

УДК 669.28: 620.192.64: 669-131

ЭВОЛЮЦИЯ ДЕФЕКТОВ ПРИ ХОЛОДНОЙ ПРОКАТКЕ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ МОЛИБДЕНА¹

©2023 г. **Б.А. Гнесин, М.И. Карпов, И.М. Аристова, И.Б. Гнесин, Д.В. Прохоров,
Е.Ю. Постнова, В.И. Внуков, И.С. Желтякова, Т.С. Строганова**

*ФГБУН Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипяна (ИФТТ) РАН,
Черноголовка МО
E-mail: gnesin@issp.ac.ru*

Поступила в редакцию 12 января 2023 г.

После доработки 2 февраля 2023 г. принята к публикации 24 февраля 2023 г.

В экспериментальной работе кратко описана технология многократного электронно-лучевого плавления, позволяющая получать низколегированные сплавы молибдена с другими карбидообразующими элементами и углеродом. Два новых описанных в работе сплава допускают деформацию холодной прокаткой до толщины 0,17 мм. На основе модифицированного выражения Головина—Симса показано, что сплав с дисперсными карбидами (размер 30—200 нм) упрочняется при холодной прокатке значительно сильнее, чем сплав, в котором присутствуют только крупные (≥ 1 мкм) карбиды. Прослежена эволюция дефектов сплошности при холодной прокатке с увеличением степени деформации.

Ключевые слова: карбиды в низколегированных сплавах молибдена; электронная микроскопия тонких фольг; холодная прокатка тонких листов молибдена; сканирующая электронная микроскопия высокого разрешения; образование трещин и расслоений.

Изделия из молибдена и его сплавов необходимы для многих практических применений, связанных с использованием высоких температур, что объясняется относительно высоким уровнем механических свойств в этих условиях у сплавов тугоплавкого молибдена [1, 2]. В ряде приложений очень важна малая величина коэффициента термического расширения молибдена и его сплавов [3].

В промышленных масштабах реализованы два основных технологических варианта работы со сплавами молибдена, различающиеся способом получения заготовки для последующей деформации. Исторически первым, разработанным и освоенным в начале 20 в., был вариант порошковой технологии, для которого максимальные температуры любой технологической операции всегда существенно ниже температуры ликвидуса молибденового сплава [4]. С середины 20 в. потребность в изделиях большого размера привела к развитию второго варианта технологии, связанного с получением слитка молибдена или его

сплавов, что неизбежно требует превышения температуры ликвидуса. Для получения слитков молибдена использовали как дуговую [5], так и электронно-лучевую (ЭЛП) плавку [6—8].

Порошковый и плавильный варианты получения заготовки для последующей пластической деформации позволяют легировать молибден в широком диапазоне составов. При этом варианты с введением в молибден упрочняющих его дисперсных частиц оксидов характерны преимущественно для порошковой технологии [3, 9—11]. Введение упрочняющих в сплавы молибдена дисперсных карбидов доступно как для порошковой технологии [12, 13], так и для технологии, основанной на выплавке слитка [7, 14, 15].

Нам известны работы, в которых доказано влияние дисперсных частиц на образование трещин при значительной пластической деформации металлических сплавов. Например, в работе [16] оценили влияние частиц оксидов на развитие трещин при механических испытаниях молибденовых сплавов, полученных по порошковой технологии. В ра-

¹Работа выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН.

боте [17] изучали влияние трехмерной сетки неметаллических включений на развитие трещин при прокатке ферритных сталей.

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию развития с ростом степени деформации холодной прокаткой трещин и других нарушений сплошности холоднокатаных листов двух новых низколегированных сплавов молибдена, содержащих карбиды, заготовки для деформации которых были получены с помощью ЭЛП.

Общим для данной работы и работ [16, 17] является то, что и карбиды в молибдене, и частицы оксидов в молибдене, и неметаллические включения в стали при относительно невысоких температурах в принципе не могут пластически деформироваться совместно с матрицей при больших деформациях.

Материалы и методика эксперимента. Исследовали два новых низколегированных сплава молибдена, полученные в результате последовательного многократного применения ЭЛП. Составы сплавов с указанием содержания основных легирующих элементов приведены в таблице. Получение холоднокатаных листов двух новых сплавов молибдена и заготовок для их прокатки осуществлено в ИФТТ РАН на его собственном технологическом оборудовании.

Содержание основных легирующих элементов
в исследованных сплавах молибдена
(числитель — мас.%; знаменатель — ат.%)

Сплав	Ta	C	Hf	Zr	Ti
ЛМ1	$\frac{0,35}{0,19}$	$\frac{0,01}{0,08}$	$\frac{—}{—}$	$\frac{—}{—}$	$\frac{—}{—}$
ЛМ2	$\frac{0,40}{0,21}$	$\frac{0,02}{0,16}$	$\frac{0,30}{0,16}$	$\frac{0,15}{0,16}$	$\frac{0,20}{0,40}$

Оба сплава (ЛМ1 и ЛМ2) низколегированные, содержание любого легирующего элемента в полученных слитках не превышает 0,5 ат.%; они относятся к сплавам, содержащим углерод и карбидообразующие элементы. В сплаве ЛМ2, на который имеется патент РФ [18], содержание введенного углерода 200 ppm, а в сплаве ЛМ1 его содержание вдвое меньше (100 ppm).

Особенностью данной работы является многократное применение ЭЛП. В дополнение к первоначальной ЭЛП на установке ЕМО-250 в ИФТТ РАН после механической обработки слитка с разделением его на части проведено еще не менее трех—четырёх

переплавов на установке ИФТТ РАН. Реализован процесс ЭЛП плоских заготовок, позволяющий сканировать электронный луч по поверхности переплавляемого слитка. При этом переплавляемый материал располагался поверх водоохлаждаемого медного кристаллизатора с размерами 150×200 мм, плавление удавалось осуществить на глубину не менее 10—12 мм от верхней поверхности плоского слитка. Последовательно проведенные процессы ЭЛП с неоднократным переворачиванием слитка вокруг горизонтальной оси способствовали не только увеличению однородности химического состава сплавов, но и уменьшению концентрации трещин, пузырей и пор в заготовках под дальнейшую горячую прокатку, хотя, как это выяснилось по результатам данной работы, и не позволили полностью устранить эти дефекты. После обрезки боковых кромок плоского слитка получены заготовки сплавов ЛМ1 и ЛМ2 для горячей прокатки толщиной 15—20 мм, не разрушившиеся при проходах в валках диаметром 170 мм вакуумного прокатного стана при горячей прокатке вплоть до толщины листов 2,68 мм сплава ЛМ1 и 2,81 мм сплава ЛМ2.

