УДК 539.12.04; 621.039.587

## СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ ВАНАДИЯ ДЛЯ ТЕРМОЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

## А.И. Кондрик, Г.П. Ковтун

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», ул. Академическая, 1 E-mail: kondrik@kipt.kharkov.ua. Поступила в редакцию 1 октября 2008 г

Проведен обзор научно-технических публикаций, посвященных основным достижениям в технологии получения и исследовании свойств перспективных материалов на основе ванадия для термоядерной энергетики. Особое внимание уделено малоактивным сплавам V-(4-5)%Cr-(4-5)%Ti с точки зрения потенциальной возможности их применения в первой стенке и бланкете будущих промышленных термоядерных реакторах (ТЯР). Изучено влияние их примесного состава на наведенную активность после использования в ТЯР с возможностью последующей утилизации. Описаны механические свойства сплавов системы V-Cr-Ti. Исследованы основные факторы, влияющие на низкотемпературный и высокотемпературный пределы рабочего диапазона температур V-Cr-Ti. Изложены достижения в понимании механизмов эволюции микроструктуры. Рассмотрены успехи в получении альтернативных сплавов с улучшенной микроструктурой и проанализированы проблемы, возникшие при разработке эталонного сплава V-4Cr-4Ti. Намечены пути дальнейшего совершенствования ванадиевых сплавов.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** ванадиевые сплавы, конструкционные материалы, наведенная активность, механические свойства, ползучесть, микроструктура

Существует потребность в альтернативных источниках энергии, способных снабжать энергией в течение длительного периода времени и не связанных со сжиганием углеводородного топлива и выбросом в атмосферу CO<sub>2</sub>. Энергия термоядерного синтеза в перспективе сможет удовлетворять этим требованиям.

Основной реакцией управляемого термоядерного синтеза (УТС) является DT синтез, т.е. реакция синтеза

между дейтерием (D) и тритием (T), в результате образуется альфа частица (ядро атома гелия He), нейтрон (n) с энергией 14,1 МэВ и выделяется тепловая энергия 17,6 МэВ. DT синтез положен в основу современного УТС. Обязательным условием возникновения самоподдерживающейся термоядерной реакции является превышение энерговыделения над уровнем плазменных потерь в пять и более раз.

Для энергетического реактора необходим режим стационарного или квазистационарного (многосекундного) горения, которое предполагается осуществить в строящемся реакторе ИТЭР (ITER) – Интернациональном Термоядерном Экспериментальном Реакторе. Что же касается стационарного горения с производством электроэнергии, то это цель следующего демонстрационного реактора – ДЕМО, характеристики которого будут определены ИТЭРом.

При проектировании термоядерного реактора (ТЯР) возникают огромные проблемы, связанные с выбором современных конструкционных материалов с улучшенными свойствами, способных работать в агрессивной среде плазмы. Прежде всего, необходимо решать задачу длительной работы в условиях больших тепловыделений реакции УТС (17,6 МэВ) и бомбардировки высокоэнергетичными нейтронами (14,1 МэВ). Большие габариты, высокие температуры и тепловые мощности термоядерного реактора со стационарным горением предусматривают эксплуатацию материалов в условиях высоких термомеханических нагрузок и больших термонапряжений, а также зависящих от времени деформаций. Кроме того, они будут подвергаться агрессивному химическому воздействию при контакте с теплоносителями. Нейтронное облучение конструкций реактора неизбежно должно приводить к интенсивной генерации трансмутантного гелия и водорода. Требуется также ограничить примесный состав до уровня, обеспечивающего малую наведенную активность сплава при облучении, что необходимо для снижения вредного влияния на окружающую среду. Все эти условия приводят к существенному ограничению вариантов выбора разрабатываемых материалов с улучшенными свойствами.

Для того чтобы справиться с возникающими проблемами международное научное сообщество, занимающееся проблемой управляемого термоядерного синтеза, разрабатывает целый набор материалов, обладающих улучшенными характеристиками [1 - 3].

Ванадиевые сплавы системы V-Cr-Ti имеют хорошую совместимость с жидкими теплоносителями, высокие значения прочности при температурах 400 – 700°С. Сплавы обладают хорошей теплопроводностью и достаточно высокой радиационной стойкостью при нейтронном облучении. В чистых ванадии, хроме и титане при облучении нейтронами не образуются долгоживущие изотопы, которые вносили бы вклад в наведенную активность после нескольких лет выдержки, т.е. сплавы системы V-Cr-Ti относятся к разряду малоактивных.

Помимо упомянутых свойств ванадий имеет малое сечение захвата быстрых нейтронов, а также малое сечение неупругого рассеяния. Все эти физические свойства ванадия в сочетании с его высокой температурой

плавления и вязкостью делают этот металл и его сплавы хорошим кандидатом для применения в реакторах на быстрых нейтронах [4]. Кроме того, ванадий и сплавы на его основе намного легче, чем большинство тугоплавких металлов.

Разработка ванадиевых материалов с мелкодисперсной стабильной структурой [5, 6] приводит к созданию материалов, обладающих высокой радиационной устойчивостью и хорошими прочностными характеристиками при высоких температурах. В свою очередь, максимум достигаемой температуры в конструкции первой стенки определяет тепловой КПД ТЯР.

Исследования, проведенные за последние 10–15 лет, показали, что среди ванадиевых сплавов, как материалов для первой стенки и бланкета ТЯР, потенциально наилучшими характеристиками обладают сплавы с составом V–(4-5)%Cr–(4-5)%Ti (см., например, [7, 8]).

Целью настоящей работы является обзор основных достижений в исследовании свойств перспективных материалов на основе ванадия, особенно сплавов V–(4-5)%Cr–(4-5)%Ti, разрабатываемых с использованием современных материаловедческих технологий, с точки зрения возможности их применения в будущих промышленных термоядерных реакторах, а также ядерных реакторах на быстрых нейтронах.

#### ПРИМЕСНЫЙ СОСТАВ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА НАВЕДЕННУЮ АКТИВНОСТЬ

Для практического использования сплавов ванадия в термоядерных реакторах необходимо знать их остаточную наведенную активность после нейтронного облучения. С этой целью нужно определить примесный состав, дающий основной вклад в наведенную активность ванадиевых сплавов, с точки зрения получения малоактивной матрицы и возможности последующей утилизации. В работе [9] рассматривается примесный состав трех эталонных сплавов V-4Cr-4Ti (NIFS-HEAT-1, NIFS-HEAT-2 и US832665), удовлетворяющих этому требованию. Этот состав приводится в таблице 1.

Табл.	1. `	Уровень	примесей т	рех эталонных	ванадиевых	сплавов	V-4Cr-4Ti,	вес. п	ромили
-------	------	---------	------------	---------------	------------	---------	------------	--------	--------

Примесь	NIFS-HEAT-1	NIFS-HEAT-2	US832665
Со	2	0,7	0,295
Nb	1,4	0,8	60
Ag	<0,05	<0,05	0,0775
Мо	23	24	315
Al	119	59	355
Ni	13	7	9,6
Mn	<1	<1	0,21
Fe	80	49	205
Cu	4	2	0,84
Si	280	270	785
Na	17	<1	0,012
Та	58	13	19
Sn	<1	<1	0,24
Sb	<1	<1	0,17
W	<1	<1	25
As	1	<1	1,4
Ν	103	122	100
С	56	69	170
0	181	148	330
Zr	<10	2,5	46
1	2	3	4
Р	16	7	33
S	9	3	16,5
Са	3	12	0,26
Mg	<1	<1	0,17
В	7	5	3,7

Г

Для безопасной утилизации использованных ванадиевых сплавов необходимо снижение содержания примесей, обуславливающих наведенную активность, до уровня, позволяющего проводить обработку материала. Допускается существование двух уровней остаточной наведенной активности: первый позволяет выполнять дистанционную, а второй – ручную обработку в процессе утилизации. Принято считать, что для дистанционной обработки уровень активности не должен превышать 10 мЗв/ч, а для обработки вручную – не более 10 мкЗв/ч [9, 10]. В табл. 2 представлены рекомендованные составы материала V-4Cr-4Ti [9], необходимые для достижения возможности дистанционной и ручной переработки после различных периодов охлаждения.

1 a05	таол. 2. предельные уровни примесси (вес. промили) для дистанционной и ручной утилизации материалов										
V-4Сг-4Ті первой стенки ТЯР.											
Время	Способ	Со	Nb	Ag	Мо	Al	Ni	Fe	Та	Si	Cu

Время охла- жде- ния	Способ утилиза- ции	Со	Nb	Ag	Мо	Al	Ni	Fe	Та	Si	Cu
25 лет	Дистан- ционно	0,4	74	11	7,9·10 <sup>3</sup>	2,7·10 <sup>4</sup>	21	2,1·10 <sup>4</sup>	5,9·10 <sup>4</sup>	1,4·10 <sup>5</sup>	38
	Вручную	3,8.10-4	0,07	0,01	7,8	27	0,02	21	58	140	0,04
50 лет	Дистан- ционно	10	74	12	8,5·10 <sup>3</sup>	3,6·10 <sup>4</sup>	570	1,3·10 <sup>5</sup>	1,3·10 <sup>5</sup>	1,3·10 <sup>5</sup>	1000
	Вручную	0,01	0,07	0,01	8,4	35	0,56	120	120	120	1
100 лет	Дистан- ционно	7,4·10 <sup>3</sup>	75	13	8,6·10 <sup>3</sup>	3,8·10 <sup>4</sup>	1,7·10 <sup>5</sup>				
	Вручную	7,3	0,07	0,01	8,6	38	170	170	170	170	170

Из сравнения табл.1 и табл.2 можно видеть, что для ручной обработки использованных материалов необходимо дальнейшее снижение уровня примесей Co, Nb, Ag, Mo, Ni, Cu. Однако, если время выхолаживания после остановки реактора составляет ~ 100 лет, то достигнутый уровень содержания Co, Ni и Cu можно считать достаточным.

Характеристики наведенной активности сплавов на основе ванадия изучались в ряде работ [9 – 15]. Использовались как расчетные, так и экспериментальные методы.

Российскими исследователями [14 – 16] были рассчитаны наведенная активность и временные зависимости спада наведенной активности для сплавов V-4Ti-4Cr и V-10Ti-5Cr после облучения в нейтронных спектрах реакторов деления (Бор-60, БH-600) и синтеза (ДЕМО-РФ, ванадиево-литиевый бланкет, проект РНЦ КИ) с полной нейтронной дозой для каждого реактора 5·10<sup>23</sup> см<sup>-2</sup>. В сплавах без примесей спад активности до уровня, при котором разрешена переработка материалов (10<sup>-2</sup> Зв/ч) достигается через 2–2,5 часа (Бор-60) и 8 – 8,5 лет (ДЕМО-РФ) после прекращения облучения.

