

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^{1, 2, 3}, С.В. Овчинников^{1, 2}, И.А. Дитенберг^{1, 2}, Ю.П. Пинжин^{1, 2, 3}, А.Д. Коротаев^{1, 2, 3},
И.В. Смирнов^{2, 3}, В.М. Чернов⁴, М.М. Потапенко⁴, В.А. Дробышев⁴, М.В. Кравцова⁴

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

²Сибирский физико-технический институт им. академика В.Д. Кузнецова, Томск, Россия

³Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

⁴Высокотехнологический 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 ZrO₂ 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^{1, 2, 3}, S.V. Ovchinnikov^{1, 2}, I.A. Ditenberg^{1, 2}, Yu.P. Pinzhin^{1, 2, 3}, A.D. Korotaev^{1, 2, 3},
I.V. Smirnov^{2, 3}, V.M. Chernov⁴, M.M. Potapenko⁴, V.A. Drobyshev⁴, M.V. Kravtsova⁴

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

²V.D. Kuznetsov Siberian Physicotechnical Institute at Tomsk State University, Tomsk, Russia

³National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

⁴A.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 ZrO₂ 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 окисной 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_0 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 $C_0 > 1,32$ (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 $C_0 \sim 1,4$ 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 ($C_0 \sim 0,7$ 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.

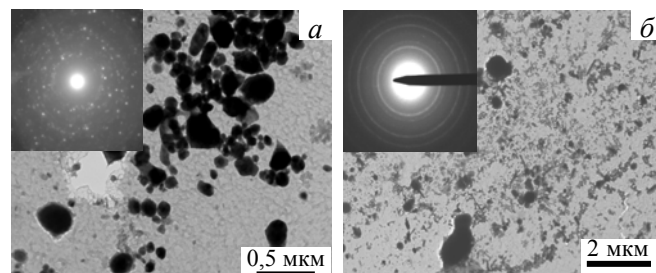


Рис. 1. Частицы ZrO_2 моноклинной (а) и ГЦК- или ГЦТ-модификаций (б) в сплаве 2 (см. табл. 1) после ХТО-I (электронная микроскопия на репликах с экстракцией частиц ZrO_2)

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.

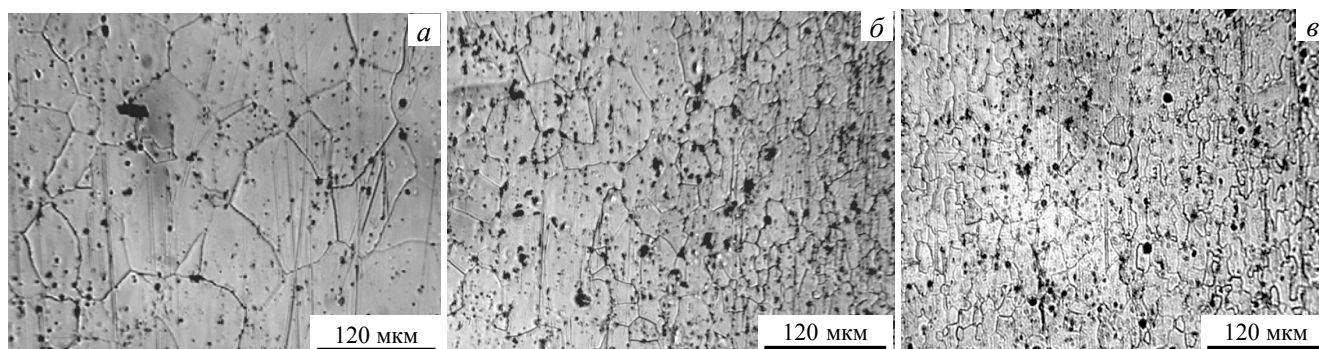


Рис. 2. Микроструктура сплава 2 после отжигов при 1400 °С в течение 1 ч образцов в исходном (до ХТО) состоянии (*a*) и после ХТО по разным режимам: *б* — отжиг после ХТО-II, $C_O \sim 1,2\%$ ат.; *в* — отжиг после ХТО-I, $C_O \sim 2,1\%$ ат. (оптическая металлография. Сечения, перпендикулярные плоскости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

Во внутреннеокисленных образцах эта температура увеличивается на несколько сот градусов. Её конкретные значения, а также интенсивность первичной рекристаллизации, контролируемые 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 $T = 1400^\circ\text{C}$ 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 ~ 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 ~ 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 $T = 1400^\circ\text{C}$ 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 окисла ZrO_2 стехиометрического состава ($C_O > 2C_{Zr}$), температура собирательной рекристаллизации сплавов может быть повышена от $\sim 1300^\circ\text{C}$ (традиционные режимы ТМО) до $\sim 1600^\circ\text{C}$.

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 $T = 800^\circ\text{C}$) 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

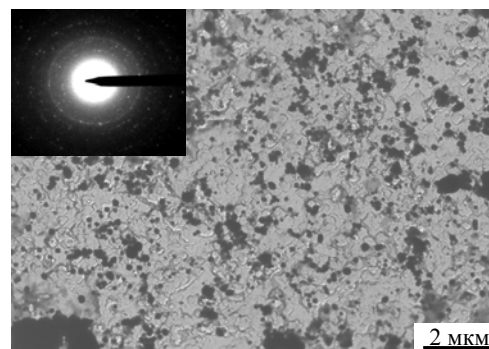


Рис. 3. Частицы ZrO_2 в сплаве 2 после ХТО-I и отжига при 1400°C в течение 1 ч, $C_O \sim 2,1\%$ ат.