По окончании горячей прокатки и обрезки боковых кромок дальнейшую холодную пластическую деформацию листов обоих сплавов шириной около 80 мм провели на стане кварто 110×300×320 при скорости прокатки 6 м/мин. До толщины около 0,8 мм листы обоих молибденовых сплавов перед каждым проходом в валках подогревали, погружая в нагретую до 280 °С кремнийорганическую жидкость ПФМС, что предотвратило их хрупкое разрушение при холодной прокатке. Прокатку листов тоньше 0,8 мм до конечной толщины 0,17 мм удалось провести при комнатной температуре.

Для исследованных сплавов молибдена с температурой плавления $t_{пл} \approx 2623$ °С прокатка с толщины 2,68 мм для сплава ЛМ1 и 2,81 мм для сплава ЛМ2 должна рассматриваться как холодная [19], поскольку температура деформации с этой толщины всегда была существенно ниже $0,3t_{пл}$ (596 °С, в том числе и после нагрева в жидкой ПФМС).

При холодной прокатке на стане кварто отслеживали положение нониуса рабочих валков прокатного стана, определяющее не только зазор между рабочими валками, но в соответствии с формулой Головина—Симса

[20, 21] и уровень усилий, развиваемых при прокатке листов. Толщину полученных листов измеряли микрометром после каждого прохода в валках прокатного стана.

Микроструктуру сплавов контролировали на всех этапах технологии методом оптической микроскопии с помощью оснащенного видеокамерой микроскопа Neophot-32, используя способ цветного травления молибдена [22], отличающийся от ранее известного способа [23] цветного травления молибдена и его сплавов.

Металлографические шлифы готовили, применяя шлифовку и полировку алмазными порошками с последовательно уменьшаемым размером зерна, вплоть до размеров зерен основной фракции 1/0 мкм. Перед исследованием методом СЭМ на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Supra 50VP образцы подвергали кратковременному электролитическому травлению в концентрированной серной кислоте.

Фольги для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) листов обоих сплавов молибдена толщиной 0,17 мм готовили струйной полировкой в соответствии с рекомендациями изобретения [24]. Микроструктуру исследовали на участках фольг с характерной толщиной до 100—200 нм на просвечивающих электронных микроскопах JEM-100CX и JEM-2100 с ускоряющими напряжениями соответственно 100 и 200 кВ.

Плотность листов молибденовых сплавов оценивали методом Архимеда [25], используя результаты взвешивания образцов на воздухе и в дистиллированной воде при комнатной температуре.

Полученные результаты и их обсуждение. Для горячей прокатки относительно толстых листов ферритной стали на многоклетевом прокатном стане применима традиционная формула Головина—Симса [20]:

$$h_i = Z_i + P_i/R, \quad (1)$$

где h_i — толщина листа после i -го прохода; Z_i — уменьшение раствора валков от исходного положения, которое трудно определить, поскольку специальная процедура настройки практически нереализуема; P_i — усилие прокатки в i -м проходе (его проще измерить, что обычно и делают); R — жесткость клетки прокатного стана.

Для горячей прокатки ферритной стали в сомкнутых валках в работе [21] предложен

модифицированный вариант формулы Головина—Симса:

$$h_k = h_0 - P/R, \quad (2)$$

где h_k — толщина листа после прохода; h_0 — толщина перед проходом; P — усилие прокатки; R — жесткость клетки прокатного стана.

Для холодной прокатки тонких листов малоподатливого для пластической деформации металла нами предложен следующий вариант модифицированной формулы Головина—Симса:

$$\delta h_i = Z_i - P_i/R^*, \quad (3)$$

где δh_i — изменение толщины в i -м проходе; Z_i — уменьшение межвалкового зазора в сравнении с положением перед началом холодной прокатки, после предварительной настройки стана на нулевое обжатие, $Z_0 = 0$; P_i — усилие прокатки в i -м проходе; R^* — модуль жесткости, зависящий как от жесткости стана, так и от податливости прокатываемого металла, т.е. его величина может изменяться с деформацией.

При прокатке тонких, как в нашем случае, листов из сплавов молибдена валки приходится сближать вплоть до полного смыкания, а для получения листов тоньше 0,3 мм даже переводить рабочие валки в положение, формально соответствующее отрицательной величине межвалкового зазора. При этом прокатный стан работает подобно сжатой пружине за счет упругих деформаций при выборе всех зазоров в деталях клетки. Величина R^* в выражении (3) имеет смысл «эффективного» модуля жесткости, который помимо упругих свойств элементов конкретной конструкции прокатного стана определяется и пластической податливостью сплава.

Несмотря на явное различие выражений (1)—(3), все они описывают один реально наблюдаемый эффект: чтобы обжать прокатываемый лист на величину Δ , зазор между валками необходимо уменьшить на величину $>\Delta$ и размер такого превышения зависит как от конструкции прокатного стана, так и от свойств прокатываемого металла.

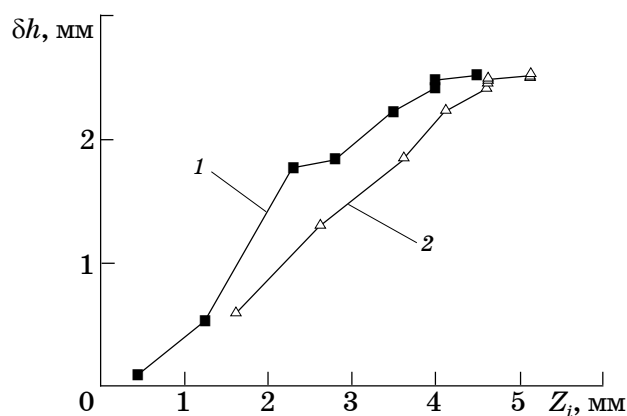
Для холодной прокатки обоих сплавов молибдена в работе использовали один и тот же одноклетевой прокатный стан после одной и той же процедуры предварительной настройки исходного положения валков. В

нашем случае настройка зазора валков, соответствующего $Z_0 = 0$, была проведена по заготовке из сплава ЛМ1 толщиной 2,68 мм. Для экспериментального определения положения нониуса, соответствующего Z_0 , стан был настроен на минимальное «закусывание» этой заготовки, когда $Z_0 = 0$ и $\delta h_0 = 0$. При этом старались сделать так, чтобы по всей ширине рабочей поверхности валков образец сплава ЛМ1 исходной толщины нельзя было бы продвинуть между валками, которые с доступной точностью, оцениваемой нами не хуже, чем $\pm 0,05$, выставляли параллельно один другому. Уменьшение межвалкового зазора при холодной прокатке проводили, сохраняя параллельность валков перед каждым проходом. К началу холодной прокатки исходные толщины листов были близки 2,68 мм для сплава ЛМ1 и 2,81 мм для сплава ЛМ2. Это позволило сопоставить усилия, требуемые для холодной прокатки обоих сплавов.