На рис. 1 [16] показана расчетная временная зависимость спада наведенной активности в "чистом" сплаве V-4Ti-4Cr, полученной (VVC) композиции этого сплава, а также стали EK-181 после их гипотетического облучения в течение 560 дней в реакторах БH-600 с нейтронным потоком  $6,5 \cdot 10^{15}$  н/(см<sup>2</sup>·с) и ДЕМО-РФ с нейтронным потоком  $9 \cdot 10^{14}$  н/(см<sup>2</sup>·с). Время достижения уровня разрешенной дистанционной переработки радиационных материалов ( $10^{-2}$  Зв/ч) в "чистой" композиции (содержащей только V, Ti и Cr, без примесей), составляет (в годах): 3,5 - для БH-600 и 6,0 - для ДЕМО-РФ. Время достижения разрешенной дистанционной переработки радиационных материалов в рекомендованной (VV1, не показано) и полученной (VVC) композиции составляет (в годах): для VV1 – 35 (ДЕМО-РФ), 40 (БН-600); для VVC – 25 (ДЕМО-РФ), 20 (БН-600). Из рис.1 видно, что наведенная активность реальных ванадиевых сплавов заметно ниже, чем активность полученных и даже гипотетически чистых малоактивных феррито-мартенситных сталей, а уровень разрешенной ручной переработки для реальных слитков с примесями практически не достигается (более тысячи лет).

В работе [9] в качестве исходных расчетных данных принимался во внимание нейтронный спектр на первой стенке термоядерного реактора с общим флюенсом нейтронов 15 МВт·год/м<sup>2</sup>. Из расчетов следует, что время спада наведенной активности до уровня  $10^{-2}$  Зв/ч, при котором разрешена дистанционная переработка материала, составляет для идеального сплава (без примесей) около 5 лет. Однако реальные сплавы с остаточными примесными элементами, которые получают как в Японии, так и в США, могут быть подвергнуты дистанционной переработке после 40 - 50 лет выдержки. Обработка реальных сплавов вручную вообще не достижима изза большого времени (> 1000 лет) спада наведенной активности. Для того, чтобы ручная переработка стала возможной необходимо понизить содержание примесных элементов Со, Nb, Ag, Mo, Cu, Ni, Al соответственно до уровня 0,01; 0,1; 0,01; 10; 1; 0,5 и 30 вес. промилей.



#### V-4Ti-(4-5)Cr (VNIINM) и Fe-12Cr-2W-V-Ta (EK-181)

Рис.1. Вычисленные скорости спада наведенной активности так называемого «чистого» V-4Cr-4Ti (без примесей), реального слитка (VVC2, VNINM) и стали EK-181 после их гипотетического облучения в реакторах БН-600 (потоком 6,5·10<sup>15</sup> н/(см<sup>2</sup>·сек) и ДЕМО-РФ (потоком 9·10<sup>14</sup> н/(см<sup>2</sup>·сек). Длительность облучения – 560 дней [16].

Проведенная нами [17] собственная оценка типичных V-Ti-Cr сплавов в условиях нейтронного облучения с флюенсом 10<sup>21</sup> н/см<sup>2</sup> показала, что наведенная активность материалов с примесями примерно на два порядка выше по сравнению с беспримесными сплавами.

Проблема захоронения или повторного использования реакторных материалов является весьма актуальной с точки зрения охраны окружающей среды. В работе [18] была предложена концептуальная модель для радиохимической переработки эталонного ванадиевого сплава, подвергшегося облучению потоком 35 МВт·год/м<sup>2</sup>, с целью его очистки от образовавшихся радиоактивных нуклидов, позволяющая повторное использование. Разработанная концептуальная модель многоступенчатой радиохимической очистки была проверена экспериментально. Было показано, что применение 50 циклов очистки позволит в дальнейшем использовать не менее 95% облученных материалов системы V-Cr-Ti [18].

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При использовании ванадиевых сплавов в качестве конструкционных материалов в рабочих условиях ТЯР большое значение имеют их механические свойства и влияние на них жесткого нейтронного облучения. Практический интерес представляют такие свойства как предел прочности, предел текучести, равномерное и общее удлинение, изменение поперечного сечения, трещиностойкость и сравнение этих свойств для облученных и необлученных материалов. Наиболее простыми и распространенными методиками исследований являются испытания на растяжение (разрыв).

#### Кратковременные испытания

В работах [19 – 21] проведены исследования предела прочности на разрыв необлученных материалов ВL47 и BL71 [19] и Teledyne Wah Chang #832665 системы V-4Cr-4Ti. Результаты, полученные на обоих типах образцов, хорошо согласуются между собой и соответствуют следующему уравнению, полученному методом наименьших квадратов для температурного диапазона 20 – 700°С [22]:

 $\sigma$  (МПа)= 445,72 – 0,80616·T +0,002211·T<sup>2</sup> – 1,7943×10<sup>-6</sup>·T<sup>3</sup> +1,8176×10<sup>-10</sup>·T<sup>4</sup>. Здесь Т – температура в °С.

Облучение нейтронами при температурах ниже 400°С вызывает увеличение предела прочности при испытаниях на разрыв. На рис. 2 показаны данные испытаний прочности на разрыв для необлученного V-4Cr-4Ti и облученного дозой свыше 4 сна. По горизонтальной оси отложена температура облучения нейтронами. Тесты на прочность проводились при температурах облучения.

Облучение нейтронами стимулировало генерирование трансмутантного гелия, который, однако, не повлиял заметным образом на предел прочности ванадиевых сплавов в интервале температур 420–600 при дозах облучения вплоть до 80 сна [19, 23 – 25].

Вышеупомянутые материалы BL47, BL71 и Teledyne Wah Chang #832665 исследовались также на предел текучести и однородное удлинение в испытаниях на растяжение, при скоростях деформации 1·10<sup>-3</sup> сек<sup>-1</sup> ([19 – 21]). Наблюдалось хорошее соответствие для обоих типов образцов во всем исследуемом диапазоне темпера-

тур. Методом наименьших квадратов было получено следующее выражение для предела текучести σ<sub>Y</sub> в температурном интервале 20–700 °C [22]:

 $\sigma_{Y}(M\Pi a)$ = 377,16 – 0,70384·T +0,00089973·T<sup>2</sup> – 1,2279×10<sup>-7</sup>·T<sup>3</sup> – 1,9824×10<sup>-10</sup>·T<sup>4</sup>, где температура T измеряется в градусах Цельсия.



Рис. 2. Предел прочности на разрыв для необлученных и облученных сплавов V–(4-5)Cr–(4-5)Ti [19, 21, 26 – 28] в зависимости от температуры облучения нейтронами



Рис. 3. Предел текучести облученных и необлученных V-(4-5)%Cr-(4-5)%Ti сплавов [19, 21, 26 - 29].

Облучение нейтронами вызывает ярко выраженное увеличение предела текучести сплавов V-4Cr-4Ti, особенно при температурах ниже 400°C. Рис. 3 подытоживает результаты измерений предела текучести для материалов V-(4-5)%Cr-(4-5)%Ti, облученных дозами, превышающими 4 сна [19, 21, 26 – 28]. В исследованном интервале температур 80–600°C предел текучести для облученных образцов значительно выше, чем для необлученных. Образование трансмутантного гелия, сопровождающее реакцию синтеза, незначительно влияет на предел текучести ванадиевых сплавов в интервале 80–600°C и дозах вплоть до 80 сна [19, 23 – 25].

Равномерное и общее удлинение необлученных V-4Cr-4Ti изучалось при скоростях деформации около  $1 \cdot 10^{-3}$  сек<sup>-1</sup> [19 – 21]. Проведенные измерения обнаружили высокие значения удлинения во всем исследованном интервале (20–700°C).



Рис.4. Равномерное удлинение облученных и необлученных V-(4-5)%Сг-(4-5)%Ті сплавов [19, 21, 26 - 28].

В необлученных образцах равномерное удлинение медленно уменьшается от 15% до 10%, а соответствующее общее удлинение уменьшается от 30% до 20% в температурном интервале 20–700 °C (рис. 4, рис. 5). Из рис. 4 и рис. 5 можно видеть, что облучение уменьшает равномерное и общее удлинение, в частности для температур ниже 400°C. Общее удлинение сохраняется большим 5% для доз облучения до 50 сна (рис. 5). Равномерное удлинение уменьшается до величин <0,2% для температур облучения <330°C и достигает >2% для температур облучения свыше 400-450°C.



Рис. 5. Общее удлинение необлученных [19, 20, 21] и облученных [19, 21, 26, 27] сплавов V-(4-5)%Cr-(4-5)%Ti.

Обширные исследования свойств удлинения сплавов V–(4-5)Cr–(3-5)Ті были проведены в работах [30–33]. Согласно результатам этих работ, для сплава V-4Cr-4Ti можно представить следующие выражение для общего удлинения е<sub>t</sub> [22]:

 $e_t = 30, 8 \cdot [0,9972 + 1,8008 \times 10^{-4} \cdot T - 2,0547 \times 10^{-6} \cdot T^2 + 1,4227 \times 10^{-9} \cdot T^3]$  (температура Т измеряется в °C).

Снижение поперечного сечения (СПС) для образцов V-4Cr-4Ti исследовалось при скоростях деформации 1·10<sup>-3</sup> сек<sup>-1</sup> [21, 34, 35]. СПС для необлученных образцов очень велико (~ 90%) при низких температурах. При 700°С СПС уменьшается до 50%. Облучение вызывает сильное уменьшение СПС (в частности при низких температурах облучения и испытаний), однако СПС остается на приемлемом уровне для образцов, подвергавшихся испытаниям на растяжение.

Согласно результатам работ [30 – 33] снижение относительного поперечного сечения  $\frac{\Delta A}{A}$  как функцию

температуры для необлученного сплава V-4Cr-4Ti может быть представлено следующим выражением [22]:

$$-\frac{\Delta A}{A} = 91, 3 \cdot \left[1,0118 - 6,6008 \times 10^{-4} \cdot T + 3,5173 \times 10^{-6} \cdot T^2 - 5,2599 \times 10^{-9} \cdot T^3\right]$$

где температура Т измеряется в °С.

Процесс разрушения материала под влиянием механических нагрузок также является предметом для исследований. В этом случае изучаются причины и динамика процесса разрушения, которые сопровождаются возникновением и развитием трещин. Ванадиевые сплавы демонстрируют хорошую динамику сопротивления разрушению при температурах вплоть до 600°С ( $0,4T_{nn}$ ) [36, 37]. Из-за высокого сродства ванадия к кислороду происходит захват кислорода из окружающей среды, что сильно влияет на сопротивление разрушению и составляет заметную проблему во время тестирования на ползучесть при температурах выше 600°С [37, 38]. В работах [36, 37] представлены результаты исследований режимов ползучести при температурах вплоть до T>650°С.

Для исследования влияния кислорода на динамику развития трещин материала V-4Cr-4Ti при 600°С был проведен ряд исследовательских экспериментов [39]. Испытания проводились на компактных образцах с надрезом в трех газовых средах: исходном очищенном аргоне, аргоне с намеренно введенным кислородом (2000 промиль) и в атмосферном воздухе. Скорость развития трещин в среде Ar, содержащей кислород заметно выше, чем в лабораторном воздухе и в среде очищенного Ar. Режим разрушения в «бескислородной» среде представлял собой внутризеренный скол со структурой 20–30% межзеренного излома. В кислородной среде рост трещины происходил в основном в режиме межзеренного скола.

