УДК 548.571;548.4;669:621.039

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ ОБРАБОТОК НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ V—Me(Cr, W)—Zr—C

А.Н. Тюменцев[1, 2, 3], И.А. Дитенберг[1, 2], К.В. Гриняев[1, 2, 3], И.В. Смирнов[2, 3], Ю.П. Пинжин[1, 2, 3], В.М. Чернов[4], М.М. Потапенко[4], В.А. Дробышев[4], М.В. Кравцова[4]

[1]*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия*
[2]*Сибирский физико-технический институт им. академика В.Д. Кузнецова, Томск, Россия*
[3]*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия*
[4]*Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара, Москва, Россия*

Исследованы закономерности формирования гетерофазной структуры в дисперсноупрочнённых ванадиевых сплавах V—Me(Cr, W)—Zr—C в зависимости от режимов их термомеханической обработки. Найдены режимы обработки, обеспечивающие значительное повышение дисперсности и однородности пространственного распределения частиц ZrC, температуры рекристаллизации и высокотемпературной (при T = 800 ºС) кратковременной прочности по сравнению с традиционными режимами обработки.

Ключевые слова: сплавы ванадия, термомеханическая обработка, электронная микроскопия, микроструктура, дисперсное упрочнение, механические свойства.

THE EFFECT OF THERMOMECHANICAL TREATMENT CONDITIONS ON MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE V—Me(Cr, W)—Zr—C ALLOYS

A.N. Tyumentsev[1, 2, 3], I.A. Ditenberg[1, 2], K.V. Grinyaev[1, 2, 3], I.V. Smirnov[2, 3], Yu.P. Pinzhin[1, 2, 3], V.M. Chernov[4], M.M. Potapenko[4], V.A. Drobyshev[4], M.V. Kravtsova[4]

[1]*Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Tomsk, Russia*
[2]*V.D. Kuznetsov Siberian Phisicotechnical Institute at Tomsk State University, Tomsk, Russia*
[3]*National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia*
[4]*A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow, Russia*

The regularities of heterophase structure formation in dispersion-strengthened vanadium-based V—Me(Cr, W)—Zr—C alloys are investigated as a function of the conditions of their thermomechanical treatment (TMT). Treatment conditions that provide significant increase of dispersity and homogeneity of spatial distribution of ZrC particles, recrystallization temperature and high-temperature (at 800 °C) short-time strength in comparison with conventional TMT regimes were found.

Key words: vanadium alloys, thermomechanical treatment, electron microscopy, microstructure, dispersion hardening, mechanical properties.

ВВЕДЕНИЕ

При разработке конструкционных материалов для активных зон энергетических термоядерных и ядерных реакторов большое внимание уделяется малоактивируемым сплавам ванадия системы V—Ti—Cr (основной сплав V—4Ti—4Cr [1—10]). Такое внимание к сплавам ванадия обусловлено их хорошими функциональными свойствами и хорошей технологичностью. При обогащении элементами внедрения (C, N, O) при выплавке и переработке сплавы ванадия являются типичными гетерофазными дисперсионно-твердеющими металлическими системами с возможностью дальнейшего повышения их функциональных свойств методами модификации фазово-структурных состояний в процессе ТМО [7—10]. Однако традиционные режимы ТМО [3, 7] не способны обеспечить существенное увеличение характеристик высокотемпературной прочности сплавов системы V—Ti—Cr. Это обусловлено высокой неоднородностью формирующейся в процессе обработки сплавов гетерофазной структуры и образованием грубодисперсных выделений оксикарбонитридных фаз как неблагоприятных факторов, приводящих к снижению характеристик низкотемпературной пластичности, уменьшению термической стабильности микроструктуры и эффективности дисперсного упрочнения сплавов.

В [8, 11, 12] показана возможность существенного модифицирования гетерофазной и дефектной структуры сплавов V—4Ti—4Cr методом трансформации грубодисперсных выделений фаз внедрения в наноразмерные частицы стабильного оксикарбонитрида. На этой основе разработаны новые методы ТМО и ХТО [13—15], обеспечивающие получение значительно более однородного по объёму по сравнению с обычными режимами ТМО [3, 7, 16] распределения частиц оксикарбонитридных фаз, увеличение объёмной доли мелкодисперсной фракции этих частиц, повышение термической стабильности микроструктуры и механических свойств сплавов. Однако методы [8, 11, 12], основанные на изменении механизма превращения метастабильных карбидов ванадия в частицы стабильной оксикарбонитридной фазы, не обеспечивают достаточного повышения высокотемпературной прочности. Существенным недостатком методов [14, 15] является необходимость значительного усложнения технологического цикла обработки изделий. Кроме того, эффективность дисперсного упрочнения сплавов V—4Ti—4Cr существенно ограничена относительно невысокими значениями концентрации элементов внедрения и, как следствие, малой объёмной долей частиц второй фазы.

Задача дополнительного повышения жаропрочности ванадиевых сплавов требует их дополнительного легирования и новых методов обработки для формирования в сплавах специальных фазово-структурных состояний с значительно более высокой (контролируемой) объёмной долей частиц упрочняющих неметаллических фаз и более высокими эффектами дисперсного упрочнения.

