

УДК 669.018.4:541.451

## МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ V—Me(Cr, W)—Zr—(C, N, O) В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РЕЖИМОВ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

А.Н. Тюменцев<sup>1, 2, 3</sup>, С.В. Овчинников<sup>1, 2</sup>, И.А. Дитенберг<sup>1, 2</sup>, Ю.П. Пинжин<sup>1, 2, 3</sup>, А.Д. Коротаев<sup>1, 2, 3</sup>,  
И.В. Смирнов<sup>2, 3</sup>, В.М. Чернов<sup>4</sup>, М.М. Потепенко<sup>4</sup>, В.А. Дробышев<sup>4</sup>, М.В. Кравцова<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

<sup>2</sup>Сибирский физико-технический институт им. академика В.Д. Кузнецова, Томск, Россия

<sup>3</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

<sup>4</sup>Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара, Москва, Россия

Исследованы закономерности формирования наноразмерных частиц оксидных фаз и дефектной микроструктуры в ванадиевых сплавах (V—Cr—Zr—(C, N, O) и V—Cr—W—Zr—(C, N, O)) в зависимости от режимов их химико-термической обработки. Разработаны методы внутреннего окисления этих сплавов, обеспечивающие формирование наноразмерных частиц ZrO<sub>2</sub> контролируемой дисперсности, сохранение наноразмерной гетерофазной структуры до температуры 1300—1400 °С и повышение температуры собирательной рекристаллизации до  $T = 1400—1600$  °С. Формирование указанной микроструктуры приводит к значительному дисперсному и субструктурному упрочнению и более чем двукратному по сравнению с традиционными режимами термомеханической обработки увеличению предела текучести сплавов как при комнатной, так и при повышенной  $T = 800$  °С температуре.

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

## MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE V—Me (Cr, W)—Zr—(C, N, O) ALLOYS AS A FUNCTION OF THE REGIMES OF THEIR CHEMICAL-HEAT TREATMENT

A.N. Tyumentsev<sup>1, 2, 3</sup>, S.V. Ovchinnikov<sup>1, 2</sup>, I.A. Ditenberg<sup>1, 2</sup>, Yu.P. Pinzhin<sup>1, 2, 3</sup>, A.D. Korotaev<sup>1, 2, 3</sup>,  
I.V. Smirnov<sup>2, 3</sup>, V.M. Chernov<sup>4</sup>, M.M. Potapenko<sup>4</sup>, V.A. Drobyshev<sup>4</sup>, M.V. Kravtsova<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Tomsk, Russia

<sup>2</sup>V.D. Kuznetsov Siberian Physicotechnical Institute at Tomsk State University, Tomsk, Russia

<sup>3</sup>National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

<sup>4</sup>A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow, Russia

The regularities of formation of nanometric oxide precipitates and defect microstructure in vanadium-based alloys (V—Cr—Zr—(C, N, O) and V—Cr—W—Zr—(C, N, O)) as a function of the regimes of their chemical-heat treatment are investigated. A few methods of internal oxidation are proposed, which provide to form nanosized ZrO<sub>2</sub> particles of controllable dispersion, ensure the nanometric size of the heterostructure to be maintained up to the temperatures as high as 1300—1400 °C, and increasing of the recrystallization temperature up to  $T = 1400—1600$  °C. The formation of the above microstructure is shown to favor dispersion- and substructural hardening and results in a more than twofold, compared to conventional thermo-mechanical treatment, increase in the yield stress of these alloys both at room and elevated ( $T = 800$  °C) temperatures.

**Key words:** vanadium alloys, chemical-heat treatment, thermo-mechanical treatment, electron microscopy, microstructure, dispersion hardening, mechanical properties.

### ВВЕДЕНИЕ

Хорошие перспективы для повышения эксплуатационных свойств малоактивируемых ванадиевых сплавов как конструкционных материалов для активных зон ядерных и термоядерных реакторов имеют предложенные в [1] композиции сплавов систем V—Cr—Zr—(C, N, O) и V—Cr—W—Zr—(C, N, O). Эти перспективы связаны, во-первых, с возможностью эффективной модификации их гетерофазной структуры — значительного повышения дисперсности и однородности пространственного распределения частиц карбидов циркония (ZrC) с использованием режимов ТМО, подобных разработанным для сплавов V—4Ti—4Cr [2—6], во-вторых, с использованием методов ХТО.