Другими исследователями [40, 41] было также показано, что при окислении ванадиевых сплавов в кислородной среде на поверхности образуется не защитная окисная пленка, а пленка, являющаяся скорее источником кислорода, который проникает внутрь, вызывая, таким образом, охрупчивание материала и его разрушение при механических нагрузках.

### Пределы рабочего диапазона температур

Минимальный предел рабочего диапазона температур для ванадиевых сплавов зависит от радиационного упрочнения, которое вызывает увеличение  $T_{xp}$  – температуры перехода из вязкого состояния в хрупкое. Анализ исследований динамики  $T_{xp}$  и предела текучести [42 – 44], а также рис. 2, рис. 3 и рис. 6 показывает, что температура облучения не должна быть меньше, чем ~400°С, во избежание хрупкого разрушения. Действительно, ниже температуры 400°С (0,3 $T_{плавл}$ ) наступает ярко выраженное упрочнение, а видимое насыщение упрочнения наступает при уровне повреждений 1–5 сна. Процесс упрочнения сопровождается сильным снижением способности к деформационному упрочнению, что подтверждается данными по равномерному удлинению при растяжении (рис. 4). Иследования ударной вязкости по Шарпи показали, что материалы V–(4-5)Cr–(4-5)Ti охрупчиваются при T < 400°C [45, 46]. При температурах выше 400–430°С наблюдается только умеренное упрочнение, а в диапазоне 425–600°С и дозах до 30 сна вообще не зарегистрировано радиационного охрупчивания для этих материалов [47]. Авторы работы [47] сделали вывод, что температура 400°С должна быть принята как нижний предел рабочих температур для V–(4–5)%Cr–(4–5)%Ti, при использовании в качестве конструкционных материалов TЯP.

Верхний предел рабочих температур конструкционных материалов может определяться четырьмя факторами, каждый из которых усиливается с увеличением времени экспозиции. Это распухание через аккумуляцию пустот, термическая и радиационная ползучесть, высокотемпературное гелиевое охрупчивание на границах зерен, проблемы совместимости и коррозии при контакте с охладителем.

Имеющиеся на сегодняшний день весьма ограниченные данные не выявили заметного эффекта распухания ванадиевых сплавов при радиационных повреждениях вплоть до 100 сна.

Эффект термической ползучести в эталонном сплаве V-4Cr-4Ti устанавливает верхний предел его рабочих температур в районе 700–750°C [48]. Уже при T ~ 700°C (0,45T<sub>пл</sub>) для V-4Cr-4Ti наблюдается заметная термическая ползучесть, которая может определяться более, чем одним механизмом. Такими механизмами могут быть, например, скольжение по границам зерен, скольжение дислокаций, ползучесть Кобла и т.п.

Исходя из результатов тестов на растяжение ванадиевых образцов [25, 49, 50], можно заключить, что трансмутантный гелий не оказывает заметного влияния на ползучесть рассматриваемого материала в диапазоне температур 400–700°С и даже выше.

Для эталонных ванадиевых сплавов, которые могут надежно применяться в экстремальных условиях ТЯР, можно рекомендовать в качестве диапазона рабочих температур от 400 до 600°C с возможностью расширения верхнего предела до 700–750°C.

На указанных пределах рабочего температурного диапазона и в реальных условиях основную роль играют свойства вязкости, хрупкости и ползучести, которые в настоящее время являются предметом многочисленных исследований, поэтому остановимся на них подробнее.

## Вязкость и хрупкость (низкотемпературный предел)

Рассмотренные механические свойства определяют температуру перехода из вязкого состояния в хрупкое  $T_{xp}$ , которая характеризует процессы упрочнения и является важнейшим параметром конструкционных материалов ТЯР. Величина  $T_{xp}$  зависит от геометрии образца, скорости деформации, остроты канавки, с которой развивается трещина [51, 42]. Низкотемпературное облучение даже сравнительно низкими дозами вызывает упрочнение и резкое увеличение  $T_{xp}$  по сравнению с необлученным материалом. Сказанное подтверждается рис.6, где показаны кривые ударной вязкости по Шарпи для V-4Cr-4Ti до и после облучения дозами 0,4 и 4 сна при температурах около 400°C [26, 35, 52].

Вообще же свойства вязкости и хрупкости материалов тесно связаны с пределом текучести, по которому также можно судить о процессах радиационного упрочнения. Авторы работ [45, 47] провели исследования влияния температуры облучения и дозы на предел текучести V-4Cr-4Ti в широком диапазоне температур. Результаты этих исследований подытожены на рис.3. Из рисунка видно, что ярко выраженное упрочнение имеет место при температуре облучения, ниже 400°C, а насыщение процесса упрочнения достигается после облучения нейтронами дозой 1–5 сна. Радиационное упрочнение сопровождается сильным снижением способности к деформационному упрочнению, что подтверждается данными тестовых испытаний однородного удлинения при растяжении. Исследования ударной вязкости по Шарпи и вязкости разрушения обнаружили явление охрупчивания образцов V-(4-5)%Cr-(4-5)%Ti, облученных и испытанных при T<400°C [45, 46]. Однако в V-(4-5)%Cr-(4-5)%Ti уже при температуре облучения 400–430°C наблюдалось умеренное упрочнение, а в образцах, облученных при 425–600°C с уровнем повреждений до 30 сна исследованиями ударной вязкости по Шарпи вооблики и испытания и разности по Шарпи вообличение и и собличение и при 425–600°C с уровнем повреждений до 30 сна исследованиями ударной вязкости по Шарпи вообще не было обнаружено радиационного охрупчивания [47].



Рис. 6. Ударная вязкость по Шарпи V-4Cr-4Ti образцов размером (25 × 3,3 × 3,3 мм) с канавкой глубиной 0,67 мм и радиусом 0,08 мм до и после облучения малыми дозами при T~400°C [26, 35, 52].

Другие исследования подтвердили, что ниже температуры 400°С нейтронное облучение приводит к возрастанию твердости и к потере однородной деформации [53]. Было установлено также, что этот температурный предел может увеличиться с увеличением дозы. Увеличение твердости и потеря вязкости становятся более отчетливыми с увеличением дозы и понижением температуры облучения [54].

В попытке улучшить прочность и стойкость к окислению сплавов V-xCr-4Ti, Sakai и др. [55] провели исследование воздействий добавок Cr на характеристику излома. Содержание Cr изменялось от 4% до 20%. Изменения  $T_{xp}$  коррелировали с содержанием Cr и микроструктурой вторичных фаз, выделившихся в ходе горячей термообработки, следовавшей за процессом холодной обработки. Их исследование показало, что  $T_{xp}$  равна около -190°C, когда содержание Cr меньше 10%, но резко возрастает до -130°C для сплава с более, чем 10% Cr. Увеличение  $T_{xp}$  связано, в частности, с увеличением предела текучести, вызванного упрочнением твердого раствора. Резкое возрастание  $T_{xp}$  при содержании Cr больше 10% также связывается с существенным увеличением диаметра (>400 нм) выделившихся вторичных фаз Ti-(CON) и TiO<sub>2</sub>. Эта работа иллюстрирует сложности изменения состава сплава для улучшения прочности за счет ухудшения сопротивления разрушению. Процесс оптимизации состава V сплава и процедур его термообработки для получения лучших характеристик в излучающей среде определенно не является простым или прямым [56].

### ПОЛЗУЧЕСТЬ (ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПРЕДЕЛ)

## Термическая ползучесть

За последние десятилетия было получено некоторое количество данных [57 – 60] о термической ползучести чистого ванадия и различных сплавов V-Cr-Ti. Эти данные показывают, что Cr значительно увеличивает сопротивление ползучести. Chung, Loomis и Smith [60] представили результаты измерений скорости термической ползучести для V-4Cr-4Ti при 600°C в диапазоне напряжений 320–440 МПа. Исходя из этих данных, можно дать аппроксимацию для скорости термической ползучести  $\frac{d\varepsilon_{ic}}{dt}$ , (в  $\frac{90}{4ac}$ ), как функцию напряжения о (в МПа), в виде выражения:

$$\frac{d\varepsilon_{tc}}{dt} = A \cdot \sigma^n,$$

Согласно [60] *A* = 1,89·10<sup>-28</sup>, n = 9,94.

На термическую ползучесть V-Cr-Ti может оказывать влияние жидкий литий, являющийся охладителем в V/Li бланкете. В последние годы целый ряд исследований определили характеристики термической ползучести V-4Cr-4Ti в вакууме и жидком Li [61 – 69]. Были проведены испытания как на одноосные [61, 62] так и двухосные [65] растяжения в вакууме с различными начальными концентрациями межузельного кислорода. Результа-



Рис. 7. Зависимость нормированной деформации текучести от напряжения для необлученных V-4Cr-4Ti и V-3Fe-4Ti. Нормированные напряжения являются напряжениями фон-Мизеса для двухосных нагрузок. Начальная концентрация кислорода в образцах для одноосных и двухосных испытаний была равной соответственно 310 и 699 вес. промилей [56].

ты испытаний показали, что нормированная скорость установившейся ползучести  $\frac{d\varepsilon}{dt} \cdot \frac{kT}{DGb}$  является степенной

функцией от напряжения с показателем степени ~ 4 при нормированных напряжениях  $\sigma_{G}^{\prime}$  больших, чем 0,002.

Здесь  $\varepsilon$  - деформация, D – коэффициент диффузии, G – модуль сдвига, b – вектор Бюргерса, k - постоянная Больцмана, T - температура. Ограниченные данные при тех же температурах, но более низких напряжениях показывают, что механизм ползучести, возможно, изменяется, так как показатель степени у напряжения снижается до единицы [56] (рис. 7).

В работе [7] проведен сравнительный анализ термической ползучести эталонных ванадиевых сплавов, измеренной в вакууме [70] и среде жидкого лития [71]. В литиевой среде скорость деформации ползучести ниже, чем в вакууме. Это может быть вызвано повышенным содержанием в матрице примеси азота, переносимого из жидкого лития в сплав.

В нескольких экспериментах продемонстрировано влияние кислорода на предел ползучести. Скорость ползучести, измеренная в вакууме на разрывных образцах [61], содержащих около 310 вес. промилей кислорода, была в несколько раз больше, чем скорость ползучести образцов в запрессованных трубках [65, 66] с начальным содержанием кислорода около 700 вес. промилей. Скорость ползучести, измеренная в среде Li, была выше, чем таковая, измеренная в вакууме [62, 64, 67]. Это согласуется с данными о ползучести в вакууме, так как Li обладает более высоким химическим сродством к кислороду, чем V и после длительного времени экспозиции понижает уровень кислорода в сплаве. Fukumoto и др. [62], а также Коуата и др. [68] исследовали динамическое деформационное старение (ДДС) и свойства ползучести на образцах V-4Cr-4Ti и V-10Cr-5Ti, прошедшего термообработку с газопоглощением для снижения концентрации межузельных O и N. Результаты этих исследований показали, что высокотемпературные пределы прочности на разрыв и ползучести существенно уменьшаются с уменьшением примеси внедрения кислорода. ДДС подавляется путем удаления кислорода.