Как следует из результатов, представленных на фиг. 1, линейная аппроксимация в зависимости (2) является лишь первым приближением, что объясняется как особенностями конструкции использованного прокатного стана, так и изменениями в реальной структуре металла при его холодной прокатке, приводящими к его заметному упрочнению.

В том, что для получения листов толщиной 0,17 мм из заготовки с исходной толщиной 2,68 мм для сплава ЛМ1 и 2,81 мм для сплава ЛМ2 рабочие валки пришлось сближать соответственно на 4,5 и даже на 5,13 мм, нет ничего удивительного. В исходном состоянии перед первым проходом рабочие валки фактически были нагружены лишь собственным весом; при дальнейшей прокатке постепенно были выбраны зазоры и упругие деформации в нажимном устройстве, в подшипниках, в других деталях прокатной клетки. На сомкнутых вплотную валках происходит захват и прокатка относительно тонких листов с характерным стуком при выходе металла из валков, когда валки вновь смыкаются после завершения прохода.

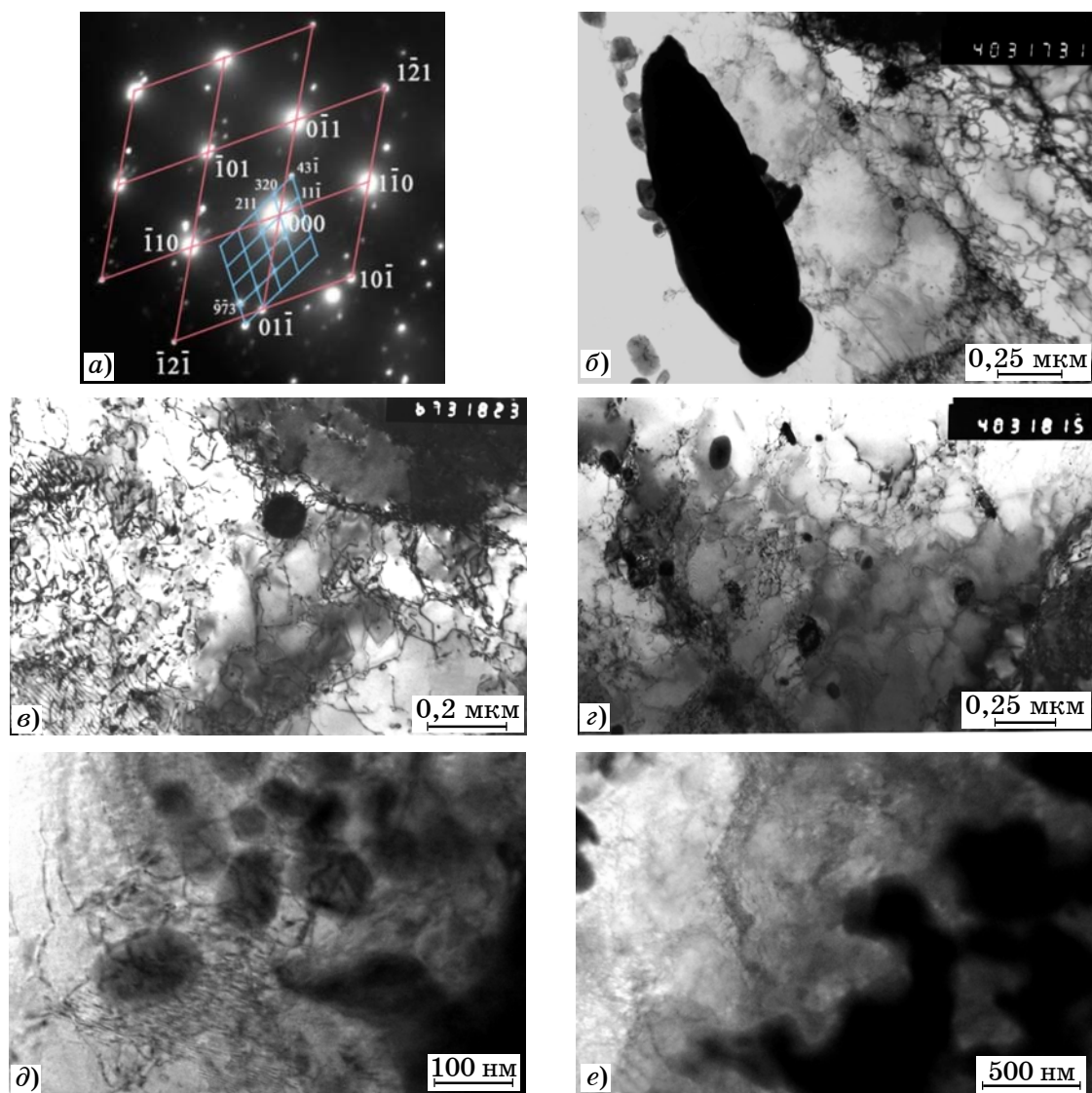
Из приведенного на фиг. 1 следует, что в ходе прокатки оба сплава заметно упрочняются, что проявляется в наблюдаемом уменьшении наклона кривой аппроксимирующей зависимости $\delta h_i(Z_i)$ с ростом степени деформации. Для получения листов толщиной



Фиг. 1. Уменьшение толщины δh_i листов сплавов ЛМ1 (1) и ЛМ2 (2) в зависимости от уменьшения межвалкового зазора Z_i , (исходное положение $Z_0 = 0$ $i = 0$ не отмечено) по мере увеличения числа проходов i вплоть до конечной толщины листов 0,17 мм. Приведены результаты для всех проходов

0,17 мм из сплава ЛМ2 валки пришлось сближить на 5,13 мм и потребовалось одиннадцать проходов, тогда как для прокатки сплава ЛМ1 на ту же конечную толщину листа валки были сближены на 4,5 мм и оказалось достаточным девять проходов. При прокатке в один и тот же межвалковый зазор прокатного стана лист сплава ЛМ1 неизменно оказывался после прохода тоньше, чем лист сплава ЛМ2. Эти обстоятельства наглядно демонстрирует факт более сильного, чем в случае сплава ЛМ1, упрочнения сплава ЛМ2 при холодной прокатке. Поскольку конечные толщины для обоих сплавов были одинаковы, к моменту окончания прокатки абсциссы на фиг. 1 совпали.

