

УДК 538.911; 669.292.5; 620.186.8

EDN AEGNEJ

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА ВАНАДИЕВЫХ СПЛАВОВ

**И.А. Дитенберг^{1,2}, А.Н. Тюменцев^{1,2}, В.М.Чернов³, И.В. Смирнов^{1,2}, К.В. Гриняев^{1,2},
Ю.П. Пинжин², Д.А. Осипов^{1,2}, А.Д. Коротаев^{1,2}**

¹ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

² НИ Томский государственный университет, г. Томск

³АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва
ditenberg_i@mail.ru

Обобщены результаты исследования механических свойств ванадиевых сплавов разных систем в зависимости от режимов термомеханической и химико-термической обработки. Выявлены основные факторы, определяющие уровень кратковременной высокотемпературной прочности. Проведен анализ эффективности механизмов упрочнения при высоких температурах. Определены интервалы термической стабильности прочностных свойств в зависимости от температуры испытаний и структурно-фазового состояния сплавов.

Ключевые слова: сплавы ванадия, термомеханическая обработка, химико-термическая обработка, механические свойства, термическая стабильность

HIGH-TEMPERATURE PROPERTIES OF VANADIUM ALLOYS

**I.A. Ditenberg^{1,2}, A.N. Tyumentsev^{1,2}, V.M. Chernov³, I.V. Smirnov^{1,2}, K.V. Grinyaev^{1,2},
Yu.P. Pinzhin², D.A. Osipov^{1,2}, A.D. Korotaev^{1,2}**

¹Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Tomsk

²National Research Tomsk State University, Tomsk

³JSC «A. A. Bochvar High-tech Research Institute of Inorganic Materials», Moscow

The results of the study of high-temperature properties of vanadium alloys of different systems depending on thermomechanical and chemical-heat treatment modes were summarized. The main factors determining the level of short-term high-temperature strength were identified. The analysis of strengthening mechanisms effectiveness at high temperatures was carried out. The intervals of strength properties thermal stability were determined depending on the test temperature and the structural-phase state of the alloys.

Key words: vanadium alloys, thermomechanical treatment, chemical-heat treatment, mechanical properties, thermal stability

Введение

Благодаря таким характеристикам, как низкая плотность, малое сечение захвата тепловых нейтронов, хорошая коррозионная стойкость в жидких теплоносителях, малоактивируемые сплавы на основе ванадия рассматриваются в качестве перспективных конструкционных материалов для энергетических установок новых поколений [1 – 16]. Среди особых требований, предъявляемых

к материалам такого класса, можно выделить обеспечение длительной высокотемпературной прочности (жаропрочности) при сохранении необходимого уровня низкотемпературной пластичности (технологичности) [6 – 15].

На рис 1 и 2 приведено обобщение литературных данных по исследованию температурной зависимости предела текучести ($\sigma_{0,1}$) ванадиевых сплавов разного состава в интервале температур (20 – 1000 °C) [17 – 25].

Рис. 1. объединяет данные по влиянию элементного состава, включая элементы замещения и внедрения, на значения предела текучести при разных температурах.

Отдельно на рис. 2 приведены данные по сплавам ванадия, которые получены консолидацией порошков после предварительной механической активации.

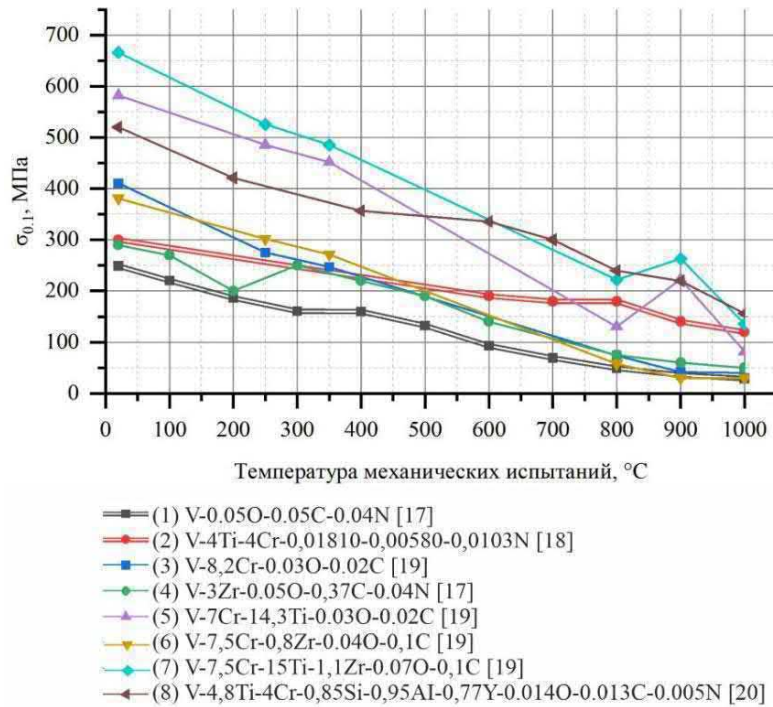


Рис. 1. Влияние элементного состава на температурную зависимость предела текучести сплавов ванадия

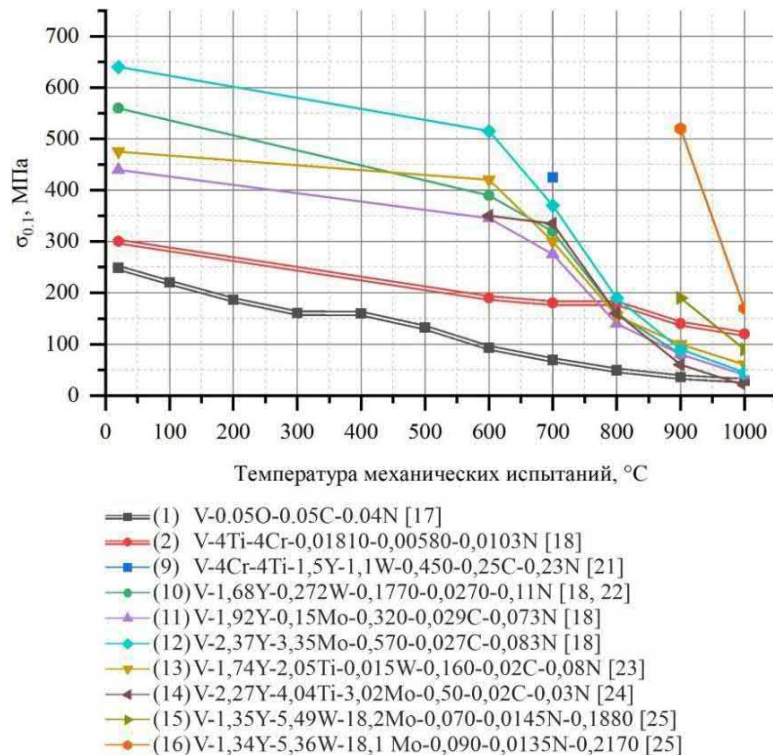


Рис. 2. Влияние элементного состава на температурную зависимость предела текучести сплавов ванадия, полученных консолидацией порошков после предварительной механической активации

На обоих рисунках для наглядного сопоставления приведены данные по ванадию [17] и сплаву системы V-4Ti-4Cr [18], которая на сегодняшний день является одной из наиболее изучаемых систем сплавов данного класса.

Общей особенностью представленных на рис. 1 сплавов является относительно резкое снижение значений предела текучести по мере повышения температуры. Значения предела текучести представленных на рис. 1 сплавов при 800 °С не превышают 250 МПа. При этом резкое снижение значений предела текучести характерно для сплавов с наиболее высокими его значениями при 20 °С. Заметим, что сплавы 7 и 8, относящиеся к системе V-Ti-Cr, демонстрируют уровень кратковременной прочности около 220 и 240 МПа соответственно [19, 20]. Это выше по сравнению со сплавом 2, характеризующимся 180 МПа. После увеличения температуры испытаний до 900 °С предел текучести этих сплавов выше 220 МПа. Эти сплавы характеризуются эффективным дисперсным упрочнением, которое обеспечивает прочностные характеристики при высоких температурах. Резкое увеличение предела текучести сплавов 5 и 7 при 900 °С, по-видимому, связано с эффектами динамического старения, выделения и роста частиц в процессе высокотемпературного растяжения. Наличие дисперсного упрочнения стабильными в температурном отношении дисперсными частицами вторых фаз в сплавах 2, 7 и 8 обеспечивает значения предела текучести даже при 1000 °С на уровне 120 МПа (сплав 2), 135 МПа (сплав 7) и 160 МПа (сплав 8).

Полученные путем механической активации с последующей консолидацией сплавы 10 – 13 характеризуются более плавным снижением значений предела текучести в температурной области от 20 до 600 °С (рис. 2). В то же время повышение температуры до 700 °С сопровождается резким снижением значений предела текучести этих сплавов. Это снижение усиливается в температурном интервале от 700 до 800 °С, и, несмотря на различия в поведении в предшествующем температурном интервале, почти идентично для сплавов 10 – 14 (рис. 2). Значения предела текучести сплавов 10 – 14 находятся в узком интервале от 130 до 190 МПа, соизмеримы со сплавом 2. Повышение температуры испытаний до 900 °С сопровождается снижением свойств сплавов 10 – 14 до значений ниже 100 МПа, в то время как сплав 2 демонстрирует 140 МПа. При данной температуре высокий уровень свойств ~ 520 МПа демонстрирует сплав 16, и приемлемые свойства,

на уровне 200 МПа, проявляются сплавом 15. Следует заметить, что сплавы 15 и 16 характеризуются высоким содержанием вольфрама и молибдена. При повышении температуры испытаний до 1000 °С свойства этих сплавов резко снижаются.

