ДРСДВ – дисперсионная рентгеновская спектроскопия по длине волны

Введение

Актуальность работы

Современная атомная и тепловая энергетика требуют создания новых конструкционных материалов (КМ), обладающих высокой жаропрочностью, радиационной и коррозионной стойкостью, обеспечивающих возможность создания новых высокоэффективных энергетических установок со сверхвысокими параметрами эксплуатации.

Существующие и применяемые в настоящее время материалы имеют ограничения по ряду характеристик и не позволяют максимально полно реализовать возможности энергетических установок нового поколения. Так, материал оболочек твэлов и других ответственных элементов активной зоны реакторов на быстрых нейтронах (БР) нового поколения для работы в режиме замкнутого ядерного топливного цикла (ЗЯТЦ) должен обеспечить их надежную и безопасную эксплуатацию при максимальном выгорании топлива до 20 % тяжелых атомов, при повреждающей дозе до 180-200 сна, при температурах 370 - 700 °С и иметь предел длительной прочности $\sigma_{10000}^{600} \geq 100$ МПа.

Поэтому создание нового материала, одновременно обладающего высокой жаропрочностью, радиационной и коррозионной стойкостью является актуальным.

Перспективным КМ энергетических установок для работы при температурах до 800 °С являются сплавы на основе ванадия системы V-Ti-Cr, как материалы в наибольшей степени удовлетворяющие требованиям высокой жаропрочности и радиационной стойкости. По сравнению, с применяемыми в настоящее время для изготовления элементов активных зон БР сталями аустенитного и феррито-мартенситного классов, сплавы системы V-Ti-Cr имеют более высокую прочность при температурах до 800 °С, низкий уровень наведенной активности и быстрый ее спад, высокое значение параметра термостойкости, высокую радиационную стойкость, отсутствие высокотемпературного охрупчивания и распухания. Однако, сдерживающим фактором использования сплавов ванадия в качестве КМ является их охрупчивание при взаимодействии с кислородом и азотом, растворимость которых в ванадии высокая при температурах выше 400 °С.

Поэтому для использования в качестве КМ энергетических установок ванадиевого сплава системы V-Ti-Cr необходима его защита с поверхности коррозионностойкими материалами, например, высокохромистой ферритной сталью. В таком многослойном материале жаропрочность и радиационная стойкость будут обеспечены ванадиевым

сплавом, а коррозионная стойкость – стальным покрытием. На момент начала работы такого трехслойного материала на основе ванадиевых сплавов не существовало.

Актуальность диссертационной работы подтверждается её выполнением в рамках контрактов НИТУ «МИСиС» с предприятиями Госкорпорации «Росатом» и Топливной компании «ТВЭЛ» по направлениям, определенным ФЦП «Развитие атомного энергопромышленного комплекса России на 2007-2010 годы и на перспективу до 2015 года» (Госконтракт №Н.4f.45.90.11.1121 от 06 апреля 2011 года) и ФЦП Министерства образования и науки Российской Федерации «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (Грант № 14.132.21.1742 от 06 сентября 2012г. и Госконтракт № 16.516.11.6076 от 28.04.2011 г.); а также проект № 3.3267.2011 «Создание и исследование многослойных конструкционных материалов для ответственных элементов энергетических установок нового поколения» (в рамках Госзадания Министерства образования и науки Российской Федерации в 2012 году и в плановом периоде 2013 и 2014 годов).

Целью диссертационной работы является создание трехслойного материала на основе жаропрочного ванадиевого сплава V-(4-10)%Ti-(4-6)%Cr, защищенного с поверхности коррозионностойкой сталью, и изучение его структуры и механических свойств.

Для достижения поставленной цели в диссертации решались следующие **основные задачи**:

- 1) выбрать и обосновать материалы-компоненты и разработать способ получения трехслойного материала;
- 2) определить режимы деформационно-термической обработки (ДТО) для получения трехслойного материала «сталь/ванадиевый сплав/сталь» на лабораторном оборудовании;
- 3) изучить влияние ДТО на структурно-фазовые превращения и формирование «переходной» зоны соединения между ванадиевым сплавом и сталью в трехслойном материале;
- 4) провести моделирование процесса совместной деформации, определить технологические режимы ДТО трехслойных труб «сталь/ванадиевый сплав/сталь» и изготовить их опытные образцы на промышленном оборудовании;
- 5) провести исследования химического и фазового состава зоны соединения ванадиевого сплава и стали, а также структуры трехслойного материала;
- 6) определить механические свойства трехслойного материала при температурах 20 - 800 °С.

Научная новизна

1. Методами совместной пластической деформации и термической обработки получен новый трехслойный жаропрочный, радиационноустойчивый и коррозионноустойчивый материал на основе ванадиевого сплава V-4%Ti-4%Cr, защищенного с поверхности коррозионноустойчивой ферритной сталью типа X13 - X17.

2. Впервые изучено структурно-фазовое состояние трехслойного материала на основе ванадиевого сплава и стали на различных стадиях обработки и установлены закономерности формирования зоны диффузионного взаимодействия материалов-компонентов, определяющей прочность их соединения. Показано, что в процессе совместной деформации при 1100 °С в трехслойном материале между ванадиевым сплавом и ферритной сталью формируется «переходная» зона диффузионного взаимодействия, представляющая собой непрерывный ряд твердых растворов материалов-компонентов с монотонно изменяющимся химическим составом без образования вторых хрупких фаз. При отжиге трехслойного материала в интервале температур 800 – 1000 °С ширина «переходной» зоны увеличивается с 10 – 25 мкм до 100 - 130 мкм. В процессе совместной деформации при 1100 °С в результате рекристаллизации вблизи границы «сталь//ванадиевый сплав» в стали формируется слой новых равноосных зерен размером до 10 мкм, а непосредственно на границе соединения формируется слой «общих» ультрамелких зерен размером ~ 300 - 500 нм, что обеспечивает высокую прочность соединения материалов.

3. Определены механические свойства трехслойных труб и листов в интервале температур 20 – 1000 °С. Показано, что при нагружении растяжением и изгибе трехслойный материал «сталь/ванадиевый сплав/сталь» ведет себя как монолитный материал. Характеристики прочности при растяжении ($\sigma_b = 300 - 400$ МПа; $\sigma_{0,2} = 200-250$ МПа) трехслойных труб при температурах 600 – 700 °С более чем на 50-100 МПа превышают прочность аустенитных и феррито-мартенситных радиационноустойчивых сталей.

4. Впервые проведено моделирование совместного прессования трехслойной трубы «сталь/сплав V-4Ti-4Cr /сталь» методом конечных элементов в программе QFORM и определено влияние параметров деформации на распределение температуры, напряжения и деформации по сечению трехслойной трубы при разных режимах ДТО.

Практическая значимость

1. Предложен способ и определены режимы ДТО для изготовления листа и труб из трехслойного материала на основе ванадиевого сплава V-4%Ti-4%Cr с покрытием из сталей типа X13 - X17. На лабораторном и промышленном оборудовании изготовлены экспериментальные образцы трехслойных листов и труб. Разработаны и опробованы в эксперименте методы оценки их качества, структуры и механических свойств.

2. С помощью моделирования совместного прессования трехслойной трубы «сталь/ванадиевый сплав/сталь» определены параметры ДТО на промышленном оборудовании, обеспечивающие изготовление трехслойных труб заданного размера с равномерным распределением стального покрытия и отсутствием дефектов по всей длине изделия.

3. Результаты работы использованы при отработке технологических схем деформационно-термической обработки и изготовлении трехслойных труб и листов из ванадиевых сплавов системы V-Ti-Cr, защищенных с поверхности ферритной коррозионностойкой сталью, на промышленном оборудовании АО «ЧМЗ».

4. Материалы диссертационной работы использованы в учебных курсах дисциплин «Жаропрочные и радиационностойкие материалы» и «Специальные сплавы» для студентов магистратуры по направлению «Материаловедение и технологии материалов» в НИТУ «МИСиС».

1 Аналитический обзор литературы

1.1 Ванадиевые сплавы – конструкционный материал для сверхжестких условий эксплуатации

1.1.1 Области применения ванадия и его сплавов

Существующие и применяемые в настоящее время КМ для ответственных изделий и элементов энергетических установок имеют ограничения по ряду характеристик и не позволяют максимально полно реализовать возможности современной энергетики, а значит, не могут в полной мере обеспечить дальнейшее ее развитие. К таким изделиям относятся в частности, элементы тепловых турбин, оболочки ТВЭЛов БР и другие ответственные элементы энергетических установок, работающих в условиях воздействия высоких напряжений, температур, агрессивных сред и радиационного облучения.

КМ для установок современной энергетики со сверхвысокими параметрами эксплуатации должны обладать комплексом механических и технологических свойств, а также коррозионной и радиационной стойкостью. Уникальный комплекс физико-химических и механических свойств ванадия и его сплавов делает его перспективным для создания конструкционных материалов, работающих в жестких эксплуатационных условиях. Ванадиевые сплавы системы V-Ti-Cr как КМ обладают необходимым комплексом важных свойств: имеют достаточно высокие прочностные характеристики при повышенных температурах, имеют хорошую теплопроводность и высокую радиационную стойкость, не образуют долгоживущих изотопов (малоактивны). Поэтому перспективно использование сплавов ванадия в атомной энергетике для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов и других элементов активных зон БР, работающих в ЗЯТЦ.

Наиболее перспективные области применения ванадиевых сплавов – это атомная и термоядерная энергетика, авиационная и ракетная техника, технические сверхпроводники [1-14]. Сегодня ванадий широко используется в металлургии в качестве легирующего элемента при производстве качественных сталей и в цветной металлургии в виде алюминий-ванадиевых сплавов для легирования КМ на основе титана, применяемых в авиастроении и космической технике. Сплавы ванадия имеют лучшие по сравнению с другими КМ соотношение «прочность/вес» и высокие высокотемпературные характеристики. В авиационной, ракетной и других областях техники нашли применение сплавы на основе ниобия, хрома и тантала, содержащие ванадий.

На основе ванадия созданы материалы для первой стенки термоядерного реактора (ТЯР) и технических сверхпроводников, малоактивируемые сплавы системы V-Ti-Cr являются единственным материалом, удовлетворяющим критерию спада наведенной активности [1 - 4, 14, 15].

1.1.2 Получение металлического ванадия и его сплавов

Разработан ряд методов получения металлического ванадия: кальциетермический, (методом восстановления оксидов ванадия кальцием); алюминотермический (восстановлением алюминием); метод вакуумного углетермического восстановления оксидов ванадия; хлоридный (хлорид ванадия (VCl_3) восстанавливается жидким магнием). Существует также йодидный метод, заключающийся в диссоциации йодида (VI_2) и обеспечивающий получение ванадия наиболее высокой чистоты, однако этот метод пока может быть использован лишь для получения небольших количеств высокочистого металла [16]. Каждый из рассмотренных методов имеет свои преимущества и недостатки, поэтому выбор того или иного метода определяется задачами в отношении качества конечного продукта, а также экономическими соображениями и возможностями осуществления самого процесса.

В настоящее время в России промышленностью выпускается ванадий в слитках трёх марок (ВНМ-0, ВНМ-1, и ВНМ-2) с содержанием основного металла от 99,0 до 99,8 %. Ванадий производят по ТУ 48-4-272-73 в виде слитков диаметром 80, 100, 120 и 150 мм, массой от 8 до 80 и более кг. В таблице 1 показаны химический состав и твёрдость ванадия ВНМ-0, ВНМ-1 и ВНМ-2.

Таблица 1 - Химический состав и твёрдость слитков ванадия различных марок [17]

Марка	Содержание примесей, % масс. (не более)							Твёрдость НВ, кгс/мм ² (не более)
	Fe	Al	Si	N	H	O	C	
ВНМ-0	0,06	0,1	0,15	0,01	0,001	0,02	0,02	85
ВНМ-1	0,15	0,2	0,2	0,01	0,001	0,03	0,03	110
ВНМ-2	0,25	0,3	0,3	0,02	0,001	0,05	0,04	120

Получение как высокочистых тугоплавких металлов, так и сплавов на их основе осуществляется как правило в вакуумных дуговых печах и в электронно-лучевых печах. При этом плавка в вакуумных дуговых печах может производиться как с нерасходуемым,

так и с расходуемым электродом [16]. Технологии получения слитков сплавов V – Ti очень схожи с известными способами получения слитков на основе Ti, Zr, Nb [16, 18-20]. Однако, при легировании ванадиевого сплава хромом целесообразно использовать двойной дуговой переплав с расходуемым электродом при остаточном давлении не выше $1 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст., так как хром обладает значительно более высокой, чем у ванадия, упругостью пара и поэтому много хрома из жидкой ванны переходит в конденсат, что затрудняет выполнение требований по его содержанию и равномерности распределения в слитке.

Первые крупные слитки ванадиевого сплава V-Ti-Cr были получены в США в 1996-1998 годах алюминотермическим методом и электронно-лучевой плавкой. После добавления титана и хрома, слиток ванадиевого сплава V-4Ti-4Cr получали с помощью двойного вакуумно-дугового переплава [21]. Слитки, произведенные в Японии производились из катализаторов в качестве сырья с получением V_2O_5 , его переработкой алюминотермическим методом и рафинированием с помощью электронно-лучевой плавки [22, 23]. Во Франции получение слитка из сплава V-4Ti-4Cr включает: очистку исходного ванадия алюминотермическим методом с помощью тройной электронно-лучевой плавки, изготовление слитка Cr-Ti с помощью двойного вакуумно-дугового переплава, плазменную сварку слитка чистого ванадия и слитка Cr-Ti друг к другу в инертной атмосфере, основной двойной вакуумно-дуговой переплав и горячее изостатическое прессование (для устранения возможной остаточной пористости).

В России проведены исследования по разработке технологии получения КМ из сплавов V-4Ti-4Cr повышенной чистоты и гомогенности. Для получения сплавов системы V-Ti-Cr используются наиболее чистые сорта металлического ванадия ВнМ-000, прутковый титан ВТ-1-00 и электролитический хром ЭрХ-0. Чистота металлического ванадия, в первую очередь, определяет чистоту получаемых сплавов. Из-за особенностей технологий изготовления сплавов ванадия полученные слитки металлического ванадия переплавляются в слитки больших весов, что дополнительно повышает чистоту по газовым примесям [24].

Приведенные данные свидетельствуют о том, что в настоящее время в России и за рубежом существует необходимый технический и технологический задел для более широкого использования сплавов ванадия в качестве КМ в технике.

1.1.3 Влияние легирования на свойства ванадия и его сплавов

Физические свойства

Создание новых КМ с необходимыми физико-механическими свойствами в значительной степени зависит от знания закономерностей и понимания основных процессов, определяющих их деформационное поведение в различных температурно-силовых условиях, агрессивных средах, под воздействием облучения и т.д.

Наиболее важными физическими характеристиками КМ для эксплуатации при сверхжестких условиях (в частности, в атомной энергетике) являются: поперечное сечение поглощения нейтронов; плотность; теплопроводность (и электропроводность); температура плавления (а также, температура рекристаллизации - разупрочнения); температура кипения, упругость пара; коэффициент термического расширения; теплоемкость; аллотропия и объемные изменения при фазовых превращениях.

Ванадий относится к элементам VA группе периодической системы под номером 23 с атомной массой 50,75 и имеет объёмно-центрированную кубическую (ОЦК) кристаллическую решётку с параметром решетки $a = 0,3024$ нм. Природный ванадий состоит из изотопов V_{51} (99,75%) и V_{50} (99,25%). Искусственно получены радиоактивные изотопы ванадия, важнейший из них V_{48} имеет период полураспада $T_{1/2} = 16$ дней.

Ванадий имеет относительно малый удельный вес, малые коэффициент термического расширения, модуль Юнга (E) и сдвига (G), но более высокие значения коэффициентов Пуассона (μ) и теплопроводности (χ) по сравнению с другими тугоплавкими материалами.

Плотность ванадия при комнатной температуре составляет 6100 кг/м^3 и является наименьшей после титана (4510 кг/м^3), что является достоинством по сравнению с другими тугоплавкими материалами, так как чем меньше плотность КМ, тем легче, дешевле и удобнее в эксплуатации детали и конструкции из них.

Температура плавления является важнейшей характеристикой материала, так как с одной стороны она определяет возможный диапазон его рабочих температур, а с другой - позволяет в какой-то степени предвидеть поведение материала при воздействии температуры и других факторов. С температурой плавления связан температурный интервал рекристаллизации, определяющий температурный диапазон разупрочнения материала. Температура плавления ванадия $1917 \text{ }^\circ\text{C}$ (табл.2) [25, 26].

Значение точки кипения ванадия составляет $3392 \text{ }^\circ\text{C}$, что очень важно при разработке технологии изготовления деталей для энергетических установок, а также эта

величина существенна для предвидения последствий, которых могут возникнуть в аварийной ситуации.

Коэффициент термического расширения ванадия составляет около $(8,3 - 9,6) \times 10^{-6}$ $1/^\circ\text{C}$, от него зависят термические напряжения при нагревах и охлаждениях, напряжения, возникающие в деталях при их разогревах при эксплуатации.

Теплоемкость при 20°C ванадия составляет $0,127$ кал/(г-град) является важным для анализа изменений температуры деталей при быстрых изменениях теплового режима.

Модули упругости нелегированного ванадия при температурах от 20°C до $700 - 800^\circ\text{C}$ намного ниже, чем у многих металлов - Fe, Cr, Ta, Mo, W. Для всех сплавов ванадия величины модулей упругости (E) и сдвига (G) снижаются с ростом температуры. При определенных добавках легирующих элементов модуль упругости может меняться, так, например, добавление 30 % титана снижает модуль упругости ванадия примерно на 15 %. Введение 10 % хрома в сплав V - 20Ti снижает модуль упругости дополнительно на 8 % (табл.3).

Коэффициент Пуассона (μ) чистого ванадия, который характеризует его упругие свойства, практически не зависит от температуры и составляет $0,24 - 0,31$. Легирование увеличивает коэффициент μ до $0,32 - 0,46$ при комнатной температуре. С ростом температуры величина μ несколько уменьшается и при 600°C он не превышает $0,41$ (табл.3).

Как видно из таблицы 3, легирование ванадия титаном и хромом вызывает значительные изменения характеристик электросопротивления (R) и теплопроводности (λ) ванадия и в меньшей степени влияет на упругие модули.

Высокая теплопроводность КМ важна во всем диапазоне рабочих температур. Теплопроводность ванадия при температуре 600°C составляет 33 Вт/(м \cdot К) [25]. Сплавы ванадия с титаном имеют пониженную теплопроводность, причем с повышением температуры влияние легирования уменьшается. Добавка к двойным V-Ti сплавам хрома, обладающего большей собственной теплопроводностью, чем ванадий и титан (для хрома $\lambda (20^\circ\text{C}) \approx 88$ Вт/м \cdot К по сравнению с $\lambda (20^\circ\text{C}) \approx 33$ Вт/м \cdot К для ванадия и $\lambda (20^\circ\text{C}) \approx 20$ Вт/м \cdot К для титана) практически не оказывает влияния на теплопроводность этих сплавов. Сопоставление приведённых температурных зависимостей теплопроводности сплавов ванадия с аналогичными данными для нержавеющей стали [25, 26] показывает, что с ростом температуры теплопроводность растёт, причем при повышенных температурах эта зависимость близка к линейной. В целом ванадиевые сплавы имеют более высокую теплопроводность, чем нержавеющей стали как видно из таблицы 2 и 3.

Таблица 2 – Физические свойства металлов и сплавов [25 - 28]

Материал	Кристаллическая решетка, °С	Сечение захвата нейтронов, барн	Плотность при 20 °С, г/см ³	Теплопроводность при 20 °С, кал/(см*сек*°С)	Электрическое сопротивление при 20°С, мкм*см	Точка плавления, °С	Температура рекристаллизации, °С	Точка кипения, °С	Коэф-т линейного расширения *10 ⁻⁶ 1/°С	Уд. теплоемкость при 20 °С, кал/(г*°С)	Аллотропические превращения, их температура
Ванадий	ОЦК	4,7	6,1	0,07	25,0	1910	800	3400	8,3	0,127	—
Железо	ОЦК	2,43	7,87	0,18	9,71	1539	350-550	2740	11,7	0,11	ОЦК – ГЦК, при 910 °С; ГЦК -> ОЦК при 1401°С
Сталь нержавеющая, ферритномартенситная (13% Cr)	ОЦК	2,70	7,75	0,055	57,0	1480 - 1510	700 - 780	2740	11,2	0,107	—
Сталь аустенитная нержавеющая, хромоникелевая	ГЦК	2,88	7,95	0,035	72,0	1400 - 1425	800 - 900	2740	16,0	0,12	—

Таблица 3 - Физические свойства сплавов ванадия [25 - 28]

Состав, ат.%	Плотность при 20°C, $\rho \cdot 10^{-3}$ кг/м ³	Температура, °C	$R \cdot 10^{-3}$, Ом*м	λ , Вт/м*К	$E \times 10^3$, МПа	$G \times 10^3$, МПа	μ
V	6,13	20	25,5	28,5	126,4	51,0	0,24
		200	37	32	123,5	50,0	0,225
		400	51	33	120,5	49,0	0,23
		600	62,5	34	117,6	49,0	0,20
V-10Ti	5,95	20	38,2	19,3	128,4	43,6	0,46
		200	49	23,8	124,5	42,8	0,45
		400	61,9	26,6	118,6	41,9	0,41
		600	72,8	29,2	116,6	42,3	0,41
V-20Ti	5,70	20	51,7	14,3	131,3	48,2	0,36
		200	62	18,8	126,4	47,2	0,34
		400	74,5	22,3	124,5	46,2	0,35
		600	85,4	25,2	120,5	45,4	0,33
V-4Ti-4Cr	-	600	-	33	125,5	-	0,37
V-10Ti-6Cr	6,0	20	41,0	17,5	123,5	47,0	0,31
		200	51,0	22,7	122,5	46,1	0,34
		400	63,5	25,5	120,5	45,1	0,34
		600	75,5	28,2	117,6	45,1	0,32
V-20Ti-10Cr	5,85	20	56,9	12,6	122,5	44,4	0,38
		200	65,6	17,3	118,6	43,8	0,35
		400	77,3	21,2	117,6	41,1	,036
		600	87,1	24,5	112,7	41,8	0,34

Кратковременные механические свойства

Для использования ванадия в качестве основы жаропрочного КМ для сверхвысоких параметров эксплуатации его необходимо легировать.

Тугоплавкие металлы легируют для уменьшения склонности к хрупкому разрушению при пониженных температурах и для повышения прочностных характеристик при повышенных температурах.

Ванадий, как и другие тугоплавкие металлы Периодической системы чаще всего легируют другими тугоплавкими металлами VA и VIA групп, так как эти элементы имея близкие атомные радиусы, преимущественно образуют между собой непрерывные ряды твёрдых растворов или ограниченные растворы большой протяжённости. Ванадий является эффективным растворителем для большинства металлических элементов, так как радиус его атома (1,34 Å) незначительно отличается от радиуса атомов многих других элементов, что позволяет получить сплавы на его основе с разнообразными свойствами. Параметр решетки твёрдого раствора на основе ванадия при легировании другими элементами может, как увеличиться, так и уменьшиться. Следует отметить, что большинство легирующих добавок упрочняет ванадий [1-6, 8, 12-15, 20]. Ванадий образует непрерывные ряды твёрдых растворов с α -железом, β -титаном, ниобием, танталом, хромом, молибденом и вольфрамом [14, 29], поэтому именно эти элементы наиболее подходят для его легирования.

Влияние легирования на кратковременные механические свойства

Чистый ванадий имеет низкую прочность как при комнатной температуре, а также низкую жаропрочность, но имеет высокую пластичность (относительное удлинение более 35 %) при температуре 650 °С.

Легирование ванадия до 20-30 ат. % элементами Nb, Zr, Ti, Ta, Cr, Mo, W, Co, Fe значительно повышает его прочностные свойства (до 600 – 1000 МПа) (рис. 1) [3 – 5, 30].

Верхний уровень рабочих температур КМ энергетических установок не может быть выше температуры рекристаллизации материала, так как с процессом рекристаллизации связано падение прочности сплавов при повышении температуры.

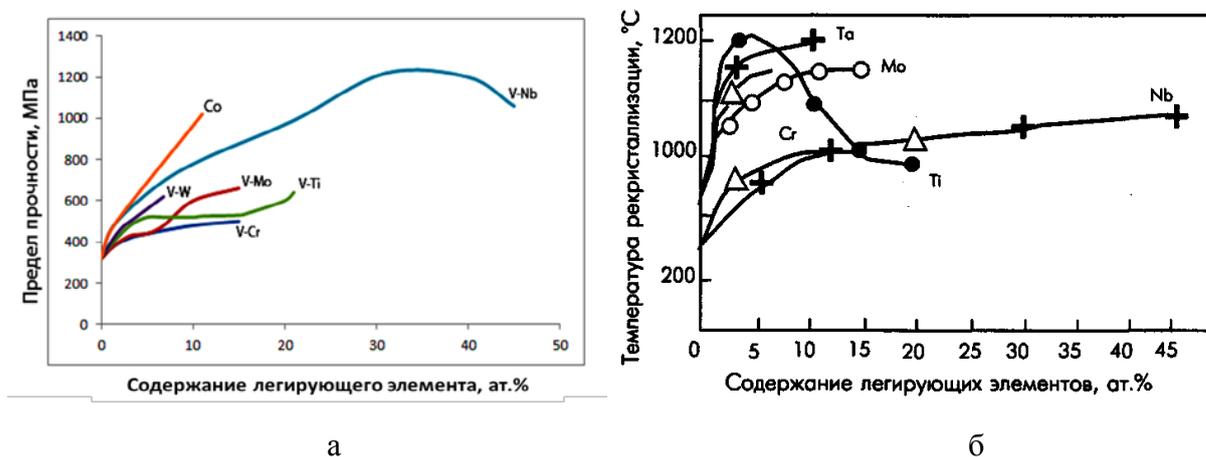


Рисунок 1 - Влияние легирования на прочность при температуре 20 °С (а) и температуру рекристаллизации (б) сплавов ванадия [30]

В зависимости от содержания легирующих элементов температура рекристаллизации сплавов ванадия изменяется. При введении легирующих элементов с атомным радиусом большим, чем у ванадия (Mo, Ti, Nb, Zr, Al), температура рекристаллизации повышается, при легировании элементами меньшим радиусом (Cr, Ni, Fe, Si) - понижается (рис. 1б). У нелегированного алюмотермического или электролитического ванадия она находится на уровне 800-850 °С. Легирование ванадия танталом, вольфрамом, молибденом, титаном, хромом и ниобием до 10-15 ат. % повышает температуру рекристаллизации до 1100-1200 °С [3, 5, 30].

По степени воздействия на прочностные характеристики ванадия при температурах 20 – 1200 °С легирующие элементы, образующие с ним твердые растворы, располагаются, в следующей последовательности (в порядке возрастания влияния): Al, Mo, W, Cr, Ti, Nb, Ta [29].

Титан является наиболее эффективным упрочнителем ванадия. При повышении удельной прочности ванадия, легирование титаном не снижает его пластичности (до 7 % Ti значительно повышает относительное удлинение и относительное сужение при комнатной температуре). Оптимальное сочетание низкотемпературной пластичности (относительное удлинение 25 – 30 %) и кратковременной высокотемпературной прочности около 500 – 600 МПа при 700 °С достигается при содержании 10 – 20 % Ti. Повышение кратковременной прочности сплавов системы V-Ti наблюдается при дополнительном легировании Cr, Mo, W, Nb и Ta, а также Al и Si. Однако эти элементы отрицательно влияют на пластичность ванадия [14, 23, 24].

В таблице 4 приведены механические свойства ванадия и его сплавов при разных температурах.

Таблица 4 - Механические свойства сплавов ванадия [12 – 15]

Состав	Температура испытаний, °С	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Удлинение, %
Чистый V	20	-	350	20
	700	-	250	35
	800	-	200	40
V -10 % Ti	20	398	508	32
	700	260	480	24
	800	208	368	33
V -20 % Ti	20	550	630	34
	700	320	477	45
	800	270	322	59
V -15 % Ti	20	650	750	29
V -7,5 % Cr	700	380	560	-
	800	290	400	50
Vanstar-8 (8 %Cr-10 % Ta-1,3 % Zr) ¹	20	376	546	31
	700	225	427	19
	800	214	398	24

¹ Vanstar-8 производственной компании Westinghouse Electric Corporation (США)

Испытания на растяжение ванадиевых сплавов с 5 % Ti и разным содержанием хрома при разных температурах показали положительное влияние легирования хромом на прочностные свойства в области высоких температур 500 – 650 °С (рис. 2) [31]. При этом, пластичность остается на достаточно высоком уровне (18 – 25 %) при температурах от 20 – 700 °С.

Дополнительное легирование сплавов системы V - Ti - Cr элементами Si, Al и Y мало влияет на механические свойства [32].

Более высокие прочностные свойства характерны для сплавов с двойным упрочнением - твердорастворным и дисперсионным (при дополнительном легировании сплавов V-Ti, V-Cr, V-Ti-Cr карбидообразующими Zr, Hf совместно с Si и C). Сплавы этого типа сохраняют высокую прочность (до 300 - 400 МПа) при температурах 800 – 900 °С, чем выгодно отличаются от аустенитных нержавеющей сталей, прочностные свойства которых при этих температурах ниже [32].

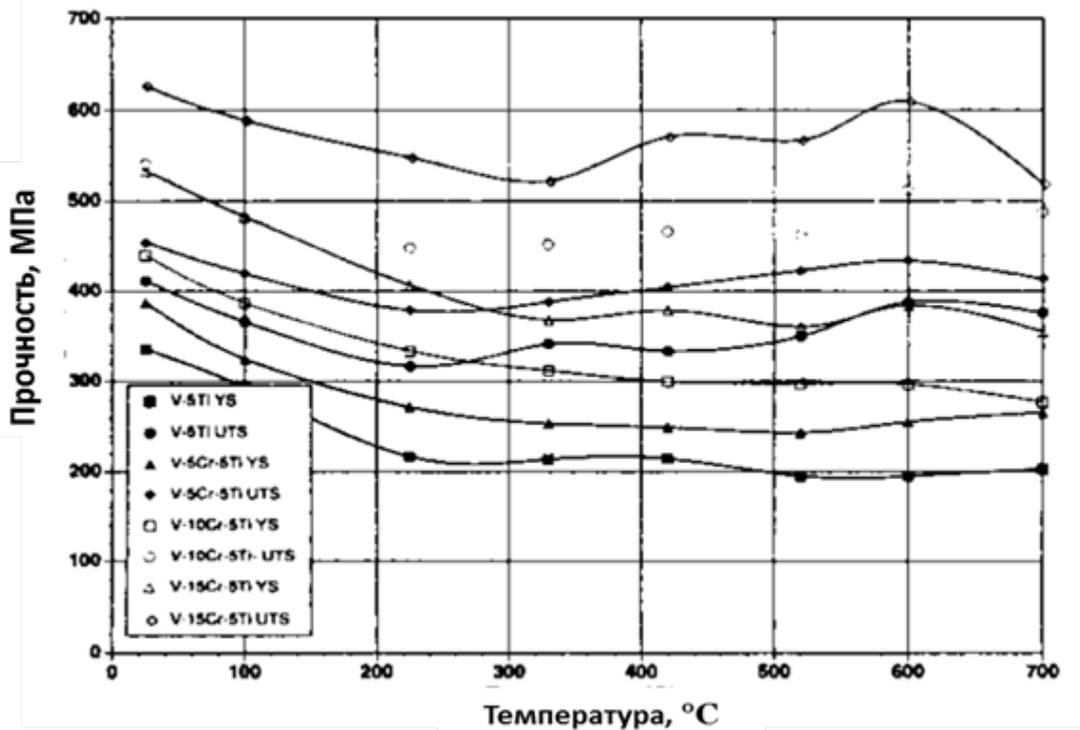


Рисунок 2 – Изменение предела текучести (YS) и предела прочности при растяжении (UTS) ванадиевых сплавов в зависимости от температуры [32]

Жаропрочность сплавов ванадия

При оценке работоспособности КМ, предназначенного для работы при высоких температурах наиболее важными критериями, являются характеристики жаропрочности (длительная прочность и сопротивление ползучести).

Чистый ванадий имеет низкое сопротивление ползучести. Данные по жаропрочности ванадиевых сплавов весьма ограничены и большинство испытаний проводились малое время, так как процесс накопления экспериментальных данных связан со значительными трудностями, которые обусловлены большими временными затратами на проведение испытаний на ползучесть и длительную прочность. Значения длительной прочности ванадия и его сплавов приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Длительная прочность ванадия и его сплавов на базе 100 и 1000 ч [33-35]

Сплав	650 °C		700 °C		750 °C		800 °C		850 °C	
	σ^{100}	σ^{1000}								
	МПа		МПа		МПа		МПа		МПа	
V	110	90								
V-3Ti	420	350								
V-5Ti	340	300	260	180						

V-20Ti	320	350							
V-5Ti-2Cr	370	280	310	230					
V-5Ti-5Cr	380								
V-5Ti-15Cr	450	430			350	320	300	280	
V-3Ti-13Cr	530	500	470	380	380				
V-3Ti-1Si	360	340			170	110	150		
V-3Ti-1Si					170	120	140	90	120 70
V-3Ti-1,5Si									110 60
V-10Ti-6Cr-0,005Zr-0Si	350	360							

Из таблицы 5 видно, что титан повышает жаропрочность ванадия, но лишь при введении его в небольших количествах (максимальное значение при ≈ 3 ат. % Ti), в чем заключается его характерная особенность влияния на жаропрочность ванадия, так как сопротивление течению при температурах выше $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ резко снижается в сплавах ванадия с повышенным содержанием титана (более 15 %).

Сплавы системы V-Ti-Cr имеют длительную прочность практически в 2 раза выше по сравнению со сплавами системы V-Zr-Cr, что также подтверждает положительное влияние титана на жаропрочность (рис. 3).

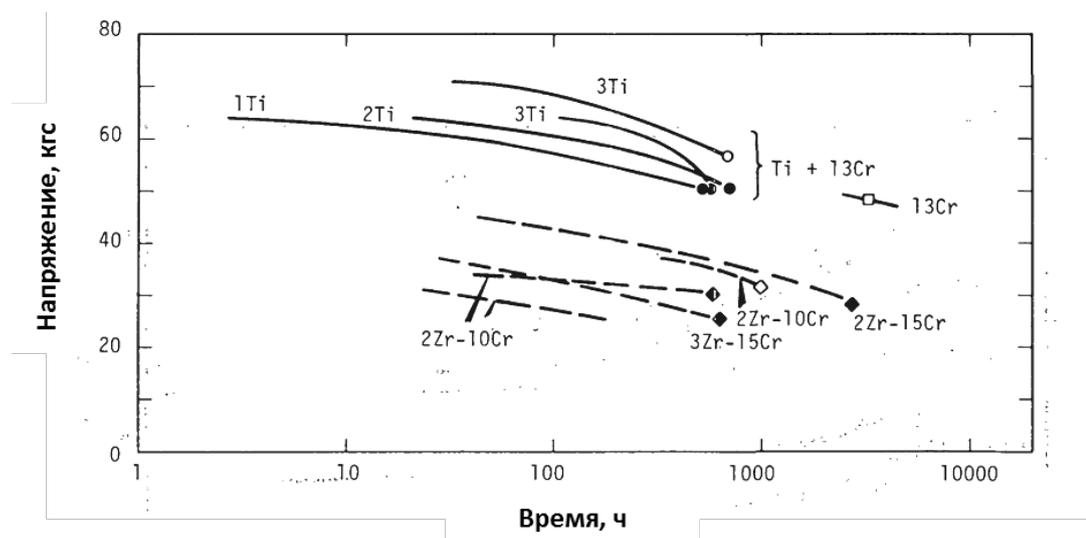
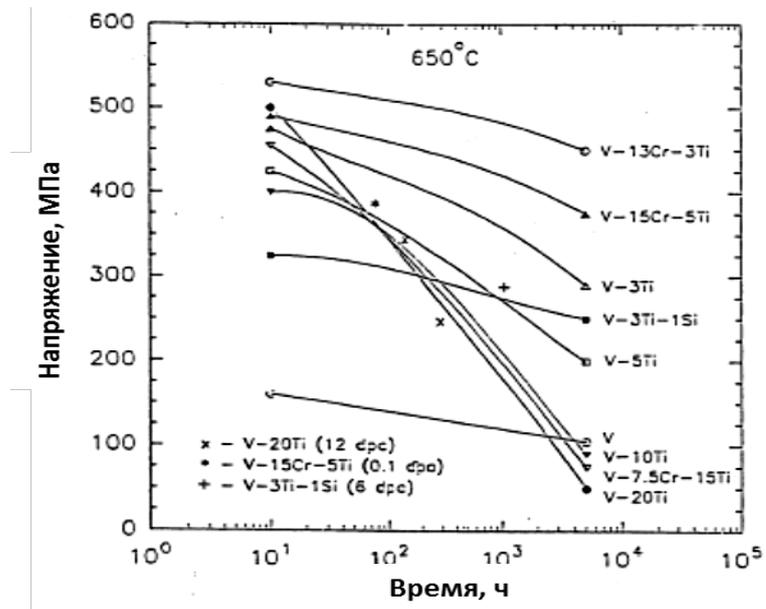


Рисунок 3 – Длительная прочность для сплавов V-Ti-Cr и V-Zr-Cr при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ [34]

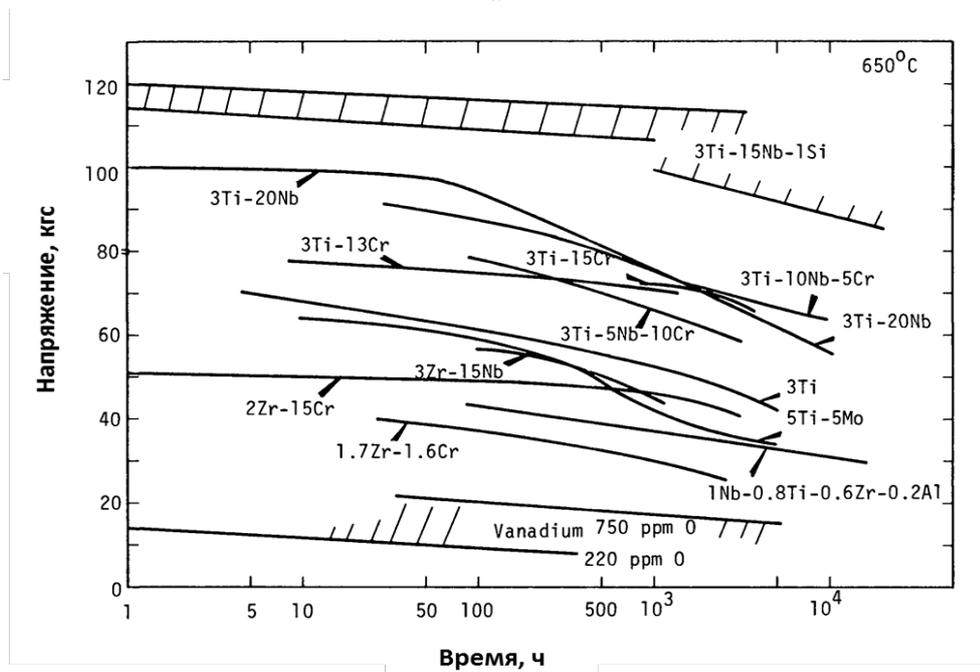
Благоприятное действие хрома, которое растет с повышением его содержания в сплаве. Наиболее высокую длительную прочность (400 – 500 МПа) при температуре $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ сохраняют сплавы с повышенным содержанием хрома до 10 – 15 % (рис.4).

Высокая жаропрочность характерна и для сложнoleгированных сплавов ванадия с дополнительным дисперсионным упрочнением. Наиболее высокие значения длительной

прочности при однопроцентной деформации за 100 ч при 800 °С - 132,3 МПа и при 900 °С - 33,3 МПа наблюдаются у сплавов ванадия с молибденом, железом и цирконием (9%Mo-1%Fe-0,5%Zr).



а



б

Рисунок 4 – Сравнение длительной прочности различных ванадиевых сплавов при 650 °С [34]

Существует мало данных по ползучести бинарных сплавов (за исключением системы V- Ti), по которым можно было бы оценить влияние конкретных элементов на упрочнение. Тем не менее, по результатам испытаний тройных V -Ti сплавов с Nb и Cr установлено [33 - 36], что эти легирующие элементы являются твердорастворными

упрочнителями. Положительно влияют на жаропрочность такие элементы как Ta, Mo, W, Fe и Ni (табл.6).

Таблица 6 - Скорость ползучести различных сплавов ванадия [33 -36]

Состав сплава	Температура предварительного отжига, °С	Нагрузка, МПа	Температура испытаний, °С	Скорость ползучести, $\times 10^{-2}$, %/ч
V-20Ti	900	143,1	650	0,3
V-15Ti-5Cr	900	143,1	650	1
V-15Ti-7,5Cr	900	143,1	650	0,08-0,1
V-5Ti-15Cr	900	143,1	650	0,03
V-30Ti-5Cr	900	143,1	650	5-6
V-15Ti-7,5Cr	900	286,2	700	16-20
V-15Ti-7,5Cr	1250	286,2	700	0,5-0,6
V-5Ti-15Cr	1250	286,2	700	0,16-0,2
V-9Cr-3Fe-1,2Zr-0,05C (Vanstar-7)	1250	143,1	800	1,2

Радиационные свойства

Конструкционные материалы ядерной энергетики работают в сложных условиях воздействия облучения, температуры, нагрузки и агрессивных среды.

Под влиянием облучения в связи со сложными структурными изменениями, зависящими от рабочей температуры, флюенса нейтронов, распределения напряжений механические (кратковременные и длительные) свойства всех материалов существенно изменяются. Основной вклад в деградацию служебных характеристик материалов оболочек твэлов и других элементов вносит взаимодействие высокоэнергетических нейтронов с кристаллической структурой материала [37]. Вклад в повреждения от других энергетических воздействий (γ -эффект и др.) несущественен [38 - 39].

Ванадий относится к малоактивируемым элементам, активность которых снижается на 6 порядков за 10 лет [40].

Изменение структуры ванадиевых сплавов под влиянием облучения

Исследование влияния легирующих элементов на эволюцию структуры и свойств ванадия при нейтронном облучении является одним из важных этапов разработки КМ со сверхвысокими параметрами эксплуатации.

Электронно-микроскопические исследования структуры сплавов образцов из чистого ванадия и его сплавов (V-Ti, V-Ti-Cr и др.), которые были облучены нейтронами до флюенса $9,4 \cdot 10^{26}$ н/м² ($E > 0,1$ МэВ) в реакторе БОР-60 в переменном температурном режиме в ампулах, заполненных литием до и после облучения, показали, что облучение вызывает сильные изменения вторичных фаз, приводит к уменьшению плотности и размера крупных выделений и появлению мелких выделений высокой плотности (рис. 5) [43].



а - исходном состоянии, $\times 50000$

б- после облучения, $\times 200000$

в - после облучения, $\times 120000$

Рисунок 5 – Структура сплавов ванадия до (а) и после облучения нейтронами (флюенс $9,4 \times 10^{26}$ н/м², в реакторе БОР-60) (б, в)

В процессе облучения нейтронами в ванадии и его сплавах образуются дислокационные петли с концентрацией $\sim 6 \times 10^{22}$ м⁻³ и размером ~ 6 нм (рис. 5 б), незначительная пористость (рис. 5 в), также наблюдаются изменения в структуре избыточных фаз.

Для исследования параметров таких выделений в работах [43, 44] были проведены отжиги облученных образцов при промежуточных температурах ~ 900 °С, при которых отжигаются радиационные дефекты, но не происходят фазовые изменения. В отожженных сплавах четко выявляется вторая фаза, появившаяся в процессе облучения, однако не выявлено скоплений радиационных дефектов в виде дислокационных петель и кластеров вакансий в теле зерна, а также вакансионных петель на двойниковых границах блокирующих движение дислокаций снижающих деформационную способность металла.

В сплавах ванадия охрупчивание обусловлено радиационно-стимулированными изменениями фазового состава. Изменение содержания примесей кислорода и азота оказывает влияние на эволюцию дефектной структуры при нейтронном облучении, на протекание фазовых и сегрегационных явлений в сплавах. При наличии примесей

кислорода в сплавах ванадия, легированного титаном, образование α -Ti сопровождается выделением хрупких оксидных фаз.

Другим источником появления новых выделений в сплавах V-Ti является растворение крупных частиц и перераспределение элементов в процессе облучения. Резкое уменьшение размеров и плотности крупных выделений, имеющих в исходной структуре, и появление мелких выделений наблюдалось у сплава V-35Ti. Температуры 300-500 °C являются весьма благоприятными для динамического растворения в повреждающих каскадах, резкого изменения состава в локальной области и, как следствие, выпадения новых вторых фаз. Сравнительно слабое высокотемпературное радиационное охрупчивание (ВТРО) у сплава V-10Ti, вероятно, обусловлено пониженным содержанием Ti и более высокой температурой облучения, что в совокупности уменьшает вероятность выделения α -Ti фазы и ослабляет процессы динамического растворения крупных выделений.

Важнейшей причиной ВТРО в V-Ti сплавах, может быть радиационно-стимулирующие сегрегации (РСС) легирующих элементов на границах зерен, которые являются следующим по мощности стоком вакансий после поверхности изделий.

Выделение фаз и РСС на границах зерен сплавов с титаном можно рассматривать как процесс осаждения титана и элементов внедрения на границах зерен, образующие соединения с титаном, кроме того, скорость диффузии по границам зерен на 2-5 порядков превышает фронтальную. Таким образом, на границах зерен резко увеличивается концентрация титана и элементов внедрения образующих химические соединения в слое, характерном для РСС (до 100 нм), что определяет развитие ВТРО в сплаве [43].

Радиационное охрупчивание

В результате структурных изменений из-за нейтронного облучения происходит изменение кратковременных механических свойств ванадия и его сплавов. У всех сплавов после облучения возрастает предел прочности и текучести и понижается пластичность по сравнению с исходными значениями. Уровень этих изменений существенно различен и определяется степенью легирования сплавов. В области низких температур до 200 - 300 °C полное охрупчивание характерно для чистого ванадия.

В сплавах ванадия охрупчивание обусловлено радиационно-стимулированными изменениями фазового состава сплавов. Изменение содержания примесей кислорода и азота оказывает влияние на эволюцию дефектной структуры при нейтронном облучении, на протекание фазовых и сегрегационных явлений в сплавах.

Следовательно, при наличии примесей кислорода в сплавах ванадия, легированного титаном, образование α -Ti должно сопровождаться выделением хрупких оксидных фаз. Результаты испытаний различных бинарных сплавов V -Ti показаны на рисунке 6.

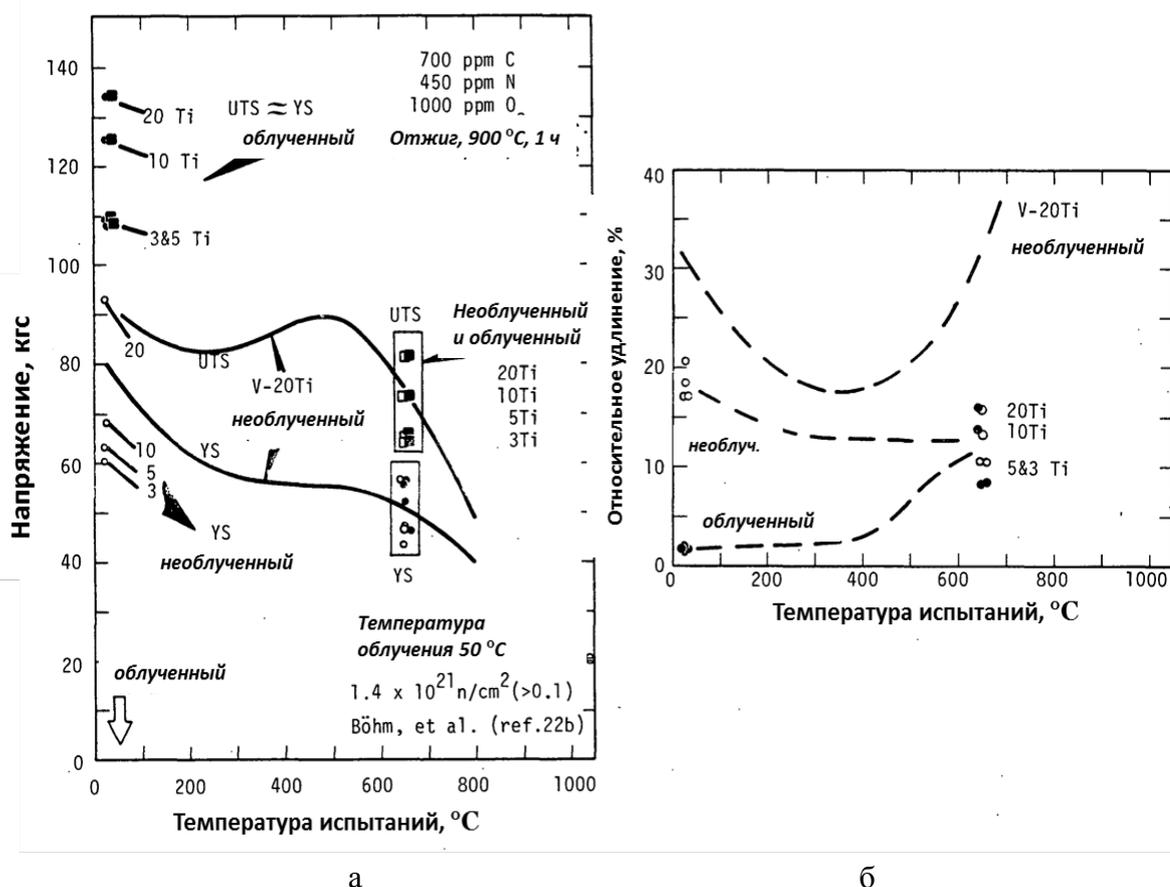


Рисунок 6 - Результаты испытаний на растяжение при разных температурах сплава V-20Ti после облучения при 50 °C [45]

Выраженное упрочнение в результате облучения происходит только при комнатной температуре; предел текучести и предел прочности примерно равны, а пластичность увеличилась примерно до 2 % удлинения. Повреждения образцов при облучении отжигали при температуре 650 °C, после чего свойства становились такими же, как у необлученного материала. Температурная зависимость свойств до и после облучения изображена на сплаве V- 20Ti на рисунке 6.

Легирование титаном (5-20 %) снижает эффекты радиационного упрочнения и охрупчивания [46, 47]. Результаты испытаний серии ванадиевых сплавов в реакторах БОР-60 и БН-600 показали, что легирование титаном снижает степень радиационного упрочнения ванадия, причем тем больше, чем выше содержание титана в сплаве. Однако сплавы с высокой концентрацией титана (>25 %) показали склонность к высокотемпературному

радиационному охрупчиванию, которое обусловлено изменениями фазового состава сплавов (существование однофазной α -Ti и двухфазной ($\alpha + \beta$) при температуре 700 °C до 19 ат. % Ti). Легирование хромом сплавов V-Ti снижает эффект ВТРО, но высокохромистые сплавы становятся склонными к низкотемпературному радиационному охрупчиванию (НТРО). Оптимальным следует считать легирование ванадия титаном и хромом с суммарным их количеством 10 - 15 % и отношением содержания титан и хром 2 к 1.

Характер изменения пластичности под влиянием облучения при разных температурах одинаковый для всех сплавов с титаном и хромом [20, 43 - 47]. Из рисунка 7 видно, что после облучения при температурах выше 400 °C во всех сплавах удлинение увеличивается и становится близким к значениям до облучения.

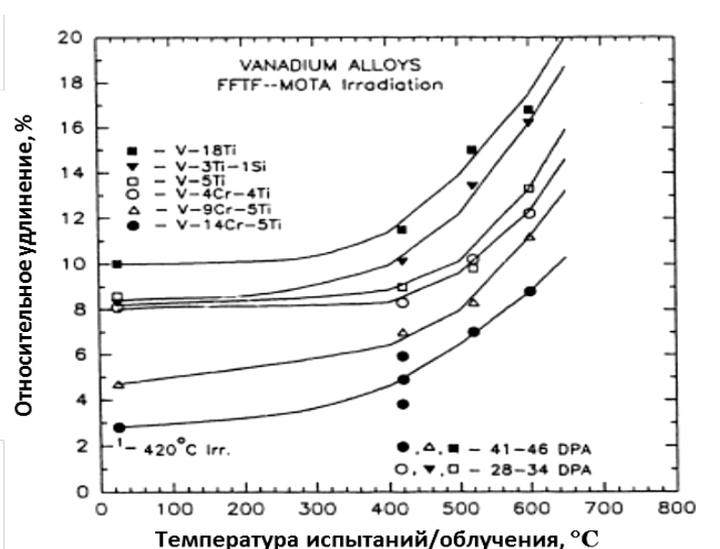


Рисунок 7 – Зависимость удлинения от температуры облучения для ванадиевых сплавов с титаном и хромом [45]

Облучение приводит к охрупчиванию и повышению температуры вязко-хрупкого перехода при увеличении суммарного количества титана и хрома, а оптимальным является легирование ванадия титаном и хромом с суммарным количеством 6 - 10 % (рис. 8). Видно увеличение T_{hr} ванадиевых сплавов до 450 °C уже при суммарном содержании титана и хрома около 20 %. Повышение температуры облучения с 420 до 600 °C приводит к снижению T_{hr} во всех исследуемых сплавах ванадия с титаном и хромом.

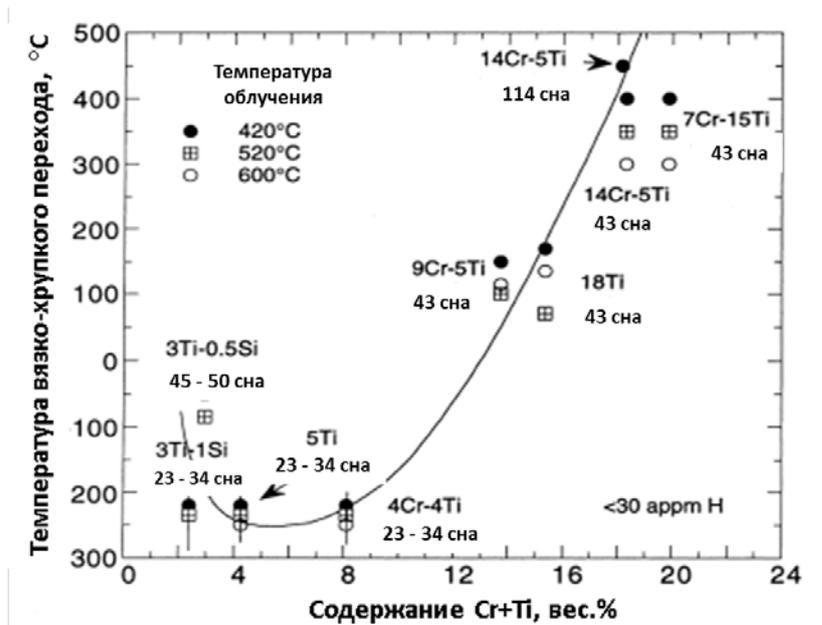
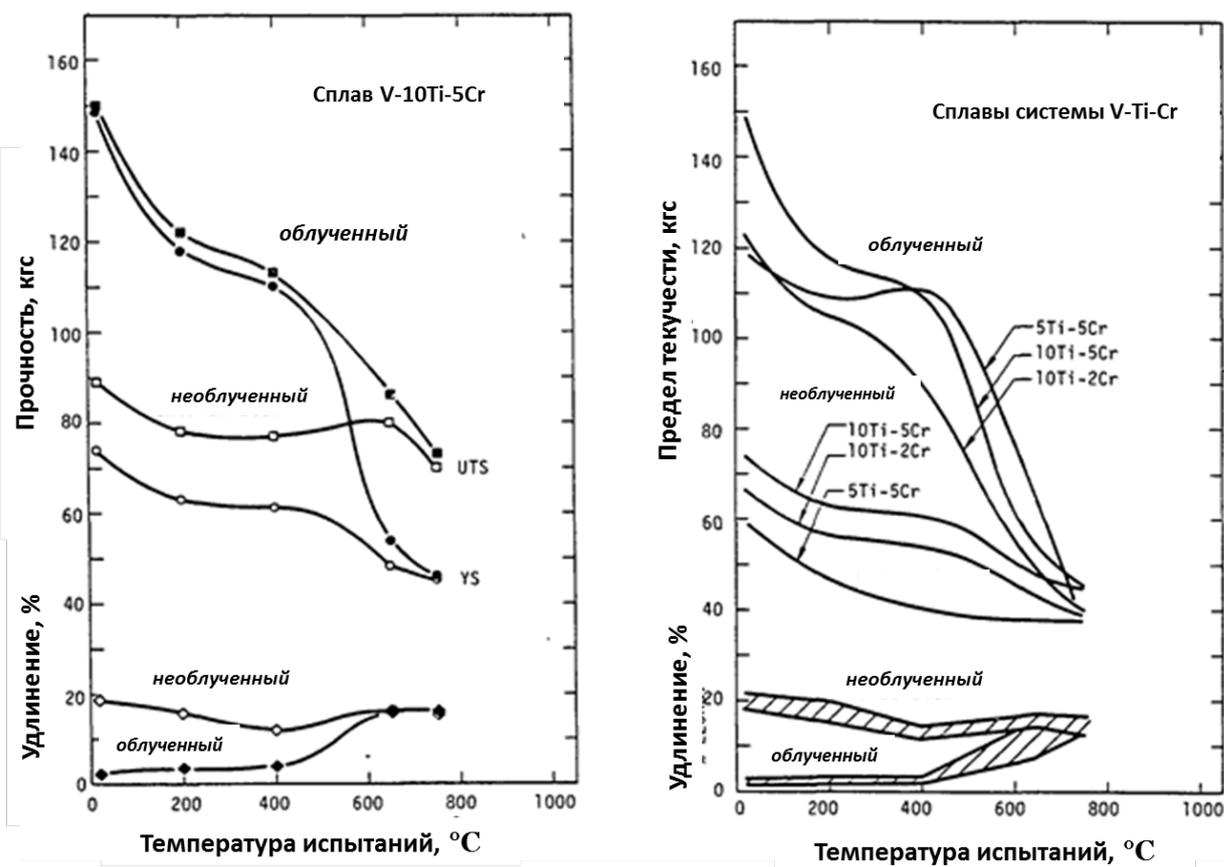


Рисунок 8 - Зависимость температуры вязко-хрупкого перехода ванадиевых сплавов от суммарной концентрации Cr и Ti (вес.%)

Выраженное повышение прочности происходит при испытании облученных образцов при комнатной температуре. При температурах испытаний от 25 до 400 °C прочность образцов после облучения значительно снижается, но пластичность после облучения остается на низком уровне (ниже 5%). Восстановление радиационного повреждения начинается при температуре испытаний несколько выше 400 °C и практически полное при 650 -750 °C. Температура полного восстановления свойств в различных V-Ti - базовых тройных сплавах зависит от содержания Ti, так, например, в районе температур около 650 °C необходимо примерно 10 % Ti, а около 750 °C - 5 % Ti [43- 46].

Результаты испытаний на растяжение в диапазоне температур 20 – 800 °C трех различных сплавов системы V-Ti-Cr, после облучения при 1000 C иллюстрируют общую тенденцию поведения различных ванадиевых сплавов (рис. 9).



