

07,01

Влияние водорода на модуль Юнга и внутреннее трение сплава V-4Ti-4Cr

© Б.К. Кардашев, К.В. Сапожников [✉]

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

[✉] E-mail: k.sapozhnikov@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 20 июля 2021 г.

В окончательной редакции 20 июля 2021 г.

Приянты к публикации 23 июля 2021 г.

Модуль Юнга и внутреннее трение сплава V-4Ti-4Cr с различной концентрацией примеси водорода исследованы в интервале температур 100–300 К при частотах колебаний около 100 kHz. Показано, что наводороживание сплава приводит к появлению минимума на температурной зависимости модуля Юнга вследствие выпадения/растворения частиц моногидрида ванадия, и релаксационного пика в температурном спектре внутреннего трения при температурах около 140 К, который можно связать с водородной релаксацией типа релаксации Снука, обусловленной взаимодействием атомов водорода с атомами Ti.

Ключевые слова: сплав V-4Ti-4Cr, водород, внутреннее трение, модуль Юнга, неупругие эффекты.

DOI: 10.21883/FTT.2021.12.51676.171

1. Введение

Сплавы системы V-Ti-Cr с объемно-центрированной кубической решеткой являются перспективными конструкционными материалами для активных зон реакторов термоядерного синтеза и реакторов деления на быстрых нейтронах [1–4]. В процессе эксплуатации подразумевается контакт этих сплавов с внешней газовой средой, включающей такие компоненты (например, водород и дейтерий), которые могут проникать внутрь сплава и менять его свойства. В литературе имеются данные по влиянию водорода на механические свойства сплавов V-Ti-Cr при растяжении [5–9] и ударном нагружении [9]. Однако вопрос о влиянии водорода на упругие и неупругие свойства сплавов системы V-Ti-Cr до сих пор не изучался. Данная работа на примере образцов сплава, содержащего по 4 at.% титана и хрома (V-4Ti-4Cr) и различные концентрации примеси водорода в какой-то степени восполняет этот пробел.

2. Образцы и методика эксперимента

Исследования были проведены на сплаве V-4Ti-4Cr, изготовленном по технологии, разработанной в АО „ВНИИНМ им. А.А. Бочвара“ [2]. Содержание основных компонентов и примесей в сплаве, wt.%: Ti — 4.36; Cr — 4.21; V — 0.002; C — 0.013; N — 0.011; O — 0.02; Al — 0.005; Si — 0.019; Fe — 0.0084 [2]. Образцы для акустических измерений имели форму стержней прямоугольного сечения размерами 1 × 5 mm и длиной около 23 mm. Такая длина обеспечивала резонансную частоту продольных колебаний образцов вблизи 100 kHz. Образцы насыщались водородом до различных концентраций в водородной атмосфере методом Сиверта.

Результаты измерений наводороженных образцов сопоставляются с данными для образца, не подвергнутого наводороживанию.

Акустический резонансный метод составного пьезоэлектрического вибратора использовался для регистрации температурных зависимостей модуля Юнга и внутреннего трения образцов в интервале температур 100–300 К. Подробное описание метода приведено в [10]. В качестве меры внутреннего трения использовался логарифмический декремент колебаний δ . Модуль Юнга E образцов определялся из их плотности ρ , длины l и частоты основной гармоники f : $E = 4\rho f^2 l^2$. Амплитуда колебательной деформации ε_m автоматически поддерживалась постоянной на уровне 10^{-6} , соответствующем области амплитудно-независимого внутреннего трения.

3. Экспериментальные результаты

Типичные результаты измерений модуля Юнга и внутреннего трения сплава V-4Ti-4Cr в термоцикле охлаждение-нагрев представлены на рис. 1 на примере исходного (не подвергнутого наводороживанию) образца и образца, содержащего 4.9 at.% водорода. В исходном образце в исследованном диапазоне температур наблюдается низкий уровень внутреннего трения и отсутствие каких-либо особенностей на температурных зависимостях внутреннего трения и модуля Юнга. В наводороженном образце при температурах около 140 К наблюдается максимум внутреннего трения. Величина модуля Юнга у наводороженного образца существенно ниже, чем у исходного, а на его температурной зависимости наблюдаются минимум при температурах около 180 К и температурный гистерезис, сильнее всего

выраженный вблизи минимума. Отметим, что небольшой температурный гистерезис наблюдается также для внутреннего трения: при температурах 150–180 К внутреннее трение несколько выше при охлаждении, чем при нагреве.