Как показано в работах [7—11], характерная для ванадия высокая растворимость и диффузионная подвижность кислорода при относительно низких гомологических температурах ( $T \leq 0,4 T_{пл}$ , где  $T_{пл}$  — температура плавления) позволяют осуществлять в Zr-содержащих ванадиевых сплавах неравновесное внутреннее

окисление, приводящее к образованию частиц  $ZrO_2$  одновременно во всём объёме образцов толщиной до 1 мм в условиях высокого пересыщения неравновесных твёрдых растворов  $V-Zr-O$ . При этом в результате незначительного изменения условий зарождения и роста новой фазы при увеличении глубины внутреннего окисления в образцах указанной толщины удаётся сформировать однородное по объёму распределение частиц  $ZrO_2$  с практически неограниченной (размер частиц несколько нанометров) дисперсностью этих частиц.

Высокая отрицательная величина термодинамического потенциала образования фазы  $ZrO_2$  обеспечивает высокую термическую стабильность мелкодисперсного гетерофазного состояния и возможность эффективного контроля скорости коагуляции частиц этой фазы путём изменения концентрации кислорода в сплаве. В [7, 9] показана возможность формирования высокодисперсных гетерофазных состояний типа  $V-ZrO_2$ , стабильных до температуры  $T \approx 0,8 T_{пл}$ . При внутреннем окислении образцов с высокой плотностью дефектов эти состояния обеспечивают подавление процессов рекристаллизации внутреннеокисленных сплавов до указанной температуры.

Некоторые результаты по разработке методов наноструктурирования гетерофазной структуры и повышения механических свойств указанных ванадиевых сплавов в состояниях с карбидным (частицами  $ZrC$ ) упрочнением приведены в [1]. В настоящей работе представлены результаты исследования возможностей эффективного дисперсного упрочнения этих сплавов наноразмерными частицами  $ZrO_2$  в процессе их ХТО методом ВО.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Составы изученных в работе сплавов, полученных в ОАО «ВНИИНМ», приведены в табл. 1. Обоснование их элементного состава, в частности, влияние вольфрама на закономерности структурных превращений и механические свойства сплавов обсуждается в работе [1]. Как видно из табл. 1, сплав 2, помимо дополнительного легирования W, отличается от сплава 1 более высоким содержанием Zr, позволяющим увеличить объёмную долю формирующихся в процессе ВО частиц  $ZrO_2$ . Другим способом вариации этого параметра является изменение концентрации кислорода при изменении режимов ВО — температуры и времени диффузионного легирования образцов кислородом. Согласно [7, 9, 12] в этом случае, помимо изменения объёмной доли оксидной фазы, существенно изменяется скорость коагуляции частиц этой фазы в процессе термообработок внутреннеокисленных образцов. Таким образом, в представленных в табл. 1 сплавах, варьируя режимы ХТО, можно в широких пределах контролировать такие важные характеристики микроструктуры, как дисперсность, объёмная доля, термическая стабильность частиц оксидной фазы и температура рекристаллизации внутреннеокисленных образцов, определяющие эффективность их твёрдорастворного, дисперсного и субструктурного упрочнения.

Т а б л и ц а 1. Составы ванадиевых сплавов

№	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 исследуемых сплавов представляли собой лист толщиной 1 мм, полученный с использованием традиционного метода ТМО (далее ТМО-I, см. также [1]), который включает следующие этапы:

- гомогенизирующий вакуумный отжиг слитка при температуре 1300 °С в течение 8 ч;
- выдавливание (прессование) при повышенной температуре;
- несколько циклов прокатки и осадки при комнатной температуре с промежуточными вакуумными отжигами при температуре  $T = 950-1000$  °С;
- заключительный стабилизирующий вакуумный отжиг при 1000 °С в течение 1 ч.

Термообработки сплавов проводились в шахтных вакуумных лабораторных печах сопротивления типа СШВЛ в вакууме  $\sim 2 \cdot 10^{-5}$  торр. Структурные исследования осуществляли методами оптической металлографии на микроскопах Olympus GX-71 и НЕОРНОТ-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  $\sim 2 \cdot 10^{-5}$  торр со скоростью деформации  $\dot{\epsilon} \sim 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  с использованием плоских образцов в форме двойных лопаток с размером рабочей части  $15 \times 2 \times 0,8$  мм.

**Методика диффузионного легирования ванадиевых сплавов кислородом.** При разработке практических режимов контролируемого диффузионного легирования ванадиевых сплавов кислородом важную роль играет стабильность окислительной среды на стадии насыщения сплавов кислородом. Традиционно такое легирование осуществляется в средах разлагающихся окислов [13]. Однако, как показывает опыт работы по внутреннему окислению тугоплавких сплавов [7], использование этой методики затруднено необходимостью очистки этих окислов от посторонних примесей, в частности, от летучих соединений (например, низших окислов), содержащих кислород.