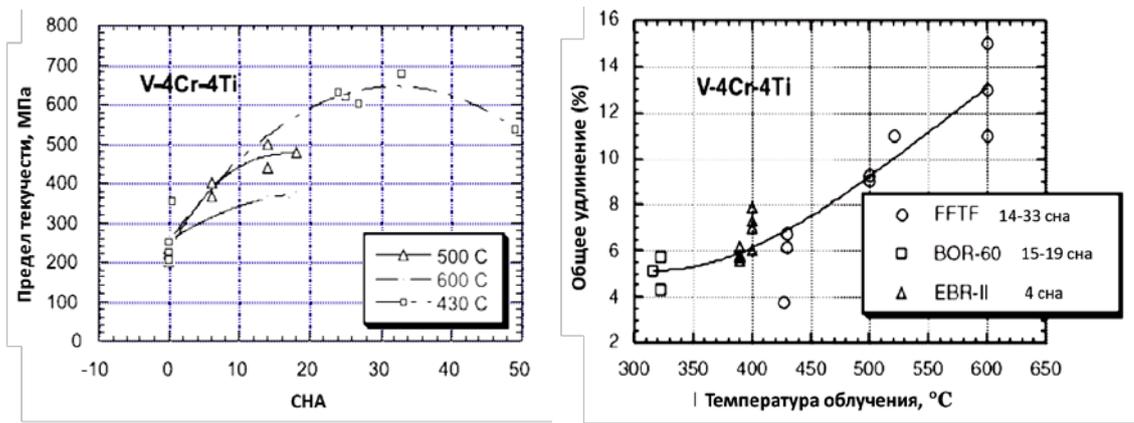
а

б

Рисунок 9 - Результаты испытаний на растяжение при разных температурах сплавов системы V-Ti-Cr после облучения при 100 °C, дозой $1,4 \cdot 10^{21}$ н/см² ($E > 0,1$ МэВ) [45]

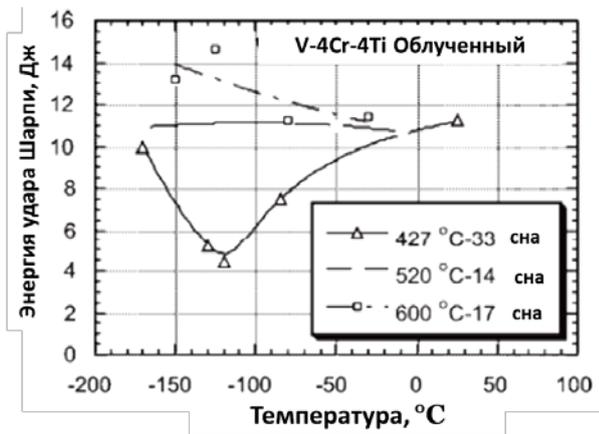
Увеличение дозы облучения приводит к упрочнению ванадиевых сплавов, однако до определенных значений [42 - 48]. Как видно из рисунка 10 сплав V-4Ti-4Cr увеличивает предел текучести до определенного значения, после чего снижается с увеличением дозы облучения. Надо отметить, что температура облучения также влияет на предел текучести и чем выше температура облучения, тем ниже предел текучести ванадиевых сплавов V-Ti-Cr. Снижение влияния облучения на механические свойства при температурах облучения больше 400 °C показано на рисунке 10. Зависимость ударной вязкости (Шарпи) от температуры испытаний образцов сплава V-4Ti-4Cr после облучения дозой 14, 17 и 33 сна при температурах 520, 600, 427 °C, соответственно, подтверждают это утверждение (рис.10).

Зависимость предела текучести от температуры облучения образцов сплава V-(4-5)%Cr-(4-5)%Ti показывает повышение предела текучести при увеличении дозы облучения до температуры 400 °C, а в диапазоне 400 – 600 °C наблюдается снижение предела текучести (рис.11) [49 - 56].



а

б



в

Рисунок 10 – Изменение свойств облученных образцов сплава V-4Ti-4Cr в зависимости от дозы облучения (сна) и температуры: а – радиационное упрочнение; б - относительное удлинение; в - ударная вязкость (Шарпи) [48]

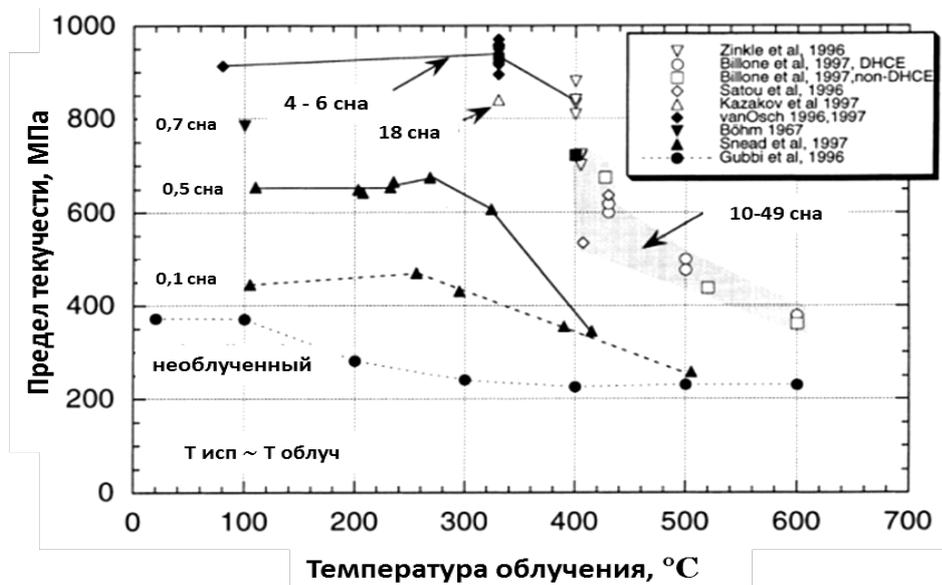


Рисунок 11 - Зависимость от температуры предела текучести необлученных [50] и облученных [50-56] образцов сплава V - (4-5)%Cr - (4-5) %Ti

Таким образом, лучшими кратковременными механическими свойствами после облучения обладают ванадиевые сплавы системы V-Ti-Cr с суммарным количеством легирующих элементов 10-15 % и отношением содержания титана и хрома 2/1. Облучение сплавов такого состава в интервале температур 400-700 °С не приводит к существенному изменению прочностных свойств и относительного удлинения.

Радиационное распухание

Радиационное распухание ванадия и его сплавов зависит от легирующих элементов и может изменяться в очень широких пределах: ванадий высокой чистоты со стабильным структурно-фазовым состоянием подвержен интенсивному распуханию [46, 57]; ванадиевые сплавы со структурой ОЦК имеют низкое распухание, так легирующие элементы особенно Ti и Cr снижают распухание ванадия [20, 46, 47, 57]. Одним из основных механизмов подавления распухания сплавов ванадия путем легирования является создание искажений в решетке твердого раствора.

Существует корреляция между уменьшением степени радиационного повреждения и метастабильностью структуры. В сплавах ванадия, в которых не образуются нанодомены ближнего порядка (V-5Cr, V-5Fe), распухание очень велико. В то же время в сплавах ванадия с Ti при его содержании ~10 % возможно образование наноструктуры, состоящей из микродоменов ближнего расслоения, и поэтому образование пор – «распухание» минимально [58].

Легирующие элементы с меньшим размером атома, чем у ванадия (Fe, Cr, Ni), увеличивают распухание, а элементы, увеличивающие период решетки ванадия (вольфрам, молибден, титан) уменьшают распухание (рис.12).

Наиболее эффективно подавляет распухание ванадия легирование титаном (5-20 %), но добавки хрома более 5 % снижают этот эффект. Например распухание сплавов V-(5-20)Ti после облучения дозой 120 сна (420 °С), 50 сна (520°С) и 84 сна (600 °С) составляет менее 0,05 % сна⁻¹. Добавки хрома (до 15 %) к сплаву V-5Ti увеличивают распухание, однако величина распухания сплавов V-(0-15)Cr-5Ti после облучения дозой 120 сна (420 °С), 50 сна (520 °С) и 84 сна (600 °С) составляет < 0,1 %. Распухание сплава V-15Ti-10Cr после облучения в реакторе БН-600 при ~450 °С и ~45 сна также не превысило 0,1 % [59].

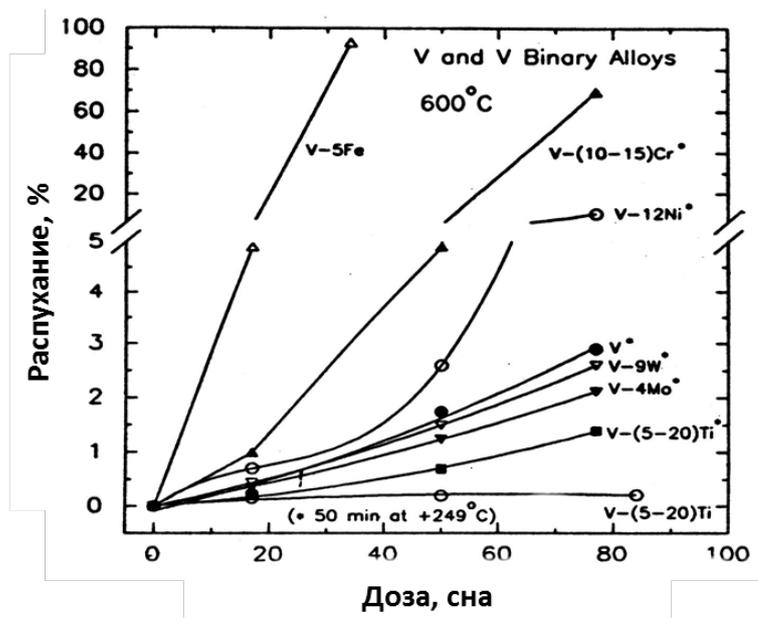


Рисунок 12 – Дозные зависимости распухания двойных сплавов ванадия при температуре 600 °C [46]

Деградация механических свойств облученных сплавов V-Ti-Cr, содержащих более 10 % хрома, может быть обусловлена образованием сегрегаций атомов хрома или комплексов Cr-C. Содержание хрома в сплавах ванадия не должно превышать 6 %.

Исследования влияния концентрации титана на распухание различных сплавов ванадия, которые подвергались 10 циклам облучения дозой облучения 114 сна при температуре 420 °C, показали минимальное распухание в ванадиевых сплавах системы V-Ti-Cr с 5 вес.% титана (рис. 13). Эти сплавы распухают не более чем на 0,2 % при данной дозе облучения [31].

На радиационную хрупкость влияет изменение содержания примесей кислорода и азота, что также оказывает влияние на эволюцию дефектной структуры при нейтронном облучении, на протекание фазовых и сегрегационных явлений в сплавах.

Под влиянием радиационно-стимулированной диффузии в твердом растворе сплава возникают кластеры упорядочения или расслоения с концентрацией 10^{24} м^{-3} и размером $< 5 \text{ нм}$, изменяющие физическую плотность сплава, параметры кристаллической решетки, электронную концентрацию, химические потенциалы и т.п. [29, 60]. Из-за кластеров возникают искажения на границах между матрицей и кластерами, влияющие на взаимодействие потоков вакансий и примесей внедрения. Противоположный первому процесс заключается в возврате кластерного структурно-фазового состояния в исходное посредством размывания кластеров упорядочения (расслоения) под влиянием потока нейтронов.

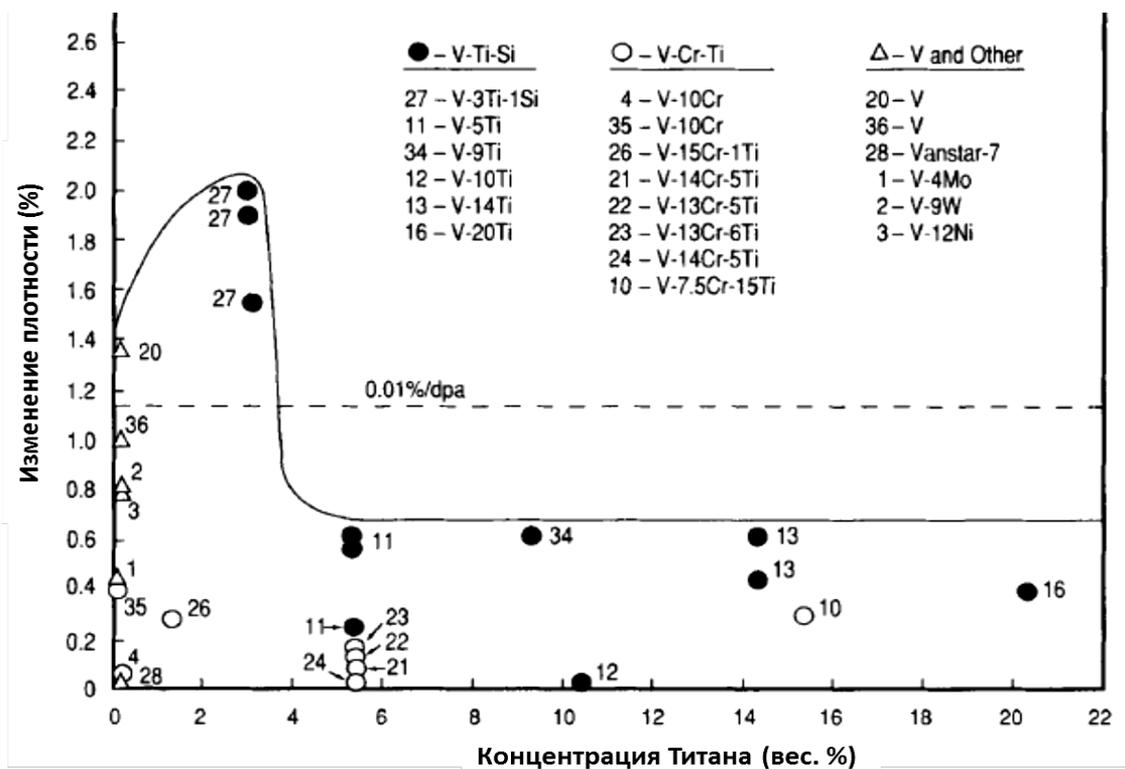


Рисунок 13 - Радиационное распухание ванадиевых сплавов в зависимости от концентрации титана [31]

Поэтому следует учитывать, что на уровне накопления радиационных дефектов существенно сказывается количество находящихся в твердом растворе примесей атомов внедрения, и их влияние может искажать картину совместного влияния ближнего упорядочения (или расслоения) и искажений, вносимых примесными атомами.

Таким образом можно сделать вывод, что сплавы системы V-Ti-Cr с (4 – 15) % титана и хрома обладают минимальным распуханием до 0,1 % в диапазоне температур 400 – 600 °С в независимости от дозы облучения.

Радиационная ползучесть

При рабочих температурах эксплуатации на быстрых нейтронах реакторов 300-500 °С термическая ползучесть практически отсутствует, однако при нейтронном облучении имеет место радиационная ползучесть.

Радиационная ползучесть обусловлена релаксацией механических напряжений вследствие поглощения сверхравновесных точечных радиационных дефектов. В практических реакторных условиях радиационная ползучесть проявляется в том, что при температурах менее 500 °С механически нагруженные оболочки твэлов деформируются. Современные представления о механизмах радиационной ползучести включают в себя

частные механизмы накопления точечных дефектов, и работы их источников, а также трансформации микроструктуры.

Данные по ванадиевым сплавам подтверждают сложность теории и ненадежность прогнозов радиационной ползучести из-за обилия возможных физических механизмов, которые могут быть привлечены для ее описания [61 - 64].

Данных по радиационной ползучести сплавов системы V-Ti-Cr совсем немного. На рисунке 14 приведены данные по эффективным деформациям на единицу радиационных повреждений (%/сна) для экспериментов, проведенных по разным методикам [63 - 65].

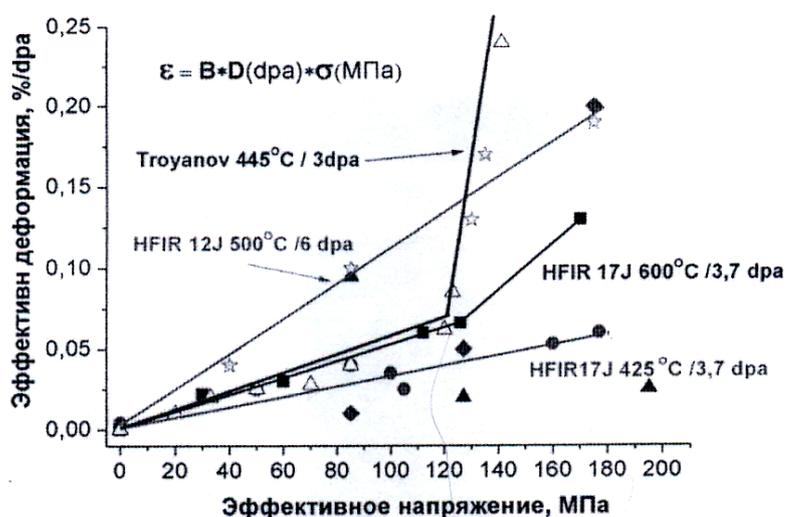


Рисунок 14 – Сравнение данных по радиационной ползучести (%/сна) сплавов V-4Ti-4Cr полученные разными авторами в различных реакторах [63-65]

Видно, что линейная зависимость скорости деформации от напряжения наблюдалась в сплаве V-4Ti-4Cr для напряжений <120 МПа при температурах облучения 400-600 °С. При более низких температурах облучения в экспериментах не прослеживалось ясной линейной зависимости из-за разброса данных, вызванных неоднородностью повреждений и значений температур образцов [64].

По результатам экспериментов установлено [63 - 66], что из имеющихся данных нельзя вывести ясной зависимости от температуры или дозы облучения, а сами коэффициенты ползучести меняются в пределах $1,4 \times 10^{-6} - 11 \times 10^{-6} / (\text{МПа} \cdot \text{сна})$. Эти значения существенно выше, чем для ферритных сталей с ОЦК структурой и сравнимы с таковыми для аустенитных сталей с ГЦК структурой. Кроме температуры и условий облучения на свойства радиационной ползучести ванадиевых сплавов влияет также окружающая среда. Однако, немногочисленные экспериментальные данные не позволяют однозначно трактовать явление радиационной ползучести в ванадиевых сплавах.

Влияние примесей на механические свойства

Свойства ванадия и его сплавов сильно зависят от содержания примесей внедрения (O, N, H, C). Содержание этих примесей в основном связано со способом получения ванадия. Чистый ванадий (99,8-99,9%V) обладает высокой пластичностью и может подвергаться обработке давлением в горячем и холодном состоянии. Наиболее пластичен йодидный ванадий ($\Psi=95\%$), содержащий наименьшее количество примесей внедрения. Восстановленный кальцием ванадий менее чистый и поэтому менее пластичный ($\Psi = 66-82\%$) [22].

В области рабочих температур (400 - 1500 °С) в ванадии растворяется большое количество кислорода (до 8 ат.%) и особенно азота (до 11 ат.%). Поэтому содержание примесей внедрения является фактором, определяющего пластичность ванадия и сплавов на его основе [14, 66-70]. Примеси внедрения в ванадии оказывают значительное влияние на температуру хрупко-вязкого перехода рисунок 15.

Температура хрупко-вязкого перехода, равная 0 °С, соответствует содержанию примесей в количестве (ат.%): H-0,015, O-0,15, N-0,22. Кислород и азот повышают температуру хрупко-вязкого перехода с интенсивностью 150-200 °С на каждые 0,1 % примесей, особенно при содержании примесей свыше 0,1 %. Углерод в соответствии с малой растворимостью почти не влияет на температуру хрупко-вязкого перехода.

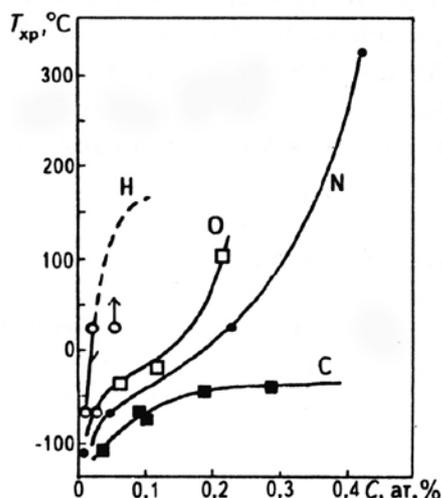


Рисунок 15 – Влияние примесей в ванадии на температуру хрупко-вязкого перехода при испытаниях на ударный изгиб [67]

Сплавы ванадия с добавками титана имеют минимальное значение температуры хрупко-вязкого перехода $T_{xp} < -196$ °С при содержании титана 5 %. Добавки хрома (до 15 %) значительно повышают (на 90-160 °С) величину T_{xp} . Добавки кремния 0,25 – 1 % в

сплав V-3Ti приводят к повышению T_{hr} на 60 °С. Присутствие водорода (0,04 - 0,12 %) приводит к повышению T_{hr} на 60 - 250 °С [67].

Ванадий активно взаимодействует с газами, оставаясь устойчивым на воздухе до температуры около 300 °С. При этом металл с активированной вакуумным отжигом поверхностью начинает в заметной степени поглощать водород при температурах выше 300 °С, но если его поверхность не активирована, то абсорбция водорода начинается со значительно более высоких температур. Растворимость водорода в ванадии очень велика и составляет 150 км³/г. Образующийся при этом гидрид разлагается в вакууме при температуре 900 °С. Количество водорода в чистом ванадии и его сплавах обычно не превышает 0,001% масс. Согласно диаграмме состояния ванадий – водород, растворимость водорода в чистом ванадии при комнатной температуре составляет около 800 ppm (до 2 ат.%). С повышением температуры вплоть до 300 °С растворимость возрастает. Растворимость водорода в сплаве V-4Cr-4Ti при температурах 400-600 °С лишь несколько выше (не более чем на 10%) по сравнению с растворимостью водорода в чистом ванадии [67].

Ванадий относится к числу гидридообразующих элементов. Принципиальная возможность получения гидридов ванадия в различных условиях показана в многочисленных работах [68-83].

Так, например, при наводороживании образцов ванадия и сплава V-4Cr-4Ti отожженных при 900 °С, 1 ч. электролитическим методом в растворе 1,0 N H₂SO₄ в структуре были обнаружены гидриды методом ПЭМ. Предел растворимости водорода в ванадиевом сплаве при комнатной температуре составил при этом приблизительно 0,2 % вес [72, 73]. Характер изломов наводороженных образцов носил преимущественно хрупкий характер (разрушение сколом) по сравнению с исходными образцами, которые разрушались по вязкому механизму.

Для образования гидрида VH в сплавах V-Cr-Ti при температурах выше 150 °С концентрация водорода должна превысить 100 ppm. При содержании водорода в образцах до 35 ppm гидридов в материале не наблюдается [74]. Образование гидридов наблюдали при отрицательных температурах в сплавах V-Cr при содержании водорода 0,07 % ат. [68]. Водород существенно не изменяет предел прочности и предел текучести ванадиевых сплавов, однако значительно понижает относительное удлинение. Так, при содержании водорода 350 ppm наблюдалось увеличение предела прочности ванадия на 20 % [75]. Также наблюдали эффект повышения прочностных характеристик ванадиевых сплавов и понижение их пластичности при наводороживании при 700 °С в чистом водороде [76, 77].

Существенное понижение пластичности ванадиевых сплавов происходит при концентрациях водорода выше 215 ppm, однако другие свойства такие как вязкость разрушения и ударная вязкость понижаются при существенно более низких концентрациях водорода в сплаве (около 130 ppm) [78].

При увеличении содержания водорода с 24 до 215 ppm происходит твердорастворное упрочнение водородом сплава V-4Cr-4Ti, при этом, предел текучести и предел прочности возрастает с одинаковой скоростью, а общее удлинение монотонно понижается с 31,7 % до 17 %. Полная потеря пластичности при полностью хрупком разрушении наблюдается при содержании водорода 310 ppm (рис. 16).

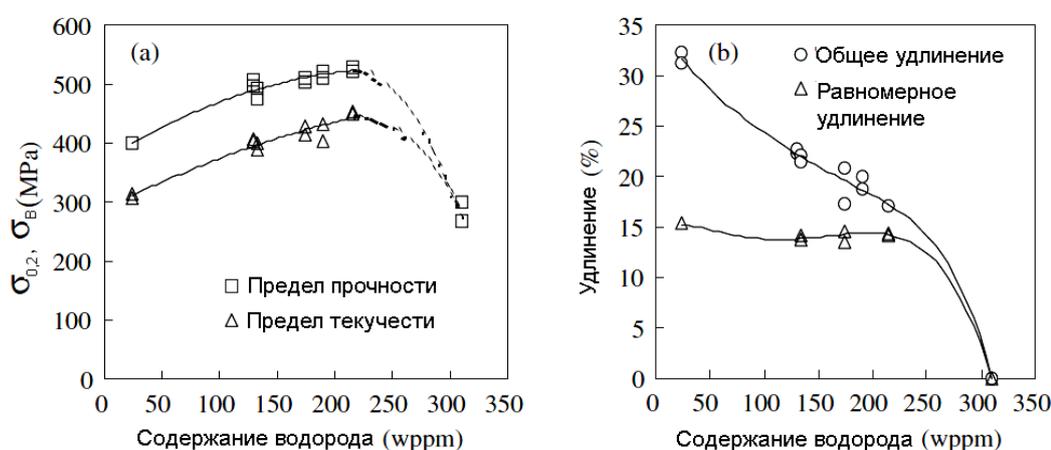


Рисунок 16 - Механические свойства при комнатной температуре сплава V-4Cr-4Ti с различным содержанием водорода [78]

Исследование влияния высоких концентраций (0,13% масс) водорода на изменение механических свойств сплавов V-4Ti-4Cr и V-10Ti-5Cr и чистого ванадия (99,7%) при различных температурах показало, что для образцов из чистого ванадия водородное охрупчивание при температурах испытаний в интервале 100-700 °C практически отсутствует (общее удлинение остается на достаточно высоком уровне) [79]. Только при комнатной температуре наблюдается эффект охрупчивания, при этом, удлинение не равно нулю, а составляет 6%.

В работе [80] показано, что водород повышает температуру хрупко-вязкого перехода в ванадиевых сплавах V-Ti-Cr, которое связано с твердорастворным упрочнением ванадия водородом.

Необходимо отметить, что при больших концентрациях водорода (1300 ppm) при комнатной температуре ванадий и его сплавы охрупчиваются настолько сильно, что их хрупкое разрушение при растяжении происходит уже на стадии упругой деформации.

Присутствие кислорода может усиливать водородное охрупчивание ванадия и его сплавов. Эффект синергетического действия кислорода и водорода на охрупчивание ванадиевых сплавов также наблюдали в работах [80, 81]. В отсутствие кислорода в сплаве, полное падение пластичности наблюдалось при содержании водорода более 500 ppm. Однако при добавлении кислорода, охрупчивание наступало уже при содержании водорода 100 ppm [83].

Таким образом, механические свойства сплавов ванадия существенно зависят от содержания примесей кислорода, азота и водорода. Поэтому чистота ванадиевых сплавов по примесям играет решающее значение достижения требуемых физико-механических и технологических свойств.

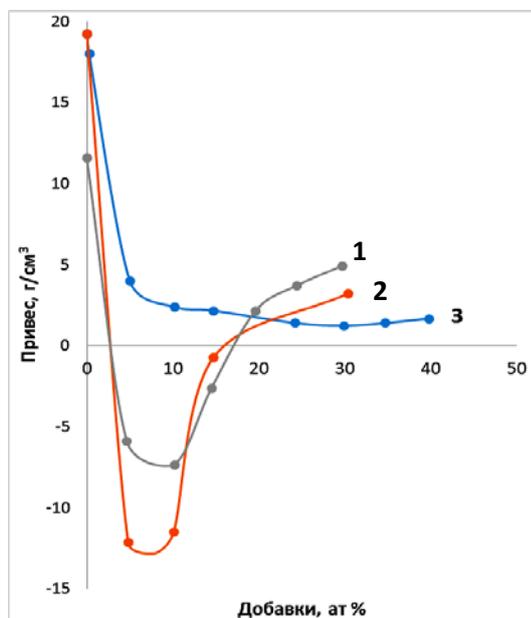
Коррозионная стойкость сплавов ванадия

При обычной температуре ванадий не подвержен действию воздуха, морской воды и растворов щелочей; устойчив к неокисляющим кислотам, за исключением плавиковой. По коррозионной стойкости в соляной и серной кислотах он значительно превосходит титан и нержавеющую сталь. Расплавленные щелочи, поташ и селитра растворяют ванадий с образованием солей ванадиевой кислоты. Ванадий даёт соединения, отвечающие валентностям 2, 3, 4 и 5; соответственно этому известны окислы: VO и V₂O₃ (имеющие основной характер), VO₂ (амфотерный) и V₂O₅ (кислотный).

При нагревании выше 300 °С ванадий взаимодействует с водородом, кислородом, азотом, хлором, углеродом и серой и при их поглощении становится хрупким. При 600 - 700 °С интенсивно окисляется с образованием пятиоксида V₂O₅, а также и низших окислов. При температурах ниже 675 °С на ванадии образуется плотная окисная пленка, защищающая его от быстрого окисления. Выше температуры 675 °С ванадий не образует защитной пленки. При нагревании выше 700 °С в потоке азота образуется нитрид VN с температурой плавления ($t_{пл} = 2050$ °С).

При коррозионных испытаниях сплавов ванадия в пароводяной среде при 300 °С и давлении 115 атм в течение 800 ч было показано, что с повышением содержания в ванадии хрома и титана уменьшается привес образцов с 12-19 г/м² для чистого ванадия до 2-4 г/м² при - 30 и 40 ат.% титана и хрома, соответственно (рис. 17) [84]. Причем для сплавов ванадия с 5 - 10 ат.% титана, характерна потеря веса образцов порядка 8-12 г/м². При одновременном легировании ванадия титаном и хромом в пределах 10 - 15 ат.% привес на плоских образцах составлял всего 1,0 - 2,0 г/м² и около 10 г/м² на сплаве, легированном молибденом. Наименьшее увеличение массы (0,2-0,6 г/м²) имели сплавы с

повышенным содержанием хрома. Сплавы ванадия с 5 ат.% титана и хрома показал нулевое изменение массы, что вероятно обусловлено одновременно протекающими процессами отслаивания окалины, наибольшей на сплавах ванадия с 10-15 ат.% титана и их насыщения примесями водорода.



1 - деформированные пластины толщиной 1 мм отжиг 1100 °С, 1ч;

2, 3 - литые шайбы (0,5 мм = 3 - 4 мм), отжиг 1400 °С, 4 часа

Рисунок 17 - Зависимость изменения привеса образцов двойных сплавов ванадия с титаном (1, 2) и хромом (3) после испытания в пароводяной среде при 300 °С в течение 800 ч [84]

При коррозионных испытаниях в паре происходит значительное насыщение водородом, особенно ванадия и сплава с 10 ат.% титана (табл.7). При этом для ванадия и сплавов с 10-15 ат.% титана характерно сквозное насыщение водородом на толщину 1 мм .

Ванадий является также прекрасным геттером для азота, поэтому при натекании в вакуумных печах заметно обогащается азотом.

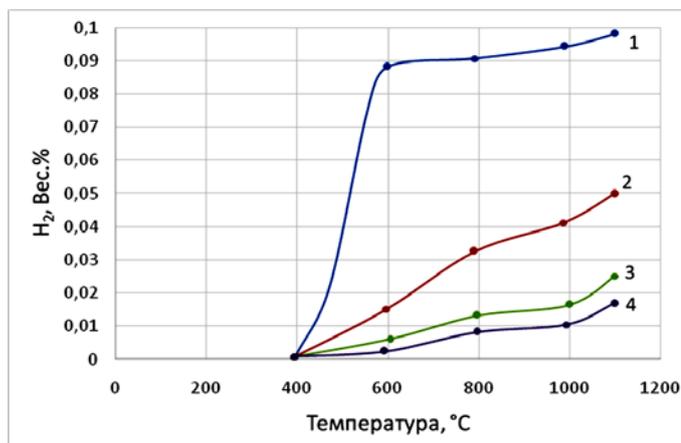
Таблица 7 – Содержание водорода в сплавах ванадия после коррозии в воде при 300 °С, 800 часов [84]

№ сплава	Состав, ат.%	Концентрация водорода, %
----------	--------------	--------------------------

1	Ванадий	0,096
2	V-10Ti	0,34
3	V-20Ti	0,05
4	V-30Ti	0,024
5	V-10Ti-6Cr-0,05Zr-0,1S1	0,016
15	V-15Ti-10Cr-0,05Y	0,017
16	V-20Ti-10Cr	0,014

Насыщение сплавов водородом резко уменьшается при повышении концентрации Ti (до 20-30 ат.%) и при одновременном легировании Ti и Cr (табл.7), что в данном случае обусловлено образованием защитных оксидно-гидридных пленок, препятствующих проникновению водорода в образцы.

При нагревании водород выделяется из ванадиевых сплавов (рис. 18). Легирование ванадия титаном и хромом приводит к большей термической стабильности гидридов и для полного удаления водорода требуются более высокие температуры порядка 1100°C, в то время как у образцов ванадия уже при 600°C происходит практически полное удаление водорода.



Рисунке 18 - Зависимость кинетики выделения водорода от температуры для ванадия и его сплавов, испытанных на коррозию в пароводяной среде при 300 °С, 800 ч:
1 – V; 2 – V-20Ti; 3 – V-10Ti-6Cr-0.05Zr; 4 – V-15Ti-10Cr-0.05Y [14]

Сплав V-15Cr-5Ti является наиболее стойким из исследованных сплавов, так как его скорость коррозии составляет 0,005-0,02 мм/год, что сравнимо со коррозионностойкими сталями [14].

При взаимодействии ванадия и сплавов V-15Cr, V-15Cr-5Ti с воздухом, аргоном (содержащим кислород) гелием с примесью водяного пара при температурах до 700 °С происходит их окисление и охрупчивание за счет диффузии кислорода. Наихудшей

стойкостью обладает нелегированный ванадий, на поверхности которого при 670 °С образуется жидкий оксид. Легирование ванадия, в первую очередь хромом, существенно повышает его устойчивость к окислению [84].

С углеродом ванадий взаимодействует при высокой температуре, образуя тугоплавкий карбид VC ($t_{пл} = 2800$ °С), обладающий высокой твердостью [85].

Особое значение имеет коррозия ванадия и его сплавов в жидких металлах натрия, свинце, свинце-висмуте и литии, особенно применительно к их использованию для БР и термоядерных реакторов.

Коррозия твердых металлов в жидких является сложным процессом, когда наблюдаются различные коррозионные взаимодействия: простое и селективное растворение, образование сплавов и химических соединений, межзеренное и фронтальное проникновение жидкого металла в твердый, перенос массы в неизотермических и в изотермических условиях, адсорбционное понижение прочности твердых металлов.

На скорость коррозии одновременно влияют многие факторы: температура и температурный градиент, циклические температурные воздействия, чистота жидкого металла по содержанию агрессивных примесей, скорость потока жидкого металла, состояние поверхности твердого металла, наличие пленок, микроструктура твердого металла, наличие и характер напряжений в КМ и т.п. [86 - 88].

В основе большей части коррозионных процессов лежит явление растворения твердых металлов в жидких. Растворимость металлов в жидкометаллических теплоносителях (Li, Na, Pb) содержащих на низком (<0,001 %) уровне неметаллические примеси (O, N, C), как показывают прямые эксперименты и теоретические оценки, возрастает в ряду V, Fe, Cr, Ni [64, 85]. Коррозионная агрессивность теплоносителей возрастает в ряду литий ($1 \cdot 10^{-4}$), натрий ($1 \cdot 10^{-7}$), свинец ($2 \cdot 10^{-1}$) (табл.8).

Как видно из таблицы 8 в жидких металлах высокой чистоты по уровню коррозионных потерь (в отношении 1:10:100) и убывания коррозионной стойкости КМ располагаются в ряду: ванадий и сплавы на его основе, хромистые нержавеющие стали, хромоникелевые аустенитные стали.

Таблица 8 - Расчетная растворимость основных компонентов КМ в чистых легкоплавких металлах при 700 °С

Металл	Растворимость металла, ат.%, в жидком		
	Свинце	Литии	Натрии
Ванадий	$2 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-7}$

Железо	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Хром	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Никель	1	$1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-5}$

Это принципиальным образом определяет высокую коррозионную стойкость в «чистых» жидкометаллических средах сплавов на основе ванадия [88].

Однако, примеси (кислород, углерод, азот, водород и др.), повышающие коррозионную агрессивность жидких металлов, являются активаторами коррозии. Поэтому существенным фактором, способным коренным образом повлиять на совместимость ванадия (и других КМ) с жидкими металлами является наличие примесей внедрения [85, 88].

В натрии реакторной чистоты в теплообменных системах с градиентом температуры чистый ванадий подвержен катастрофическому растворению за счет образования легко растворимых в натрии соединений Na-O-V.

Как показал опыт работы реакторов БОР-60 и БН-600, натриевый теплоноситель такой чистоты обеспечивал коррозионную стойкость нержавеющей сталей, но эксперименты с образцами ванадиевых сплавов показали полную непригодность использования их в такой среде [87 - 90].



а



б

Рисунок 19 – Сечение образцов сплавов V-20Ti-10Cr: исходное состояние (а); облученное (б) в потоке натрия в реакторе БН-600 флюенсом 45 сна при 440 °С [89]

Таким образом, несмотря на относительно хорошую совместимость с чистыми ЖМТ высокое химическое сродство ванадия к примесям (углероду и азоту в литии; кислороду и углероду в натрии и свинце), приводит к существенным коррозионным повреждениям материала и деградации его свойств.

1.2 Перспективные материалы для оболочек ТВЭЛов быстрых реакторов нового поколения

К основным классам существующих материалов обладающих высокими жаропрочными, радиационно-стойкими и коррозионностойкими свойствами, для которых проведен анализ возможности их использования в атомной энергетике относятся:

- аустенитные стали;
- ферритно-мартенситные стали.

В связи с повышением требований по надежности, безопасности и экологическим характеристикам к материалам, работающим в жестких условиях, таких, например, как для изготовления ответственных элементов активной зоны БР нового поколения, а также с существенным повышением рабочих параметров (температуры, флюенса, термомеханических напряжений, ресурса) (табл. 9), существующие стали аустенитного и феррито-мартенситного класса не в полной мере обеспечивают надежную работу перспективных установок [10, 11, 14, 92-96].

Таблице 9 - Параметры работы перспективных реакторов нового поколения в режиме ЗЯТЦ

№ п/п	Требование
1	Максимальное выгорание 20 % тяжелых атомов
2	Рабочие температуры оболочек 320-710 со спадом до 580 °С
3	Достигаемые повреждающие дозы 140-180 сна

Исследованиями последних лет показана перспективность использования в установках с повышенной рабочей температурой и флюенсом нейтронов сплавов на основе ванадия. Эти сплавы являются наиболее перспективными материалами в установках для ядерных и термоядерных энергетических реакторов с повышенной температурой и флюенсом нейтронов [10, 11, 14, 92-96]. Как было показано выше сплавы на основе ванадия обладают хорошими ядерно-физическими свойствами, такими как быстрый спад наведенной радиоактивности и низкий ее уровень, радиационная стойкость и высокая длительная и кратковременная прочность при температуре 750 °С.

Одним из важных критериев применимости для рассматриваемых условий является кратковременная и длительная прочность при высоких температурах (до 800 °С).

На рисунке 20 представлены обобщенные данные по прочности при изменении температуры испытаний для разных материалов [8 - 15, 92 - 96]. Видно резкое снижение прочности в сталях при повышении температуры испытаний.

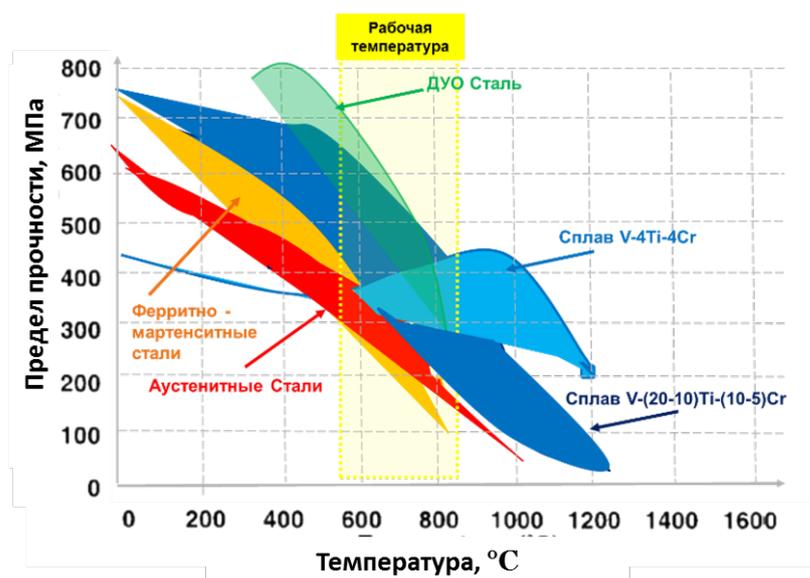


Рисунок 20 - Предел прочности при растяжении при разных температурах для разных КМ (жаропрочных аустенитных сталей; теплоустойчивых ферритно-мартенситных сталей, ДУО сталей и ванадиевых сплавов системы V-Ti-Cr)

Температурным пределом, после которого происходит потеря прочности для ферритно-мартенситных сталей является 550 °С, для аустенитных – 650 - 700 °С. В отличие от них ванадиевые сплавы системы V-Ti-Cr обладают высоким пределом прочности вплоть до 800 °С.

Таким образом, при рабочих температурах реактора на быстрых нейтронах (типа БН-800) лучшие прочностные свойства имеют сплавы ванадия (при удовлетворительной пластичности). Аустенитные и ферритно-мартенситные стали разупрочняются уже при температурах выше 650 °С.

Поэтому, в соответствии с требованиями, предъявляемыми к КМ для энергетики со сверхжесткими условиями эксплуатации, в том числе для оболочек твэлов БР в условиях ЗЯТЦ наиболее перспективными являются ванадиевые сплавы системы V - Ti - Cr.

Одной из целей совместного легирования титаном и хромом ванадиевого сплава является повышение его прочностных свойств в области температур 700-750 °С. Сплавы, легированные титаном или хромом при их содержании до 5 ат.%, имеют значения прочности до 400 - 500 МПа при температуре 20 °С, а при концентрациях свыше 5 ат.% прочность изменяется незначительно. При повышении температуры до 600 и 800 °С

предел прочности сплавов составляет 380 – 400 МПа и 320 – 350 МПа соответственно (рис. 21). Значения прочности при температурах 600 – 700 °С отличаются не значительно от значений, полученных при испытаниях при комнатной температуре и для сплава V-4Ti-4Cr находится на уровне 450-480 МПа, а увеличение концентрации хром до 15 % увеличивает предел прочности до 580 – 600 МПа [92].

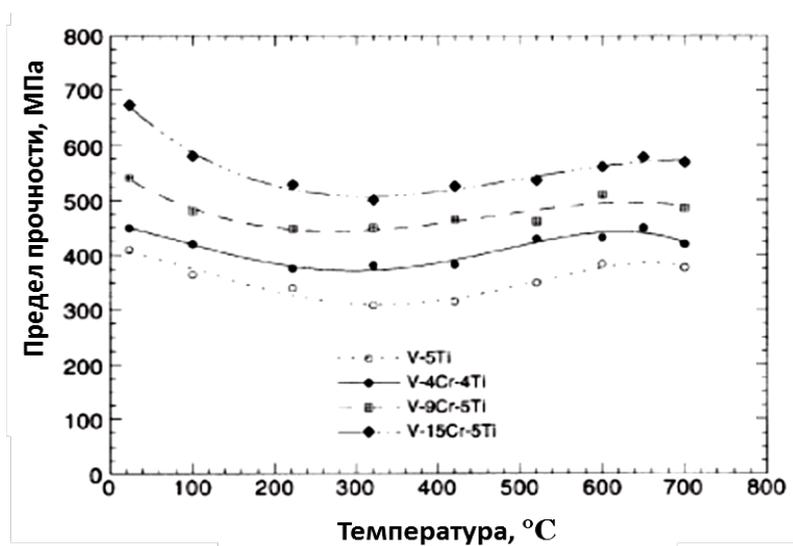


Рисунок 21 – Предел прочности при растяжении для сплавов системы V-Ti-Cr при разных температурах испытаний

В таблице 10 представлены кратковременные механические свойства сплавов V-10Ti-5Cr и V-4Ti-4Cr после испытаний на растяжение при различных температурах.

По данным результатам из таблицы 10 видно, что ванадиевый сплав с 10% Ti и 5% Cr имеет предел текучести и предел прочности на 150-120 МПа выше, чем сплав ванадия с 4 % Ti и 4 % Cr, при высоких значениях удлинения в диапазоне температур 20 – 700 °С.

Таблица 10 – Механические свойства ванадиевых сплавов при разных температурах [14, 29, 45, 67, 92]

Температура испытаний, °С	V-10Ti-5Cr				V-4Ti-4Cr			
	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	$\delta_{общ.}$, %	δ_p , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	$\delta_{общ.}$, %	δ_p , %
20	485	590-600	28,0	18,5-19,5	320-330	435-440	30,0-31,0	17,5-18,0
100	430-440	540-550	28,0	18,0-18,5	280-285	385-390	27-30	18,5-19,5
200	375	510	21,5-24,0	15,0-16,5	250-260	360-365	25-30	18-23

250	365-380	510	19,5-22,0	14,0	240	350-355	23,5-29	17,5-18
300	340-350	510	20,5-21,5	13,0-14,5	230-235	355	20,5-22,5	16,0-17,0
350	345-355	520-530	20,0-21,0	14,5-15,5	230	355-360	21,5-22,5	14,5
400	345-360	530-550	19,0-21,5	13,5-15,5	220-225	365-370	20,0-20,5	1.1,5-15,0
500	335-345	550	18,5	13,0-14,0	225	380	20,0	13,5-14,5
600	340	560	19,5-21,5	15,0-15,5	225	400-405	19,0-19,5	12,5-13,0
650	335	560	21,0	17,5	235	430	14,5	10,2
700	285	520	15,5	13,5	235	400	12,5	10,5

Преимущества сплава V-10Ti-5Cr над сплавом V-4Ti-4Cr проявляются также при сравнении механических свойств, определенных после испытаний с различной скоростью деформирования. Из данных таблице 11 (и анализа кривых деформирования) следует, что, вследствие деформационного старения, показатели механических свойств у сплава V-10Ti-5Cr более устойчивы и значительно выше, чем у сплава V-4Ti-4Cr [94].

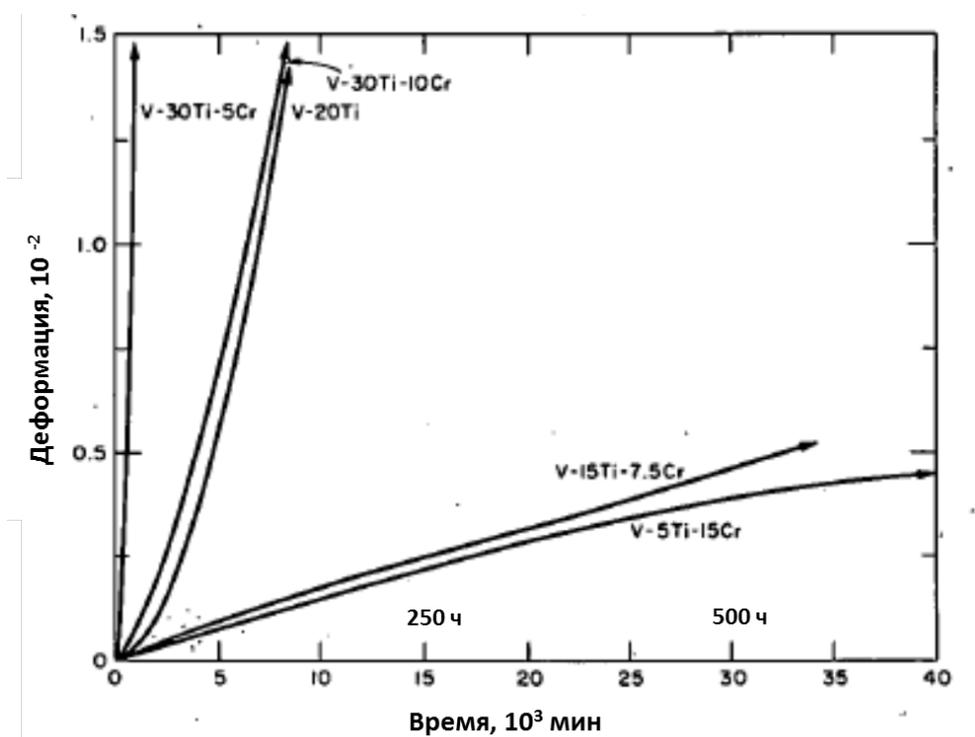
Таблица 11 - Механические свойства сплавов V-Ti-Cr при различных скоростях деформирования

Сплав	T _{исп.} , °C	V _{деф.} , мм/мин	σ _B , МПа	σ _{0,2} , МПа	δ, %
V-10Ti-5Cr 1075-30', вакуум O – 0,040 C – 0,015 N - <0,01	250	0,1	490	310	28
		1	510	310	21
	500	0,1	520	320	24
		1	550	340	20
		10	520	330	25
V-4Ti-4Cr 1075-30', вакуум O – 0,03 C – 0,01 N - <0,01	250	0,1	310	200	29
		1	350	240	26
	500	0,1	390	220	27
		1	380	225	20
		10	330	145	25

Однако, для эксплуатации материалов при высоких температурах кроме механических свойств при кратковременных испытаниях необходимо обеспечить прочность при длительных испытаниях и длительную прочность и сопротивление ползучести.

Анализ многих литературных данных по жаропрочности различных материалов показал, что сплавы ванадия, особенно сплавы с титаном и хромом, обычно показывают высокую ползучесть. Сплавы на основе ванадия подчиняются зависимости между скоростью ползучести и длительной прочностью. Это означает, что легирование влияет на длительную прочность путем изменения скорости ползучести (деформационных процессов).

На рисунке 22 представлены данные по скорости ползучести сплавов ванадия с Ti и Cr при 650 °С. Легирование хромом повышает жаропрочность сплавов ванадия, особенно сплавов с содержанием титана до 5%



б

Рисунок 22 – Длительная прочность (а) и скорость ползучести (б) сплавов ванадия с титаном и хромом при температуре испытаний 650 °С [34]

Зависимость между длительной прочностью и скоростью ползучести может быть ориентиром при выборе сплавов. Сплав с высокой длительной прочностью, вероятно, имеет низкую скорость ползучести. Это подтверждается результатами, представленными на рисунке 23 и 24 [14], которые являются экспериментальными данными по изменению жаропрочности в зависимости от длительности испытаний для сплава V-4Ti-4Cr при разных температурах.

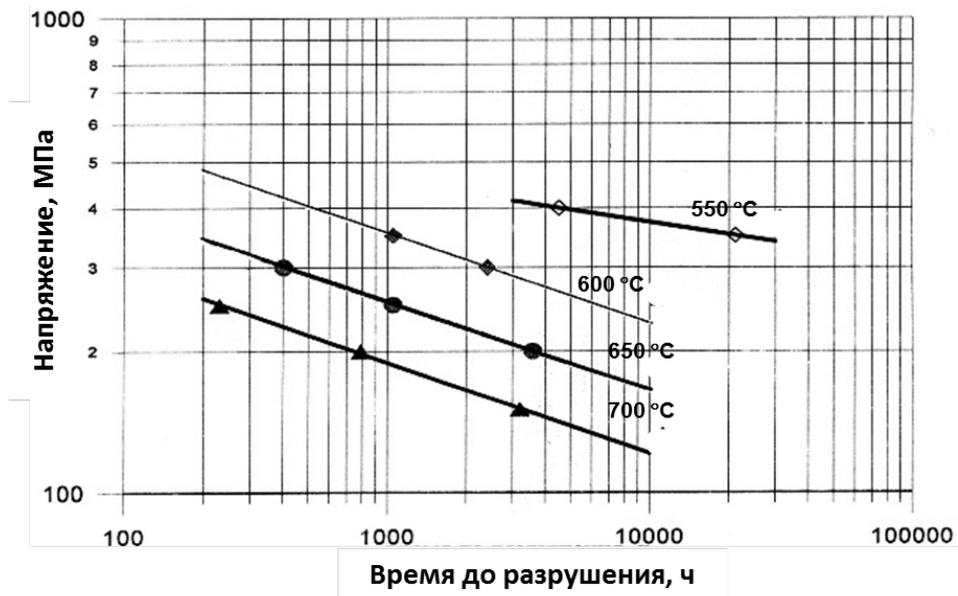


Рисунок 23 - Зависимость времени до разрушения образцов из сплава V-4Ti-4Cr от напряжения при разных температурах

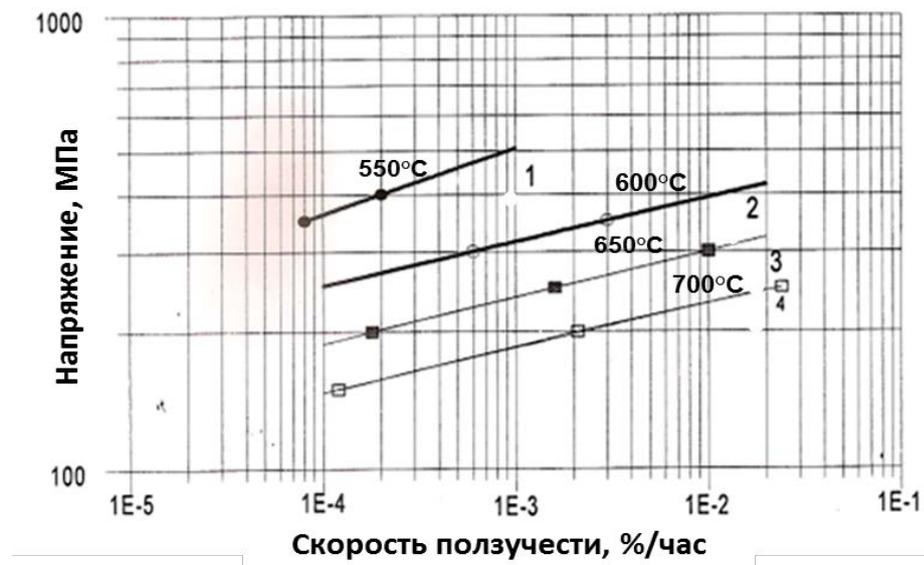


Рисунок 24 - Зависимости скорости установившейся ползучести сплава V-4Cr-4Ti от напряжения

По этим данным видно, что жаропрочность для сплава V-4Ti-4Cr находится на достаточно высоком уровне (длительная прочность 380 - 150 МПа на базе 10^4 ч при скорости ползучести 10^{-4} %/ч) в диапазоне рабочих температур БР, что превосходит жаропрочность наиболее освоенных для таких реакторов аустенитных и феррито-мартенситных сталей.

В таблице 12 представлены сравнительные результаты длительной прочности в зависимости от температуры на базе 10000 ч для сталей аустенитного и феррито-мартенситного классов, а также ванадиевых сплавов системы V-Ti-Cr [14].

Таблице 12 - Жаропрочные свойства феррито-мартенситных, аустенитных сталей и ванадиевых сплавов [14]

Материал, содержание элементов	Длительная прочность $\sigma_{дл}$ на базе 10000 ч в зависимости от температуры				
	Температура, °C				
	550	600	650	700	750
Феррито-мартенситные стали: 12 % Cr, 1 % Mo, W, V	150	90	< 50		-
Аустенитные стали: 16 % Cr, 15 % Ni, 0,5 % Nb, 0,004 B	160	110	80	50	-
Сплавы системы V-Ti-Cr: 92 % V, 4 % Ti, 4 % Cr	370	230	180	140	100
85 % V, 10 % Ti, 5 % Cr	-	300	-	200	-

Преимущество ванадиевых сплавов в сравнении со сталями также наглядно видно из рассмотрения параметрической зависимости длительной прочности сплавов ванадия (рис. 25) [92].

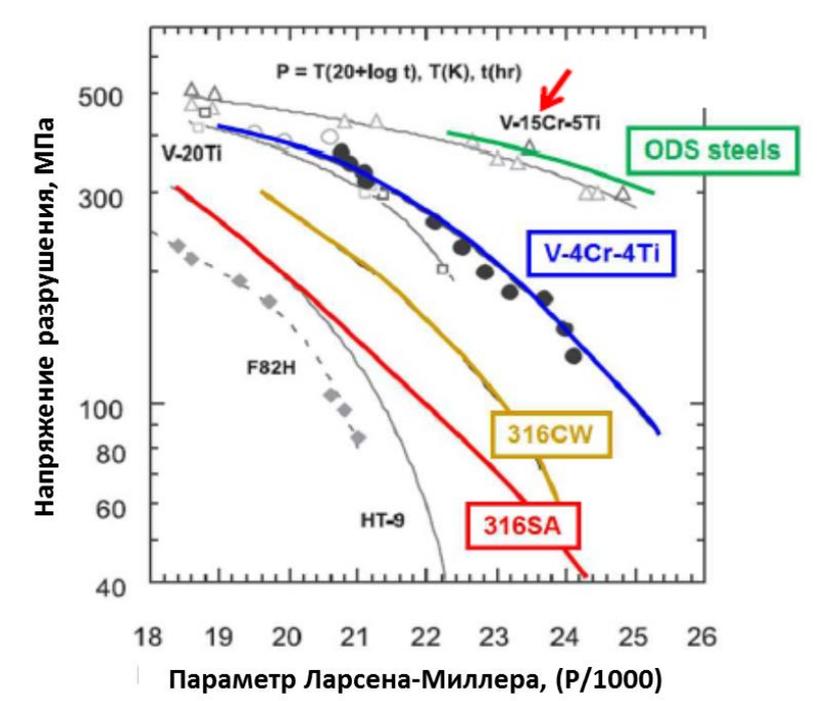


Рисунок 25 - Параметрическая зависимость длительной прочности сплавов ванадия в сравнении со сталями

Таким образом, анализ жаропрочности ванадиевых сплавов показывает, что при рабочих температурах реактора на быстрых нейтронах критерию длительной прочности максимально удовлетворяют только сплавы ванадия системы V-Ti-Cr. Ферритомартенситные стали при температурах выше 600 °С значительно разупрочняются и их использование маловероятно, а рабочая температура для аустенитных сталей не должна превышать 650 °С.

Основные проблемы, возникающие при создании КМ для энергетики, в частности ядерных реакторов, связаны с влиянием облучения на их служебные характеристики. Большинство опубликованных работ и обзоров, посвящены анализу поведения используемых в качестве оболочек твэлов БР аустенитных и ферритомартенситных сталей.

Стали аустенитного класса благодаря удовлетворительному сочетанию служебных свойств: прочность, жаропрочность [95], коррозионная стойкость, хорошая технологичность и освоенность промышленностью считались наиболее предпочтительными материалами для использования в жестких условиях эксплуатации при повышенных температурах, воздействию облучения и одновременно работе в агрессивных средах. Однако, их склонность к высокотемпературному радиационному охрупчиванию и, главное, к вакансионному распуханию существенно сужает возможность достижения необходимых глубоких выгораний ядерного топлива. На температурной шкале распухания этих сталей имеется один или несколько пиков в интервале температур 500 – 650 °С, при этом распухание достигает 4 – 20 %.

В некоторых типах аустенитных нержавеющей сталей распухание может достигать значительных величин: например, у стали 1X18H10T при 500 °С и 70 сна оно достигает 20-30 %.

Хромистые феррито-мартенситные стали, хорошо зарекомендовали себя только до температур ниже 500 °С. Однако основными недостатками таких сталей является их склонность к низкотемпературному радиационному охрупчиванию и существенное разупрочнение в процессе нейтронного облучения при температурах более 550 °С. Кроме того, при температурах до 500 °С у этих сталей также проявляется склонность к вакансионному распуханию (рис.26).

Результаты исследований вакансионного распухания модельных железохромовых сплавов и промышленных ферритомартенситных сталей показали, что установленная скорость накопления повреждения при распухании сплавов с ОЦК решеткой несколько меньше, чем для сплавов с ГЦК решеткой, но значительно больше, чем полагали ранее [99].

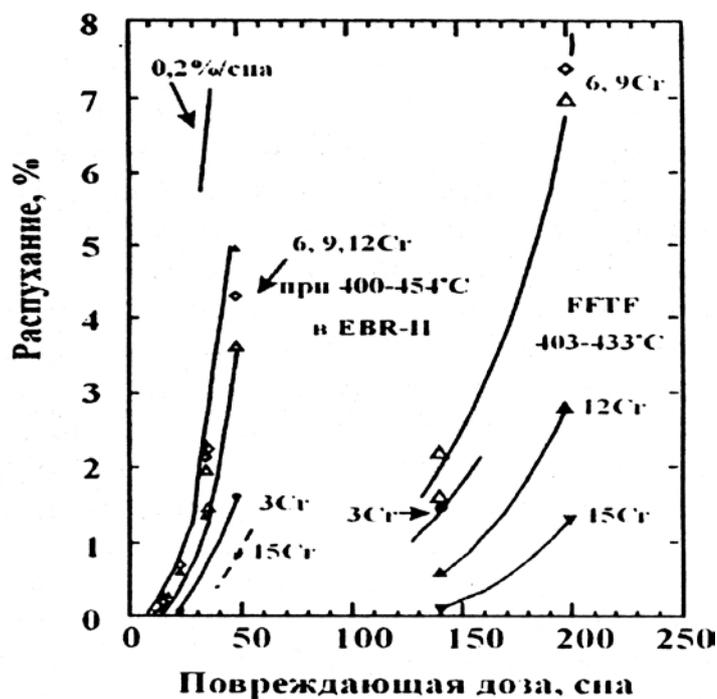


Рисунок 26 - Сравнение распухания бинарных Fe-Cr сплавов в реакторах EBR-II и FFTF-MOTA [99]

Итак, ОЦК сплавы могут иметь дозную зависимость распухания более, чем 0,2 %/сна, что значительно отличается от представлений, констатирующих, что ферритные стали распухают всегда в меньшей степени в сравнении с другими материалами. Этот вывод очень важен для дальнейшего применения ферритных сталей как радиационностойкого КМ.