В последнее время делаются попытки улучшить механическую прочность и характеристики ползучести эталонного ванадиевого сплава при высоких температурах (700-800°С) путем термомеханической обработки. Авторам работы [69] удалось повысить твердость, предел текучести и предел прочности для материалов, подвергавшиеся определенной термомеханической обработке, которая состояла из этапа выдержки (старения) при T = 600°C в течении 20–30 часов и последующего этапа холодной прокатки при комнатной температуре.



Рис. 8. Предел текучести образцов V-4Cr-4Ti (NIFS-HEAT2) после различных процедур термомеханической обработки в зависимости от температуры испытаний. STD – исходные образцы, не подвергавшиеся процедурам термообработки; SAA – образцы после отжига в вакууме 10<sup>-6</sup> торр при T=1100°C ~1час и выдержки (старения) при 600°C 20 часов; SAACW – образцы SAA, подвергнутые затем процедуре холодной прокатки с 20% уменьшением толщины [69].

Из рис.8 и рис.9 видно, что в результате удалось значительно улучшить предел текучести и, весьма заметно, предел прочности при температурах вплоть до 700–720°С. Однородное удлинение при этом заметно уменьшается, но даже относительно короткого времени измерения при T = 750-800°С вполне достаточно, чтобы начался процесс восстановление свойств (рис.10).

В работе [72] была исследована дислокационная структура упоминаемых выше образцов, а в [73] исследовано взаимодействие дислокаций с выделениями в этих же образцах и было показано, что это взаимодействие стабилизирует микроструктуру, увеличивает высокотемпературный предел прочности на разрыв и улучшает свойства термической ползучести. Было показано также, что холодная прокатка не только стабилизирует выделения, но и препятствует их формированию.

Таким образом, одной лишь термомеханической обработкой можно повысить верхний температурный предел эталонного сплава V-4Cr-4Ti с 600°C до 700–750°C. Для дальнейшего повышения рабочих температур, при которых механические свойства остаются приемлемыми, необходимо улучшение микроструктуры и ее стабилизация путем введения в матрицу легирующих добавок в сочетании с термообработкой.



Рис. 9. Предел прочности образцов V-4Cr-4Ti (NIFS-HEAT2) после различных процедур термомеханической обработки в зависимости от температуры испытаний. Образцы STD, SAA SAACW те же, что и на рис.8.



Рис. 10. Равномерное удлинение V-4Cr-4Ti (NIFS-HEAT2) после различных процедур термомеханической обработки в зависимости от температуры испытаний. Образцы STD, SAA SAACW те же, что и на рис.8.

#### Радиационная ползучесть

База данных по радиационной ползучести сплава системы V-Cr-Ti пока что остается скудной. Хотя уже появляются новые данные из экспериментов, включенных в исследовательскую программу реакторов HFIR и JOYO, однако уровень дозы облучения все еще находится на уровне 5–7 сна.

В работе [74] получены данные по скорости радиационной ползучести слитка US #832665 V-4Cr-4Ti при температурах 425°С и 600°С и энергии облучения Е≥0,1 МэВ. Доза облучения составляла 3,7 сна. Матрица образцов была мелкодисперсной со средним размером зерен 20-30 мкм и содержала примеси внедрения: 161 вес. промилей азота, 509 вес. промилей углерода и 700 вес промилей кислорода. Детали процесса приготовления образцов содержатся в [75 – 77]. Облучения образцов проводили по методике HFIR-17J, оборудование и детали которой описаны в [78 – 81].

Получена зависимость эффективной деформации от эффективного напряжения для серединной части об разцов, облученных при 425°C и 600°C. Эффективная деформация пропорциональна эффективному напряжению вплоть до напряжений 177 МПа в образце, облученном при 425°C. Предполагалось, что радиационная ползучесть подчиняется следующему закону:

$$\varepsilon = B \cdot D \cdot \sigma$$
,

где  $\varepsilon$  – деформация ползучести;  $\sigma$  – прикладываемое напряжение; D - степень повреждений, сна; B – коэффи-

циент ползучести. Для образца, облученного при 425°С, определен коэффициент ползучести:  $2,5\cdot10^{-6}$  (МПа·сна)<sup>-1</sup>. Для образца, облученного при T = 600°С, линейное соотношение между эффективной деформацией ползучести и эффективным напряжением наблюдалось вплоть до  $\sigma = 110$  МПа, с коэффициентом ползучести В, равным 5,41·10<sup>-6</sup> МПа/сна. Для напряжений, больших 110 МПа, наблюдается нелинейное соотношение между  $\varepsilon$  и  $\sigma$ . Термическая ползучесть может быть значительной при температуре облучения 600°С, в связи с чем необходимо отделить компоненты термической и радиационной ползучести, чтобы выяснить определяет ли термическая ползучесть нелинейное поведение  $\varepsilon$  при  $\sigma > 110$  МПа. Так как данные по термической ползучести при температурах облучения практически отсутствуют, было выведено соотношение для термической ползучести в области более высоких температур, основываясь на литературных данных, а затем проведена аппроксимация. Полученное соотношение имеет вид [74]:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = A \cdot \left(\frac{D_{SD}G\boldsymbol{b}}{kT}\right) \cdot \left(\frac{\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma}_0}{G}\right)^3,\tag{1}$$

где  $\frac{d\varepsilon}{dt}$  - скорость ползучести,  $D_{SD}$  – коэффициент диффузии в решетке (энергия активации 300 кДж/моль), G –

модуль сдвига, b – вектор Бюргерса, k - постоянная Больцмана,  $\sigma_0$  – напряжение трения,  $\sigma$  – прикладываемое напряжение, A = 0.05 - постоянная. Для литиевой среды  $\sigma_0 = 28$  МПа. Для ваккума -  $\sigma_0 = 0$ . На рис. 7 [56] отображены экспериментальные данные, которые описываются соотношением (1) для вакуумной среды.



Рис. 11. Итоговые данные по радиационной и термической ползучести как функции напряжения для слитка US Heat 832665 V-4Cr-4Ti, облученного дозой 3,7 сна при 425 и 600°С. Термическая ползучесть была аппроксимирована с использованием степенной зависимости (1) для дислокационной модели [74].

Вычитание вычисленных данных по термической ползучести из измеренных данных, дает кривую радиационной ползучести. Все означенные зависимости отображены на рис.11. Из рисунка видно, что термическая ползучесть значительная при T=600°C и незначительна при T= 425°C. Нелинейная зависимость радиационной ползучести сохраняется при напряжениях свыше 130 МПа при T = 600°C.

Представляет интерес сравнение результатов исследований радиационной ползучести, полученные разными авторами. На рис.12 приведены данные по эффективным деформациям на единицу радиационных повреждений, %/сна, для экспериментов ATR-A1 и HFIR12J, проведенным на одном и том же слитке, а также данные из экспериментов Троянова и др. [82].

Из рис. 12 видно, что линейная зависимость скорости деформации от напряжения наблюдалась в V-4Cr-4Ti для напряжений < 120 МПа при температурах облучения 400–600°С. При более низких температурах облучения в экспериментах ATR-A1 не прослеживалось ясной линейной зависимости из-за разброса данных, вызванных неоднородностью повреждений и значений температур образцов [83]. Билинейная зависимость ползучести и значительно большие ее значения при повышенных напряжениях, о чем сообщалось в работе [82], не нашли подтверждения в других экспериментах, например, проведенных под эгидой программы JUPITER [84]. По результатам всех экспериментов были определены коэффициенты ползучести, как функции температуры облучения. Было установлено, что из имеющихся данных нельзя вывести ясной зависимости от температуры или дозы облучения, а сами коэффициенты ползучести меняются в пределах 1,4·10<sup>-6</sup> – 11·10<sup>-6</sup> /(МПа·сна). Эти значения значительно выше, чем для ферритных сталей с ОЦК структурой и сравнимы с таковыми для аустенитных сталей с ГЦК структурой.



Рис. 12. Сравнение данных по радиационной ползучести (в единицах %/сна), полученные в экспериментах HFIR-17J с литературными данными [74].

Кроме температуры и условий облучения на свойства радиационной ползучести ванадиевых сплавов влияет также окружающая среда. Для лучшего понимания основных процессов, которые могут происходить в этих конструкционных материалах в условиях работы термоядерных реакторов следует различать воздействие окружающей литиевой и/или натриевой среды – с одной стороны, и нейтронного облучения – с другой, на деформа-цию ползучести. В работе [85] исследовалось влияние среды лития и натрия на свойства радиационной ползучести высокочистых слитков NIFS-HEAT2 сплавов V-4Cr-4Ti. Исследования проводились по недавно разработанной методике и на оборудовании, описанными в [86, 81]. Испытания образцов проводились в специальных трубках РСТ для исследования ползучести, детали изготовления которых описаны в [87 – 89]. Образцы облучались в среде натрия по методике Joyo, описанной в [86], потоками нейтронов 2,4 $\cdot$ 10<sup>25</sup> н/м<sup>2</sup> (1,8 сна) при T = 458°C и 6,7 $\cdot$ 10<sup>25</sup> н/м<sup>2</sup> (5,0 сна) при T = 598°C. Были проведены также облучения ванадиевых сплавов по методике HFIR-17J в среде лития. При этом, облучение проводилось при T=450°C и 600°C дозой 3,7 сна.

В результате проведенных исследований было обнаружено, что при облучении по методике Јоуо скорость деформации ползучести зависит линейно от эффективного напряжения при T=458 и T=598°C вплоть до 150 МПа. В экспериментах облучения по методике HFIR-17J указанная линейная зависимость наблюдалась до 150 МПа при T=425°C. Обычно для описания скорости деформации ползучести dɛ/dt используется степенной закон в виде: dɛ/dt ~  $\sigma^n$ , где n – фактор ползучести,  $\sigma$  – прикладываемое напряжение. Для исследуемой ползучести в среде лития и натрия оказалось, что 1  $\leq$  n  $\leq$  2.

При соприкосновении исследуемого материала в процессе облучения с жидким металом-теплоносителем происходит массоперенос примесей внедрения. Как уже отмечалось, в случае ванадиевых сплавов V-4Cr-4Ti, контактирующих с литием, из матрицы в жидкий литий происходит перенос атомов кислорода, а в обратном направлении (из жидкого лития в объем ванадиевого сплава) происходит перенос атомов азота. Обратная картина массопереноса наблюдается для V-4Cr-4Ti, соприкасающегося в процессе облучения со средой жидкого натрия. При этом кислород переносится из натрия в объем сплава, а азот – в обратном направлении. Однако не было обнаружено заметного отличия между характеристики радиационной ползучести для материалов, находящихся в средах лития и натрия. Было установлено, что для радиационной ползучести энергия активации равна 46 кДж/(моль·K), а для термической ползучести – 210 кДж/(моль·K). Ограниченная по скорости радиационная деформация ползучести может определяться движением скользящих дислокаций, переползанием дислокаций, избирательным поглощением точечных дефектов ядром дислокации, межзеренной диффузией вакансий и т.д.

Необходимо провести дальнейшую работу по определению характеристик радиационной ползучести сплавов при повышенных дозах. Кроме того, влияние состава сплава и его термообработки на радиационную ползучесть также остается предметом для исследований.

## ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ

Температура облучения и ее изменения могут очень сильно влиять на развитие микроструктуры [90], особенно когда имеют место колебания температуры между режимами зародышеобразования и роста [91]. При более низких температурах преобладает зародышеобразование кластеров дефектов, в то время как при более высоких температурах преобладающим является процесс роста и укрупнения кластеров. Эти эффекты были исследованы при малых дозах (до 4 сна) нейтронного и ионного облучения в рамках совместной объединенной японско-американской термоядерной программы JUPITER [92].

В работе Zinkle и др. [93] было обнаружено, что изменяющиеся температурные условия 360/520°С создают выделения, более мелкие по размеру и более высокой концентрации, чем при постоянных температурах, но, в общем, количественный эффект от низкотемпературных отклонений был относительно малым. Авторы работы [93] предположили, что более ярко выраженные различия можно было бы наблюдать при низкотемпературной части каждого цикла ниже Т≅320 °С, при которой начинается стадия восстановления V. Watanabe и др. [94] исследовали в таком же эксперименте чистый V и четыре эталонных сплава (V-5Cr, V-5Ti, V-4Cr-4Ti, V-4Cr-4Ti-0,1Si), облученных в тех же условиях. Было установлено, что переменная температура усиливает формирование пустот в чистом V и образце V-5Cr по сравнению с изотермическим облучением, а в чистом V наблюдалось еще и малое количество карбидов, ориентированных в направлении <100>. В образцах V-4Cr-4Ti и V-5Ti в условиях изменяющейся температуры облучения формировались окислы Ti с более высокой плотностью, но, как и в работе [93], эффекты переменной температуры не были большими.

Другим аспектом металлургии V сплавов, привлекшем в последние годы повышенное внимание, является взаимодействие V с примесями внедрения, такими как C, O и N. В некоторых исследованиях [95 – 97] было показано, что большая часть выделений происходят от реакции V или растворенных атомов с этими примесями. Эти выделения препятствуют движению дислокаций, увеличивая тем самым прочность сплава. Ті снижает подвижность межузельных атомов и влияет на формирование выделений при T $\geq$  600°C в условиях термического отжига и при T $\geq$  300°C в условиях нейтронного облучения. Глобулярные выделения Ti-(CON) появляются при температурах свыше ~1000°C. Температура растворения глобулярных выделений находится между 1200 и 1300°C. После растворения состав межузельной фазы может быть разделен на большое количество наноразмерных пластин {100} с контролируемым образованием выделившейся фазы. Кристаллической структурой выделений является ГЦК-решетка – как для пластин {100}, так и для глобулярных структур. Концентрация межузельных атомов значительно изменяется для осадочной структуры типа пластин {100}.

На динамику выпадения выделений межузельных атомов C, O и N сильное влияние могут оказывать растворенные атомы Ti и Zr, а также термомеханическая обработка. В работе [98] были исследованы образцы V-4Cr-4Ti, V-4Cr-0.21Ti и V-4Cr-0.37Zr, прошедшие процедуры прокатки (с 50% уменьшением толщины) и высокотемпературный отжиг (при T=1000°C, или T=1300°C). В результате проведенных исследований было установлено, что в материале V-4Cr-4Ti, повергшемуся первоначальному отжигу при T=1000°C (2 часа) и финальному отжигу при T=1300°C (2 часа), формируется фаза Ti(CON) в виде наноразмерных выделений с высокой концентрацией, т.е. мелкодисперсная структура. Таким образом, происходит практически полное растворение курпных выделений Ti(CON), сформированных в ходе отжига при T=1000°C. Материал V-4Cr-4Ti с мелкодисперсной структурой Ti(CON) обладает высокой твердостью по Виккерсу (186,8).

Было также установлено [98], что присутствующие в матрице растворенные примеси Zr в количестве 0,37% значительно эффективнее удаляют межузельные атомы C, O и N (путем образования выделений), чем примеси Ti, присутствующие в количестве 0,21%. Твердость по Викерсу и электросопротивление в образцах с введенным Zr (и значительно меньшим количеством примесей внедрения) были существенно ниже, чем в образцах с введенным Ti (и большим количеством примесей внедрения).

#### АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ ВАНАДИЯ

Несмотря на то, что V-сплавы обладают привлекательными свойствами для применений в УТС, эталонный состав V-4Cr-4Ti возможно не полностью удовлетворяет строгим требованиям современной энергетической системы [56]. Кроме того, улучшение прочностных характеристик при высоких температурах позволит увеличить высокотемпературный предел рабочих температур, что позволит повысить к.п.д. ТЯР. Исходя из этого, в некоторых работах (см. ниже) исследовались альтернативные составы, способные улучшить низкотемпературную радиационную стойкость и предел прочности при высоких температурах.

Увеличение концентрации Cr в V–Cr–Ti, как известно, повышает высокотемпературную прочность за счет потери вязкости при низких температурах [31]. Более поздние исследования сплавов V–xCr–4Ti показали, что можно повышать предел прочности при высоких температурах, увеличивая концентрацию Cr вплоть до 7%, при этом температура перехода из вязкого состояния в хрупкое T<sub>xp</sub> изменяется незначительно [55].

Сhen и др. [99] исследовали свойства сплавов на основе ванадия, содержащие 6–8 вес.% W. Были исследованы свойства рекристаллизации, механические свойства при растяжении при комнатной температуре, эффективность упрочнения твёрдого раствора из различных элементов, подверженность водородному охрупчиванию и кинетика окисления на воздухе в интервале температур 400–600 °C. Выяснилось, что вольфрам является более эффективным упрочнителем, чем Ti или Cr. Механические свойства на растяжение при комнатной температуре для V-W сплавов были лучше, чем у сплава V-4Ti. Добавка W не влияет на водородное охрупчивание. Хотя Ti увеличивает поглощение H, он повышает сопротивление сплава водородному охрупчиванию. Для всех сплавов при высоких парциальных давлениях кислорода наблюдалась параболическая кинетика окисления [99]. При низких парциальных давлениях кислорода кинетика окисления подчиняется линейному закону. Для эксплуатации материала наиболее подходящими условиями являются низкие парциальные давления кислорода и температуры около 700 °C.

В другой работе [6] была также предпринята попытка улучшить высокотемпературную прочность путем создания сплавов V – (1,7-2,4 вес. %)Y, обладающих мелкодисперсной структурой. Эти сплавы вместе с V-4Cr-4Ti (NIFS-Heat) отжигались и проходили испытания на растяжение при комнатной температуре, а также при высоких температурах в интервале 873-1273 К. Сплавы имели размеры зерен 270 – 500 нм, размеры частиц  $Y_2O_3$  и YN – около 15 нм и плотности частиц  $(1,3-7,2)\cdot10^{21}$  м<sup>3</sup>. При комнатной температуре и вплоть до 1073 К, сплавы V-(1,7–2.4)Y обнаруживали более высокую прочность, чем V-4Cr-4Ti по мере уменьшения размера зерна и увеличения плотности мелкодисперсных частиц. Однако при температурах выше 1173 К сплав V-(1,7–2,4)Y проявил более низкую прочность, чем V-4Cr-4Ti. Эти результаты вызваны более сильной температурной зависимостью прочности сплава V-(1,7–2,4)Y при температурах выше 923 К, по сравнению с V-4Cr-4Ti.

С учетом результатов, полученных в [6, 99], была предпринята попытка дальнейшего повышения высокотемпературных прочностных характеристик альтернативных сплавов на основе ванадия. В работе [100] исследовались новые сплавы V-1,6%Y-8,5%W-0,08%C и V-1,6%Y-8,5%W-0,15%C, прошедших термообработку при 1000°C и 1200°C в течении одного часа. Сплавы обладали мелкосдисперсной структурой: в сплаве с 0,08% C средний размер зерен равнялся 420 нм, а дисперсных частиц – 32 нм; в сплаве с 0,15% C диаметр зерен был – 410 нм, а дисперсных частиц – 30нм. Исследования механических свойств показали, что сплав V-1.6%Y-8,5%W-0,15%C имеет гораздо более высокий предел текучести, чем сплав V-1,6%Y-8,5%W-0,08%. Полученный материал V-1,6%Y-8,5%W-0,15%C, который отжигался при 1200°C в течение 1 часа обладает наиболее высоким пределом текучести из всех известных на сегодня сплавов на основе ванадия, значительно превосходя наилучший до недавнего времени сплав V-2,4Y, разработанный в Японии [6]. Высокие механические характеристики V-1,6%Y-8,5%W-0,15%C авторы объясняют тем, что в процессе отжига при T=1200°C 5% W растворилось в матрице с образованием твердого раствора, в результате чего произошло заметное упрочнение материала.

Ванадиевые сплавы легко охрупчиваются нейтронным облучением при T < 400 °C. По этому вопросу можно еще упомянуть относительно недавние работы [8, 101]. Поскольку границы зерна и раздела фаз действуют как эффективные стоки для точечных дефектов, порожденных облучением, то сплавы, обладающие ультрамелкими зернами и малоразмерными частицами, могут быть более стойкими к радиационно-стимулированному охрупчиванию [56]. Для проверки этой гипотезы Kobayashi и др. [5] исследовали воздействие нейтронного облучения на микроструктуру и твердость двух V-сплавов с добавками Y 1,6 и 2,6 вес. %. Микроструктура необлученных материалов представляла собой смесь мелких зерен диаметром несколько сотен нанометров вместе с малым количеством крупных зерен диаметром несколько микрон. Образцы облучались в JMTR (Japan Material Testing Reactor) дозой 0,25 сна при 290 °С и дозой 0,7 сна при 800 °С. Результаты показали, что формирование междоузельных петель и пустот подавлялось в мелкозернистых областях. Увеличение твердости, связанное с низкотемпературным нейтронным облучением (290°С), было относительно умеренным (3-70 Hv, по Викерсу) по сравнению с кристаллами V-сплавов, выращенных из расплава. Коbayachi и др. [5] обнаружили, что ультрамелкие зерна были стабильными и только ограниченное укрупнение частиц имело место при 800 °С, а миниатюризация зерен эффективно подавляла формирование радиационно-стимулированных дефектов. Другая потенциальная выгода от таких микроструктур заключается в увеличении стойкости к Не охрупчиванию. Необходимы данные о более высокой дозе облучения, чтобы подтвердить действенность такого подхода к проблеме увеличения радиационной стойкости [56].

Такие примеси как кислород заметно увеличивают твердость ванадиевых сплавов, особенно при наличии радиационно-стимулированных дефектов. Вредное влияние на механические свойства могут также оказывать примеси углерода и азота. Исходный уровень этих примесей можно существенно уменьшить путем введения небольших добавок иттрия. В табл. 3 [102] показан примесный состав различных ванадиевых сплавов с различными малыми добавками, исследованных в рамках программы NIFS. Можно проследить корреляцию между уровнем примесей внедрения и количеством намеренно введенных добавок.

Эксперименты по окислению с контролируемым парциальным давлением О при повышенных температурах показали, что добавка Y в V-4Cr-4Ti в количестве 0,2 вес % уменьшает коэффициент диффузии кислорода примерно на порядок. Растворенный в сплаве иттрий способствует формированию защитного слоя, препятствующего окислению. Окисный слой сплава V-4Cr-4Ti-0,2Y имеет вязкость разрушения в пять и более раз большую, чем обычный V-4Cr-4Ti. Анализ профилей по глубине для твердости и изменения веса после окисления показывает, что добавка иттрия улучшает сопротивление окислению путем формирования плотного защитного слоя [102].