Причина более сильного упрочнения сплава ЛМ2 с деформацией становится понятной из сопоставления полученных с помощью ПЭМ данных о реальной структуре холоднокатаных листов из этих сплавов (фиг. 2 и 3). Так, на всех изображениях на фиг. 2 в холоднокатаных листах сплава ЛМ2 присутствуют многочисленные темные частицы. Проведенный на частице (фиг. 2, б) с поперечным размером 50—100 нм анализ микродифракции (фиг. 2, а) показал, что кристаллическая решетка частицы изоморфна гексагональному карбиду молибдена β' -Mo₂C как низкотемпературному карбиду со стехиометрией Mo₂C в соответствии с диаграммой состояния системы Mo-C [26] (фиг. 4). В работе [27] для порошкового сплава Mo-Nb-C был выявлен гексагональный карбид β' -Mo₂C, более низкотемпературный, чем орторомбичес-



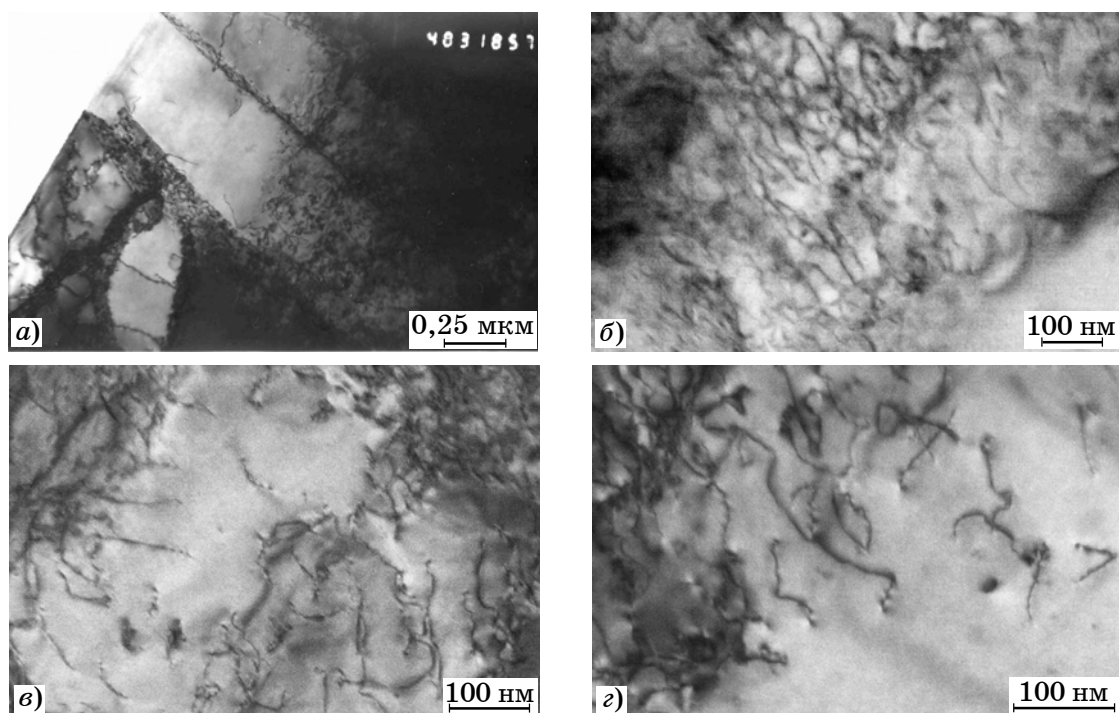
Фиг. 2. Результаты анализа ПЭМ листов сплава ЛМ2 после холодной прокатки до толщины 0,17 мм; а, б — соответственно микродифракция от отдельно расположенного карбида и его изображение в части объема сплава молибдена; в—е — примеры карбидных частиц

кий β - Mo_2C , что естественно, поскольку в работе [27] применена именно порошковая, требующая менее высоких температур, а не плавильная технология получения молибденового сплава.

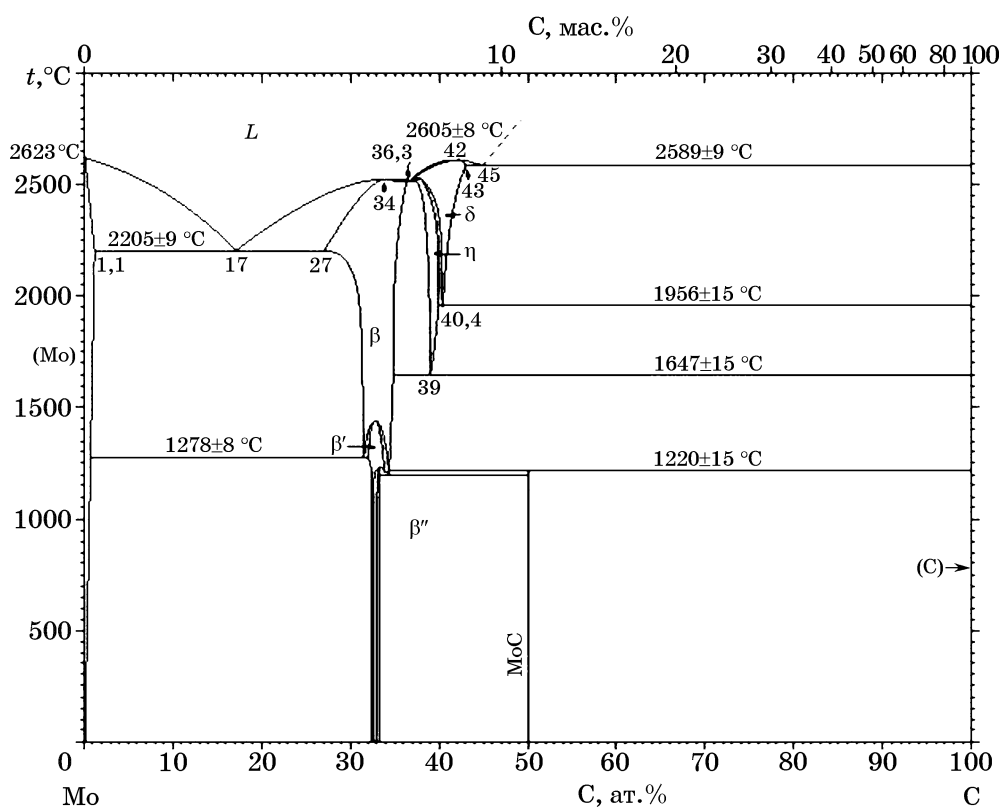
В выявленных многочисленных карбидах на фиг. 2 не исключено присутствие наряду с молибденом некоторого количества имеющих в составе сплава ЛМ2 других карбидообразующих элементов (Hf, Zr, Ta, и Ti). Но карбид, указанный на фиг. 2, б, изоморфен именно гексагональному карбиду молибдена β' - Mo_2C , что неудивительно, поскольку молибден — активный карбидообразующий элемент и в сплаве ЛМ2 его содержится во много раз больше, чем легирующих. Карбиды других элементов (Hf, Zr, Ta, и Ti) имеют