В настоящей работе представлены первые результаты по созданию сплавов ванадия системы V—Me(Cr, W)—Zr—C путём их целенаправленного легирования элементами внедрения (C, N, O) и замещения (W, Zr) и разработки методов модифицирования (наноструктурирования) и повышения термической стабильности гетерофазной структуры этих сплавов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Составы изученных в работе сплавов, полученных в ОАО «ВНИИНМ», приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. **Составы ванадиевых сплавов (производство ОАО «ВНИИНМ»)**

№	Содержание легирующих элементов, вес % (ат. %)					
	Cr	W	Zr	C	O	N
Сплав 1 (вес слитка 0,9 кг)	8,75 (8,58)	0,14 (0,04)	1,17 (0,66)	0,01 (0,043)	0,02 (0,064)	0,01 (0,036)
Сплав 2 (вес слитка 1,2 кг)	4,23 (4,15)	7,56 (2,10)	1,69 (0,95)	0,02 (0,086)	0,02 (0,064)	0,01 (0,036)

Исходные образцы этих сплавов представляли собой листы толщиной 1 и 3 мм, полученные с использованием традиционного метода ТМО (далее ТМО-I), основные этапы которого представлены далее.

Термообработки сплавов проводились в шахтных вакуумных лабораторных печах сопротивления типа СШВЛ в вакууме ~$2\cdot10^{-5}$ торр. При этом скорость охлаждения после термообработки в температурном интервале выделения вторичных фаз изменяется в ходе охлаждения от ~5 (при T = 1573—1473 К) до 1 град/с (при T = 1073 К).

Структурные исследования проводились методами оптической металлографии на микроскопах Olympus GX-71 и NEOPHOT-21 и просвечивающей электронной микроскопии на электронных микроскопах Philips CM-30 и CM-12 при ускоряющих напряжениях 300 и 120 кВ соответственно.

Механические испытания методом активного растяжения осуществляли в вакууме ~$2\cdot10^{-5}$ торр со скоростью деформации $\dot{\varepsilon}$ ~ $2\cdot10^{-3}$ с$^{-1}$ с использованием образцов в форме двойных лопаток с размером рабочей части 15×2×0,8 мм.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ ПОСЛЕ ТРАДИЦИОННОГО РЕЖИМА ТМО-1

Традиционный режим ТМО-1 включает следующие этапы:

— гомогенизирующий вакуумный отжиг слитка при температуре 1300 ºС в течение 8 ч;

— выдавливание (прессование) при повышенной температуре;

— несколько циклов прокатки и осадки при комнатной температуре с промежуточными вакуумными отжигами при температуре T = 950—1000 ºС;

— заключительный стабилизирующий вакуумный отжиг при 1000 ºС в течение 1 ч.

Электронно-микроскопическое исследование показало (рис. 1), что после такой обработки характерной особенностью гетерофазной структуры обоих исследуемых сплавов являются частицы второй фазы размером от ~0,1 до 0,3 мкм. Результаты электронографического анализа свидетельствуют о том, что они имеют ГЦК-решётку с параметром, близким к параметру решётки карбида ZrC. Их можно идентифицировать как оксикарбонитрид циркония с высоким содержанием углерода (далее как частицы ZrC). Такие частицы препятствуют рекристаллизации сплавов (см. рис. 1), так что после ТМО-I в них формируется мелкокристаллическая или полигональная (размер зёрен и полигонов от ~1 до ~3 мкм, рис. 1, *а*) структура с высокой (около 10^{10} см$^{-2}$, рис. 1, *б*) плотностью дислокаций.

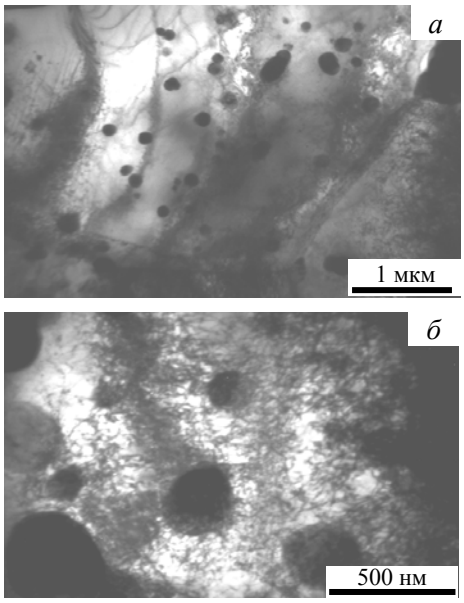

Рис. 1. Микроструктура ванадиевых сплавов (см. табл. 1) после традиционного режима обработки (ТМО-I): *а* — сплав 1; *б* — сплав 2

Результаты металлографического исследования сплавов после ТМО-I и последующих отжигов при $T \leq 1400$ ºС (рис. 2) показали, что часовые отжиги при $T = 1200$ ºС приводят к формированию неравноосных (наследующих текстуру прокатки) зёрен первичной рекристаллизации, свидетельствующих о достаточно интенсивном развитии процессов возврата дефектной субструктуры. Отсутствие признаков миграции межзёренных границ обусловлено, очевидно, их закреплением стабильными при $T \leq 1200$ ºС частицами ZrC. Эти частицы начинают интенсивно растворяться при $T \geq 1300$ ºС, определяя температуру начала активной собирательной рекристаллизации сплавов с формированием равноосных зёрен размером около 30 мкм при $T = 1300$ ºС (см. рис. 2, *б*, *д*) и более 50 мкм при $T \geq 1400$ ºС (см. рис. 2, *в*, *е*). Заметим, что в сплаве 2 после отжига при $T = 1300$ ºС (см. рис. 2, *д*) сохраняется значительное количество достаточно мелких (около 10 мкм) зёрен неправильной формы, свидетельствующих о существенных эффектах закрепления их границ частицами неметаллической фазы при этой температуре. Следовательно, температура их полного растворения или температура перехода этого сплава в однофазное состояние составляет $T \sim 1400$ ºС.