Одним из возможных способов стабилизации скорости диффузионного насыщения образцов кислородом является осуществление диффузионного легирования путём термообработок сплавов на воздухе с последующим переводом кислорода поверхностной окалины внутрь образцов в процессе отжига в вакууме при повышенной температуре. В соответствии с работой [14] в ванадиевых сплавах легирование кислородом можно провести при этом без существенного изменения их состава по другим содержащимся в атмосфере элементам (углерод, азот и т.д.).

В настоящей работе использован указанный способ с режимами диффузионного легирования кислородом, разработанными в [15]. Показано, что при этом может быть достигнута достаточно высокая стабильность скорости окисления. Простота технологического процесса не требует при этом дополнительных затрат, связанных с созданием специального оборудования для осуществления внутреннего окисления и контроля окислительной среды.

Как показано в работах [7, 9, 12], для получения высокой термической стабильности окисной фазы концентрация кислорода во внутреннеокисленных образцах  $C_O$  должна быть выше необходимой для полного связывания окислительнообразующего элемента при формировании окислов соответствующего стехиометрического состава. В исследуемых здесь сплавах при указанных в табл. 1 концентрациях циркония и образовании окислов  $ZrO_2$  для этого необходима концентрация кислорода  $C_O > 1,32$  (см. табл. 1, сплав 1) и 1,9% ат. (см. табл. 1, сплав 2). Исходя из этого, а также с целью вариации объёмной доли и термической стабильности (скорости коагуляции) окисной фазы в настоящей работе для каждого сплава проведено по два режима ХТО:

— ХТО-I — режимы диффузионного легирования до достижения в сплавах 1 и 2 концентрации кислорода  $C_O \sim 1,4$  и 2,1% ат. соответственно, обеспечивающие высокую термическую стабильность наноразмерных частиц  $ZrO_2$  и значительное повышение температуры рекристаллизации сплавов;

— ХТО-II — режимы, соответствующие примерно вдвое более низким значениям концентрации кислорода ( $C_O \sim 0,7$  и 1,2% ат.), объёмной доли частиц окисной фазы и значительно более низкой по сравнению с ХТО-I термической стабильности гетерофазного наноструктурного состояния.

Концентрацию поглощённого образцами кислорода измеряли методом точного (не хуже  $10^{-4}$  г) взвешивания на аналитических равноплечих лабораторных весах ВЛР-200. При используемых в работе образцах такая точность обеспечивает погрешность измерения значений концентрации кислорода  $\pm 3 \cdot 10^{-3}$ % ат. Заключительный (после ВО) отжиг образцов проводили при  $T = 1000$  °С в течение 1 ч.

Результаты электронно-микроскопического исследования микроструктуры сплавов перед ХТО (после ТМО-I) приведены в работе [1]. После такой обработки характерной особенностью гетерофазной структуры обоих исследуемых сплавов являются частицы оксикарбонитрида циркония с высоким содержанием углерода (частицы  $ZrC$ ) размером от 0,1 до 0,3 мкм. Такие частицы препятствуют рекристаллизации сплавов (рис. 1), так что после ТМО-I в них формируется мелкокристаллическая или полигональная (размер зёрен и полигонов от 1 до 3 мкм) структура с высокой плотностью дислокаций.

Как будет показано далее, в обоих исследуемых сплавах режимы ХТО оказывают существенное влияние на термическую стабильность микроструктуры и механические свойства внутреннеокисленных образцов. Особенности гетерофазной структуры этих сплавов после ХТО по разным режимам качественно аналогичны. Проиллюстрируем эти особенности на примере ХТО-I сплава 2.

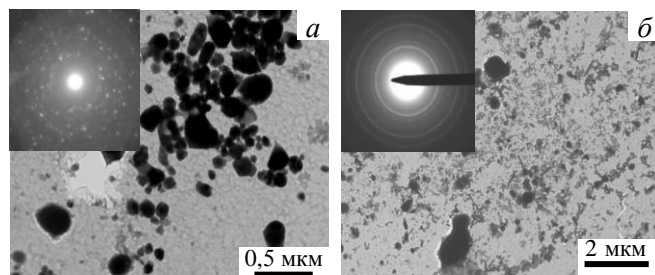


Рис. 1. Частицы  $ZrO_2$  моноклинной (а) и ГЦК- или ГЦТ-модификаций (б) в сплаве 2 (см. табл. 1) после ХТО-I (электронная микроскопия на репликах с экстракцией частиц  $ZrO_2$ )

После ВО и заключительного отжига при 1000 °С в течение 1 ч в обоих исследуемых сплавах методом электронной микроскопии на репликах с экстракцией выделений второй фазы независимо от режимов ХТО обнаружено два типа частиц  $ZrO_2$  (см. рис. 1):

- относительно крупные частицы (см. рис. 1, *a*), размеры (десятые доли микрона) и форма которых аналогичны таковым для частиц исходных карбидов (см. рис. 1 в [1]);
- частицы  $ZrO_2$  размером несколько нанометров (см. рис. 1, *б*).