Результаты экспериментов по облучению ванадиевых сплавов с титаном и хромом свидетельствуют о крайне незначительном изменении механических свойств (в том числе и температуры хрупко-вязкого перехода $T_{хр}$) при температуре облучения 420 - 600 °C и выше. Облучение при температурах ниже 400 °C приводит к более существенному изменению свойств сплавов, однако при этом признаков охрупчивания ванадиевых сплавов не наблюдается (рис. 27) [14, 45, 60, 96]. В отличие от сталей, в сплавах ванадия не наблюдается явного перехода из вязкого состояния в хрупкое с температурой и облучением, а наблюдается только некоторое изменение пластических характеристик.

Легирование хромом сплавов V-Ti снижает эффект высокотемпературного радиационного охрупчивания, но высокохромистые (более 5%) сплавы становятся склонными к низкотемпературному радиационному охрупчиванию. Поэтому оптимальным следует считать легирование ванадия титаном и хромом с суммарным их количеством 10-15 % и отношением содержания титан/хром = 2/1. Облучение сплавов

такого состава в интервале температур 400-700 °С не приводит к существенному изменению прочностных свойств и относительного удлинения (рис.27) [14].

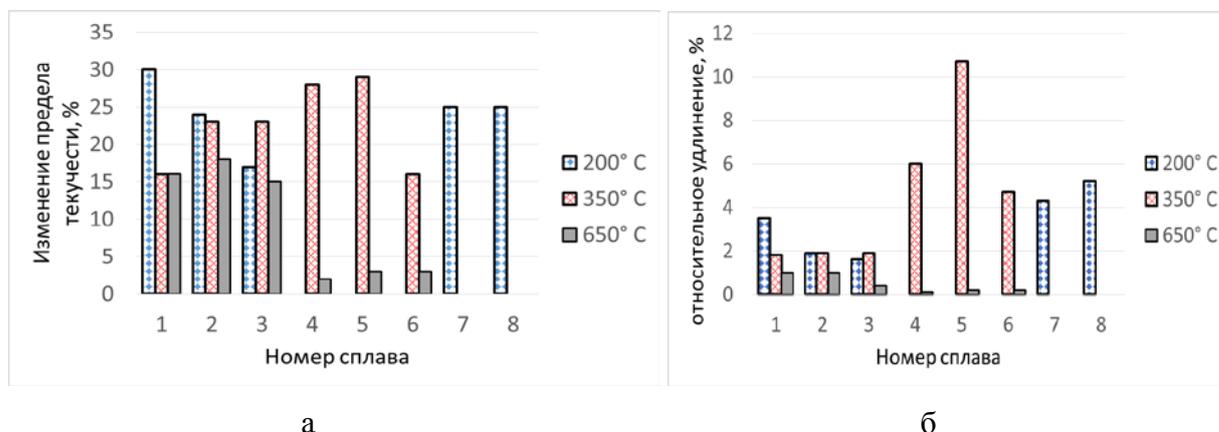


Рисунок 27 - Изменение предела текучести (а) и относительного удлинения (б) образцов в зависимости от температуры испытания [14]: температура облучения $V = 780\text{ °C}$ (1) и 330 °C (4), сплава $V-4Ti-4Cr = 450\text{ °C}$ (2), 330 °C (5), 33 К (7) и сплава $V-10Ti-5Cr = 450\text{ °C}$ (3), 330 °C (6), 33 К (8)

У всех сплавов после облучения возрастает предел прочности и текучести, а пластичность понижается по сравнению с исходными значениями. В области низких температур до 200-300 °С полное охрупчивание характерно только для чистого ванадия.

Зависимости плотности ванадиевых сплавов от дозы облучения при 420 С и 600 °С, показывают, что наименьшее распухание (до 0,2 %) наблюдается в сплаве $V-4Ti-4Cr$, при этом дополнительное легирование хромом приводит к увеличению распухания.

Оценка уровня повреждения структуры сплавов ванадия показала, что сплав $V-4Ti-4Cr$ более стабильный под облучением и имеет более низкий уровень накопления вакансий, чем сплавы ванадия с большим количеством хрома $V-5\%Ti-(10-15)\%Cr$.

Относительно применения сплавов ванадия в атомной энергетике следует отметить, что еще в 20 веке целый ряд ванадиевых сплавов разрабатывался по программе оболочечных материалов для БР. Однако, эксперименты в Англии и СССР показали полную непригодность ванадиевых сплавов при работе в натриевом теплоносителе [14].

Испытания образцов сплавов ванадия в реакторе БН-600 (флюенс $\sim 45\text{ сна}$, температура 440 °С) в проточном натриевом теплоносителе с 2 ppm N_2 , 30 ppm С) показали неудовлетворительную стойкость всех сплавов, кроме $V-20Ti-10Cr$. Однако, эти результаты не гарантируют сплавы $V-Ti-Cr$ от деградации при более высоких температурах как было показано выше. Сплавы ванадия достаточно стойки в литиевом теплоносителе применительно к ТЯР.

Однако, низкая коррозионная стойкость в жидкометаллических теплоносителях с примесями кислорода и азота препятствует использованию сплавов ванадия в реакторах на быстрых нейтронах.

Проведенный анализ показывает, что в настоящее время не существует КМ способного удовлетворять всем необходимым требованиям при сверхвысоких параметрах работы установок нового поколения.

По комплексу физико-механических свойств, жаропрочности и стабильности при облучении наиболее перспективными представляются сплавы системы V-Ti-Cr, а именно сплавы V-(4-10)Ti-(4-5)Cr. Вместе с тем ванадиевые сплавы (в том числе системы V-Ti-Cr) никак нельзя рассматривать как КМ для изделий, работающих при температурах выше 500 °С без их защиты от воздействия агрессивной среды (воздух, газы с примесями, жидкометаллические теплоносители) при их производстве и эксплуатации. Поэтому ванадиевые сплавы могут быть применимы как жаропрочный и радиационностойкий КМ только тогда, когда металл защищен от воздействия агрессивных сред, в частности, покрыт с поверхности слоем коррозионностойкого материала.

1.3 Особенности получения многослойных материалов

1.3.1 Получение многослойных металлических материалов

Основные способы создания слоистых металлических материалов

Существуют различные способы получения слоистых металлических материалов, которые зачастую могут рассматриваться не как альтернативные, а как дополняющие друг друга. Эти способы можно классифицировать по следующим признакам:

- стадия в технологической цепочке, на которой происходит соединение разнородных материалов (ранняя - получение слитка, средняя - получение полуфабрикатов, поздняя - завершающие этапы получения готовой продукции);
- агрегатное состояние металлов в зоне контакта (твердое-твердое, твердое-жидкое, жидкое-жидкое);
- наличие или отсутствие пластического деформирования одного из слоев, использование промежуточного агента для соединения (клей, припой, флюс, прослойки и т.д.);
- использование для создания соединения определенных условий процесса (давление, температура, среда и т.п.).

К основным способам соединения разнородных металлических материалов относятся: совместная пластическая деформация, сварка взрывом, литье, наплавка, пайка, холодная сварка, диффузионная сварка, напыление покрытий, электролиз (гальванические методы). Менее часто используются такие методы как нанесение порошковых покрытий, ультразвуковая сварка, конденсация (испарение и осаждение), сварка трением, и даже склеивание и механическое закрепление.

Пластическая деформация является одним из наиболее распространенных и часто используемых методов соединения разнородных материалов, так как существует оборудование и технология изготовления составных заготовок [100, 101]. К конкретным технологиям, с помощью которых совместная пластическая деформация может быть реализована относятся: горячая и холодная прокатка, осадка, прессование, волочение. Сущность метода состоит в совместной деформации листов или других изделий из разнородных материалов, собранных в пакет (иногда данный способ называют также «пакетной» прокаткой), в результате которого происходит схватывание материала под действием давления и температуры. К недостаткам данного метода можно отнести неравномерность переходного слоя, разнотолщинность соединяемых элементов по периметру, шероховатость поверхности составной заготовки, а также необходимость проведения процесса в вакуумированном пакете.

Получение многослойных материалов методом совместной пластической деформации

Одним из основных вариантов совместной деформации материалов является так называемая «пакетная» прокатка, основными этапами которой являются: подготовка составляющих пакета, сборка «пакета», нагрев и прокатка пакета, резка, термическая обработка, отделка и контроль качества.

Деформация может осуществляться как в горячем состоянии, так и в холодном, при этом наибольшее распространение получил именно метод горячей прокатки.

Для защиты и предотвращения возникновения во время нагрева прокатки оксидных пленок, а также поглощения активных газов воздуха у чувствительных к данному процессу материалов (тугоплавкие и редкие металлы и сплавы) на контактную поверхность наносят покрытия (электролитическими методами, наплавкой, напылением), герметизируют электросваркой, вводят внутрь пакета пиррофорные вещества (порошки титана, алюминия и др.), связывающие кислород и азот, а также вакуумируют пакеты и продувают их инертными газами, либо проводят прокатку на вакуумных станах.

При совместной горячей пластической деформации в процессе соединения компонентов происходит смятие неровностей поверхностных слоев, частичное разрушение окисных пленок на контактных поверхностях металлов вследствие вдавливания острых микронеровностей и увеличения поверхности из-за значительной вытяжки (рисунок 28, а). На этом этапе в отдельных малых областях возникает непосредственный контакт чистых поверхностей, происходит объединение кристаллических решеток за счет сил химического взаимодействия, т. е. появляются так называемые узлы взаимодействия (K_1, K_2, K_3, \dots), между которыми остаются замкнутые полости, содержащие остаточные газы. При последующей пластической деформации узлы взаимодействия расширяются и превращаются в зоны взаимодействия (m_1, m_2, m_3, \dots) (рисунок 28, б), что приводит к увеличению общей площади взаимодействия, уменьшению свободной энергии контактирующих поверхностей. При этом создаются благоприятные условия для развития диффузионных процессов из-за появления при высокой температуре, вблизи границы раздела зон, областей с повышенным содержанием вакансий, дислокаций и других структурных дефектов. В результате в зоне соединения формируется особая «переходная» (сварочная) зона переменного состава и сложного строения [102].

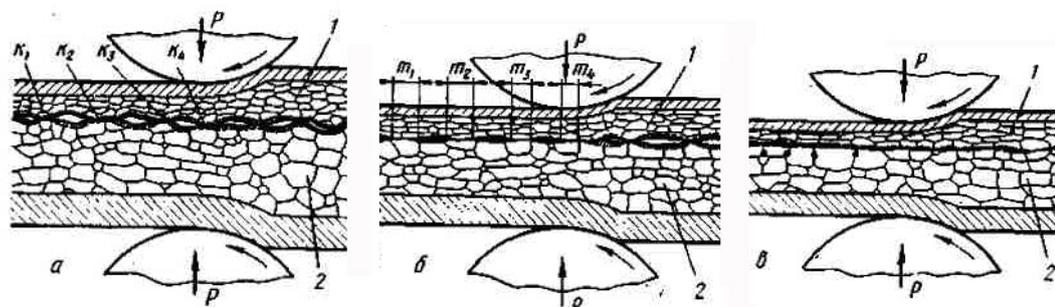


Рисунок 28 – Образование соединения между разнородными металлами (1, 2) при соединении прокаткой (заштрихованы контактирующие с валком зоны, в которых вследствие более интенсивного охлаждения размер и форма зерен отличается от основного металла) [102]

Далее зоны взаимодействия начинают расширяться, в результате чего граница соединения превращается в непрерывную межфазную границу (рисунок 28, в). Различная термодинамическая активность диффундирующих элементов в сплавах различного состава ускоряет диффузионные процессы. Одновременно с этим происходит процесс растворения окисных плёнок, чему способствуют рекристаллизационные процессы и другие структурные превращения [103].

Особенностью деформации слоистых композиций является неравномерность ее распределения между слоями вследствие различия свойств составляющих ее материалов. Кроме того, деформация слоистого тела в отличие от монолитного, происходит в условиях межслойного трения [101]. Соотношение прочностных свойств металлов, толщин слоев, параметры очага деформации, коэффициент внешнего и межслойного трения и расположение слоев в заготовке оказывают влияние на неравномерность деформации слоев по высоте. Важно, что обеспечение равномерности деформации приводит к повышению прочности соединения слоев.

Холодную прокатку или холодное плакирование можно использовать для получения тех слоистых разнородных материалов, которые имеют достаточную пластичность при холодном деформировании. После холодной прокатки обычно следует промежуточная термическая обработка, дальнейшая прокатка и окончательная термообработка.

В процессе горячей или холодной прокатки при получении слоистых металлических материалов, а также промежуточных и окончательных термических обработок, происходит формирование «переходной зоны», характеризующей перенос элементов через границу контакта в обе стороны. Параметры процессов и характеристики соединяемых материалов влияют на размер этой зоны. При деформации, ширина «переходной зоны» уменьшается, но как правило в меньшей степени, чем уменьшается толщина самого биметалла. Термическая обработка слоистого материала приводит к увеличению ширины «переходной зоны», а также вызывает изменения в характере распределения основных элементов в ней. Свойства «переходной зоны» могут отличаться от составляющих слоев, что вызывает дополнительные напряжения в этой зоне и даже может вызывать ее микроразрушение при последующей деформации [103].

1.3.2 Опыт производства многослойных металлических труб

Производство биметаллических и многослойных труб различного диаметра с разной толщиной стенки освоено для различных применений (антифрикционные, проводниковые и коррозионностойкие) в России и за рубежом [100-105].

К основным способам производства биметаллических и многослойных труб, которые отличаются друг от друга методом изготовления многослойной заготовки и видом используемой деформации или другого способа соединения слоёв, относятся: литье, совместная пластическая деформация, сварка взрывом, диффузионная сварка [101].

Для соединения слоёв за счёт пластической деформации применяют такие способы как: прессование (выдавливание) составных заготовок, состоящих из вставленных друг в друга гильз соединяемых материалов; внедрение трубной гильзы при горячей прошивке сплошной заготовки с последующим прессованием (выдавливанием) плакированной трубы; выдавливание составных полых тел; холодная прокатка или волочение вставленных друг в друга труб с последующей диффузионной сваркой металлов соединяемых слоёв при термообработке. В качестве исходных заготовок, используют находящиеся в плотном соприкосновении или предварительно соединенные какими-либо методами (сварка и др.) между собой многослойные трубы. Межслойное пространство труб, собранных в составные заготовки герметизируют путем отбортовки, обжима или раздачи.

В качестве успешного примера многослойной металлической трубы для сверхвысоких условий эксплуатации можно привести разработку и получение многослойных оболочек твэлов для тепловых реакторов на основе циркониевых сплавов за рубежом, разработанные компаниями General Electric и Siemens [104 - 105]. Разработанная многослойная оболочка, полученная методами совместной пластической деформации (со-экструзии), получила название Triclad. Схема оболочки Triclad и микроструктура зоны соединения барьерного слоя из чистого циркония и Циркалоя-2 показана на рисунке 29.

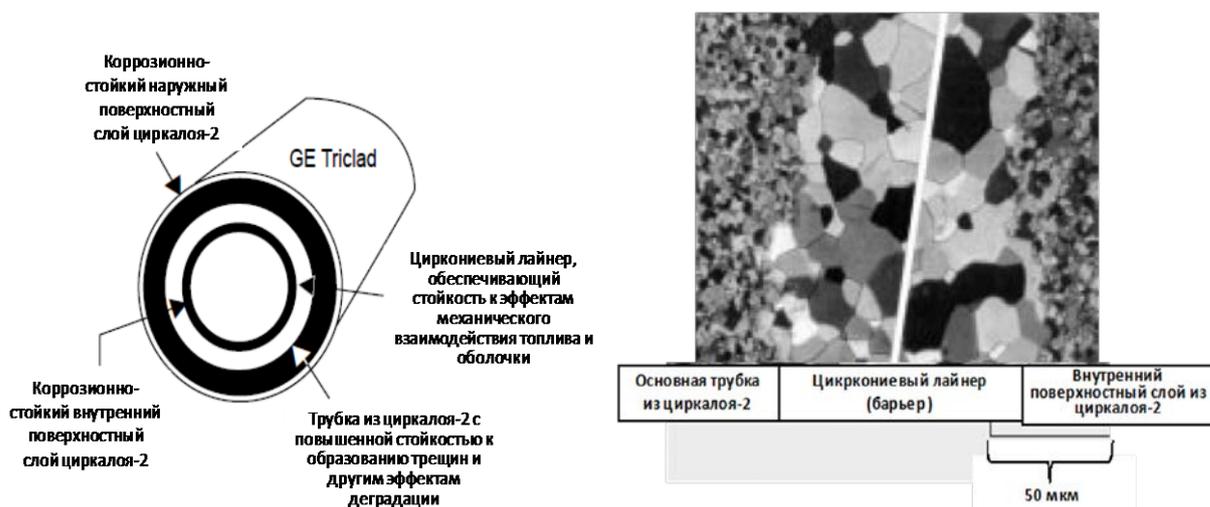


Рисунок 29 – Схема и микроструктура слоев (редукционной прокатки и отжига) оболочки Triclad [105]

Видно, что деформационно-термическая обработка, включающая промежуточные отжиги, фактически убирает физическую границу между материалами. Было

продемонстрировано, что данное соединение характеризуется высокой адгезией и прочностью связи [104 - 105].

Таким образом, в России и за рубежом технологии биметаллических металлических труб нашли применение в целом ряде секторов экономики, таких как химическая, нефтехимическая и целлюлозно-бумажная промышленность, нефтедобыча, энергетика (в том числе ядерная), в климатическом (кондиционеры) и холодильном оборудовании, а также для других применений. Как правило, использование таких труб диктуется стремлением к нахождению оптимальных, по критерию эффективность/стоимость, конструктивных решений, связанных с использованием труб в условиях интенсивных механических нагрузок в коррозионно-активной среде, зачастую при высоких температурах и давлениях.

Несмотря на имеющиеся значительные экспериментальные и теоретические разработки, в области производства биметаллических труб остается ряд важных научных и практических вопросов, которые касаются определения оптимальных технологических параметров изготовления труб с новыми сочетаниями металлов, исследования истечения металлов при совместной пластической деформации, напряжений в слоях и на границе между ними при нагреве, деформации и последующем переделе заготовок в трубы, исследования границы сварки и диффузии элементов при изготовлении и в процессе эксплуатации труб, природы схватывания свариваемых металлов, изменения их кристаллической решетки и физико-химических свойств, причин возникновения в трубах хрупких фаз (в том числе тугоплавких и фаз на основе титана) .

Прочное соединение слоев по всей поверхности контакта слоистых металлических материалов является важнейшей задачей при их создании. Принято считать, что в основе соединения разнородных материалов в твердом состоянии лежит явление схватывания, т.е. образование металлической связи между атомами соединяемых поверхностей, которые должны быть свободными от оксидных пленок и адсорбированных слоев и находиться в состоянии физического контакта. При сближении разнородных металлов физический контакт сначала образуется на отдельных локальных участках, поскольку на поверхности металлов всегда есть микронеровности, при дальнейшей деформации число таких участков возрастает вплоть до образования сплошных зон схватывания [103].

Образование прочного соединения зависит от процессов на границе раздела (поверхностного и межфазного натяжения, смачивания и др.), а также от характеристик соединяемых материалов и от технологических параметров процесса соединения. При этом важнейшей характеристикой соединяемых материалов является состояние контактных поверхностей.

Негативно влияет на способность материалов к схватыванию и даже может приводить к отслоению плакирующего слоя следующие факторы:

- шероховатость поверхности, наличие оксидных пленок, адсорбированных слоев воды, масел, газов и загрязнений на поверхности. С помощью таких поверхностных обработок как травление, обезжиривание, механическая обработка можно избавиться от адсорбированных слоев загрязнений, а избавление от оксидных пленок является более трудной задачей. Исследования влияния шероховатости поверхности на прочность соединения слоев показывают, что повышение чистоты обработки поверхности практически не влияет на прочность соединения слоев, хотя сильная шероховатость при тонких слоях может приводить к разнотолщинности [103];

- химический состав, из-за повышения прочностных свойств металлов и изменения микроструктуры, так как повышенное содержание примесей и легирующих элементов, упрочняющих материал мешает пластическому течению материала, а также выделения второй фазы в результате легирования могут препятствовать схватыванию.

Соединяемые материалы должны обладать взаимной растворимостью, которая определяется подобием кристаллических решеток, разницей в атомных радиусах и величиной электроотрицательности, характеризующей энергию связи между соединяемыми элементами.

1.4 Выводы и постановка задач исследования

Выполненный анализ литературных источников позволил сделать следующие выводы:

1) в связи с ужесточением требований к надежности, безопасности и экологическим характеристикам материалов, например, ответственных элементов активной зоны БР нового поколения, работающих в жестких условиях (максимальное выгорание 20 % тяжелых атомов, работоспособность при повреждающей дозе 180-200 сна, перепаде температур (370-700 °С), $\sigma_{10000}^{600} \geq 100$ МПа), а также с существенным повышением рабочих параметров (температуры, флюенса, термомеханических напряжений, ресурса), материалы разработанные на сегодняшний день не могут обеспечить надежную работу установок;

2) на основании многочисленных экспериментов и в соответствии с требованиями, предъявляемыми к КМ для энергетики со сверхжесткими условиями эксплуатации, в том числе для оболочек твэлов БР в условиях ЗЯТЦ, наиболее перспективными являются ванадиевые сплавы системы V - Ti – Cr;

3) существует достаточное количество данных по жаропрочности и радиационностойкости ванадиевых сплавов и показано, что ванадиевые сплавы типа V–(5–10) %Ti–(4–6)% Cr имеют ряд преимуществ по сравнению со сталями аустенитного и ферритно-мартенситного классов, прежде всего высокую кратковременную и длительную прочность при температурах до 800 °С и значительную радиационную стойкость, а значит являются перспективным КМ для сверхжестких условий эксплуатации;

4) ввиду способности ванадиевых сплавов интенсивно растворять кислород и азот в случае использования их в качестве КМ их необходимо защищать с поверхности коррозионностойкими материалами, например, путем создания многослойных композиций.

Анализ результатов российских и зарубежных исследований показал, что на момент начала работы такого трехслойного жаропрочного, радиационностойкого и коррозионностойкого материала на основе ванадиевых сплавов не существовало, и не был разработан и опробован в промышленном эксперименте способ и технологические режимы получения изделий из такого материала. Также отсутствовали экспериментальные данные о структуре, механических свойствах и технологичности такого трехслойного материала при изготовлении тонкостенных изделий. Решению перечисленных задач посвящается диссертационная работа.

2 Материалы и методы исследования

2.1 Выбор сплавов - компонентов трехслойного материала

Трехслойный материал «сталь/ванадиевый сплав/сталь» должен обладать комплексом свойств, сочетающим высокую жаропрочность, стабильность свойств при циклическом изменении температуры и рабочих механических напряжениях, высокую радиационную стойкость, высокую коррозионную стойкость в жидкометаллических теплоносителях и в среде бассейна выдержки, а также достаточную технологичность, необходимую для промышленного производства длинномерных тонкостенных изделий.

Применительно к активной зоне БР, работающих в ЗЯТЦ, материал для оболочек твэлов должен удовлетворять следующим основным требованиям [10, 11, 14, 30, 39, 67, 94 - 97]:

1) сохранять работоспособность при выгорании топлива до 18-20% т.а. и повреждающей дозе 180-200 сна при большом перепаде температур по высоте оболочки (370-700 °С);

2) иметь следующие механические свойства при температурах штатной эксплуатации и до 850 °С при локальных перегревах оболочки и увеличенном сроке службы при флюенсах 3×10^{23} 1/см² (E>0), 2×10^{23} 1/см² (E>0,1 МэВ) и до $4,5 \times 10^{23}$ 1/см² при повышении выгорания до 135-150 МВт сут/кг U:

- предел прочности в исходном состоянии при 700 °С более 150 МПа;
- предел длительной прочности при 700 °С на 10⁴ ч, не менее 100 МПа;
- остаточная пластичность (после облучения 150 - 180 сна, 20 % т.а.): относительное удлинение более 0,5 %, остаточная окружная деформация менее 5 %;
- радиационные характеристики при максимальных повреждающих дозах: радиационное распухание менее 10 %; радиационная ползучесть менее 3 %

3) иметь высокую коррозионную стойкость: химическую совместимость с топливом (МОКС или нитридным) и продуктами деления, потоком ЖМТ и средой бассейна выдержки; отсутствие взаимодействия с теплоносителем и топливом в течение длительного времени до 25×10^3 часов в диапазоне температур от 300 °С до 700 °С, в условиях нейтронного потока плотностью 10^{16} см⁻²с⁻¹.

Для удовлетворения перечисленным требованиям в качестве материала основы трехслойного материала были рассмотрены ванадиевые сплавы системы V-Ti-Cr, а материала для защиты поверхности - коррозионностойкие стали.

Проведенный в главе 1 анализ данных по свойствам сплавов системы V-Ti-Cr показал, что сплавы этой системы можно рассматривать в качестве перспективного КМ для энергетических установок со сверхжесткими условиями эксплуатации, как материал в наибольшей степени удовлетворяющий требованиям высокой жаропрочности и радиационной стойкости.

Ванадиевые сплавы типа V – (5-10) %Ti – (4-6) %Cr имеют ряд преимуществ по сравнению со сталями аустенитного и ферритно-мартенситного классов, применяемыми в настоящее время для изготовления ответственных элементов активных зон БР: более высокую прочность при температурах до 800 °С, низкий уровень наведенной активности и быстрый ее спад, высокое значение параметра термостойкости, высокую радиационную стойкость, отсутствие высокотемпературного охрупчивания и распухания.

Вместе с тем, ванадиевые сплавы интенсивно растворяют кислород и азот, и поэтому их использование в качестве КМ при температурах выше 400 °С требует защиты поверхности коррозионностойкими материалами, например, коррозионностойкими сталями.

Существенным фактором, определяющим коррозионную стойкость КМ в ЖМТ является содержание неметаллических примесей. Для коррозии материала в натрии и свинце определяющей примесью является содержание в них кислорода. Коррозионная стойкость КМ в ЖМТ высокой чистоты уменьшается в ряду: ванадий и его сплавы, хромистые ферритные стали, хромоникелевые аустенитные стали [106].

Анализ коррозионной стойкости сталей показывает, что при температурах до 650 °С и при перепаде температур не более 150 °С могут успешно использоваться аустенитные хромоникелевые стали с низким содержанием углерода и содержанием кислорода не более 0,01 - 0,02 %. Однако, аустенитные стали более чувствительны к примесям кислорода, чем ферритные нержавеющие стали. При содержании кислорода более 0,02 % происходит охрупчивание аустенитных сталей уже при 350 °С [106 - 109]. При температурах выше 650 °С в жидком натрии, калии и их сплавах наблюдается селективное растворение никеля в коррозионностойких сталях. Наиболее агрессивным по отношению к коррозионностойким сталям является расплавленный литий, особенно при температурах выше 750 °С [109].

Поэтому, в качестве материала защиты ванадиевого сплава от коррозии наиболее перспективны коррозионностойкие стали с 10 - 17 % Cr ферритного и феррито-мартенситного классов с содержанием 0,08 - 0,25 % С, обладающие наилучшей коррозионной стойкостью как в атмосферных условиях, так и в среде ЖМТ (натрий, литий, свинец, например, стали 10X17C2МБ, ЭИ853). Эти стали сохраняют высокую

коррозионностойкую стойкость при температурах до 700 - 800 °С и применяются в аппаратуре для переработки сернистой нефти, для изготовления лопаток паровых турбин и компрессоров, клапанов гидравлических прессов [108 - 114]. Характеристики коррозионной стойкости некоторых ферритных сталей типа X17 в ЖМТ быстрых реакторов представлены в таблице 14.

Таблица 14 - Коррозионная стойкость ферритных сталей типа X17 в ЖМТ [109]

Материал Ферритные стали:	Теплоноситель	Условия испытаний				Скорость коррозии, мкм/год
		T _{исп} , °С	Состояние теплоносителя	Содержание кислорода	Временная база, часы	
X17	Натрий	600	Поток	Низкое и повышенное	> 2000	< 20
X17M2СБ		-				
X18С3	Свинец	700				
X18С2ВБМФАЮ						
X18МВБФС2АЮ	Свинец-висмут					

Хромистые коррозионностойкие стали, особенно стали ферритного класса с содержанием хрома до 25 %, дополнительно легированные кремнием и молибденом, по показателю коррозионной стойкости совместимы со свинцовым теплоносителем до 700°С и выше из-за формирования на поверхности КМ защитного слоя оксидов, не взаимодействующих со свинцом [109]. В натрии реакторной чистоты коррозионностойкие хромистые ферритные стали обладают высокой коррозионной стойкостью, причем превосходят хромоникелевые аустенитные стали [108-114].

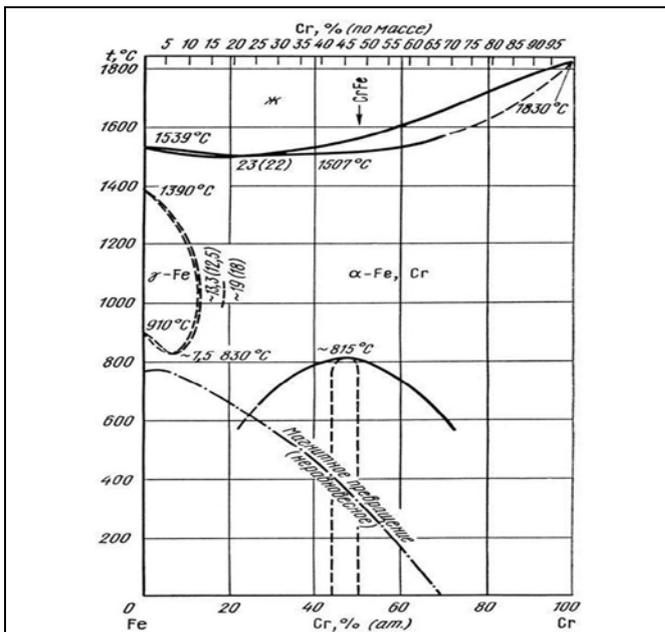
Таким образом, материалами, в наибольшей степени удовлетворяющим критерию коррозионной стойкости в среде ЖМТ (Li, Pb, Na) реакторной чистоты, в воде бассейна выдержки и в атмосферных условиях являются хромистые ферритные стали типа X17.

Кроме собственно коррозионных свойств, важным фактором при выборе материала защитного покрытия, является возможность обеспечения его прочного соединения с основным металлом путем образования диффузионного слоя твердого раствора компонентов в зоне контакта материалов.

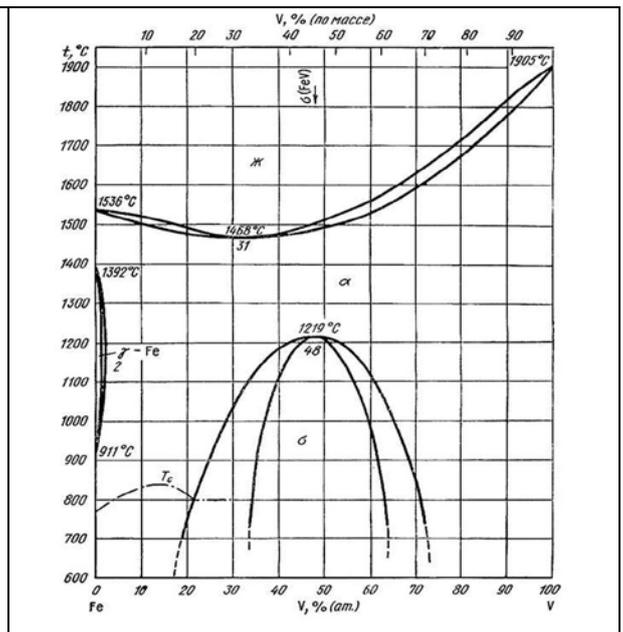
Анализ диаграмм состояния Fe-Cr; Fe-V; Ti-V; Ni-V; V-Cr; Nb-Fe на рисунке 30, позволяет прогнозировать хорошую свариваемость композиций ванадиевого сплава и ферритной стали с образованием диффузионного слоя между сплавом ванадия и сталью и,

как следствие, возможность получения, монокристаллического многослойного материала с однородным распределением свойств. Образование непрерывных рядов твердых растворов ванадия с α -Fe, β -Ti и Cr исключает возможность образования хрупких соединений (рис. 30 а, б, в, г).

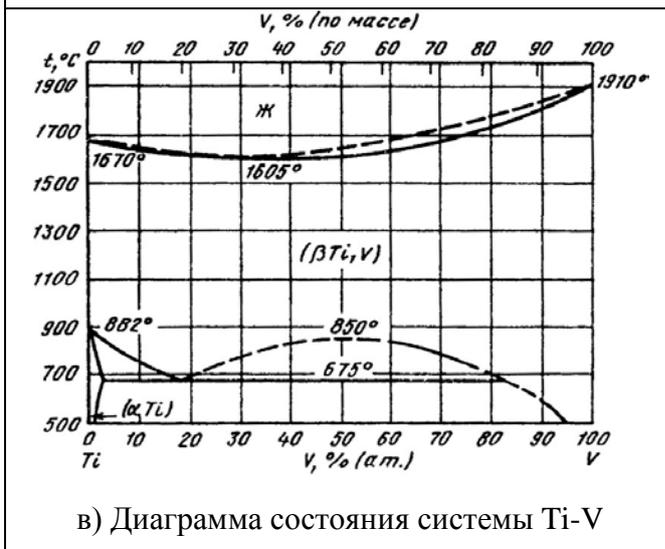
Использование, в качестве материала защиты более жаропрочных ниобиевых сплавов или аустенитных сталей с никелем, невозможно из-за образования хрупких интерметаллидных соединений при взаимодействии железа и ниобия, ванадия и никеля (см. рис. 30 е, ж).



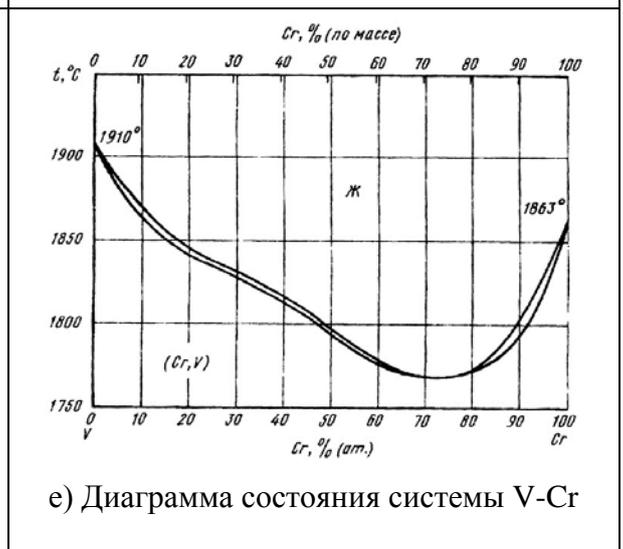
а) Диаграмма состояния системы Fe-Cr



б) Диаграмма состояния системы Fe-V



в) Диаграмма состояния системы Ti-V



г) Диаграмма состояния системы V-Cr

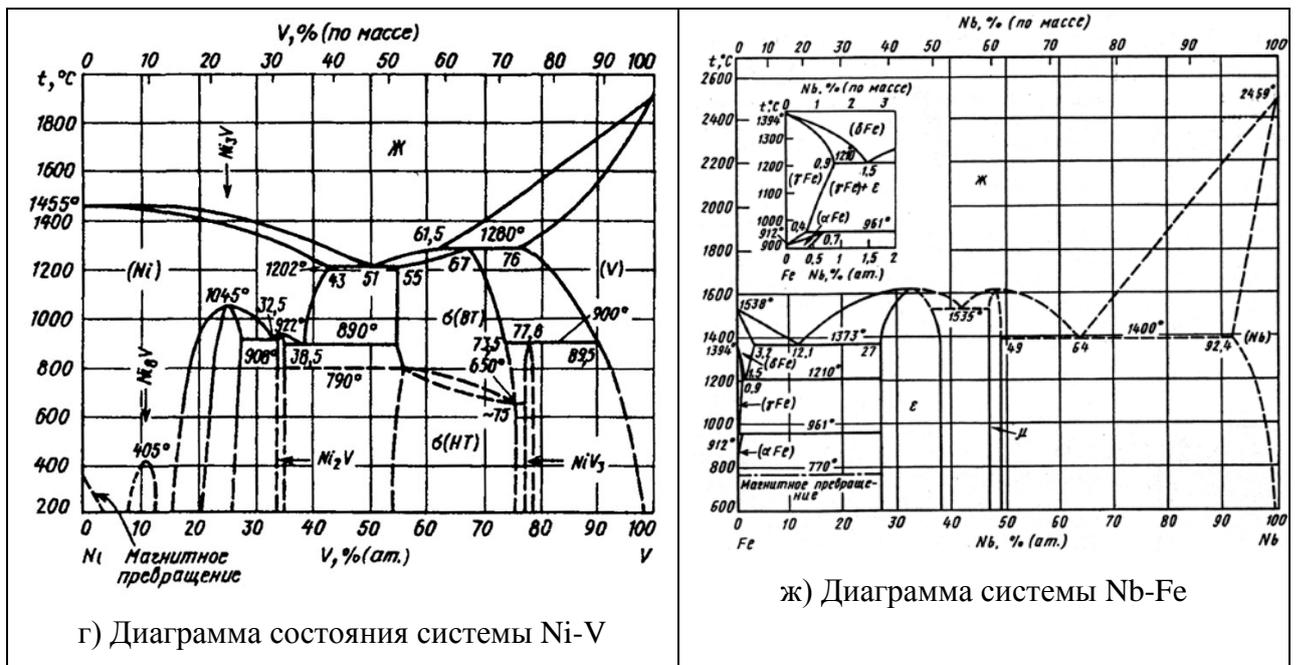


Рисунок 30 - Диаграммы состояния систем:

а) Fe-Cr; б) Fe-V; в) Ti-V; г) V-Cr; е) Ni-V; ж) Nb-Fe [29]

При выборе материала защиты необходимо так же учитывать их физические свойства. Соединяемые материалы должны иметь близкие значения характеристик упругости, термического расширения и теплопроводности.

Анализ физических свойств возможных материалов для защиты ванадиевых сплавов показал, что наиболее подходящим материалом являются хромистые коррозионностойкие ферритные стали, физические свойства которых сопоставимы со свойствами сплавов ванадия. Сплавы ванадия и хромистые ферритные стали имеют близкие значения теплопроводности и коэффициент термического расширения (табл.15):

а) коэффициент термического расширения (α), который определяет термические напряжения при нагревах и охлаждениях для сплавов системы V-Ti-Cr составляет 10×10^6 , K^{-1} , а для в ферритных сталей 12×10^6 , K^{-1} ;

б) коэффициенты Пуассона (μ) сплавов системы V-Ti-Cr и ферритных сталей имеют близкие значения и при температуре 600 °C составляют 0,25-0,35;

в) коэффициент теплопроводности (λ) сплавов V-Ti-Cr и ферритных сталей также совпадают и составляет 29 – 33 Вт/(м·К).

Таблица 15 - Упругие и теплофизические свойства КМ [8, 10, 11, 14]

Материал	T-ра, °C	λ , Вт/м·К	$\alpha \cdot 10^6$, K^{-1}	E·10 ³ , МПа	μ
Ферритные стали	600	27-32	12	150-185	0,25-0,35

Аустенитные стали	300	20	17	180	0,35
V-4Ti-4Cr	600	33	10	125	0,37
V-10Ti-5Cr	600	30	10	120	0,32

Таким образом, в качестве материалов – компонентов для создания трехслойного жаропрочного, радиационностойкого и коррозионностойкого материала были выбраны: для материала основы - ванадиевые сплавы системы V-(4-10)Ti-(4-6)Cr; для материала защиты – коррозионностойкие стали типа X13 – X17.

2.2 Химический состав и структура материалов - компонентов

В качестве исходных материалов основы для получения трехслойного материала были использованы прутки и трубные заготовки из наиболее освоенных промышленностью ванадиевого сплава V-4Ti-4Cr и более прочного сплава V-10Ti-5Cr.

В качестве материала-покрытия для защиты ванадиевых сплавов использовали сталь ферритного класса 08X17T и сталь ферритно-мартенситного класса 20X13. Сталь ферритного класса 08X17T является наиболее близкой к сплавам ванадия по уровню физических свойств и обладает высокой коррозионной стойкостью в атмосферных условиях и в среде жидкометаллических теплоносителей. Сталь 20X13 является более прочной и дешевой, а также наиболее освоенная промышленностью и широко используется в реакторной технике. В работе использовали листы и трубные заготовки из сталей 08X17T и 20X13.

Химический состав исходных материалов представлен в таблице 16, а микроструктура материала-компонентов в исходном состоянии показан на рисунке 31.

Таблица 16 – Химический состав сплавов – компонентов трехслойного материала

Материал	Содержание элементов, масс. %					
	Fe	V	C	Cr	Ti	Другие
V-4Ti-4Cr	–	Осн.	0,010 – 0,015	3 – 5	3 – 5	N ≤ 0,011; O ≤ 0,02
V-10Ti-5Cr	-	Осн.	0,010 – 0,015	3-5	8-10	N ≤ 0,011; O ≤ 0,02
Сталь 08X17T	Осн.	-	≤ 0,08	16 - 18	≤ 0,8	Si ≤ 0,8 Mn ≤ 0,8
Сталь 20X13	Осн.	–	0,16 – 0,25	12 – 14	–	Si ≤ 0,8; Mn ≤ 0,8

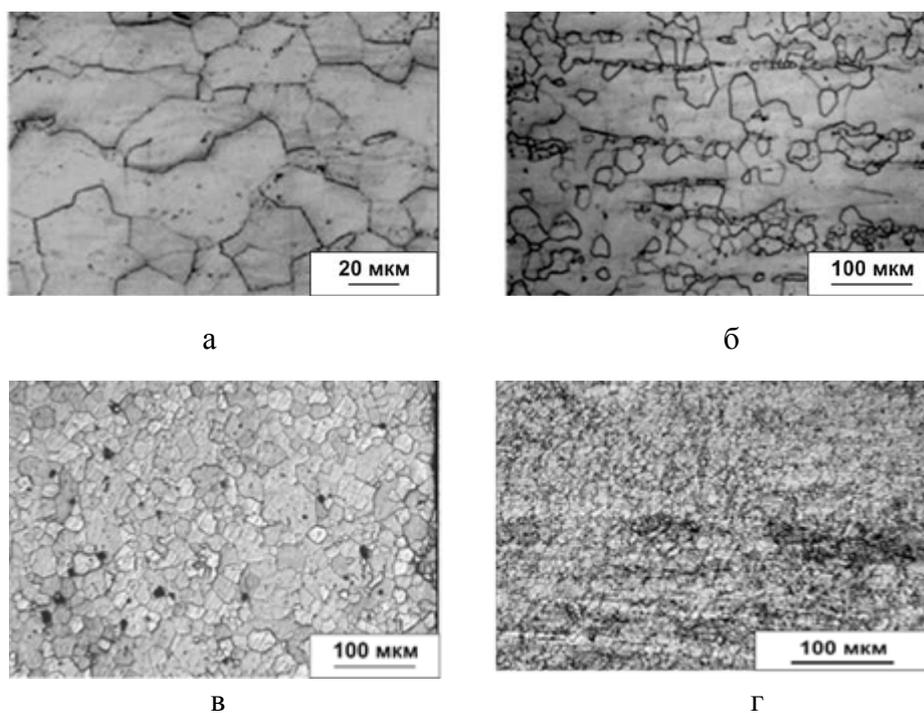


Рисунок 31 - Микроструктура сплавов V-4Ti-4Cr (а), V-10Ti-5Cr (б) и сталей 08X17Т (в), 20X13 (г) в исходном рекристаллизованном состоянии

В исходном состоянии стали 08X17Т и 20X13 имели преимущественно рекристаллизованную ферритную структуру с размером зерна 20 - 25 мкм и 5 – 15 мкм, соответственно (рис. 31). В стали 08X17Т присутствовали отдельные частицы карбидов титана (TiC) размером до 10 мкм, а в стали 20X13 - частицы карбида хрома ($Cr_{23}C_6$) размером до 1 мкм.

Ванадиевые сплавы V-4Ti-4Cr и V-10Ti-5Cr в исходном состоянии также имели рекристаллизованную структуру с размером зерна 25 - 30 мкм и 15 - 25 мкм, соответственно. В их структуре методом ПЭМ наблюдали отдельные частицы оксокарбонитридных фаз ((V,Ti)CON) размером 300 – 400 нм (рис. 32).

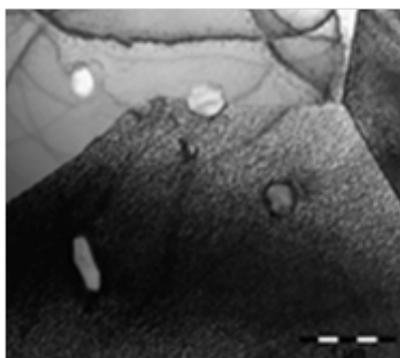


Рисунок 32 - Частицы оксокарбонитридных фаз ((V,Ti)CON) в структуре ванадиевого сплава, ПЭМ

2.3 Выбор способа соединения материалов-компонентов при изготовлении трехслойного материала

Существуют различные способы создания защитных покрытий на материалах, основные из которых следующие [101]:

- а) соединение компонентов при горячей пластической деформации;
- б) соединение компонентов при холодной пластической деформации;
- в) соединение компонентов в результате взаимодействия расплавленного металла с твердым, при кристаллизации одного металла на подложке другого, с последующей горячей прокаткой (литейный метод);
- г) соединение металлов взрывом;
- д) нанесения слоя покрытия электродуговой наплавкой.

В основе технологических способов получения многослойных материалов лежит процесс образования монолитного соединения разнородных компонентов с высокой прочностью на отрыв или срез.

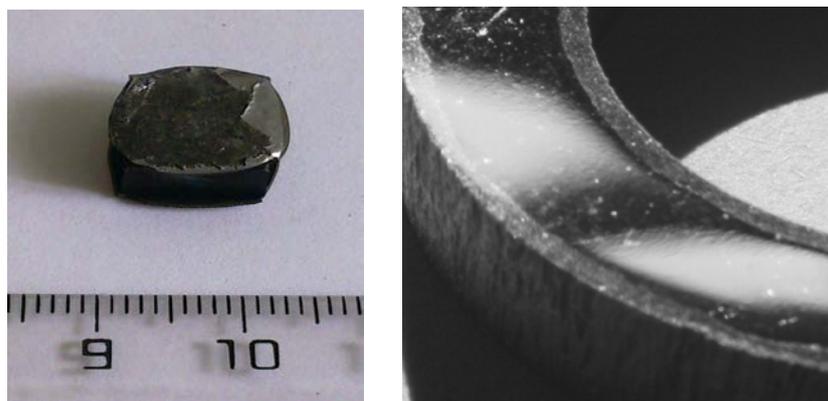
В данной работе в качестве метода получения трехслойного материала на основе ванадиевого сплава и стали использовали метод совместной пластической деформации в горячем состоянии. Это обусловлено, тем, что этот метод хорошо освоен промышленностью для изготовления биметаллических и триметаллических труб. Для изготовления трехслойных труб и листов может быть использовано то же промышленное оборудование, что и при производстве тонкостенных оболочечных труб из сплавов циркония и сталей.

Сплавы системы V-Ti-Cr и стали типа X13-17 характеризуются хорошей технологичностью при горячей и холодной пластической деформации. Это позволяет изготавливать образцы многослойных листов и труб методами совместной пластической деформации, обеспечивающей прочное соединение слоёв.

Образцы трехслойного материала для исследования получали методом совместной пластической деформации двумя способами:

- плоские образцы трехслойного материала получали совместной деформацией заготовки «сталь 08X17T/ванадиевый сплав V-10Ti-5Cr/сталь08X17T» на лабораторной установке Gleeble System 3800 (рис. 33 а). Деформацию проводили при температуре 1100 °С с разной скоростью деформации и временем выдержки;

- образцы трехслойных листов и труб на основе ванадиевого сплава V-4Ti-4Cr, с покрытием из стали 08X17T и стали 20X13, изготовленные методом совместной пластической деформации на промышленном оборудовании АО «ЧМЗ» (рис. 33 б).



а

б

Рисунок 33 – Внешний вид плоского образца (а) и кольцевого образца трехслойной трубы (б) на основе ванадиевого сплава с покрытием из ферритной стали

Трехслойные трубы изготавливали путем совместного горячего прессования трехслойной сборки при 1100 °С, последующей радиальной ковки и холодной деформации с промежуточными отжигами после каждого технологического этапа деформации.

2.4 Методы исследования трехслойного материала

2.4.1 Пробоподготовка

Для подготовки образцов всех типов проводили операции резки, запрессовки, шлифовки и полировки. Вырезку образцов трехслойного материала для разных типов исследований и испытаний осуществляли на электроискровом станке «АРТА 123» (рис. 34).

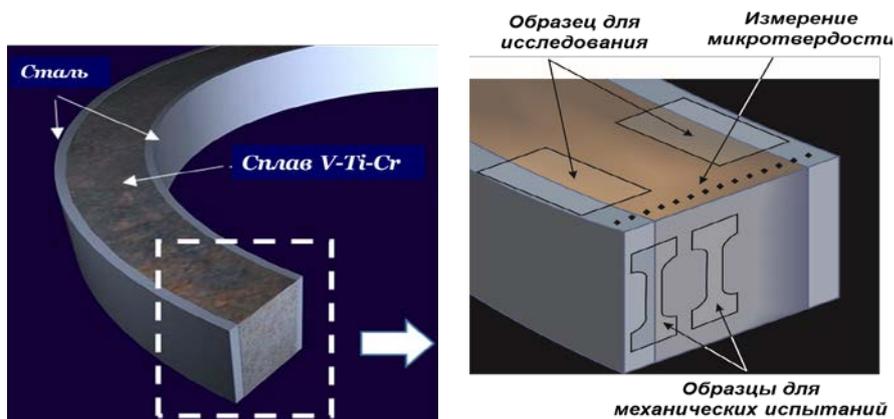


Рисунок 34 – Схемы вырезки образцов из трехслойной трубы для металлографического и микрорентгеноспектрального анализов, измерения микротвердости и испытаний на растяжение

Изготовление металлографических шлифов проводили после горячей запрессовки образцов в специальную смесь эпоксидной смолы. Горячую запрессовку проводили в автоматическом запрессовочном прессе Buehler Simplimet 1000 с диаметром рабочей камеры 25 мм при температуре 150 °С и давлении 2×10^7 Па.

Шлифы изготавливали на шлифовально-полировальной машине Buehler Vector Phoenix Beta путем последовательной шлифовки, на шлифовальной бумаге типа (P 400 – 1200) и затем на дисперсной шлифовальной бумаге типа (P 2500). Для полировки шлифов использовали ткань (или бархат) с нанесением на неё суспензии Masterprep с размером частиц SiO₂ размером 0,05 мкм и полировали 3 – 5 минут, в результате чего добивались зеркальной поверхности шлифа.

2.4.2 Анализ геометрических параметров и качества покрытия

Анализ геометрических параметров образцов трехслойных труб включал: контроль качества наружной поверхности; контроль качества внутренней поверхности; контроль геометрических параметров: наружного и внутреннего диаметров, толщины стенки. Визуальный контроль внутренней поверхности труб с малым внутренним сечением осуществлялся невооруженным глазом на просвет или с применением увеличения на образцах, разрезанных вдоль образующей трубы.

Наружный и внутренний диаметр труб контролировался вручную с помощью гладкого микрометра типа МК не менее чем в двух сечениях. Контроль кривизны труб и замер длины труб производили вручную.

Контроль толщины стенки, наружного и внутреннего диаметра, проверка сплошности металла и наличие дефектов (непровары, ужимы, трещины, волосовины, закаты, рванины, неметаллические включения, и т.д.) на поверхности труб проводили по всей длине труб, за исключением концевых участков (не более 30 мм от торцов).

Контроль толщины покрытий осуществляли по ГОСТ 9.302-88 «Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля». Контроль толщины покрытий обеспечивал погрешность измерения не более ± 10 %.

Измерение толщины покрытий, а также толщины образующихся «переходных» слоев проводили на металлографических шлифах поперечного сечения трехслойного образца при увеличениях $\times 10 - 1000$ на оптическом и сканирующем микроскопах.

Для определения соотношения геометрических параметров измеряли внешний диаметр кольцевых образцов, а также толщины внешнего и внутреннего слоёв стали, толщины стенок образцов с шагом 3 – 5 мм равномерно по окружности (рис. 35).

Контроль качества соединения образцов трёхслойного материала и толщины покрытия проводили с использованием оптического микроскопа CarlZeiss «Axiovert 40 MAT» при увеличениях $\times 100 - 500$. Для каждого кольцевого образца делали по 10 фотографий по схеме съемки показанной на рисунке 36. Съемка велась в одном направлении (указано стрелкой на рис. 36) так, чтобы получить фотографии слоев равномерно по всей окружности образца.

При необходимости для анализа качества покрытия на шлифах трехслойных образцов применяли сканирующую электронную микроскопию на микроскопе JEOL JSM – 6610 LV при увеличениях $\times 500 - 3000$.

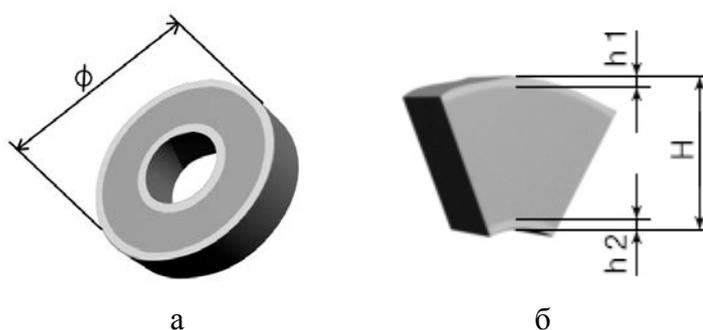


Рисунок 35 – Схема измерения размерных параметров кольцевого образца трехслойной трубы: а - внешнего диаметра, б - толщины стального слоя (h_1 , h_2) и толщины стенки трехслойного образца (H)

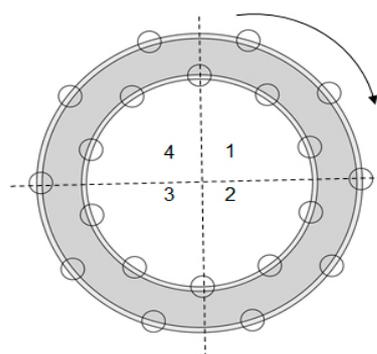


Рисунок 36 – Схема съемки образца на оптическом микроскопе

Количественный анализ толщины внешнего и внутреннего слоев проводили методом количественной металлографии с помощью программы Image Expert Pro 3 по фотографиям поперечных шлифов образцов, полученных съемкой цифровой камерой непосредственно с микроскопа. На каждый исследуемый образец делали по 20 – 30 фотографий, как для внешнего, так и для внутреннего слоя, при увеличении $\times 100$ (всего 40 – 60 фотографий на образец).

2.4.3 Методы исследования структуры

Микроструктуру трехслойных образцов исследовали методами оптической и электронной микроскопии. Оптическую микроскопию осуществляли на микроскопе «Axiovert 40 MAT» в режиме отраженного света при увеличениях $\times 100$, $\times 200$ и $\times 500$. Исследовали не менее 5 образцов каждого состояния.

Для исследования структуры подготовленные шлифы травили в растворе следующего состава: 30% воды, 30 % HNO_3 (ГОСТ 4461-77), 30% HCl (ГОСТ 14261-77) и 10% HF (ГОСТ 10484-78).

Измерение размеров зерна проводили методом секущих (ГОСТ 5639 – 82). На серии фотографий микроструктуры при увеличении $\times 100$ (5 фотографий на состояние в различных местах шлифа) с помощью программы ImageExpertPro 3.0. На каждой фотографии проводили 5 линий таким образом, чтобы на каждую линию попадало не менее 10 зёрен.

Детальное исследование микроструктуры границы соединения между ванадиевым сплавом и сталью в образцах трехслойного материала проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM – 6610 LV (в режиме отраженных электронов) при увеличениях $\times 1000 - 5000$.

Микроструктуру на границе соединения между ванадиевым сплавом и сталью изучали также на фольгах с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на универсальном просвечивающем электронном микроскопе JEM 2100 (JEOL) с термополевой пушкой Шоттки при увеличении до $\times 100000$ в светлопольном и темнопольном режимах.

Электронная пушка на основе термополевого катода Шоттки создавала намного более яркий и стабильный пучок, по сравнению с обычным термоэмиссионным источником на основе катода из вольфрама или гексаборида лантана. Это позволило проводить просвечивающую электронную микроскопию ультравысокого разрешения со спектрометром характеристических потерь энергии электронов, а также элементного анализа наносистем.

Для изучения микроструктуры зоны взаимодействия непосредственно на границе соединения ванадиевого сплава и стали трехслойного материала были подготовлены специальные фольги. Для чего вырезали тонкие пластины в поперечном направлении из кольцевых образцов трехслойных труб на электроискровом станке «АРТА 123». Далее пластины утоняли механическим шлифованием наждачной бумагой Р 400 до толщины 100 - 150 мкм с последующей шлифовкой на наждачной бумаге Р 800; Р 1000 и Р 2500.

Электролитическое травление проводили на установке Struers LectroPol-5 с циркуляционным криостатом. Для травления использовали электролит следующего состава: 100 мл HClO₄ (хлорная кислота) и 900 мл CH₃COOH (уксусная кислота) при комнатной температуре.

2.4.4 Методы исследования фазового состава и распределения химических элементов

Дисперсионная рентгеновская спектроскопия по длине волны

Распределение химических элементов на границе соединения ванадиевого сплава и стали исследовали с помощью дисперсионной рентгеновской спектроскопии по длине волны (ДРСДВ) (Wavelength dispersive X-ray spectroscopy, WDXRF или WDS) — аналитической методики элементного анализа твёрдого вещества, базирующейся на анализе максимумов по их расположению (длина волны эмиссии) и интенсивности рентгеновского спектра. Исследования проводили в лаборатории Ганновском университете имени Лейбница (Leibniz Universität Hannover, сокр. LUN) (г. Ганновер, Германия).

С помощью ДРСДВ-методики были количественно и качественно определены элементы в исследуемом материале, нижняя граница определения содержания элемента при этом составляла 0,01 мас.%. Карты распределения химических элементов на границе соединения ванадиевого сплава и стали получали на электронном микроскопе с волновым микроанализатором JEOL JXA-8900 SuperProbe Electron Probe Microanalyzer.

Метод ДРСДВ позволил сделать выводы о качественном и количественном элементном составе образца с помощью действия пучка электронов определённой энергии возбуждающих атомы на образце, которые при этом выпускали характерное каждому химическому элементу рентгеновское излучение, после чего это излучение раскладывалось на разные участки в зависимости от длины волны. При этом спектрометр был настроен лишь на одну длину волны для её анализа и лишь для одного элемента.

Микрорентгеноспектральный анализ

Анализ фазового состава и распределения химических элементов в зоне соединения ванадиевого сплава и стального покрытия проводили методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) с локальностью анализа 1 мкм² и глубиной 1 мкм на сканирующем электронном микроскопе JSM - 6610 LV (СЭМ JEOL) с

рентгеновским микроанализатором (энергодисперсионный детектор рентгеновского излучения). Размер пучка рентгеновского излучения составлял 100 нм, а зона рассеяния составляла 1 мкм. Поэтому величина получаемого сигнала в точке определялась усреднением процентного содержания элемента в «пятне» диаметром 1 мкм.

Исследование химического состава проводили по концентрационным профилям элементов, получаемым при непрерывной съемке вдоль линий, пересекающих границу соединения материала (рис. 37), а также по отдельным точкам для более детального анализа.