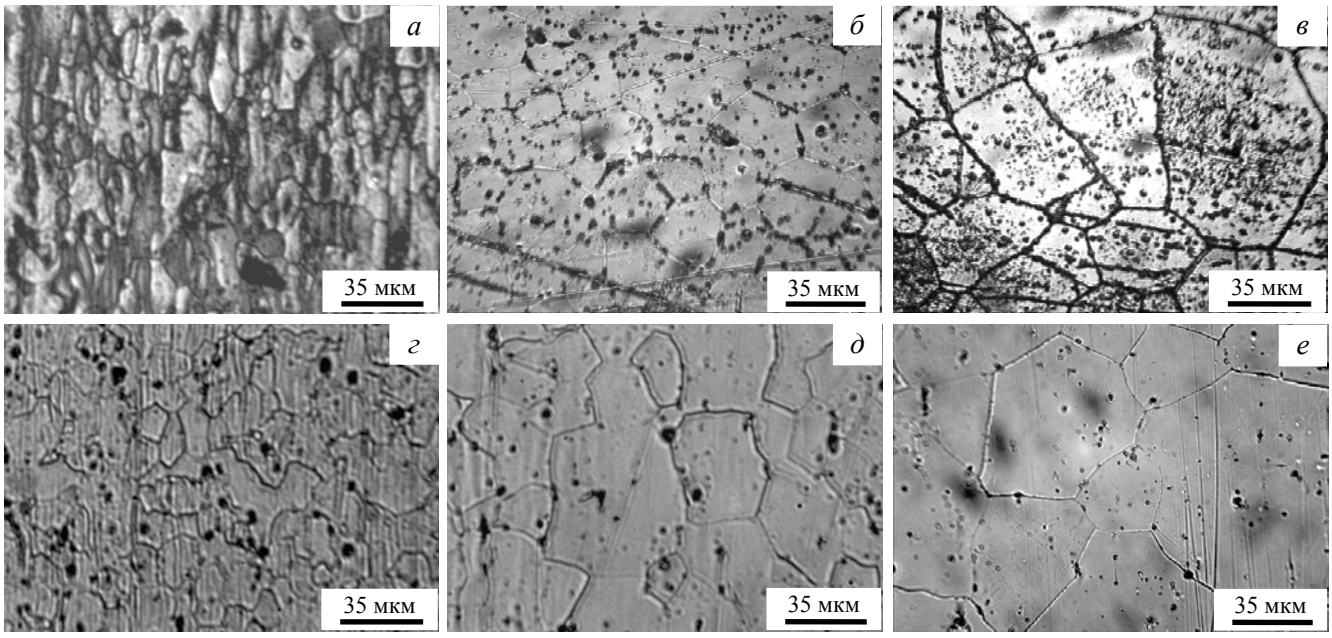

Рис. 2. Микроструктура сплавов 1 (*а*, *б*, *в*) и 2 (*г*, *д*, *е*) после ТМО-I и последующих часовых отжигов при $T = 1200$ ºС (*а*, *г*), 1300 ºС (*б*, *д*), 1400 °С (*в*, *е*)

Приведённые результаты свидетельствуют о значительно более высокой термической стабильности микроструктуры исследуемых здесь сплавов (см. табл. 1) по сравнению со сплавами системы V—4Ti—4Cr. Действительно, как показано в [7, 8], в сплавах V—4Ti—4Cr после ТМО-I температура активной собира-

тельной рекристаллизации $T_{рекр}$ ~ 1000 ºС, что на 300º ниже по сравнению с таковой в настоящей работе. По-видимому, это является результатом более высокой по сравнению с частицами стабильного оксикарбонитрида TiV(C, N, O) в сплавах V—4Ti—4Cr термодинамической стабильностью карбида циркония.

Обнаруживаемые в сплаве 1 после отжигов при $T \geq 1300$ ºС многочисленные грубодисперсные частицы второй фазы (см. рис. 2, *б*, *в*), как и в случае аналогичных термообработок сплавов V—4Ti—4Cr [7, 8], представляют собой частицы метастабильного карбида ванадия V_nC. Они выделяются в процессе охлаждения образцов после отжигов, а их размеры контролируются диффузией атомов углерода с очень низкими значениями энергии активации миграции этого элемента в ванадии [17] и скоростью охлаждения после термообработки. Известный эффект снижения барьера зарождения вторичных фаз на дефектах микроструктуры [18] приводит к тому, что плотность этих частиц максимальна на границах зёрен. После отжига при $T = 1400$ ºС на этих границах формируется сплошной слой метастабильной фазы. Это является чрезвычайно неблагоприятной особенностью микроструктуры, оказывающей отрицательное влияние на физико-механические свойства сплавов, а также на возможности модификации их гетерофазной структуры в процессе различного типа ТМО.