Согласно известным [7, 16] механизмам низкотемпературного ВО двухфазных (содержащих частицы карбидов) ОЦК-сплавов в этих сплавах ввиду относительно низкой по сравнению с насыщением кислородом скорости растворения карбидов в зоне реакции ВО в двухфазном состоянии образование окислов происходит по механизму окисления частиц исходных карбидов. Поскольку форма и особенности пространственного распределения относительно крупных частиц 1-го типа аналогичны таковым для частиц  $ZrC$  в исходном (до ВО) состоянии, очевидно, что эти частицы возникают в процессе ВО по указанному механизму. Формирование более мелких частиц второго типа происходит в процессе их выделения из твёрдого раствора, а их малые размеры определяются относительно низкой диффузионной подвижностью атомов циркония.

Как следует из анализа электронограмм (см. рис. 1), частицы разного размера имеют разные кристаллические решётки: моноклинную при размере частиц, равном десятым долям микрона (см. рис. 1, *a*) и ГЦК или ГЦТ при размере частиц, равном нескольким нанометрам. Как показано в работах [7, 17], эта особенность обусловлена изменением типа кристаллической решётки (моноклинная → орторомбическая → ГЦТ → ГЦК) в процессе уменьшения размеров частиц. Проведённый в [7, 17] термодинамический анализ показал, что такую последовательность фазовых превращений удаётся объяснить увеличением относительного вклада поверхностной энергии в свободную энергию ультрадисперсных систем. Отметим также, что для ГЦК- и ГЦТ-модификаций  $ZrO_2$  характерны значительно более высокие по сравнению с моноклинной значения прочности и упругих модулей [18], что может играть важную роль в проблеме дисперсного упрочнения сплавов наноразмерными частицами неметаллической фазы.

Исследование термической стабильности микроструктуры сплавов свидетельствует о значительном повышении температуры их рекристаллизации после ВО (рис. 2). Как было показано в работе [1], в обоих исследуемых сплавах температура начала интенсивной собирательной рекристаллизации соответствует температуре растворения карбидной фазы и составляет ~1300 °С, размер зёрен достигает после часовых отжигов при температуре 1300 и 1400 °С значения около 50 и 100 мкм соответственно.

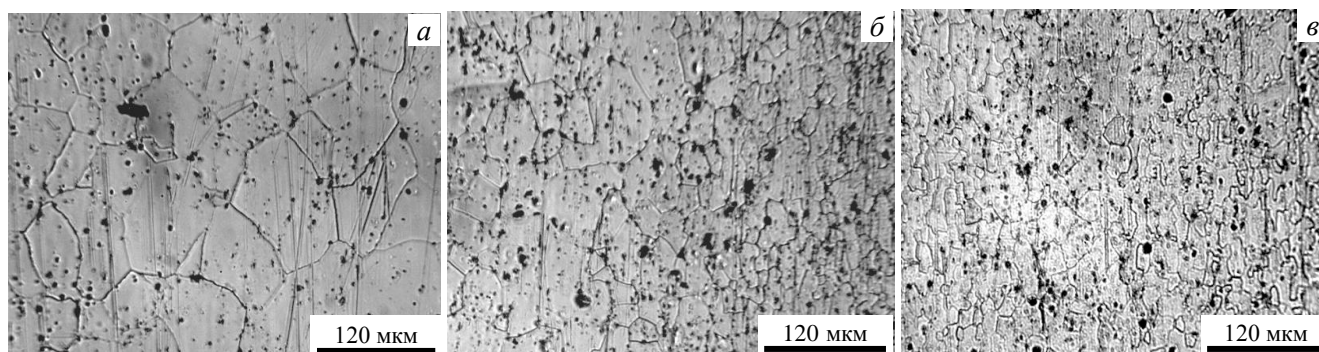


Рис. 2. Микроструктура сплава 2 после отжигов при 1400 °С в течение 1 ч образцов в исходном (до ХТО) состоянии (*a*) и после ХТО по разным режимам: *б* — отжиг после ХТО-II,  $C_O \sim 1,2\%$  ат.; *в* — отжиг после ХТО-I,  $C_O \sim 2,1\%$  ат. (оптическая металлография. Сечения, перпендикулярные плоскости фронта внутреннего окисления)

Во внутреннеокисленных образцах эта температура увеличивается на несколько сот градусов. Её конкретные значения, а также интенсивность первичной рекристаллизации, контролирующие параметры дефектной субструктуры внутреннеокисленных образцов определяются термической стабильностью высокодисперсной окисной фазы, которая, как уже отмечалось, зависит от концентрации кислорода в сплаве.