Хорошо известно, что следствием высокой химической активности тугоплавких компонентов к примесям внедрения (С, N, O) является формирование твердых растворов и частиц вторых фаз [26], что переводит сплавы ванадия в разряд гетерофазных материалов. В таких композитных материалах наличие наноразмерных неметаллических включений (карбидов, оксидов, оксикарбонитридов и т.д.) в металлической матрице обеспечивает реализацию дисперсного упрочнения по механизму Орована [27]. В соответствии со сложившимися физическими представлениями основными механизмами упрочнения гетерофазных сплавов при низких температурах являются деформационное, твердорастворное и дисперсное/дисперсионное упрочнение [27–35]. Обеспечение высокотемпературной прочности (при $T > 0.6 T_{\text{плвл.}}$) реализуется за счет дисперсного упрочнения, для повышения эффективности которого требуется оптимизация элементного и фазового состава. При этом определяющим фактором является термическая стабильность наноразмерных частиц неметаллических фаз. При совместной реализации дисперсного плюс субструктурного упрочнения такие частицы не только блокируют дислокационную субструктуру, но и эффективно закрепляют границы зерен и субзерен, что приводит к подавлению процессов рекристаллизации [34,35].

Таким образом, одним из направлений решения проблемы высокотемпературной прочности малоактивируемых ванадиевых сплавов является разработка новых систем путем их целенаправленного легирования элементами замещения, обеспечивающими, в том числе, возможность формирования необходимых для дисперсного упрочнения наноразмерных частиц неметаллических фаз с высокой термической стабильностью. Кроме того, требуется разработка методов модификации гетерофазной и зеренной структуры с целью эффективной совместной реализации субструктурного и дисперсного упрочнения. При этом речь идет как о термомеханических, так и о химико-термических обработках. Первые, как известно [16, 36-38], позволяют модифицировать грубодисперсные частицы метастабильных карбидов и оксикарбонитридов в стабильные карбиды

высокой дисперсности и фактически обеспечивают карбидизацию из внутренних источников. В то время как вторые, путем введения кислорода методом низкотемпературного диффузионного легирования, обеспечивают повышение объемной доли мелкодисперсных частиц на фоне общего увеличения объемной доли второй фазы [31, 34, 35, 39, 40].

В настоящей работе обобщены результаты исследования высокотемпературных свойств ванадиевых сплавов разных систем в зависимости от режимов термомеханической и химико-термической обработки. Выявлены интервалы термической стабильности прочностных свойств в зависимости от темпе-

ратуры испытаний и структурно-фазового состояния сплавов. Проведен анализ факторов, определяющих уровень кратковременной высокотемпературной прочности и эффективности механизмов упрочнения при высоких температурах.

Материалы и методы исследования

В работе использованы малоактивируемые ванадиевые сплавы производства АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» (г. Москва), составы которых приведены в таблице 1.

Таблица 1

Элементный состав использованных в работе ванадиевых сплавов (ат. %)

№	Сплав	Cr	Zr	W	Ta	Ti	O	N	C
1	V–Ti–Cr	4,26	-	-	-	4,47	0,06	0,04	0,05
2	V–Zr–C	-	1,34	-	-	-	0,13	0,04	1,06
3	V–Cr–W–Zr–1	8,62	0,66	0,04	-	-	0,04	0,04	0,04
4	V–Cr–W–Zr–2	4,41	1,00	2,23	-	-	0,07	0,04	0,09
5	V–Cr–W–Zr–3	3,09	0,35	2,04	-	-	0,1	0,036	0,47
6	V–Cr–Ta–Zr–1	6,99	0,46	-	1,80	-	0,17	0,03	0,14
7	V–Cr–Ta–Zr–2	4,27	0,83	-	1,85	-	0,2	0,06	0,14

Образцы указанных выше сплавов (таблица 1) подвергали термомеханической обработке по режимам ТМО-I [16, 36] и модифицированной ТМО-II [16, 37, 38], обеспечивающей более эффективное наноструктурирование гетерофазной структуры путем реализации механизма фазовых превращений посредством растворения метастабильных карбидов ванадия с последующим выделением стабильной фазы из твердого раствора. Кроме того, использованы режимы ТМО-III и ТМО-IV [41, 42], которые являются по своей сути вариациями ТМО-II, - при их реализации вместо деформации прокаткой применяется всестороннее прессование. Перед обработкой сплавы подвергали гомогенизирующему отжигу при соответствующих температурах. Заключительный вакуумный отжиг продолжительностью 1 час. проводился при температуре 1000 или 1100 °С.

Химико-термическая обработка (ХТО) сплавов № 3, 4, 6 из таблицы 1 методом низкотемпературного диффузионного легирования проведена по режимам, подробно представленным

в [31, 34, 35, 39, 40].

Механические испытания образцов проведены методом активного растяжения со скоростью деформации $\dot{\epsilon} \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ в вакууме ($4 \cdot 10^{-5} \text{ Торр}$) при температурах ($T_{\text{и}}$) 20 °С, 800 °С, 900 °С, 1000 °С. Испытания образцов в форме двойных лопаток с размерами рабочей части 13 мм · 2 мм · 1 мм выполнены на универсальной вакуумной испытательной машине типа Поляни с подвижным нижним захватом. Значения предела текучести ($\sigma_{0,1}$) и относительного удлинения (δ) определяли по кривым деформации, полученным в процессе растяжения.

Результаты исследования и их обсуждение

В таблице 2 приведены значения предела текучести и относительного удлинения сплава V–Ti–Cr при разных температурах в зависимости от режима ТМО. После стандартной обработки (ТМО-I) со стабилизацией при 1000 °С значения предела текучести

при 20 и 800 °С почти совпадают с данными работы [18] (рис. 1 сплав 2). При этом относительное удлинение, характеризующее пластичность сплава как при 20 °С, так и при 800 °С, составляет около 20%. Обработка по режиму ТМО-II с такой же стабилизацией

приводит к 10% и 30% увеличению предела текучести при 20 и 800 °С соответственно. Следует заметить, что усредненные значения относительного удлинения снижаются при 20 °С до 17%, а при 800 °С до 10,5 %.

Таблица 2

Влияние режимов ТМО на предел текучести ($\sigma_{0,1}$) и относительное удлинение (δ) сплава V-Ti-Cr [42, 43]

Режим обработки	$T_{и} = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$		$T_{и} = 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$		$T_{и} = 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$	
	$\sigma_{0,1}$, МПа	δ , %	$\sigma_{0,1}$, МПа	δ , %	$\sigma_{0,1}$, МПа	δ , %
ТМО-I	290 – 307	19 – 21	172 – 183	18 – 20	-	-
ТМО-II	321 – 335	16 – 18	227 – 238	9 – 12	-	-
ТМО-III	377 – 383	23 – 24	269 – 285	13 – 15	241 – 255	13 – 14
ТМО-IV	395 – 420	15 – 17	338 – 372	11 – 12	-	-

Более высокий уровень прочностных свойств на сплаве V-Ti-Cr получен в результате использования ТМО с реализацией деформационного воздействия методом всестороннего прессования. Значения предела текучести при 20 °С после режима ТМО-III со стабилизацией при 1000 °С на 27% выше по сравнению со стандартным режимом, а при 800 °С предел текучести увеличивается на 56%. Важно отметить, что такое существенное повышение прочности сопровождается увеличением пластичности при 20 °С до 23,5%. Более того, в случае растяжения при 900 °С значения предела текучести снижаются относительно растяжения при

800 °С всего на ~ 30 МПа. Это свидетельствует о высокой термической стабильности получаемых структурно-фазовых состояний. В случае понижения температуры стабилизирующего отжига до 900 °С (режим ТМО-IV) наблюдается увеличение предела текучести сплава V-Ti-Cr при 20 °С на 36,5%, а при 800 °С в 2 раза относительно ТМО-I. При этом уровень пластичности идентичен режиму ТМО-II.

В таблице 3 приведены значения предела текучести и пластичности сплава V-Zr-C, характеризующегося самым высоким содержанием Zr и C (таблица 1), в зависимости от режима ТМО и температуры испытаний.

Таблица 3

Влияние режимов ТМО на механические свойства сплава V-Zr-C [44, 45]

Режим обработки	$T_{и} = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$		$T_{и} = 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$	
	$\sigma_{0,1}$, МПа	δ , %	$\sigma_{0,1}$, МПа	δ , %
ТМО-I	280 – 300	16 – 23	170 – 190	14 – 17
ТМО-II (1000 °С)	370 – 400	14 – 17	250 – 280	14 – 18
ТМО-II (900 °С)	490 – 580	12 – 13	280 – 330	11 – 12

После ТМО-I значения предела текучести и пластичность сплава V-Zr-C при 20 °С и 800 °С (таблица 3) сопоставимы со значениями этих величин после аналогичной обработки сплава V-Ti-Cr. Реализация режима ТМО-II приводит к повышению предела текучести как при 20 °С, так и при 800 °С на 35 и 47 % соответственно. При этом незначительно снижается пластич-

ность при 20 °С. В случае снижения температуры стабилизирующего отжига после ТМО-II до 900 °С предел текучести при 20 °С увеличивается на 85%, а при 800 °С на 60%. Важно заметить, что в обоих случаях пластичность остается на приемлемом технологическом уровне (таблица 3). Таким образом, применение ТМО-II для модификации структурно-фазового состо-

яния сплава V–Zr–C характеризуется более высоким эффектом повышения прочности по сравнению со сплавом V–Ti–Cr, что, прежде всего, связано с высокой объемной долей второй фазы, участвующей в дисперсном упрочнении материала.

В таблице 4 приведены значения предела текучести и относительного удлинения сплава V–Cr–W–Zr–1 с низким содержанием W (таблица 1) после ТМО-I и ТМО-II со стабилизацией при 1000 °С. После ТМО-I значения предела текучести данного сплава при 20 и 800 °С ниже по сравнению со сплавом V–Ti–Cr после аналогичной обработки (таблица 2).

Но при этом наблюдается очень высокий уровень пластичности (до 28%) как при 20 °С, так и при 800 °С.

Применение ТМО-II способствует повышению предела текучести при 20 и 800 °С на 43 и 36% соответственно. Пластичность находится при этом на приемлемом технологическом уровне. В случае растяжения при 900 °С, значения предела текучести сопоставимы с тем, что наблюдается при 800 °С после ТМО-I. В целом, специфика изменения свойств сплава V–Cr–W–Zr–1 в зависимости от режима ТМО во многом аналогична сплаву V–Ti–Cr (таблица 2).