кубическую решетку, и микродифракция позволила бы надежно отличить их от микродифракции гексагонального карбида молибдена β' - Mo_2C . При этом, аналогично результатам работы [27], в сплаве ЛМ2 вполне возможно присутствие в карбиде Mo_2C помимо молибдена и других карбидообразующих элементов. Разнообразие формы и размеров карбидов, наблюдаемых в сплаве ЛМ2, не исключает присутствие в листе толщиной 0,17 мм карбидов, различающихся фазовым и химическим составом.

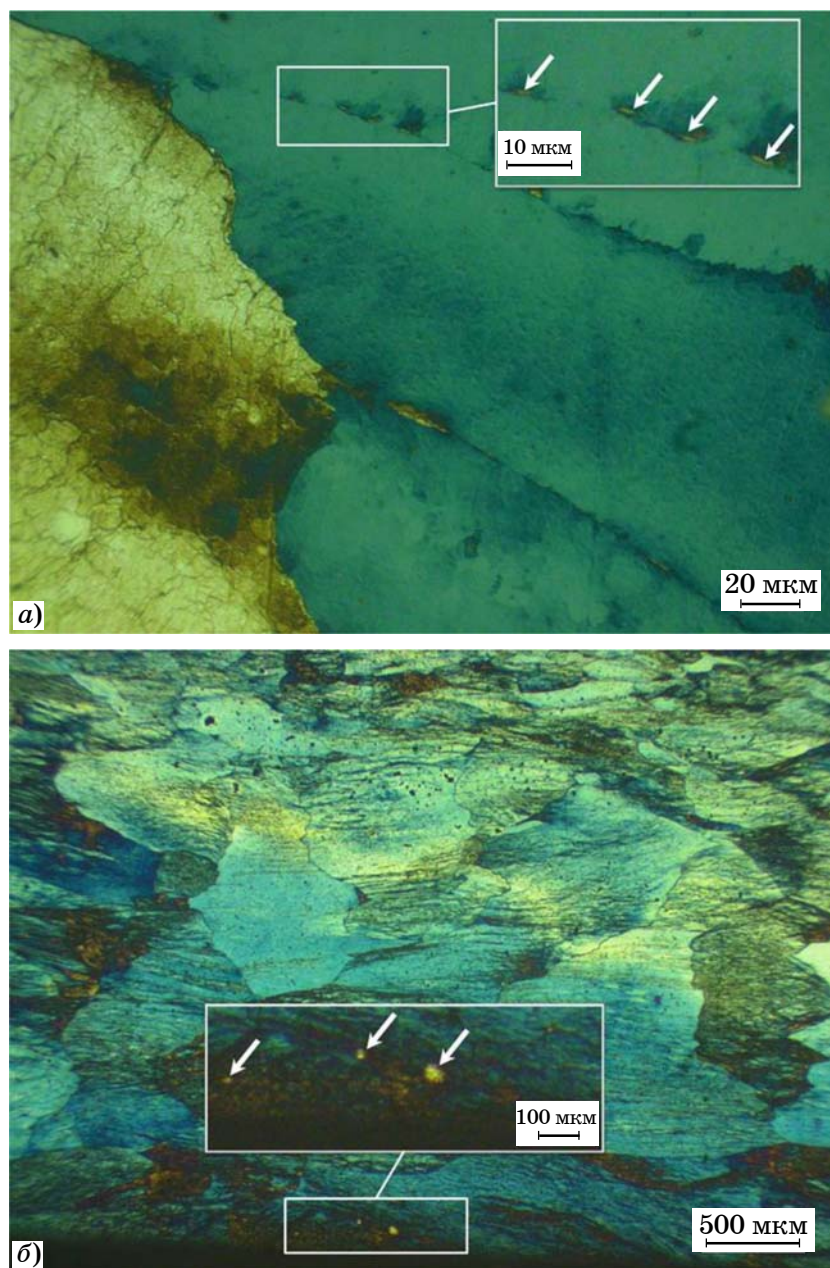
Характерные размеры обнаруженных в сплаве ЛМ2 мелких карбидов находятся преимущественно в интервале 30—200 нм (см. фиг. 2, в—д). Встречаются и существенно более крупные карбиды (см. фиг. 2, б, е), их



Фиг. 3. Результаты анализа ПЭМ листов сплава ЛМ1 после холодной прокатки до толщины 0,17 мм: а—г — примеры, демонстрирующие отсутствие карбидных частиц в пределах ячеек, образовавшихся в сплаве при холодной прокатке



Фиг. 4. Диаграмма состояния системы Мо-С по данным [26]



Фиг. 5. Микроструктуры сплавов ЛМ1 (а) и ЛМ2 (б) в состоянии перед началом холодной прокатки. Цветное травление по способу [22]. Стрелки указывают на карбиды с размерами >1 мкм (в сплаве ЛМ1 они расположены по границам зерен, унаследованных от слитка и претерпевших деформацию горячей прокаткой; в сплаве ЛМ2 крупные карбиды встречаются как на границах, так и внутри старых зерен)

характерные размеры достигают нескольких микрометров. Практически наверняка это карбиды молибдена, поскольку концентрация других карбидообразующих элементов, ввиду их малого содержания в сплаве, для образования относительно крупных карбидов маловероятна. Необходима диффузия элементов к карбиду из относительно обширной области, в то время как концентрация молибдена в сплаве велика и длительная диффузия для образования крупного карбида молибдена не потребуется.