Сравнение микроструктуры сплавов 1 и 2 после отжигов при $T \geq 1300$ ºС свидетельствует о том, что легирование вольфрамом значительно уменьшает размер и плотность частиц метастабильного карбида ванадия как в объёме, так и на границах зёрен. Аналогичный эффект, обнаруженный в работах [19, 20] в карбидно-упрочнённых сплавах ниобия, связывается в [20] с уменьшением скорости выделения указанных частиц, обусловленным необходимостью диффузионно-контролируемого выхода из области их образования вольфрама с значительно более высокой по сравнению с углеродом энергией активации миграции.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ В УСЛОВИЯХ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ПУТЁМ ИЗМЕНЕНИЯ МЕХАНИЗМА $V_nC \rightarrow ZrC$-ПРЕВРАЩЕНИЯ

Как показано при исследовании закономерностей фазовых превращений в процессе ТМО сплавов V—4Ti—4Cr [7, 8], важным фактором формирования гетерофазной структуры этих сплавов является образование частиц стабильного оксикарбонитрида TiV(C, N, O) из метастабильных карбидов ванадия ($V_nC \rightarrow$ TiV(C, N, O)-превращение). В зависимости от кинетических условий такого превращения возможны его различные механизмы:

1-й — превращение «на месте», когда реакция образования стабильной фазы осуществляется на месте грубодисперсных метастабильных выделений V_nC и приводит к неоднородной грубодисперсной гетерофазной структуре;

2-й — путём растворения метастабильных карбидов ванадия с последующим выделением стабильной фазы из твёрдого раствора с возможностью формирования однородного по объёму высокодисперсного распределения частиц TiV(C, N, O).

Формирование в процессе традиционного режима ТМО-I высокой плотности грубодисперсных частиц второй фазы является результатом реализации 1-го из указанных здесь механизмов $V_nC \rightarrow$ TiV(C, N, O)-превращения. Кроме того, в условиях высокой неоднородности распределения легирующих элементов в слитке грубодисперсные частицы стабильной фазы могут выделиться по этому механизму уже на стадии его гомогенизации.

Исходя из этого, в процессе разработки новых режимов ТМО, обеспечивающих повышение дисперсности и однородности распределения частиц неметаллических фаз, необходимо выполнить два условия:

— исключить образование грубодисперсных частиц стабильной неметаллической фазы в процессе гомогенизации слитка;

— создать кинетические условия реализации второго из указанных механизмов превращения грубодисперсной метастабильной фазы V_nC в частицы стабильного оксикарбонитрида TiV(C, N, O) в сплавах V—4Ti—4Cr или ZrC в исследуемых в настоящей работе сплавах (см. табл. 1).

Первое условие можно выполнить повышением температуры гомогенизации слитка либо растворением выделившихся на стадии гомогенизации грубодисперсных частиц стабильного оксикарбонитрида путём термообработки образцов при температуре, превышающей температуру растворимости вторичных фаз. Как следует из представленных результатов, в настоящей работе для растворения в процессе традиционного режима технологической обработки сплавов грубодисперсных выделений ZrC (см. рис. 1) эта температура должна быть не ниже T = 1400 ºС (см. рис. 2, *д*, *е*).

Режимы технологического цикла ТМО, обеспечивающие выполнение второго условия, подбираются исходя из анализа зависимости от этих режимов величины кинетического параметра ($C_C D_C / C_{Zr} D_{Zr}$), контролирующего механизмы превращения метастабильной фазы в стабильную. Здесь C и D — концентрация и коэффициент диффузии углерода (C) и циркония (Zr) (активного карбидообразующего элемента) в сплаве. Как показано в [8], необходимые значения этого кинетического параметра достигаются при одновременном выполнении двух условий:

— уменьшении температуры промежуточных отжигов в ходе технологического цикла прокатки, обеспечивающем увеличение отношения D_C/D_{Zr};

— одновременном значительном повышении концентрации углерода в твёрдом растворе в процессе превращения. В сплавах с ОЦК-решётками это оказывается возможным в структурных состояниях с высокой плотностью дислокаций.

С учётом сказанного для исследуемых здесь сплавов (см. табл. 1) предложена новая ТМО (ТМО-II), в которой после 3-го этапа ТМО-I включён часовой отжиг образцов при T = 1400 ºС и несколько (не менее трёх) циклов ТМО «прокатка ε = 30—50% при комнатной температуре + отжиг при T = 600—700 ºС».

Электронно-микроскопическое исследование показало, что после такой обработки в обоих исследуемых сплавах при высокой плотности частиц второй фазы, выделяющихся на дислокациях и имеющих размер несколько нанометров (рис. 3, *а*), грубодисперсные выделения фаз внедрения отсутствуют.

Таким образом, представленные принципы и методы трансформации грубодисперсных выделений фаз внедрения в наноразмерные частицы неметаллических фаз применимы как к содержащим элементы внедрения (C, N, O) сплавам V—4Ti—4Cr, так и к исследуемым в настоящей работе ванадиевым сплавам с цирконием.

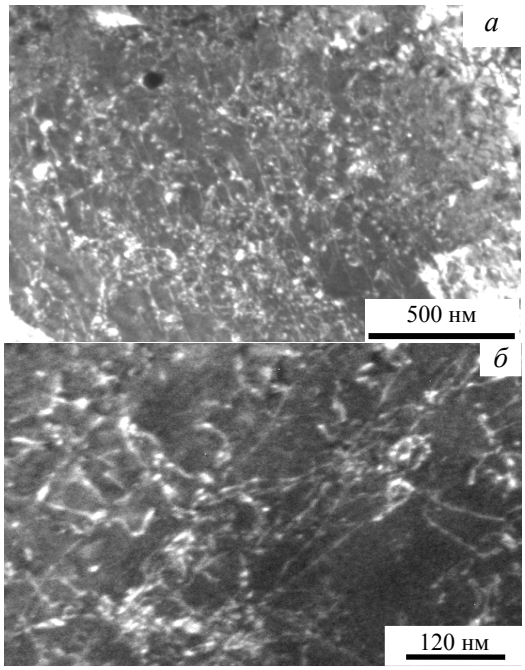

Рис. 3. Темнопольные электронно-микроскопические изображения наночастиц ZrC и дислокационной структуры сплава 2 после ТМО-II (*а*) и последующего отжига при T = 1200 ºС в течение 1 ч (*б*)