Таблица 4

Предел текучести ($\sigma_{0,1}$) и относительное удлинение (δ) сплава V–Cr–W–Zr–1 после ТМО-I и ТМО-II со стабилизацией при 1000 °С [46]

Режим обработки	$T_{и} = 20\text{ °С}$		$T_{и} = 800\text{ °С}$		$T_{и} = 900\text{ °С}$	
	$\sigma_{0,1}$, МПа	δ , %	$\sigma_{0,1}$, МПа	δ , %	$\sigma_{0,1}$, МПа	δ , %
ТМО-I	228 – 252	22 – 28	171 – 189	24 – 28	-	-
ТМО-II	327 – 361	15 – 25	233 – 257	6 – 10	166 – 180	14 – 28

Значения предела текучести и относительного удлинения сплава V–Cr–W–Zr–2, характеризуемого более высоким содержанием Zr и С (таблица 1), после ТМО по режимам I и II с заключительным отжигом при температуре 1000 °С приведены в таблице 5.

Таблица 5

Предел текучести и относительное удлинение сплава V–Cr–W–Zr–2 после ТМО по режимам I и II. Температура заключительного отжига 1000 °С [46]

Режим обработки	$T_{и} = 20\text{ °С}$		$T_{и} = 800\text{ °С}$		$T_{и} = 900\text{ °С}$	
	$\sigma_{0,1}$, МПа	δ , %	$\sigma_{0,1}$, МПа	δ , %	$\sigma_{0,1}$, МПа	δ , %
ТМО-I	290 – 310	19 – 31	181 – 199	17 – 33	-	-
ТМО-II	361 – 399	19 – 29	257 – 275	8 – 16	180 – 200	19 – 41

Как видно, при 20 °С значения предела текучести сплава V–Cr–W–Zr–2, подвергнутого ТМО-II, увеличиваются по сравнению со значениями после ТМО-I более чем на $\approx 25\%$ (таблица 5). При этом пластичность сплава практически не меняется, оставаясь на высоком уровне. В условиях растяжения при 800 °С сплав после ТМО-II демонстрирует 40% увеличение предела текучести на фоне почти двукратного снижения пластичности по сравнению с ТМО-I. В случае растяжения при 900 °С обработка ТМО-II обеспечивает те же значения предела текучести, что наблюдались после ТМО-I при 800 °С. При этом пластичность сплава при 900 °С существенно выше.

Сравнение свойств сплавов V–Cr–W–Zr–1 и V–Cr–W–Zr–2 (таблицы 4 и 5) показывает, что

для обоих сплавов при 900 °С значения предела текучести близки к значениям, наблюдаемым на этих сплавах после ТМО-I в условиях растяжения при 800 °С (таблицы 4 и 5). Этот факт свидетельствует о повышении термической стабильности механических свойств образцов, подвергнутых ТМО-II, на 100 °С по сравнению с ТМО-I. Кроме того, эти сплавы демонстрируют тот факт, что увеличение концентрации активного фазообразующего элемента (Zr) и С способствует увеличению значений предела текучести во всех условиях испытаний.

Сплавы V–Cr–W–Zr–3 и V–Cr–Ta–Zr–1 характеризуются низкой концентрацией Zr (таблица 1), являющегося основным фазообразующим элементом. При этом концентрация

углерода в сплаве V–Cr–Ta–Zr–1 почти в 3 раза ниже по сравнению со сплавом V–Cr–W–Zr–2.

В таблице 6 на примере сплава V–Cr–W–Zr–3 продемонстрировано влияние температуры стабилизирующего отжига ($T_{\text{стаб}}$) после ТМО-I на значения предела текучести и пластичности. Как видно, незначительное изме-

нение температуры (на 50 °С) приводит к повышению значений предела текучести в среднем почти на 10 МПа как при 20 °С, так и при 800 °С. При этом интервал разброса значений пластичности незначительно смещается в сторону уменьшения значений при 20 °С и в сторону увеличения при 800 °С.

Таблица 6

Предел текучести и пластичность сплава V–Cr–W–Zr–3 после ТМО-I с часовыми стабилизирующими отжигами при разных температурах [47]

$T_{\text{стаб.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{и}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{0.1}, \text{МПа}$	$\delta, \%$
1050	20	324 – 352	20 – 30
	800	128 – 138	37 – 55
1100	20	333 – 361	18 – 28
	800	130 – 154	42 – 58

На этом же сплаве продемонстрировано влияние температуры гомогенизирующего отжига ($T_{\text{г}}$) на значения предела текучести и пластичность в случае реализации режима ТМО-II со ступенчатым (700 °С (1 ч) + 950 °С (1 ч) + 1100 °С (1 ч)) стабилизирующим отжигом с финальной температурой 1100 °С (таблица 7) [47]. Как видно, повышение температуры гомогенизации сопровождается увеличением значений предела текучести сплава

V–Cr–W–Zr–3 как при 20 °С, так и при 800 °С. Изменение $T_{\text{г}}$ на 200 °С обеспечивает рост предела текучести при 20 °С почти на 20%, а при 800 °С на 28,5%. При этом наблюдаются очень высокие значения пластичности. При 20 °С ее значения практически не зависят от температуры гомогенизации, в то время как при 800 °С происходит существенное увеличение интервала разброса значений пластичности в случае гомогенизации при 1600 °С.

Таблица 7

Предел текучести и пластичность сплава V–Cr–W–Zr–3 после ТМО-II с разной температурой гомогенизации ($T_{\text{г}}$) [47]

$T_{\text{г}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{и}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{0.1}, \text{МПа}$	$\delta, \%$
1400	20	310 – 342	18 – 26
	800	128 – 138	42 – 48
1500	20	363 – 393	17 – 25
	800	142 – 156	37 – 47
1600	20	377 – 399	17 – 25
	800	165 – 177	33 – 59

В таблице 8 приведены значения предела текучести и относительного удлинения сплава V–Cr–W–Zr–1 после ТМО-I и ТМО-II с температурой стабилизационного отжига 1100 °С [46].

Сопоставление с таблицей 4 показывает, что рост значений предела текучести после ТМО-I со стабилизирующим отжигом при 1100 °С, по сравнению со стабилизацией при 1000 °С, составляет при комнатной температуре ~ 9%. В то же время после ТМО-II со стабилизацией при 1100 °С сплав характеризуется

снижением значений предела текучести почти на 9%. Важно отметить, что снижение прочностных свойств происходит на фоне почти неизменной пластичности. В условиях растяжения при 800 °С после ТМО-I стабилизационный отжиг не оказывает влияния на предел текучести и пластичность сплава. В то же время после ТМО-II стабилизационный отжиг при 1100 °С приводит к снижению значений предела текучести на 15%, что сопровождается почти двукратным увеличением пластичности.

Таблица 8

Предел текучести и относительное удлинение сплава V–Cr–W–Zr–1 после ТМО-I и ТМО-II с температурой стабилизационного отжига 1100 °С [46]

Режим обработки	T _и = 20 °С		T _и = 800 °С	
	σ _{0,1} , МПа	δ, %	σ _{0,1} , МПа	δ, %
ТМО-I	266 – 294	22 – 28	175 – 193	18 – 26
ТМО-II	289 – 319	21 – 27	200 – 222	13 – 17

Значения предела текучести и относительного удлинения сплава V–Cr–W–Zr–2 после ТМО-I и ТМО-II с температурой стабилизационного отжига 1100 °С приведены в таблице 9 [46].

Таблица 9

Предел текучести и относительное удлинение сплава V–Cr–W–Zr–2 после ТМО-I и ТМО-II с температурой стабилизационного отжига 1100 °С [46]

Режим обработки	T _и = 20 °С		T _и = 800 °С	
	σ _{0,1} , МПа	δ, %	σ _{0,1} , МПа	δ, %
ТМО-I	304 – 336	17 – 27	185 – 205	13 – 27
ТМО-II	321 – 353	18 – 32	203 – 225	16 – 30

Аналогично сплаву V–Cr–W–Zr–1, отжиг при 1100 °С после ТМО-I способствует росту значений предела текучести сплава V–Cr–W–Zr–2 по сравнению со стабилизацией при 1000 °С (таблица 5). При 20 °С увеличение предела текучести сплава V–Cr–W–Zr–2 составляет ~ 6,5%, а при 800 °С около 2,5%. Пластичность сплава при этом незначительно снижается. В случае ТМО-II, повышение температуры стабилизирующего отжига сопровождается снижением значений предела текучести сплава V–Cr–W–Zr–2 на ~ 10% и 20% соответственно при 20 и 800 °С. Пластичность при 20 °С почти не меняется, в то время как при 800 °С ее значения с учетом разброса увеличиваются почти в два раза.

В таблице 10 приведены значения предела текучести и пластичности сплава V–Cr–Ta–Zr–1 после обработок по режимам ТМО-I и ТМО-II со стабилизацией при 1100 °С.

Применение ТМО-II на фоне исходно низких значений обеспечивает 13% увеличение значений предела текучести при 800 °С, достигая показателей сплава V–Ti–Cr после ТМО-I (таблица 2). При этом сплав V–Cr–Ta–Zr–1 во всех случаях демонстрирует очень высокую пластичность. Такой низкий уровень прочностных свойств, по нашему мнению, связан с недостаточной концентрацией циркония, что не обеспечивает формирование необходимой объемной доли второй фазы.

Таблица 10

Влияние режима термомеханической обработки на предел текучести и пластичность сплава системы V–Cr–Ta–Zr–1 при разных температурах [48]. Температура стабилизационного отжига 1100 °С

Режим обработки	T _и = 20 °С		T _и = 800 °С	
	σ _{0,1} , МПа	δ, %	σ _{0,1} , МПа	δ, %
ТМО-I	258 – 268	20 – 28	156 – 164	21 – 32
ТМО-II	305 – 315	27 – 29	144 – 185	24 – 31

Сплавы V–Cr–Ta–Zr–2 и V–Cr–W–Zr–2 характеризуются двукратным и полуторакратным увеличением концентрации циркония относительно сплавов V–Cr–Ta–Zr–1 и V–Cr–W–Zr–1 соответственно (таблица 1). Кроме того, в сплаве V–Cr–W–Zr–2 концентрация углерода почти в два раза выше по сравнению со спла-

вом V–Cr–W–Zr–1. Такая модификация элементного состава обеспечивает повышение объемной доли второй фазы и, в частности, наноразмерных частиц, участвующих в дисперсном упрочнении. Значения предела текучести и пластичности сплавов V–Cr–W–Zr–3 и V–Cr–Ta–Zr–2 в зависимости от режима ТМО приведены в таблице 11.