Пример такой зависимости показан на рис. 2. Здесь в сплаве 2 при концентрации циркония  $C_{Zr} \sim 0,95\%$  ат. во внутреннеокисленном образце с концентрацией кислорода  $C_O \sim 1,2\%$  ат. при образовании частиц  $ZrO_2$  после отжига при  $T = 1400$  °С в твёрдом растворе находится более 0,35% ат. Zr. В аналогичном

образце с концентрацией кислорода  $C_O \sim 2,1\%$  ат. в твёрдом растворе находится  $\sim 0,2\%$  ат. O. В соответствии с [7, 9, 12] это приводит к значительному (на несколько порядков) уменьшению концентрации циркония в твёрдом растворе, диффузионные потоки которого определяют скорость коагуляции частиц  $ZrO_2$ .

Как видно на рис. 2, в соответствии с изложенным после отжига сплава 2 при  $T = 1400\text{ }^\circ\text{C}$  во внутренне-окисленном образце сплава V—Cr—W—Zr с более низкой ( $C_O \sim 1,2\%$  ат.) концентрацией кислорода (после ХТО-II) обнаружены более интенсивные по сравнению с ХТО-I эффекты возврата и рекристаллизации. Наблюдается неоднородная по глубине внутреннего окисления зёрненная структура, когда в приповерхностном слое толщиной около 200 мкм (см. рис. 2, б, правая часть) с более высоким содержанием частиц окисной фазы размер зёрен не превышает значения  $\sim 20$  мкм, что в 5—6 раз меньше по сравнению с образцом после аналогичного отжига в исходном (без ВО) состоянии (см. рис. 2, а). По мере приближения к центральной части образца толщиной 1 мм размер зёрен постепенно увеличивается до  $\sim 50$  мкм.

После ХТО-I в образце с концентрацией кислорода  $C_O \sim 2,1\%$  ат. в условиях более высокой объёмной доли частиц окисной фазы и низкой скорости её коагуляции эффективное подавление рекристаллизации при  $T = 1400\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается по всей толщине исследуемых образцов (см. рис. 2, в). При этом в приповерхностном слое наблюдается большое количество фрагментов разориентации размером менее 10 мкм, а сложная геометрия их границ свидетельствует о полном подавлении процессов собирательной рекристаллизации по всей толщине внутреннеокисленных образцов.

Очевидно, что эффективными стопорами, подавляющими миграцию этих границ, являются частицы  $ZrO_2$  высокой термической стабильности. Их электронно-микроскопическое изображение представлено на рис. 3. На рисунке видно, что в условиях коагуляции при температуре отжига формируется двухфазная структура с широким спектром распределения частиц  $ZrO_2$  по размерам. Преимущественно это частицы размером от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров. Они достаточно однородно распределены по объёму материала и, как следует из анализа картины микродифракции, имеют моноклинную либо орторомбическую решётку.

Исследование микроструктуры внутреннеокисленных образцов после термообработок при более высоких температурах показало, что при концентрации кислорода в этих образцах, превышающей необходимую для образования оксида  $ZrO_2$  стехиометрического состава ( $C_O > 2C_{Zr}$ ), температура собирательной рекристаллизации сплавов может быть повышена от  $\sim 1300\text{ }^\circ\text{C}$  (традиционные режимы ТМО) до  $\sim 1600\text{ }^\circ\text{C}$ .

Характеристики кратковременной прочности и пластичности ванадиевых сплавов после ХТО по разным режимам совместно с результатами исследования механических свойств ванадиевых сплавов, полученными ранее в работах [1, 4, 5, 19], представлены в табл. 2. Среди этих результатов выделим следующие:

— максимальные эффекты упрочнения (более чем 2-кратное по сравнению с ТМО-I увеличение предела текучести при комнатной температуре и на 60—90% при  $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ ) достигаются во внутреннеокисленных образцах с более высокой (ХТО-I в табл. 2) концентрацией кислорода. Это структурные состояния с более высокими по сравнению с ХТО-II значениями объёмной доли, дисперсности и термической стабильности наноразмерных частиц  $ZrO_2$ ;

— полученные при этом характеристики кратковременной прочности существенно превышают аналогичные характеристики, достигнутые к настоящему времени с использованием новых методов наноструктурирования гетерофазной структуры ванадиевых сплавов (ТМО-II и ТМО-III в табл. 2) с карбидным (оксикарбонитридным) упрочнением. Это относится как к новым методам повышения объёмной доли, дисперсности и однородности пространственного распределения частиц карбидных или оксикарбонитридных фаз путём контроля механизмов формирования этой фазы в процессе ТМО [1, 4, 5], так и к представленному в работе [19] комбинированному (ТМО + ХТО) методу обработки, включающему диффузионное легирование сплава V—4Ti—4Cr кислородом;