Вместе с легированием иттрием, малые добавки Si и Al также позволяют получать материалы с улучшенными механическими свойствами после облучения нейтронами. В сплавах типа V-4Cr-4Ti-Si-Al-Y равномерное удлинение образцов, облученных дозами 1,7 и 7,4 сна, было соответственно 15% и 13,8% [102]. Степень деформационного упрочнения для V-4Cr-4Ti-Si-Al-Y была выше, чем для V-4Cr-4Ti. Это различие вызвано очисткой от примесей внедрения путем введения малых добавок (см. табл. 3). Как для необлученных, так и для облученных образцов содержание Y в количестве 0,1–0,2 вес % является оптимальным.

тен). Бее сплавы овли получены методом «технатон типасез» за исключением сплава четчтт (чт 5) [102							<u>b)[102]</u> .		
	Cr	Ti	Si	Al	Y	0	Ν	C	V
V-4Cr-4Ti□NIFS□	4,03	3,73	-	-	-	114	122	50	Bal.
V-4Cr-4Ti-0,15Y	4,52	4,65	-	-	0,09	108	129	113	Bal.
V-4Cr-4Ti	4,39	4,48	0,02	0,029	<0,01	496	174	64	Bal.
V-4Cr-4Ti-0,1Y	4,35	4,54	0,01	<0,002	0,04	106	220	110	Bal.
V-4Cr-4Ti-0.2Y	4,32	4,35	0,01	<0,002	0,24	47	85	70	Bal.
V-4Cr-4Ti-0,3Y	4,38	4,69	0,02	0,014	0,28	67	108	77	Bal.
V-4Cr-4Ti-0,5Y	3,97	4,49	-	-	0,32	54	388	72	Bal.
V-4Cr-4Ti-0,1SiAlY	4,31	4,54	0,13	0,13	0,07	112	94	86	Bal.
V-4Cr-4Ti-0,1SiAl-0,3Y	4,41	4,81	0,14	0,13	0,25	80	103	64	Bal.

Табл. 3. Хим. состав сплавов типа V-4Cr-4Ti-Si-Al-Y в весовых процентах (С, О, N – в единицах вес. промилей). Все сплавы были получены методом «levitation furnaces» за исключением сплава 4Cr-4Ti (NIFS) [102].

#### ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ V-СПЛАВОВ ДЛЯ ТЯР

Был сделан значительный прогресс в разработке V-сплавов для термоядерного синтеза, однако остается ряд проблем, на которые следует обратить внимание в ходе продолжающихся исследовательских программ [56]. Современное понимание влияния примесей внедрения, таких как C, O и N, на свойства растяжения, ползучести и разрушения является недостаточным. Низкотемпературные (≤ 450 °C) свойства улучшаются путем удаления C O и N, но высокотемпературный предел текучести снижается. В идеале элементы, такие как C, O и N, следует рассматривать как легирующие элементы в V, аналогично углероду в сталях, а не как нежелательные примеси. Для того чтобы добиться этого, необходим намного лучший контроль таких элементов.

Современный эталонный сплав V-4Cr-4Ti не обладает достаточным пределом текучести при высоких температурах. Есть необходимость дальнейшего исследования влияния альтернативных легирующих элементов для улучшения характеристик ползучести и контроля за He и некоторые шаги в этом направлении уже предприняты [5, 6, 55, 99, 100, 102]. Необходимы данные по радиационной ползучести при повышенных дозах, а также понимание влияния состава сплава на радиационную ползучесть. Необходимо изучение влияния He и H на сопротивление ползучести, распухание и свойства растяжения после облучения в интервале температур 600  $\leq T \leq 800$  °C. Разработка сплава с многофазной микроструктурой, возможно, нуждается в более эффективном контроле за He.

При изготовлении реальных конструкций ТЯР требуются сварочные работы, после которых необходимо проводить восстанавливающий отжиг (термообработку). Для отказа от такой термообработки нужен усиленный контроль (с применением активированного геттера) за составом атмосферы высокочистого аргона, в среде которой проводится электродуговая сварка [103].

Места сварных соединений деталей и узлов ТЯР в процессе реальной эксплуатации будут подвергаться нейтронному облучению, так что настоятельно необходимы данные о радиационных эффектах в сварных швах и областях нагрева ванадиевых сплавов. Тем не менее, эта база данных настолько скудная, что имеются только результаты исследований для малых флюенсов [104, 105].

Фактически для ванадиевых сплавов пригодна только концепция – реактора-бридера с бланкетом на литиевом охлаждении. В связи с этим, одной из главных проблем технологичности использования V-Cr-Ti является разработка изоляционных покрытий, призванных смягчить так называемый эффект падения магнитогидродинамического (МГД) давления в каналах жидкометаллического литиевого теплоносителя ванадийлитиевого бланкета. Ег<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является новым перспективным кандидатом в качестве изолирующего покрытия [106]. В дальнейшем целесообразно проводить разработки усовершенствованных двухслойных покрытий Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с прослойкой V, in-situ покрытий на основе Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и т.п. Проверка характеристик получаемых защитных покрытий необходимо проводить в среде проточного лития с градиентом температуры [7, 107].

Ванадиевые сплавы являются более дорогими по сравнению с феррито-мартенситными сталями. Для конкурентоспособного промышленного получения ванадиевых сплавов необходима развитая промышленная инфраструктура их производства.

#### выводы

V-сплавы обладают привлекательными свойствами для практического применения в управляемом термоядерном синтезе:

а) малая наведенная активность;

б) высокая радиационная стойкость;

в) высокая прочность при повышенных температурах;

г) хорошая совместимость с жидкими охладителями;

д) высокая теплопроводность и хорошие физические свойства.

Существующие проблемы:

a) примесные элементы могут вызывать деградацию механических свойств и высокую наведенную активность;

б) недостаточная низкотемпературная радиационная стойкость;

в) ванадиевые сплавы недостаточно устойчивы к деформации ползучести;

г) не разработаны защитные покрытия для смягчения эффекта падения МГД-давления в каналах жидкометаллического литиевого теплоносителя ванадий-литиевого бланкета.

Улучшение прочностных характеристик эталонного сплава V-4Cr-4Ti при повышенных температурах позволит увеличить высокотемпературный предел рабочих температур, повысив КПД ТЯР, поэтому следует отрабатывать процедуры термомеханической обработки, а также рассмотреть альтернативные составы сплавов. В результате можно ожидать улучшения как предела прочности при высоких температурах, так и низкотемпературной радиационной стойкости.

Обозначилось направление дальнейшего совершенствования ванадиевых сплавов: разработка технологии получения малоактивных, радиационностойких мелкодисперсных структур, близких к наноструктурам, устойчивых к низкотемпературному облучению (<400°C) и механическим нагрузкам при повышенных температурах (750–800°C), путем создания сверхчистых материалов и введения специальных легирующих добавок с последующей термомеханической обработкой.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bloom E.E. The challenge of developing structural materials for fusion power systems //J. Nucl. Mater. 1998. Vol. 258-263. – P. 7-17.
- Ehrlich K., Bloom E.E. and Kondo T. International strategy for fusion materials development //J. Nucl. Mater. 2000. Vol. 283-287. – P. 79-88.
- Zinkle S.J., Victoria M. and Abe K. Scientific and engineering advances from fusion materials R&D //J. Nucl. Mater. 2002. Vol. 307-311. – P. 31-42.
- Вотинов С.Н., Колотушкин В.П. Радиационно-стойкие сплавы на основе ванадия // Радиационная физика металлов и сплавов: Сборн. докл. Седьмого Международного Уральского Семинара 25 февраля – 3 марта 2007. – Снежинск, 2007. – С.55-58.
- Kabayashi S., Tsuruoka Y., Nakai K., Kurishita H. Effect of neutron irradiation on the microstructure and hardness in particle dispersed ultra-fine grained V-Y alloys //J. Nucl. Mater. – 2004. – Vol. 329-333. – P.447-451.
- Oda S., Kurishita H., Tsuruoka Y., Kobayashi S., Nakai K., Matsui H. High temperature strength of fine-grained, particledispersed V-(1.7-2.4)wt%Y alloys with different grain sizes and particle densities //J. Nucl. Mater. – 2004. – Vol. 329-333. – P. 462-466.
- 7. Muroga T., Chen J.M., Chernov V.M., Fukumoto K., Hoelzer D.T. Kurtz R.J. et al. Review of advances in development of vanadium alloys and MHD insulator coatings // J. Nucl. Mater. 2007. Vol. 367-370. P. 780-787.
- 8. Muroga T., Nagasaka T., Abe K. et al. Vanadium alloys overview and recent results // J. Nucl. Mater. 2002. Vol. 307-311. P. 547-554.
- 9. Wu Y., Muroga T., Huang Q. et al. Effect of impurities on low activation characteristic of V-4Cr-4Ti alloy // J. Nucl. Mater. 2002. Vol. 307-311. P. 1026-1030.
- Zucchetti M., Merolla M. Low-activation properties of novel Cr-based materials for fusion reactors // J. Nucl. Mater. 1996. Vol. 233-237. – P. 1486-1490.
- 11. Grossbeck H. L., Klueh R. L., Cheng E. T. et al. Analysis of V-Cr-Ti alloys in term of activation of impurities // J. Nucl. Mater. 1998. Vol. 258-263. P. 1778-1783.
- 12. Seki V., Tabara T., Aoki J. et al. Impact of low activation materials of fusion reactor design // J. Nucl. Mater., 1998, Vol. 258-263. P.1791-1997.
- Dyamina E.V., Fenici P., Kolotov V.P., Zucchetti M. Low-activation characteristics of V-alloys and SiC composites // J. Nucl. Mater. – 1998. – Vol. 258-263. – P. 1784-1790.