Таблица 11

Предел текучести и пластичность сплавов V–Cr–W–Zr–2 и V–Cr–Ta–Zr–2 в зависимости от ТМО и температуры испытаний. Температура стабилизационного отжига 1050 °С

Сплав	V–Cr–W–Zr–2				V–Cr–Ta–Zr–2	
	ТМО-I		ТМО-II		ТМО-I	
Т _и , °С	20	800	20	800	20	800
σ _{0.1} , МПа	322 – 342	147 – 153	438 – 460	213 – 227	401 – 417	217 – 233
δ, %	18 – 24	35 – 43	15 – 21	13 – 19	16 – 22	17 – 23

При температуре 20 °С изучаемые сплавы характеризуются существенными различиями в значениях предела текучести (таблица 11). В частности, применение ТМО-II обеспечивает увеличение предела текучести сплава V–Cr–W–Zr–2 на 35%. При этом сплав V–Cr–Ta–Zr–2 даже после ТМО-I характеризуется очень высоким, сопоставимым уровнем прочности.

Увеличение предела текучести сплава V–Cr–W–Zr–2 после ТМО-II происходит на фоне незначительного снижения пластичности. Аналогичные значения пластичности демонстрирует и сплав V–Cr–Ta–Zr–2 после ТМО-I.

При 800 °С значения предела текучести сплава V–Cr–W–Zr–2 (ТМО-I) являются крайне низкими и сопоставимы со значениями, которые демонстрируют сплавы V–Cr–Ta–Zr–1 и V–Cr–W–Zr–2 после аналогичной обработки и некоторых вариантов ТМО-II (таблицы 5, 6, 8,

9). При этом данный сплав проявляет очень высокую пластичность (таблица 11). После ТМО-II предел текучести сплава V–Cr–W–Zr–2 увеличивается более чем на 45%, и получаемые значения сопоставимы с тем, что наблюдается на сплаве V–Cr–W–Zr–1 после аналогичной обработки (таблица 8). В случае сплава V–Cr–Ta–Zr–2, даже после ТМО-I значения предела текучести на несколько МПа выше (таблица 10). При этом и пластичность сплава V–Cr–Ta–Zr–2 (ТМО-I) при 800 °С выше по сравнению со сплавом V–Cr–W–Zr–2 (ТМО-II). Указанные особенности, прежде всего, связаны с объемной долей и дисперсностью частиц второй фазы.

В таблице 12 приведены значения предела текучести и относительного удлинения сплава V–Cr–Ta–Zr–2 при разных температурах испытаний после ТМО-I и ТМО-II со стабилизационным отжигом при 1100 °С.

Таблица 12

Предел текучести и пластичность сплава V–Cr–Ta–Zr–2 в зависимости от ТМО и температуры испытаний. Температура стабилизационного отжига 1100 °С

Режим обработки	Т _и = 20 °С		Т _и = 800 °С		Т _и = 900 °С	
	σ _{0.1} , МПа	δ, %	σ _{0.1} , МПа	δ, %	σ _{0.1} , МПа	δ, %
ТМО-I	286 – 311	20 – 28	161 – 172	17 – 21	167 – 182	35 – 36
ТМО-II	317 – 328	15 – 20	210 – 214	19 – 20	198 – 204	17 – 18

Представленные в таблице 12 результаты свидетельствуют об общей тенденции повышения прочности при переходе от ТМО-I к ТМО-II. Заметим, что, в случае ТМО-I, предел текучести заметно снижается по сравнению со стабилизацией при 1050 °С (таблица 11). По сравнению со сплавом V–Cr–Ta–Zr–1 (таблица 10), предел текучести при 800 °С после ТМО-II увеличивается более чем на 25%, несмотря на повышение температуры стабилизационного отжига. Пластичность снижается, но остается на очень высоком уровне. Важно заметить, что сплав

V–Cr–Ta–Zr–2 после ТМО-II со стабилизацией при 1100 °С в условиях растяжения при 900 °С демонстрирует 200 МПа на фоне высокой пластичности. Несмотря на повышение температуры стабилизации, свойства сплава V–Cr–Ta–Zr–2 (таблица 12) после ТМО-II при 800 °С сопоставимы со сплавом V–Cr–W–Zr–2 при аналогичной температуре (таблица 11).

Далее представлены результаты химико-термической обработки с указанием предшествующего режима ТМО. В таблице 13 приве-

дены значения предела текучести и относительного удлинения сплавов V–Cr–W–Zr–1 и V–Cr–W–Zr–2 после ХТО-I (предварительная ТМО-I) с заключительным отжигом при 1100 °С (1 ч.). В результате проведенной обработки концентрация введенного кислорода соответствует стехиометрическому соотношению

($C_O \approx 2C_{Zr}$) для связывания в оксид ZrO_2 всего циркония. Сравнение механических свойств сплава V–Cr–W–Zr–1 после ХТО-I с ТМО-I (таблица 8) показывает, что предел текучести при 20 °С увеличился более чем на 60%. При этом наблюдается почти полуторакратное снижение пластичности.

Таблица 13
Механические свойства сплавов V–Cr–W–Zr–1 и V–Cr–W–Zr–2 после ХТО-I (предварительная ТМО-I) ($C_O \approx 2C_{Zr}$) с заключительным отжигом при 1100 °С

Сплав	$T_{и} = 20 \text{ } ^\circ\text{C}$		$T_{и} = 800 \text{ } ^\circ\text{C}$	
	$\sigma_{0,1}$, МПа	δ , %	$\sigma_{0,1}$, МПа	δ , %
V–Cr–W–Zr–1	437 – 483	10 – 18	280 – 300	5 – 11
V–Cr–W–Zr–2	545 – 605	5 – 11	310 – 350	4 – 7

В случае растяжения при 800 °С, ХТО-I обеспечивает повышение предела текучести сплава V–Cr–W–Zr–1 более чем на 55%, что сопровождается почти трехкратным снижением пластичности.

Сплав V–Cr–W–Zr–2 после ХТО-I демонстрирует увеличение значений предела текучести почти на 80% при 20 °С относительно ТМО-I (таблица 9). При 800 °С увеличение предела

текучести относительно ТМО-I составляет более 60% (таблица 9). В обоих случаях существенное повышение предела текучести сопровождается более чем трехкратным снижением пластичности.

В таблице 14 приведены значения предела текучести и удлинения сплава V–Cr–W–Zr–1 при разных температурах растяжения в зависимости от концентраций кислорода, достигаемых при реализации режима ХТО-II.

Таблица 14
Предел текучести и относительное удлинение сплава V–Cr–W–Zr–1 в зависимости от концентрации кислорода в условиях реализации ХТО-II с заключительным отжигом при 1100 °С [49]

C_O , ат. %	$T_{и} = 20 \text{ } ^\circ\text{C}$		$T_{и} = 800 \text{ } ^\circ\text{C}$		$T_{и} = 900 \text{ } ^\circ\text{C}$	
	$\sigma_{0,1}$, МПа	δ , %	$\sigma_{0,1}$, МПа	δ , %	$\sigma_{0,1}$, МПа	δ , %
0,6	276 – 306	14 – 24	172 – 190	16 – 26	140 – 156	11 – 37
1,0	360 – 398	6 – 20	208 – 230	7 – 19	190 – 210	3 – 7
1,3	480 – 530	11 – 23	261 – 285	8 – 18	201 – 223	2 – 8

Как видно, при концентрации вводимого кислорода $C_O \approx 1$ ат. % значения предела текучести сплава V–Cr–W–Zr–1 при 20 и 800 °С выше по сравнению с обработкой по режиму ТМО-II (таблица 8). При этом пластичность, несмотря на снижение, остается на приемлемом технологическом уровне. Необходимо отметить, что в случае растяжения при 900 °С предел текучести сплава после ХТО-II выше по сравнению с ТМО-II при 800 °С. В то же время при такой концентрации кислорода уровень свойств сплава V–Cr–W–Zr–1 ниже по сравнению с ХТО-I (таблица 13).

Введение $C_O \approx 1,3$ ат. % в процессе ХТО-II обеспечивает предел прочности сплава V–Cr–W–Zr–1 на 10% выше (таблица 14) по сравнению с $C_O \approx 2$ ат. % в условиях ХТО-I (таблица 12) при 20 °С и практически идентичный уровень прочности при 800 °С. Но при этом пластичность, в случае реализации ХТО-II как при 200 °С, так и при 800 °С, в 1,5 раза выше по сравнению с ХТО-I.

Не менее важным является факт повышения термической стабильности. Предел текучести сплава V–Cr–W–Zr–1 с $C_O \approx 1$ и 1,3 ат. % при 900 °С после стабилизации при 1100 °С выше по сравнению с ТМО-I со стабилизацией

при 1000 °С (таблица 4). Но при этом кратно снижается пластичность.

Аналогичные исследования, но в более широком интервале концентраций вводимого кислорода, что определяется высокой концентрацией Zr как основного фазообразующего

элемента, проведены на сплаве V–Cr–W–Zr–2. Значения предела текучести и удлинения этого сплава при разных температурах растяжения в зависимости от концентраций кислорода, достигаемых при реализации режима ХТО-II, приведены в таблице 15.