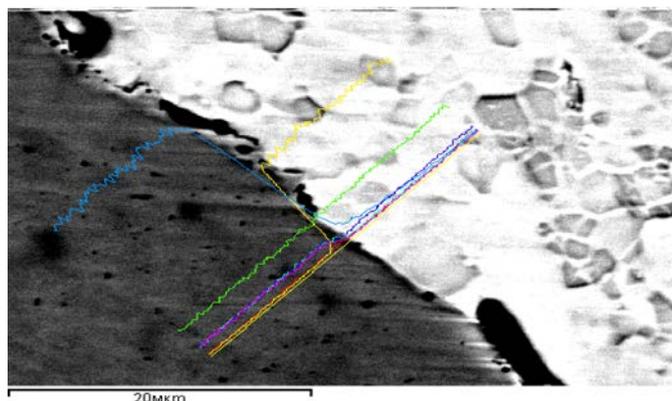


Рисунок 37 – Типичный вид структуры и профиля распределения элементов в зоне соединения ванадиевого сплава и стали в трехслойном материале

Пример получаемого на сканирующем электронном микроскопе электронного изображения зоны соединения ванадиевого сплава и стали трехслойного образца для анализа перераспределения химических элементов по точкам и типичный вид получаемого спектра в точке показаны на рисунке 38.

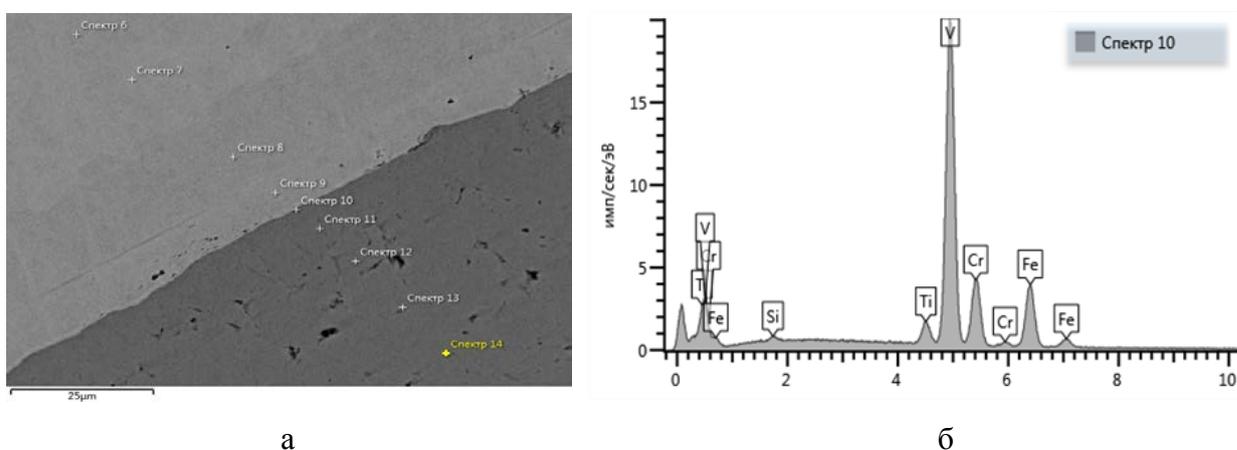


Рисунок 38 – Область исследования химического состава вблизи границы соединения стального покрытия и ванадиевого сплава (а) и типичный спектр в точке (б)

По результатам исследования химического состава, анализа и обработки результатов по отдельным точкам строили графики распределения концентрации химических элементов вблизи границы соединения ванадиевого сплава и стали. Пример получаемого профиля распределения химических элементов по толщине стенки трехслойного материала «сталь/ванадиевый сплав/сталь» показан на рисунке 39.

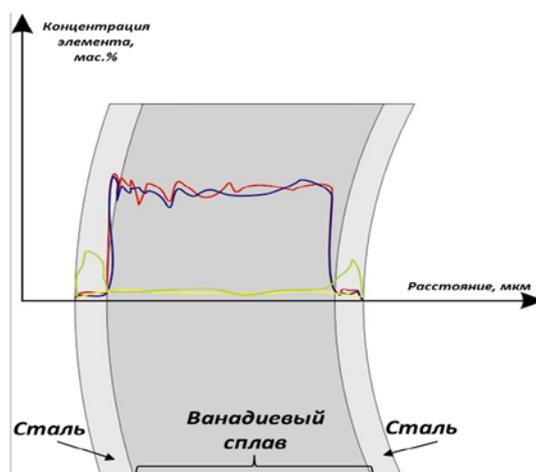


Рисунок 39 - Профили распределения химических элементов по толщине стенки трехслойного материала «сталь/ванадиевый сплав/сталь»

Сканирующая электронная микроскопия

Исследования фазового состава трехслойного материала вблизи границы соединения стали и ванадиевого сплава проводили методом сканирующей электронной микроскопии (РЭМ) с энергодисперсионным анализатором (EDX) на Аналитическом автоэмиссионном растровом электронном микроскопе Carl Zeiss ULTRA 55. Исследования проводили в лаборатории Ганноверском университете имени Лейбница (Leibniz Universität Hannover, сокр. LUN) (г. Ганновер, Германия).

Для детального исследования фаз с помощью РЭМ предварительно проводили «глубокое» травление образцов трехслойного материала в растворе следующего состава (30% H₂O + 30% HCl + 30% HNO₃ + 10% HF) в течении 5 – 7 минут (рис. 40).

Фотографии фаз в трехслойном материале «сталь/ванадиевый сплав/сталь» были получены при увеличениях ×1000 – 45000, что позволило качественно и количественно исследовать фазовый состав, в том числе в «переходной» зоны. С помощью микроанализатора EDX детектировали характеристическое рентгеновское излучение вещества, возникающее при облучении поверхности образца электронами, что позволило

определить химический состав обнаруженных в «переходной» зоне фаз с точностью до 0,05 % масс.

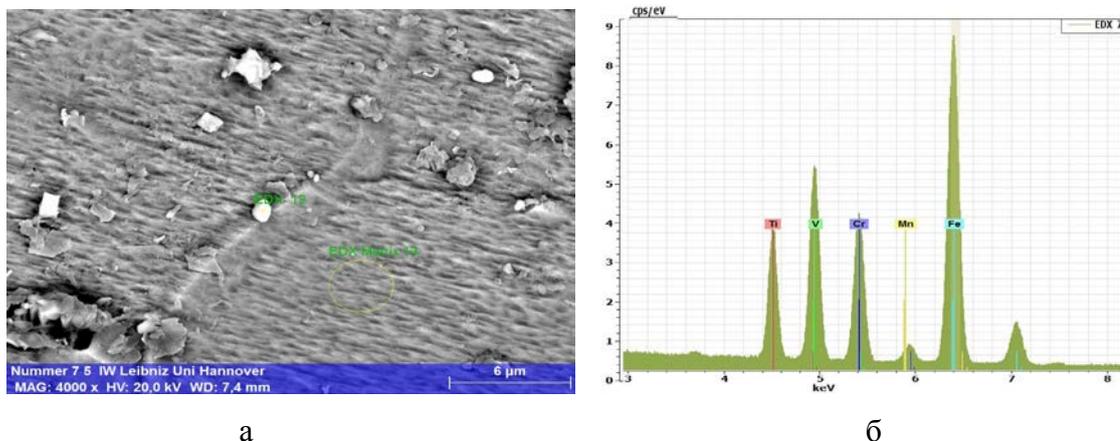


Рисунок 40 – Частицы фаз в области наблюдения (а) и пример спектра химических элементов (б), полученных с помощью РЭМ с EDX

2.4.5 Механические испытания

Измерение микротвердости

Микротвердость в различных зонах по сечению образцов трехслойного материала измеряли на микротвердомере Micromet 5101 (Buehler) системы Виккерс с цифровой камерой Mitron MTV-62W1P при нагрузке 100 г, времени приложения нагрузки 10 с и увеличении $\times 500$.

Значения микротвердости в единицах HV определяли по длине диагонали ромбического отпечатка, полученного при помощи фотографирования изображения шлифа с отпечатком с помощью программы Image Expert Pro 3.0.

Для анализа распределения микротвердости по толщине трехслойных образцов проводили измерения с шагом 100 – 150 мкм, отступая от края на расстояние 200 мкм, вдоль трех параллельных линий, с расстоянием между линиями не менее 500 мкм (рис. 41, а). Для более детального исследования свойств границы соединения ванадиевого сплава и стали была измерена микротвёрдость непосредственно на границе слоёв и вблизи нее с шагом ± 50 мкм, как показано на рисунке 41, б.

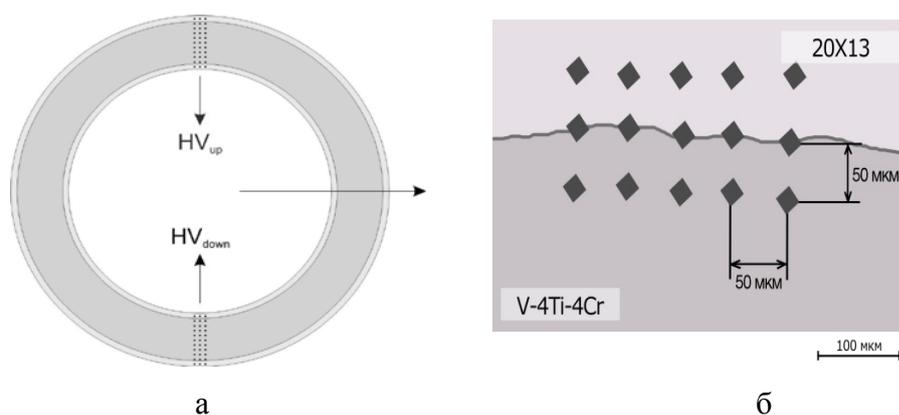


Рисунок 41 – Схема измерения микротвердости по сечению стенки трехслойных труб (а) и вблизи границы соединения ванадиевого сплава со сталью (б)

Испытания на растяжение микрообразцов

Испытания на одноосное растяжение проводили на плоских пропорциональных двухслойных микрообразцах лопаточного типа длиной, шириной и толщиной рабочей части $5 \times 1,5 \times 0,5$ мм, соответственно (рис. 42).

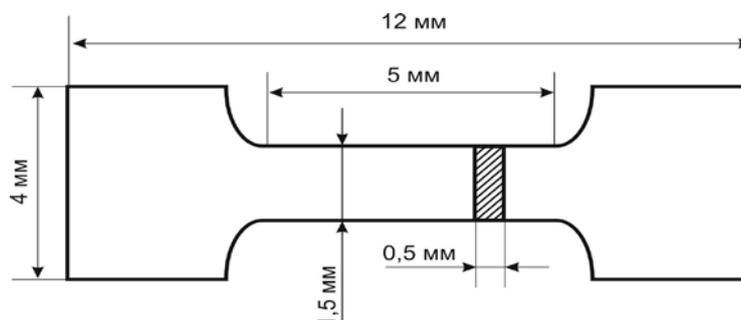


Рисунок 42 - Микрообразец для испытаний на растяжение

Двухслойные плоские микрообразцы вырезали в продольном направлении из кольцевых образцов трехслойных труб «сталь/ванадиевый сплав/сталь», так, чтобы граница соединения «сталь/ванадиевый сплав» совпадала с продольной осью образца (рис. 43). Аналогично вырезали образцы из центрального слоя ванадиевого сплава («2» на рис. 43). Вырезку образцов проводили на электроэрозионном проволочно-вырезном станке «АРТА 123» с ЧПУ. Основными характеристиками такого станка являются возможность обработки в обыкновенной воде (без деионизации), широкий диапазон регулировки параметров технологических импульсов и цифровая выставка параметров импульсов от функциональной клавиатуры системы ЧПУ, а также посредством технологических команд управляющей программы.

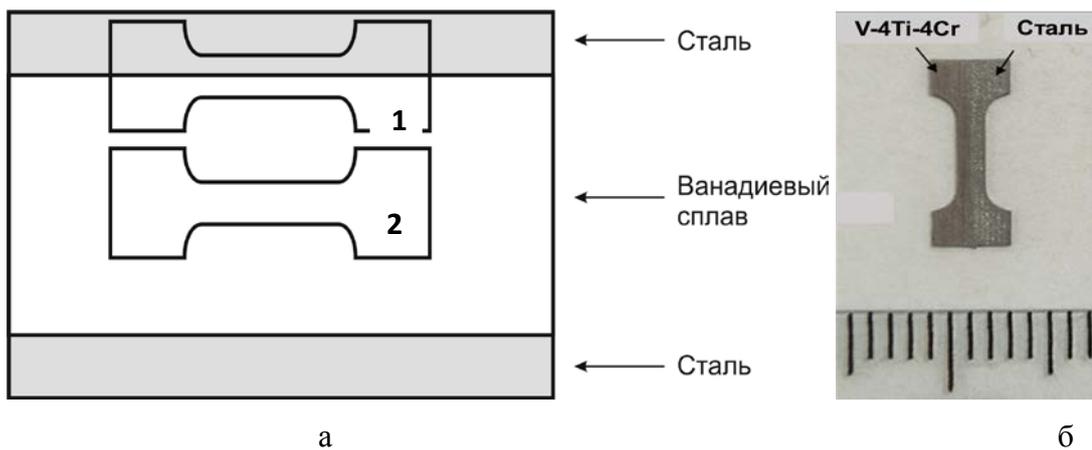


Рисунок 43 - Схема вырезки микрообразцов (а) и внешний вид двухслойного образца «ванадиевый сплав//сталь» (б) для испытаний на растяжение

Процесс резки проводили в водяной ванне с использованием латунной проволоки толщиной 0,2 мм. Скорость реза составляла 10 – 15 мм / мин. Поверхность полученных образцов подвергали механической шлифовке для устранения заусенцев и шероховатости.

Испытания на растяжение двухслойных микрообразцов проводили на универсальной испытательной машине Instron 5966 с максимальной нагрузкой 0,0008 кН при комнатной температуре при нагружении со скоростью деформирования 0,5 мм/мин. (рис. 44). Испытывали по 3 образца каждого состояния с определением среднего значения и среднеквадратичного отклонения характеристик механических свойств.

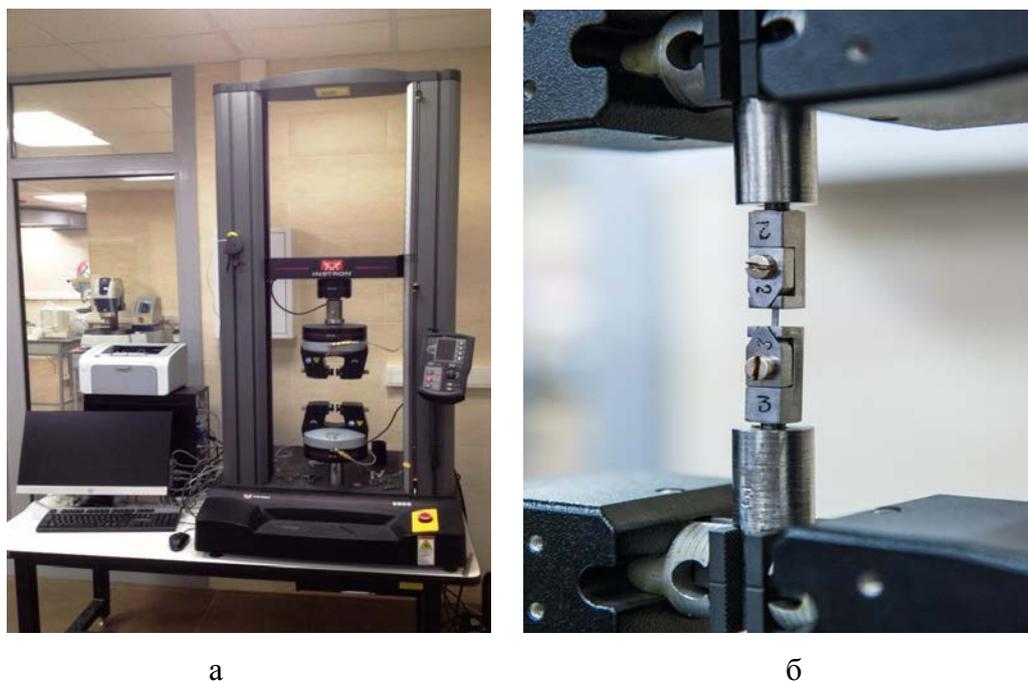


Рисунок 44 - Универсальная испытательная машина Instron 5966 (а) со специальными захватами (б)

Испытание на растяжение образцов трехслойных листов и труб

Испытания на одноосное растяжение образцов трехслойного листа и образцов трехслойных труб проводили по ГОСТ 1497-84 при комнатной температуре и по ГОСТ 9651-84 при повышенных температурах в диапазоне 200 – 1000 °С.

Механические испытания на статическое растяжение плоских образцов с размером рабочей части $3,0 \times 0,5 \times 15$ мм, вырезанных из листов исходных материалов и трехслойного листа, проводили на испытательной машине INSTRON 150LX при комнатной температуре на воздухе и в интервале температур 200 - 800 °С в специальной камере испытательной машины в вакууме $\sim 10^{-4}$ мм. рт. ст. Параметры образцов для механических испытаний представлены на рисунке 45.

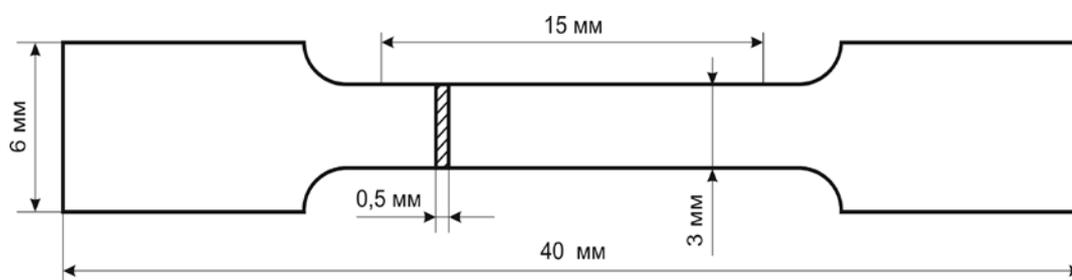


Рисунок 45 – Образец из трехслойного листа для испытаний на растяжение

Из трехслойных труб изготавливали трубчатые образцы длиной 50 мм для механических испытаний на статическое растяжение при температурах 20 – 1000 °С.

С целью исключения деформации трубчатых образцов в захватах использовали специальные металлические пробки из стали 3 согласно ГОСТ 10006-80 (Рис. 46).

Испытания на растяжение при комнатной и повышенных температурах до 1000 °С проводили на универсальной испытательной машине INSTRON-150LX (Рис. 47). Испытывали по 3 образца каждого состояния.

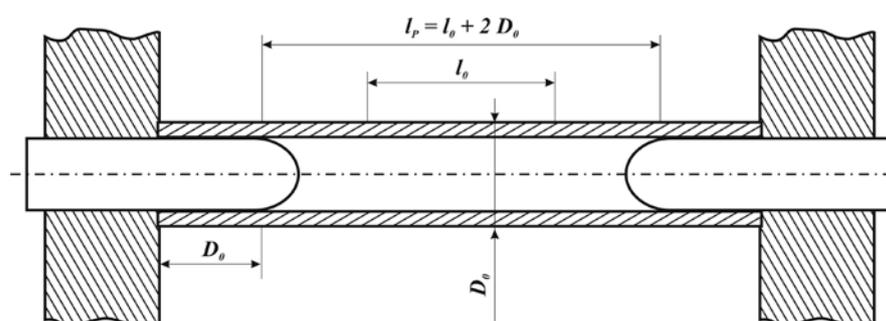


Рисунок 46 – Размеры и схема расположения металлических пробок в образцах труб при испытаниях на растяжение



а)

б)

Рисунок 47 – Универсальная испытательная машина INSTRON 150LX (а) и трубчатый образец во время испытаний на растяжение (б)

Испытания на изгиб

Для качественной оценки прочности полученного соединения трехслойного материала проводили испытания на изгиб с нагружением либо до появления первой трещины в растянутой зоне с определенным углом, либо до соприкосновения сторон. Двухслойные образцы «сталь/ванадиевый сплав» (по 6 образцов для каждого состояния) вырезали из плоских образцов трехслойного материала после совместного прессования. Соотношение толщины защитного покрытия стали и ванадиевого сплава в образцах составляло 1:3. На рисунке 48 представлена схема образцов для испытания на изгиб.

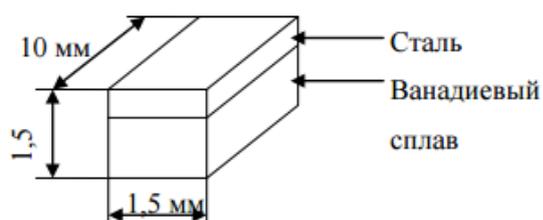


Рисунок 48 – Двухслойные образцы для испытания на изгиб

Изгиб образцов производили вручную в специальной оснастке на угол 45° , 90° и 180° до появления первых трещин по схеме на рисунке 49. При появлении на поверхности трещины нагружение останавливали.

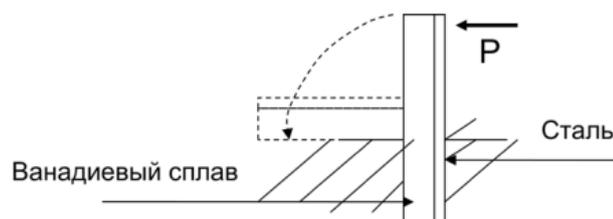


Рисунок 49 – Схема статических испытаний на загиб (стрелкой показано направление действия нагрузки)

Испытанные образцы исследовали на оптическом микроскопе при увеличениях $\times 50$ - 500 для выявления расслоений, трещин или других дефектов покрытия.

Фрактографические исследования

Поверхность изломов образцов после механических испытаний изучали методом сканирующей электронной микроскопии с помощью микроскопа JSM-6610LV (JEOL), при увеличениях от $\times 50$ до $\times 5000$. Измерения проводили с помощью программы ImageExpertPro 3 по полученным с микроскопа фотографиям.

Для анализа макрохарактеристик изломов использовали фотографии всей поверхности излома, полученные при увеличениях $\times 20$ - 50 . Для анализа микрохарактеристик изломов использовали по 5 фотографий излома, полученных при увеличении $\times 1000$.

3 Структура и фазовый состав образцов трехслойного материала на основе ванадиевого сплава и коррозионностойкой стали, полученных на установке Gleeble

3.1 Получение трехслойных плоских образцов на установке «Gleeble System 3800»

Трехслойные образцы получали путем совместной горячей деформации трехслойной плоской заготовки «сталь/ванадиевый сплав/сталь» на испытательном комплексе «Gleeble System 3800».

В качестве исходного материала использовали листы из ванадиевого сплава V-10Ti-5Cr толщиной ~5 мм и ферритной стали 08X17T толщиной 0,5 мм. На прецизионном станке Buehler ISOMET 4000 из листов вырезались заготовки для последующей совместной деформации трехслойной заготовки. Схема трехслойной заготовки «сталь/ванадиевый сплав/сталь» показана рисунке 50 (а).

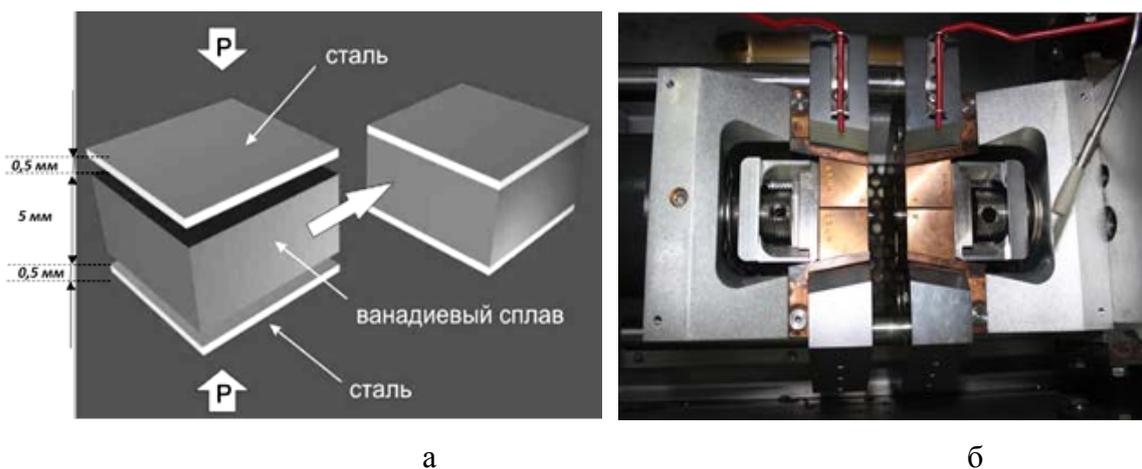


Рисунок 50 - Схема трехслойной заготовки до и после деформации (а) и испытательная камера установки «Gleeble System 3800» (б)

Поверхность заготовок предварительно шлифовали и полировали. Затем с поверхности заготовок удаляли загрязнения (на ванадиевом сплаве смесью азотной и плавиковой кислот; на стали 5%-м спиртовым раствором азотной кислоты).

Для проведения совместного прессования трехслойную сборку (рис. 50, б) помещали в камеру установки «Gleeble System 3800». Прессование трехслойной заготовки проводили в вакууме 10^{-4} мм.рт.ст при температуре 1100 °С, что обеспечило отсутствие окисления образцов в процессе испытаний. Нагрев образцов осуществлялся

прямым пропуском регулируемого электрического тока. Контроль температуры осуществляли с помощью термопар, припаяваемых непосредственно к образцу.

Скорость деформации варьировали от 0,5 до 40 мкм·с⁻¹ и время нагрева от 0 до 120 с трехслойного образца. При всех схемах проводили выдержку 120 с при максимальном напряжении прессования 95 МПа (табл. 17). Охлаждение трехслойных образцов с температуры прессования проводили в испытательной камере установки.

В таблице 17 и на рисунке 51 показаны режимы процесса совместного прессования трехслойных образцов «сталь/ванадиевый сплав/сталь» на установке «Gleeble System 3800».

Таблица 17 – Режимы прессования трехслойных образцов на установке «Gleeble»

Режим	Параметры прессования				
	Температура прессования, °С	Время предварительного нагрева заготовки, с	Скорость прессования мкм/с	Максимальное напряжение, МПа	Время выдержки под нагрузкой, с
1	1100	-	0,5	95	120
2		120	0,5		
3		120	40		

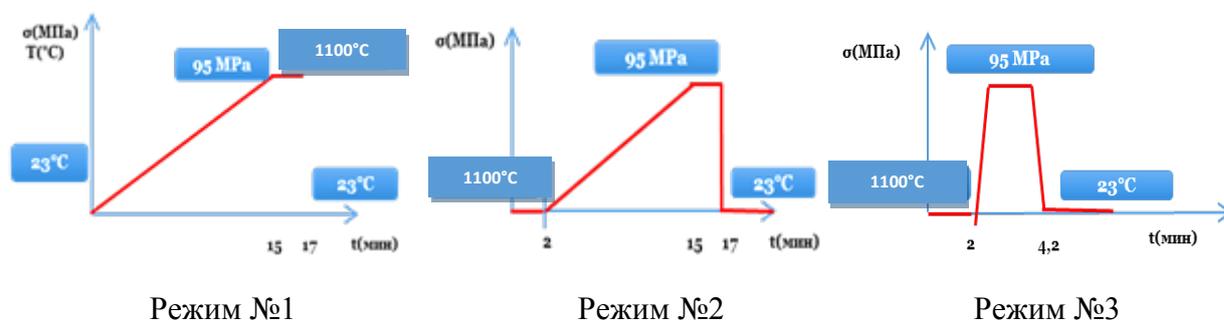


Рисунок 51 - Режимы горячего прессования трехслойных образцов

По каждому из трех режимов были получены по 5 трехслойных образцов размером 10×10×5,6 мм. Полученные трехслойные образцы затем разрезали методом электроэрозионной резки в поперечном направлении на фрагменты шириной по 5 мм для проведения исследования.

Часть образцов после каждого режима прессования была подвергнута вакуумному отжигу при температуре 1000 °С с выдержкой 2 ч и последующим медленным охлаждением с печью.

Комплексное исследование структуры, фазового состава и свойств образцов трехслойного материала заключалось в анализе распределения химических элементов,

измерение параметров микроструктуры вблизи границы соединения ванадиевого сплава и стали, анализе изменения микротвердости по толщине образцов и оценке прочности соединения при изгибе.

3.2 Структура и фазовый состав «переходной зоны» трехслойного материала

Микроструктурный анализ полученных образцов трехслойного материала позволил качественно и количественно исследовать структуру, измерить толщину покрытия и «переходного» слоя и оценить качество соединения. Критерием качества соединения являлось отсутствие пор, расслоений, хрупких фаз, крупных неметаллических включений и других дефектов на границах слоев.

На рисунках 52 - 55 показана микроструктура трехслойного материала вблизи границы соединения ванадиевого сплава и стали.

При прессовании трехслойных образцов по всем режимам происходит образование плотной зоны диффузионного взаимодействия между ванадиевым сплавом и сталью.

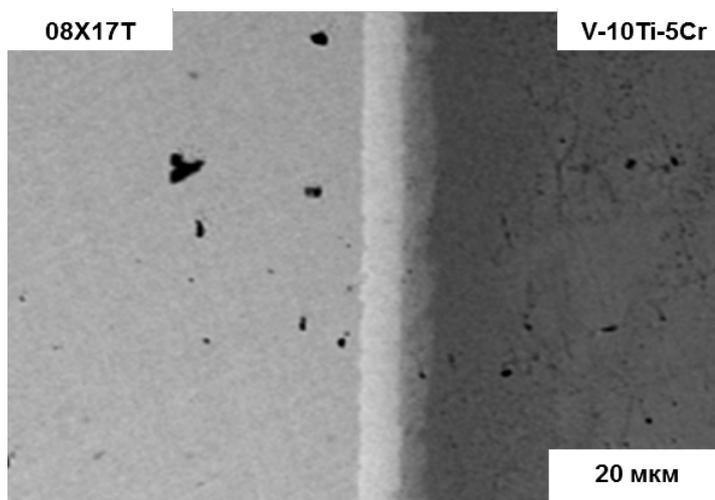
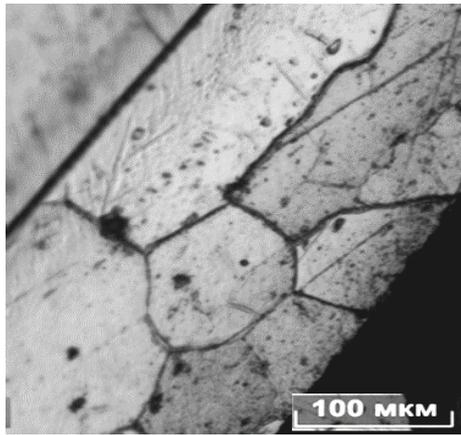
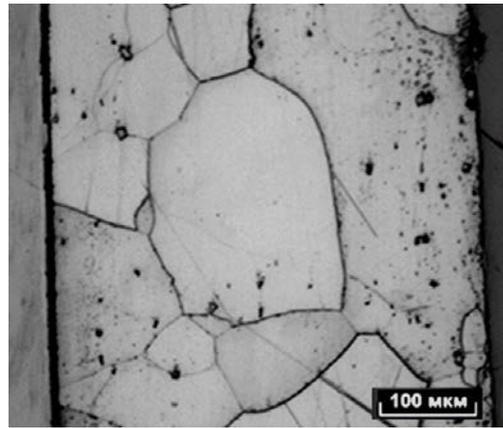


Рисунок 52 – Микроструктура границы соединения ванадиевого сплава и стали после совместного прессования трехслойного материала, полученного на установке Gleeble

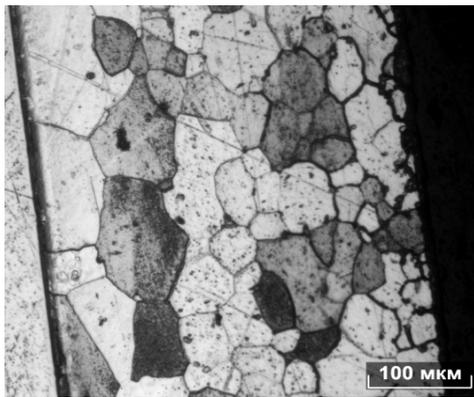
На границе соединения между сплавом ванадия и сталью формируется тонкий слой толщиной 2 – 5 мкм, отличающийся по травимости от металлов основы. На поверхности шлифа наблюдается «ступенька», которая создает видимый на фотографиях контраст на границе двух металлов (рис. 53).



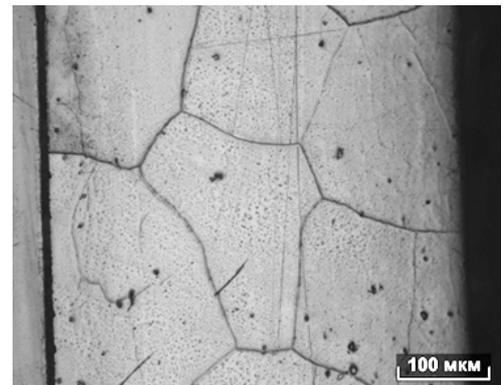
а



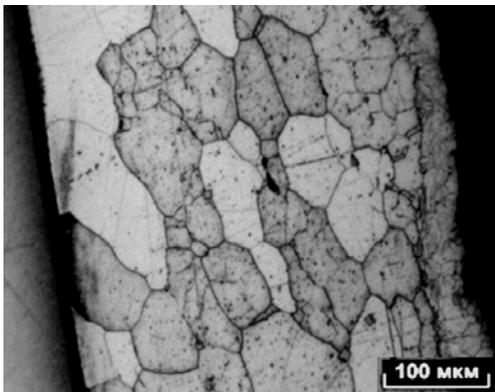
б



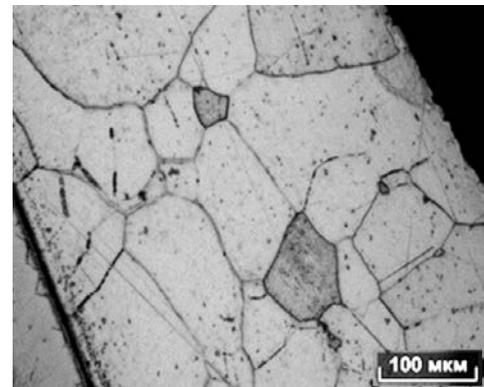
в



г



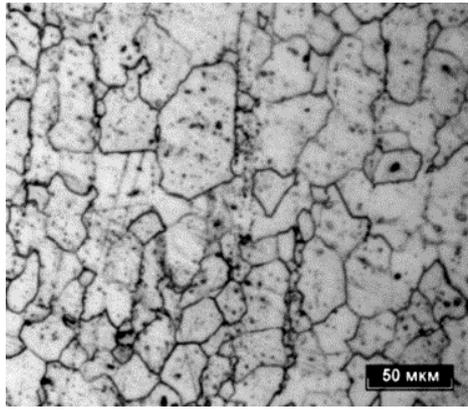
д



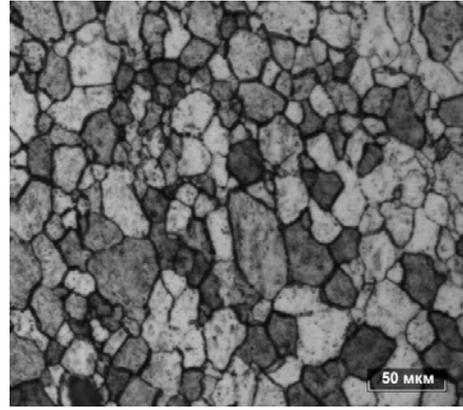
е

Рисунок 53 - Микроструктура стали 08X17Т в образцах трехслойного материала, полученного на установке Gleeble по разным режимам совместной деформации: а – режим 1; б – режим 1 + отжиг при 1000 °С, 2 ч; в - режим 2; г - режим 2 + отжиг при 1000 °С, 2 ч; д - режим 3; е - режим 3 + отжиг при 1000 °С, 2 ч

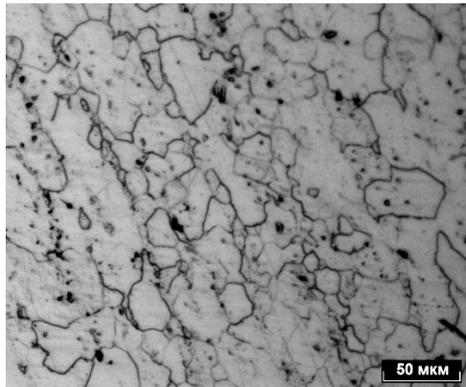
На рисунке 54 показана микроструктура сплава V-10Ti-5Cr в образцах трехслойного материала, полученного на установке Gleeble по разным режимам совместной деформации и последующего отжига при 1000 °С, 2 ч.



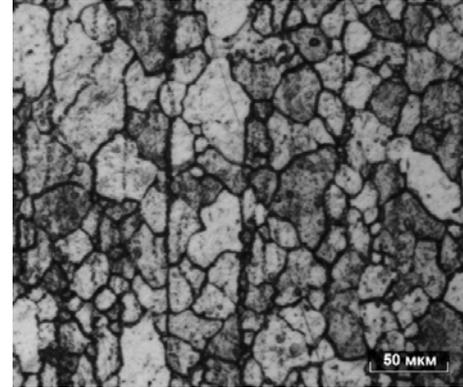
а



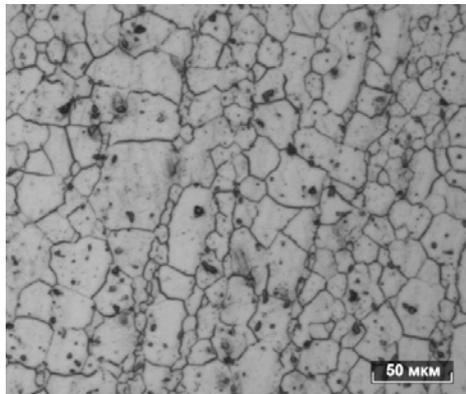
б



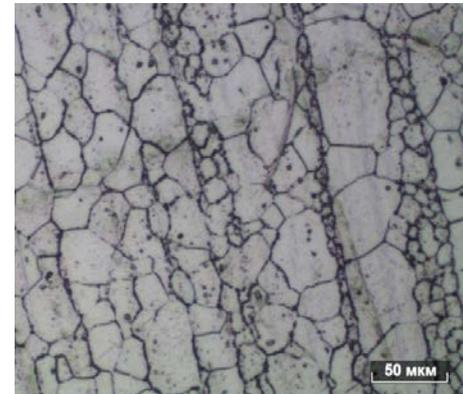
в



г



д



е

Рисунок 54 - Микроструктура сплава V-10Ti-5Cr в образцах трехслойного материала, полученного на установке Gleeble по разным режимам совместной деформации: а – режим 1; б – режим 1 + отжиг при 1000 °С, 2 ч; в - режим 2; г - режим 2 + отжиг при 1000 °С, 2 ч; д - режим 3; е - режим 3 + отжиг при 1000 °С, 2 ч

Методами оптической и сканирующей электронной микроскопии установлено, что после совместной деформации по всем режимам и последующего отжига при 1000 °С, 2 ч между ванадиевым сплавом и сталью формируется зона диффузионного взаимодействия с хорошим сцеплением слоев, в которой отсутствуют поры, расслоения или микротрещины (рис. 55). Толщина защитного стального слоя в образцах трехслойного

материала после совместной деформации составила около 300 мкм (табл.18). Результаты количественной металлографии образцов трехслойного материала сталь/ванадиевый сплав/сталь, полученных на установке Gleeble по разным режимам, представлены в таблице 18.

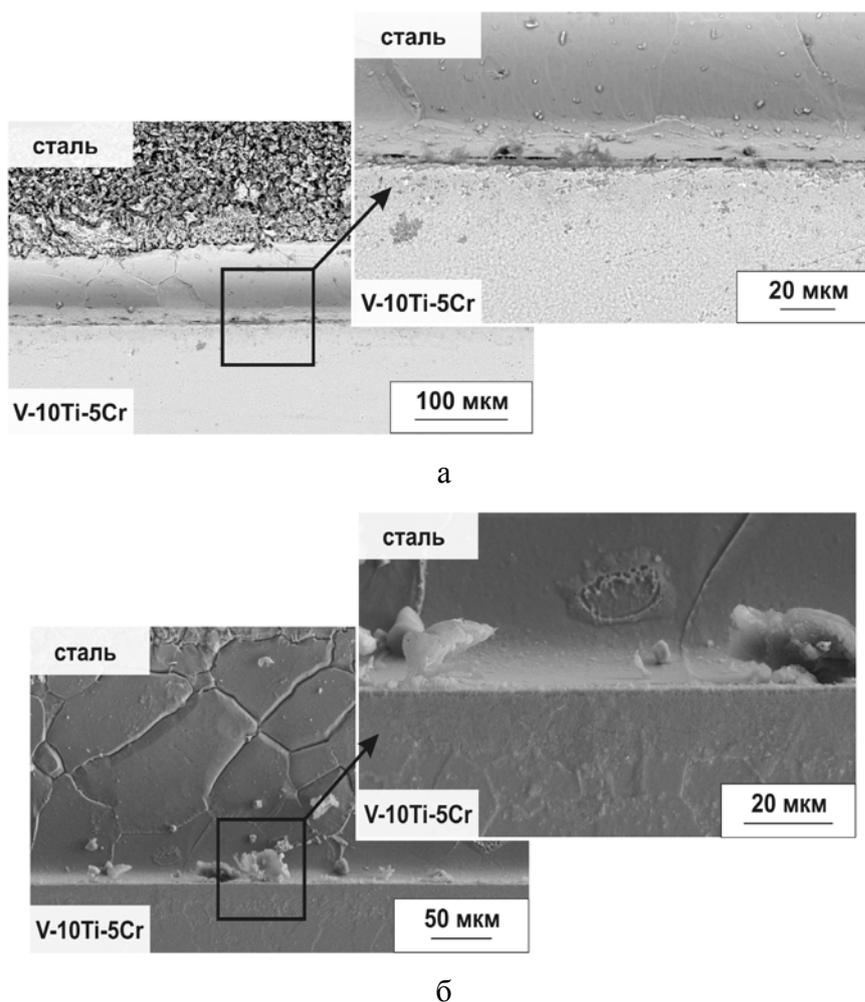


Рисунок 55 - Микроструктура материала вблизи границы соединения ванадиевого сплава V-10Ti-5Cr и стали 08X17T (СЭМ): а – после совместной деформации; б – после совместной деформации и отжига при 1000 °С, 2ч

Таблица 18 – Количественные характеристики структуры образцов трехслойного материала после различных режимов ДТО на установке Gleeble

Режим ДТО	Толщина стального слоя, мкм	Размер зерна стали 08X17T, мкм	Размер зерна сплава V-10Ti-5Cr, мкм
1	(280±20)	56±14	22±12
1+отжиг, 1000 °С, 2 ч		101±30	27±6

2	(335± 23)	48±13	19±7
2+отжиг, 1000 °С, 2 ч		88±25	28±11
3	(340±24)	44±10	22±5
3+отжиг, 1000 °С, 2 ч		66±24	38±12

При совместной деформации по всем режимам в сплаве V-10Ti-5Cr формируется рекристаллизованная структура с размером зерен 10 - 30 мкм. В стальном слое образцов трехслойного материала после прессования во всех образцах наблюдаются две зоны (толщиной в среднем по 150 мкм): зона вблизи поверхности с более мелким зерном 35 - 45 мкм и зона вблизи границы соединения с более крупным зерном 45 – 70 мкм, что связано с неравномерной микродеформацией стали по толщине покрытия. Образование более мелкого зерна феррита вблизи поверхности свидетельствует о прохождении динамической рекристаллизации в процессе горячей деформации.

Отжиг при 1000 °С, 2 ч после совместного прессования приводит к интенсивному росту размера зерна феррита (до 130 мкм) по всей толщине слоя стали и к относительно небольшому росту зерна ванадиевого сплава (до 50 мкм).

Исследование химического состава вблизи границы соединения заключалось в построении концентрационных карт и профилей распределения химических элементов методами дисперсионной рентгеновской спектроскопии по длине волны и микрорентгеноспектрального анализа, соответственно.

Расчет длины диффузии основных химических элементов (ванадия в железе, и железа в ванадии) при прессовании (1100 °С, 15 мин) и отжиге (800 и 1000 °С, 2 ч) проводили по формулам (1) и (2):

$$D = D_0 \exp(-E_a/RT). \quad (1)$$

$$\chi_{\text{диф}} = \sqrt{6Dt}. \quad (2)$$

где D - Коэффициент диффузии, см²/с;

E_a - энергии активации диффузии, КДж/моль;

T – температура, К;

χ_{диф} - длина диффузии, см;

t – время диффузии, с.

Для расчета длины диффузии элементов принимали следующие значения коэффициентов диффузии [116]: для диффузии ванадия в железо D₀(V)= 0,25 см²/с (E_a=

263,8 КДж/моль), а для диффузии железа в ванадий $D_0(\text{Fe}) = 0,6 \text{ см}^2/\text{с}$ ($E_a = 295,2$ КДж/моль). Результаты расчета представлены в таблице 19.

Таблица 19 – Результаты расчета длины диффузии основных элементов трехслойного материала «сталь/ванадиевый сплав/сталь»

Режим ДТО	Коэффициент диффузии, $D, \text{ м}^2/\text{с}$		Длина диффузии, $\chi_{\text{диф}}, \text{ мкм}$	
	V в Fe	Fe в V	V в Fe	Fe в V
Прессование (1100 °С, 15 мин)	$2,3 \times 10^{-15}$	$3,5 \times 10^{-16}$	3.5	1.37
Отжиг (800 °С, 2 ч)	$3,5 \times 10^{-18}$	$2,5 \times 10^{-19}$	0.4	0.1
Отжиг (1000 °С, 2 ч)	$3,7 \times 10^{-16}$	$4,5 \times 10^{-17}$	4,0	1.4

Из таблицы 19 видно, что длина диффузии железа в ванадии в 2,5 – 4 раза меньше, чем ванадия в железе.

Расчеты длины диффузии ванадия и железа показывают, что после совместной деформации при 1100 °С размер слоя диффузионного взаимодействия должен составлять около 5 мкм. Однако, при этом не учитывается влияние на размер этого слоя других элементов (Ti, Cr, C) присутствующих в ванадиевом сплаве и стали, а также влияние давления при совместной деформации. Поэтому для полученных экспериментальных образцов трехслойного материала следует ожидать несколько больших значений ширины диффузионного слоя.

Распределение химических элементов вблизи границы соединения «сталь/ванадиевый сплав» изучены методами микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) с помощью энергодисперсионной и волновой спектроскопии.

С помощью ДРСДВ получены карты распределения химических элементов (V, Ti, Cr, Fe, Ni, Mn, C, O) вблизи границы соединения ванадиевого сплава и стали (рис. 56). Концентрация каждого элемента показана на картах различным цветом (от черного до белого в порядке возрастания концентрации).

На картах распределения химических элементов во всех трехслойных образцах, полученных на установке Gleeble, на границе ванадиевого сплава и стали видны «концентрационные» слои разного цвета, что подтверждает диффузионное взаимодействие и образование «переходной» зоны с переменным химическим составом.

В структуре «переходной» зоны со стороны стали кроме твердого раствора ванадия в стали («легированный» феррит) присутствует фаза, содержащая углерод (рис.

57). Исследование показало, что углеродосодержащие фазы являются карбидами, присутствующими в стали еще в исходном состоянии. Это было подтверждено фазовым анализом с помощью МРСА и ПЭМ.

На границе соединения ванадиевого сплава и стали не выявлено повышенное содержание кислорода, что свидетельствует об отсутствии оксидных фаз после ДТО трехслойных образцов на установке Gleeble.

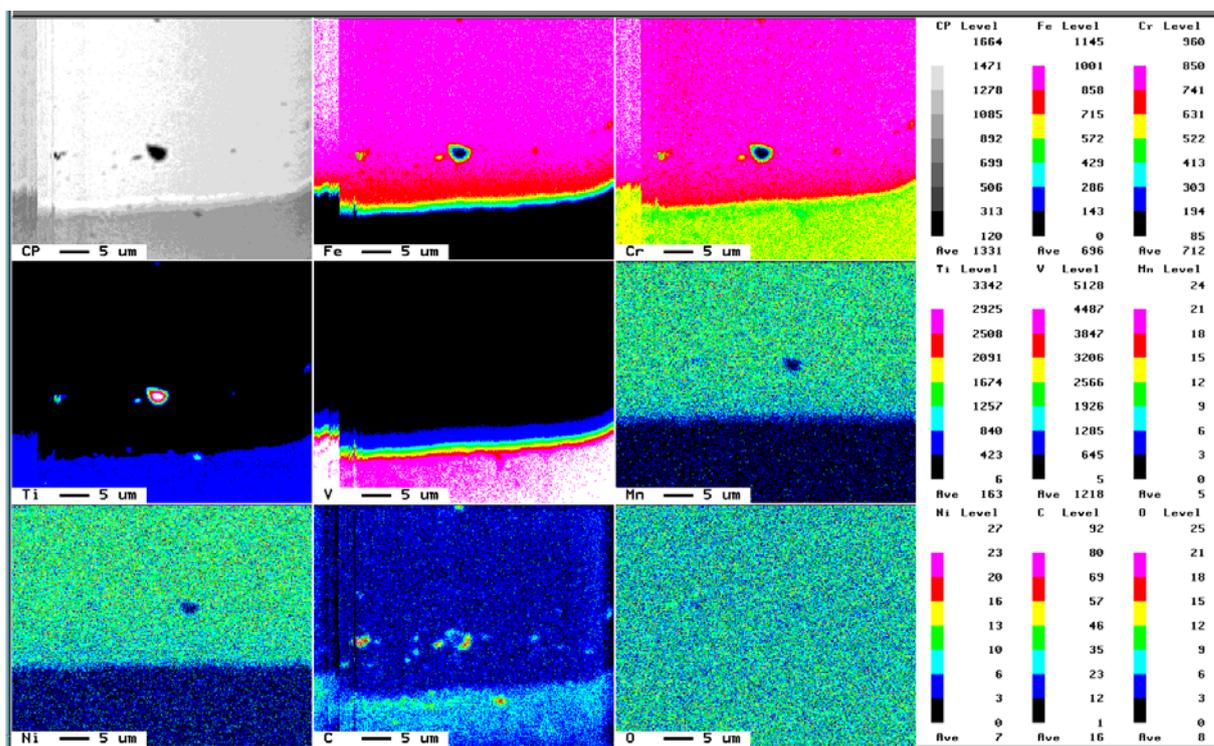


Рисунок 56 – Карты распределения химических элементов вблизи границы соединения ванадиевого сплава со сталью в трехслойном образце после совместной деформации на установке Gleeble (ДРСДВ)

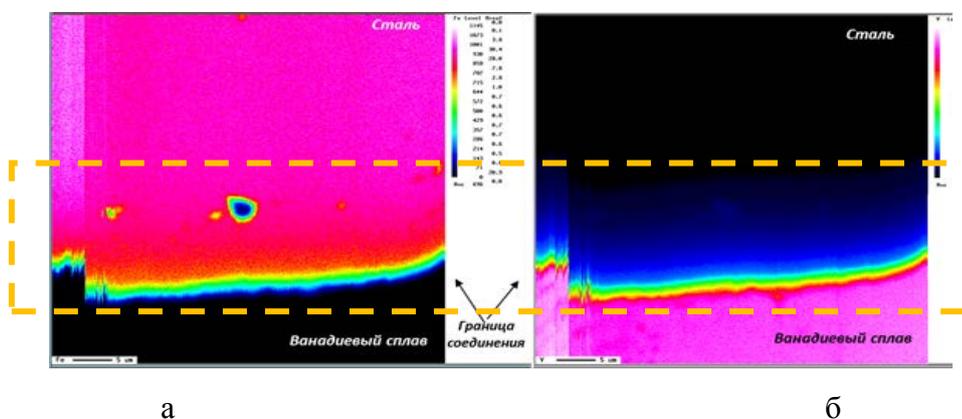


Рисунок 57 – Карты распределения основных химических элементов в «переходной» зоне, показанной пунктиром, между ванадиевым сплавом и сталью в трехслойном образце после совместной деформации на установке Gleeble (ДРСДВ): а) железа; б) ванадия

На рисунке 57 (а) показана карта распределения железа вблизи границы соединения стали с ванадиевым сплавом. Образование ряда твердых растворов с переменным составом показывают слои красного, желтого, зеленого и синего цветов, что соответствует концентрации железа 65 %, 55 %, 45 %, 25 %, соответственно.

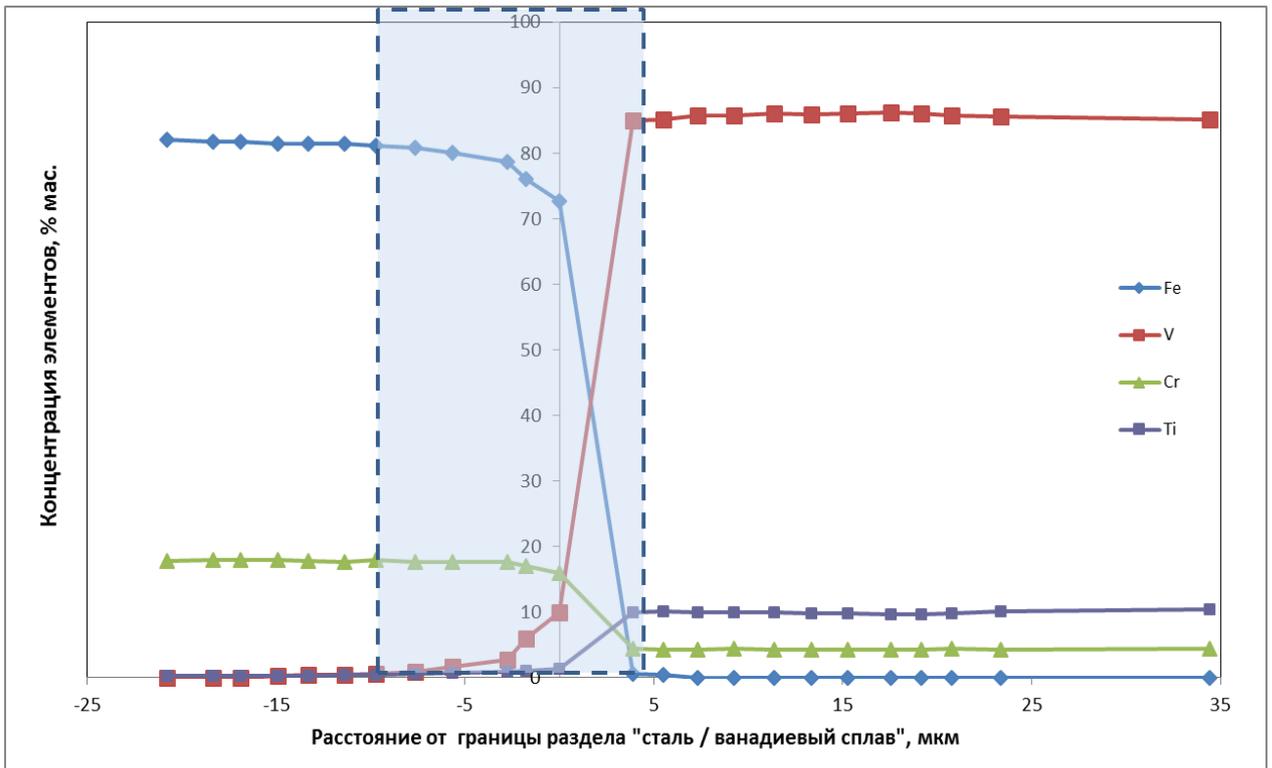
Из рисунка 58 (б) видно, что ванадий диффундирует в сталь на глубину до 15 мкм (область синего цвета), а вблизи границы соединения ванадиевого сплава и стали образуются слои толщиной около 1 мкм красного, желтого, зеленого, голубого и синего цветов, с концентрацией ванадия 65 %, 55 %, 45 %, 35 %, 25 % соответственно. Это свидетельствует об образовании непрерывного ряда твердых растворов ванадия с железом, хромом и титаном. Глубина диффузии железа в ванадиевый сплав на порядок меньше, чем диффузия ванадия в сталь, что согласуется с результатами расчетов длины диффузии (табл. 19).

Отжиг при 1000 °С, 2 ч после совместного прессования образцов трехслойного материала приводит к увеличению размера слоя диффузионного взаимодействия с 10 – 20 мкм до 60 - 90 мкм в результате диффузии элементов. При этом граница между сплавом ванадия и сталью «размывается» и наблюдается более монотонное изменение химического состава по мере удаления от границы соединения разнородных материалов.

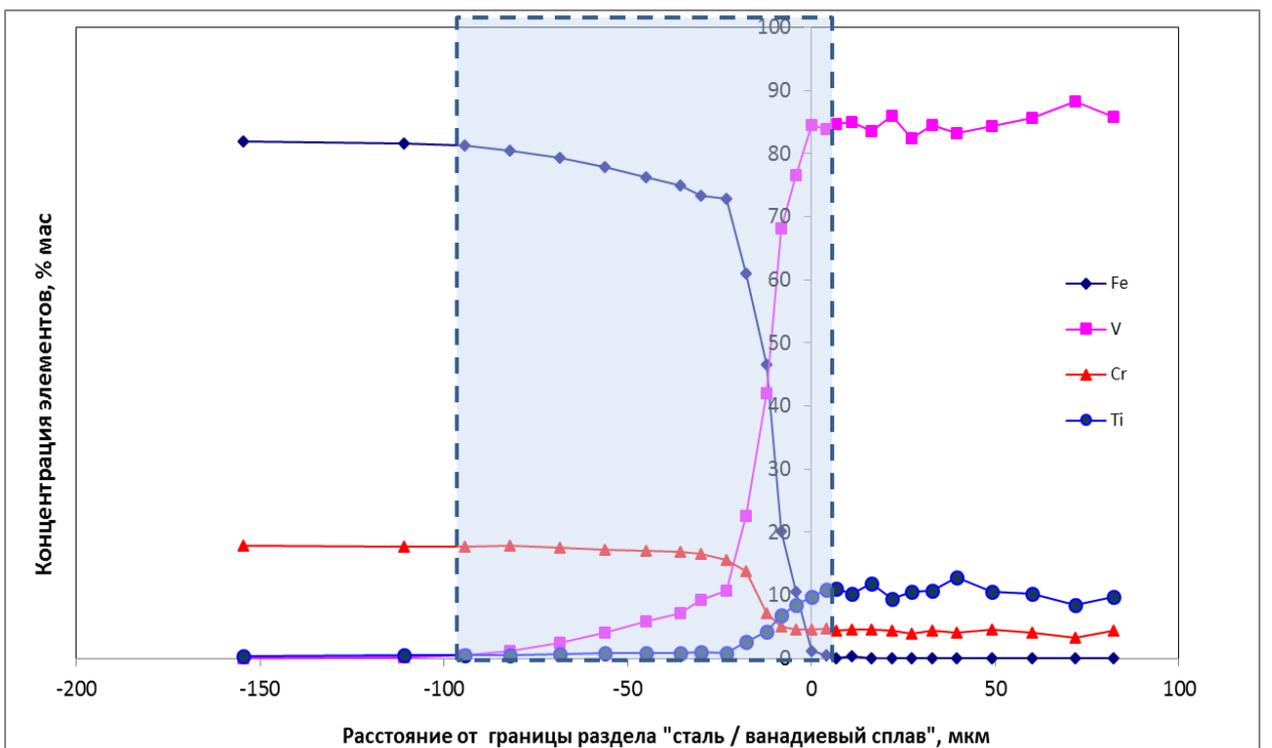
Таким образом, исследования методом ДРСДВ зоны вблизи границы соединения ванадиевого сплава и стали в, полученных на установке Gleeble, образцах трехслойного материала, показали, что в результате совместного прессования трехслойной заготовки «сталь/ванадиевый сплав/сталь» образуется «переходная» зона, состоящая из твердых растворов с монотонно изменяющимся химическим составом.

Для более детального количественного анализа распределения химических элементов в «переходной» зоне между ванадиевым сплавом и сталью исследовано содержание различных элементов (V, Fe, Ti, Cr) в точках с шагом 2 мкм методом энергодисперсионной спектроскопии.