- 14. Солонин М.И., Решетников Ф. Г., Чолтуховский А.Г., Никулина А.В. Новые конструкционные материалы активных зон ядерных энергетических установок // Физика и химия обработки материалов. 2001. №4. С. 17-27.
- Шиков А.К., Чернов В.М., Потапенко М.М., Губкин И.Н., Дробышев В.А., Зурабов В.С. Разработка технологии и исследование малоактивируемых конструкционных сплавов V-(4-5)%Ti-(4-5)%Cr для термоядерных реакторов // Металловедение и термическая обработка металлов. 2004. №11. С. 49-55.
- Shikov A.K., Beliakov V.A. Overview of recent Russian materials and technologies R&D activities related to ITER and DEMO constructions // J. Nucl. Mater. – 2007. – Vol. 367–370. – P. 1298-1304.
- Ковтун Г.П., Тоичкин В.Н. Влияние примесных элементов на наведенную активность сплавов V-4Cr-4Ti // XVII Международная конференция по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению: Тез. докл. - Алушта, 2006. – С.197-199.
- Bartenev S.A., Ciampichetti A., Firsin N.G. et al. Recycling of vanadium alloys in fusion reactors //J. Nucl. Mater. 2007. Vol. 367-370. – P. 892-896.
- Billone M.C. Revised ANL-Reported Tensile Data for Unirradiated and Irradiated (FFTF, HFIR) V-Ti and V-Cr-Ti Alloys //Fusion Materials Semi-Annual Progress Reports. – 1997. – Vol. 23. – P. 3-61.
- Gubbi A.N., Rowcliffe A.F., Eatherly W.S., Gibson L.T. Effects of Strain Rate, Test Temperature, and Test Environment on Tensile Properites of Vanadium Alloys //Fusion Materials Semi-Annual Progress Reports. – 1996. – Vol. 20. – P. 38-52.
- Loomis B.A., Nowicki L.J., and Smith D.L. Tensile Properties of Vanadium and Vanadium-Base Alloys // Fusion Materials Semi-Annual Progress Reports. – 1991. – Vol. 10. – P. 145-156.
- 22. Zinkle S.J. Thermophysical and Mechanical Properties of V-(4-5)%Cr-(4-5)%Ti Alloys // Preprint of Oak Ridge National Laboratory. 1998. 98 P.
- 23. Braski D.N. The Effect of Neutron Irradiation on the Tensile Properties and Microstructure of Several Vanadium Alloys //Influence of Radiation on Material Properties: Proceeding of 13th International Symposium (Part II) June 23 1986 - June 25 1986. – Philadelphia, 1987. – P. 271-290.
- Braski D.N. Post-Irradiation Tensile Properties and Microstructure of Several Vanadium Alloys / Reduced Activation Materials for Fusion Reactors. – Editors: Klueh et al. – Philadelphia, 1990. – ASTM STP 1047. – P. 161-178.
- Witzenburg van W., Vries E. Effect of Helium and dpa's on Tensile Properties of V-5Ti and V-3Ti-1Si //Proceeding of 15th Int. Symp. on Effects of Radiation on Materials, ASTM STP 1125, Philadelphia, 1992. – P. 915-927.
- Zinkle S.J., Alexander D.J., Robertson J.P. et al. Effect of Fast Neutron Irradiation to 4 dpa at 400°C on the Properties of V-(4-5)Cr-(4-5)Ti Alloys // Fusion Materials Semi-Annual Progress Reports. – 1996. – Vol. 21. – P. 73-78.
- 27. Satou M., Koidea H., Hasegawa A. et al. Tensile behavior of helium charged V-Ti-Cr-Si type alloys //J. Nucl. Mater. 1996. Vol. 233-237. P. 447-451.
- Kazakov V.A., Chakin V.P., Goncharenko Y.D. Tensile properties and fracture behaviour of V-Cr-Ti alloys after neutron irradiation at 330°C // J. Nucl. Mater. - 1998. - Vol. 58-263. - P. 1492-1496.
- 29. Zinkle S.J. and Ghoniem N.M. Operating temperature windows for fusion reactor structural materials //Fusion Engineering and Design. 2000.– Vol. 51-52. P. 55–71.
- Chung H.M., Nowicki L., Busch D., Smith D.L. Tensile Properties of V-(4-5)Cr-(4-5)Ti Alloys // Fusion Materials Semi-Annual Progress Reports. – 1995. – Vol. 19. – P. 17-21.
- Loomis B.A., Nowicki L.J., Smith D.L. Tensile Properties of Unirradiated V-Cr-Ti Alloys and Alternative Approaches for Strengthening the V-4Cr-4Ti Alloy // Fusion Materials Semi-Annual Progress Reports. – 1995. – Vol. 18. – P. 265-272.
- Devan J.H., DiStephano J.R., Hendriks J.W. Chemical and Mechanical Interaction of Interstitials in V-5Cr-5Ti // Fusion Materials Semi-Annual Progress Reports. 1994. Vol. 16. P. 240-243.
- Natesan K. and Soppet W.K. Effects of Oxidation on Tensile Behavior of V-5Cr- 5Ti Alloy //Fusion Materials Semi-Annual Progress Reports. – 1994. – Vol. 17. – P. 194-197.
- Chung H.M., Loomis B.A., Smith D.L. Development and testing of vanadium alloys for fusion applications //J. Nucl. Mater. 1996. – Vol. 239. – P. 139-156.
- Snead L.L., Zinkle S.J., Alexander D.J. et al. Summary of the Investigation of Low Temperature, Low Dose Radiation Effects on the V-4Cr-4Ti Alloy // Fusion Materials Semi-Annual Progress Reports. – 1997. – Vol. 23. – P. 81-98.
- 36. Loomis B.A., Smith D.L./ Vanadium alloys for structural applications in fusion systems: a review of vanadium alloy mechanical and physical properties // J. Nucl. Mater. 1992. Vol. 191-194. P. 84-91.
- Chung H.M., Loomis B.A., Smith D.L. Creep properties of vanadium-base alloys // J. Nucl. Mater. 1994. Vol. 212-215. – P. 772-777.
- 38. Smith D.L., Loomis B.A., Diercks D.R. Vanadium-base alloys for fusion reactor applications a review // J. Nucl. Mater. 1985. Vol. 135. P. 125-139.
- Kurtz R.J. Effect of oxygen on the crack growth behavior of V-4Cr-4Ti at 600°C // J. Nucl. Mater. 2000. Vol. 283-287. -P. 822-826.
- Pint B.A., Distefano R., Chitwood L.D. Oxidation of V-4Cr-4Ti at low pressures // Fusion Materials Semi-Annual Progress Reports. – 2000. – Vol. 28.– P. 3-7.
- 41. Pint B.A., Distefano J.R. Oxygen embrittlement of vanadium alloys with and without surface oxide formation // J. Nucl. Mater. 2002. Vol. 307-311. P. 560–565.
- Odette G.R., Donahue E., Lucas G.E., Sheckherd J.W. A Master Curve-Mechanism Based Approach to Modeling the Effects of Constraint, Loading Rate and Irradiation on the Toughness-Temperature Behavior of V-4Cr-4Ti Alloy // Fusion Materials Semi-Annual Progress Reports. – 1996. – Vol. 20. – P. 11-29.

- 43. Odette G.R. et al. Tensile-stress properties of vanadium alloys//Report on 8th Int. Conf. on Fusion Reactor Materials, October 26-31, Sendai, 1997.
- 44. Zinkle S.J., Gelles D.S., Rice P.M., Chung H.M. Microstructural Examination of Neutron-Irradiated V-(4-5%)Cr-(4-5%)Ti //J. Nucl. Mater. 1998. Vol. 258-263. P. 1380-138.
- Zinkle S.J., Snead L.L., Rowcliffe A.F., Alexander D.J. Gibson L.T. Effect of irradiation temperature and strain rate on the mechanical properties of V-4Cr-4Ti irradiated to low doses in fission reactors // Fusion Materials Semi-Annual Progress Reports. – 1998. – Vol. 24. – P. 33-40.
- 46. Gruber E.E., Galvin T.M., Chopra O.K. Effects of irradiation to 4 dpa at 390°C on the fracture toughness of vanadium alloys // Fusion Materials Semi-Annual Progress Reports. 1998. Vol. 24. –P. 28-32.
- 47. Zinkle S.J. et al. Research and development on vanadium alloys for fusion applications // J. Nucl. Mater. 1998. Vol. 258-263. P. 205-214.
- 48. Kurtz R.J., Hamilton M.L. Biaxial thermal creep of V-4Cr-4Ti at 700°C and 800°C // Fusion Materials Semi-Annual Progress Reports. 1999. Vol. 26. P. 3-10.
- 49. Matsui H. et al. Mechanical Properties of Vanadium Alloys Doped with Helium Using Various Techniques //Proceeding 16th Int. Symp. on Effects of Radiation on Materials, ASTM STP 1175, Philadelphia, 1993. P. 1215-1227.
- Ryazanov A.I., Manichev V.M., Witzenburg W. Influence of helium and impurities on the tensile properties of irradiated vanadium alloys // J. Nucl. Mater. – 1996. – Vol. 227. – P. 304-311.
- Lucas G.E., Odette G.R. et al. On the Role of Strain Rate, Size, and Notch Acuity on Toughness: A Comparison of Two Martensitic Stainless Steels // Fusion Materials Semi-Annual Progress Reports. – 1995. – Vol. 18. – P. 147-168.
- 52. Alexander D.J., Snead L.L. et al. Effects of Irradiation at Low Temperature on V-4Cr-4Ti // Fusion Materials Semi-Annual Progress Reports. 1996. Vol. 20. P. 87-95.
- 53. Kurtz R.J., Jones R.H., Bloom E.E. et al. Progress in the United States programme to develop low activation structural materials for fusion // Nucl. Fus. 1999. Vol. 39, № 11Y. P. 2055-2061.
- 54. Rice P.M., Zinkle S.J. Temperature dependence of the radiation damage microstructure in V-4Cr-4Ti neutron irradiated to low dose // J. Nucl. Mater. 1998. Vol. 258-263 P. 1414-1419.
- 55. Sakai K., Satou M., Fujiwara M., Takanashi K. et al. Mechanical properties and microstructures of high-chromium V-Cr-Ti type alloys // J. Nucl. Matter. 2004. Vol. 329-333. P. 457-461.
- 56. Kurtz R.J., Abe K., Chernov V.M. et al. Recent progress on development of vanadium alloys for fusion// J. Nucl. Mater. 2004. Vol. 329-333. P. 47-55.
- 57. Wheeler K.R., Gilbert E.R., Yaggee F.L., Duran S.A. Minimum-creep-rate behavior of polycrystalline vanadium from 0.35 to 0.87 T<sub>m</sub> // Acta Metallurgica. 1971. Vol. 19. P. 21-26.
- 58. Shirra M. // European Material Assessment Meeting, Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK Report 2440. 1989.
- 59. Kainuma T., Iwao N., Suzuki T., Watanabe R. Creep and creep rupture properties of unalloyed vanadium and solid-solutionstrengthened vanadium-base alloys // Journal of the Less-Common Metals. – 1982. – Vol. 86. – P. 263-277.
- 60. Chung H.M., Loomis B.A., Smith D.L. in: US Contribution, 1994 Summary Report, Task T12: Compatibility and Irradiation Testing of Vanadium Alloys, ANL/FPP/TM-287, ITER/US/95/IV MAT 10, 1995, P. 87.
- 61. Natesan K. et al. Uniaxial creep behavior of V-4Cr-4Ti alloy // J. Nucl. Mater. 2002. Vol. 307-311. P. 585-590.
- 62. Fukumoto K., Yamamoto T., Nakao N. et al. High temperature performance of highly purified V-4Cr-4Ti alloy, NIFS-Heat1 // J. Nucl. Mater. 2002. Vol. 307-311. P. 610-614.
- 63. Grossbeck M.L. Creep of V-4Cr-4Ti in a lithium environment // J. Nucl. Mater. 2002. Vol. 307-311. P. 615-619.
- 64. Grossbeck M.L. Thermal Creep of V-4Cr-4Ti in a Li Environment // Fusion Materials Semi-Annual Progress Reports. 2001. Vol. 31. – P. 2-5.
- 65. Kurtz R.J, Ermi A.M., Matsui H. An Update on Biaxial Thermal Creep of Vanadium Alloys // Fusion Materials Semi-Annual Progress Reports. 2001. Vol. 31. P. 7-16.
- 66. Gelles D.S. Microstructural Examination of V-4Cr-4Ti Pressurized Thermal Creep Tubes // Fusion Materials Semi-Annual Progress Reports. 2001. Vol. 31. P. 17-23.
- 67. Grossbeck M.L., Kurtz R.J., Gibson L.T., Gardner M.J. Investigation of the Effect of a Low-Oxygen Lithium Environment on the Creep of the V-4Cr-4Ti Alloy // Fusion Materials Semi-Annual Progress Reports. 2002. Vol. 32. P. 6-11.
- 68. Koyama M., Fukumoto K., Matsui H. Effects of purity on high temperature mechanical properties of vanadium alloys // J. Nucl. Mater. 2004. Vol. 329-333. P. 442-446.
- 69. Chen J.M., Nagasaka T., Muroga T. et al. Mechanical properties of V–4Cr–4Ti strengthened by precipitation and cold rolling //J. Nucl. Mater. 2008. Vol. 374. P. 298-303.
- Fukumoto K., Nagasaka T., Muroga T. et al. Creep mechanism of highly purified V-4Cr-4Ti alloys during thermal creep in a vacuum // J. Nucl. Mater. 2007. Vol. 367-370. P. 834-838.
- 71. Li M., Nagasaka T., Hoelzer D.T. et al. Biaxial thermal creep of two heats of V4Cr4Ti at 700 and 800 °C in a liquid lithium environment. // J. Nucl. Mater. 2007. Vol. 367-370. P. 788-793.
- 72. Muroga T., Nagasaka T., Chen J.M. et al. Microstructure of Creep-deformed V-4Cr-4Ti Strengthened by Precipitation and Cold Rolling // Proceedings of the International Conference on Fusion Reactor Materials (ICRFM-13) December 10–14 2007. – Nice, France, 2007. – P. 3313–3320.
- 73. Chen J., Muroga T., Nagasaka T. et al. Interaction of precipitates and dislocations in low activation V-4Cr-4Ti alloy // Report on International Conference on Fusion Reactor Materials (ICRFM-13) December 10–14, 2007. – Nice, France 2007.
- Li M., Hoelzer D.T., Grossbeck M.L et al. Irradiation Creep of the US Heat 832665 of V-4Cr-4Ti // Proceedings of the International Conference on Fusion Reactor Materials (ICRFM-13) December 10–14 2007. – Nice, France, 2007. – P. 3287–3302.