Таблица 15

Предел текучести и относительное удлинение сплава V–Cr–W–Zr–2 в зависимости от концентрации кислорода в условиях реализации ХТО-II с заключительным отжигом при 1100 °С [49]

C _o , ат. %	T _и = 20 °С		T _и = 800 °С		T _и = 900 °С		T _и = 1000 °С	
	σ _{0,1} , МПа	δ, %	σ _{0,1} , МПа	δ, %	σ _{0,1} , МПа	δ, %	σ _{0,1} , МПа	δ, %
1	363 – 401	16 – 26	–	–	169 – 189	15 – 25	145 – 161	12 – 20
1,5	497 – 565	7 – 15	–	–	209 – 241	5 – 9	–	–
2	649 – 681	13 – 21	303 – 319	10 – 18	264 – 284	6 – 14	203 – 223	7 – 11
2,5	818 – 854	5 – 29	–	–	280 – 204	7 – 13	234 – 256	5 – 9

При реализации C_o ≈ 1,5 ат. % предел текучести окисленного при ХТО-II сплава V–Cr–W–Zr–2 при 900 °С выше по сравнению с режимом ТМО-II при 800 °С (таблица 9). При 20 °С значения предела текучести повышаются в 1,5 раза. Пластичность окисленного сплава V–Cr–W–Zr–2 при 20 °С и 900 °С существенно снижается. Реализация C_o ≈ 2 ат. % практически обеспечивает достижение тех же значений предела текучести, что и при реализации ХТО-I (таблица 13). При этом пластичность сплава после ХТО-II при повышенных температурах несколько выше. Важным моментом является тот факт, что сплав после этой обработки демонстрирует высокий уровень кратковременной прочности при 900 и 1000 °С на фоне приемлемых показателей пластичности (таблица 15). После реализации C_o ≈ 2,5 ат. % предел текучести сплава V–Cr–W–Zr–2 при 20 °С на 45% выше по сравнению с ХТО-I (таблица 13), а при 900 °С сопоставим с тем, что наблюдается при 800 °С после ХТО-I. При 1000 °С предел текучести составляет почти ~ 250 МПа (таблица 15), что выше по сравнению с пределом текучести этого сплава

при 800 °С после ТМО-II (таблица 9).

С целью исследования термической стабильности механических свойств сплава V–Cr–W–Zr–1 и V–Cr–W–Zr–2 проведены механические испытания после дополнительного отжига при 1200 °С после ХТО-II (таблицы 16 и 17). В случае растяжения сплава V–Cr–W–Zr–1 при 20 °С для C_o ≈ 1 и 1,3 ат. % характерно более чем 10 % снижение предела текучести относительно стабилизации при 1100 °С (таблицы 14 и 16). При температуре растяжения 800 °С снижение предела текучести для C_o ≈ 1 и 1,3 ат. % составляет 10% и 15% соответственно (таблицы 14 и 16). В условиях растяжения при 900 °С наибольшее снижение предела текучести (около 30%) наблюдается при C_o ≈ 1 ат. %. Растяжение сплава V–Cr–W–Zr–1 с C_o ≈ 1,3 ат. % при этой же температуре демонстрирует снижение предела текучести менее чем на 10%. Заметим, что после стабилизации при 1200 °С пластичность остается почти на неизменном уровне. Только в случае растяжения при 800 °С образцов с C_o ≈ 1 ат. % наблюдается ее полуторакратное снижение.

Таблица 16

Предел текучести и относительное удлинение сплава V–Cr–W–Zr–1 после ХТО-II с заключительным отжигом при 1200 °С [49]

C _o , ат. %	T _и = 20 °С		T _и = 800 °С		T _и = 900 °С	
	σ _{0,1} , МПа	δ, %	σ _{0,1} , МПа	δ, %	σ _{0,1} , МПа	δ, %
1,0	319 – 353	7 – 19	190 – 210	3 – 11	132 – 160	6 – 10
1,3	427 – 477	8 – 18	220 – 246	6 – 16	176 – 212	3 – 9

Таблица 17

Предел текучести и относительное удлинение сплава V–Cr–W–Zr–2 после ХТО-II с заключительным отжигом при 1200 °С [49]

C _o , ат. %	T _и = 20 °С		T _и = 900 °С		T _и = 1000 °С	
	σ _{0,1} , МПа	δ, %	σ _{0,1} , МПа	δ, %	σ _{0,1} , МПа	δ, %
1	288 – 308	14 – 24	130 – 146	26 – 42	80 – 90	36 – 50
1,5	410 – 452	9 – 15	188 – 208	5 – 9	133 – 147	10 – 14
2	600 – 630	10 – 14	261 – 283	6 – 10	–	–
2,5	815 – 855	8 – 20	271 – 289	6 – 12	202 – 214	7 – 13

При изучении термической стабильности сплава V–Cr–W–Zr–2 (таблица 17) установлено, что образцы с C_o ≈ 1 ат. % демонстрируют уменьшение значений предела текучести: при T_и = 20 °С на ≈ 22 % (Δσ_{0,1} ≈ 84 МПа); при T_и = 900 °С – на ≈ 23 % (Δσ_{0,1} ≈ 41 МПа); при T_и = 1000 °С – на ≈ 44 % (Δσ_{0,1} ≈ 68 МПа). При 20 °С сохраняются практически исходные значения пластичности сплава V–Cr–W–Zr–2, а в случае повышения температуры растяжения до 900 и 1000 °С пластичность увеличивается почти в 2 – 3 раза (δ ≈ 48 %).

Повышение концентрации кислорода до C_o ≈ 1,5 ат. % сопровождается снижением значений предела текучести при T_и = 20 °С на ≈ 19 % (Δσ_{0,1} ≈ 99 МПа), при T_и = 900 °С – на ≈ 12 % (Δσ_{0,1} ≈ 27 МПа). При данных температурах испытаний сохраняется пластичность, аналогичная той, что наблюдается на образцах после отжига при 1100 °С (таблица 15).

При увеличении кислорода в образцах до C_o ≈ 2 ат. % механические свойства снижаются только при T_и = 20 °С, предел текучести уменьшается на ≈ 8% (Δσ_{0,1} ≈ 50 МПа), а пластичность на 5% (δ ≈ 12 %). В то же время при

T_и = 900 °С значения предела текучести и относительного удлинения не меняются (таблицы 15, 17).

При C_o ≈ 2,5 ат. % значения предела текучести и относительного удлинения сплава V–Cr–W–Zr–2 при T_и = 20 °С и T_и = 900 °С остаются на прежнем уровне, как и до отжига при 1200 °С. При T_и = 1000 °С происходит уменьшение значений σ_{0,1} на ≈ 13% (Δσ_{0,1} ≈ 32 МПа) при сохранении приемлемых значений пластичности (δ ≈ 10 %).

Таким образом, ХТО-II сплава V–Cr–W–Zr–2 с достижением C_o ≈ 2 ат. % и C_o ≈ 2,5 ат. % обеспечивает сохранение высокой прочности после отжига при 1200 °С в интервале температур испытаний T_и = 20 – 1000 °С.

В работе [50] предложен вариант комбинированной обработки сплава V–Cr–Ta–Zr–1, которая включает три цикла чередования этапов ТМО-II и ХТО-II. В таблице 18 представлены соответствующие значения предела текучести и пластичности при разных температурах после стабилизации при 1000 и 1100 °С.

Таблица 18

Предел текучести и относительное удлинение сплава V–Cr–Ta–Zr–1 после комбинированной обработки в зависимости от температуры стабилизационного отжига (T_с) и температуры испытаний (T_и)

T _с , °С	T _и = 20 °С		T _и = 800 °С		T _и = 900 °С	
	σ _{0,1} , МПа	δ, %	σ _{0,1} , МПа	δ, %	σ _{0,1} , МПа	δ, %
1000	611 – 629	13 – 19	421 – 437	7 – 10	352 – 380	8 – 10
1100	505 – 512	11 – 15	332 – 352	3 – 7	255 – 285	7 – 11

Как видно, применение комбинированной обработки приводит к существенному увеличению значений предела текучести по сравнению с ТМО-II (таблица 10). В случае такой обработки со стабилизацией при температуре 1100 °С в условиях растяжения при 20 °С предел текучести увеличивается более чем на 60% относительно ТМО-II. При этом пластичность сохраняется на уровне 13%. В условиях растяжения при

800 °С увеличение предела текучести составляет почти 85%, но пластичность снижается до 5%. В условиях растяжения при 900 °С значения предела текучести после комбинированной обработки выше, по сравнению с ТМО-II при 800 °С, на 45%. Пластичность находится на уровне 9%.

Снижение температуры стабилизационного отжига после комбинированной обработки до

1000 °С приводит к еще более существенному увеличению прочностных свойств (таблица 18). При 20 °С значения предела текучести на 97% выше по сравнению с ТМО-II, при этом пластичность составляет 16%. В случае растяжения при 800 °С значения предела текучести по сравнению с ТМО-II при этой же температуре более чем в 2,5 раза выше при приемлемом уровне пластичности (8%).

На рис. 3 для более наглядного сопоставления приведены примеры полученных значений предела текучести сплавов V-Ti-Cr, V-Zr-C, V-Cr-W-Zr-2 и V-Cr-Ta-Zr-2 преимущественно после реализации ТМО-II и его аналогов. Растяжение проведено после стабилизирующего отжига при разных температурах, что необходимо учитывать при анализе и сопоставлении результатов. Как видно, предел текучести представленных сплавов при температуре

800 °С выше 200 МПа. Варьирование составом и температурой стабилизирующего отжига при реализации обработки по типу ТМО-II обеспечивает возможность достижения значений предела текучести в интервале от 250 до 350 МПа. Лучшие показатели предела текучести сплавов на рис. 1 при этой температуре соответствуют нижней границе данного интервала. Показательным является изменение свойств V-Cr-Ta-Zr-2, предел текучести которого существенно меняется в зависимости от режима ТМО.

Сравнение показывает, что сплавы V-Cr-W-Zr-2 и V-Cr-Ta-Zr-2 после применения базовой схемы ТМО-II со стабилизацией при 1100 °С демонстрируют практически идентичный уровень предела текучести в условиях растяжения при 20 °С 800 °С и 900 °С.