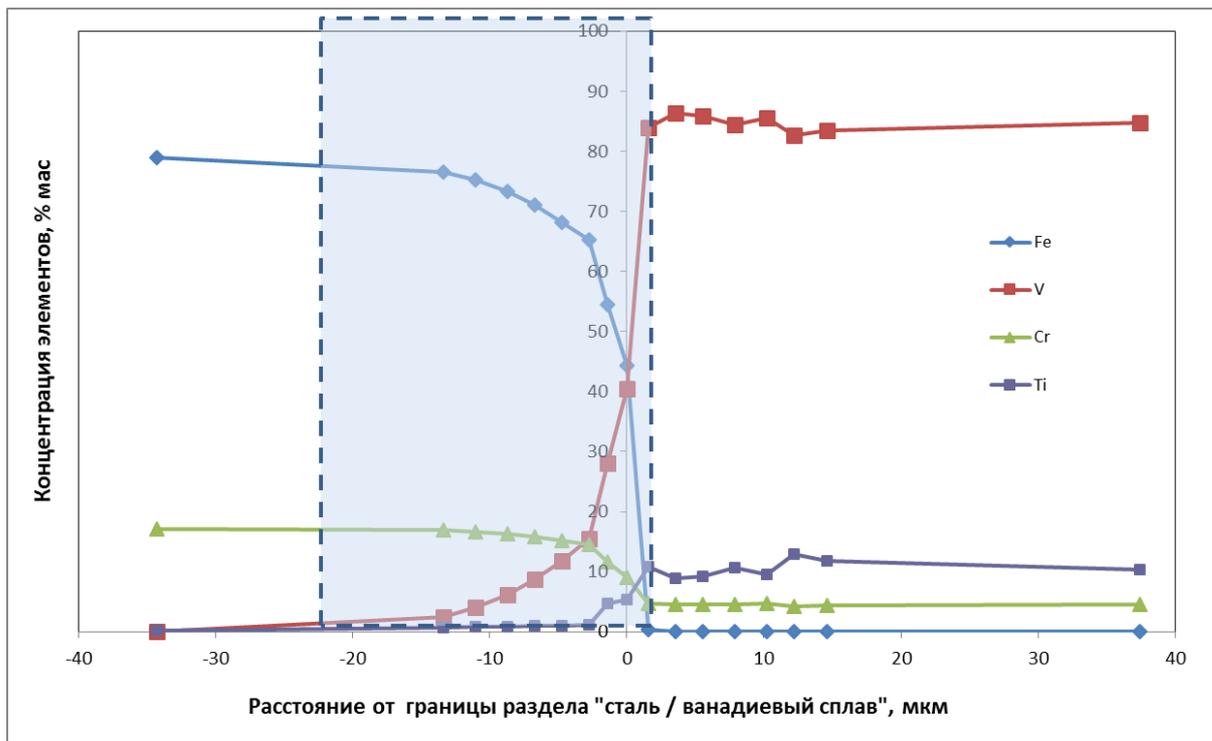
Графики распределения химических элементов в «переходной» зоне «сталь//сплав ванадия» образцов трехслойного материала полученных по разным режимам прессования и последующего отжига 1000 °С, 2 ч показаны на рисунке 58.



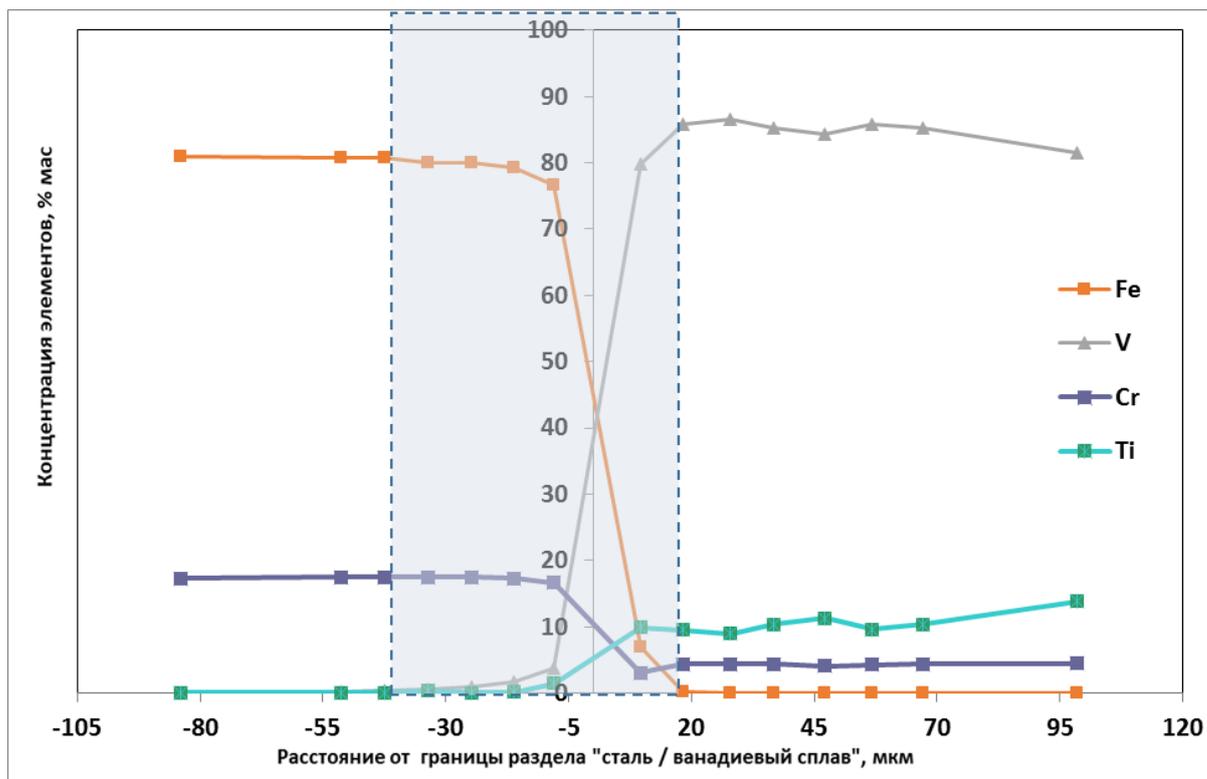
а



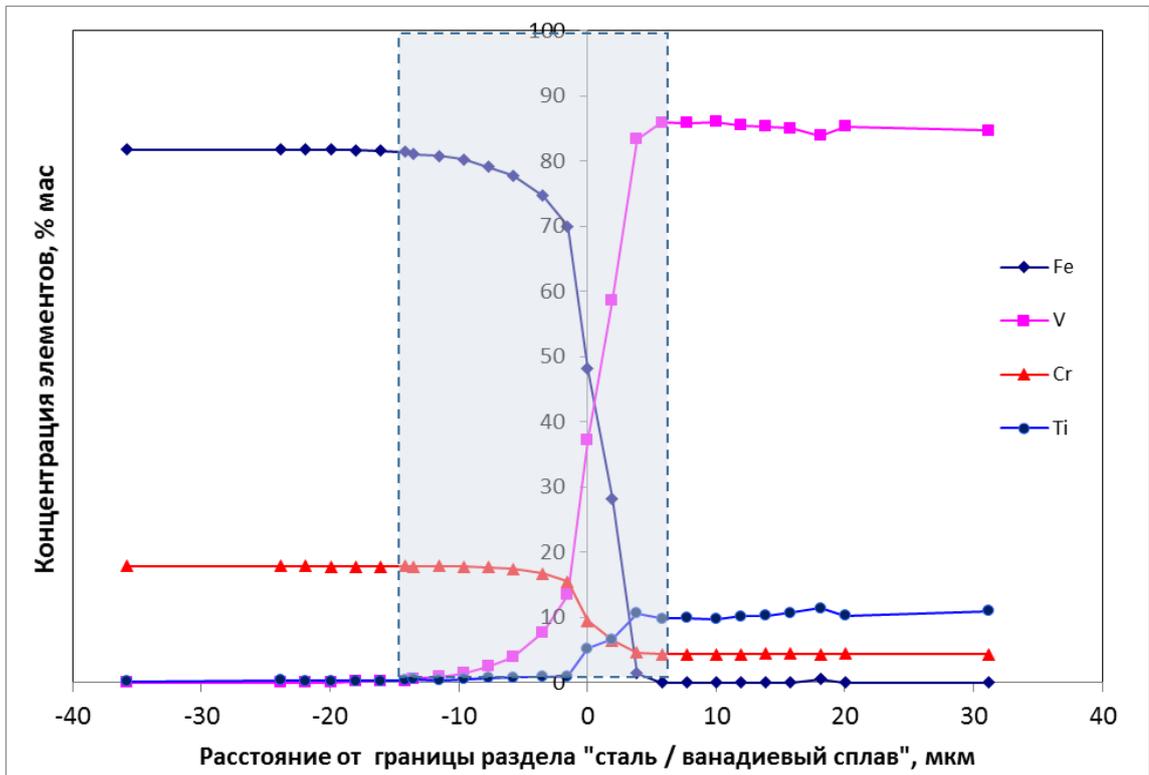
б



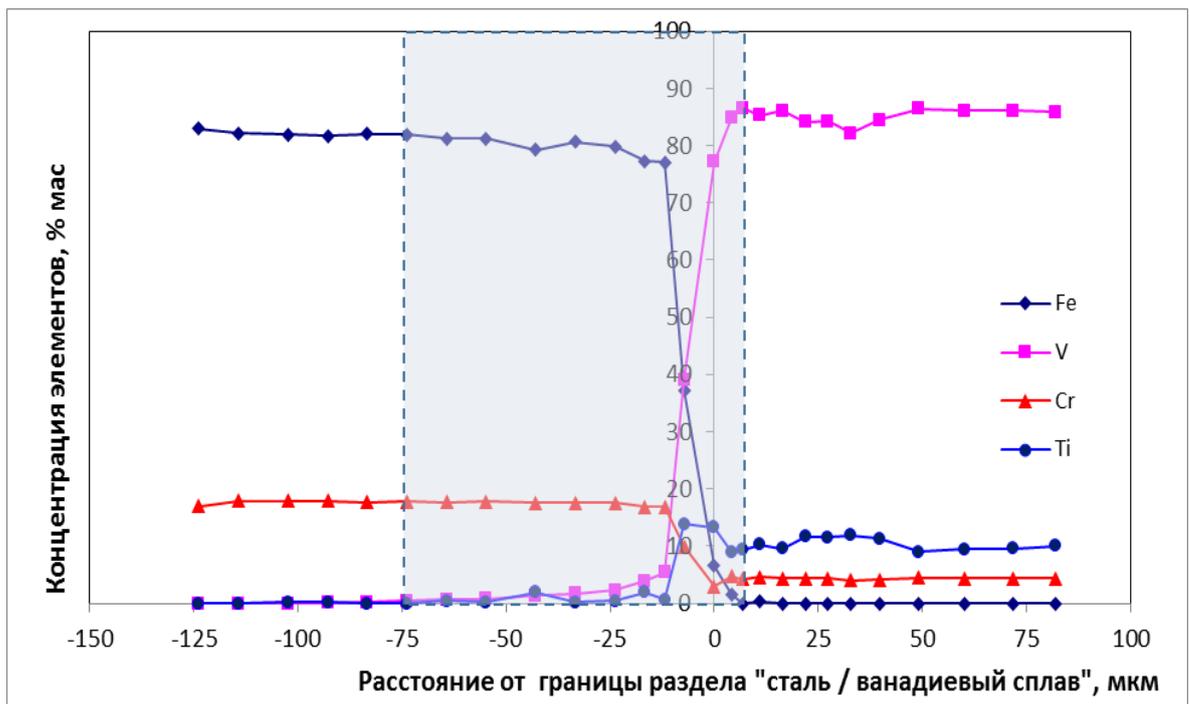
В



Г



д



е

а - после прессования по режиму 1; б – после прессования по режиму 1+отжиг;
 в - после прессования по режиму 2; г – после прессования по режиму 2+отжиг;
 д - после прессования по режиму 3; е – после прессования по режиму 3+отжиг;
 Рисунок 58 - Распределение химических элементов вблизи границы соединения
 «сталь 08X17T //V-10Ti-5Cr» в образцах, полученных по разным режимам прессования на
 установке Gleeble

Из рисунка 58 видно, что после совместного прессования при 1100 °С вблизи границы соединения ванадиевого сплава и стали во всех трехслойных образцах, образуется «переходная» зона диффузионного взаимодействия химических элементов, которая представляет непрерывный ряд твердых растворов с монотонно изменяющимся составом шириной 10 - 25 мкм. После отжига 1000 °С, 2 ч зона диффузионного взаимодействия увеличивается до 58 - 95 мкм.

В таблице 20 приведены значения ширины «переходной» зоны «сталь 08X17Т/сплав V-10Ti-5Cr» в образцах трёхслойного материала, полученных по различным режимам на установке Gleeble и последующего отжига, а также длина диффузии железа в ванадиевый сплав и ванадия в сталь.

Таблица 20 – Размер диффузионного слоя «сталь/ванадиевый сплав» и длина диффузии основных элементов после ДТО по различным режимам

Режим ДТО	Ширина «переходной» зоны, мкм	Длина диффузии V в сталь, мкм	Длина диффузии Fe в ванадиевый сплав, мкм
1	12 ± 2	8 - 9	3 - 4
1+отжиг,1000 °С, 2 ч	88 ± 5	78 - 84	5 - 9
2	21 ± 4	13 - 20	4 - 5
2+отжиг,1000 °С, 2 ч	63 ± 5	43 - 51	15 - 17
3	20 ± 2	13 - 16	5 - 6
3+отжиг,1000 °С, 2 ч	82 ± 2	73 - 74	7 - 10

Установлено, что после совместного прессования длина диффузии ванадия в сталь составляет около 8 - 21 мкм, что больше, чем длина диффузии железа в ванадиевый сплав (3 – 6 мкм). Последующий отжиг 1000 °С, 2 ч приводит к увеличению длины диффузии ванадия в сталь до 85 мкм. При этом длина диффузии железа в ванадиевый сплав увеличивается всего до 10 мкм.

Фазовый анализ «переходной» зоны с помощью МРСА позволил идентифицировать состав обнаруженных фаз. Съемку вели от центральной части основного металла (ванадиевого сплава) к поверхности стального покрытия.

Типичный вид «переходной» зоны и вид фаз на границе соединения ванадиевого сплава и стали после совместного прессования анализируемых методом РЭМ с EDX показаны на рисунке 59.

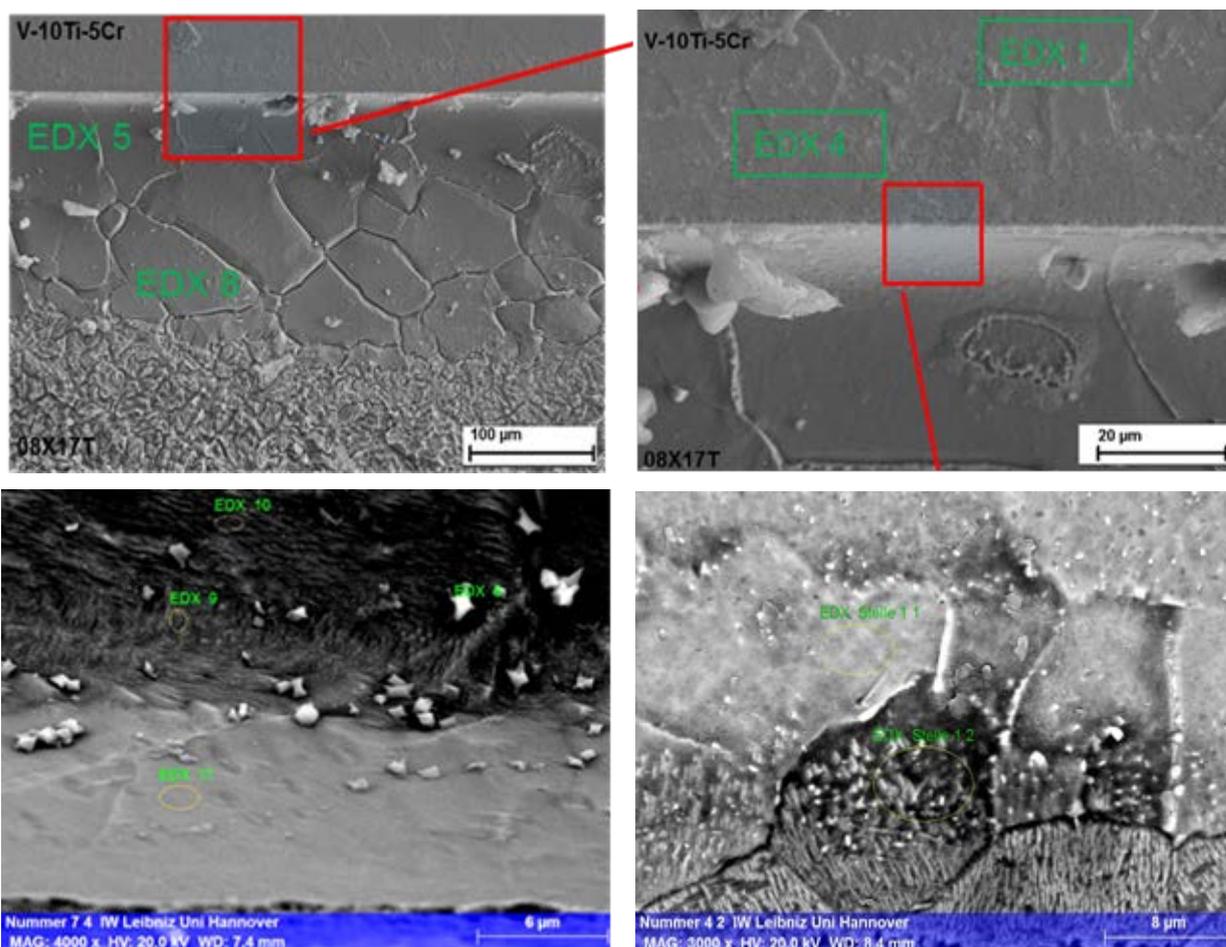
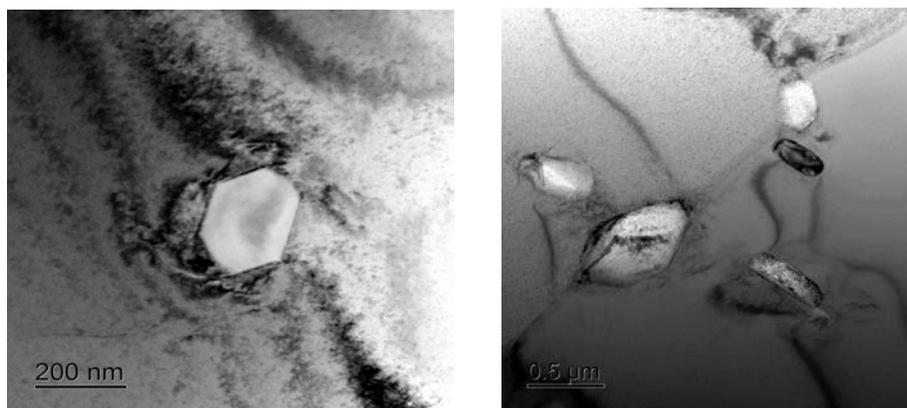


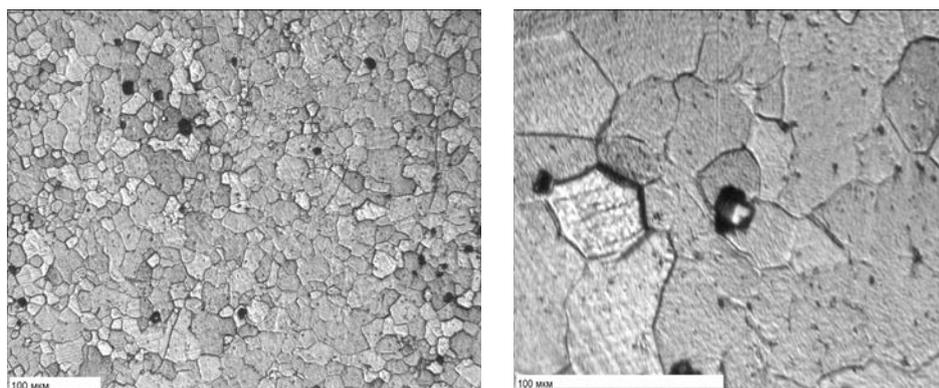
Рисунок 59 – Микроструктура трехслойного материала на границе соединения ванадиевого сплава и стали после совместного прессования, РЭМ+EDX

В результате взаимной диффузии элементов материалов «переходная» зона представляет собой непрерывный ряд твердых растворов элементов переменного состава. Подтверждено отсутствие образования каких-либо хрупких вторых фаз (интерметаллидов и/или эвтектики) на границе соединения и в «переходной» зоне. Во всех образцах после разных режимов прессования, в ванадиевом сплаве и в стали кроме твердых растворов химических элементов (V, Fe, Cr, Ti), обнаружены специальные карбиды типа MC круглой формы и диаметром от 300 нм до 10 мкм, которые присутствовали уже в исходных образцах сплава V-10Ti-5Cr и стали 08X17T (рис. 60).

В структуре исходных образцов сплава V-10Ti-5Cr присутствовали частицы оксокарбонитридных фаз ((V,Ti)CON) размером 300 – 400 нм, расположенные в теле и по границам зерен.



а



б

Рисунок 60 - Карбидные фазы типа МС в исходных материалах-компонентах для изготовления трехслойных образцов: а – сплав V-10Ti-5Cr; б – сталь 08X17T

Формирование таких частиц происходит на стадии получения слитка при температурах выше 600 °С, а при горячей обработке (прессовании и ковке) при температурах 900 - 1100 °С в сплавах системы V-Ti-Cr выделяются титансодержащие частицы (содержащие также углерод, кислород, азот) размером в диапазоне от 70 до 500 нм, что ранее наблюдали в работах [117, 118].

Структура трехслойного материала содержит следующие слои от поверхности трехслойного образца к центральному слою ванадиевого сплава следующим образом:

- твердый раствор Cr и C в α -Fe (феррит с повышенным содержанием Cr) + TiC (сталь 08X17T);
- твердый раствор C, Cr и V в α -Fe (обогащенный феррит с повышенным содержанием Cr, V) + TiC;
- твердый раствор элементов $\sim(40\%V+45\%Fe+10\%Cr+5\%Ti)$;
- твердый раствор Ti, Cr, Fe в ванадии + (V,Ti)C;
- твердый раствор Ti и Cr в ванадии + (V,Ti)C (сплав V-10Ti-5Cr)

На рисунке 61 показана карта распределения фаз в «переходной» зоне, образующихся в результате совместного прессования трехслойной заготовки «сталь/ванадиевый сплав/сталь» на установке Gleeble.

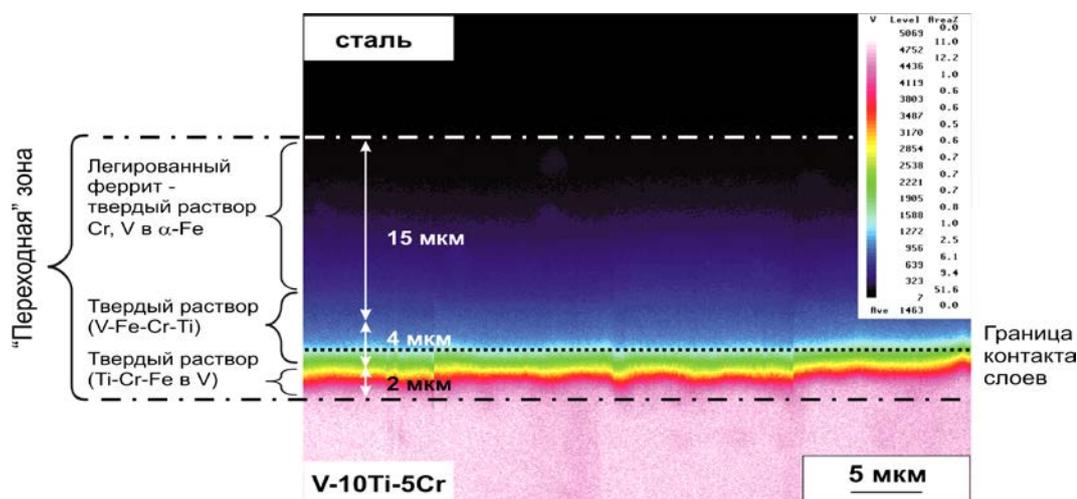


Рисунок 61 – Фазовый состав «переходной» зоны в трехслойном материале «сталь/V-10Ti-5Cr/сталь» после высокотемпературного прессования

Отжиг при 1000 °С, 2 ч приводит к увеличению ширины «переходной» зоны до 95 мкм без изменения характера распределения химических элементов.

Структура «переходной» зоны трехслойных образцов после различных режимов прессования и отжига при 1000 °С схематично изображена на рисунке 62.

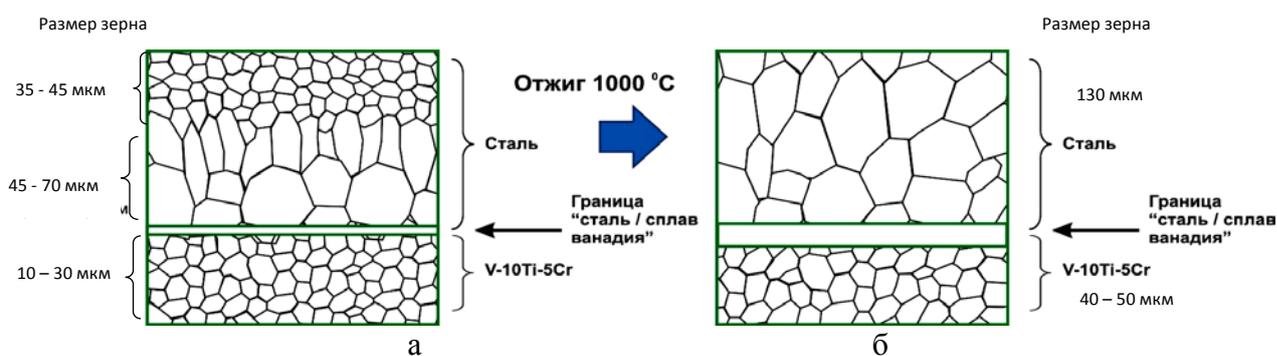


Рисунок 62 – Схема структуры трехслойного материала после совместного прессования на установке Gleeble (а) и последующего отжига (б)

Структура стального покрытия трехслойного материала после совместного прессования по различным режимам представляет собой зерна феррита разного размера: мелкое зерно (35 - 45 мкм) вблизи поверхности и более крупное зерно (45 - 70 мкм) вблизи границы соединения ванадиевого сплава и стали. В основном металле сплава V-10Ti-5Cr наблюдается рекристаллизованные зерна твердого раствора размером 10 - 30 мкм. Отжиг

при 1000 °С, 2 ч после совместного прессования приводит к полной рекристаллизации и росту зерна как в сплаве ванадия, так и в стали. При этом в слое стали во всех исследуемых состояниях наблюдался значительный рост зерна феррита до 130 мкм, который связан с большой степенью деформации в этой зоне, а также с диффузией ванадия в сталь, который стабилизирует феррит.

Таким образом, по результатам исследований микроструктуры и фазового состава трехслойных образцов, полученных на установке Gleeble установлено, что при совместном горячем прессовании между ванадиевым сплавом и сталью происходит перераспределение химических элементов, путем взаимной диффузии элементов (V, Fe, Cr, Ti), что приводит к образованию «переходной» зоны диффузионного взаимодействия с монотонно изменяющимся составом шириной 10 – 25 мкм. Отжиг при 1000 °С, 2 ч увеличивает ширину зоны до 95 мкм. Образование «переходной» зоны твердых растворов переменного состава без вторых хрупких фаз (типа эвтектик, интерметаллидов, карбидов) гарантирует прочное соединение материалов на границе.

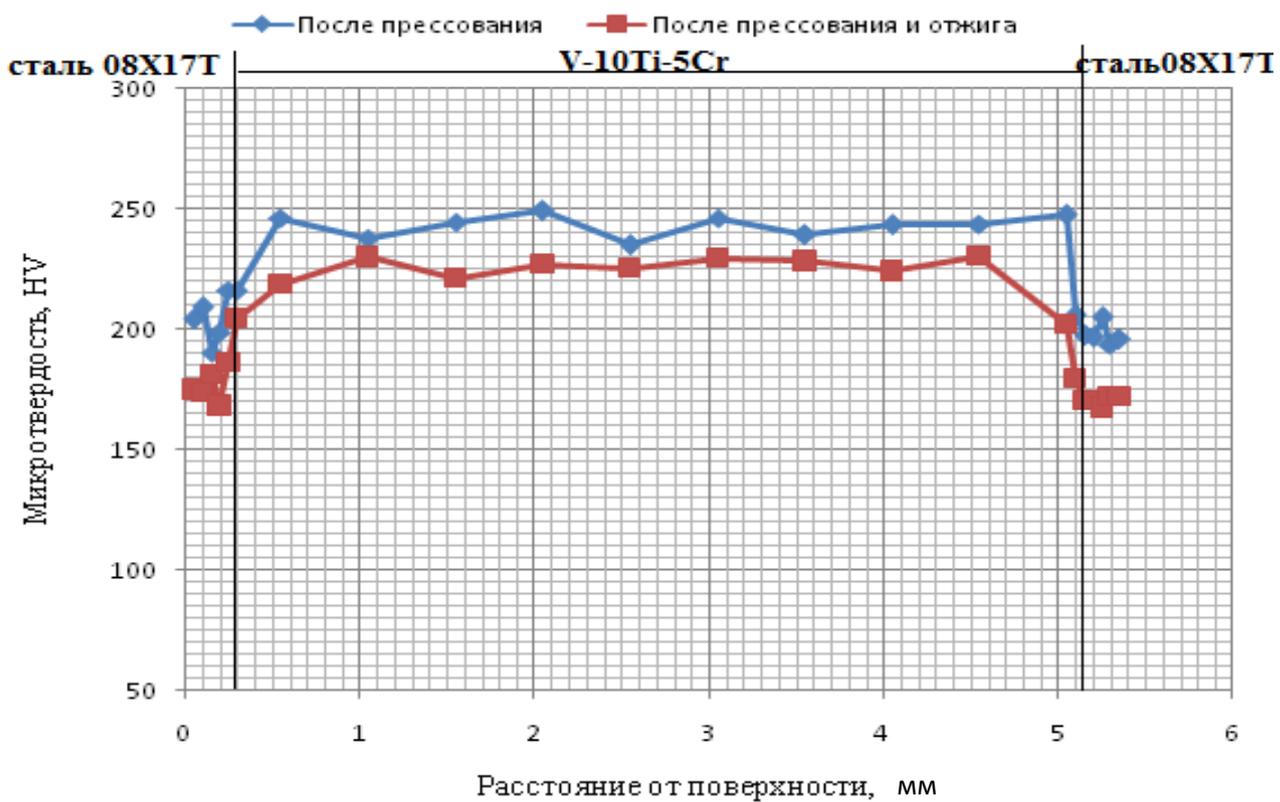
3.3 Механические свойства трехслойного материала

Механические свойства образцов трехслойного материала, полученных на установке Gleeble, оценивали по измерениям микротвердости и испытаниям на изгиб.

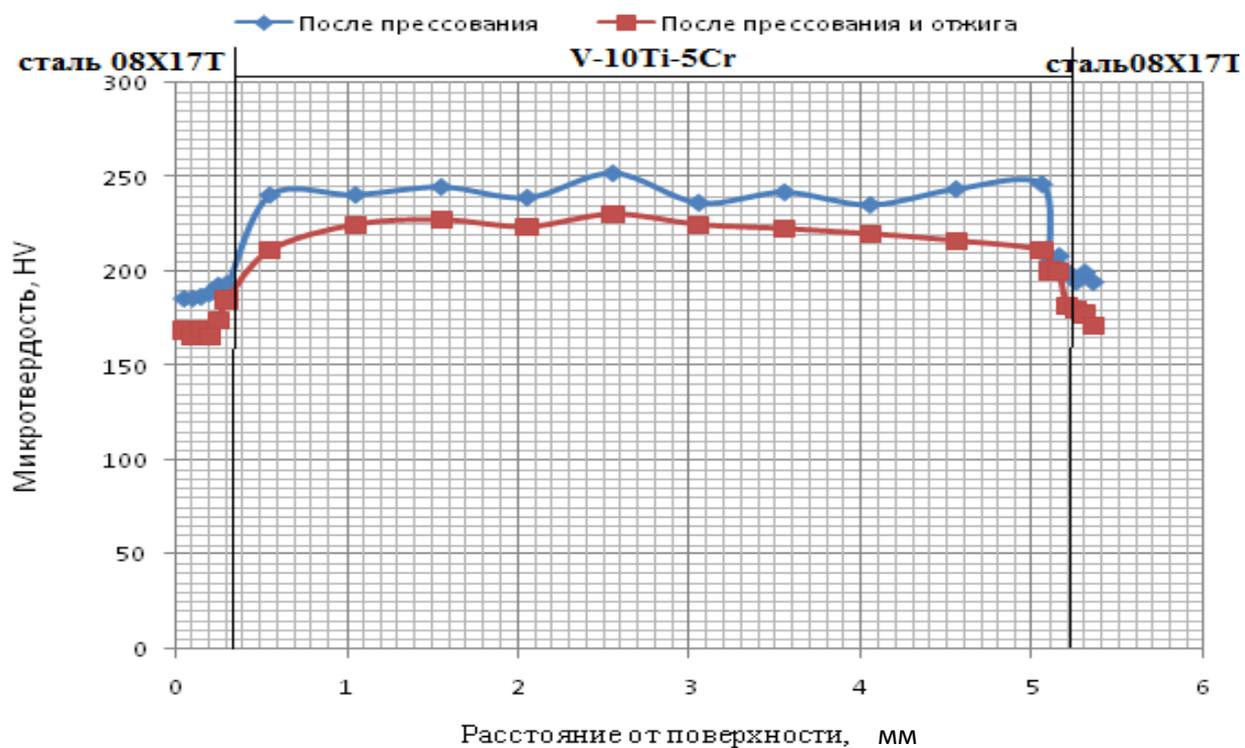
3.3.1 Изменение микротвердости по толщине трехслойного материала

На рисунке 63 представлены кривые изменения микротвердости по сечению трехслойного образца «сталь/сплав ванадия/сталь». Во всех трехслойных образцах после совместного прессования при 1100 °С микротвердость центрального слоя (ванадиевого сплава) образца составляет 232 - 250 HV, а стального слоя - 170 - 205 HV.

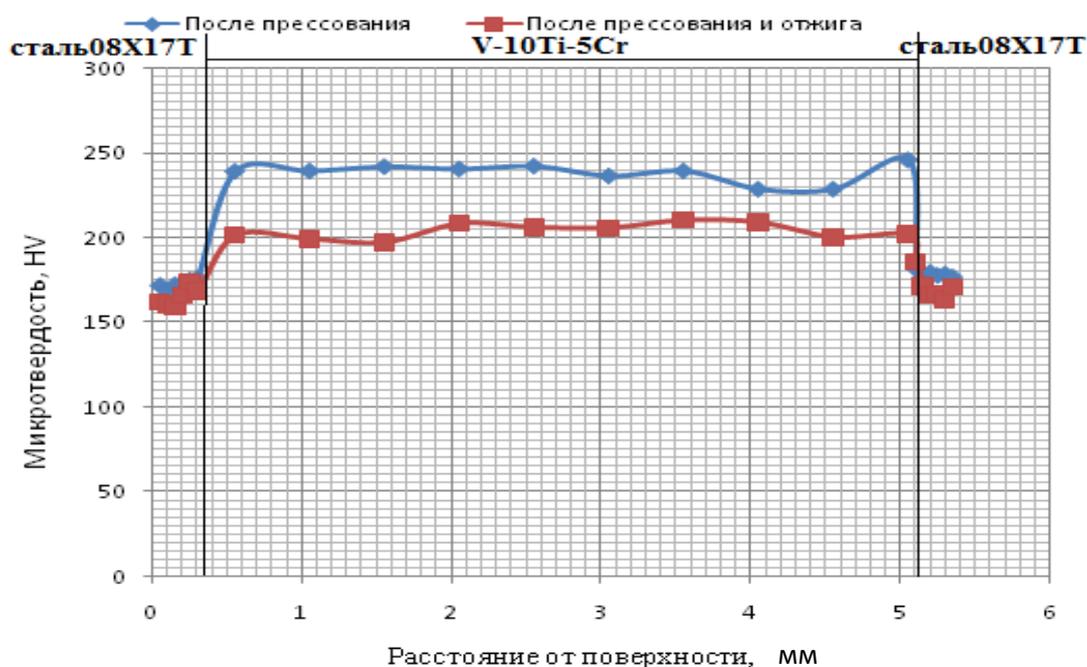
После отжига при 1000 °С, 2 ч после прессования микротвердость центрального и стального слоев снижается до 190 - 235 HV и до 160-190 HV, соответственно. В таблице 21 представлены средние значения микротвердости в стали и ванадиевом сплаве трехслойных образцов после разных режимов прессования на установке Gleeble и последующего отжига.



а



б



В

Рисунок 63 – Изменение микротвердости по сечению трехслойного образца после разных режимов прессования на установке Gleeble и последующего отжига: а - по режиму 1; б – по режиму 2; в – по режиму 3

Таблица 21 - Микротвердость слоев стали 08X17T и сплава V-10Ti-5Cr в образцах трехслойного материала, полученных на установке Gleeble

Режим ДТО	Микротвёрдость стали 08X17T, НВ	Микротвёрдость сплава V-10Ti-5Cr, НВ
Режим 1	202 ± 4	243 ± 7
Режим 1+отжиг 1000 °С, 2 ч	176 ± 12	223 ± 11
Режим 2	194 ± 9	242 ± 5
Режим 2+отжиг 1000 °С, 2 ч	178 ± 6	221 ± 7
Режим 3	177 ± 9	238 ± 6
Режим 3+отжиг 1000 °С, 2 ч	168 ± 11	204 ± 11

Измерения микротвердости вблизи границы соединения «сталь//ванадиевый сплав» с шагом 50 мкм после прессования показали, что максимальная (до 500 НВ) микротвердость наблюдается вблизи поверхности и на границе соединения «сталь/сплав ванадия» трехслойных образцов (рис. 64). На расстоянии около 100 - 150 мкм от поверхности и 50 мкм от границы соединения микротвердость монотонно снижается до 170 - 220 НВ.

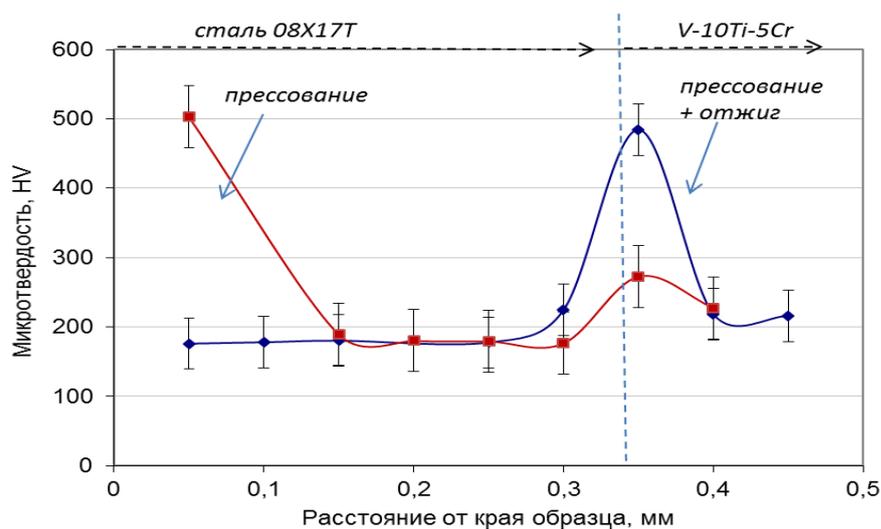
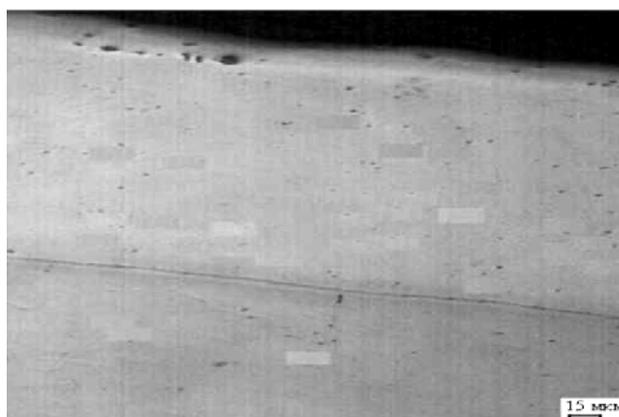


Рисунок 64 - Изменение микротвердости вблизи границы соединения «сталь/сплав ванадия» образцов трехслойного материала после совместного прессования на установке Gleeble по режиму 1 и отжига (1000 °С, 2 ч)

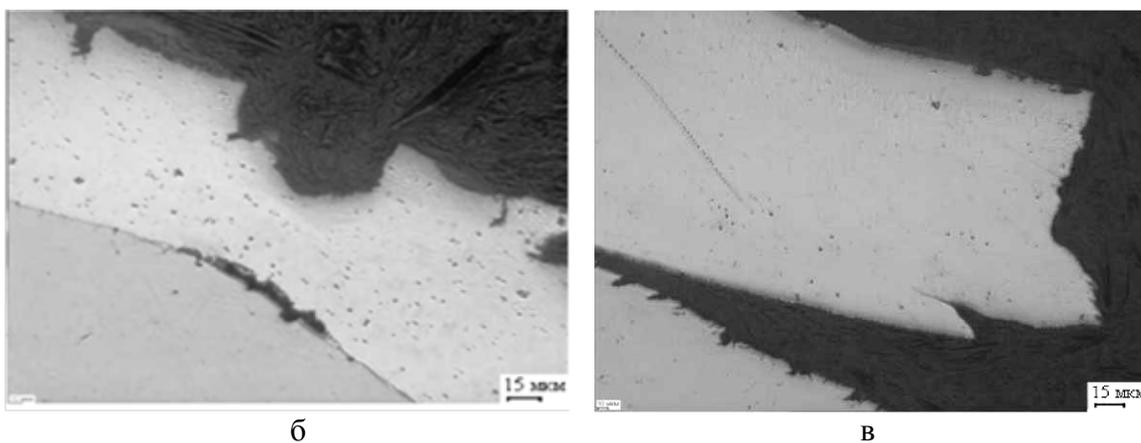
Отжиг при 1000 °С, 2 ч приводит к рекристаллизации феррита и, как следствие, к понижению микротвердости и выравниванию ее значений по толщине стального слоя. При этом микротвердость на границе соединения ванадиевого сплава и стали снижается до 250 HV. Такой характер изменения микротвердости по толщине наблюдался во всех образцах после всех изученных режимов обработки.

3.3.2 Прочность соединения слоев и разрушение трехслойного материала

Прочность соединения слоев оценивали по результатам испытаний на изгиб двухслойных плоских образцов «сталь//V-Ti-Cr» при нагружении до заданного угла 45, 90 и 180 градусов (рис. 65).



а)



а - угол загиба 45°; б – угол загибы 90 °; в - угол загиба 180°

Рисунок 65 – Продольное сечение трехслойных образцов после испытаний на изгиб с разным углом загиба

Испытания показали, что в образцах трехслойного материала с покрытием из стали 08Х17Т при изгибе на угол 45° на границе слоев и в основном материале нет трещин и расслоений. При изгибе на угол 90° зафиксировано появление трещин в слое стального покрытия и на границе слоев (рис. 65 б), а при изгибе на угол 180° происходит расслоение между слоями стали и ванадиевого сплава (рис. 65 в).

Фотографии изломов образцов трехслойного материала после испытаний на изгиб показаны на рисунке 66.

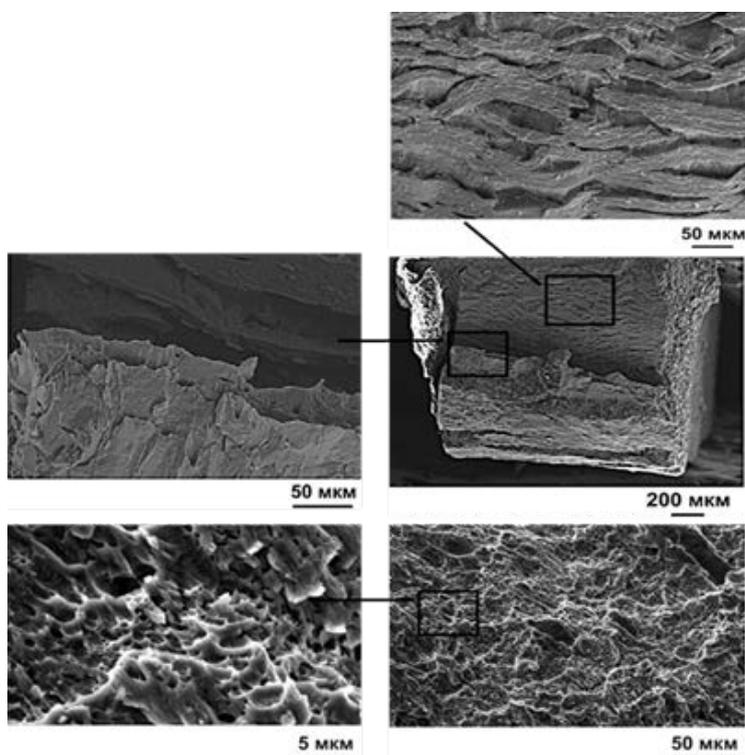
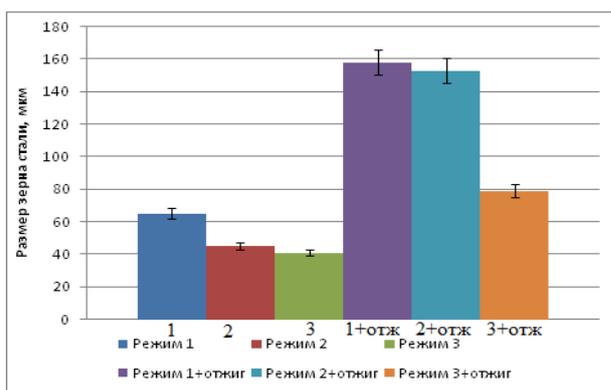


Рисунок 66 – Общий вид излома и поверхность разрушения стального слоя и ванадиевого сплава двухслойного образца «сталь/ванадиевый сплав»

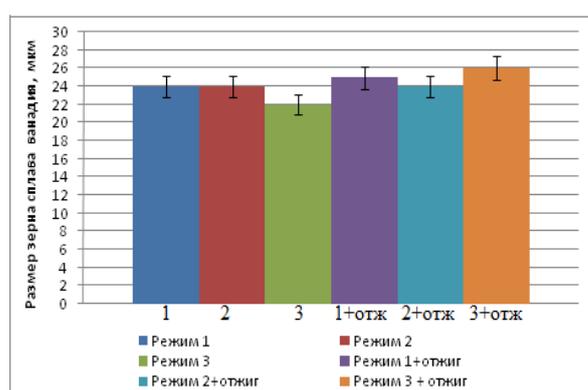
Разрушение стального слоя в образцах при изгибе на 180° происходит по вязкому ямочному механизму. Поверхность излома ванадиевого сплава на границе соединения со стальным слоем фрагментированная, состоящая из отдельных вытянутых участков с расслоением между ними.

Результаты структурного и фазового анализа, а также измерения микротвердости трехслойных образцов, полученных на установке Gleeble по трем разным режимам ДТО, позволили проанализировать влияние различных параметров ДТО (температура, время, скорость и напряжение прессования) на структуру и свойства.

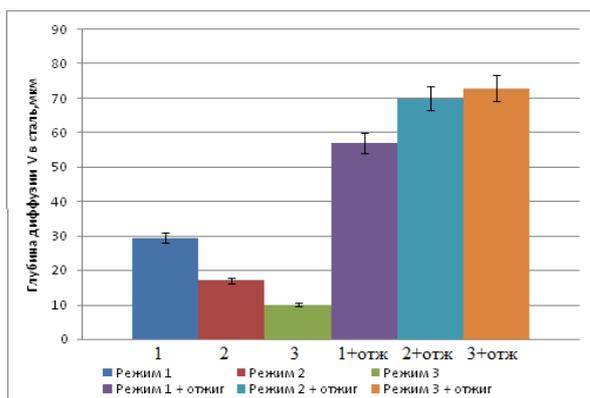
Результаты исследования структуры, фазового состава и свойств трехслойных образцов, полученных на установке «Gleeble System 3800» по трем разным режимам ДТО, не выявили существенных различий в распределении химических элементов на границе соединения ванадиевого сплава и стали, в структуре и фазовом составе зоны диффузионного взаимодействия (рис. 67).



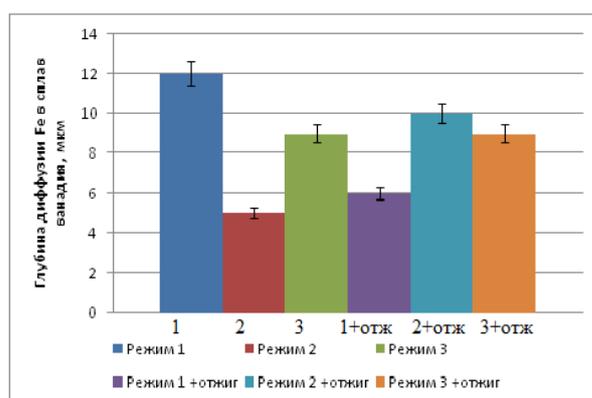
а



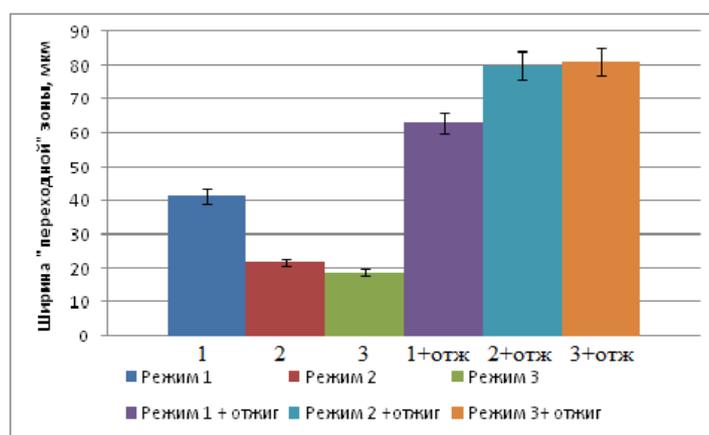
б



в



г



д

Рисунок 67 – Соотношение параметров структуры трехслойных образцов «сталь 08X17T/сплав V-10Ti-5Cr/сталь 08X17T», полученных по различным режимам ДТО: а – размер зерна в стали; б – размер зерна в ванадиевом сплаве; в – глубина диффузии V в сталь; г – глубина диффузии Fe в сплав ванадия; д – ширина «переходной» зоны

Таким образом, проведенный эксперимент по совместной деформации трехслойной заготовки на установке «Gleeble System 3800» и последующему отжигу при 1000 °С показал возможность получения трехслойного материала «сталь 08X17T/сплав V-10Ti-5Cr/сталь 08X17T» с прочным и бездефектным соединением слоев за счет образования «переходной» зоны диффузионного взаимодействия между ванадиевым сплавом и сталью шириной 10 – 95 мкм, представляющей собой непрерывный ряд твердых растворов с монотонно изменяющимся составом без образования вторых хрупких фаз.

4 Моделирование совместного прессования трехслойной трубы «сталь/ванадиевый сплав/сталь» методом конечных элементов

Для разработки технологических схем изготовления трехслойных тонкостенных труб на основе ванадиевого сплава и стали методом совместной деформации на промышленном оборудовании необходимо было определить режимы деформации и термической обработки, обеспечивающие однородную деформацию и прочное соединение слоев по всей длине трубы, без образования трещин, отслоений и других дефектов между слоями.

Моделирование процесса совместного прессования трехслойной трубной заготовки «сталь/ванадиевый сплав/сталь» было проведено методом конечных элементов (МКЭ) с помощью программы QFORM, которая широко используется для моделирования процессов ДТО цельных изделий и труб [119 - 121]. До настоящего времени эта программа практически не использовалась для процессов моделирования деформационной обработки многослойных металлических труб.

Целью моделирования являлась оценка потенциальной возможности совместной деформации ванадиевого сплава V-Ti-Cr и ферритной (феррито-мартенситной) стали для получения трехслойных труб «сталь/ванадиевый сплав/сталь» с учетом возможностей промышленного оборудования. В качестве исходных данных для моделирования режимов прессования трехслойной трубы были использованы представленные в Главе 2 результаты исследования совместной деформации плоских трехслойных образцов на установке Gleeble.

При совместном деформировании многослойной композиции из разнородных материалов неизбежна послойная неоднородность деформации. Выбранные температурно-скоростные режимы совместной деформации должны минимизировать влияние послойной неоднородности на целостность многослойной композиции и обеспечить требуемые соотношение толщин слоёв, геометрические параметры и механические свойства труб.

4.1 Параметры моделирования

Программа QForm 7 предназначена для математического моделирования методом конечных элементов технологических процессов обработки металлов давлением с учетом процессов нагрева и охлаждения металла, в том числе в процессе деформации, а также

взаимодействия деформируемой заготовки с технологическим инструментом и оборудованием.

В основу математической модели положена система уравнений, включающая уравнения равновесия, уравнения связи между полем скоростей материальных точек и скоростей деформаций~ уравнения связи между напряженным и деформированным состоянием, условия несжимаемости, критерий пластичности, уравнения энергетического баланса. Сопротивление деформированию материала заготовки считается зависимым от накопленной деформации, текущей скорости и температуры деформации и задается в исходных данных. Учитывается трение при контакте между инструментом и заготовкой в соответствии с законом трения Леванова.

При совместном прессовании нескольких разнородных материалов требуется оптимизация нескольких факторов: угла матрицы пресса; коэффициента трения между заготовкой и матрицей; скорости прессования; температуры заготовки [120 - 124].

Общий подход моделирования МКЭ состоял в определении и задании геометрии и свойств материала изделия и инструмента с последовательной имитацией каждого процесса при изготовлении изделия.

Моделирование процесса совместного прессования трехслойной трубной заготовки «сталь/ванадиевый сплав/сталь» включало построение трехмерных моделей инструмента и изделия, проведение моделирования операции совместного прессования трехслойной трубной заготовки и анализ полученных результатов.

При моделировании рассматривалась составная трехслойная трубная заготовка из ванадиевого сплава V-4Ti-4Cr и коррозионностойкой стали 20X13, схема и размеры которой показана на рисунке 68.

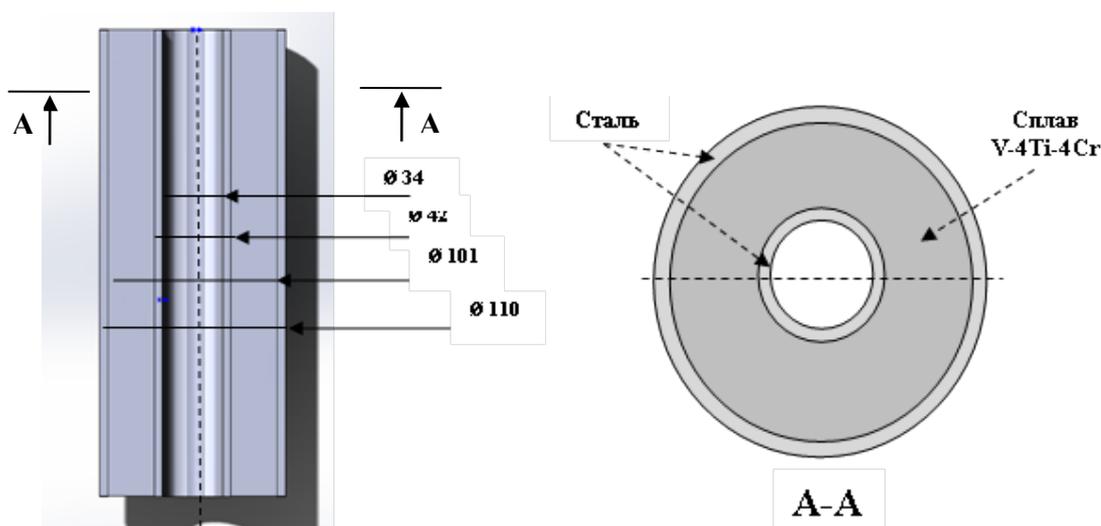


Рисунок 68 – Продольные (а) и поперечные сечения (б) трехслойной трубной заготовки

Перед деформацией трубные заготовки сплава ванадия V-4Ti-4Cr и стали 20X13 находятся в исходном рекристаллизованном состоянии и имеют механические свойства приведенные в таблице 22.

Таблица 22 – Механические свойства материалов-компонентов трехслойной трубы при 20°C

Состав	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %
V - 4Ti - 4Cr	320-330	435-440	30,0-31,0
20X13	375-400	510-490	19,0-20,0

Для моделирования деформации трехслойного материала в базы данных программного обеспечения QFORM7 были импортированы в виде табличной функции экспериментальные кривые деформации материалов-компонентов, полученные при испытаниях на растяжение образцов из сплава V - 4Ti - 4Cr и стали 20X13 при температурах 900 и 1100 °C (рис. 69).

Температура заготовки варьировалась от 900 °C до 1100 °C. Этот температурный интервал был выбран в качестве оптимального для одновременного прессования двух материалов (феррито-мартенситной стали и ванадиевого сплава) на базе накопленного опыта деформационной обработки этих материалов.

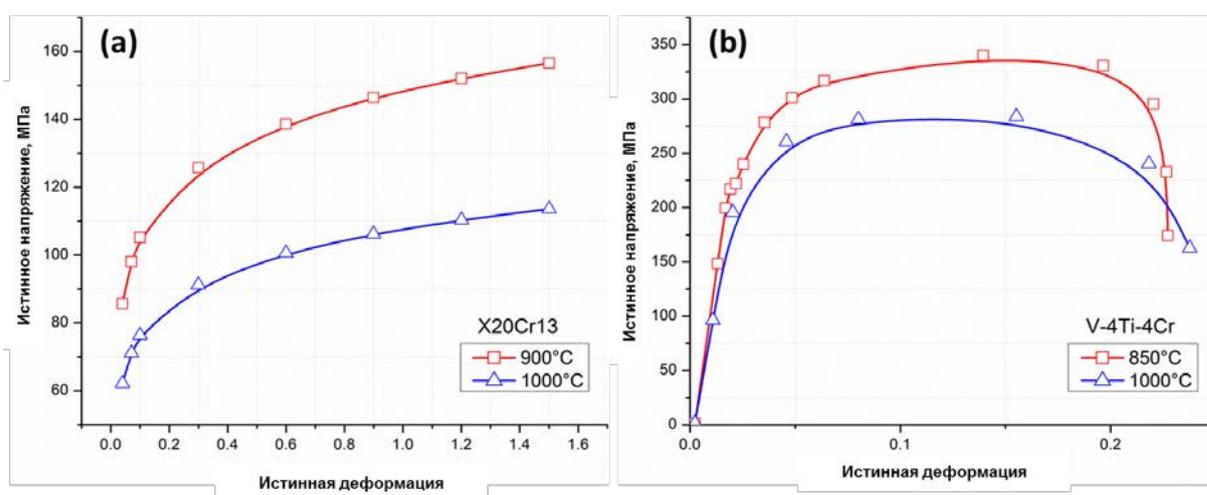


Рисунок 69 - Кривые напряжение-деформация материалов - компонентов трехслойной трубы: сплава V-4Ti-4Cr (а) и стали 20X13 (б) при различных температурах

При математическом описании пластической деформации заготовку обычно представляют сплошным телом. Это позволяет использовать основные положения механики сплошных тел и уравнения, характеризующие кинематические характеристики (деформированное состояние) и силовые характеристики (напряженное состояние) деформируемого тела, а также уравнения взаимосвязи между напряженным и деформированным состоянием.

При моделировании процессов обработки давлением обычно рассматривают напряженно-деформированное состояние всей заготовки (3D задача). Точность и длительность расчета зависит от количества узлов и конечных элементов. Для общего случая напряженно-деформированного состояния это количество может быть очень велико. В то же время для ряда задач хорошей степенью приближения является рассмотрение напряженно - деформированного состояния в плоскости поперечного сечения детали (2D задача).

В данной работе моделирование процесса совместного прессования трехслойной трубы проводили в осесимметричной 2D-модели общего вида в сочетании с тепловой задачей, а также 3D-модели, где моделировалась деформация только четверти образца.

Осесимметричное напряженно-деформированное состояние (рис. 70) характеризовалось следующими условиями: все касательные напряжения в меридиональных сечениях (плоскостях, проходящих через ось z) равны нулю; компоненты тензора напряжений отличные от нуля, в силу той же симметрии не зависят от координаты Θ ; материальные точки тела, движутся строго в меридиональных плоскостях, т. е. скорость v_{Θ} равна нулю.