— характер зависимости пластичности от режимов обработки в целом удовлетворяет известной тенденции её снижения при повышении прочности материала. Тем не менее даже при максимальных

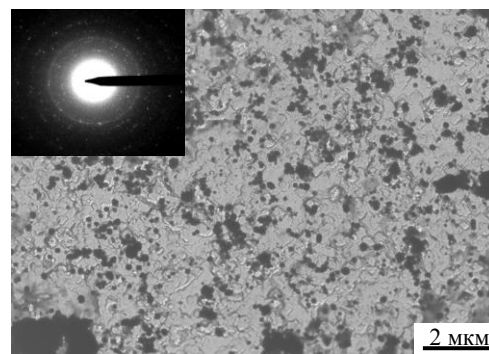


Рис. 3. Частицы  $ZrO_2$  в сплаве 2 после ХТО-I и отжига при  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 ч,  $C_O \sim 2,1\%$  ат.

эффектах упрочнения (режимы ХТО-I) величина относительного удлинения высокопрочных внутренне-окисленных образцов при комнатной температуре ( $\delta \sim 12\%$ ) остаётся достаточно высокой.

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

Режим обработки, концентрация кислорода в сплаве $C_O$ , % ат.	Температура испытаний $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$			Температура испытаний $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$		
	$\sigma_{0,1}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$\sigma_{0,1}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %
Сплав 1 (V—Cr—Zr—(C, N, O))						
ТМО-I [1]	240	390	25	180	230	26
ТМО-II [1]	340	490	17	240	290	5
ХТО-I, $C_O \sim 1,3$	580	670	12	330	370	8
ХТО-II, $C_O \sim 0,7$	420	550	19	250	300	12
Сплав 2 (V—Cr—W—Zr—(C, N, O))						
ТМО-I [1]	300	480	25	190	265	25
ТМО-II [1]	380	530	20	260	320	10
ХТО-I, $C_O \sim 2,1$	710	790	12	320	380	4
ХТО-II, $C_O \sim 1,2$	490	640	15	280	330	11
V—4Ti—4Cr, ТМО [4, 5]						
ТМО-I	290	450	20	180	330	19
ТМО-II	320	500	17	220	390	10
ТМО-III [4, 5]	390	540	19	270	450	9
V—4Ti—4Cr, ТМО + ХТО [19]						
ТМО + ХТО, $C_O \sim 0,12$	380	—	19	250	—	8
ТМО + ХТО, $C_O \sim 0,15$	390	—	19	270	—	9
ТМО + ХТО, $C_O \sim 0,27$	400	—	16	290	—	8

Примечание:  $\sigma_{0,1}$  — предел текучести;  $\sigma_B$  — предел прочности;  $\delta$  — величина относительного удлинения до разрушения — средние значения; ТМО-III — режим с использованием многократной всестороннейковки [4—5].

Значительные эффекты упрочнения достигаются при этом за счёт двух основных механизмов упрочнения: интенсивного дисперсного упрочнения наноразмерными частицами  $ZrO_2$  плюс субструктурного упрочнения закреплёнными этими частицами элементами дефектной субструктуры (дислокациями и границами разориентации разного типа). Как показано в работах [7, 10], важным фактором, определяющим высокую эффективность дисперсного упрочнения наноразмерными частицами оксидов, является невозможность их разрушения (перерезания) скользящими дислокациями и, как результат, необходимость их обхода по механизму типа механизма Орована, обеспечивающего обратную зависимость напряжения Орована от размера частиц.

Высокая термическая стабильность указанных наночастиц и дефектной субструктуры свидетельствует о перспективности использования предлагаемых здесь новых методов обработки для значительного повышения характеристик не только кратковременной, но и длительной высокотемпературной прочности ванадиевых сплавов.

В заключение отметим, что немаловажным достоинством рассмотренного здесь метода дисперсного упрочнения является возможность его осуществления на готовых полуфабрикатах или изделиях (лист, фольга, трубы), полученных из исходно высокотехнологичных (низкая прочность и высокая пластичность) сплавов ванадия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы особенности формирования гетерофазной и дефектной микроструктуры сплавов систем V—Cr—Zr—(C, N, O) (сплав 1, см. табл. 1) и V—Cr—W—Zr—(C, N, O) (сплав 2, см. табл. 1) в зависимости от режимов их низкотемпературного диффузионного легирования кислородом. Разработаны методы и режимы химико-термической обработки этих сплавов, позволяющие осуществлять их диффузионное легирование кислородом с формированием наноразмерных частиц  $ZrO_2$  контролируемой дисперсности.