Примеры микроструктуры сплавов, полученной с помощью оптической микроскопии, приведены на фиг. 5. Не удивительно, что крупные карбиды в сплаве ЛМ2 удавалось выявить этим методом (фиг. 5, б) в структуре, соответствующей заготовке данного сплава толщиной 2,81 мм для последующей холодной прокатки.

Ранее при измерениях микротвердости на подобных частицах в технически чистом молибдене, полученном после ЭЛП, с помощью той же металлографической методики

было установлено присутствие аналогичных крупных карбидов. Источником углерода для образования карбидов был углерод либо из переплавленных штабиков молибдена, т.е. введенный со связкой для компактирования, либо из атмосферы печи с графитными нагревателями при производстве штабиков; обычное его содержание 2—5 ppm. Оказалось, что уровень микротвердости этих частиц в несколько раз выше, чем у молибденовой матрицы вокруг частицы. К тому же рентгеновский микроанализ показал явное присутствие в них заметного количества углерода. Поэтому идентификация таких частиц как карбидов молибдена кажется нам вполне оправданной. Кроме того, в работе [28] для выявления карбидов использовали цветное травление в соответствии с методикой работы [23] и с помощью метода дифракции обратнорассеянных электронов, ПЭМ и микроанализа также был обоснован вывод, согласно которому они были идентифицированы как карбиды с формулой Mo_2C .

В сплаве ЛМ1 (см. фиг. 3) ни в одном из приблизительно 40 рассмотренных полей зрения с помощью ПЭМ не удалось выявить ни одного мелкого карбида, хотя это несколько неожиданно, поскольку, как и в случае сплава ЛМ2, молибдена в сплаве ЛМ1 много. Учитывая различия в уровне легирования дополнительно введенным углеродом, в сплаве ЛМ1 можно было бы ожидать присутствия карбидов примерно в 2 раза меньшем количестве, чем в сплаве ЛМ2, но оказалось, что это не так.

Достаточно крупные карбиды, с размерами около 1 мкм и более в сплаве ЛМ1 удалось обнаружить только по границам деформированных зерен в заготовке после горячей прокатки до толщины 2,68 мм, исходной для холодной прокатки (см. фиг. 5, а). Отмеченная особенность выделения карбидов в сплаве ЛМ1 может быть связана с условиями кристаллизации в области диаграммы Мо-Та-С, соответствующей содержанию легирующих в сплаве ЛМ1.

Холодная прокатка привела к формированию в листах сплавов ЛМ1 и ЛМ2 толщиной 0,17 мм ячеистой структуры в молибденовой матрице (см. фиг. 2 и 3), характерной [29, 30] для холодной деформации прокаткой более 90%, как и в нашем случае. Карбиды молибдена, которые сами не могут претерпевать пластическую деформацию при

комнатной температуре, в одних случаях (см. фиг. 2, б, г) находятся хотя бы частью своей поверхности как бы внутри ячеек (на этих участках и в непосредственном контакте с карбидами не видно даже отдельных дислокаций), а в других случаях (см. фиг. 2, б, в) карбиды со всех сторон окружены дефектами, связанными с деформацией молибденовой матрицы.

Оценка объемной доли мелких карбидов молибдена по данным ПЭМ не может быть проведена корректно, без грубых допущений. Если для сечения структуры плоским шлифом точечный метод Глаголева, [31] позволяет с помощью металлографической методики надежно определять объемную долю наблюдаемой фазы, то в случае тонких фольг, изучаемых методом ПЭМ, изображения карбидов могут соответствовать различным слоям по глубине фольги, а видимая площадь изображения карбидов соответствует проекциям карбидов на плоскость наблюдения.

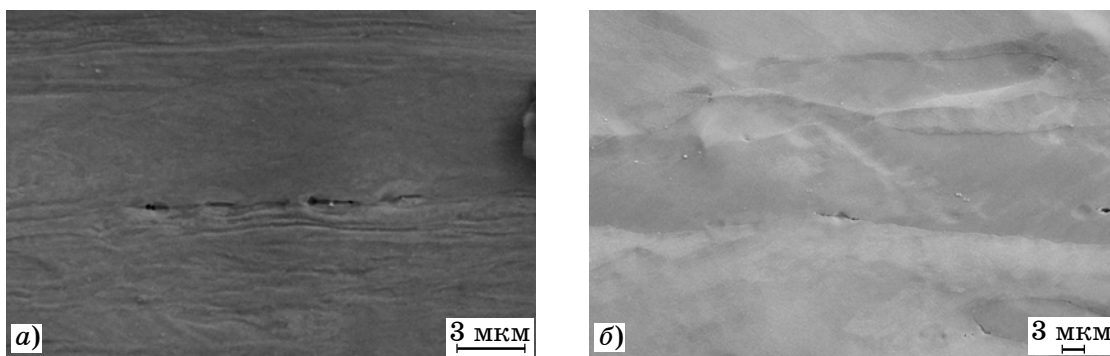
Площадь проекции частицы на эту плоскость либо больше, либо равна площади любого сечения частицы плоскостью, параллельной плоскости наблюдения. Поэтому доля площади изображения, приходящаяся на карбиды и наблюдаемая с помощью ПЭМ, обычно заметно больше, чем реальная. Кроме того, проекции изображений карбидов, лежащих на разной глубине, могут накладываться одна на другую (см. фиг. 2, д), что также мешает корректной оценке объемной доли карбидов.

Априорная оценка объемной доли карбидов γ в молибденовом сплаве может быть выполнена следующим образом. Предположим, что весь введенный углерод находится в виде карбидов Mo_2C . Если пренебречь исходным содержанием углерода в переплавляемых штабиках молибдена, то объемная доля γ для дополнительно введенного в сплав углерода, присутствующего в виде карбида Mo_2C , может быть оценена по содержанию дополнительно введенного до плавки углерода η (мас.%) с учетом известных величин плотностей молибдена (ρ_{Mo}) и его карбида ($\rho_{\text{Mo}_2\text{C}}$) согласно выражению:

$$\gamma = \eta(\rho_{\text{Mo}}/\rho_{\text{Mo}_2\text{C}})/\tau, \quad (4)$$

где τ — массовая доля углерода в соединении Mo_2C .