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	σ_b , МПа	δ , %	$\sigma_{0,1}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %
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; σ_b — предел прочности; δ — 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 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 $T \sim 1600\text{ }^\circ\text{C}$.

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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А., Гриняев К.В., Смирнов И.В., Пинжин Ю.П., Чернов В.М., Потапенко М.М., Дробышев В.А., Кравцова М.В. Влияние режимов термомеханических обработок на микроструктуру и механические свойства сплавов системы V—Me(Cr, W)—Zr—C. — ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2014, т. 37, вып. 1, с. 18—26.
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, p. 429—433.
3. Тюменцев А.Н., Коротаев А.Д., Пинжин Ю.П., Дитенберг И.А., Дробышев В.А., Потапенко М.М., Чернов В.М. Влияние режимов термомеханической обработки на закономерности формирования гетерофазной и зеренной структуры сплавов V—4Ti—4Cr. — ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы, 2004, вып. 2(63), с. 111—122.
4. Дитенберг И.А., Тюменцев А.Н., Чернов В.М., Потапенко М.М. Влияние режимов термомеханической обработки на микроструктуру и механические свойства сплава V—4Ti—4Cr. — ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2011, вып. 2, с. 28—35.
5. Тюменцев А.Н., Коротаев А.Д., Пинжин Ю.П., Дитенберг И.А., Овчинников С.В., Литовченко И.Ю., Чернов В.М., Потапенко М.М., Крюкова Л.М., Дробышев В.А. Способ термомеханической обработки сплавов на основе ванадия. Патент на изобретение № 2360012. — Бюл. № 18, опублик. 27.06.2009.
6. Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А., Чернов В.М., Дитенберг И.А., Овчинников С.В., Литовченко И.Ю., Гриняев К.В., Чернов В.М., Потапенко М.М., Дробышев В.А. Способ обработки сплавов на основе ванадия системы V—4Ti—4Cr. Патент на изобретение № 2445400. — Бюл. № 8, опублик. 20.03.2012.
7. Коротаев А.Д., Тюменцев А.Н., Суховаров В.Ф. Дисперсное упрочнение тугоплавких металлов. — Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1989. 211 с.
8. Тюменцев А.Н., Пинжин Ю.П., Тюменцева С.Ф., Гончиков В.Ч., Коротаев А.Д., Климачев В.Н., Дементьев А.А., Кожемяка Н.А., Дружинина И.П., Перькова Г.Н., Зенцова Н.А. Закономерности низкотемпературного внутреннего окисления сплавов на основе ванадия. — Металлофизика, 1989, т. 11, № 6, с. 21—27.
9. Тюменцев А.Н., Пинжин Ю.П., Овчинников С.В., Коротаев А.Д., Чернов В.М., Потапенко М.М. Микроструктура и механические свойства внутреннеокисленных ванадиевых сплавов. I. Закономерности формирования и термическая стабильность микроструктуры. — Перспективные материалы, 2005, № 5, с. 5—18.
10. Тюменцев А.Н., Пинжин Ю.П., Овчинников С.В., Дитенберг И.А., Шевченко Н.В., Коротаев А.Д., Шуба Я.В., Чернов В.М., Потапенко М.М. Микроструктура и механические свойства внутреннеокисленных ванадиевых сплавов. II. Механические свойства, особенности пластической деформации и разрушения. — Там же, с. 19—30.
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, p. 853—857.
12. Тюменцев А.Н., Коротаев А.Д., Пинжин Ю.П. Исследование стабильности окислов циркония в сплаве Nb—Mo—ZrO₂. — Известия вузов. Физика, 1982, № 5, с. 76—79.
13. Данелия Е.П., Розенберг В.М. Внутреннеокисленные сплавы. — М.: Металлургия, 1978. 232 с.
14. Широков В.В., Венгреневич Р.Д., Касьян И.М. Влияние легирования элементами IV, V и VI подгрупп на окисление ванадия при нагреве на воздухе. — Физико-химическая механика материалов, 1985, т. 21, № 5, с. 6—8.
15. Тюменцев А.Н., Коротаев А.Д., Пинжин Ю.П., Овчинников С.В., Дитенберг И.А., Литовченко И.Ю. Способ диффузионного легирования кислородом сплавов на основе ванадия, содержащих цирконий (охраняется в режиме коммерческой тайны Томского госуниверситета приказом ректора № 643 от 01.11.2011 г.).
16. Коротаев А.Д., Тюменцев А.Н., Бирюкова Т.А. Закономерности формирования структуры при внутреннем окислении ОЦК-сплавов. — Доклады АН СССР, 1977, т. 237, № 2, с. 311—314.
17. Тюменцев А.Н., Коротаев А.Д., Пинжин Ю.П. Кристаллическая структура окислов во внутреннеокисленных сплавах на основе ниобия и молибдена. — Известия вузов. Физика, 1982, № 4, с. 40—43.
18. Физико-химические свойства окислов. Справочник. Под ред. Г.В. Самсонова. — М.: Металлургия, 1978. 472 с.
19. Потапенко М.М., Чернов В.М., Дробышев В.А., Дегтярев Н.А., Овчинников С.В., Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А., Пинжин Ю.П., Коротаев А.Д. Микроструктура и механические свойства сплава V—4Ti—4Cr в зависимости от режимов химико-термической обработки. — ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2014, т. 37, вып. 1, с. 13—17.

Статья поступила в редакцию 9 октября 2013 г.

Вопросы атомной науки и техники.

Сер. Термоядерный синтез, 2014, т. 37, вып. 1, с. 27—33.