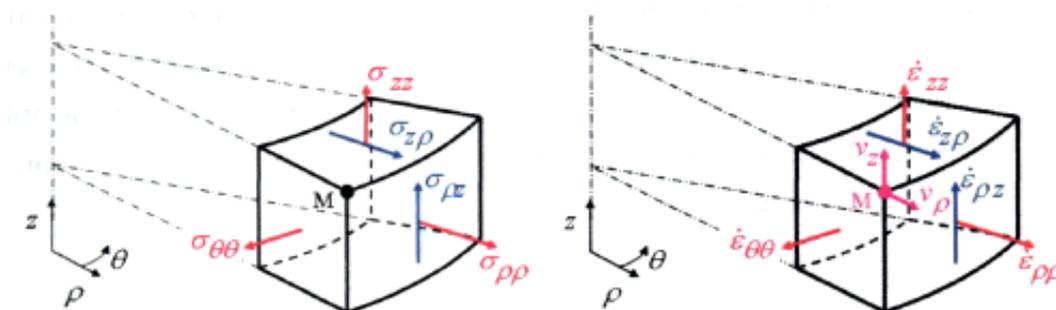


Рисунок 70 - Осесимметричное напряженно-деформированное состояние в цилиндрической системе координат

При моделировании МКЭ после задания геометрии и размеров трехслойной сборки ее разбивали на треугольные осесимметричные элементы. Начальное количество элементов в центральном слое трубы (ванадиевый сплав) состояло из 554 элементов, а

каждый из стальных слоев был разбит на 140 элементов (рис. 71 а). Программное обеспечение QFORM 7 имеет автоматический инструмент перестройки сетки, который управляет размером и количеством конечных элементов во время моделирования и автоматически генерирует более мелкую сетку в областях с более высокой деформацией, обеспечивающую дискретизацию сердцевины, внутреннего и внешнего слоя покрытия с использованием осесимметричных треугольных элементов (рис. 71 б).

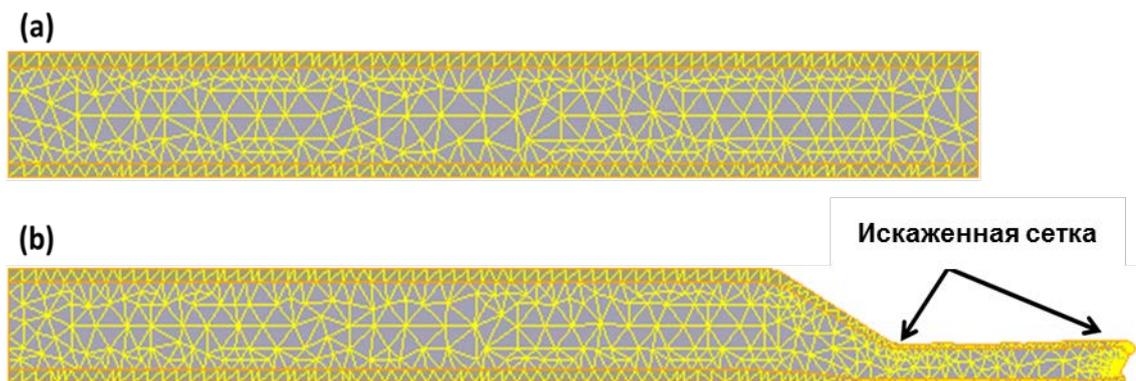


Рисунок 71 - Сетка конечных элементов трехслойной трубной заготовки: а) исходная; б) изменение сетки при деформации

Взаимодействие между разнородными материалами при совместной деформации можно моделировать несколькими способами. Первым способом является использование параметра трения. В этом случае предполагается, что присваивается высокое значение коэффициента трения $m = 0,8$ и материалы могут скользить по поверхности контакта в процессе прессования. Другой вариант состоит в предположении первоначального сцепления (сварки) между двумя материалами, что предотвращает их скольжение и разделение в процессе прессования. В работе были опробованы оба способа моделирования. При этом матрица и пуансон рассматривались как недеформируемые твердые тела. Геометрия матрицы, начальная геометрия трубных заготовок и их монтаж, показаны на рисунке 72.

Матрица пресса была разработана с коническим входом и разным углом матрицы (α) (рис. 72). Общепринятые для процесса прессования значения угла матрицы пресса лежат в диапазоне $45^\circ < \alpha < 60^\circ$. Для изучения влияния угла наклона матрицы на процесс совместного прессования трехслойной трубной заготовки было проведено моделирование процесса прессования трехслойной трубы при значениях $\alpha = 50^\circ$ и $\alpha = 60^\circ$.

Анализ результатов моделирования с разными углами матрицы позволил выбрать угол, обеспечивающий получение при прессовании оптимальной равномерной деформации всех элементов трехслойной сборки.

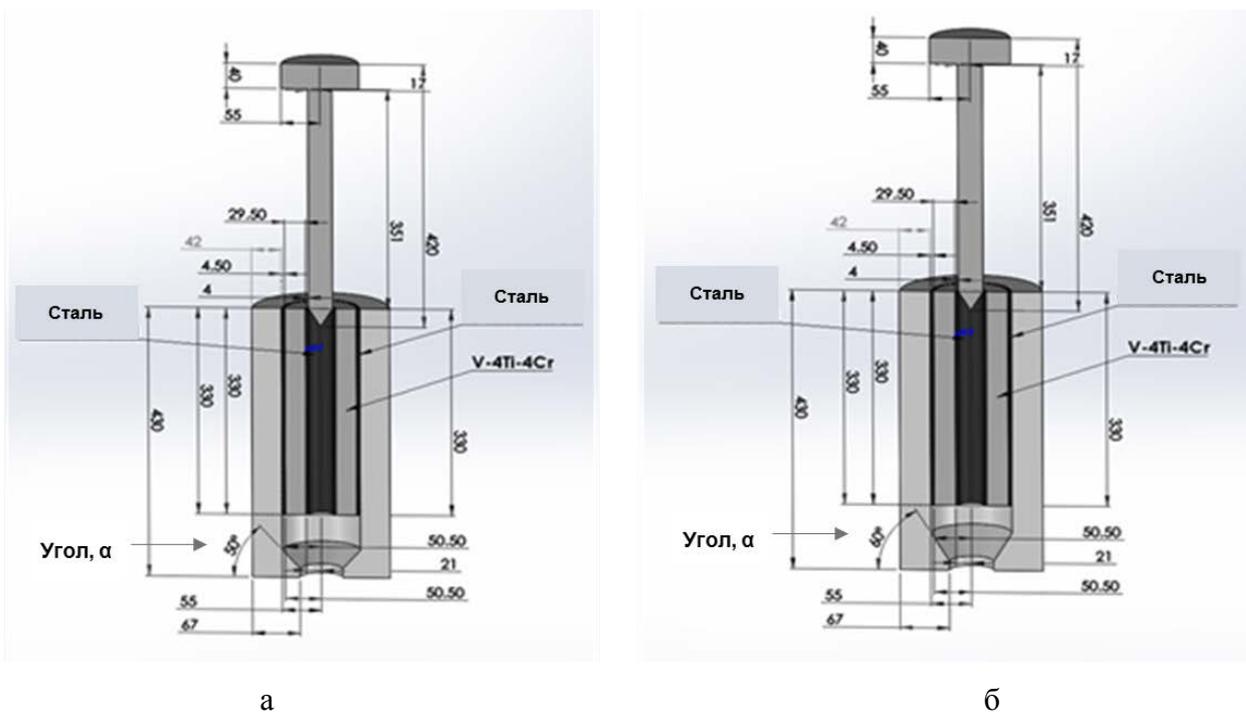


Рисунок 72 - Продольное сечение геометрии пресса с разным углом матрицы (α) и сборки трехслойной трубы «сталь/ванадиевый сплав/сталь» (размеры в мм): а – 50°, б - 60°

Поскольку прессование выполняется при высокой температуре, то скорость прессования может значительно влиять на деформацию материала и на теплопередачу между матрицей и заготовкой. Поэтому при моделировании были рассмотрены три скорости совместного прессования 20 мм/с; 35 мм/с и 50 мм/с. Температуру инструмента принимали равной 500 °С. Более низкая температура может привести к тепловому удару, а более высокая температура существенно сокращает срок службы штампа.

Не менее важным фактором, влияющим на процесс совместного прессования трехслойной трубной заготовки, являются смазочные средства между матрицей и изделием, используемые в промышленном производстве при горячем прессовании труб. Силы контактного трения при обработке металлов давлением зависят от многих факторов: контактного давления, свойств смазки, толщины смазочной пленки, температуры, относительной скорости скольжения, чистоты обработки поверхности инструмента, его механических свойств, свойств материала деформируемой заготовки и др.

При моделировании обычно используют более простые зависимости, выделяя в качестве основных один или два из перечисленных выше факторов. Влияние остальных факторов сводят к некоторым коэффициентам, полученным из экспериментов.

В настоящей работе использовали комбинированный закон (закон трения Леванова) (4), учитывающий влияние контактного давления:

$$\tau = mk \left(1 - e^{-b \frac{\sigma_n}{\sigma_s}} \right) \quad (4)$$

где b - экспериментальный коэффициент (по рекомендациям Леванова $b = b_0 = 1,25$).

Графическое сопоставление различных законов трения показано на рисунке 73.

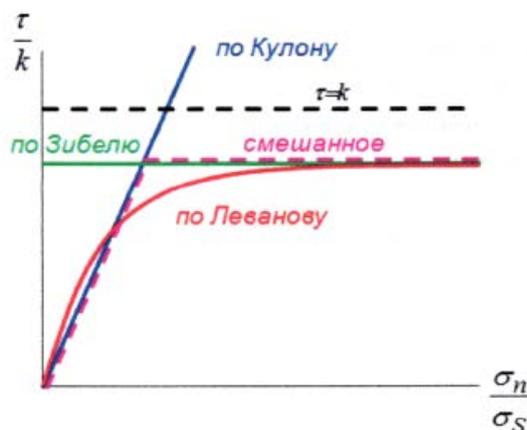


Рисунок 73 – Сопоставление различных законов трения

При моделировании совместного прессования трехслойной трубной заготовки «сталь/ванадиевый сплав/сталь» были использованы три значения коэффициента трения $\mu = 0,05; 0,15$ и $0,4$.

Таким образом, моделирование МКЭ процесса совместного прессования трехслойной трубы на основе ванадиевого сплава V-4Ti-4Cr с покрытием из стали 20X13 было проведено для 10 разных комбинаций параметров режима совместной деформации. При этом варьируемыми параметрами являлись температура, угол матрицы пресса, скорость деформации и коэффициент трения. Входные данные расчетной модели и варьируемые параметры представлены в таблице 23.

Таблица 23 – Входные данные расчетной модели прессования трехслойной трубной заготовки

Параметр	Значения
Температура (заготовки), Tзаг, °C	900, 1100 °C
Температура (инструментов), Tинст, °C	500 °C
Скорость деформации, v	20, 35, 50 мм/с
Угол матрицы, α	50, 60 °
Коэффициент трения, μ	0,05; 0,15; 0,4

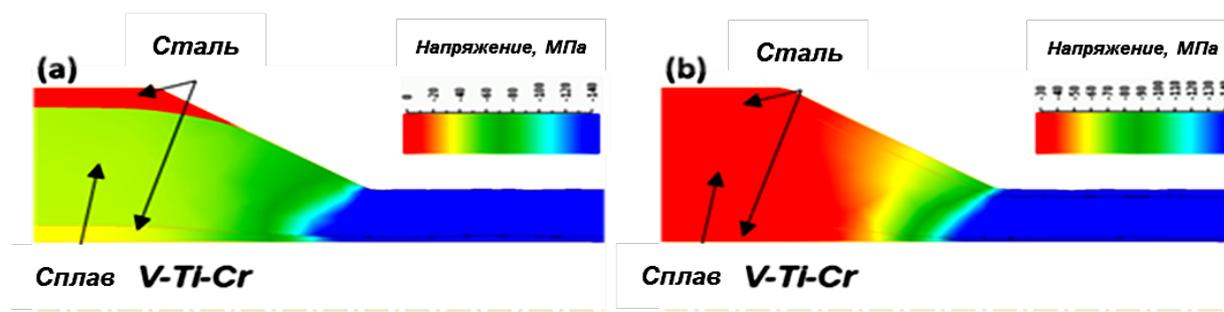
4.2 Результаты моделирования процесса совместного прессования трехслойной трубной заготовки

4.2.1 Влияние начальных условий моделирования

Анализ результатов моделирования включал анализ распределения температуры, напряжения и деформации по сечению трехслойной трубной заготовки при различных комбинациях параметров режима деформации (всего 10 вариантов).

Существенно влияет на деформационную способность материала трение на поверхности контакта инструмента прессы и трубной заготовки, а также между центральным слоем ванадиевого сплава и внутренним/внешним стальным покрытием трубы. Как видно из рисунка 74 в тех случаях, когда скольжение между слоями трубы разрешено, разница в скорости деформации между сплавом V-4Ti-4Cr и сталью 20X13 приводит к равномерной одновременной совместной деформации внутреннего слоя стали и материала основы. Однако, равномерной деформации с внешнего слоя покрытия не происходит (рис. 74 а).

Равномерная и одновременная деформация всех слоев при совместном прессовании происходит в том случае, когда обеспечивается соединение (сварка) между двумя материалами (см. рис 74б).



а – скольжение разрешено; б – сварка слоев до прессования

Рисунок 74 – Значения компоненты скорости в направлении прессования

Изменение нагрузки при моделировании совместного прессования трехслойной трубы «сталь/ванадиевый сплав/сталь» при разных значениях угла матрицы прессы показано на рисунке 75.

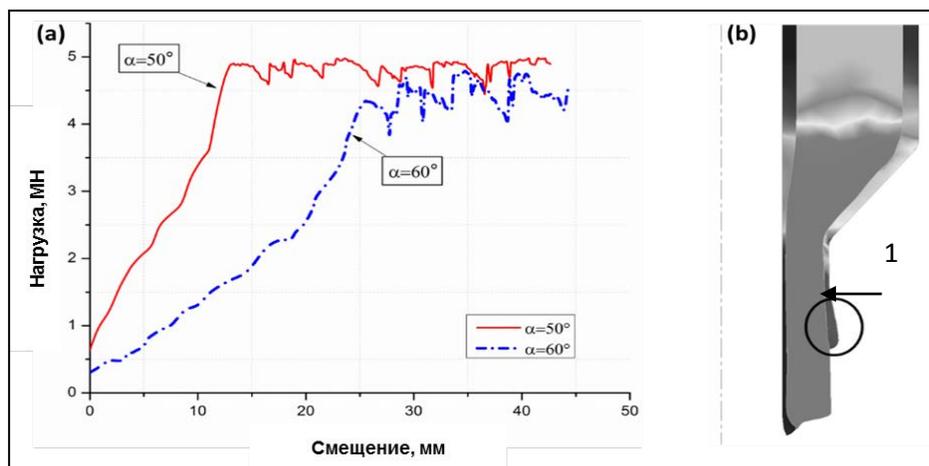


Рисунок 75 – Изменение нагрузки при совместном прессовании с разным углом матрицы прессы (а) и изменение сечения трехслойной трубы при использовании матрицы прессы с углом 50° (б) (1 - «задержка» при деформации внешнего слоя)

Моделирование совместного прессования трехслойной трубы «сталь/ванадиевый сплав/сталь» показало, что при значениях угла матрицы прессы $\alpha = 50^\circ$, достигаются максимальные нагрузки при деформации трехслойной трубы по сравнению с другими вариантами (рис. 75 а). При этом в результате разной деформационной способности материалов-компонентов происходит неравномерная деформация («задержка» деформации стального покрытия), что может привести к расслоению материала (рис. 75 б). Поэтому для дальнейшего моделирования совместного прессования трехслойной трубы была принята матрица прессы с углом 60° .

4.2.2 Влияние температуры прессования

При моделировании процесса совместного прессования ванадиевого сплава и стали были рассмотрены две возможные температуры деформации 900 и 1100 °С. На рисунке 76 а, б показано распределение температуры по сечению трехслойной трубы во время совместного прессования при разной исходной температуре заготовки. При этом температура инструмента - прессы была принята равной 500 °С.

Показанные на рисунке 76 температурные профили при прессовании заготовок похожи между собой. Внутренний и внешний слои стального покрытия в обоих случаях имеют температуру 800 – 950 °С, а температура центральной части трубной заготовки выше (950 – 1150 °С), т.е. слои стального покрытия охлаждаются из-за контакта с матрицей прессы.

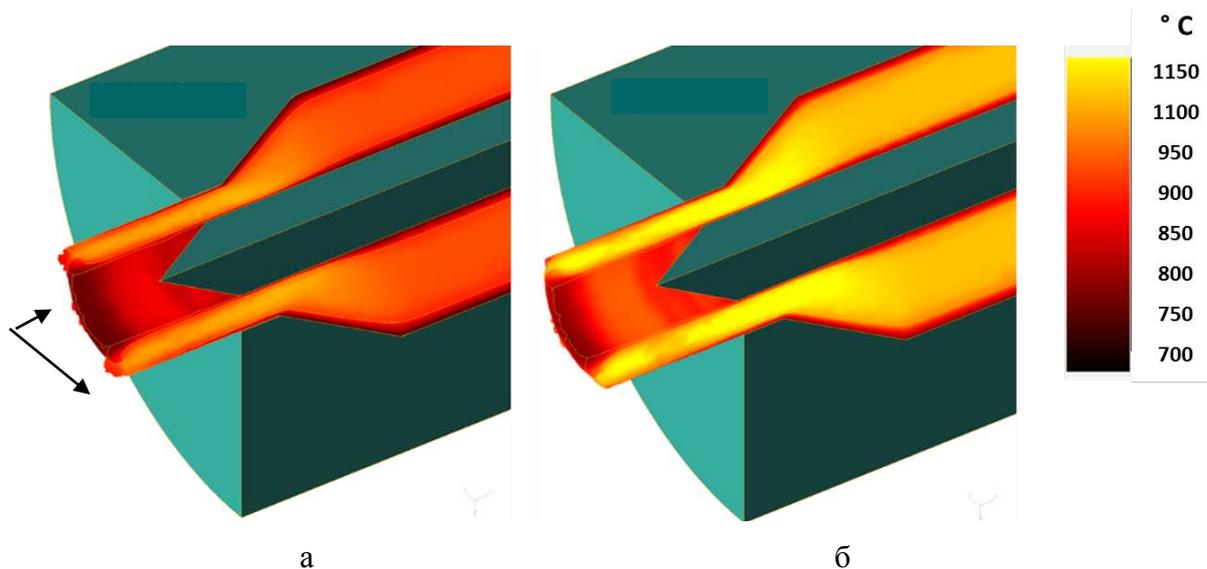


Рисунок 76 - Распределение температуры ($^{\circ}\text{C}$) по сечению трехслойной трубы во время совместного прессования при начальной температуре заготовки: 900°C (а) и 1100°C (б) (показан разрез трубы в продольном направлении, стрелкой показана неравномерность деформации слоев)

На рисунке 77 представлено распределение деформации по сечению трехслойной трубы при разной температуре деформации. Напряжения, возникающие при деформации, могут приводить к повышению температуры и повышать пластичность металлов трехслойной трубы. Кроме того, повышение температуры способствует ускорению диффузионных процессов, улучшая тем самым условия схватывания на границе слоев трехслойной заготовки [125 - 130].

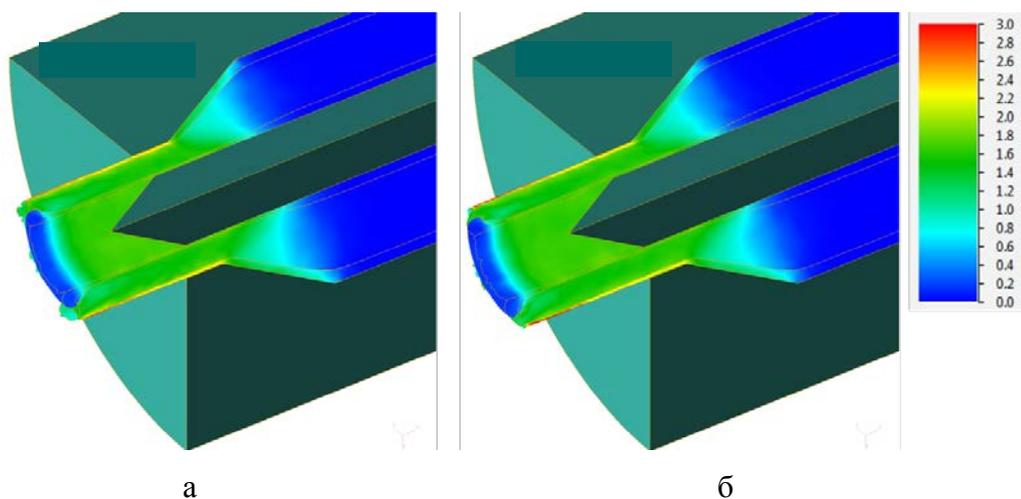


Рисунок 77 – Распределение деформации по сечению трехслойной трубы при разной температуре деформации (показан разрез трубы в продольном направлении):
а - 900°C , б - 1100°C

В программе QForm7 используется критерий пластичности Мизеса для компактных (сплошных) материалов. Согласно этому критерию в пластическом состоянии эффективное напряжение равно сопротивлению металла пластическому деформированию.

Из критерия пластичности Мизеса следует, что при пластической деформации максимальные касательные напряжения зависят от сопротивления металла пластическому деформированию и не могут превышать величины (5):

$$\tau_{\max} \leq k = \frac{\sigma_S}{\sqrt{3}} \quad (5)$$

где k - максимальное касательное напряжение при сдвиге. Приведенная зависимость приводит к особенностям учета трения при пластической деформации.

Распределение напряжений Мизеса по сечению трехслойной трубы при разных температурах прессования показано на рисунке 78. Моделирование совместного прессования при двух различных температурах показало одинаковое распределение напряжений по сечению трехслойной трубной заготовки. При этом в ванадиевом сплаве возникают большие напряжения (сопротивление деформации) при прессовании, чем в стали. В обоих случаях в центральном слое трехслойной трубы (в ванадиевом сплаве) уровень напряжений составляет около 270 – 290 МПа, а в стали 50 – 100 МПа (рис. 78).

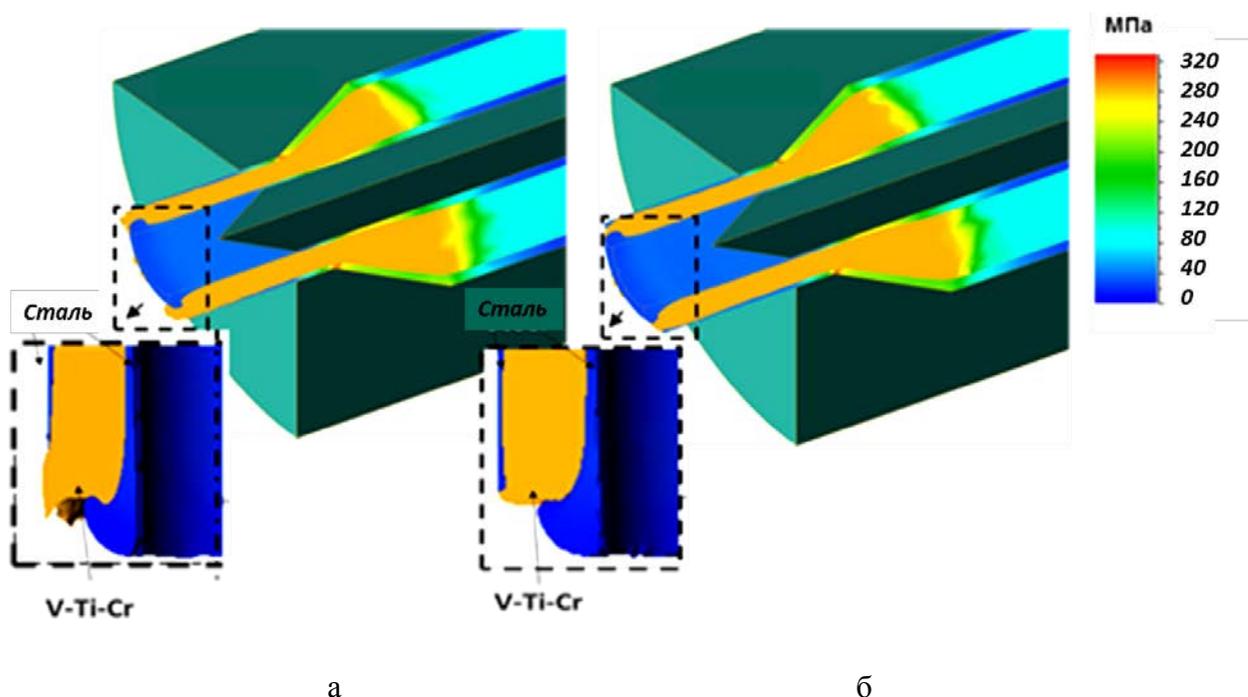


Рисунок 78 – Распределение напряжений Мизеса (МПа) по сечению трехслойной трубы при разных температурах прессования (а) – 900 °С; (б) – 1100 °С

Моделирование процесса прессования трехслойной трубы при разных температурах показало, что основное различие в распределении параметров (напряжения, температуры и деформации) по сечению трехслойной трубной заготовки наблюдается на начальной стадии совместного прессования (рис. 78). Так, в случае прессования при 900 °С скорость деформации покрытия (стали) меньше деформации материала основы (ванадиевого сплава). На рисунке 78 (а) показано отслоение ванадиевого сплава из-за неравномерной деформации на начальной стадии прессования при температуре 900 °С. В варианте прессования при 1100 °С (см. рис. 78 (б)) наблюдается более равномерное распределение деформации между слоями, что является более предпочтительным. Поэтому по результатам моделирования для получения трехслойной трубной заготовки с прочным соединением слоев и равномерным распределением стального покрытия была выбрана температура прессования 1100 °С.

4.2.3 Влияние скорости деформации

Моделирование процесса прессования трехслойной трубы при температуре 1100 °С было проведено при трех скоростях деформации от 20 до 50 м/с (см.табл. 24). Распределение деформации по сечению трехслойной заготовки при разных скоростях прессования показано на рисунке 79.

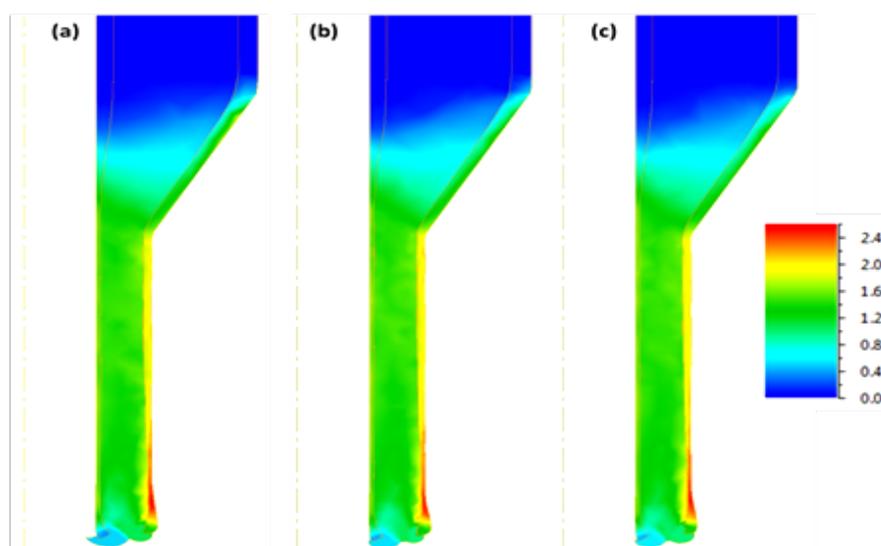


Рисунок 79 – Распределение деформации по сечению трехслойной заготовки при разных скоростях прессования: 20 мм/с (а), 35 мм/с (б) 50 мм/с (в)

Как видно из рисунка 79 наибольшая степень деформации наблюдается во внешнем слое стали. В целом, изменение скорости с 20 до 50 мм/сек не существенно влияет на распределение деформации по сечению трехслойной трубы и при разных скоростях наблюдается одинаковое распределение деформаций по сечению трехслойной заготовки.

Распределение напряжений Мизеса в трехслойной трубной заготовке при различных скоростях прессования показано на рисунке 80.

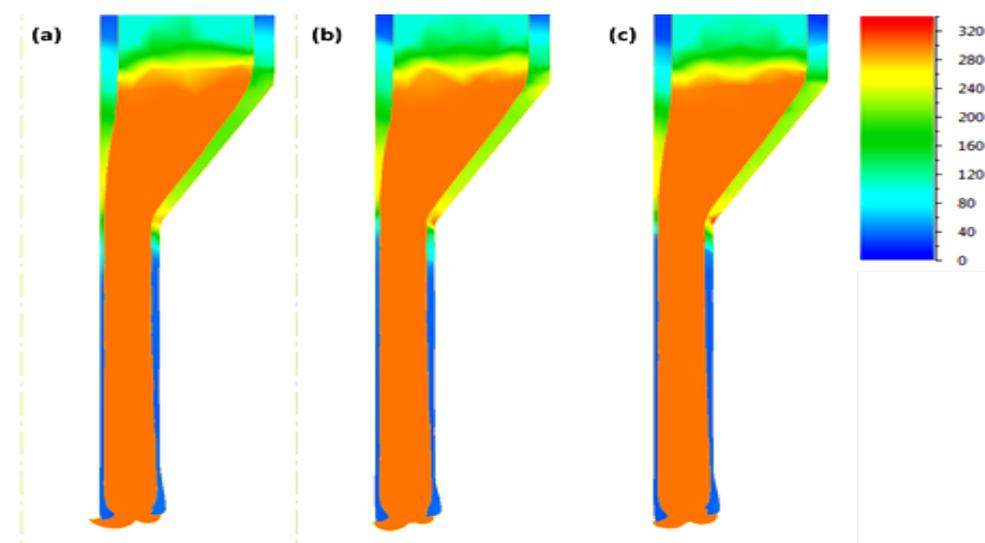


Рисунок 80 - Распределение напряжений Мизеса (МПа) по сечению трехслойной трубы при трех различных скоростях прессования: 20 мм/с (а), 35 мм/с (б), 50 мм/с (с)

Видно, что при различных скоростях прессования наблюдается одинаковое распределение напряжений Мизеса в поперечном сечении трехслойной трубы. В центральном слое трубы (в ванадиевом сплаве) напряжение больше (220 - 300 МПа), чем в стальном покрытии (100 – 200 МПа), что связано с разными механическими свойствами стали и ванадиевого сплава при данных условиях деформации.

Наибольшие напряжения 300 МПа наблюдаются при деформации со скоростью 20 мм/с в центральном слое (в ванадиевом сплаве) трехслойной трубы. Кроме того, такая низкая скорость деформации может приводить к термическим напряжениям и перегревам, а высокая скорость деформации (50 мм/с) может привести к значительному повышению усилий деформации и к недостаточному развитию процессов диффузии из-за уменьшения времени, и, как следствие, к ухудшению качества соединения на границе слоев.

Таким образом, для получения равномерного распределения слоев по сечению трехслойной трубы и прочного соединения слоев по результатам моделирования была выбрана скорость деформации 35 мм/с.

4.2.4 Влияние коэффициента трения

Моделирование влияния трения между заготовкой и прессом было выполнено при температуре 1100 °С, скорости прессования 35 мм/с и угле матрицы 60°. Были проведены расчеты для трех значений коэффициентов трения (μ) 0,05, 0,15 и 0,4.

На рисунке 81 показаны сетки деформаций и распределение деформации по сечению трехслойной трубной заготовки при совместном прессовании с различными коэффициентами трения между прессом и заготовкой.

На рисунке 81 видно сильное искажение сетки в случае $\mu_3 = 0,4$, что говорит о неравномерной деформации по сечению трехслойной трубной заготовки. Уменьшение коэффициента трения до 0,05 и 0,15 приводит к более равномерному течению материала и снижению нагрузок, необходимых для совместного прессования трубы (см. рис.82).

Нагрузки прессования для вариантов моделирования с $\mu_1 = 0,05$ и $\mu_2 = 0,15$ близки, в то время как для коэффициента трения $\mu_3 = 0,4$ нагрузка значительно выше. Достижение значений $\mu_1 = 0,05$ за счет устранения трения является в промышленных условиях сложной задачей. Поэтому для дальнейшего эксперимента был принят коэффициент трения 0,15.

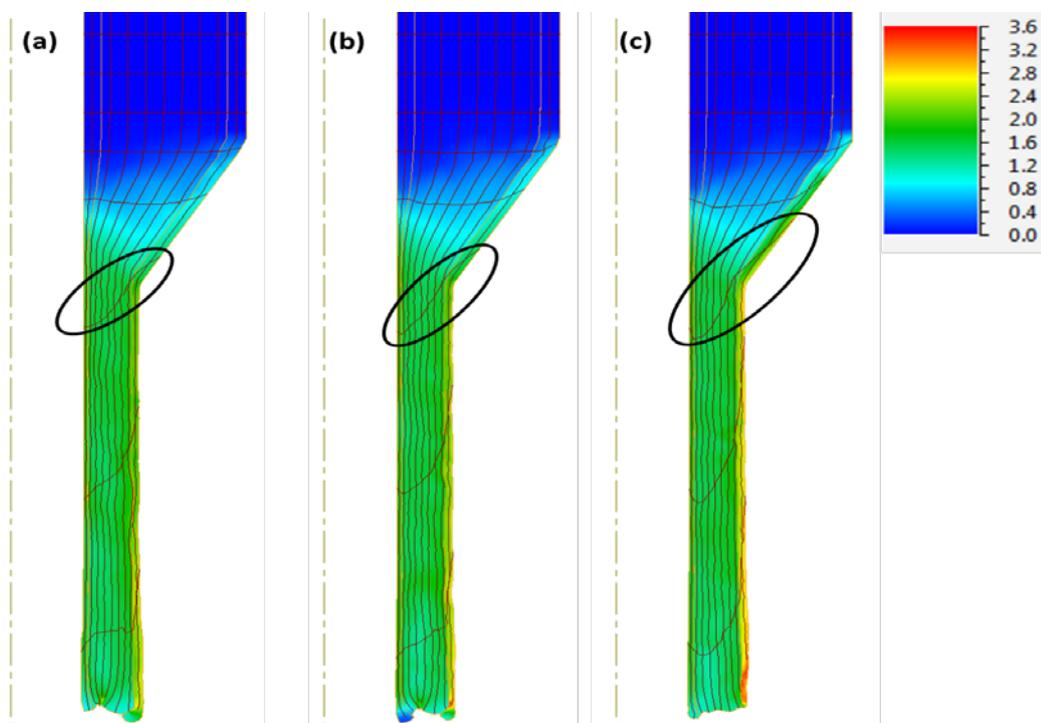


Рисунок 81 – Распределение деформации по сечению трехслойной заготовки при прессовании с разными коэффициентами трения между трубой и прессом (при температуре прессования 1100 °С и $\alpha = 60^\circ$), $\mu_1=0.05$ (a), $\mu_2=0.15$ (b) и $\mu_3=0.4$ (c)

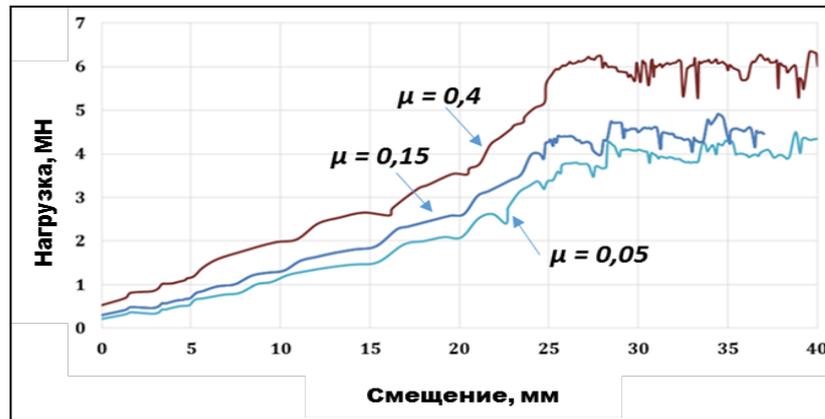


Рисунок 82 – Изменение нагрузки при прессовании трехслойной трубы с разным коэффициентом трения между трубой и прессом

Таким образом, по результатам моделирования рекомендованы следующие параметры режима совместной деформации трехслойной трубной заготовки из ванадиевого сплава и стали: температура заготовки 1100 °С; скорость деформации 35 мм/с; коэффициент трения 0,15; угол матрицы пресса 60°. Результаты моделирования прессования при данных параметрах деформации представлены на рисунке 83. Размеры трехслойной трубной заготовки и ее компонентов до и после прессования показаны на рисунке 84.

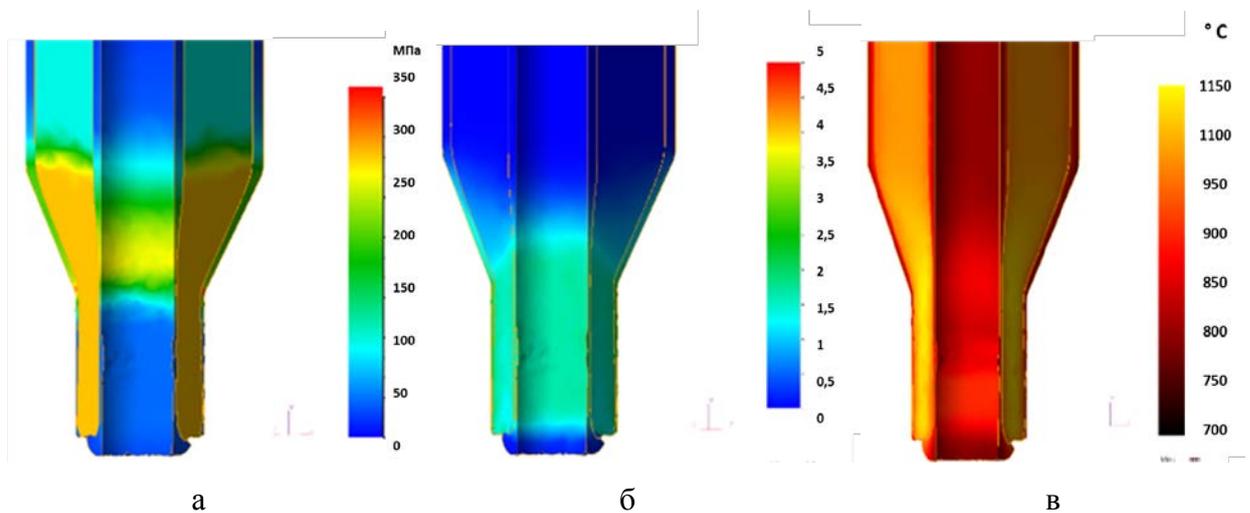


Рисунок 83 – Распределение напряжения (а), деформации (б), температуры (г) по сечению трехслойной трубной заготовки «сталь/ванадиевый сплав/сталь» при совместном прессовании по рекомендованному режиму: температура заготовки 1100 °С, скорость деформации 35 мм/с, коэффициент трения 0,15, угол матрицы пресса 60°

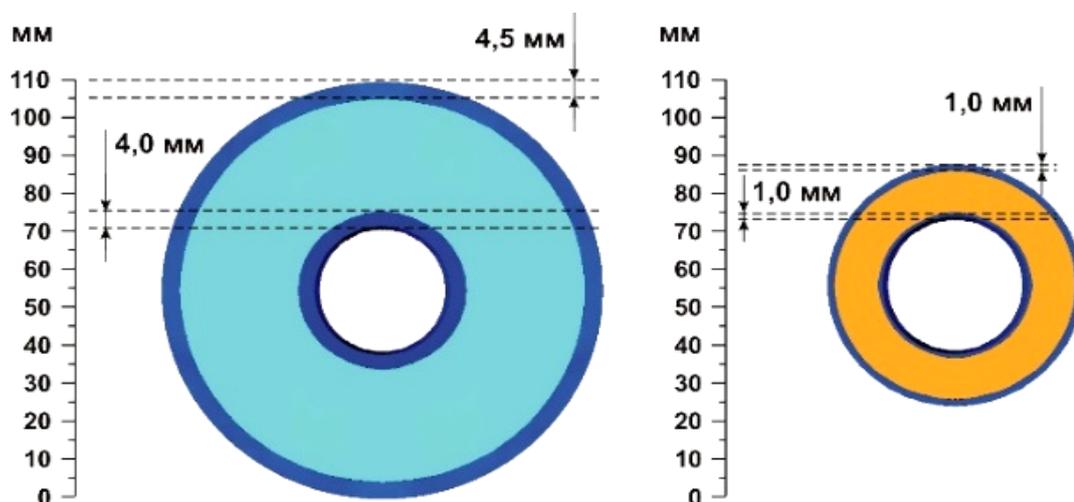


Рисунок 84 - Размеры трехслойной трубной заготовки и ее компонентов до и после прессования по рекомендованному режиму

Из рисунка 84 видно, что толщина защитных слоев из стали при прессовании, уменьшается с 4,0 и 4,5 мм для внутреннего и до 1 мм внешнего слоев соответственно. При этом общий внешний диаметр трубы изменяется с 110 до 65 мм, что соответствует коэффициенту деформации 1,7.

Итак, моделирование процесса совместного прессования показало, что при деформации трехслойной трубной заготовки «сталь/ванадиевый сплав/сталь» по рекомендованному режиму достигается наиболее благоприятное распределение параметров деформации по сечению трехслойной трубы, которое не приводит к локальным концентрациям напряжений, критическим деформациям и перегревам материала.

5 Структура и механические свойства трехслойных листов и труб, изготовленных на промышленном оборудовании

На основе результатов исследования образцов трехслойного материала, полученных на установке Gleeble, и результатов моделирования процесса совместного прессования трехслойной трубной заготовки предложен способ изготовления и режимы ДТО трехслойных листов и труб «сталь/ванадиевый сплав/сталь» для их реализации на промышленном оборудовании. Образцы трехслойных листов и труб изготавливали методами совместной деформации на АО «Чепецкий Механический Завод» (АО «ЧМЗ») по разработанной в работе схеме деформационно-термической обработки.

5.1 Изготовление трехслойных листов

Для опробования и отработки режимов ДТО на промышленном оборудовании был проведен предварительный эксперимент изготовления трехслойного листа «сталь 08X17T/сплав V-4Ti-4Cr/сталь 08X17T» так называемым «пакетным» способом. Сборку, состоящую из двух стальных листов и находящегося между ними листа сплава V-4Ti-4Cr, прокатывали в горячую в вакуумированном контейнере.

Горячая прокатка в вакууме является известным способом получения многослойных и плакированных листов высокого качества с плотным и надежным соединением разнородных металлов. При нагреве в вакууме происходит очистка контактных поверхностей от адсорбированных газов и окисных пленок, препятствующих контакту поверхностей.

В качестве исходных заготовок для изготовления листов трехслойного пакета использовали пластины из сплава V-4Ti-4Cr толщиной 7 мм и стали 08X17T толщиной 1,5 мм. Вакуумную заварку пакета по образующей проводили аргонодуговой сваркой вакуумно-плотным швом через отверстие на торцевой поверхности контейнера. Прокатку трехслойного пакета проводили за два прохода с толщины 10 мм на 7 мм и с толщины 7 мм на 3,5 мм. Далее трехслойную пластину прокатывали при комнатной температуре до толщины ~ 1 мм. В итоге получали пластину размером 220×80×1 мм с толщиной стального слоя ~ 130 - 150 мкм с каждой стороны.

Для проверки качества соединения листов и максимальной возможной деформации без промежуточного отжига ранее была проведена прокатка трехслойной пластины в холодную до толщины 0,2 мм (толщина стального слоя 20 - 30 мкм). Суммарная деформация при этом составила около 90 %. При этом каких-либо расслоений или

растрескиваний трехслойной пластины после холодной прокатки не обнаружено. Отсутствие дефектов на границе соединения свидетельствует о получении прочного соединения разнородных металлов, благодаря которому трехслойный материал деформируется как единое целое.

5.2 Изготовление трехслойных труб

Изготовление трехслойных труб из ванадиевого сплава V-4Ti-4Cr и стали типа X13 - X17 проводили по технологической схеме, разработанной с учетом возможностей промышленного оборудования АО «ЧМЗ» (рис. 84). При этом за основу были взяты режимы ДТО, рекомендованные по результатам моделирования процесса прессования трехслойной трубной заготовки «сталь/ванадиевый сплав/сталь».

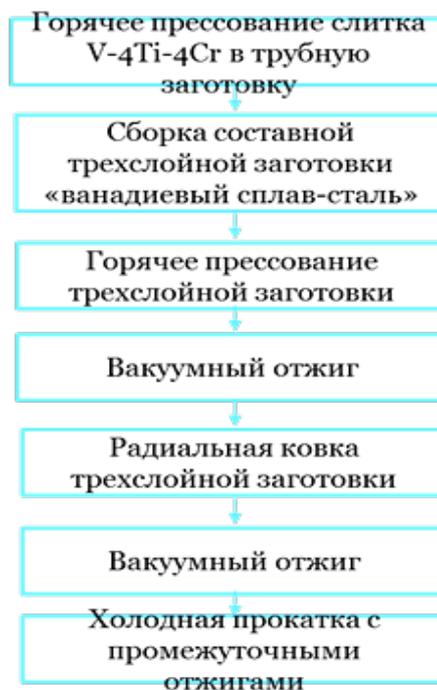


Рисунок 84 – Принципиальная схема изготовления трехслойной трубы из ванадиевого сплава и коррозионностойкой стали

В качестве исходного материала для сборки трехслойного вакуумированного пакета «сталь/ванадиевый сплав/сталь» использовали трубные заготовки из сплава V-4Ti-4Cr и сталей типа X13 и X17.

Стальные трубы размером $\varnothing 110 \times 101 \times 200$ мм и $\varnothing 42 \times 34 \times 200$ мм и трубы из ванадиевого сплава размером $\varnothing 101 \times 42 \times 200$ мм собирали в трехслойную составную заготовку размером $\varnothing 110 \times 34 \times 200$ мм (рисунок 85).

Перед сборкой заготовки поверхности труб подвергали химической обработке для удаления загрязнений от механической обработки. Поверхность ванадиевого сплава обрабатывали в смеси азотной и плавиковой кислот, а стальные трубы в растворе азотной кислоты в этиловом спирте.

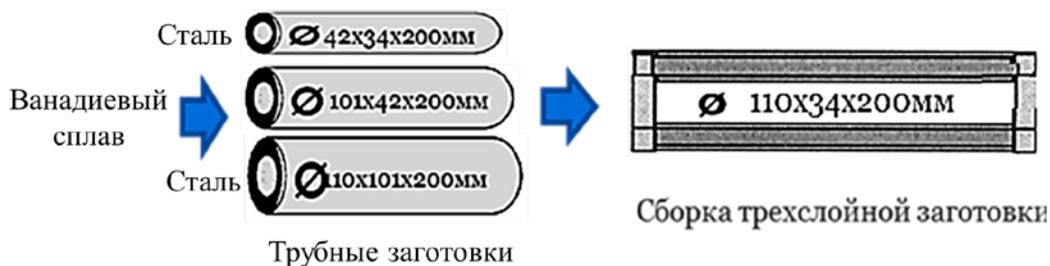


Рисунок 85 - Схема трехслойной составной заготовки «сталь/сплав V-Ti-Cr/сталь»

Расчет размеров трехслойной составной трубной заготовки проводили исходя из толщины стального покрытия $\sim 0,15$ мм на конечном размере трехслойной трубы $\text{Ø } 8 \times 6,8 \times 0,6$ мм. Для подготовки вакуумированного «пакета» обезжиривали стакан, крышку и заготовки из ванадиевого сплава и стали. После чего собирали «пакет» и заваривали крышку аргонно-дуговой сваркой вакуумно-плотным швом (рис. 86). Составные трубные заготовки дегазировали через отверстия, просверленные в торцах пакета при температуре 400 - 450 °С в вакууме не ниже 5×10^{-5} мм. рт. ст. с целью удаления органических соединений и газов адсорбированных поверхностью и растворенных в поверхностных слоях.



Рисунок 86 - Вид трехслойного трубного «пакета» после вакуумной заварки

Полученную вакуумированную составную трехслойную трубную заготовку размером $\varnothing 110 \times 34 \times 200$ далее прессовали при температуре $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ на вертикальном гидравлическом прессе типа ПА 8340 в гильзу размером $\varnothing 65 \times 34 \times 760$ мм.

После удаления прессутяжины и вибросверления центрального отверстия, полученные трехслойные гильзы подвергали химической обработки поверхности и вакуумному отжигу при $800 - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении 2 ч.

Для дальнейшей деформационной обработки и получения трехслойной трубы меньшего сечения использовали радиальную ковку. Трехслойную заготовку размером $\varnothing 65 \times 34 \times 760$ мм проковывали на ковочном комплексе SKK-14/10 при температуре $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 87). После 3 проходов радиальнойковки размер трехслойной трубы составлял $\varnothing 52 \times 32 \times 10$ мм.

По сравнению с другими методами формоизменения, радиальная ковка имеет ряд существенных преимуществ. Это устранение пористости и развитие устойчивой однородной мелкозернистой структуры в материале. В настоящее время радиальная ковка используется, в частности, как перспективный способ деформационной обработки при изготовлении труб из циркониевых сплавов, используемых в атомной энергетике [131].



Рисунок 87 – Ковочный комплекс SKK-10 для радиальнойковки

В процессе радиальнойковки используются четыре бойка, синхронно наносящие удары по трехслойной трубной заготовке по 10 ударов в секунду (рис. 88).

Значительные степени деформации при прессовании и радиальнойковке трехслойной трубы обеспечили хорошее сцепление слоя стали с ванадиевым сплавом, а кратковременность процесса исключила попадание газов в ванадиевый сплав и возможность образования хрупких соединений.

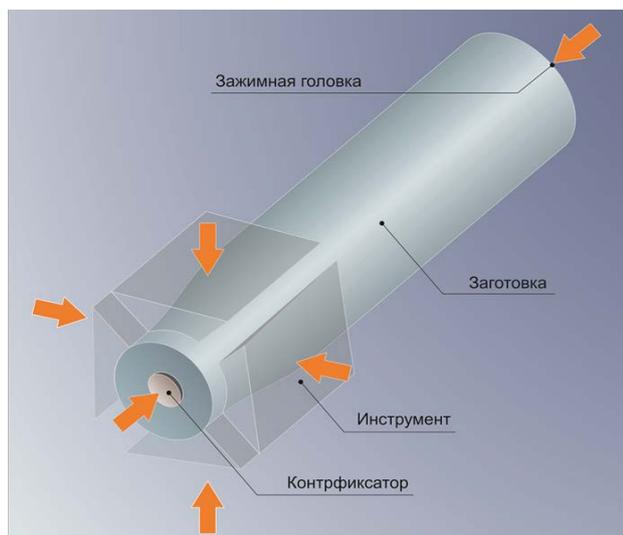
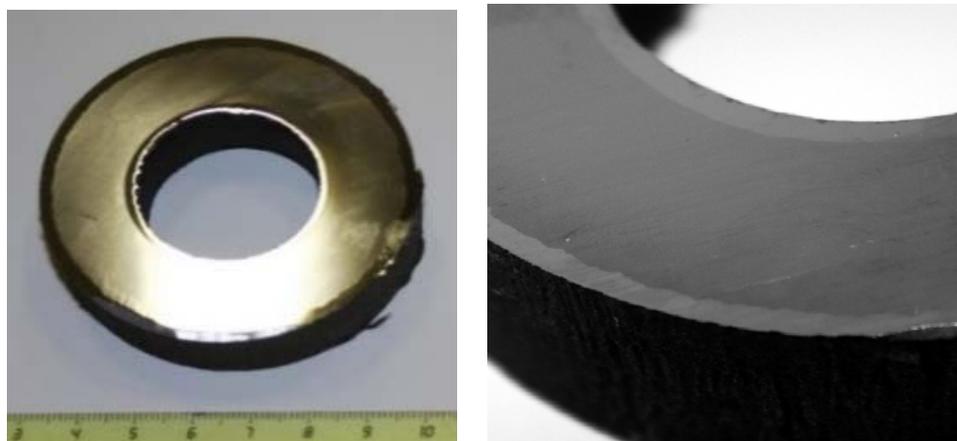


Рисунок 88 – Схема приложения нагрузок в процессе радиальнойковки

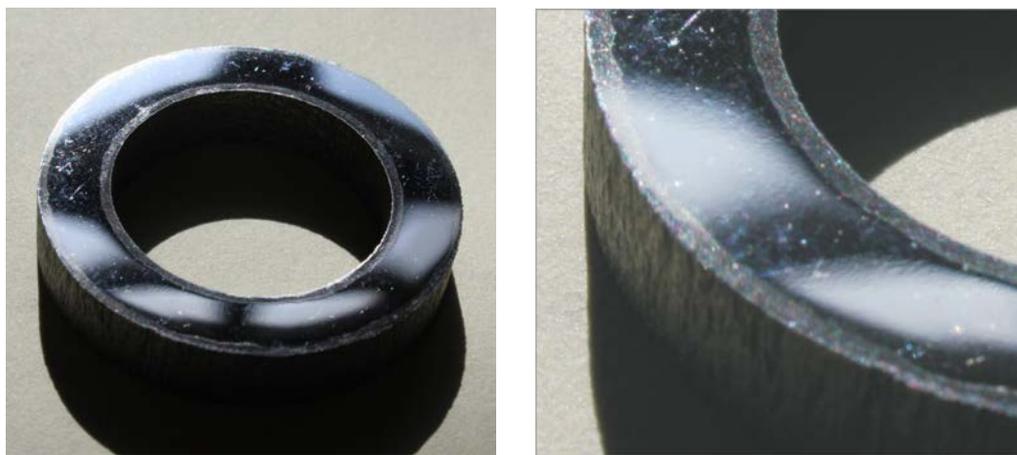
На этапах совместного прессования и радиальнойковки трехслойных труб происходит формирование диффузионного слоя взаимодействия на границе «сталь//ванадиевый сплав», определяющего прочность соединения материалов-компонентов. Поэтому на этих этапах технологических переделов проводили детальный анализ геометрических параметров и структуры образцов трехслойных труб.

Анализ геометрических параметров образцов трехслойных труб по ранее описанным методикам включал: контроль качества наружной поверхности; контроль качества внутренней поверхности; контроль геометрических параметров: наружного и внутреннего диаметров, толщины стенки. Результаты геометрических параметров образцов трехслойных труб после горячего прессования и 1 прохода радиальнойковки приведены в таблице 25.

Внешний вид кольцевых образцов отрезанных от трехслойных труб после совместного горячего прессования и радиальнойковки приведен на рисунке 89.



а



б

Рисунок 89 – Кольцевые образцы из трехслойных труб «сталь/ванадиевый сплав/сталь» на разных этапах технологического предела после: а) совместного прессования; б) радиальнойковки

Таблица 25 – Геометрические параметры опытных трехслойных труб на этапах горячего прессования (ГП) и радиальнойковки (РК)

Состояние	Среднее значение толщины стального покрытия, мм		Среднее значение толщины стенки трубы, мм	Внешний диаметр трубы, мм
	Внешний слой	Внутренний слой		
ГП	$0,8 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,2$	$16 \pm 1,5$	$64,1 \pm 0,2$
РК	$0,6 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$13,4 \pm 1$	$59,7 \pm 0,4$

После горячего прессования внешний диаметр трехслойной трубы уменьшается с 110 мм до 65 мм (коэффициент деформации 1.7), а внутренний диаметр уменьшается на 2 мм по сравнению с исходными размерами, что хорошо согласуется с результатами моделирования. После радиальнойковки толщина внешнего слоя стали стала меньше на 25 %, внутреннего – на 15 %, среднее значение толщины стенки трубы уменьшилось на 16 %, внешний диаметр – на 7 %, по сравнению с размерами после горячего прессования (см. табл. 25). Анализ толщины стального покрытия образцов трехслойной трубы после горячего прессования показал, что толщины внешнего и внутреннего слоев стали близки между собой и существенно не изменяются по окружности внешней и внутренней стенки трехслойной трубы. Толщины слоев совпадают с результатами моделирования процесса совместного прессования трехслойной трубы (рис. 84).

Полученные трехслойные трубы прокатывали при комнатной температуре до размера $\varnothing 15 \times 10,4 \times 2,3$ мм на станах ХПТ-55, ХПТ-32 с промежуточными отжигами в интервале температур 800 - 850 °С. Внешний вид трехслойной трубы и вырезанных образцов на различных этапах холодной деформации приведены на рисунках 90 и 91.

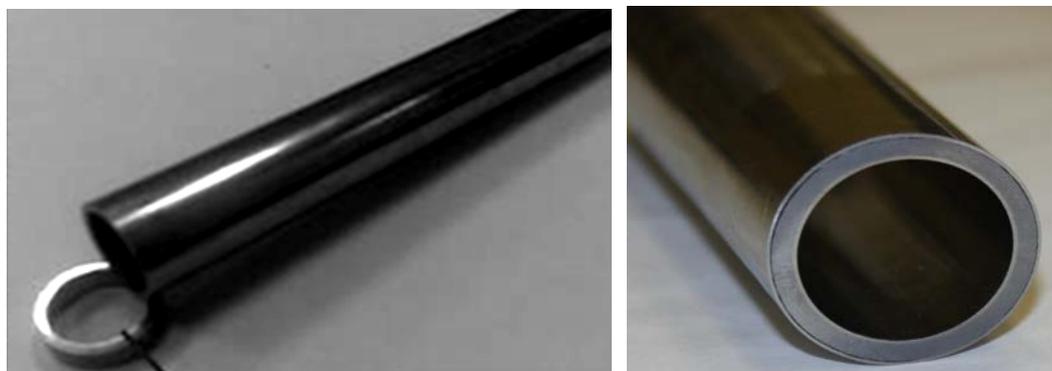


Рисунок 90 – Вид трехслойной трубы на основе ванадиевого сплава с покрытием из коррозионностойкой стали на этапах холодной прокатки



Рисунок 91 – Кольцевые образцы, вырезанные из трехслойных труб на разных технологических этапах: а - образец № 1: $30 \times 19,4 \times 5,3$ мм; б - образец № 2: $21 \times 14 \times 3,5$; в - образец № 3: $15 \times 10,4 \times 2,3$ мм

5.3 Структура на границе соединения «сталь/ванадиевый сплав»

Прочность соединения многослойных материалов, свойства и структура границы соединения слоев главным образом определяются диффузионными процессами в этой зоне, происходящими в процессе горячей пластической деформации многослойного материала и при последующем отжиге.

Исследование структуры и фазового состава на границе соединения ванадиевого сплава со сталью в опытных трехслойных трубах проводили на кольцевых образцах, отрезанных от концевых участков на расстоянии не более 30 мм от торцов трехслойных

труб. Исследовали трубы после совместного горячего прессования, радиальнойковки и промежуточных отжигов при 800 и 1000 °С, 2 ч.

Металлографические исследования вблизи границы соединения ванадиевого сплава со сталью были проведены на шлифах, вырезанных из трехслойных труб в поперечном и продольном направлениях. Критерием качества соединения материалов являлось отсутствие пор, расслоений, окислов, крупных неметаллических включений и других дефектов на границе слоев «сталь/ванадиевый сплав».

5.3.1 Структура трубных заготовок после совместного прессования

Металлографический анализ границы соединения «сталь/ванадиевый сплав» показал, что при совместном горячем прессовании происходит образование плотной зоны диффузионного взаимодействия ванадиевого сплава со стальным покрытием, в которой отсутствуют поры, расслоения или микротрещины. Типичный вид границы соединения стали и ванадиевого сплава показан на рисунке 92.

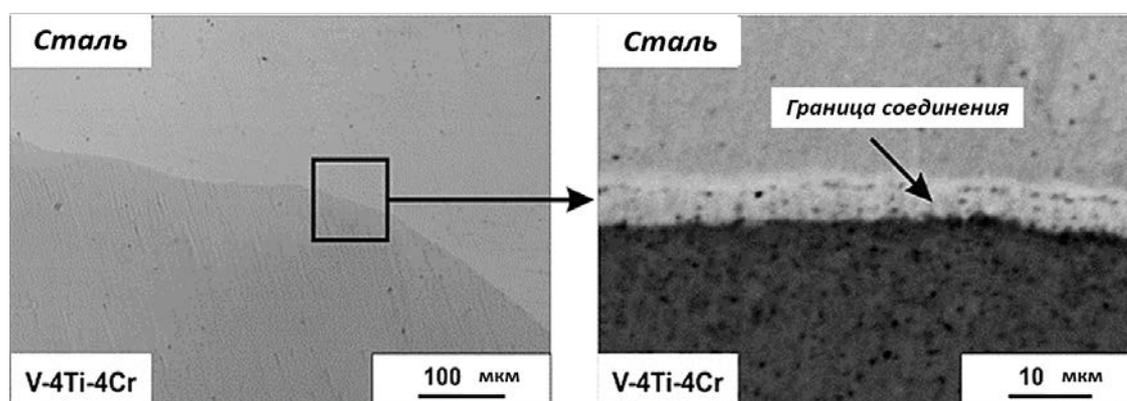


Рисунок 92 – Структура на границе соединения «сталь//сплава V-4Ti-4Cr» после совместного прессования трехслойной трубы

В результате совместного прессования в «переходной» зоне формируется структура, отличающаяся от структуры материалов-компонентов. Структура «переходной» зоны в трехслойных трубах совпадает с наблюдаемой ранее на трехслойных образцах, полученных на установке Gleeble.