Указанные наночастицы типа ZrC имеют относительно высокую термическую стабильность. Их высокая дисперсность сохранятся в процессе термообработок при $T \leq$ 1200 ºС. Как видно на рис. 3, *б*, после отжига при T = 1200 ºС (1 ч) размер большинства частиц не превышает 10 нм. Закрепляя индивидуальные дислокации и другие элементы дефектной субструктуры, эти частицы приводят к подавлению собирательной рекристаллизации при этой температуре. Как и после традиционного режима термомеханической обработки ТМО-I, после ТМО-II собирательная рекристаллизация наблюдается в обоих исследуемых сплавах после часовых отжигов при $T \geq$ 1300 ºС. Как видно, эта температура не зависит от режима ТМО. Это обусловлено, по-видимому, тем, что она является температурой начала интенсивного растворения и коагуляции частиц ZrC, которая определяется диаграммой состояния сплавов и не зависит от таких особенностей микроструктуры, как дисперсность и объёмное содержание этих частиц. Однако эти особенности оказываются главными при изменении механических свойств.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТМО НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ОСОБЕННОСТИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ

Результаты исследования влияния режимов ТМО на механические свойства ванадиевых сплавов, совместно с полученными ранее [8, 11—13] при исследовании сплавов V—4Ti—4Cr, представлены в табл. 2 и на рис. 4. Из этих результатов выделим следующие:

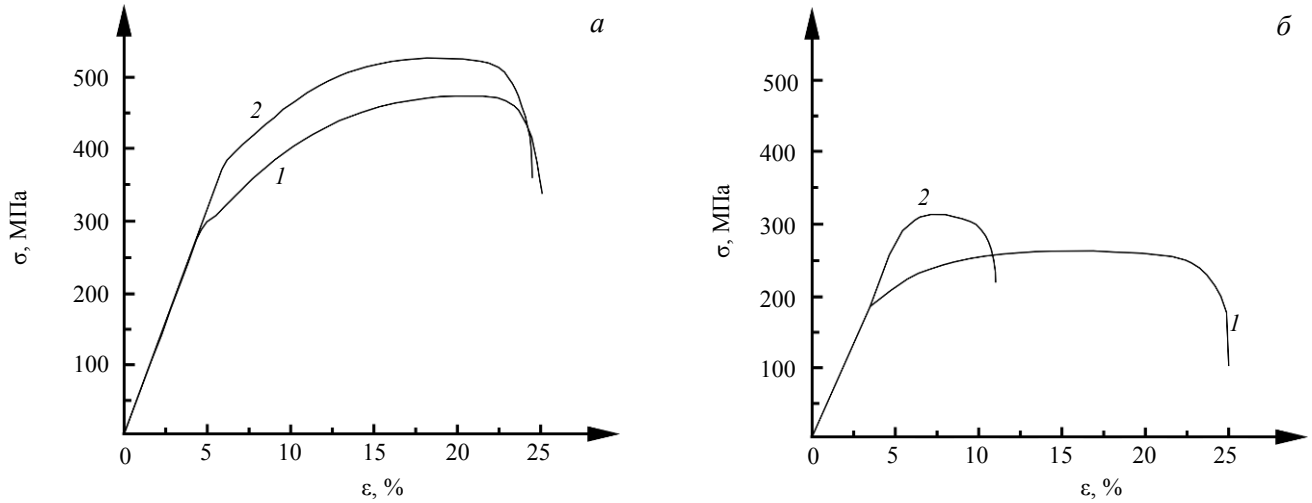

Рис. 4. Кривые деформации сплава 2 при комнатной температуре (*а*) и T = 800 ºС (*б*) после ТМО-I (*1*) и ТМО-II (*2*)

Т а б л и ц а 2. **Влияние режимов ТМО на механические свойства ванадиевых сплавов**

Режим обработки	Температура испытаний T = 20 ºС			Температура испытаний T = 800 ºС		
	$\sigma_{0,1}$, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ, %	$\sigma_{0,1}$, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ, %
	Сплав 1 (V—Cr—Zr—C, N, O)					
ТМО I	240	395	22	180	235	22
ТМО II	330—350	490	17	240—250	290—300	4—5
	Сплав 2 (V—Cr—W—Zr—C, N, O)					
ТМО I	300	480	22	190	265	22
ТМО II	380	520—540	20—21	260—270	315—320	9—10
	Сплав V—4Ti—4Cr [8, 12, 13]					
ТМО I	290—300	450—460	19—21	170—180	310—350	18—20
ТМО II	320—330	480—520	16—18	220—230	380—400	9—12
ТМО III [12, 13]	383—398	530—550	18—20	260—280	440—470	8—10

Примечание: $\sigma_{0,1}$ — предел текучести, соответствующий напряжению, при котором остаточная пластическая деформация составляет 0,1% от длины испытуемого образца; δ — величина относительного удлинения до образования шейки; $\sigma_в$ — предел прочности; ТМО-III — режим с использованием многократной всесторонней ковки [12, 13].