Термическая стабильность наноразмерной гетерофазной и дефектной (зёрненной) микроструктуры внутреннеокисленных образцов определяется соотношением концентраций циркония и кислорода в сплавах. При концентрации кислорода во внутреннеокисленных образцах, превышающей необходимую для образования окисла  $ZrO_2$  стехиометрического состава ( $C_O > 2C_{Zr}$ ), температура собирательной рекристаллизации сплавов может быть повышена от  $\sim 1300\text{ }^\circ\text{C}$  (традиционные режимы ТМО) до  $T \sim 1600\text{ }^\circ\text{C}$ .

Указанные режимы обеспечивают высокие эффекты дисперсного и субструктурного упрочнения материала: 2-кратное увеличение предела текучести при комнатной температуре и на 60—90% при  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Полученные с применением внутреннего окисления значения кратковременной прочности исследуемых сплавов значительно превышают достигнутые к настоящему времени аналогичные характеристики сплавов системы V—4Ti—4Cr.

Исследования выполнены в рамках государственного контракта № Н.4х.45.90.12.1089 от 07.06.2012 (договор № 3508/320-11). Исследования проведены с использованием оборудования Томского материаловедческого центра коллективного пользования ТГУ.

## REFERENCES

1. Tyumentsev A.N., Ditenberg I.A., Grinyaev K.V., Smirnov I.V., Pinzhin Yu.P., Chernov V.M., Potapenko M.M., Drobyshev V.A., Kravtsova M.V. The effect of thermomechanical treatment conditions on microstructure and mechanical properties of the V—Me(Cr, W)—Zr—C alloys. — VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion), 2014, vol. 37, issue 1, pp. 18—26 (in Russian).
2. 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, pp. 429—433.
3. Tyumentsev A.N., Korotaev A.D., Pinzhin Yu.P., Ditenberg I.A., Drobyshev V.A., Potapenko M.M., Chernov V.M. Influence of thermomechanical treatment modes on the formation regularities of heterogeneous phase and grain structure of V—4Ti—4Cr alloys. — VANT. Ser. Materialovedenie i novye materialy (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Material Authority and New Materials), 2004, issue 2(63), pp. 111—122 (in Russian).
4. Ditenberg I.A., Tyumentsev A.N., Chernov V.M., Potapenko M.M. Influence of thermomechanical treatment modes on microstructure and mechanical properties of V—4Ti—4Cr alloy. — VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion), 2011, issue 2, pp. 28—35 (in Russian).
5. Tyumentsev A.N., Korotaev A.D., Pinzhin Yu.P., Ditenberg I.A., Ovchinnikov S.V., Litovchenko I.Yu., Chernov V.M., Potapenko M.M., Kryukova L.M., Drobyshev V.A. Method of thermomechanical treatment modes of vanadium base alloys. Patent for invention № 2360012. — Bull. № 18, publ. 27.06.2009 (in Russian).
6. Tyumentsev A.N., Korotaev A.D., Pinzhin Yu.P., Ditenberg I.A., Ovchinnikov S.V., Litovchenko I.Yu., Grinyaev K.V., Chernov V.M., Potapenko M.M., Drobyshev V.A. Method of treatment modes of vanadium base alloys of V—4Ti—4Cr system. Patent for invention № 2445400. — Bull. № 8, publ. 20.03.2012 (in Russian).
7. Korotaev A.D., Tyumentsev A.N., Sukhovarov V.F. Dispersion hardening of refractory metals. — Novosibirsk: Nauka (Science). Sib. branch, 1989. 211 p. (in Russian).
8. Tyumentsev A.N., Pinzhin Yu.P., Tyumentseva S.F., Gonchikov V.Ch., Korotaev A.D., Klimachev V.N., Dement'ev A.A., Kozhemyako N.A., Druzhinina I.P., Per'kova G.N., Zentsova N.A. Regularities of internal low-temperature oxidation of vanadium base alloys. — Metallofizika (Physics of Metals), 1989, vol. 11, № 6, pp. 21—27 (in Russian).
9. Tyumentsev A.N., Pinzhin Yu.P., Ovchinnikov S.V., Korotaev A.D., Chernov V.M., Potapenko M.M. Microstructure and mechanical properties of internal oxidated vanadium alloy. I. Formation regularities and thermal stability of microstructure. — Perspektivnye materialy (Perspective Materials), 2005, № 5, pp. 5—18 (in Russian).
10. Tyumentsev A.N., Pinzhin Yu.P., Ovchinnikov S.V., Ditenberg I.A., Shevchenko N.V., Korotaev A.D., Shuba Ya.V., Chernov V.M., Potapenko M.M. Microstructure and mechanical properties of internal oxidated vanadium alloys. II. Mechanical properties, peculiarities of plastic deformation and destruction. — In the same place, pp. 19—30 (in Russian).
11. Tyumentsev A.N., Korotaev A.D., Pinzhin Yu.P., Ovchinnikov S.V., Ditenberg I.A., Shikov A.K., Potapenko M.M., Chernov V.M. Effect of internal oxidation on the microstructure and mechanical properties of vanadium alloys. — J. Nucl. Mater., 2007, vol. 367—370, pp. 853—857.
12. Tyumentsev A.N., Korotaev A.D., Pinzhin Yu.P. Study of zirconium oxides stability in Nb—Mo—ZrO<sub>2</sub> alloy. — Izvestiya vuzov. Fizika (Proceedings of Higher Schools. Physics), 1982, № 5, pp. 76—79 (in Russian).
13. Daneliya E.P., Rozenberg V.M. Internal oxidated alloys. — M.: Metallurgiya (Metallurgy), 1978. 232 p. (in Russian).
14. Shirokov V.V., Vengerovich R.D., Kas'yan I.M. Effect of doping by elements of IV, V and VI subgroups on the vanadium oxidation when heated in air. — Fiziko-khimicheskaya mekhanika materialov (Physico-chemical mechanics of materials), 1985, vol. 21, № 5, pp. 6—8 (in Russian).
15. Tyumentsev A.N., Korotaev A.D., Pinzhin Yu.P., Ovchinnikov S.V., Ditenberg I.A., Litovchenko I.Yu. The method of diffusion oxygen doping of vanadium base alloys, containing zirconium (protected in the mode of Tomsk State University trade secret by the rector order № 643 of 01.11.2011) (in Russian).
16. Korotaev A.D., Tyumentsev A.N., Biryukova T.A. Regularities of structure formation at internal oxidation of VCC alloys. — Reports of the USSR AS, 1977, vol. 237, № 2, pp. 311—314 (in Russian).
17. Tyumentsev A.N., Korotaev A.D., Pinzhin Yu.P. Crystalline structure of oxides in an internally oxidated alloys based on niobium and molybdenum. — Izvestiya vuzov. Fizika (Proceedings of higher schools. Physics), 1982, № 4, pp. 40—43 (in Russian).
18. Physico-chemical properties of oxides. Reference. Edited by Samsonov G.V. — M.: Metallurgiya (Metallurgy), 1978. 472 p. (in Russian).
19. Potapenko M.M., Chernov V.M., Drobyshev V.A., Degtyarev N.A., Ovchinnikov S.V., Tyumentsev A.N., Ditenberg I.A., Pinzhin Yu.P., Korotaev A.D. Microstructure and mechanical properties of V—4Ti—4Cr alloy depending from the modes of chem-