На рисунке 93 показана структура трехслойных труб вблизи границы соединения сплава V-4Ti-4Cr со сталью. Исследование структуры показало сложное строение приграничных областей. В структуре образцов трехслойных труб с покрытием из стали 20X13 после горячего прессования при 1100 °С со стороны стального слоя вблизи

границы соединения был обнаружен обезуглероженный слой с радиально ориентированными крупными зернами феррита размером по диагонали до 65 мкм.

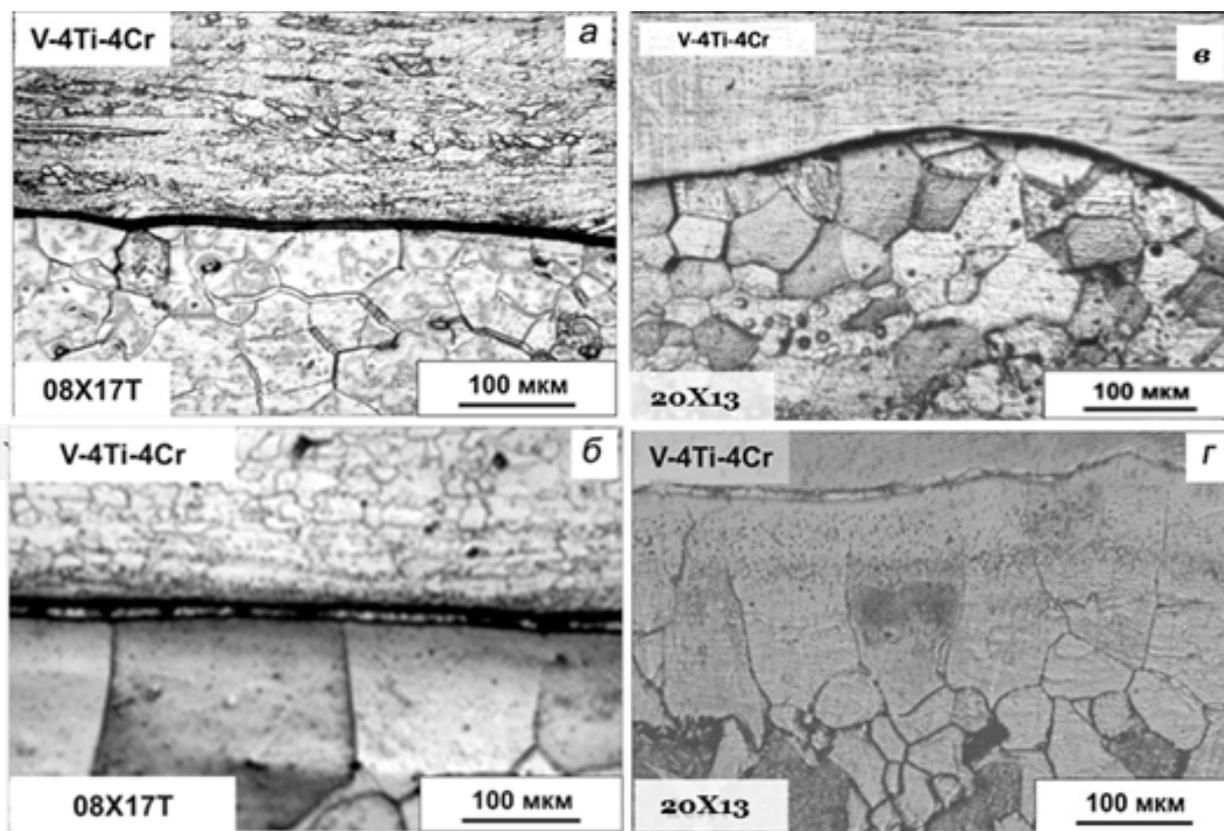


Рисунок 93 - Структура вблизи границы соединения трехслойных труб с покрытием из сталей разных классов: а, в – после прессования при 1100 °С и отжига при 800 °С, 2ч; б, г – после прессования и отжига при 1000 °С, 2ч

Обезуглероженный слой феррита и рост зерна в этой области происходит из-за миграции углерода из стали в ванадиевый сплав и встречной диффузии ванадия (стабилизирующего феррит) в сталь. Интенсивный рост зерна феррита в результате динамической рекристаллизации обусловлен так же наклепом, вызванным высокой степенью деформации вблизи границы соединения и высокой температурой прессования.

При использовании покрытия из стали 20X13 после горячего прессования и охлаждения на воздухе вблизи поверхности стального покрытия, в структуре обнаружен мартенсит. Это может привести к охрупчиванию, трещинообразованию и расслою трехслойной заготовки при последующей обработке. Отжиг после прессования при 800 °С, 2 ч с охлаждением в печи приводит к распаду мартенсита и восстановлению пластичности трехслойной трубы.

При использовании в качестве покрытия стали 08X17T мартенсит не образуется, а размер зерен феррита по мере удаления от границы соединения уменьшается с 50 - 65 мкм до 30 - 40 мкм.

В структуре центрального ванадиевого слоя трёхслойной трубы после горячего прессования присутствуют вытянутые зерна с небольшим количеством рекристаллизованных зерен (менее 20 %) (рис. 94).

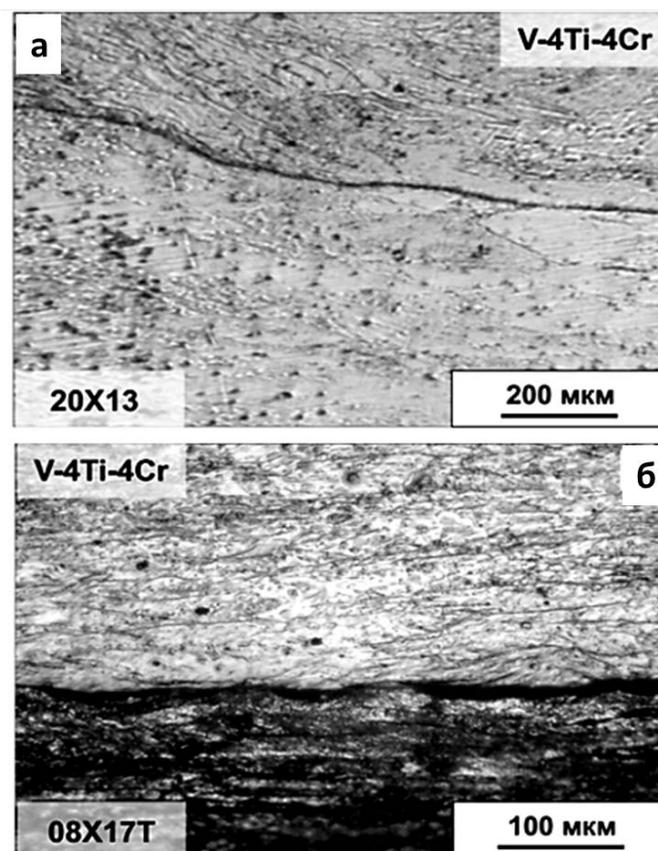


Рисунок 94 - Структура ванадиевого сплава в образцах трехслойных труб с покрытием из сталей разных классов после прессования при 1100 °С

Отжиг при 800 °С, 2 ч после совместного прессования приводит к росту зерен в стали до 80 мкм в результате рекристаллизации и формированию частично рекристаллизованной структуры в ванадиевом сплаве с размером зерен 4 - 10 мкм. Повышение температуры отжига до 1000 °С приводит к формированию полностью рекристаллизованной структуры в ванадиевом сплаве с размером зерна 20 – 30 мкм и росту зерна в стали до 100 - 150 мкм вблизи границы соединения и до 70 - 95 мкм вблизи поверхности в трехслойных трубах. Толщина обезуглероженного ферритного слоя в трубе с покрытием из стали 20X13 увеличивается с 65 мкм до 150 мкм.

Результаты количественного анализа структуры трехслойных труб после прессования и последующего отжига представлены в таблице 26. На рисунке 95 схематично изображена структура вблизи границы соединения ванадиевого сплава со сталью после прессования трехслойной трубной заготовки и отжига при различных температурах.

Наблюдаемые структуры образцов трехслойной трубы после горячего прессования и последующего отжига аналогичны структурам, наблюдаемым на трехслойных образцах, полученных на установке Gleeble (рис. 95 и 62).

Таблица 26 – Характеристики микроструктуры образцов трехслойных труб с покрытием из стали разных классов

Стадия ДТО	Размер зерна, мкм				
	Сталь 20X13		Сталь 08X17Т		V-4Ti-4Cr
	вблизи границы соединения	вблизи поверхности	вблизи границы соединения	вблизи поверхности	Центральный слой
после прессования	60±5	Структура мартенсита	58±7	35±5	Вытянутое зерно
после отжига при T=800 °C, 2 ч	73±7	56±13	69±11	55±5	7±3
после отжига при T=1000 °C, 2 ч	130±20	80±15	113±17	75±4	25±5

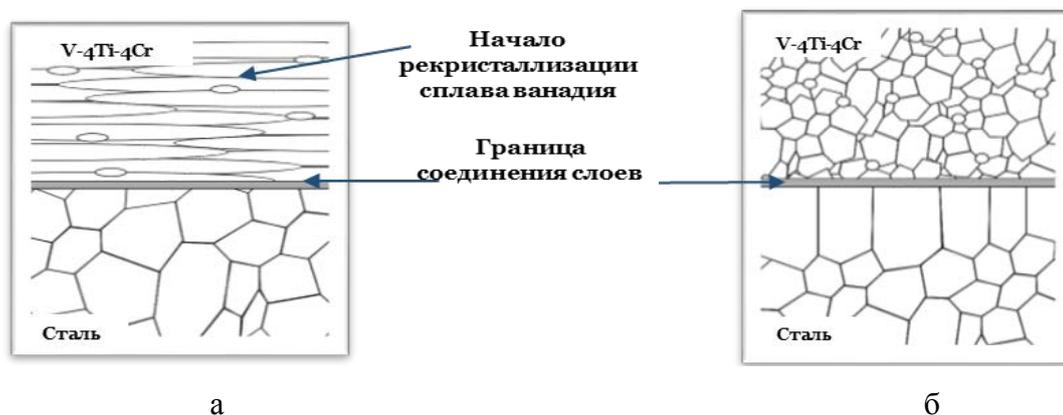
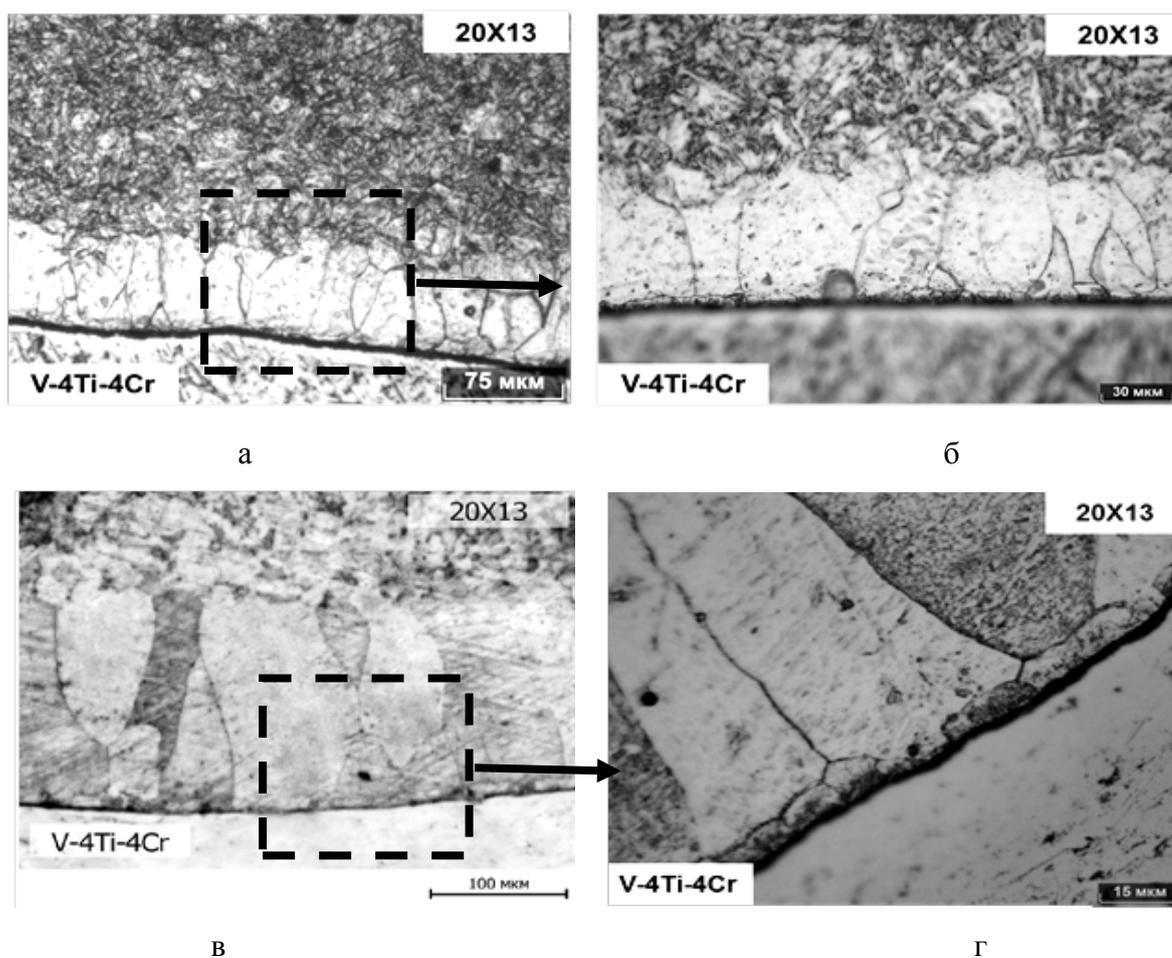


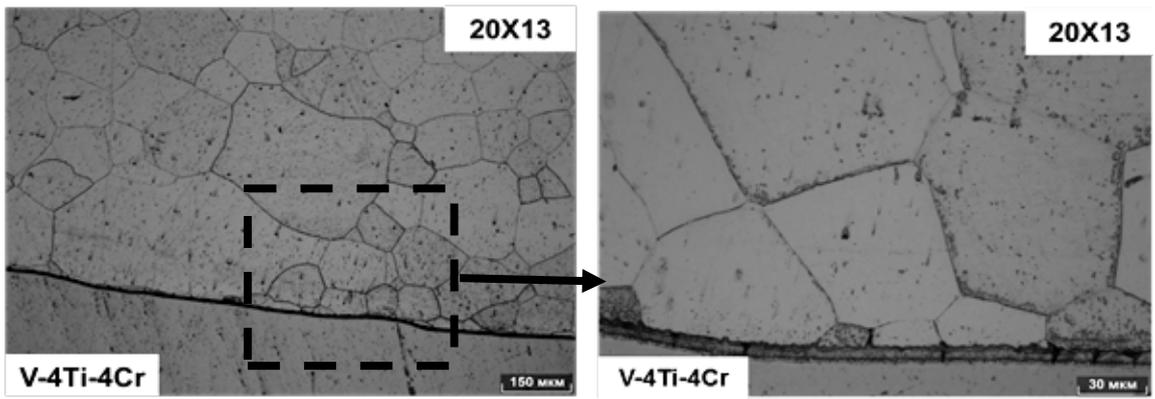
Рисунок 95 - Схема структуры трехслойной трубы после горячего прессования и отжига при 800 °C (а) и 1000 °C (б)

Таким образом, при использовании в качестве покрытия ферритной стали 08Х17Т после совместного прессования и последующего отжига при охлаждении в широком интервале скоростей образуется однородная бездефектная граница соединения.

Однако, в случае использования в качестве покрытия стали 20Х13 ферритно-мартенситного класса для получения однородной ферритной структуры по всему сечению стального слоя требуется специальное регламентированное охлаждение трехслойных заготовок со скоростью ~ 40 °С/ч с температуры горячей деформации и отжига, исключающее образование в структуре мартенсита.

Детальное исследование микроструктуры вблизи границы соединения ванадиевого сплава с защитным покрытием из стали 20Х13Т проводили методами оптической и сканирующей микроскопии при увеличениях $\times 500$ – 1500. Характерная структура вблизи границы соединения образцов трехслойной трубы после совместного прессования при 1100 °С и после отжига при 800 и 1000 °С показана на рисунках 96 и 97.

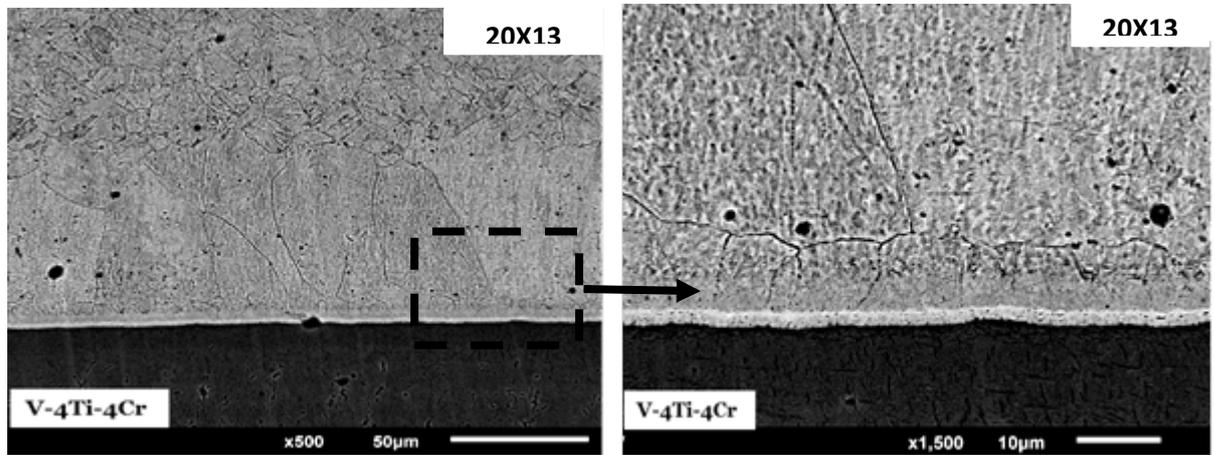




д

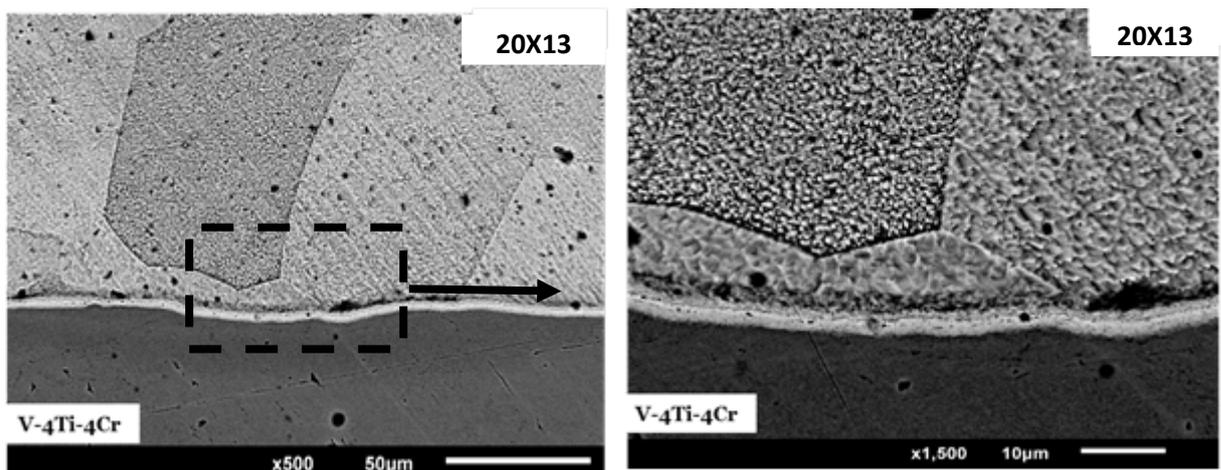
е

Рисунок 96 – Структура стали 20X13 вблизи границы соединения в образцах трехслойной трубы после совместного горячего прессования (а, б) и последующего вакуумного отжига при 800 (в, г) и 1000 °С (д, е)



а

б



в

г

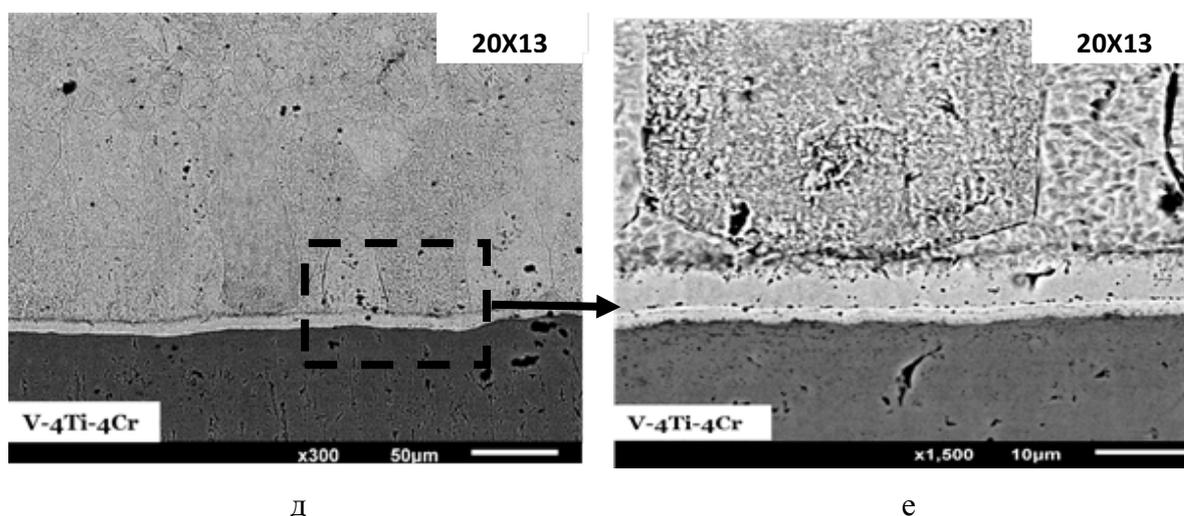


Рисунок 97 – Структура стали вблизи границы соединения «сталь 20X13/сплав V-4Ti-4Cr» в образцах трехслойной трубы после совместного горячего прессования (а, б) и последующего отжига при 800 (в, г) и 1000 °С (д, е), СЭМ

Установлено, что в приграничном слое «сталь//ванадиевый сплав» со стороны стали обнаружен слой мелких рекристаллизованных равноосных зерен диаметром 7 - 10 мкм. Непосредственно на границе соединения ванадиевого сплава со сталью наблюдается слой с повышенной травимостью, свидетельствующий об образовании сварной зоны диффузионного взаимодействия химических элементов между сплавом ванадия и сталью.

Детальный ПЭМ анализ микроструктуры ванадиевого сплава и границы соединения «сталь//ванадиевый сплав» в трехслойной трубе после совместного горячего прессования, показал, что в ванадиевом сплаве наблюдается ориентированная структура с вытянутыми в направлении деформации зернами размером 0,5 – 2 мкм. В структуре присутствует небольшое количество равноосных субмикронных зерен диаметром 300 – 400 нм, что свидетельствует о начале рекристаллизации в процессе деформации (рис. 98).

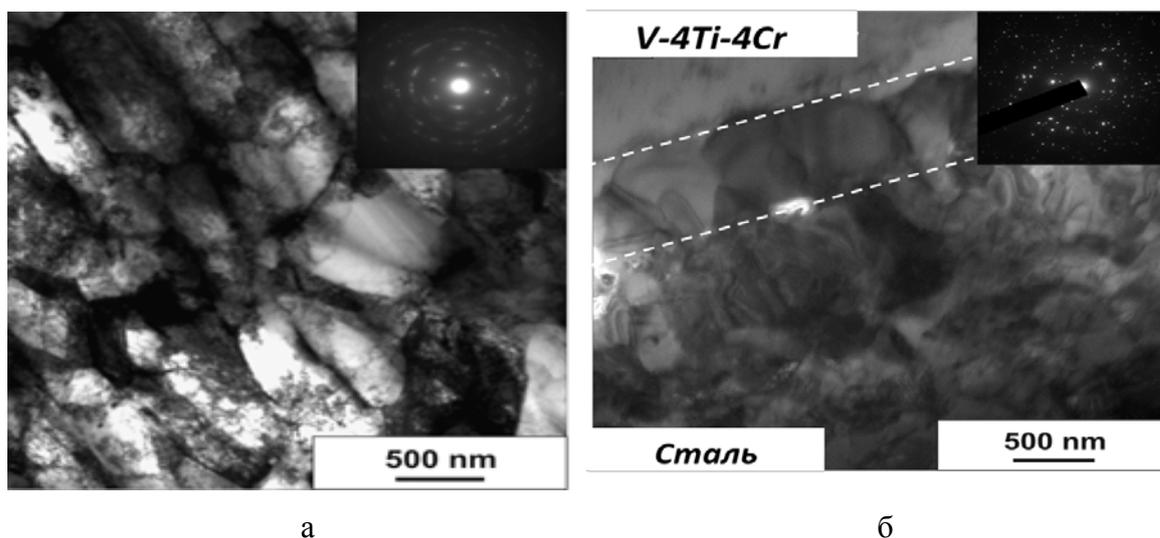


Рисунок 98 - Микроструктура сплава V-4Ti-4Cr (а) и границы соединения ванадиевого сплава и стали (б) в образце трехслойной трубы после совместного прессования, ПЭМ

Непосредственно на границе соединения ванадиевого сплава и стали методом ПЭМ обнаружена зона с ультрамелкозернистой структурой с размером зерен 300 – 600 нм (рис. 98), не выявляемая оптической и сканирующей электронной микроскопией. Образование новых «общих» мелких зерен на границе соединения происходит при совместном прессовании в результате изменения химического состава из-за диффузии элементов, высоких степеней деформации, повышения содержания вакансий, дислокаций и других структурных дефектов, и понижения температуры рекристаллизации металлов на границе соединения.

5.3.2 Структура трехслойной трубы после радиальнойковки

Металлографическое исследование стального покрытия и границы соединения между ванадиевым сплавом и сталью в образцах трехслойных труб после радиальнойковки также показали хорошее сцепление слоев и отсутствие каких-либо дефектов, пор и расслоений. Микроструктура вблизи границы соединения ванадиевого сплава и стали образцов трехслойных труб после радиальнойковки (РК) и после отжига при 800 и 1000 °С показана на рисунке 99.

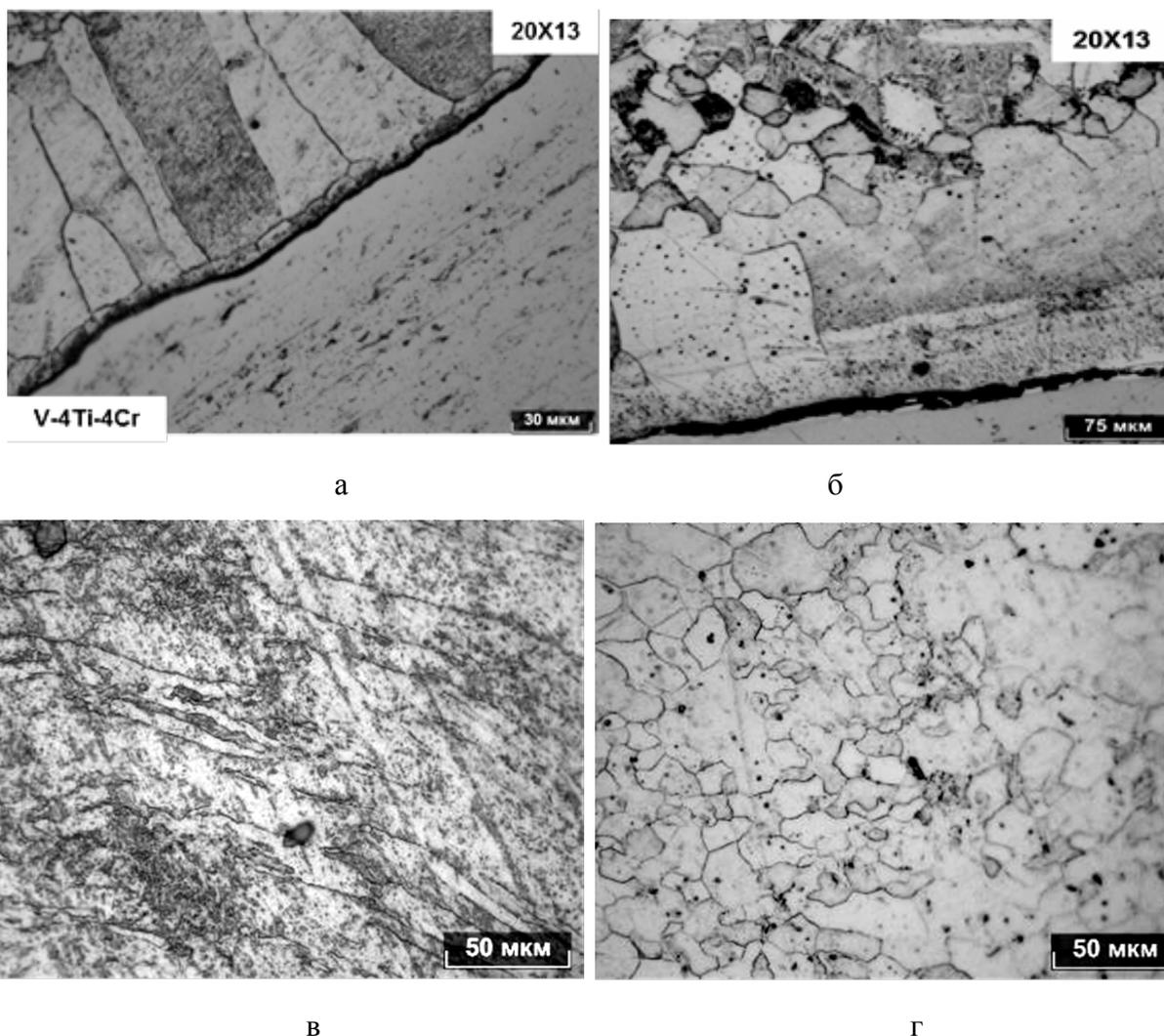


Рисунок 99 – Структура стали вблизи границы соединения и сплава V-4Ti-4Cr в образцах трехслойной трубы после радиальнойковки (РК) и последующего отжига при 800 и 1000 °С: а – сталь 20X13 после РК +отжиг 800 °С; б - сталь 20X13 после РК +отжиг 1000 °С; в - сплав V-4Ti-4Cr после РК +отжиг 800 °С; г - сплав V-4Ti-4Cr после РК + отжиг 1000 °С

Анализ структуры показал, что вблизи границы соединения материалов после радиальнойковки также, как и после прессования в стали 20X13 присутствует слой крупнозернистого феррита шириной в одно зерно до 100 мкм. Отжиг образцов трехслойной трубы послековки при 1000 °С, 2 ч с охлаждением в печи приводит к росту ферритного зерна в приграничном слое стали до 150 мкм в длину, а вблизи поверхности присутствует зона с равноосным ферритным зерном размером 40 – 60 мкм таким же как после прессования.

В структуре вблизи границы соединения «сталь//ванадиевый сплав» со стороны стального покрытия в образцах трехслойных труб после радиальнойковки, как и после

совместного прессования и отжига, образуется тонкий слой феррита с мелким зерном размером 8 - 12 мкм (рис. 99 а).

5.4 Распределение химических элементов в зоне соединения материалов

Исследование распределения химических элементов вблизи границы соединения ванадиевого сплава и стали образцов трехслойных труб с покрытием из сталей 08X17T и 20X13 проводили методами микрорентгеноспектрального анализа с помощью волновой и энергодисперсионной спектроскопии.

Карты распределения химических элементов, полученные с помощью ДРСДВ, показывают диффузионное перераспределение элементов и образование «переходной» зоны между ванадиевым сплавом и сталью, состав которой отличается по составу от материалов-компонентов. Типичный вид карт распределения основных химических элементов в «переходной» зоне «сталь/ванадиевый сплав» представлен на рисунке 100. Присутствие того или иного элемента на картах распределения различны по цвету (в нашем случае: ванадий – зеленый; железо – фиолетовый).

Анализ карт распределения элементов вблизи границы соединения позволил установить, что после горячего прессования трехслойных труб с покрытием из разных сталей глубина диффузии ванадия в сталь составила около 10 – 15 мкм, а железа в ванадиевый сплав 3 - 5 мкм (что согласуется с результатами ДРСДВ плоских образцов, полученных ранее на установке Gleeble).

Результаты ДРСДВ и карты распределения химических элементов вблизи границы соединения ванадиевого сплава и стали образцов трехслойной трубы на разных технологических этапах подтвердили взаимную диффузию элементов. При этом глубина диффузии ванадия в сталь во всех случаях в 2 – 3 раза больше, чем железа в ванадиевый сплав. Отжиг при 1000 °С в течении 2 часов после прессования во всех образцах приводит к значительному увеличению глубины диффузии ванадия в сталь и небольшому увеличению глубины железа в ванадиевый сплав. При этом ширина «переходной» зоны между ванадиевым сплавом и сталью увеличивается до 100 мкм.

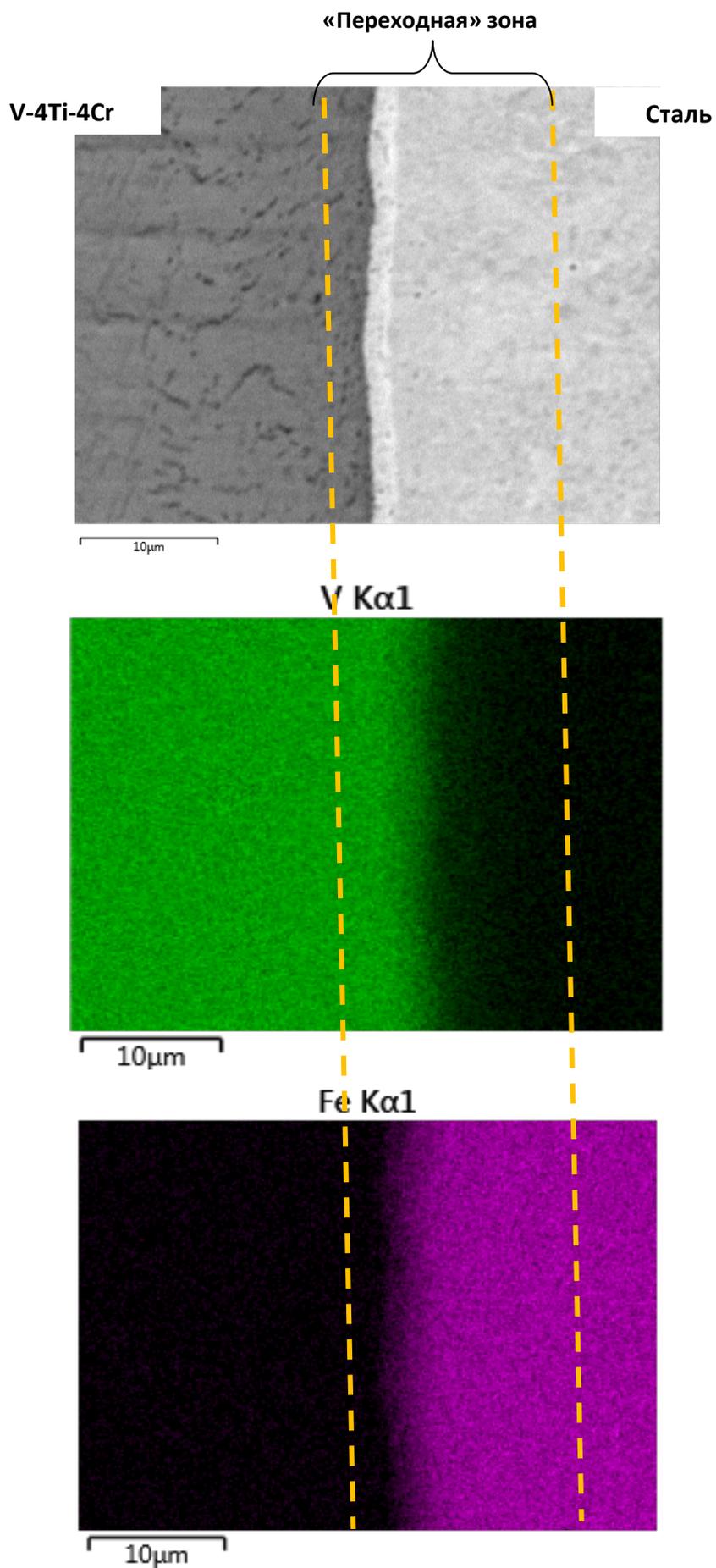


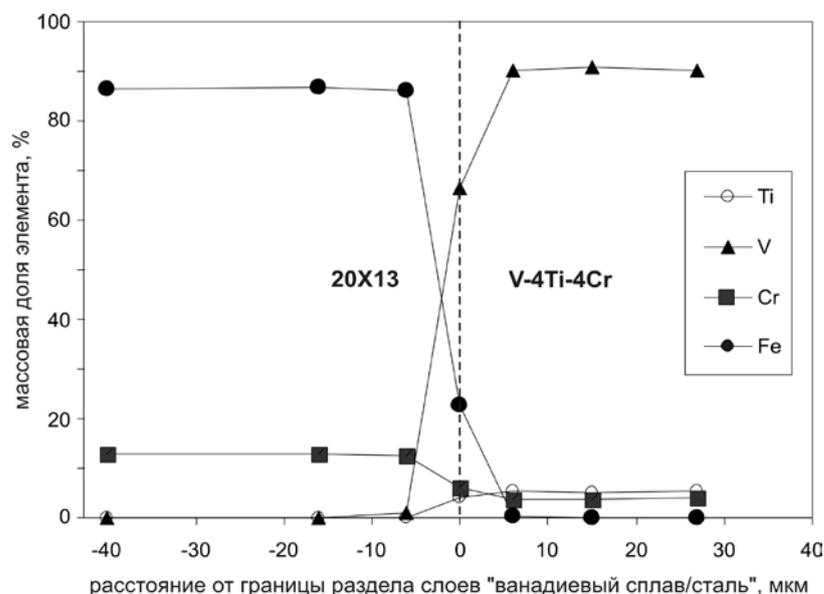
Рисунок 100 - Пример карт распределения основных элементов (V, Fe) между ванадиевым сплавом и сталью в образцах трехслойной трубы после совместного горячего прессования

Таким образом, в результате диффузионного взаимодействия химических элементов в образцах трехслойных труб, также как в плоских образцах, полученных на установке Gleeble, образуется «переходная» зона непрерывного ряда твердых растворов с переменным химическим составом, отличающимся от состава материалов основы и покрытия.

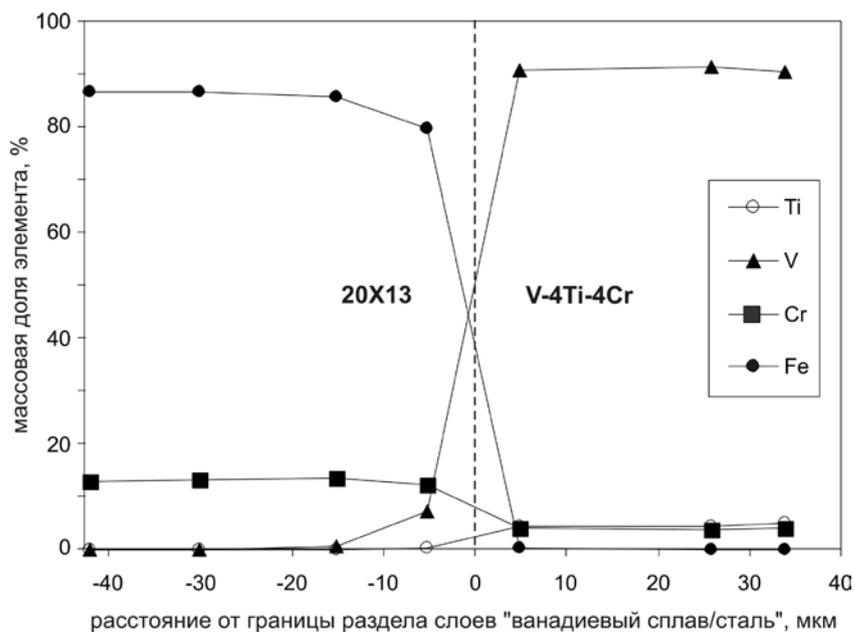
Детальное количественное исследование химического состава «переходной» зоны проведено с помощью метода энергодисперсионной спектроскопии. На рисунке 101 представлены результаты съемки концентрационных профилей вблизи границы соединения ванадиевого сплава V-4Ti-4Cr со сталью для образцов трехслойных труб с покрытием из сталей 20X13 и 08X17T после совместного прессования при 1100 °С и последующего отжига при 800 и 1000 °С, 2 часа.

На профилях распределения химических элементов вблизи границы соединения стального покрытия со сплавом V-4Ti-4Cr видно монотонное изменение химического состава в «переходной» зоне диффузионного взаимодействия.

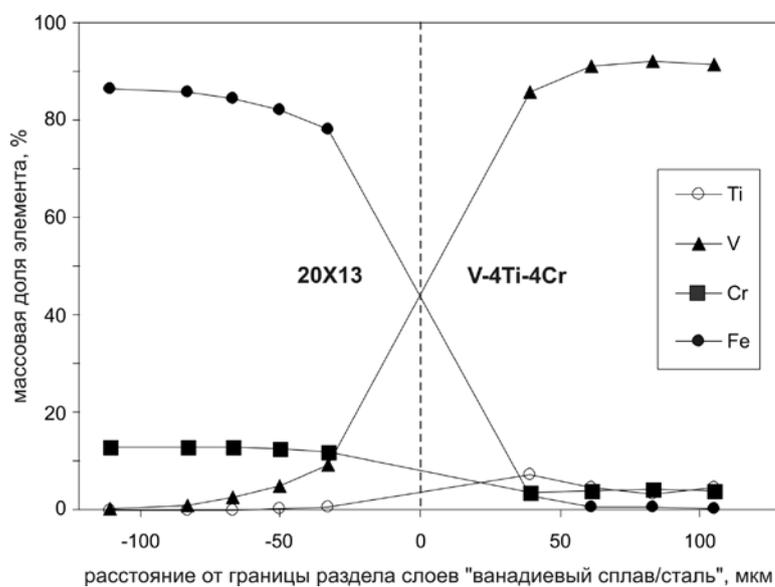
Ширину «переходной» зоны определяли, как суммарную ширину области с переменным химическим составом по обе стороны от границы соединения «ванадиевый сплав/сталь». В таблице 27 представлены результаты измерения ширины «переходной» зоны в образцах трехслойных труб с покрытием из разных сталей после горячего прессования и последующих отжигов.



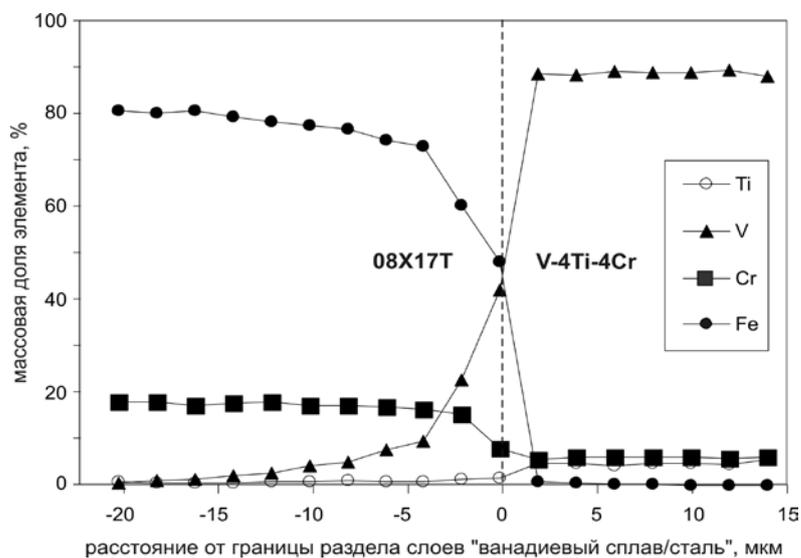
а



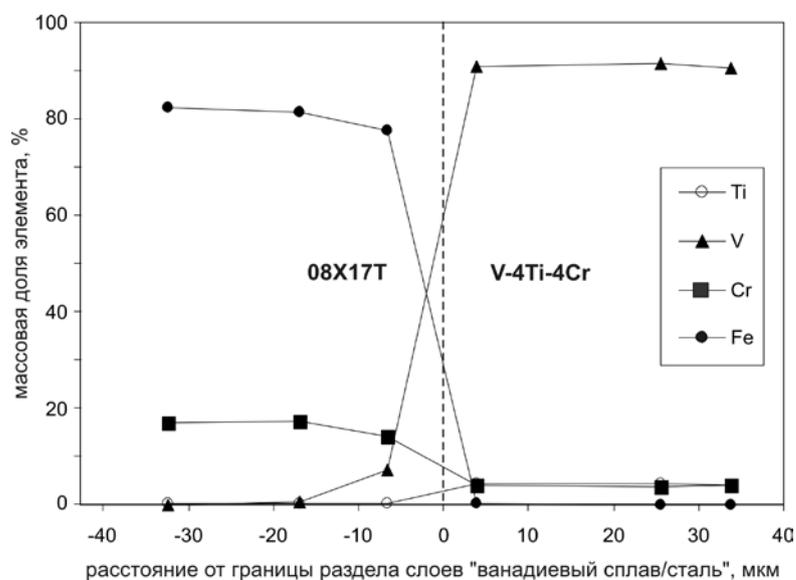
б



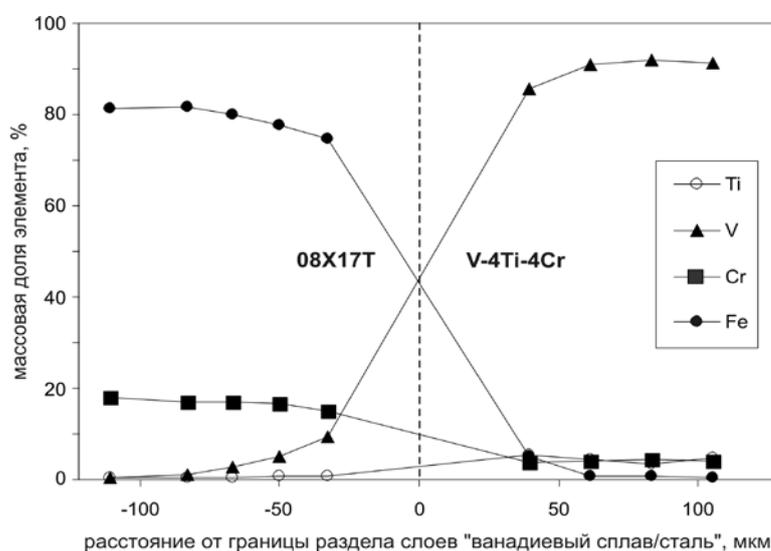
в



г



Д



е

Рисунок 101 – Распределение химических элементов на границе соединения «сплав V-4Ti-4Cr/сталь 20X13»: после прессования (а); после отжига при 800 °С, 2 ч (б); после отжига при 1000 °С, 2 ч (в); и «V-4Ti-4Cr/сталь 08X17Т»: после прессования (г); после отжига при 800 °С (д); после отжига при 1000 °С (е)

Распределение элементов после совместного прессования в образцах трехслойной трубы «20X13/V-4Ti-4Cr/20X13» представлено на рисунке 101 (а). Видно, что на границе соединения стали и ванадиевого сплава образуется «переходный» слой диффузионного взаимодействия шириной 12 – 19 мкм.

В процессе отжига при температуре 800 °С в течении 2 часов ширина зоны диффузионного взаимодействия вблизи границы соединения увеличивается до 19 - 23 мкм

(рис.101 в). Концентрация ванадия в центре «переходной» зоны после отжига снижается до 50 %, а железа до 45%, при этом концентрация ванадия равномерно уменьшается при удалении вглубь слоя стали на расстоянии до ~16 мкм, а железа до 7 мкм.

Повышение температуры отжига до 1000 °С по сравнению с отжигом при температуре 800 °С приводит к более интенсивной диффузии элементов и значительному увеличению ширины «переходной» зоны с переменным химическим составом до 110 - 132 мкм. При этом изменение концентрации элементов монотонное, а изменение их концентрации по сечению с меньшим градиентом (рис. 101 г).

В образцах трехслойной трубы «сталь 08X17T/V-4Ti-4Cr/сталь 08X17T» характер распределения элементов в «переходной» зоне после совместного прессования аналогичен распределению элементов в образцах с покрытием из стали 20X13 (рис. 101 д).

В образцах трубы с покрытием из стали 08X17T после горячей деформации на границе соединения также образуется «переходная» зона диффузионного взаимодействия с переменным химическим составом шириной в среднем 18 ± 1 мкм (рис. 101 г).

После отжига при 800 и 1000 °С средняя ширина «переходной» зоны с переменным химическим составом увеличивается в среднем до 25 ± 4 мкм и 125 ± 7 мкм, соответственно (рис. 101 е, ж) (таблица 27).

Таблица 27 – Значения ширины «переходной» зоны в трехслойной трубе «сталь//сплав V–4Ti–4Cr//сталь» после различной обработки

Стадия ДТО	Ширина «переходной» зоны, мкм	
	сталь 08X17T	Сталь 20X13
ГП	18 ± 1	15 ± 3
ГП и отжиг при 800 °С, 2 ч	25 ± 4	21 ± 2
ГП и отжиг при 1000 °С, 2 ч	125 ± 7	115 ± 5

Таким образом, результаты МРСА образцов трехслойных труб показали, что при использовании в качестве материала покрытия стали 20X13 и стали 08X17T в результате взаимной диффузии элементов образуется «переходная» зона диффузионного взаимодействия, которая представляет собой непрерывный ряд твердых растворов переменного состава. Ширина «переходной» зоны между ванадиевым сплавом и сталью после ГП составляет 13 - 19 мкм, а после отжига при 800 °С и 1000 °С увеличивается до 19 - 29 мкм и до 110 - 132 мкм, соответственно. Увеличение ширины «переходной» зоны взаимодействия и меньший градиент по концентрации элементов обеспечит повышение прочности сцепления слоев.

Таблица 28 – Расчетные* и экспериментальные характеристики «переходной» зоны диффузионного взаимодействия в трехслойной трубе «сталь/ванадиевый сплав/сталь»

Обработка	Расчет		Эксперимент		
	длины диффузии, мкм		Длины диффузии, мкм		Ширина «переходной» зоны, мкм
	V в Fe	Fe в V	V в сталь	Fe в сплав V-Ti-Cr	
ГП при 1100 °С, 15 мин	3.5	1.37	10 - 14	3 - 5	13 - 19
ГП и отжиг 800 °С, 2 ч	0.4	0.1	15 - 20	4 - 9	19 - 29
ГП и отжиг 1000 °С, 2 ч	4	1.4	83 - 95	27 - 42	110 - 132

* Рассчитанные значения получены по формулам (1) и (2)

Во всех образцах трехслойных труб после отжига при температуре 1000 °С наблюдался значительный рост «переходной» зоны. Длина диффузии элементов после отжига при 1000 °С значительно больше, чем при отжиге 800 °С. Как видно из таблицы 28 экспериментальные значения длины диффузии элементов коррелируют с расчетным. В тоже время экспериментальные значения на порядок больше, по-видимому, в результате ускорения диффузионных процессов при прессовании, локальных повышении температуры и участия других элементов. Экспериментальные значения длины диффузии элементов на границе соединения ванадиевого сплава и стали в образцах трехслойных труб, полученных на промышленном оборудовании, хорошо согласуются с результатами измерений на трехслойных плоских образцах, полученных на лабораторной установке Gleeble (см. табл. 20 и 28).

Перераспределение химических элементов вблизи границы соединения ванадиевого сплава со сталью после радиальнойковки и последующего отжига было исследовано в образцах трехслойной трубы с покрытием из стали 20X13. Вид распределения химических элементов на данном технологическом этапе аналогичный распределению после горячего прессования и отжига.

После радиальнойковки ширина «переходной» зоны уменьшается с 125 до 100 мкм за счет уменьшения сечения и толщины стенки трехслойной трубы при деформации. Последующий отжиг при 1000 °С приводит к ее увеличению до 140 мкм.

Дополнительно был проведен анализ химического состава в приграничном тонком слое мелких зерен и слое крупнозернистого феррита (рис. 102).

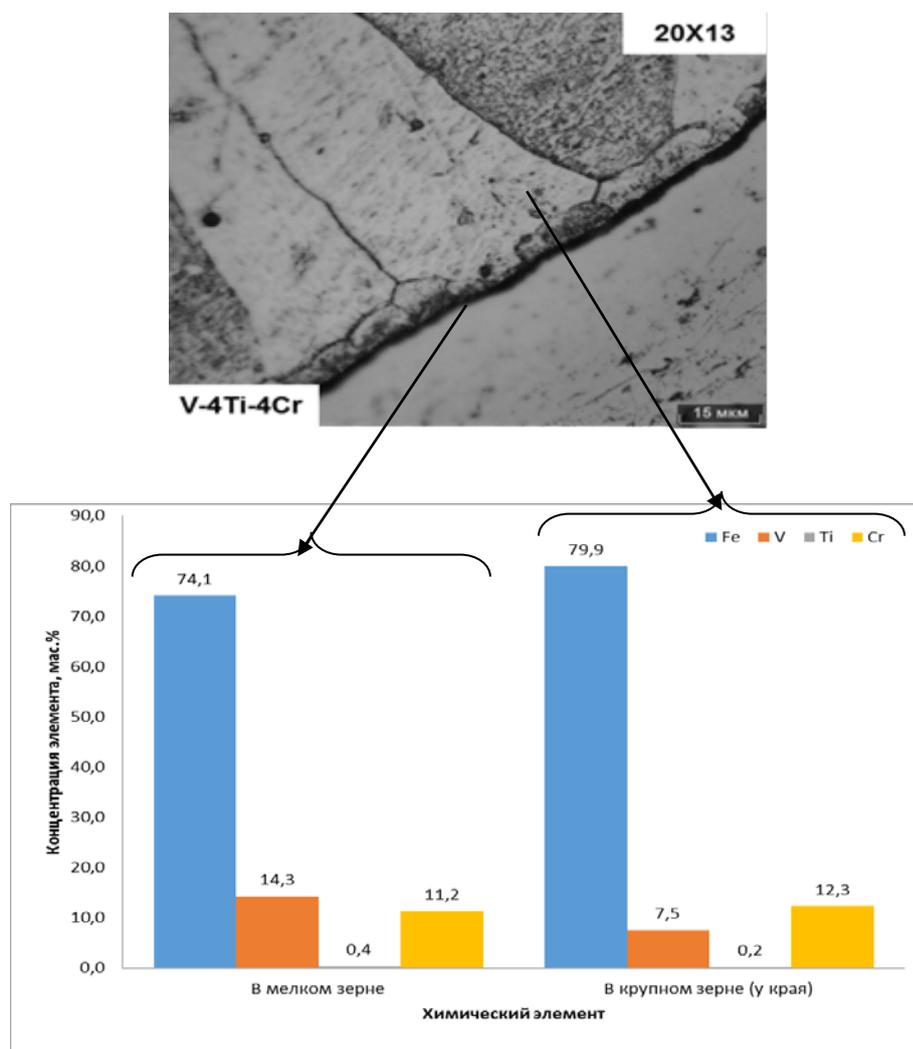


Рисунок 102 - Концентрация элементов в мелких и крупных зернах вблизи границы соединения материалов

Видно, что в приграничном тонком слое мелких зерен, после горячего прессования количество ванадия составило около 14 % в отличие от полосы крупнозернистого феррита с содержанием ванадия около 7,5 %, что подтверждает образование в «переходной» зоне новых «общих» зерен с химическим составом отличным от состава материалов-компонентов.

5.5 Механические свойства трехслойного материала

Механические свойства трехслойных труб оценивали по изменению микротвердости, испытанием на растяжение миниатюрных образцов, вырезанных из «переходной» зоны «сталь/ванадиевый сплав» и испытаниям на растяжение при температурах от 20 до 1000 °С образцов трехслойных труб и листов на различных технологических этапах изготовления трехслойных труб.

5.5.1 Изменение микротвердости по сечению трехслойной трубы

Для оценки механических свойств трехслойных труб на разных этапах технологического передела измеряли микротвердость по толщине стенки после горячего прессования и последующего отжига. Результаты измерения микротвердости в образцах трехслойных труб с покрытием из разных сталей представлены на рисунке 103.

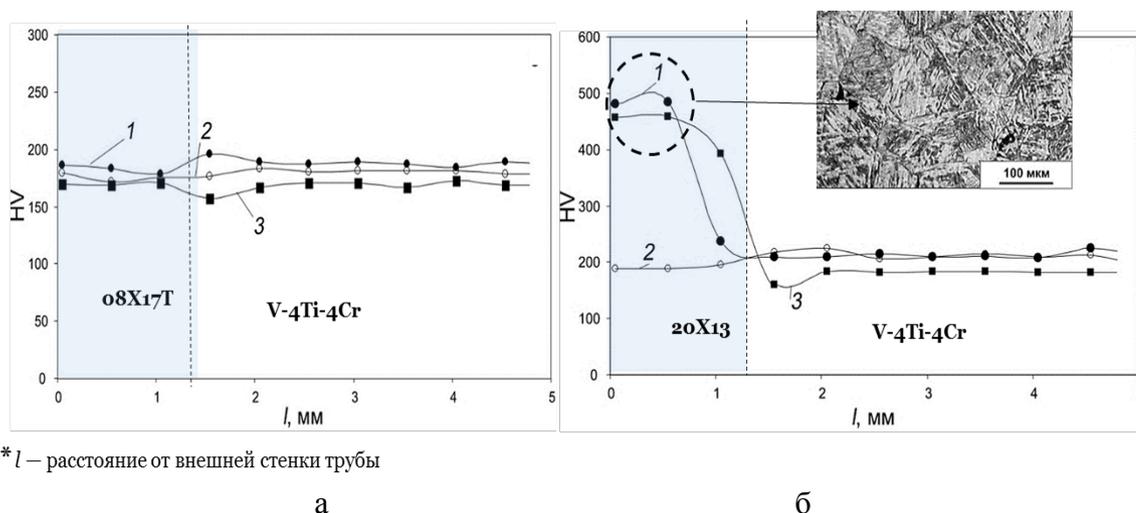


Рисунок 103 – Изменение микротвердости по толщине стенки трехслойной трубы с разным покрытием из 20X13 (а) и 08X17Т (б) после прессования при 1100 °С (1) и последующего отжига при 800 °С (2) и при 1000 °С (3), l^* - расстояние от внешнего края

Как видно на рисунке 103 (а) в образцах трехслойных труб с покрытием из стали 08X17Т после горячего прессования наблюдается одинаковая микротвердость по сечению (200 ± 20) HV. Отжиг при 800 и 1000 °С, 2 ч приводит к небольшому снижению микротвердости на (20 – 30) HV.

В образцах трехслойных труб с покрытием из стали 20X13 после совместного горячего прессования, а также после последующего отжига при 1000 °С с охлаждением на воздухе наблюдается неравномерная микротвердость по сечению (рис. 103 б). В центральном слое трубы микротвердость 200 - 240 HV, а в стальном слое микротвердость гораздо выше – 400 - 490 HV, что связано образованием мартенсита в структуре стали из-за недостаточно медленного охлаждения. Отжиг при 800 °С приводит к снижению и выравниванию микротвердости по всему сечению образца трехслойной трубы до 200 - 210 HV. Такой же эффект достигается при отжиге при 1000 °С, 2 ч с охлаждением в печи за счет образования ферритной структуры по всему сечению слоя стали.

Изменение микротвёрдости по толщине стенки в «переходной» зоне между ванадиевым сплавом и сталью 20X13 в образцах трехслойных труб на разных

технологических этапах было изучено более детально при измерениях с шагом 150 мкм. Результаты таких измерений показаны на рисунке 104 и в таблице 29.