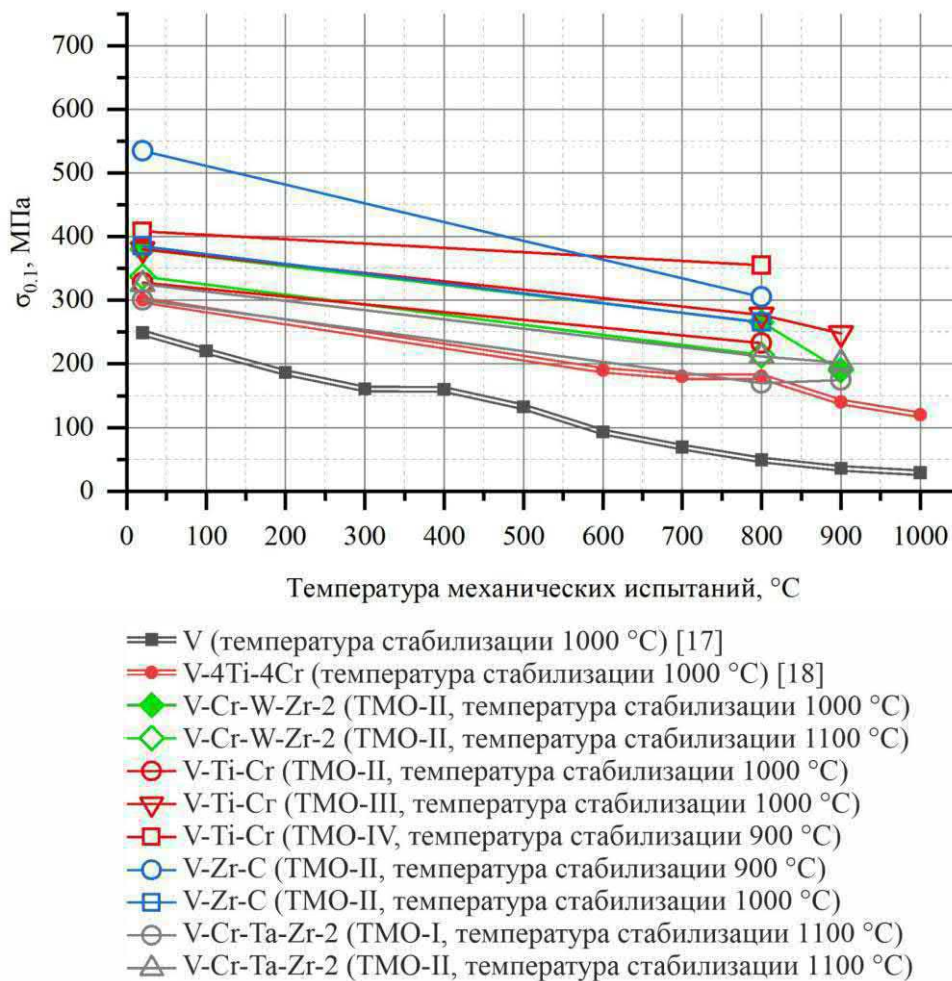


Рис. 3. Обобщение данных по пределу текучести изучаемых в работе ванадиевых сплавов после реализации ТМО-II и его аналогов

Даже после стабилизационного отжига при 1000 °С сплавы V–Cr–W–Zr–2 и V–Ti–Cr демонстрируют высокий уровень предела текучести в условиях растяжения при 900 °С (рис. 3). Следует напомнить, что повышение высокотемпературного предела текучести сплавов V–Ti–Cr, V–Zr–C, V–Cr–W–Zr–2 происходит на фоне сохранения приемлемого уровня пластичности. Кроме того, сохраняется и низкотемпературная пластичность, что обеспечивает технологичность данных сплавов.

Возможность получения более высоких значений предела текучести в области высоких температур (800 – 1000 °С), как уже было отмечено, обеспечивается реализацией ХТО и комбинированных обработок. Визуализация на рис. 4 показывает, что применение таких обработок обеспечивает значения предела

текучести при 800 °С в интервале от 340 до 430 МПа. При этом температура стабилизирующего отжига варьируется в пределах от 1000 до 1200 °С. Следовательно, в случае применения ХТО, не только повышаются значения предела текучести, но и повышается термическая стабильность получаемых гетерофазных систем. Значения предела текучести в случае растяжения при 900 °С сопоставимы с теми, что наблюдаются в условиях растяжения при 800 °С после ТМО-II. Важно заметить, что после стабилизации при 1100 °С или 1200 °С предел текучести сплавов, подвергнутых ХТО, достигает значений 200 – 250 МПа. Аналогично ТМО-II, вариации ХТО обеспечивают как приемлемый уровень высокотемпературной пластичности, так и технологичность сплавов.

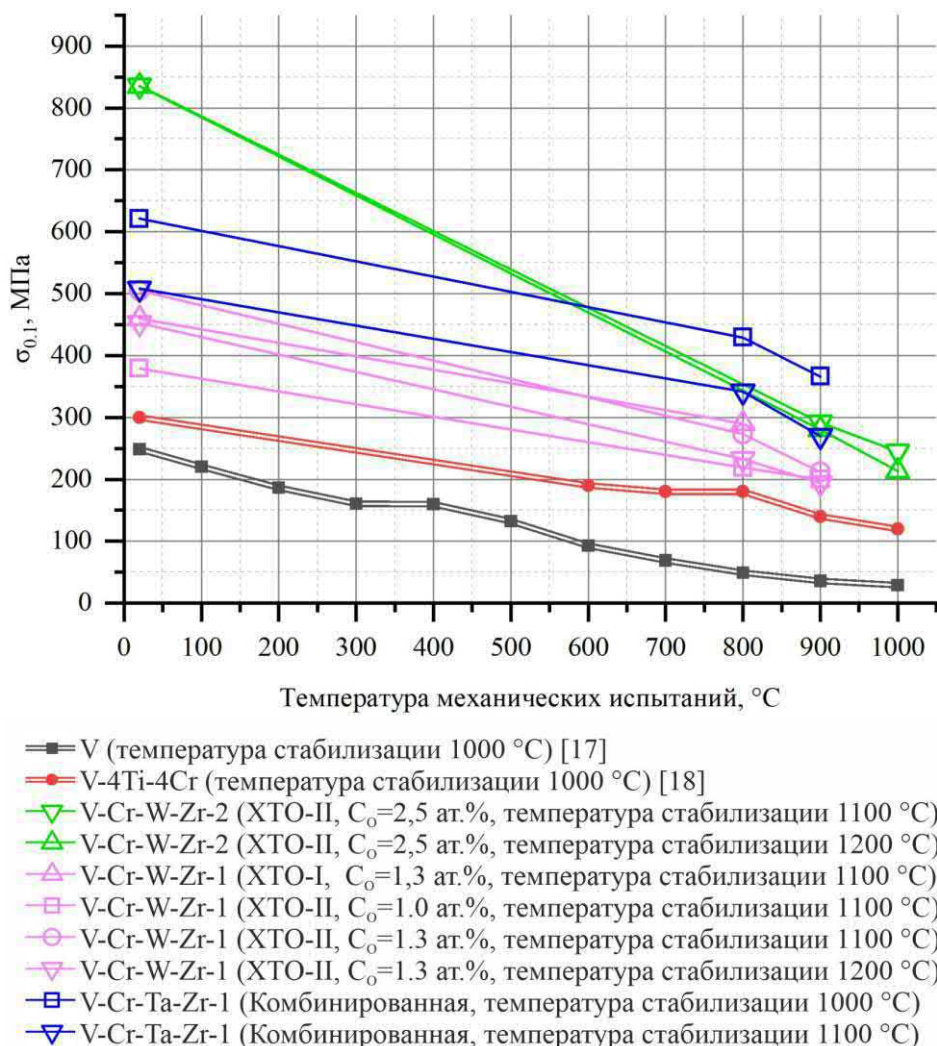


Рис. 4. Предел текучести сплавов V–Cr–W–Zr–2 и V–Cr–Ta–Zr–1 после ХТО и комбинированной обработки

На сегодняшний день, помимо ХТО, не известно иных способов введения примесей внедрения в ванадиевые сплавы, обеспечивающих трансформацию и повышение объемной доли второй фазы. Именно предложенные на основе ХТО методы модификации структурно-фазового состояния обеспечивают рекордный уровень кратковременной высокотемпературной прочности ванадиевых сплавов.

Обобщение представленных результатов показывает, что применение модифицированных вариантов термомеханической обработки (ТМО-II, ТМО-III, ТМО-IV) и низкотемпературного диффузионного легирования методом внутреннего окисления обеспечивает повышение высокотемпературной кратковременной прочности всех анализируемых в работе сплавов. Как уже было отмечено во введении, высокотемпературная прочность изучаемых сплавов определяется эффективностью реализации дисперсного упрочнения по механизму Орована. Ключевым параметром при

этом является объемная доля мелкодисперсных частиц ($f_{\text{дис}}$), имеющих наномасштабные размеры. В соответствии с [27], величина напряжений Орована ($\Delta\sigma$) в зависимости от параметров гетерофазной структуры может быть оценена по формуле:

$$\Delta\sigma \approx Gb/\lambda, \quad (1)$$

где $\lambda \approx R(2\pi)^{1/2}(3f_{\text{дис}})^{-1/2}$ – расстояние между частицами, лежащими в плоскости скольжения дислокаций, G – модуль сдвига материала, b – модуль вектора Бюргера скользящих дислокаций, $f_{\text{дис}}$ – объемное содержание мелкодисперсных частиц вторых фаз, R – радиус частиц вторых фаз. Для ванадия $a \approx 0,303$ нм, $G \approx 47300$ МПа [51], $b = a/2 \langle 111 \rangle \approx 0,262$ нм [51].

В таблице 19 приведены результаты оценок величин напряжений Орована, проведенных по формуле (1), в зависимости от дисперсности частиц вторых фаз и их объемной доли [37].