На рис. 2 показано влияние концентрации водорода в образцах сплава V-4Ti-4Cr на температурные зависимости модуля Юнга и внутреннего трения, измеренные при нагреве. Видно, что минимум на температурной зависимости модуля Юнга сдвигается к более высоким температурам при увеличении концентрации водорода. В то же время величина и температурное положение максимума на температурной зависимости внутреннего трения не зависят от концентрации водорода в исследованном диапазоне концентраций.

4. Обсуждение

Известно, что присутствие водорода в ванадии и его сплавах приводит к целому ряду неупругих эффектов [11]: 1) эффекты, связанные с выпадением и растворением гидридов; 2) водородная релаксация типа релаксации Снука, обусловленная взаимодействием водорода с примесными атомами внедрения или замещения; 3) водородная релаксация Снука-Кёстера.

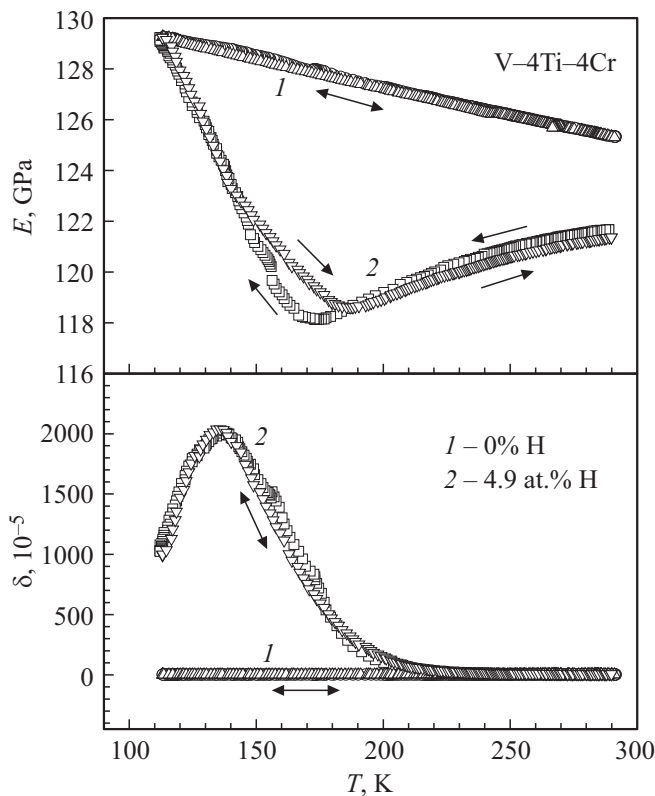


Рис. 1. Температурные зависимости модуля Юнга E (a) и декремента δ (b) исходного образца (1) и образца, содержащего 4.9 at.% водорода (2), сплава V-4Ti-4Cr. Стрелки указывают направление изменения температуры.

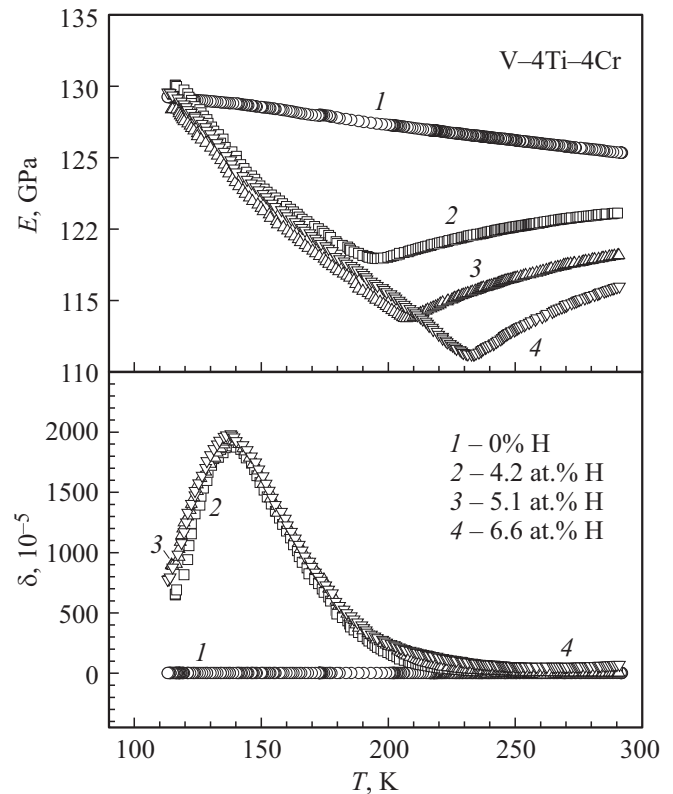


Рис. 2. Температурные зависимости модуля Юнга E (a) и декремента δ (b) исходного образца (1) и образцов, насыщенных водородом (2, 3, 4), сплава V-4Ti-4Cr, измеренные в процессе нагрева.