- 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.
- 76. Rowcliffe A. F., Hoelzer D.T., Johnson W.R., Young C. Fabrication of Creep Tubing from the US and NIFS Heats of V-4Cr-4Ti // Fusion Materials Semi-Annual Progress Reports. – 2003. – Vol. 34. – P. 6–21.
- 77. Rowcliffe A. F., Hoelzer D.T., Grossbeck M.L. Fabrication of Creep Tubing from the US and NIFS Heats Of V-4Cr-4Ti //Fusion Materials Semi-Annual Progress Reports. 2003. Vol. 35. P. 2-11.
- 78. Qualls A.L., Thoms K.R., Heatherly D.W., Sitterson R.G. Assembly of the MFE-RB-17J Experiment // Fusion Material Semi-Annual Progress Reports. – 2003. – Vol. 35. – P.242-249.
- 79. Felde D.K., Qualls A.L., Thoms K.R. Irradiation Start of MFE-RB-17J Experiment // Fusion Material Semi-Annual Progress Reports. 2004. Vol. 36. P.120-123.
- Felde D.K., Wallace R.L. Irradiation Progress of MFE-RB-17J Experiment // Fusion Material Semi-Annual Progress Reports. 2004. – Vol. 37. – P. 158-163.
- Felde D.K., Wallace R.L. Irradiation Progress of MFE-RB-17J Experiment // Fusion Material Semi-Annual Progress Reports. 2005. – Vol. 38. – P. 159-163.
- Troyanov V.M., Bulkanov M.G., Kruglov A.S. et al. Irradiation Creep of V-Ti-Cr alloy in BR-10 reactor core instrumented experiments // J. Nucl. Mater. – 1996. – Vol. 233-237. – P. 381-384.
- Tsai H., Brai T.S., Matsui H. et al. Effects of low-temperature neutron irradiation on mechanical properties of vanadium-base alloys //J. Nucl. Mater. – 2000. – Vol. 283-287. – P. 362-366;
- Tsai H., Strain R.V., Billone M.C. et al. Study of irradiation creep of vanadium alloys //Fusion Materials Semi-Annual Progress Reports. – 1999. – V. 27. – P. 65-69.
- 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 // Proceedings of the International Conference on Fusion Reactor Materials (ICRFM-13) December 10–14 2007. – Nice, France, 2007. – P. 3069-3085.
- Fukumoto K., Narui N., Matsui H. et al. Irradiation Creep Behavior of Vanadium Alloys during Neutron Irradiation in a Liquid Metal Environment //Plasma and Fusion Research. – 2008. – Vol. 3, 017. – P. 1-7.
- 87. Nagasaka T., Muroga T., Iikubo T. Development of tubing technique for high-purity low activation vanadium alloys //Fusion Science and Technology. 2003. Vol. 44. P. 465-469.
- Fukumoto K., Matsui H., Narui M., Nagasaka T. and Muroga T. Manufacturing pressurized creep tubes from highly purified V– 4Cr–4Ti alloys, NIFS-Heat2 //J. Nucl. Mater. – 2004. – Vol. 335. – P. 103-107.
- Fukumoto K., Nagasaka T., Muroga T. et al. Creep mechanism of highly purified V-4Cr-4Ti alloys during thermal creep in a vacuum // J. Nucl. Mater. - 2007. - Vol. 367-370. - P.834-838.
- Kiritani M. The need for improved temperature control during reactor irradiation // J. Nucl. Mater. 1988. Vol. 160. P. 135-141.
- 91. Matsui H. Effect of impurities and alloying additions (binary V-X systems) on the formation of dislocation loops, voids, and precipitates during irradiation // Report on 6th IEA and JUPITER Joint Workshop on Vanadium Alloys for Fusion Energy Applications June 21–22. Tucson, Arizona. 2002.
- 92. Abe K., Kohyama A., Namba C. et al. Neutron irradiation experiments for fusion reactor materials through JUPITER program // J. Nucl. Mater. – 1998. – Vol. 258-263. – P.2075-2078.
- Zinkle J., Hashimoto N., Hoelzer D.T. et al. Effect of periodic temperature variations on the microstructure of neutronirradiated metals // J. Nucl. Mater. - 2002. - Vol. 307-311. - P. 192-196.
- 94. Watanabe H., Muroga T., Yoshida N. The study of temperature variation during HFIR irradiation on vanadium // J. Nucl. Mater. 2004. Vol. 329-333. P. 425-428.
- 95. Heo N.J., Nagasaka T., Muroga T., Matsui H. Effect of impurity levels on precipitation behavior in the low-activation V-4Cr-4Ti alloys // J. Nucl. Mater. 2002. Vol. 307-311. P. 620-624.
- Hoelzer D.T., Bentley J. Microstructural Evolution: Current Understanding of Precipitate Formation (in V-4Cr-4Ti) // Report on 6th IEA and JUPITER Joint Workshop on Vanadium Alloys for Fusion Energy Applications June 21–22. – Tucson, Arizona, 2002.
- Nishimura A., Iwahori A., Heo N.J., Nagasaka T., Muroga T., Tanaka S.-I. Effect of precipitation and solution behavior of impurities on mechanical properties of low activation vanadium alloy // J. Nucl. Mater. – 2004. – Vol. 329-333. – P. 438-441.
- Hoelzer D.T., Rowcliffe A.F., and Li M. The effect of Ti and Zr on precipitation in the experimental HR series of vanadium alloys // Fusion Materials Semi-Annual Progress Reports. – 2005. – Vol. 38. – P. 2-11.
- 99. Chen J.M., Muroga T., Qui S.Y., Nagasaka T. et al. Development of advanced vanadium alloys for fusion applications //J. Nucl. Mater. 2004. Vol. 329-333. P. 401-405.
- 100.Sakamoto T., Kurishita H., Kobayashi S. and Nakai K. High Temperature Deformation of V-1.6Y-8.5W-(0.08-0.15)C Alloys //Report on the International Conference on Fusion Reactor Materials (ICRFM-13) December 10–14 2007. – Nice, France, 2007.
- 101.Kurtz R.J., Abe K., Chernov Y.M., Kazakov Y.A. et al. Critical issues and current status of vanadium alloys for fusion energy applications //J. Nuc1. Mater. 2000. Vol. 283-287. P.70-78.
- 102.Satou M., Nagasaka T., Hino T., Fujiwara M., Muroga T., Iikubo T., Abe K. Development of V-Cr-Ti type alloys with small additives for advanced fusion applications //Proceedings of the 21st IAEA Fusion Energy Conference 16–21 October 2006. – Chengdu, China, 2006. – report FT/P5-34, P. 1-6.
- 103.Grossbeck M.L., King J.F., Nagasaka T., David S.A. Gas tungsten arc welding of vanadium alloys with impurity control // J. Nucl. Matter. 2002. Vol. 307-311. P. 1590-1594.

- 104. Watanabe H., Yamasaki K., Higashizima A., Yoshida N., Nagasaka T. and Muroga T. The microstructure of laser welded V-4Cr-4Ti alloy after neutron irradiation // J. Nucl. Mater. – 2007. – Vol. 367-370. – P. 794-799.
- 105.Nagasaka T., Muroga T., Watanabe H. et al. Recovery of Hardness, Impact Properties and Microstructure of Neutron-Irradiated Weld Joint of a Fusion Candidate Vanadium Alloy // Materials Transactions 2005. Vol. 46, № 3. P. 498-502.
- 106.Елисеева О.И. Электроизоляционные покрытия в системе «сплав ванадия жидкий литий» для бланкетов энергетических термоядерных реакторов // Перспективные материалы. – 2005. – №3. – С. 50-57.
- 107.Pint B.A., Pawel S.J., Howell M. et al. Operation of a V-4Cr-4Ti thermal convection loop with Li at 700°C // Fusion Materials Semi-Annual Progress Reports. 2007. Vol. 42. P. 2-5.

# VANADIUM-BASED ALLOYS FOR FUSION ENERGETICS

A.I. Kondrik, G.P. Kovtun

National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology E-mail: kondrik@kipt.kharkov.ua.

The review of technical articles devoted to main achievements in the field of production technology and properties investigation of vanadium-based prospective materials for thermonuclear power was carried out. The low-activation alloys V-(4-5)Cr-(4-5)Ti was taken into special consideration in the terms of possibility of probable application in the first wall/blanket of prospective commercial fusion reactors (FR). The influence of impurities content on induced activity after use in FR with possibility of further recycling has been studied. The stress-strain properties of V-Cr-Ti alloys are described. The basic factors impacting on low- and high-temperature limits of V-Cr-Ti operating temperature range are investigated. The achievements in understanding of microstructure evolution are stated. The successes in production of alternative alloys with improved microstructure were considered, and the issues originated during the development of the reference alloy V-4Cr-4Ti were explored. The ways of the further improvement of vanadium-based alloys are pointed.

KEY WORDS: vanadium alloys, structural materials, induced activity, stress-strain properties, creep, microstructure