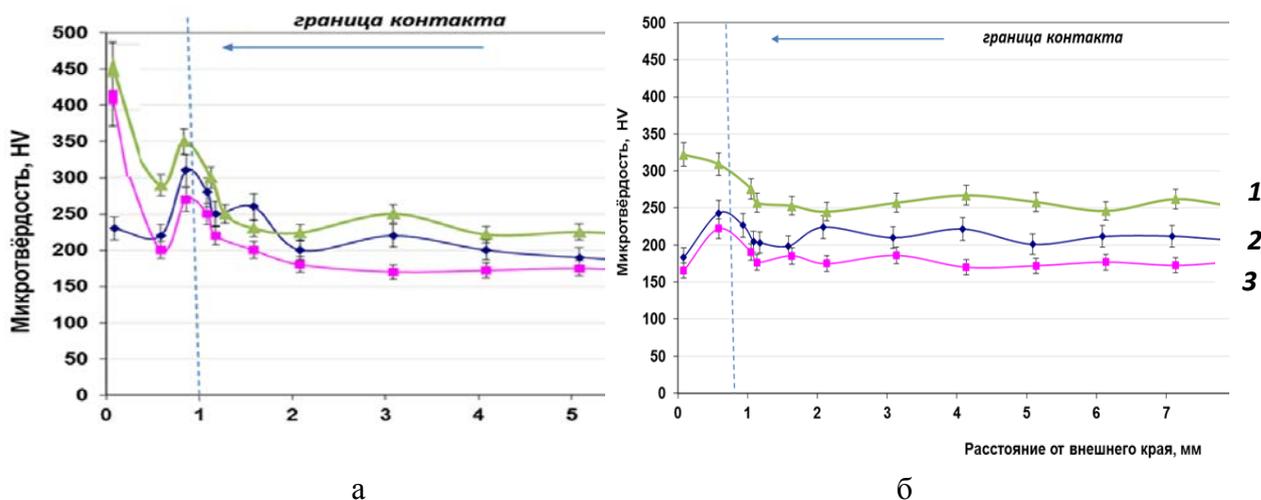


Рисунок 104 – Изменение микротвёрдости вблизи границы соединения «сталь/ванадиевый сплав» в образцах трехслойной трубы после (1) совместной деформации (а - горячее прессование, б – радиальная ковка) и последующего отжига при 800 °С (2) и 1000 °С (3)

После горячего прессования с охлаждением на воздухе в образцах трехслойной трубы с покрытием из стали 20Х13 наблюдается неравномерное распределение микротвердости. Во всех образцах трехслойных труб после горячего прессования микротвердость на границе соединения стали и ванадиевого сплава выше на 70 – 100 HV по сравнению с микротвердостью материалов-компонентов вблизи этой зоны из-за наклепа при прессовании. Со стороны стали наблюдается провал по микротвердости из-за образования крупного зерна феррита в этой области (в результате диффузии углерода и динамической рекристаллизации).

Таблица 29 – Значения микротвёрдости разных слоёв образцов трехслойных труб с покрытием из стали 20Х13 на разных этапах ДТО, HV

Стадия ДТО	Сталь 20Х13		Граница соединения	Сплав V – 4 Ti – 4 Cr
	Вблизи поверхности	Вблизи границы соединения		
ГП	445 ± 45	298 ± 9	350 ± 17	223 ± 20
ГП + отжиг 800 °С	247 ± 8	238 ± 9	300 ± 22	207 ± 12
ГП + отжиг 1000 °С	398 ± 37	203 ± 6	243 ± 16	178 ± 18
РК	328 ± 6	321 ± 7	301 ± 9	253 ± 14

РК + отжиг 800 °С	178 ± 3	231 ± 7	251 ± 3	213 ± 8
РК + отжиг 1000 °С	154 ± 3	161 ± 4	195 ± 8	175 ± 14

Отжиг при 800 °С, 2 ч после прессования приводит к снижению микротвердости до 230 - 247 HV в слое стали и более равномерному изменению по сечению из-за распада мартенсита и снижению микротвердости вблизи поверхности, а также на границе соединения. После отжига при 1000 °С с охлаждением на воздухе из-за образования мартенсита микротвердость вблизи поверхности слоя стали повышается до 360 - 435 HV сплава, а микротвердость слоя ванадиевого сплава понижается до 160 - 196 HV (рис.104а).

Во всех образцах трехслойных труб после радиальной ковки на границе соединения стали и ванадиевого сплава также наблюдается повышение микротвердости по сравнению с микротвердостью материала-основы, что связано с наклепом при прессовании.

Микротвердость образцов трехслойной трубы после радиальной ковки на границе соединения стали и ванадиевого сплава достигает 310 HV. Последующий отжиг также, как и после горячего прессования приводит к снижению и выравниванию микротвердости по сечению трехслойной трубы 160 – 190 HV (рис. 104 б, таблица 29).

5.5.2 Механические свойства при испытаниях на растяжение

Механические свойства трехслойных труб оценивали по изменению микротвердости, испытанием на растяжение миниатюрных образцов, вырезанных из «переходной» зоны «сталь/ванадиевый сплав» и испытаниям на растяжение при температурах от 20 до 1000 °С образцов трехслойных труб и листов на различных технологических этапах изготовления трехслойных труб.

Механические свойства двухслойных образцов «ванадиевый сплав / сталь»

Прочность соединения ванадиевого сплава со сталью оценивали по результатам механических испытаний на одноосное растяжение микрообразцов при комнатной температуре.

Кривые деформации двухслойных микрообразцов «сплав V-4Ti-4Cr//сталь 20X13» и образцов сплава V-4Ti-4Cr, вырезанных из трехслойных труб после горячего прессования, и последующего отжига при 800 °С, 2 ч приведены на рисунках 105 и 106.

Результаты испытаний на растяжение при 20 °С микрообразцов, вырезанных из «переходной» зоны трехслойной трубы в различных состояниях (после прессования, после прессования и отжига при 800 °С, 2 ч) представлены в таблице 30.

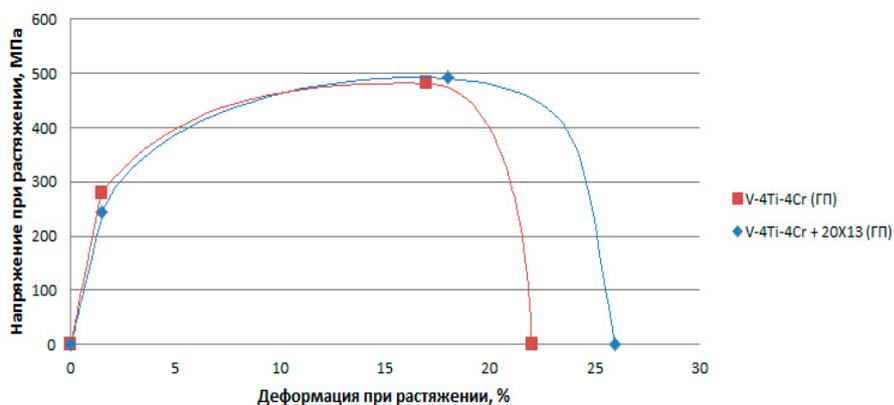


Рисунок 105 - Кривые деформации при растяжении микрообразцов из трехслойных труб после горячего прессования (ГП)

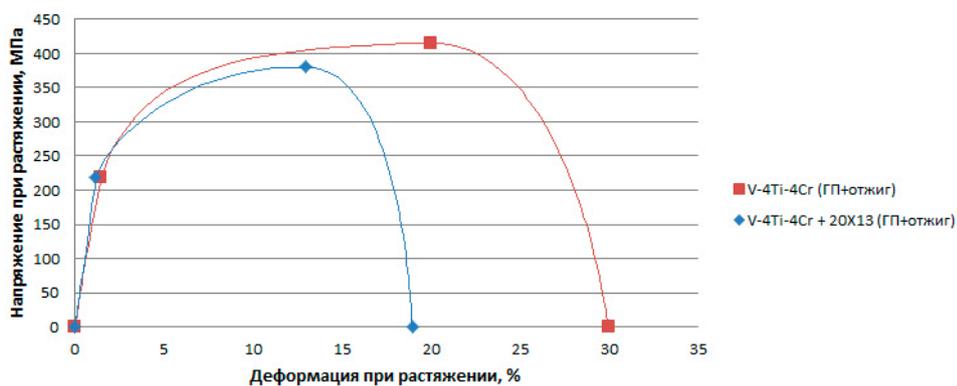


Рисунок 106 - Кривые деформации при растяжении микрообразцов трехслойных труб после горячего прессования и последующего отжига (ГП + отжиг (1000 °С, 2 ч))

Таблица 30 – Результаты испытаний на растяжение микрообразцов из трехслойной трубы с покрытием из стали 20X13

Стадия обработки	Образец (Материал)	Предел текучести ($\sigma_{0,2}$), МПа	Предел прочности σ_b , МПа	Относительное удлинение, δ , %
После совместного прессования при 1100 °С	V-4Ti-4Cr	279 ± 23	482 ± 17	22 ± 2
	V-4Ti-4Cr/сталь 20X13	244 ± 32	493 ± 22	26 ± 3
После совместного прессования +отжиг (800 °С, 2 ч)	V-4Ti-4Cr	251 ± 15	460 ± 13	25 ± 1
	V-4Ti-4Cr/сталь 20X13	230 ± 18	440 ± 20	24 ± 2

После совместного прессования +отжиг (1000 °С, 2 ч)	V-4Ti-4Cr	218 ± 28	415 ± 25	30 ± 3
	V-4Ti-4Cr/сталь 20X13	219 ± 29	381 ± 18	19 ± 3

Для микрообразцов вырезанных из «переходной» зоны трехслойной трубы после прессования предел прочности составил 493 ± 22 МПа, предел текучести - 244 ± 32 МПа и относительное удлинение - 26 ± 3 %. Эти значения близки к значениям механических свойств - образцов сплава ванадия V-4Ti-4Cr. Снижение значений механических свойств на 10 - 15 % после отжига при 1000 °С, 2 ч связано со значительным ростом зерна феррита в стали вблизи границы соединения с ванадиевым сплавом.

Результаты механических свойств микрообразцов ванадиевых сплавов после испытаний на растяжение, показывают, что их значения коррелируют с механическими свойствами, полученными ранее на стандартных образцах [131, 132].

При растяжении двухслойные образцы ведут себя как монолитный материал разрушаются с образованием шейки (рис.107). Излом после испытаний на растяжение микрообразцов сплава V-4Ti-4Cr (центрального слоя трехслойной трубы) и двухслойных микрообразцов «сталь//сплав V-4Ti-4Cr», вырезанных из «переходной» зоны трехслойной трубы после горячего прессования и отжига, показаны на рисунках 108 и 109.

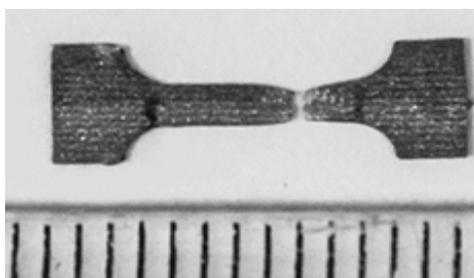


Рисунок 107– Двухслойный микрообразец после испытаний на растяжение

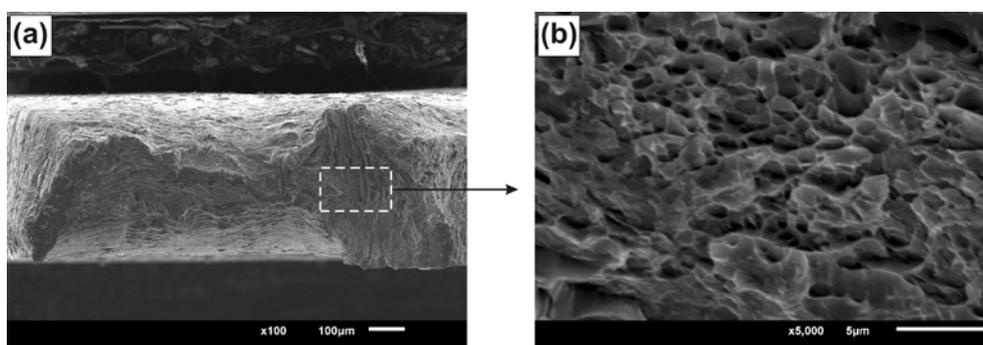
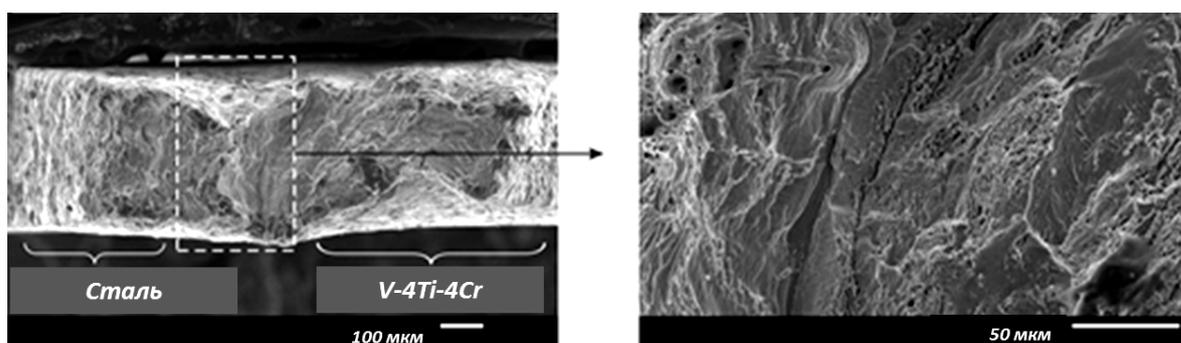
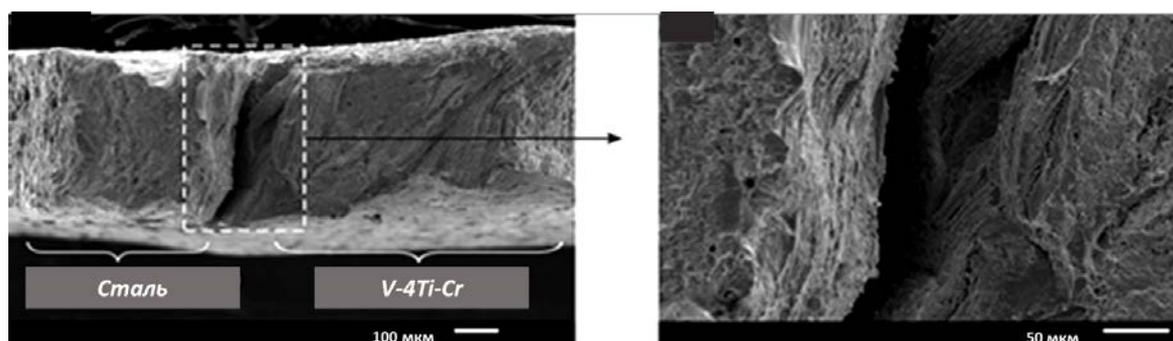


Рисунок 108 - Излом микрообразца сплава V-4Ti-4Cr (вырезанного из центрального слоя трехслойной трубы после горячего прессования) после испытаний на растяжение, СЭМ



а



б

Рисунок 109 - Излом двухслойных микрообразцов «сталь//сплав V-4Ti-4Cr», вырезанных из «переходной» зоны трехслойной трубы, после испытаний на растяжение: а - после горячего прессования и отжига при 800 °С, 2 ч; б - после горячего прессования и отжига при 1000 °С, 2 ч

Двухслойные микрообразцы, вырезанные из «переходной» области трехслойной трубы после горячего прессования и отжига при 800 °С разрушаются вязко без образования трещин на границе соединения между ванадиевым сплавом и сталью (рис. 109 а). В то время как после горячего прессования и отжига при 1000 °С микрообразцы вырезанные из «переходной» области трехслойной трубы, разрушаются с образованием трещин на границе соединения. Пластичность материала на границе соединения «ванадиевый сплав//сталь» понижается из-за роста зерен феррита в стали вблизи границы соединения при отжиге 1000 °С, 2 ч. При этом сохраняется преимущественно вязкий характер разрушения.

Таким образом, результаты испытаний на растяжение двухслойных микрообразцов, вырезанных из «переходной» зоны образцов трехслойной трубы с покрытием из стали 20Х13 показали прочное соединение между ванадиевым сплавом и сталью после горячего прессования и последующего отжига. Уровень механических свойств двухслойных микрообразцов при 20 °С сопоставим с механическими свойствами

ванадиевого сплава. Двухслойные микрообразцы при деформации и разрушении разрушаются с образованием шейки, без расслоений и трещин между слоями.

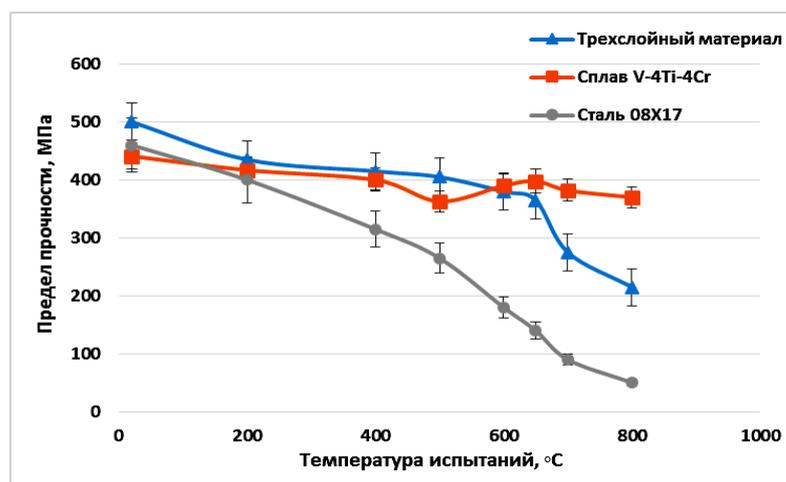
Механические свойства образцов трехслойных листов и труб

Механические испытания на одноосное растяжение трехслойных листов были проведены в интервале температур 20 – 800 °С, а трубчатых образцов трехслойных труб размером Ø 15×10,4×2,3 мм при температурах 20 - 1000 °С.

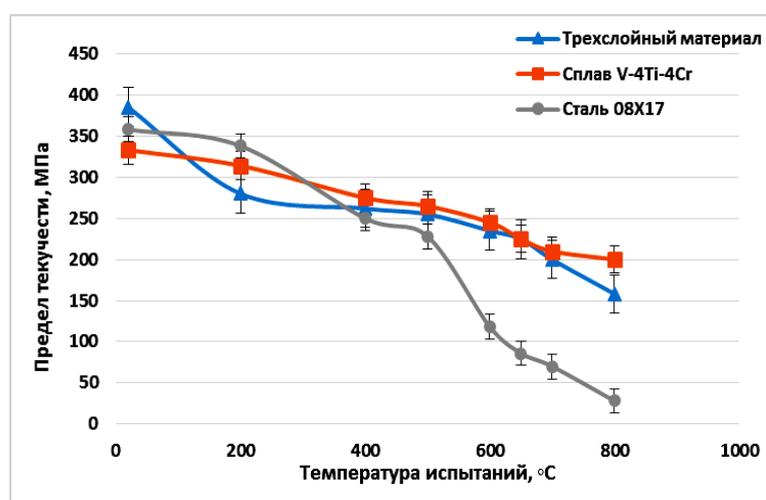
Результаты механических испытаний образцов трехслойного листа «сталь 08X17T/V-4Ti-4Cr/сталь 08X17T» приведены в таблице 31 и на рисунке 110 в сравнении с результатами испытаний материалов-компонентов (сплава V-4Ti-4Cr и стали 08X17T).

Таблица 31 – Механические свойства при растяжения трехслойного листа и материалов-компонентов

Тисп, °С	Трехслойный материал «сталь 08X17T/V-4Ti- 4Cr/сталь 08X17T»			Сплав V-4Ti-4Cr			Сталь 08X17T		
	σ _B , МПа	σ _{0,2} , МПа	δ, %	σ _B , МПа	σ _{0,2} , МПа	δ, %	σ _B , МПа	σ _{0,2} , МПа	δ, %
20	495±25	375±20	20±3	441±17	333±18	32±3	460±19	358±12	28±3
200	435±21	280±35	20±5	417±14	314±13	34±4	400±15	338±11	30±3
400	415±18	262±32	14±1	400±13	275±12	25±2	315±12	250±10	32±4
500	405±22	255±28	15±2	363±8	265±14	28±3	265±10	228±8	30±3
600	380±20	235±36	19±3	390±9	245±15	27±3	180±8	118±5	34±4
650	365±25	225±33	16±2	398±11	225±17	25±2	140±7	86±3	37±5
700	275±15	206±12	33±5	382±11	210±18	24±2	90±5	70±4	45±4
800	215±22	158±25	44±7	370±12	200±15	34±4	50±4	28±3	64±6



а



б

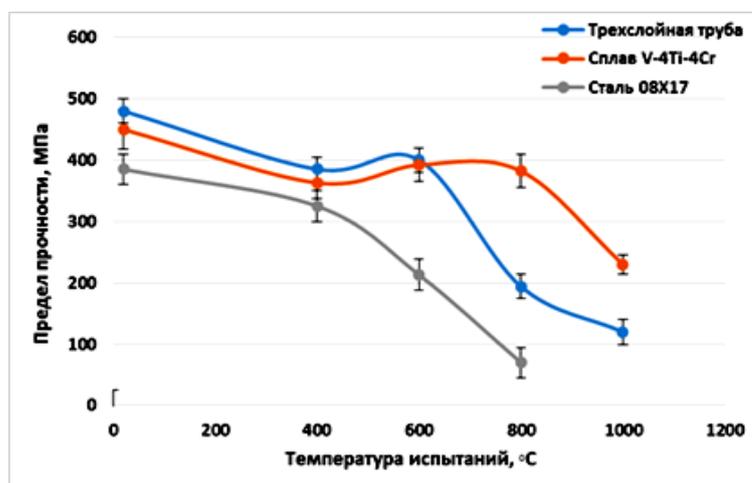
Рисунок 110 - Механические свойства при растяжении образцов трехслойного листа «сталь/ванадиевый сплав/сталь» при разных температурах

Видно, что повышение температуры испытаний с 20 до 400 °C приводит к понижению предела прочности с 495 МПа до 400 МПа и предела текучести с 380 до 260 МПа, соответственно. Дальнейшее увеличение температуры испытаний до 600 °C не приводит к понижению прочности трехслойного материала и остается на уровне прочности сплава V-4Ti-4Cr (400±17 МПа). Относительное удлинение образцов трехслойного материала по сравнению с основой из сплава V-4Ti-4Cr в интервале 20 – 700 °C остается 17 – 25 % и далее при температуре 800 °C возрастает до 44 %.

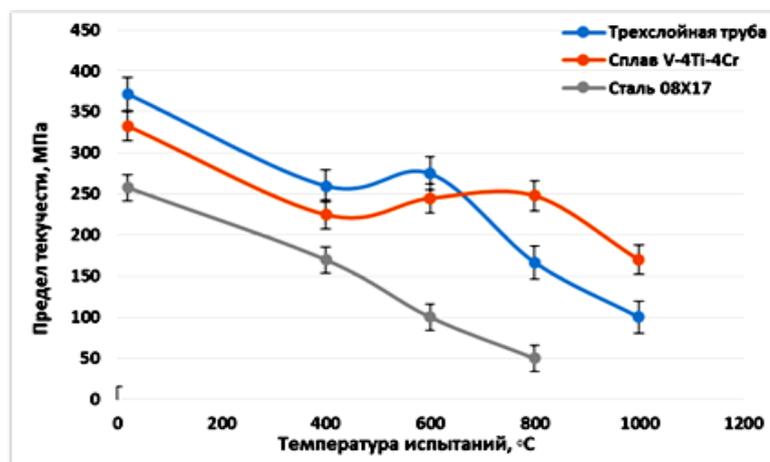
Механические свойства образцов трехслойной трубы «сталь 08X17T/V-4Ti-4Cr/сталь 08X17T» и материалов-компонентов отдельно при разных температурах представлены в таблице 32 и на рисунке 111. Образец трехслойной трубы после испытаний на растяжение показан на рисунке 112.

Таблица 32 – Механические свойства образцов трехслойной трубы и материалов-компонентов при различных температурах

Тисп, °С	Трехслойная труба «08X17Т/V-4Ti- 4Cr/08X17Т»			Сплав V-4Ti-4Cr			Сталь 08X17		
	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
20	480±42	372±27	20±2	450±38	333±27	23±2	385±30	258±18	22±2
400	385±35	260±25	25±3	363±28	225±19	27±3	325±25	170±15	27±3
600	400±38	275±28	23±2	392±33	245±15	21±2	213±20	100±10	38±4
800	194±22	167±17	45±4	382±30	248±14	19±1	70±10	50±5	59±6
1000	120±15	100±13	55±5	230±15	170±18	35±3	-	-	-



а



б

Рисунок 111 - Результаты механических испытаний образцов трехслойной трубы при разных температурах

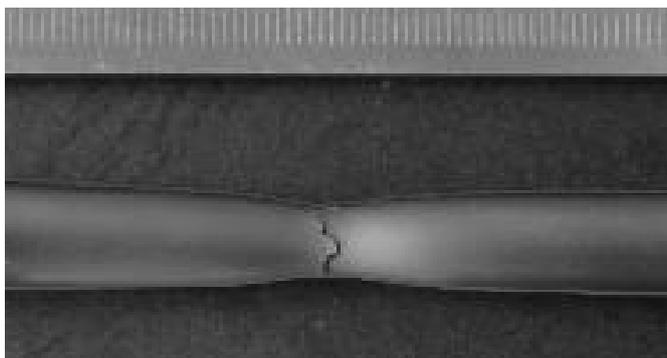


Рисунок 112 - Образец трехслойной трубы после испытаний на растяжение

Результаты испытаний на растяжение образцов трехслойной трубы показали, что повышение температуры испытания с 20 до 400 - 600 °С приводит к снижению предела прочности на 100 МПа, σ_B , с 480 до 385 МПа, и предела текучести на 110 МПа, $\sigma_{0,2}$ с 372 до 260 МПа, при этом относительное удлинение возрастает с 20 % до 25 %. Только повышение температуры испытаний до 800 °С - 1000 °С приводит к существенному понижению прочности трехслойных образцов до 200 - 120 МПа.

Механические свойства трехслойных образцов трубы и листа сопоставимы с механическими свойствами ванадиевого сплава в диапазоне температур 20 – 600 °С. При нагружении растяжением при температурах от 20 до 800 °С трехслойный лист и трубы показали хорошее сцепление слоев, трехслойные образцы при деформации ведут себя как монолитный материал и разрушаются с образованием «шейки».

Таким образом, совместная пластическая деформация трехслойной заготовки при температуре 1100 °С с последующим отжигом при температуре 800 – 1000 °С обеспечивают получение трехслойного материала с прочным соединением слоев, который ведет себя как монолитный материал при нагружении растяжением в диапазоне температур 20 – 700 °С.

Выводы по работе

1. Определены материалы-компоненты и получен методами совместной пластической деформации на лабораторном и промышленном оборудовании коррозионностойкий, жаропрочный и радиационностойкий трехслойный материал на основе ванадиевого сплава V-(4-10)%Ti-(4-6)%Cr, защищенный с поверхности коррозионностойкой сталью типа X13 - X17.
2. Лабораторным экспериментом на установке Gleeble и моделированием методом конечных элементов процесса совместного прессования трехслойного материала «сталь/ванадиевый сплав/сталь» определены режимы совместного прессования для изготовления на промышленном оборудовании трехслойных труб с равномерным распределением стального покрытия и отсутствием дефектов по всей длине изделия. По предложенным режимам на промышленном оборудовании АО «ЧМЗ» изготовлены опытные образцы трехслойных труб из сплава V-4%Ti-4%Cr и коррозионностойкой стали 08X17T и 20X13.
3. Методами структурного анализа, волновой и энергодисперсионной спектроскопии, микрорентгеноспектрального анализа установлено, что при совместной пластической деформации прессованием при температуре 1100 °С в трехслойном материале между сплавом ванадия V-(4-10)%Ti-(4-6)%Cr и сталью типа X13 - X17 формируется «переходная» зона диффузионного взаимодействия шириной не менее 10 – 25 мкм, представляющая собой непрерывный ряд твердых растворов с переменным химическим составом. Отжиг при 800 – 1000 °С приводит к увеличению ширины этой зоны до 100 - 130 мкм. При диффузионном перераспределении элементов в процессе совместной деформации материалов-компонентов и последующего отжига в «переходной» зоне не происходит образования карбидных и других вторых хрупких фаз.
4. Структура и свойства «переходной» зоны трехслойного материала «сталь/ванадиевый сплав/сталь» определяются температурой и временем горячей деформации, а также режимом отжига и скоростью последующего охлаждения. Установлено, что в процессе совместного прессования при 1100 °С в результате рекристаллизации вблизи границы «сталь//ванадиевый сплав» со стороны стали формируется слой «общих» мелких равноосных зерен размером до 10 мкм, а непосредственно на границе соединения формируется слой с ультрамелкозернистой структурой с размером зерен 300 - 500 нм, обеспечивающий высокую прочность соединения материалов.

5. Отжиг при 800 °С, 2 ч после совместного прессования приводит к формированию рекристаллизованной структуры с размером зерен в стали до 80 мкм и частично рекристаллизованной структуры в ванадиевом сплаве. Повышение температуры отжига до 1000 °С обеспечивает полностью рекристаллизованную структуру в ванадиевом сплаве с размером зерна 20 – 30 мкм и рост зерна в сталях до 100 - 150 мкм вблизи границы соединения и до 70 – 95 мкм вблизи поверхности образцов. Микротвердость по всему сечению трехслойного материала после отжига при 800 – 1000 °С, 2 ч составляет 160 – 210 HV. При использовании в качестве покрытия стали 20X13 ферритно-мартенситного класса требуется специальное регламентированное охлаждение с температуры горячей деформации и отжига со скоростью менее 40 °С/ч, исключающее образование мартенсита в структуре стальных слоев.
6. Определены механические свойства трехслойного материала «сталь 08X17Т/ванадиевый сплав V-4Ti-4Cr/сталь 08X17Т»: при 20 °С $\sigma_b = 495 \pm 25$ МПа; $\sigma_{0,2} = 375 \pm 20$ МПа; $\delta = 20 \pm 3$ %, а при 700 °С $\sigma_b = 275 \pm 15$ МПа; $\sigma_{0,2} = 206 \pm 12$ МПа; $\delta = 33 \pm 5$ %. При нагружении растяжением и изгибом в интервале температур 20 – 800 °С трехслойный материал ведет себя как монолитный материал без расслоений на границе соединения «сталь//ванадиевый сплав» и разрушается по вязкому механизму;
7. Результаты работы использованы при отработке технологических схем деформационно-термической обработки при изготовлении трехслойных труб и листов из ванадиевых сплавов системы V-Ti-Cr, защищенных с поверхности ферритной коррозионнстойкой сталью, на промышленном оборудовании АО «ЧМЗ».

Список использованных источников

1. S. N. Votinov, M.I. Solonin, Yu.I. Kazennov, V.P. Kondratjev. Prospects and problems using vanadium alloys as a structural material of the first wall and blanket of fusion reactors. *Journal of Nuclear Materials*. –1996. –V. 233 – 237. –p. 370 – 375.
2. D.L. Smith, H.M. Chung, B.A. Loomis, W. Van Witzenburg. Development of vanadium-base alloys for fusion first-wall – blanket applications. *Journal of Fusion Engineering and Design*. – 1995. – V. 29. – p. 399 – 410.
3. B.A. Loomis, D.L. Smith. Vanadium alloys for structural application in fusion system: a review of vanadium alloy mechanical and physical properties. *Journal of Nuclear Materials*. – 1992. – V.191 – 194. – p. 84
4. С.Н. Вотинов, А.Н. Дедюрин, Л.И. Гомозов. ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, вып. 3, М.: - 1989, с. 49 – 54.
5. S.N. Votinov, V.A. Kazakov, V.A. Evtikhin, I.E. Lyublinski. IEA Workshop on vanadium alloys for fusion applications, June 15 – 17, 1994.
6. С.Н. Вотинов, А.Н. Дедюрин, Л.И. Иванов, И.В. Альтовский и др. ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, вып. 2, М.: - 2000, с. 3 – 11.
7. Савицкий Е.М., Бурханов Г.С. Редкие металлы и сплавы. Физико-химический анализ и металловедение. М. Наука. – 1980. – 255 с.
8. Ефимов Ю.В., Барон В.В., Савицкий Е.М., Ванадий и его сплавы. М. Наука. – 1969. – с.43.
9. Givord I.P. New metals and alloys for nuclear applications. *Kerntechnik*. – 1971. – V. 13(11) – Iss. 05 – p. 498-504
10. Беляев Р. А., *Материалы для ядерных реакторов*, пер. с англ. *Ядерные реакторы. Материалы комиссии по атомной энергии США*, М.,1956. т. 4, гл. 3
11. «Конструкционные материалы». *Энциклопедия современной техники*. Под редакцией А.Т. Туманова и др. ГНИ «Советская энциклопедия», М. 1963.
12. D.L.Harrod, R.E.Gold. Mechanical properties of vanadium and vanadium - base alloys. *International Metals Reviews*. – 1980. – №4. – P.163-221.
13. И.П. Дружинина, Г.Н. Перкова, А.В. Елютин, М. Лалаян. Сплавы ванадия со структурой твердых растворов. *Научные труды ГИРЕДМЕТ*, т.57, М., 1974, *Металлургия*, с.37-44.
14. Никулин С.А., Вотинов С.Н., Рожнов А.Б. Ванадиевые сплавы для ядерной энергетики. М. НИТУ «МИСиС». Издательство «Учеба», 2013, 184 с.

15. B. A. Loomis, R.H.Lee, D.L.Smith. Strength, ductility and ductile - brittle, transition temperature for MFR candidate vanadium alloys. The Conference on the Effect of Irradiation on Materials of Fusion Reactors, September 18-20, 1990, Leningrad, USSR.
16. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. "Металлургия редких металлов. М.: Metallurgy, 1991, 432 с.
17. Ванадий. Слитки. Технические условия. ТУ 48-4-272-73.
18. «Титановые сплавы. Плавка и литьё титановых сплавов», под ред. В.И. Добаткина, М., «Металлургия», 1978.
19. Электрические промышленные печи. Дуговые печи и установки специального назначения», под ред. А.Д. Свенчанского, 2-е изд., М., «Энергоиздат», 1981.
20. D.L. Smith, B.A. Loomis and D.R. Diercks. Vanadium-base alloys for fusion reactor application – a review. Journal of Nuclear Materials. – 1985. – V.135. – Iss. 2 - 3. – p.125-139.
21. W.R. Johnson and J.P. Smith. Fabrication of a 1200 kg ingot of V-4Cr-4Ti for the DIII-D radiative divertor program general atomics project. January 1998. – P. 34-66.
22. T. Muroga, T. Nagasaka, A. Iiyoshi, A. Kawabata, S. Sakurai, M. Sakata. NIFS program for large ingot production of a V-Cr-Ti alloy. Journal of Nuclear Materials. – 2000. – V. 283-287. – P. 711-715.
23. T. Muroga, et.al. Vanadium alloys- overview and recent results. Journal of Nuclear Materials. – 2002. – V. 307-311. – P. 547-554.
24. J. M. Chen, V. M. Chernov, et. al. Overview of the vanadium alloy researches for fusion reactors. Journal of Nuclear Materials. – 2011. – V. 417. – P 289-294.
25. Таблицы физических величин. Справочник под ред. акад. И. К. Кикоина. М. "Атомиздат", 1976 (последнее изд. 1991).
26. Б. Г. Лившиц, В. С. Крапошин, Я. Л. Липецкий. Физические свойства металлов и сплавов. М. "Металлургия", 1980.
27. И.И. Корнилов и др. Металлохимические свойства элементов периодической системы, М., Изд-во «Наука». – 1966. – с.24
28. И.И. Папилов. Электронная структура и свойства. Препринт. ХФТИ. – Харьков. – 1973. – с.73-122
29. Под общей редакцией Лякишева. Диаграммы состояния двойных металлических систем; т.2, - М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.
30. Вотинов С.Н., Гомозов Л.И., Дедюрин А.И. Сплавы на основе ванадия - перспективный малоактивируемый конструкционный материал для

- термоядерных реакторов. ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы. – 1995. – Вып. 1(52). –с. 66-73.
31. R.F. Mattas, B.A. Loomis, and D.L. Smith. Overview. Vanadium Alloys for Fusion Reactor Applications. The Journal of the minerals, Metals & Materials Society. – 1992. – V.44. – Iss.8. – p. 26-29.
 32. T. Matsushima, M. Satou, A. Hasegawa, K. Abe, H. Kayano. Tensile properties of a series of V - 4Ti - 4Cr alloys containing small amounts of Si, Al and Y, and the influence of helium implantation. Journal of Nuclear Materials. – 1998. – V. 258-263. – P. 1497-1501.
 33. С.Н.Вотинов, А.И.Дедюрин, И.А.Муртазин и др. Термоциклические испытания в вакууме труб и пластин из ванадия. Тезисы доклада II международной конференции "Радиационное воздействие на материалы ТЯР". С-Петербург, 1992.
 34. .A. Loomis I and D.L. Smith. Vanadium alloys for structural applications in fusion systems: a review of vanadium alloy mechanical and physical properties. Journal of Nuclear Materials. –1992. – V. 191–194. – Part A. – P. 84-91
 35. Grossbeck M.L. Thermal Creep of V-4Cr-4Ti in a Li Environment. Fusion Materials Semi-Annual progress reports. – 2001. – V.31. – P.2-5.
 36. Н.М. Chung, B.A. Loomis and D.L. Smith. Creep properties of vanadium - base alloys. Sixth International Conference on Fusion Reactor Materials. Italy, September 27-October 1, 1993.
 37. Вотинов С.Н., Прохоров В.Н., Островский З.Е., «Облученные нержавеющие стали» М. Наука. – 1987 г. – с.187.
 38. Фазовые превращения при облучении. Под редакцией Нолфи Ф.В. Челябинск, Металлургия, 1989 г.
 39. Быков В.Н., Конобеев Ю.В. Радиационные повреждения конструкционных материалов быстрых реакторов. Атомная энергия.–1977.–Т. 43.–Вып. 1.–с.20-27
 40. Альтовский И.В., Борисов А.А., Григорьян А.А. и др. Проект ДЕМО. Основы концепции демонстрационного термоядерного реактора ДЕМО. Ч.3, Гл.3. Активация материалов реактора ДЕМО.– М.: Изд. ИЯС РНЦ КИ– 1997.– с.48-84
 41. D.L. Smith, Chang H.M., Loomis B.A., Matsui H., Votinov S.N., Van Witzenburg W. Development of Vanadium – Base Alloys for Fusion First Wall/Blanket Applications. The Third International Symposium of Fusion Nuclear Technology, June 27- July 1, 1994, UCIA Conference Center Los-Angeles, California.

42. B.A. Loomis, A.B. Hull, D.L. Smith. Evaluation of low-activation vanadium alloys for use as structural material in fusion reactors. *Journal of Nuclear Materials*. – 1991. – V. 179-181. – part 1. – P. 148 - 154
43. С.Н. Вотинов, А.И. Дедюрин, В.А. Казаков и др. Влияние нейтронного облучения до больших флюенсов на физико-механические свойства сплавов ванадия. Материалы конференции «Радиационное воздействие на материалы ТЯР». С-Петербург, 1990, сентябрь, с.18-20
44. Loomis B.A., Kestel B.J., Smith D.L., Microstructural evolution and yield stress increase for ion-irradiated V-15Cr-5Ti alloys. *Journal of Nuclear Materials*. – 1988. – V. 155-157. – P. 1305-1309
45. Gold, R.E., Harrod, D.L., Ammon, R.L., Buckman, R.W. Jr., Svedberg, R.C. Technical assessment of vanadium-base alloys for fusion reactor applications. Volume 2. Review of Properties: Vanadium and Vanadium Base Alloys. Final Report. –1978. – V. 10. – Iss. 07. – p. 119-127.
46. Loomis B.A., Smith D.L. Swelling and neutron-irradiated vanadium alloys. The conference on the Effect of irradiation on materials of fusion reactor, September 18-20, 1990. Leningrad, USSR.
47. К.К. Кадыржанов, Э.С. Айтхожин, Е.В. Чумаков и др. Распухание реакторных материалов при высокодозном облучении. ДГП Институт ядерной физики РГП НЯЦ Республики Казахстан: Препринт № 23. Almaty. –2003. – 70 с.
48. T. Muroga. Development of Low Activation Structural Materials. Symposium on Materials Challenges for Clean Energy. June 21-25, 2009, NIST, USA
49. A.N. Gubbi, A.F. Rowcliffe, W.S. Eatherly, L.T. Gibson, Fusion Materials Seminar. Prog. Report for period ending 30 June 1996, DOE/ER-0313/20, 1996, p. 38.
50. H. Bohm. International Symposium on Effects of Radiation on Structural Materials, ASTM STP 426, American Society for Testing and materials. Philadelphia. – 1966. – p. 95.
51. S.J. Zinkle et al., Fusion Materials Seminar. Prog. Report for period ending 31 December 1996, DOE/ER-0313/21, Oak Ridge National Lab. –1996. – p. 73.
52. M.C. Billone, H.M. Chung, D.L. Smith, Effect of Helium on Tensile Properties of Vanadium Alloys. Work supported by the Office of Fusion Energy, U.S. Department of Energy, under Contract W-31-109-Eng-38. June 1998.
53. M. Satou, H. Koidea, A. Hasegawa, K. Abe, H. Kayano, H. Matsui. Tensile behavior of helium charged V-Ti-Cr-Si type alloys. *Journal of Nuclear Materials*. – 1996. V. 233-237. – P. 447-451.

54. E.V. van Osch, in: E.V. van Osch (Ed.), Proceedings of Second IEA Workshop on Vanadium Alloy Development for Fusion, ECN-R-96-012, Netherlands Energy Research Foundation ECN, 1996, p. 417.
55. L.L. Snead, S.J. Zinkle, D.J. Alexander, A.F. Rowcliffe, W.S. Eatherly, Fusion Materials Seminar. Prog. Report for period ending 31 December 1997, DOE/ER-0313/23, p.81.
56. V.A. Kazakov, V.P. Chakin, Y.D. Goncharenko, Z.E. Ostrovsky, Tensile properties and fracture-behavior of V-Cr-Ti alloys after neutron-irradiation at 330 °C. Journal of nuclear materials. –1998. – V. 263. – p. 1492-1496
57. К.К. Кадыржанов, Э.С. Айтхожин, Е.В. Чумаков и др. Распухание реакторных материалов при высокодозном облучении. ДГП Институт ядерной физики РГП НЯЦ Республики Казахстан: Препринт № 23. Алматы. 2003. 70 с
58. H. Matsui, D.S. Gelles. Large swelling in V-5Fe alloy after irradiation in FFTF ANL-1989. – p. 112-128.
59. В.П. Колотушкин, С.Н. Вотинов. Метастабильность структуры и радиационная стойкость никель-хромовых сплавов. Шестой Международный Уральский Семинар: Радиационная физика металлов и сплавов. Тезисы докладов. 20-26 февраля. Снежинок. Россия. – 2005 г. – с. 61-62
60. Votinov S.N., Dedurin A.I., V.D, Dmitriev, A.M. Dvoriashin. Microstructure and mechanical properties changes of vanadium alloys irradiated in BN-600 reactor. Proceeding of the International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-6), – 1996. – p.132
61. В.П. Колотушкин, С.Н. Вотинов. Структурный фактор и эффекты низкотемпературного радиационного повреждения в конструкционных материалах. Доклад на Отраслевом Семинаре «Физика радиационных повреждений материалов атомной техники». Обнинск, ГНЦ РФ-ФЭИ, 31 мая-2 июня 2005 г.
62. Fukumoto K., Narui M., Matsui. H., Nagasaka T. et al. Environmental effects for irradiation creep behavior of highly purified V-4Cr-4Ti alloys, NIFS-Heats irradiated by neutrons. Proceeding of the International Conference on Fusion Reactor Materials (ICRFM-13) December 10-14 2007. Nice. France, – 2007. p.3069 – 3085
63. Troynov V.M., Bulkanov M.G., Kruglov A.S. et.al. Irradiation Creep of V-Ti-Cr alloy in BR-10 reactor core instrumented experiments. Journal of Nuclear Materials. – 1996. – V. 233-237. – p. 381-384

64. Rowcliffe A.F., Johnson W.R, Hoelzer D.T. Fabrication of Creep tubing from the US and NIFS heats of V-4Cr-4Ti. Fusion Materials Semi-Annual Progress Reports.2002. vol.33. p.7-21
65. Fukumoto K., Narui M., Matsui. H. et.al. Irradiation Creep Behavior of Vanadium alloys during neutron irradiation in a Liquid metal environment. Plasma and fusion research. – 2008. – V.3, 017. – p. 1-7
66. T. Muroga, T. Nagasaka, K. Abe, V.M. Chernov, H. Matsui, D.L. Smith, Z.-Y. Xu, S.J. Zinkle. Vanadium alloys – overview and recent results. Journal of Nuclear Materials. – 2002. – V.307–311. – P. 547–554.
67. Вотинов С.Н., Головин И.С., Колотушкин В.П. и др, «Ванадиевый сплав, плакированный ферритной нержавеющей сталью – материал оболочек твэлов реакторов на быстрых нейтронах» Сборник статей: Атомные электростанции России: 2007 г., Москва, с.317 – 348.
68. R.E. Buxbaum, D.L. Smith, J.-H. Park. Hydrogen solubility in V-4Cr-4Ti alloy. Journal of Nuclear Materials. – 2002. – V. 307–311. – P. 576–579
69. C.V. Owen, W.A. Spitzing, O. Buck. Effects of Hydrogen on Low Temperature Hardening and Embrittlement of V-Cr Alloys. Metallurgical Transactions A. – 1987. – V.18 A – P.1593
70. Л.Н. Падурец, А.Л. Шилов, Н.Т. Кузнецов. Специфика образования и поведения ванадий-содержащих гидридных фаз // Тезисы докладов на международной конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов. – Киев. – 2003. – С. 80-81.
71. Славинский М.П. Физико-химические свойства элементов. - М.: ГНТИЛЧЦМ, – 1952. – 765 с.
72. P. Torres, K. Aoyagi, T. Suda, S. Watanabe, S. Ohnuki. Hydride formation and fracture of vanadium alloys. Journal of Nuclear Materials. – 2002. – V. 307 – 311. – P. 625–629
73. Y. Wang, M. Kanedome, T. Yasuda, T. Suda, S. Watanabe, S. Ohnuki, T. Nagasaka, T. Muroga. Dynamic and static hydrogen effects on mechanical properties in pure vanadium. Journal of Nuclear Materials. – 2004. – V. 329–333. – P. 477–480
74. S. Ohnuki, T. Yasuda, T. Suda, S. Watanabe, B.M. Effect of alloying elements and neutron-irradiation on hydrogen behavior in V alloys Oliver. Journal of Nuclear Materials. – 2004. – V.329–333. P. 481–485
75. K. Natesan, W.K. Soppet. Performance of V-Cr-Ti alloys in a hydrogen environment. Journal of Nuclear Materials. – 2000. –V. 283-287. – P.1316-1321

76. R.J. Kurtz, K. Abe, V.M. Chernov, V.A. Kazakov, G.E. Lucas, H. Matsui, T. Muroga, G.R. Odette, D.L. Smith, S.J. Zinkle. Critical issues and current status of vanadium alloys for fusion energy applications. *Journal of Nuclear Materials*. – 2000. – V.283-287. – 70-78
77. J. Chen, Sh. Qiu, L. Yang, Z. Xu, Y. Deng, Y. Xu Effects of oxygen, hydrogen and neutron irradiation on the mechanical properties of several vanadium alloys. *Journal of Nuclear Materials*. – 2002. – V. 302. – P.135–142
78. K. Aoyagi, E.P. Torres, T. Suda, S. Ohnuki. Effect of hydrogen accumulation on mechanical property and microstructure of V-Cr-Ti alloys. *Journal of Nuclear Materials*. – 2000. – V.283-287. – P. 876-879
79. J. Chen, T. Muroga, Sh. Qiu, Y. Xu, Y. Den, Z. Xu. Hydrogen embrittlement of a V-4Cr-4Ti alloy evaluated by different test methods. *Journal of Nuclear Materials*. – 2004. – V.325. – P. 79 – 86
80. . Н.И. Будылкин, Е.Г. Миронова, А.Ф. Борисовский, А.В.Целищев, С.Н. Вотинов, В.М. Водородное охрупчивание ванадия и ванадий-титан-хромовых сплавов Чернова. *Физика и химия обработки материалов*, 2001, № 6, с.32-38.
81. J.R. DiStefano, B.A. Pint, J.H. DeVan, H.D. Rohrig, L.D. Chitwood. Effects of oxygen and hydrogen at low pressure on the mechanical properties of V-Cr-Ti alloys. *Journal of Nuclear Materials*. – 2000. – V. 283-287. – P.841-845
82. J.R DiStefano, J.H De Van, D.H Röhrig, L.D Chitwood. Reactions of hydrogen with V–Cr–Ti alloys. *Journal of Nuclear Materials*. – 1999. – V. 273. – P. 102-110
83. J.R. DiStefano, J.H. DeVan. Reactions of oxygen with V-Cr-Ti alloys. *Journal of Nuclear Materials*. – 1997. – V. 249. – P. 150-158
84. A. Zielinski. Hydrogen-assisted degradation of some non-ferrous metals and alloys. *Journal of Materials Processing Technology*. – 2001. – V.109. – P. 206-214
85. Вотинов С.Н., Бондаренко Г.Г., Дедюрин А.И., Боровицкая И.П. Изменение физико-химических свойств сплавов системы V-Ti-Cr при эксплуатации в пароводяной среде. *Металлы* №4. – 2002 г. – с.71-74
86. Люблинский И.Е., А.В. Вертков, С.Н. Вотинов и др. «Оптимизация легирования сплавов системы V-Ti-Cr». ВАНТ. Серия термоядерный синтез. Вып. 3. 2005.
87. Вотинов С.Н., Колотушкин В.П., Люблинский И.Е., Вертков А.В., Никулин С.А., Турилина В.Ю. Коррозионная стойкость в жидкометаллических теплоносителях ванадиевых сплавов, плакированных ферритной коррозионно-стойкой сталью. *Металлы*, № 1. – 2009. – с. 93-98

88. Вотинов С.Н., Гомозов Л.И., Дедюрин А.И., Боббык Р.И., Лютый Е.М. «Вопросы коррозионной стойкости сплавов ванадия как возможного конструкционного материала ТЯР». Физико-химическая механика материалов. – № 6. – 1987.
89. Аракелов А.Г., Анисимов Ю.В., Гончаренко Н.Д. и др. Оценка коррозионной стойкости сплавов на основе ниобия и ванадия в натрии по результатам реакторных и стендовых испытаний». Препринт НИИАР. – Москва. – 1986.
90. Казаков В.А., Анисимов Ю.В., Гончаренко Ю.Д., Смирнов А.В., Чакин В.П., Василевич Т.И., Вотинов С.Н., Гомозов Л.И. и др. Оценка коррозионной стойкости сплавов на основе ниобия и ванадия в натрии по результатам реакторных и стендовых испытаний. Препринт НИИАР-17 (698). М.: ЦНИИАтоминформ. – 1986. – 24с
91. M. Le Flem, J.-M. Gentzbittel, P. Wident. Assessment of a European V-4Cr-4Ti alloy – CEA-J5. Journal of Nuclear Materials.–2013.–V. 442.–Iss. 1–3, p. S325–S329
92. Votinov S.N., Dedurin A.I., Kazakov V.A. et al. Development of vanadium alloys for fusion blankets. Proceeding of the IEA Workshop on vanadium alloys for fusion application. Salem, Oregon, USA, June 15-17 1994.
93. Вотинов С.Н., Гомозов И.И., Дедюрин А.И., Завяльский Л.П. Особенности сплавов ванадия, как малоактивируемых материалов для термоядерных реакторов. ВАНТ, серия «Термоядерный синтез». – 1989 г. – вып.3. – с.49-55.
94. Лейпунский А.И. Состояние и перспективы развития быстрых реакторов. Атомная энергия. – 1970. – Т.28. – вып.4 – с. 297-301.
95. А.С. Займовский, В.В. Калошников, И.С. Головнин. Тепловыделяющие элементы атомных реакторов. Атомиздат. – Москва. – 1966 г
96. С.Н. Вотинов, И.С. Головнин, В.П. Колотушкин. Проблемы разработки перспективных материалов для оболочек твэлов реакторов на быстрых нейтронах, в Сб. Атомные электрические станции России. 60 лет атомной промышленности. –Москва. – 2005. – с. 313-335.
97. Агапова Н.П., Воронин И.М., Вотинов С.Н. и др. Свойства и поведение под облучением сталей для оболочек тепловыделяющих элементов реакторов на быстрых нейтронах. Международное агентство по атомной энергии. – 1972. – V. 10. – P. 3-20.
98. К.К. Кадыржанов, Э.С. Айтхожин, Е.В. Чумаков и др. Распухание реакторных материалов при высокодозном облучении. ДГП Институт ядерной физики РГП НЯЦ Республики Казахстан: Препринт № 23. Almaty. 2003. 70 с.

99. Sencer B.H., Garner F.A. Compositional and Temperature Dependence of Void Swelling in Model Fe-Cr Alloys Irradiated in the EBR-II Fast Reactor. ICERM-9 Symposium in Colorado Springs, Oct. 1999.
100. А.Г. Кобелев, И.Н. Потапов, Е.В. Кузнецов. Технология слоистых металлов. М.: Металлургия. – 1991. – 248 с.
101. А.Г. Кобелев, В.И. Лысак, В.Н. Чернышев, А.А. Быков, В.П. Востриков. Производство металлических слоистых композиционных материалов. М.: Интернет Инжиниринг. – 2002. – 496 с.
102. Лозинский М.Г., Тананов А.И. О механизме образования и строении переходной зоны в биметалле Ст 3 + X18H10T. – Машиноведение. – 1967. – №3. – с.85-95.
103. Айнбиндер С.Б. Холодная сварка металлов. Сцепление металлов при совместной пластической деформации. – Рига: Изд. АН Латв.ССР. –1957.–163 с.
104. K. Edsinger, K. Linga Murty. LWR Pellet-Cladding Interactions: Materials Solutions to SCC. Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. – 2001. – V. 53. – Iss. 7. – P. 9-13
105. Armijo J.S., Coffin L.F and Rosenbaum H.S. Development of zirconium-barrier fuel cladding. Zirconium in the nuclear industry 10th Int. Symp., ASTM STP 1245. – 1994. – 3. 3-18.
106. Б.А. Невзоров, В.В. Зотов, В.А. Иванов, О.В. Старков и др. Коррозия конструкционных материалов в жидких щелочных металлах. М.: Атомиздат. – 1977. – С. 263
107. Акимов Г. В. Основы учения о коррозии и защите металлов, М. – 1946
108. Акимов Г. В., сб.: Исследования по нержавеющей стали, (Тр. Комис. по борьбе с коррозией металлов). М.- Л. – 1956
109. Батраков В. П., Коррозия конструкционных материалов в агрессивных средах. Справочник, М. – 1952
110. Р. С. Амбарцумяна. Коррозия и защита металлов, М. – 1957
111. В. П. Батракова, М., Томашов Н. Д., Теория коррозии и защиты металлов, М. – 1959
112. Химушин Ф. Ф., Нержавеющие, кислотоупорные и жароупорные стали, 2 изд. М. – 1945
113. Коломбье Л. и Гохман И., Нержавеющие и жаропрочные стали, пер. с франц., М. – 1958;

114. Шварц Г. Л. и Кристаль М. М., Коррозия химической аппаратуры. Коррозионное растрескивание и методы его предотвращения, М. – 1958;
115. R.F Peart. Diffusion of V48 and Fe59 in vanadium. Journal of Physics and Chemistry of Solids. - 1965. V. 26. – Iss. 12. – P. 1853-1861
116. T. Nagasaka et.al. Development of Fabrication Technology for Low Activation Vanadium Alloys as Fusion Blanket Structural Materials. Journal of Nuclear Fusion. – V. 46. – P.618
117. T. Muroga, J.M. Chen, V.M. Chernov. Review of advances in development of vanadium alloys and MHD insulator coatings. Journal of Nuclear Materials. – 2007. – V. 367-370. – p. 780-787
118. Knezevic, M., Jahedi, M, Korkolis, Ya. P., Beyerlein I.J., Material-based design of the extrusion of bimetallic tubes. Journal of Computer Materials Science. – 2014. – V. 95. – p. 63 – 73.
119. Khosravifard, A., Ebrahimi R. Investigation of parameters affecting interface strength in Al/Cu clad bimetal rod extrusion process. Journal of Materials & Design. – 2010. – V.31 (1). – P. 493-499.
120. Kittner, K., Awiszus, B., Numerical and Experimental Investigations of the Production Processes of Coextruded Al/Mg-Compounds and the Strength of the Interface. Key Engineering Materials. – 2009. – V. 424. – P. 129-135.
121. Feuerhack, A.; Binotsch, C.; Wolff, A.; Awiszus, B.; Kittner, K. A numerical criterion for quality prediction of bimetal strands. Journal of Materials Processing Technology. – 2014. – V.214. – P. 183-189.
122. Kazanowski P., Epler M.E., Misiolak W.Z. Bi-metal rod extrusion-process and product optimization. Materials Science and Engineering A. – 2004. – V.369. – P. 170-180.
123. Sliwa, R., A test determining the ability of different materials to undergo simultaneous plastic deformation to produce metal composites. Materials Science and Engineering A. – 1991. – V.135. – P. 259-265.
124. Астров Е. И. О схватывании металлов при совместном пластическом деформировании, Сб. ПТНИИ Горьк. СНХ, вып. 2 (4), Горький, 1960.
125. Tylecote R. F. Sammury of results on similar metal welds. British welding journal. – 1954. – V. 1. – N 3.
126. Sowtez A.B. Materials and methods. – 1948. – V.28. – P.60-63.
127. Астров Е. И. Физико-химические основы процесса схватывания при производстве плакированных металлов. Производство и применение

биметаллов и металлов с защитными покрытиями (по материалам научно-технической конференции), Инф. ЦНИИ ЧМ, 1962.

128. Бельченко Г. И., Баранов А. А. Влияние некоторых элементов на схватывание стали при горячей деформации. Известия вузов, Черная металлургия, 1963, № 1.
129. Астров Е. И. Прочность сварных соединений углеродистых и легированных сталей при совместной горячей прокатке. Сварочное производство, 1960, № 8
130. T.S. Bray, H. Tsai, L.J. Nowicki, M.C. Billone, D.L. Smith, W.R. Johnson, P.W. Trester, Tensile and Impact Properties of V-4Cr-4Ti Alloy Heats 832665 and 832864, Journal of Nuclear Materials. – 2000. – V. 283–287. – P. 633–636.
131. S.N. Votinov, V.P. Kolotushkin, I.E. Lyublinskii, A.V. Vertkov, S.A. Nikulin, V.Yu. Turilina, Corrosion resistance of vanadium alloys clad by a ferritic corrosion-resistant steel in liquid-metal heat-transfer agents, Russian metallurgy (Metally). – 2009. – V. 2009. – Iss. 1 – P. 82–87



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ЧЕПЕЦКИЙ МЕХАНИЧЕСКИЙ ЗАВОД»

ул. Белова, д. 7, г. Глазов, Удмуртская Республика,
Россия, 427622

телефон: (34141) 3-60-70 / факс: (34141) 3-45-07

e-mail: chmz@rosatom.ru / www.chmz.net

Телетайп АТ-50: 623402 CHMZ RU

16.02.2016 № 19-981-04/1989-УС

НИТУ «МИСИС»

119049, Москва,

Ленинский проспект, 4

Тел. (495) 955-00-32;

Факс: (499) 236-21-05

Об использовании результатов

Проректору по науке и инновациям
проф. М.Р. Филонову

Уважаемый Михаил Рудольфович!

Сообщаю Вам, что результаты диссертационной работы Т.А. Нечайкиной на тему «Структура и механические свойства жаропрочного и радиационностойкого трехслойного материала на основе ванадиевого сплава с покрытием из коррозионностойкой стали» использовались при выполнении работ по Договору № 981-27/5545 между НИТУ «МИСиС» и АО «ЧМЗ» на выполнение научно-исследовательской работы «Разработка и исследование способа получения трехслойных тонкостенных труб из ванадиевого сплава V-Ti-Cr и стали типа X17, для оболочек твэлов реакторов на быстрых нейтронах», в рамках Государственного контракта №Н.4ф.45.90.11.1121 от 06.04.12г.

На производственном оборудовании АО «ЧМЗ» были выплавлены слитки из сплава V-4Ti-4Cr и изготовлены трехслойные трубные заготовки «сталь/ванадиевый сплав/сталь», отработаны технологические схемы горячего прессования, радиальнойковки, прокатки трехслойных труб и режимы их термической обработки.

Заместитель генерального директора –

Технический директор, к.т.н.

16.02.2016

С.В. Чинейкин