Ванадий является гидридообразующим металлом. Зависимость растворимости водорода в металле от температуры приводит при термоциклировании к обратимым процессам выпадения и растворения частиц гидридов. Эти процессы обычно сопровождаются появлением асимметричного нерелаксационного максимума в температурном спектре внутреннего трения. В системе V-H этот эффект хорошо исследован для случая моногидрида V [12–21]. Показано, что максимум внутреннего трения состоит из двух компонент: переходной (transient), пропорциональной скорости изменения температуры и обратно пропорциональной частоте колебаний, и равновесной, не зависящей от скорости изменения температуры [11,17,21]. Максимум внутреннего трения сопровождается минимумом модуля упругости [16,21].

Наличие межузельного водорода не приводит к классической релаксации Снука в чистых металлах с объемно-центрированной кубической решеткой вследствие исчезающе малой мощности упругих диполей [11]. В то же время захват межузельного водорода примесями, как межузельными, так и примесями замещения, может приводить к релаксации типа релаксации Снука, вследствие образования упругих диполей водород-примесный атом [11]. В ванадии такие релаксации были

обнаружены для примесей внедрения O и N [18,20], а также примесей замещения Ti и Zr [22,23].

Водородная релаксация Снука–Кёстера представляет собой дислокационную релаксацию, контролируемую диффузией межузельных атомов водорода, захваченных дислокациями [11]. Эта релаксация обуславливает появление релаксационного максимума в температурных спектрах внутреннего трения деформированного ванадия [12,15,16,24,25]. В литературе этот максимум зачастую фигурирует как α пик (так обычно обозначается собственно дислокационная релаксация невинтовых дислокаций в металлах с объемно-центрированной кубической решеткой [11]), поскольку роль водорода в его появлении была выяснена не сразу.

Рассмотрим наблюдающиеся в наводороженном сплаве V-4Ti-4Cr неупругие эффекты. Минимум на температурной зависимости модуля Юнга, температурное положение которого зависит от концентрации водорода, можно связать с процессами выпадения и растворения частиц моногидрида ванадия. Отсутствие соответствующего максимума внутреннего трения объясняется тем, что обе компоненты внутреннего трения, сопровождающие процессы выпадения и растворения частиц, в нашем случае малы. Переходная компонента внутреннего трения, обратно пропорциональная частоте колебаний, пренебрежимо мала при частотах колебаний порядка 10^5 Hz. Равновесная компонента внутреннего трения в системе V-H также убывает с ростом частоты колебаний [17,20], становясь незначительной в килогерцевом диапазоне частот [20,21]. Отметим слабый гистерезис на спектре внутреннего трения в окрестностях температур минимума модуля Юнга, указывающий на следы равновесной компоненты ВТ, сопровождающей выпадение и растворение частиц гидрида (рис. 1).

Поведение модуля Юнга в окрестностях максимума внутреннего трения, наблюдающегося в наводороженных образцах при температурах около 140 К, указывает на релаксационную природу максимума. Этот максимум не может быть связан с водородной релаксацией Снука–Кёстера. Оценки значения температуры максимума Снука–Кёстера для частоты колебаний 100 kHz по имеющимся литературным данным показывают, что его следует ожидать при температурах 200–270 К. На наших спектрах внутреннего трения никаких особенностей в этом диапазоне температур нет. Отсутствие релаксации Снука–Кёстера в исследованных образцах объясняется тем, что для ее наблюдения требуется пластическая деформация образцов. В нашем случае образцы не подвергались предварительной пластической деформации, а аккомодация объемных изменений при выпадении частиц гидридов в системе V-H происходит преимущественно упруго вследствие их малости [26], и для появления пика Снука–Кёстера требуется большое число термоциклов (см. рис. 7 [16]). Кроме того, процессы пластической аккомодации при выпадении и растворении частиц гидридов дополнительно подавляются в исследуемом сплаве атомами Ti и Cr.