Таблица 19
Оценки напряжений Орована ($\Delta\sigma$, МПа) в зависимости от объемной доли и размеров частиц второй фазы [37]

Объемная доля частиц, $f_{\text{дис}}$, %	Размер частиц (диаметр – $2 \cdot R$), нм			
	3	5	10	15
	Напряжение Орована $\Delta\sigma$, МПа			
2,00	808	485	242	162
1,00	571	343	171	114
0,79	507	304	152	101
0,48	396	237	119	79
0,24	280	168	84	56
0,16	228	137	69	46
0,11	189	114	57	38
0,08	161	97	48	32
0,04	114	69	34	23
0,02	81	48	24	16

Как видно, дисперсное упрочнение по механизму Орована крайне чувствительно к размеру частиц, закрепляющих дислокационную структуру. При этом эффективность дисперсного упрочнения снижается пропорционально увеличению размера (диаметра) частиц. В частности, увеличение размеров частиц от 3 нм до 15 нм, при неизменной объемной доле, приводит к пятикратному уменьшению напряжений Орована (таблица 19). В свою очередь, оценки,

сделанные в предположении о том, что вся объемная доля второй фазы присутствует в виде мелкодисперсных частиц, обеспечивающих дисперсное упрочнение, демонстрируют чрезмерно высокий, нереальный уровень напряжений [37]. Для наглядности, в таблице 20 приведены теоретические оценки суммарной объемной доли (f) вторых фаз на основе химического состава сплавов (таблица 1).

Таблица 20

Теоретические оценки суммарной объемной доли (f) вторых фаз на основе химического состава сплавов (таблица 1)

Сплав, №	1	2	3	4	5	6	7
f , %	0,24	2,00	0,16	0,25	0,66	0,47	0,52

Исходя из вышесказанного, для повышения эффектов дисперсного упрочнения, в случае модификации структурно-фазового состояния методами ТМО, достаточно перевести в наноструктурное состояние и перераспределить однородным образом только часть исходных грубодисперсных выделений. В карбидупрочненных ванадиевых сплавах, согласно [16, 36, 37], это может быть реализовано путем растворения метастабильных карбидов ванадия с последующим выделением стабильной фазы из твердого раствора, что обеспечивается в условиях применения ТМО-II или ее вариаций.

Отличительной особенностью ХТО является изменение химического состава сплавов. Введение кислорода способствует как повышению его концентрации в твердом растворе, так и повышению объемной доли второй фазы. Последнее является следствием особенностей процессов внутреннего окисления, при котором в цирконий-содержащих ванадиевых сплавах частицы ZrC, окисляясь, трансформируются в ZrO₂.

При малых объемных долях второй фазы предварительное диспергирование методами ТМО повышает эффективность последующей ХТО. Однако, в случаях больших концентраций Zr и вводимых до стехиометрических значений концентраций кислорода, предварительное состояние оказывает менее значимое влияние на эффекты внутреннего окисления. В данном случае критичным является наличие дефектной структуры, обеспечивающей выполнение кинетических условий для реализации фазовой трансформации [35, 38].

В работе [52] на основе термических оценок показано, что стабильность микроструктуры малоактивируемых ванадиевых сплавов с различным типом неметаллических фаз (TiC, ZrC, ZrO₂) определяется термодинамической стабильностью этих фаз и скоростями их коагуляции, отвечающими за термическую стабильность наноразмерной гетерофазной структуры. Важным фактором, контролирующим эти скорости, являются соотношения между стандартными термодинамическими потенциалами их образования и соответствующими

потенциалами карбидов и оксидов ванадия. При этом показано, что скорость коагуляции наноразмерных частиц ZrC в температурном интервале 700 – 1000 °С снижается, по сравнению с частицами TiC, примерно на порядок; частиц ZrO₂ – на 2 – 4 порядка. В условиях длительной (до 50000 часов) термической обработки это может обеспечить сохранение наноразмерной (радиус частиц менее 10 нм) гетерофазной структуры для частиц ZrC при $T \leq 973$ К, для ZrO₂ при $T \leq 1273$ К.

Проведенное в настоящей работе обобщение экспериментальных данных демонстрирует возможность повышения термической стабильности гетерофазной структуры и верхней границы интервала рабочих температур сплавов V–ZrC, по сравнению с V–TiC, на 100 – 200 градусов, а в композициях типа V–ZrO₂ эта граница может быть повышена на 200 – 300 градусов. Эффективность данного подхода связана не только с возможностью контролируемого увеличения объемной доли мелкодисперсных частиц на основе ZrO₂, но и с повышением концентрации кислорода в твердом растворе, что приводит к уменьшению скорости коагуляции оксидов и повышению термической стабильности высокодисперсного гетерофазного состояния. Последнее проявляется в сохранении высокодефектных структурных состояний с ненулевыми значениями кривизны кристаллической решетки даже после высокотемпературных ($0,67 \cdot T_{пл}$) отжигов. При этом высокая эффективность совместного дисперсного плюс субструктурного упрочнения является в том числе следствием блокировки дислокационного скольжения мелкодисперсными частицами, стабилизированными кислородом в твердом растворе, что обеспечивает стабильность высокодефектного состояния даже при высоких температурах.

В работе [34] показано, что высокая термическая стабильность наноструктурного и мелкокристаллического состояний обеспечивается высокой плотностью распределенных однородным образом наноразмерных (3 – 10 нм) частиц на основе ZrO₂, которые закрепляют большеугловые границы зерен. Более того, эффективное совместное дисперсное и субструктурное

упрочнение, как следствие высокой плотности мелкодисперсных частиц, способствует повышению напряжения старта дислокаций и росту коэффициента Холла-Петча.

Выводы

Высокотемпературные свойства ванадиевого сплава системы V–Ti–Cr могут быть существенным образом улучшены в результате применения модифицированных термомеханических обработок по типу ТМО-II. В то же время термическая стабильность таких сплавов ограничена термической стабильностью дисперсных частиц на основе TiC.

Отличительной особенностью сплавов систем V–Cr–Me(W, Ta)–Zr после диспергирования гетерофазной структуры методами по типу ТМО-II является не только достижение приемлемых показателей кратковременной высокотемпературной прочности, но и повышение их термической стабильности. Это обеспечивается путем совместной реализации дисперсного, на основе наноразмерных частиц ZrC, и субструктурного упрочнения. В данном случае частицы ZrC характеризуются более высокой термической стабильностью по сравнению с частицами TiC в сплавах системы V–Ti–Cr.

Более существенный рост значений предела текучести сплавов типа V–Cr–Me(W, Ta)–Zr при 800 и 900 °C достигается посредством применения ХТО на основе низкотемпературного диффузионного легирования кислородом. Помимо увеличения высокотемпературной прочности, применение таких обработок способствует повышению термической стабильности

цирконий-содержащих ванадиевых сплавов на 200 – 300 градусов. Формирование высокой плотности мелкодисперсных частиц на основе ZrO₂ совместно с повышением концентрации кислорода в твердом растворе приводит к уменьшению скорости коагуляции оксидов и повышению термической стабильности высокодисперсного гетерофазного состояния. Важно заметить, что совместная реализация дисперсного плюс субструктурного упрочнения не только обеспечивает высокий уровень прочности, но и способствует сохранению высокой пластичности, как следствие закрепления полигональной структуры.

Сравнение сплавов систем V–Cr–W–Zr и V–Cr–Ta–Zr показывает, что реализуемые эффекты упрочнения определяются наличием необходимой объемной доли частиц вторых фаз нужной дисперсности. Это, в свою очередь, определяется концентрациями активного фазообразующего элемента (в данном случае Zr) и примесей внедрения (С и О при карбидном и оксидном упрочнении соответственно).

Проблемы сплавов типа V–Cr–W–Zr, связанные с металлургическим введением W и наличием неоднородностей в его распределении после выплавки и обработки [53], полностью отсутствуют при переходе к системе V–Cr–Ta–Zr, которая обеспечивает идентичный уровень прочностных свойств в широком температурном интервале и приемлемую технологичность.

Исследование проведено с использованием оборудования Томского регионального центра коллективного пользования НИ ТГУ. Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0008.

Список литературы

1. Chen J.M., Chernov V.M., Kurtz R.J., Muroga T. Overview of the Vanadium Alloy Researches for Fusion Reactors // *Journal of Nuclear Materials*. - 2011. - Vol. 417. - №. 1-3. - P. 289-294.
2. Tavassoli A.-A. Present Limits and Improvements of Structural Materials for Fusion Reactors – a Review // *Journal of Nuclear Materials*. - 2002. - Vol. 302. - P. 73-88.
3. Knaster J., Moeslang A., Muroga T. Materials research for fusion // *Nature Physics*. - 2016. - Vol. 12. - P. 424-434.
4. Chen J.M., Muroga T., Qiu S.Y., et al. The development of advanced vanadium alloys for fusion applications // *Journal of Nuclear Materials*. - 2004. - Vol. 329-333. - P. 401-405.
5. Solonin M.I., Chernov V.M., Gorokhov V.A., et al. Present status and future prospects of the Russian program for fusion low-activation materials // *Journal of Nuclear Materials*. - 2000. - Vol. 283-287. - P. 1468-1472.
6. Shyrov V.V., Vasylyv C.B., Shyrov O.V. Ways of improving the high-temperature work service of vanadium and some alloys used in reactors // *Journal of Nuclear Materials*. - 2009. - Vol. 394. - P. 114-122.
7. Голубчиков Л.Г. Материаловедческие задачи реактора ИТЭР // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез*. - 2004. - Вып. 2. - С. 80-94.