Подставляя в выражение (4) значения $\rho_{\text{Mo}} = 10,24 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{Mo}_2\text{C}} = 9,11 \text{ г/см}^3$ (для ор-



Фиг. 6. Дефекты сплошности в сплаве ЛМ2 (СЭМ высокого разрешения на разных этапах холодной прокатки) в состоянии после горячей прокатки: а — толщина листа 2810 мкм; б — толщина листа 480 мкм. Шлифы выполнены вдоль направления прокатки и поперек толщины листов

торомбической модификации Mo_2C) и $\tau \approx 12,011/(191,92+12,011) = 0,05889$, получим:

$$\gamma = 19,09\eta. \quad (5)$$

После подстановки для сплава ЛМ2 $\eta = 0,0002$ (200 ppm) получим, что в нем объемная доля карбидов $\gamma = 0,38$ об.%, что не противоречит данным ПЭМ, поскольку на доступных полях зрения оценка по методу Глаголева дала величину $\gamma^* = 0,5—0,8$ об.%. При этом выборку использованных полей зрения нельзя считать ни случайной, ни статистически значимой. Как и ожидалось, метод Глаголева в нашем случае дал завышенную оценку. Обычно большее внимание привлекают обнаруженные карбиды, а не «пустые» места, да и распределение карбидов в сплаве ЛМ2 неоднородно. Важно, что в сплаве ЛМ1 мелкие карбиды, подобные присутствующим в сплаве ЛМ2, вообще не были обнаружены.

Сканирующая электронная микроскопия высокого разрешения шлифов, приготовленных в плоскости, параллельной направлению прокатки и нормали к поверхности листов, показала, что трещины расслоения могут возникать и расти вблизи именно карбидных частиц (фиг. 6), пластическая деформация которых при холодной прокатке невозможна и потому несовместна с деформацией молибденовой матрицы сплава. На фиг. 6 хорошо заметны места образования трещин выкрошивания вокруг карбидных частиц и наблюдаются образованные по цепочкам залегания карбидов трещины расслоения, длина которых возрастает с увеличением степени деформации от ~ 3 мкм при толщине 2,81 мм до ~ 8 мкм при толщине 0,48 мм.

Такие места выкрошивания не только четко выделяют трещины расслоения, но и позволяют объяснить трудности тонкой полировки шлифов в связи с повреждением их поверхности выкрошенными карбидными частицами, легко царапающими более мягкий молибден.

Механизм образования трещин при пластической деформации вблизи карбидных частиц известен для сталей [32—34]. Подобные явления наблюдали также для порошкового сплава молибдена, упрочненного частицами оксидов [16]. Трещины расслоения, редкие и короткие после горячей прокатки, значительно усиливаются в ходе холодной прокатки уже до толщины 0,48 мм. Это позволяет понять, почему плотность образцов сплава ЛМ2 снижалась от $\sim 10,18$ г/см³ при толщине листа 2,81 мм до $\sim 10,00$ г/см³ при толщине 0,17 мм.

Выводы. 1. Рассмотренные в работе два сплава молибдена демонстрируют принципиально разное распределение карбидов в структуре тонких холоднокатаных листов из них. В сплаве ЛМ2 содержится много эффективно его упрочняющих дисперсных (30—200 нм) карбидов и некоторое количество крупных карбидов. В сплаве ЛМ1 дисперсные карбиды вообще не выявлены, а крупные карбиды располагаются по границам зерен, где они хорошо заметны в состоянии после горячей прокатки. Получена априорная оценка объемной доли карбидов молибдена в сплаве ЛМ2.

2. К сожалению, примененные технологии плавки и горячей прокатки не позволили полностью устранить такие дефекты, как поры и трещины, в заготовке для холодной прокатки. При дальнейшей холодной прокат-

ке унаследованная от заготовки дефектность только возрастает. Показано, что зародыши трещин расслоения могут развиваться по «строчкам» карбидов, по границам которых при значительной пластической деформации молибденовой матрицы могут образовываться трещины.

3. Сопоставлены пластические податливости при холодной деформации прокаткой двух исследованных сплавов молибдена с углеродом и карбидообразующими элементами. С помощью эксперимента по холодной прокатке продемонстрировано более заметное упрочнение молибденового сплава ЛМ2 с мелкодисперсными карбидами в сравнении со сплавом ЛМ1, в котором мелкодисперсные карбиды не были обнаружены. Для рассмотренного случая холодной прокатки тонких листов для определения их толщины после очередного прохода предложен аналог формулы Головина—Симса.