Оценка значений температур максимумов внутреннего трения для водородных релаксаций типа релаксации Снука по имеющимся данным для пар O(N)-H [18] и Ti-H [22,23] дает для частоты колебаний 100 kHz значения около 100 и 116 К соответственно. Величина наблюдаемого нами пика внутреннего трения очень близка величине пика, обусловленного релаксацией упругих диполей Ti-H в сплаве V-3.9at.%Ti-4.44 at.%H [22,23]. Концентрация примесей O и N в наших образцах гораздо ниже концентрации атомов Ti. Кроме того, по данным работы [27], примеси O и N в сплаве V-4Ti-4Cr находятся не в твердом растворе, а в связанном состоянии. Отметим также, что атомы Cr, в отличие от атомов Ti, не являются ловушками для атомов водорода в ванадии [28]. Таким образом, наблюдаемый в наводороженных образцах максимум внутреннего трения можно связать с водородной релаксацией типа релаксации Снука, обусловленной взаимодействием атомов водорода с атомами Ti. Независимость величины пика внутреннего трения от концентрации водорода в наших данных (рис. 2) можно связать с тем, что измерения проводились при концентрациях, соответствующих насыщению количества пар Ti-H.

Благодарности

Авторы выражают благодарность В.М. Чернову (АО „ВНИИИМ им. А.А. Бочвара“) за предоставленные для исследования образцы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R.J. Kurtz, K. Abe, V.M. Chernov, D.T. Hoelzer, H. Matsui, T. Muroga, G.R. Odette. *J. Nucl. Mater.* **329–333**, 47 (2004).
- [2] А.К. Шиков, В.М. Чернов, М.М. Потапенко, И.Н. Губкин, В.А. Дробышев, В.С. Зурабов. *МиТОМ 11*, 49 (2004).
- [3] J.M. Chen, V.M. Chernov, R.J. Kurtz, T. Muroga. *J. Nucl. Mater.* **417**, 289 (2011).
- [4] T. Muroga, J.M. Chen, V.M. Chernov, R.J. Kurtz, M. Le Flem. *J. Nucl. Mater.* **455**, 263 (2014).
- [5] J.R. DiStefano, J.H. De Van, D.H. Röhrig, L.D. Chitwood. *J. Nucl. Mater.* **273**, 102 (1999).
- [6] K. Natesan, W.K. Soppet. *J. Nucl. Mater.* **283–287**, 1316 (2000).
- [7] К. Аояги, Е.Р. Торрес, Т. Суда, С. Охнуки. *J. Nucl. Mater.* **283–287**, 876 (2000).
- [8] J. Chen, Z. Xu, L. Yang. *J. Nucl. Mater.* **307–311**, 566 (2002).
- [9] J. Chen, T. Muroga, S. Qiu, Y. Xu, Y. Den, Z. Xu. *J. Nucl. Mater.* **325**, 79 (2004).
- [10] С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. Наука, М. (1985) 254 с.
- [11] M.S. Blanter, I.S. Golovin, H. Neuhäuser, H.-R. Sinnig. *Internal Friction in Metallic Materials. A Handbook.* Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (2007). 539 p.

- [12] G. Cannelli, F.M. Mazzolai. J. Phys. Chem. Solids **31**, 1913 (1970).
- [13] C.V. Owen, T.E. Scott. Met. Mater. Trans. B **3**, 1715 (1972).
- [14] H.Y. Chang, C.A. Wert. Acta Met. **21**, 1233 (1973).
- [15] M. Koiwa, K. Shibata, O. Yoshinari. Trans. JIM **21**, 191 (1980).
- [16] O. Yoshinari, M. Koiwa. Acta Met. **30**, 1979 (1982).
- [17] O. Yoshinari, M. Koiwa. Acta Met. **30**, 1987 (1982).
- [18] G. Cannelli, R. Cantelli, F. Cordero. J. Phys. (Fr.) **44** (Coll. C9), 403 (1983).
- [19] C.V. Owen, O. Buck. Scripta Met. **17**, 649 (1983).
- [20] G. Cannelli, R. Cantelli, F. Cordero. Scripta Met. **18**, 1031 (1984).
- [21] M. Koiwa, O. Yoshinari. J. Phys. (Fr.) **46** (Coll. C10), 99 (1985).
- [22] S. Tanaka, M. Koiwa. J. Phys. (Fr.) **42** (Coll. C5), 781 (1981).
- [23] S. Tanaka, M. Koiwa. Scripta Met. **15**, 403 (1981).
- [24] H. Mizubayashi, S. Okuda, M. Daikubara. Scripta Met. **13**, 1131 (1979).
- [25] H. Mizubayashi, S. Amano, S. Okuda, M. Shimada. Scripta Met. **16**, 343 (1982).
- [26] B.J. Makenas, H.K. Birnbaum. Acta Met. **28**, 979 (1980).
- [27] К.А. Мороз, В.М. Чернов, М.М. Потепенко, В.А. Дробышев, М.В. Кравцова. Перспективные материалы **3**, 14 (2020).
- [28] S. Tanaka, H. Kimura. Trans. JIM **20**, 647 (1979).

Редактор К.В. Емцев