— после ТМО-I (традиционный режим обработки) сплавы 2 и 1 при T = 800 ºС имеют близкие к сплаву V—4Ti—4Cr прочностные характеристики, но более высокие значения пластичности как при комнатной, так и при повышенной температуре;

— легирование вольфрамом приводит к значительному (на ~25%) увеличению пределов текучести и прочности при комнатной температуре и оказывает более слабое влияние на эти характеристики при повышенной (800 ºС) температуре деформации;

— обработка по режиму ТМО-II на 30—40% увеличивает значение пределов текучести сплавов как при комнатной температуре, так и при T = 800 ºС. В сплаве 1 эти значения на ~20 МПа превышают таковые после аналогичного режима ТМО в сплаве V—4Ti—4Cr. В сплаве с вольфрамом (сплав 2) эффекты упрочнения более значительны и сравнимы с достигаемыми в сплаве V—4Ti—4Cr в процессе ТМО-III [12, 13], включающей большие пластические деформации с использованием многократной всесторонней ковки;

— в сплаве 1 эффекты упрочнения в процессе деформации при комнатной температуре сопровождаются незначительным (от ~22 до 17%) изменением величины относительного удлинения до образования шейки δ. В легированном вольфрамом сплаве 2 (см. рис. 4, *а*) эта величина практически не меняется.

Проведённое методом сканирующей электронной микроскопии исследование поверхностного рельефа и фрактографии образцов сплава 2 свидетельствует о высокой вязкости его разрушения с формированием ямочного излома (рис. 5, *а*).

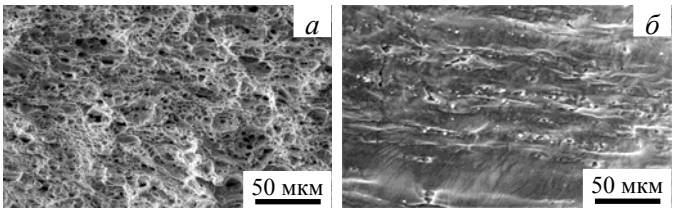

Рис. 5. Поверхность разрушения (*а*) и деформационный рельеф боковой поверхности образца в зоне образования шейки (*б*) в сплаве 2 после деформации при T = 20 ºС (сканирующая электронная микроскопия)

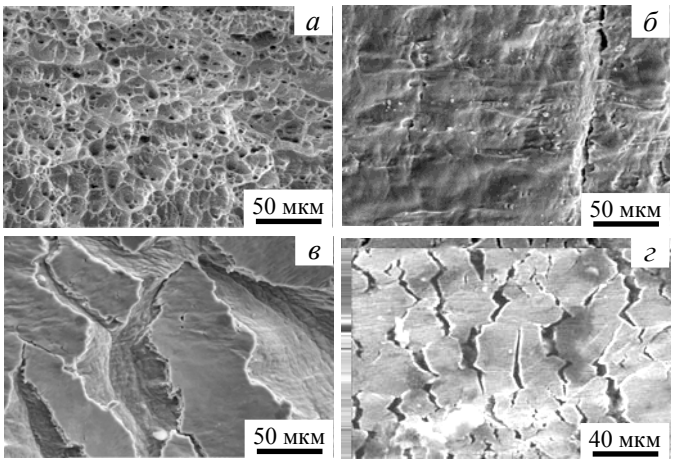

Рис. 6. Поверхность разрушения (*а*) и деформационный рельеф боковой поверхности (*б—г*) ванадиевых сплавов в зоне образования шейки после деформации при T = 800 ºС (*а—в*) и 700 ºС (*г*) (сканирующая электронная микроскопия): *а*, *б* — сплав 2 после ТМО-II; *в*, *г* — сплав V—4Ti—4Cr после ТМО-I

Более интенсивное снижение пластичности при повышении прочности наблюдается в условиях деформации при T = 800 ºС. Тем не менее в сплаве 2 уровень пластичности при этой температуре (δ ~ 9%, рис. 4, *б*, кривая *2*), несмотря на 1,5-кратное увеличение прочности, остаётся достаточно высоким. Разрушение при этой температуре так же, как и при T = 20 ºС, приводит к формированию ямочного излома (см. рис. 5, *а*), свидетельствующего о достаточно высокой вязкости разрушения.

Другой важной особенностью пластической деформации сплавов после ТМО-II является её высокая однородность вплоть до образования шейки. Это характерно как для комнатной (см. рис. 5, *б*), так и для повышенной (T = 800 ºС, рис. 6, *б*) температуры деформации.

Эта особенность обусловлена высокой однородностью структурного состояния сплавов после ТМО-II, в частности, трансформацией грубодисперсных выделений в однородно распределённые по объёму наноразмерные частицы второй фазы. При повышенной температуре высокая однородность пластической деформации в значительной степени достигается за счёт повышения температуры рекристаллизации сплавов после ТМО-II и подавления явления локализации деформации и разрушения на границах зёрен. Пример такой локализации в рекристаллизованных в процессе ТМО-I образцах сплава V—4Ti—4Cr показан на рис. 6, *в*, *г*.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Представленные результаты свидетельствуют о хороших перспективах применения сплавов ванадия системы V—Me(W, Cr)—Zr (см. табл. 1) как более жаропрочных по сравнению со сплавами системы V—Ti—Cr. Такие перспективы обусловлены:

— более высокой по сравнению с оксикарбонитридами в сплавах V—4Ti—4Cr термодинамической стабильностью карбидов ZrC, определяющей и более высокую температуру рекристаллизации сплавов;

— возможностью кардинальной модификации гетерофазной структуры (значительного повышения дисперсности и однородности пространственного распределения частиц карбидных фаз) методами трансформации грубодисперсных выделений фаз внедрения в наноразмерные частицы неметаллических фаз, подобными разработанным ранее [8, 11, 12] для сплавов системы V—4Ti—4Cr.