Авторы признательны И.Д. Петухову за помощь в отборе образцов при проведении эксперимента по прокатке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Takida, T.* Mechanical properties of fine-grained, sintered molybdenum alloys with dispersed particles developed by mechanical alloying / T. Takida, H. Kurishita, M. Mabuchi, T. Igarashi, Y. Doi, T. Nagae // *Mater. Trans.* 2004. V.45. №1. P.143—148.
2. *Hu, P.* High temperature mechanical properties of TZM alloys under different lanthanum doping treatments / Hu P., Yang F., Deng J., Chang T., Hu B., Tan J., Wang K., Cao W., Feng P., Yu H. // *J. Alloys and Compounds.* 2017. V.711. P.64—70.
3. *Leichtfried, G.* Molybdenum alloys for glass-to-metal seals / G. Leichtfried, G. Thurner, R. Weirather // *Intern. J. Refract. Metals and Hard Mater.* 1998. V.16. №1. P.13—22.
4. *Агте, К.* Вольфрам и молибден / К. Агте, И. Вацек ; пер. с чеш. — М. : Энергия, 1964.
5. *Моргунова, Н.Н.* Сплавы молибдена / Н.Н. Моргунова, Б.А. Клыпин, В.А. Бояршинов [и др.]. — М. : Металлургия, 1975. 392 с.
6. *Gnesin, B.A.* High-purity solid solution as a new type of molybdenum alloy / B.A. Gnesin, M.I. Karpov, V.G. Glebovsky // *J. Advanced Mater.—SAMPE.* 2001. V.33. №3. P.3—9.
7. *Семененко, В.Е.* Дисперсионное упрочнение сплавов Mo-Zr-C / В.Е. Семененко, Н.Н. Пилипенко // *Вопросы атомной науки и техники.* — Харьков : ФТИ, 2008. С.316.
8. *Pink, E.* Refractory metals and their alloys / E. Pink, R. Eck // *Mater. Sci. Technol.* 2006. September. DOI : 10.1002./9783527603978.mst0088
9. *Sun, G.D.* Nanostructured oxide dispersion strengthened Mo alloys from Mo nanopowder doping with oxide nanoparticles / G.D. Sun, G.H. Zhang, K.C. Chou // *J. Mater. Res. Technol.* 2019. V.8. №6. P.5753—5762.
10. *Jiang, D.* Effect mechanism of oxide doping on the microstructure and mechanical properties of Mo-Y₂O₃ alloys / Jiang D., Dong Z., Du Z., Zhao Q., Wang H., Ma Z. / *Mater. Sci. Eng. A.* 2022. V.831. Art.142344.
11. *Liu, G.* Nanostructured high-strength molybdenum alloys with unprecedented tensile ductility / Liu G., Zhang G.J., Jiang F., Ding X.D., Sun Y.J., Sun J., Ma E. // *Nature Mater.* 2013. V.12. №4. P.344—350.
12. *Igarashi, T.* Strengthening and toughening of molybdenum by carbide particles / T. Igarashi // *J. Jap. Soc. Powder and Powder Metallurgy.* 2002. V.49. №3. P.163—171.
13. *Lang, D.* On the chemistry of the carbides in a molybdenum base Mo-Hf-C alloy produced by powder metallurgy / D. Lang, C. Pöhl, D. Holec, J. Schatte, E. Povoden-Karadeniz, W. Knabl, H. Clemens, S. Primig // *J. Alloys and Compounds.* 2016. V.654. P.445—454.
14. *Semenenko, V.E.* Influence of heat treatment on the strength of the Mo-Zr-C alloys / V.E. Semenenko, A.I. Ovcharenko, M.M. Pylypenko // *PAST : Pure Mater. Superconductors Series.* 2014. №1. P.89.
15. *Klopp, W.D.* Mechanical properties of electron-beam-melted molybdenum and dilute Mo-Re alloys / W.D. Klopp, W.R. Witzke // *J. Less Common Metals.* 1973. V.24. Is.4. P.427—443.
16. *Hu, P.* Crack initiation mechanism in lanthanum-doped titanium-zirconium-molybdenum alloy during sintering and rolling / Hu P., Zhou Y.H., Deng J., Li S.L., Chen W.J., Chang T., Hu B., Wang K., Feng P., Volinsky A.A. // *J. Alloys and Compounds.* 2018. V.745. P.532—537.
17. *Yang, Y.* Inclusion evolution in solid steel during rolling deformation : a review / Yang Y., Zhan D., Qiu G., Li X., Jiang Z., Zhang H. // *J. Mater. Res. Technol.* 2022. V.18. P.5103—5115.
18. Пат. РФ №2774718. МПК C22C27/04. Жаропрочный сплав на основе молибдена / Прохоров Д.В., Карпов М.И., Внуков В.И., Гнесин Б.А., Гнесин И.Б., Желтякова И.С., Строганова Т.С., Логачева А.И., Логачев И.А., Гусаков М.С., Григорович К.В. ; — приор. от 16.12.2021; опубл. 22.06.2022.
19. *Голенков, В.А.* Теория обработки металлов давлением / В.А. Голенков, С.Л. Яковлев, С.А. Головин [и др.]. — М. : Машиностроение, 2009. 442 с.
20. *Меерович, И.М.* Повышение точности листового проката / И.М. Меерович, А.Н. Герцев, В.С. Горелик, Э.Я. Классен. — М. : Металлургия. 1969. 261 с.
21. *Осипов, И.А.* Анализ современной схемы производства горячекатаного листа : квалификационная работа. ЮУрГУ. 22.03.02. — 2018-096-00.00.00ПЗ.
22. SU 1019268 A1. МПК G01N 1/28 Способ приготовления образцов для металлографического анализа молибдена / Гнесин Б.А. Заявка №3354872 ; заявл. 20.11.1981 ; опубл. 23.05.1983.
23. *Hasson, R.* Metallography of molybdenum in color / R. Hasson // *Microscope.* 1968. V.16. №329. P.334.
24. Авт. св. СССР №1730215. Электролит для струйного электрополирования / Тастенбеков Т.А., Мухтаров Р.Х., Касымов М.К., Колобов Ю.Р. ; приор. от 28.04.1990.
25. *Гаузнер, С.И.* Измерение массы, объема и плотности / С.И. Гаузнер, С.С. Кивилис, А.П. Осокина, А.Н. Павловский. — М. : Изд-во стандартов, 1972.
26. *Massalski, T.B.* Binary alloy phase diagrams : 2nd ed. / T.B. Massalski, editor-in-chief; H. Okamoto, PR

- Subramanian, L. Kacprzak, editors. — Ohio : ASM international, Materials Park, 1990.
27. *Lang, D.* On the chemistry of the carbides in a molybdenum base Mo-Hf-C alloy produced by powder metallurgy / D. Lang, C. Pöhl, D. Holec, J. Schatte, E. Povoden-Karadeniz, W. Knabl, H. Clemens, S. Primig // *J. Alloys and Compounds*. 2016. V.654. P.445—454.
 28. *Pöhl, C.* Metallographic characterization of the molybdenum based alloy MHC by a color etching technique / C. Pöhl, J. Schatte, H. Leitner // *Mater. Characterization*. 2013. V.77. P.63—69.
 29. *Sevillano, J.G.* Large strain work hardening and textures / J.G. Sevillano, P. Van Houtte, E. Aernoudt // *Progress in Mater. Sci.* 1980. V.25. №2—4. P.69—134.
 30. *Рыбин, В.В.* Большие пластические деформации и разрушение металлов / В.В. Рыбин. — М. : Металлургия, 1986. 224 с.
 31. *Салтыков, С.А.* Стереометрическая металлография : Стереология металлических материалов : учеб. пособ. / С.А. Салтыков. — М. : Металлургия, 1976. 270 с.
 32. *Giang, N.A.* Influence of carbide particles on crack initiation and propagation with competing ductile-brittle transition in ferritic steel / N.A. Giang, M. Kuna, G. Hütter // *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*. 2017. V.92. P.89—98.
 33. *Степанкин, И.Н.* К вопросу совершенствования структуры инструментальных сталей / И.Н. Степанкин, Д.В. Куис, Е.П. Поздняков, А.Б. Найзабеков, С.Н. Лежнев // *Актуальные вопросы машиноведения*. 2021. Вып.10. С.262—264.
 34. *Долженко, А.С.* Микроструктура и ударная вязкость высокопрочной низколегированной стали после темпформинга / А.С. Долженко, П.Д. Долженко, А.Н. Беляков, Р.О. Кайбышев // *ФММ*. 2021. Т.122. №10. С.1091—1100.