ical-thermal treatment. — VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion), 2014, vol. 37, issue 1, pp. 13—17 (in Russian).

#### AUTHORS

**Tyumentsev A.N.** Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, 2/4, pr. Akademicheskii, Tomsk, 634021, Russia; tyuments@phys.tsu.ru

**Ovchinnikov S.V.** Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, 2/4, pr. Akademicheskii, Tomsk, 634021, Russia

**Ditenberg I.A.** Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, 2/4, pr. Akademicheskii, Tomsk, 634021, Russia

**Pinzhin Yu.P.** Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, 2/4, pr. Akademicheskii, Tomsk, 634021, Russia

**Korotaev A.D.** Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, 2/4, pr. Akademicheskii, Tomsk, 634021, Russia

**Smirnov I.V.** V.D. Kuznetsov Siberian Phisicotechnical Institute at Tomsk State University, Tomsk, Russia

**Chernov V.M.** Public JSC “A.A Bochvar High-technology Research Institute of Inorganic Materials”, Rogova ul. 5a, 123060 Moscow, Russia; chernov@bochvar.ru

**Potapenko M.M.** Public JSC “A.A Bochvar High-technology Research Institute of Inorganic Materials”, Rogova ul. 5a, 123060 Moscow, Russia

**Drobyshev V.A.** Public JSC “A.A Bochvar High-technology Research Institute of Inorganic Materials”, Rogova ul. 5a, 123060 Moscow, Russia

**Kravtsova M.V.** Public JSC “A.A Bochvar High-technology Research Institute of Inorganic Materials”, Rogova ul. 5a, 123060 Moscow, Russia

Received 9 October 2013

Problems of Atomic Science and Technology  
Ser. Thermonuclear Fusion, 2014, vol. 37, issue 1, pp. 27—33.