В исследованных сплавах (см. табл. 1) разработанные режимы ТМО (ТМО-II) обеспечивают существенное (1,5-кратное) увеличение высокотемпературной (T = 800 ºС) кратковременной прочности по сравнению с соответствующими значениями при аналогичных режимах ТМО в сплавах V—4Ti—4Cr. Более высокая по сравнению с оксикарбонитридами TiV(C, N, O) в сплавах V—4Ti—4Cr термодинамическая стабильность частиц ZrC, формирующихся в процессе ТМО Zr-содержащих сплавов, свидетельствует о хороших перспективах повышения характеристик высокотемпературной длительной прочности

в сплавах системы V—Me(W, Cr)—Zr. Эффекты повышения прочности достигаются при сохранении удовлетворительного запаса пластичности.

Перспективными для дальнейшего исследования и разработки новых сплавов и методов повышения их жаропрочности при снижении склонности к хладноломкости являются сплавы системы V—Cr—W—Zr—(C, N, O). В этих сплавах существенное увеличение предела текучести при T = 800 ºС достигнуто практически без снижения высокого ($\delta \geq 20\%$) запаса низкотемпературной пластичности, наблюдаемого при более низких значениях прочности сплава после обработки по режиму ТМО-I (см. табл. 2). Указанные особенности могут быть обусловлены:

— благоприятным влиянием вольфрама на процессы трансформации гетерофазной структуры. Это влияние заключается в снижении скорости образования и уменьшении размеров грубодисперсных частиц метастабильной фазы (карбида ванадия) в процессе охлаждения образцов на различных этапах технологической обработки слитков;

— возможностью эффективного твёрдорастворного упрочнения вольфрамом и образованием его сегрегаций на границах зёрен со снижением их склонности к зернограничному проскальзыванию при повышенной температуре.

Возможности дальнейшего повышения жаропрочности сплавов ванадия связаны с:

— необходимостью привлечения новых элементных композиций с вариацией (увеличением) объёмной доли неметаллической фазы путём контролируемого изменения составов сплавов, в первую очередь, по элементам внедрения (углероду и кислороду);

— разработкой и оптимизацией для этих сплавов режимов ТМО, обеспечивающих необходимое соотношение между характеристиками высокотемпературной прочности и низкотемпературной пластичности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты по созданию сплавов ванадия системы V—Me(Cr, W)—Zr—C путём целенаправленного их легирования элементами внедрения (C, N, O) и замещения (W, Zr) и разработки методов модифицирования (наноструктурирования) и повышения термической стабильности их гетерофазной структуры. Изученные сплавы этой системы (см. табл. 1) изготовлены в ОАО «ВНИИНМ».

В карбидноупрочнённых ванадиевых сплавах V—Cr—Zr—C—N—O (сплав 1, см. табл. 1) и V—Cr—W—Zr—C—N—O (сплав 2, см. табл. 1) изучены закономерности формирования гетерофазной структуры в зависимости от режимов их ТМО. Найден режим ТМО-II, обеспечивающий:

— кинетические условия и возможность трансформации грубодисперсных частиц метастабильного карбида ванадия в однородно распределённые по объёму наноразмерные частицы стабильной неметаллической фазы на основе карбида циркония (ZrC);

— относительно высокую термическую стабильность высокодисперсного гетерофазного состояния и подавление собирательной рекристаллизации до $T > 1200$ ºС;

— высокие эффекты дисперсного упрочнения с увеличением кратковременной прочности при сохранении значительного запаса низкотемпературной пластичности.

Перспективными для дальнейшего исследования и разработки новых ванадиевых сплавов и методов повышения их жаропрочности при снижении склонности к хладноломкости являются легированные вольфрамом сплавы системы V—Cr—W—Zr—(C, N, O). В этих сплавах существенное увеличение кратковременной высокотемпературной прочности достигнуто при сохранении характерной для исходного (до упрочнения) состояния высокой (величина относительного равномерного удлинения более 20%) низкотемпературной пластичности. Возможности дальнейшего повышения их жаропрочности связаны с вариацией (увеличением) объёмной доли неметаллической фазы путём контролируемого изменения состава сплавов по углероду и кислороду.