8. Субботин М.Л., Курбатов Д.К., Филимонова Е.А. Обзор состояния исследований демонстрационных термоядерных реакторов в мире // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез. - 2010. - Вып. 3. - С. 55-74.
9. Никулин С.А., Воинов С.Н., Рожнов А.Б. Ванадиевые сплавы для ядерной энергетики. - М.: Изд. Дом МИСус, 2014. - 206 с.
10. Kurtz R.J., Abe K., Chernov V.M., et al. Recent progress on development of vanadium alloys for fusion // Journal of Nuclear Materials. - 2004. - Vol. 329-333. - P. 47-55.
11. Zinkle S.J., Möslang A., Muroga T., Tanigawa H. Multimodal options for materials research to advance the basis for fusion energy in the ITER era // Nuclear Fusion. - 2013. - Vol. 53. - Art. № 104024.
12. Кондрюк А.И., Ковтун Г.П. Сплавы на основе ванадия для термоядерной энергетики // Вестник Харьковского университета. Серия "Ядра, частицы, поля". - 2008. - № 823. - С. 4-24.
13. Потапенко М.М., Ватулин А.В., Ведерников Г.П., и др. Малоактивируемые конструкционные сплавы системы V-(4-5)Ti-(4-5)Cr // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. - 2004. - Вып. 1. - № 62. - С. 152-162.
14. Muroga T., Chen J.M., Chernov V.M., et al. Present status of vanadium alloys for fusion applications // Journal of Nuclear Materials. - 2014. - Vol. 455. - P. 263-268.
15. Muroga T., Nagasaka T., Abe K., et al. Vanadium alloys – overview and recent results // Journal of Nuclear Materials. - 2002. - Vol. 307-311. - P. 547-554.
16. Тюменцев А.Н., Коротаев А.Д., Пинжин Ю.П., и др. Влияние режимов термомеханической обработки на закономерности формирования гетерофазной и зеренной структуры сплавов V-4Ti-4Cr // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. - 2004. - Вып. 2(63). - С. 111-122.
17. Широков В.В., Елисеева О.И. Влияние примесных атомов на механические свойства металлов Va группы и сплавов на их основе // Физико-химическая механика материалов. - 1982. - Т. 18. - № 6. - С. 16-20.
18. Oda S., Kurishita H., Tsuruoka Y., et al. High temperature strength of fine-grained, particle-dispersed V-(1.7-2.4)wt%Y alloys with different grain sizes and particle densities // Journal of Nuclear Materials. - 2004. - Vol. 329-333. - P. 462-466.
19. Алябьев В.М., Антонова О.В., Дружинина И.П., и др. Структура и механические свойства модельных ванадиевых сплавов // Физика металлов и металловедение. - 1989. - Т. 67. - № 4. - С. 797-803.
20. Satou M., Abe K., Kayano H. High-temperature deformation of modified V-Ti-Cr-Si type alloys // Journal of Nuclear Materials. - 1991. - Vol. 179-181. - P. 757-761.
21. Zheng P.F., Nagasaka T., Muroga T., Chen J.M. Microstructures and mechanical properties of mechanically alloyed V-4Cr-4Ti alloy dispersion strengthened by nano-particles // Fusion Engineering and Design. - 2014. - Vol. 89. - P. 1648-1652.
22. Kurishita H., Kuwabara T., Hasegawa M. Development of an ultra-fine grained V-1.7 mass % Y alloy dispersed with yttrium compounds having superior ductility and high strength // Materials Science and Engineering A. - 2006. - Vol. 417. - P. 16-23.
23. Kurishita H., Oda S., Kobayashi S., et al. Effect of 2 wt% Ti addition on high-temperature strength of fine-grained, particle dispersed V-Y alloys // Journal of Nuclear Materials. - 2007. - Vol. 367-370. - P. 848-852.
24. Sakamoto T., Kurishita H., Kobayashi S., et al. High temperature deformation of a fine-grained and particle-dispersed V-2.3%Y-4%Ti-3%Mo alloy // Materials Transactions. - 2006. - Vol. 47. - № 10. - P. 2497-2503.
25. Sakamoto T., Kurishita H., Kobayashi S., Nakai K. High temperature deformation of V-1.6Y-8.5W-(0.08, 0.15)C alloys // Journal of Nuclear Materials. - 2009. - Vol. 386-388. - P. 602-605.
26. Fromm E., Gebhardt E. Gasses and Carbon in Metals. - Berlin: Springer Verlag, 1976.
27. Martin J.W. Micromechanisms in Particle-Hardened Alloys / Eds. R.W. Cahn, M.W. Thompson, I.M. Ward. - Cambridge: Cambridge University Press, 1980.
28. Трефилов В.И., Моисеев В.Ф. Дисперсные частицы в тугоплавких металлах. - Киев: Наукова думка, 1978. - 320 с.
29. Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. - Киев: Наукова думка, 1975. - 316 с.
30. Григорович В.К., Шефтель Е.Н. Дисперсионное упрочнение тугоплавких металлов. - М.: Наука, 1980. - 303 с.

31. Коротаев А.Д., Тюменцев А.Н., Суховаров В.Ф. Дисперсное упрочнение тугоплавких металлов. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1989. - 211 с.
32. Refractory Metal Alloys Metallurgy and Technology / Eds. I. Machlin, R.T. Begley, E.D. Weisert. - Boston, MA: Springer US, 1968.
33. Delgrosso E.J., Carlson C.E., Kaminsky J.J. Development of Niobium-Zirconium-Carbon Alloys // *Journal of the Less Common Metals*. - 1967. - Vol. 12. - P. 173-201.
34. Ditenberg I.A., Tyumentsev A.N., Smirnov I.V., et al. Thermal Stability of Nanostructured Internally Oxidized Vanadium Alloy with Combined Dispersion and Substructural Hardening // *Physical Mesomechanics*. - 2019. - Vol. 22. - P. 496-503.
35. Ditenberg I.A., Smirnov I.V., Grinyaev K.V., Tyumentsev A.N. Influence of Oxygen Concentration on the Formation Features and Thermal Stability of the V-Cr-W-Zr Alloy Microstructure under Combined Treatment Conditions // *Materials Characterization*. - 2020. - Vol. 168. - Art. № 110517.
36. Tyumentsev A.N., Korotaev A.D., Pinzhin Y.P., et al. Effect of the modes of thermomechanical treatment on the formation of the multiphase and grain structure of V-4Ti-4Cr alloys // *Journal of Nuclear Materials*. - 2004. - Vol. 329-333. - P. 429-433.
37. Гриняев К.В., Дитенберг И.А., Тюменцев А.Н., и др. Влияние условий термомеханической обработки на особенности структурно-фазовых трансформаций и уровень механических свойств ванадиевых сплавов разных систем // *Известия высших учебных заведений. Физика*. - 2019. - Т. 62. - № 8. - С. 159-165.
38. Tyumentsev A.N., Korotaev A.D., Pinzhin Y.P., et al. Effect of internal oxidation on the microstructure and mechanical properties of vanadium alloys // *Journal of Nuclear Materials*. - 2007. - Vol. 367-370. - P. 853-857.
39. Chernov V.M., Potapenko M.M., Drobyshev V.A., et al. Microstructure and mechanical properties of V-Me(Cr, W)-Zr alloys as a function of their chemical-thermal treatment // *Nuclear Materials and Energy*. - 2015. - Vol. 3-4. - P. 17-21.
40. Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А., Гриняев К.В., и др. Многократная всесторонняя ковка – перспективный способ улучшения свойств сплава V-4Ti-4Cr // *Деформация и разрушение материалов*. - 2011. - № 9. - С. 28-33.
41. Гриняев К.В., Дитенберг И.А. Влияние схемы многократного всестороннего прессования на параметры структуры и механические свойства сплава V-4Ti-4Cr // *Известия высших учебных заведений. Физика*. - 2010. - Т. 53. - № 11-3. - С. 66-68.
42. Дитенберг И.А., Тюменцев А.Н., Гриняев К.В., и др. Влияние режимов термомеханической обработки на микроструктуру и механические свойства сплава V-4Ti-4Cr // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез*. - 2011. - № 2. - С. 28-35.
43. Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А., Гриняев К.В., и др. Микроструктура и механические свойства малоактивируемых ванадиевых сплавов V-4Ti-4Cr-(C, O, N) в зависимости от условий их технологической и термомеханической обработки // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез*. - 2022. - Т. 45. - № 2. - С. 72-87.
44. Дитенберг И.А., Гриняев К.В., Тюменцев А.Н., и др. Влияние режимов термомеханической обработки на микроструктуру и механические свойства сплавов V-Zr-C // *Известия высших учебных заведений. Физика*. - 2012. - Т. 52. - № 2. - С. 88-93.
45. Дитенберг И.А., Тюменцев А.Н., Гриняев К.В., и др. Особенности микроструктуры и механические свойства сплава V-Zr-C в зависимости от режимов термомеханической обработки // *Перспективные материалы*. - 2013. - № 5. - С. 28-34.
46. Ditenberg I.A., Smirnov I.V., Grinyaev K.V., Tyumentsev A.N. Thermomechanical treatment influence on strength properties of vanadium alloys of V-Me(Cr, W)-Zr system at different temperatures // *Materials Characterization*. - 2022. - Vol. 192. - Art. № 112191.
47. Смирнов И.В., Дитенберг И.А., Тюменцев А.Н., и др. Влияние режима термомеханической обработки на термическую стабильность микроструктуры, механические свойства и особенности разрушения сплава V-Cr-W-Zr // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез*. - 2022. - Т. 45. - Вып. 3. - С. 50-57.
48. Дитенберг И.А., Смирнов И.В., Цверова А.С., и др. Влияние режимов термомеханической обработки на особенности гетерофазной и зеренной структуры и уровень механических свойств сплава V-Cr-Zr-Ta // *Известия высших учебных заведений. Физика*. - 2018. - Т. 61. - № 5. - С. 115-120.

49. Ditenberg I.A., Smirnov I.V., Grinyaev K.V., et al. Influence of oxygen concentration on mechanical properties and fracture features of V-Me (Cr, W)-Zr-system vanadium alloys at different temperatures // *Materials Science & Engineering A*. - 2023. - Vol. 874. - Art. № 145041.

50. Ditenberg I.A., Smirnov I.V., Grinyaev K.V., et al. Increasing the thermal stability and high-temperature strength of vanadium alloys by strengthening with nanosized non-metallic particles // *Materials*. - 2023. - Vol. 16. - № 6. - Art. № 2430.

51. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. - М.: Атомиздат, 1972. - 600 с.

52. Суханов И.И., Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А., и др. Термическая стабильность наноразмерных частиц неметаллических фаз в малоактивируемых ванадиевых сплавах с дисперсным упрочнением // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез*. - 2022. - Т. 45. - Вып. 2. - С. 88-96.

53. Смирнов И.В., Дитенберг И.А., Гриняев К.В., и др. Влияние температуры отжига на особенности микроструктуры и микротвёрдость карбидноупрочнённого сплава V-Cr-W-Zr // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез*. - 2024. - Т. 47. - № 2. - С. 80-91.

Поступила в редакцию / Received 02.07.2025

Поступила после рецензирования / Revised 18.09.2025

Принята к публикации / Accepted 20.09.2025