Исследования выполнены в рамках государственного контракта № Н.4х.45.90.12.1089 от 07.06.2012 (договор № 3508/320-11) и при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение № 8762). Исследования проведены с использованием оборудования Томского материаловедческого центра коллективного пользования ТГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Solonin M.I., Chernov V.M., Gorokhov V.A., Ioltukhovskiy A.G., Shikov A.K., Blokhin A.I.** Present status and future prospects of the Russian program for fusion low-activation materials. — J. Nucl. Mater., 2000, vol. 283—287, p. 1468—1472.
2. **Kurtz R.J., Abe K., Chernov V.M., Hoelzer D.T., Matsui H., Muroga T., Odetter G.R.** Recent progress on development of vanadium alloys for fusion. — J. Nucl. Mater., 2004, vol. 329—333, p. 47—55.
3. **Потапенко М.М., Ватулин А.В., Ведерников Г.П., Губкин И.Н., Дробышев В.А., Зурабов В.С., Солонин М.И., Чернов В.М., Шиков А.К., Паздников И.П., Рылов А.Н.** Малоактивируемые конструкционные сплавы системы V—(4—5)Ti—(4—5)Cr. — ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы, 2004, вып. 1(62), с. 152—162.
4. **Koyama M., Fukumoto K., Matsui H.** Effect of purity on high temperature mechanical properties of vanadium alloys. — J. Nucl. Mater., 2004, vol. 329—333, p. 442—446.
5. **Hatekeyama M., Watanabe H., Muroga T., Yoshida N.** The precipitation behavior of ion irradiated V—4Cr—4Ti alloys at various oxygen and nitrogen levels. — Ibid, p. 420—424.
6. **Коротаев А.Д., Тюменцев А.Н., Пинжин Ю.П., Овчинников С.В.** К вопросу о создании радиационно-стойких мелкокристаллических материалов с высокой термической стабильностью. — ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы, 2004, вып. 1(62), с. 163—172.
7. **Tyumentsev A.N., Korotaev A.D., Pinzhin Yu.P., Ditenberg I.A., Litovchenko S.V., Shuba Ya.V., Shevchenko N.V., Drobishev V.A., Potapenko M.M., Chernov V.M.** Effect of the modes of thermomechanical treatment on the formation of the heterophase and grain structure of V—4Ti—4Cr alloys. — J. Nucl. Mater., 2004, vol. 329—333, p. 429—433.
8. **Тюменцев А.Н., Коротаев А.Д., Пинжин Ю.П., Дитенберг И.А., Дробышев В.А., Потапенко М.М., Чернов В.М.** Влияние режимов термомеханической обработки на закономерности формирования гетерофазной и зеренной структуры сплавов V—4Ti—4Cr. — ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы, 2004, вып. 2(63), с. 111—122.
9. **Тюменцев А.Н., Пинжин Ю.П., Овчинников С.В., Дитенберг И.А., Коротаев А.Д., Шуба Я.В., Чернов В.М., Потапенко М.М.** Особенности формирования наноструктурных состояний при больших пластических деформациях сплава V—4%Ti—4%Cr. — Перспективные материалы, 2006, № 1, с. 5—19.
10. **Крюкова Л.М., Потапенко М.М., Чернов В.М., Иванов А.Н., Тюменцев А.Н., Пинжин Ю.П., Овчинников С.В.** Особенности структурных изменений в процессе термообработок сплава V—4Cr—4Ti. — ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы, 2006, вып. 1(66), с. 152—162.
11. **Пинжин Ю.П., Тюменцев А.Н., Литовченко И.Ю., Овчинников С.В., Дитенберг И.А., Шевченко Н.В., Коротаев А.Д., Потапенко М.М., Чернов В.М.** Влияние режимов термомеханической обработки на микроструктуру и механические свойства сплавов V—4Ti—4Cr. — Физическая мезомеханика, 2004, т. 7 (спец. выпуск), ч. 2, с. 223—226.
12. **Гриняев К.В., Дитенберг И.А., Тюменцев А.Н., Чернов В.М.** Влияние режимов многократного всестороннего прессования на микроструктуру и механические свойства сплава системы V—4%Ti—4%Cr. — Перспективные материалы (спец. выпуск), 2009, № 7, с. 89—93.
13. **Тюменцев А.Н., Коротаев А.Д., Пинжин Ю.П., Дитенберг И.А., Овчинников С.В., Литовченко И.Ю., Чернов В.М., Потапенко М.М., Крюкова Л.М., Дробышев В.А.** Способ термомеханической обработки сплавов на основе ванадия. Патент на изобретение № 2360012. — Бюл. № 18, опубл. 27.06.2009.
14. **Тюменцев А.Н., Коротаев А.Д., Пинжин Ю.П., Дитенберг И.А., Овчинников С.В., Литовченко И.Ю., Гриняев К.В., Чернов В.М., Потапенко М.М., Дробышев В.А.** Способ обработки сплавов на основе ванадия системы V—4Ti—4Cr. Патент на изобретение № 2445400. — Бюл. № 8, опубл. 20.03.2012.
15. **Тюменцев А.Н., Коротаев А.Д., Пинжин Ю.П., Дитенберг И.А., Овчинников С.В., Литовченко И.Ю., Чернов В.М., Потапенко М.М., Дробышев В.А.** Способ химико-термической обработки ванадиевых сплавов, легированных хромом и титаном. Патент на изобретение № 2463377. — Бюл. № 2, опубл. 10.10.2012.
16. **Потапенко М.М., Шиков А.К., Чернов В.М., Ведерников Г.П., Губкин И.Н., Дробышев В.А., Зурабов В.С.** Получение слитков и плоского проката из малоактивируемых ванадиевых сплавов повышенной чистоты. — ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы, 2005, вып. 1(64), с. 340—347.
17. **Chang H.I., Viswanadham R.K., Wert C.A.** Age-hardening in V—C and Nb—C systems. — Met. Trans., 1974, vol. 5, p. 1907—1917.
18. **Чуистов К.В.** Старение металлических сплавов. — Киев: Наукова думка, 1985. 232 с.
19. **Остерман Ф., Болленрат Ф.** Дисперсионное твердение ниобиевого сплава D-43. — В кн.: Новые тугоплавкие металлические материалы. — М.: Мир, 1971, с. 130—155.
20. **Ostermann F.** Controlling carbide dispersions in niobium base alloys. — Less-Common Metals, 1971, vol. 25, p. 243—256.

Статья поступила в редакцию 9 октября 2013 г.
Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Термоядерный синтез, 2014, т. 37, вып. 1, с. 18—26.