



ISSN 0869-5733

**Институт
металлургии и материаловедения
им. А. А. Байкова**

МЕТАЛЛЫ

2024 3



НАУКА

— 1727 —

МЕТАЛЛЫ

научно - технический журнал

Учредители: Российская академия наук,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки (ФГБУН)
Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор акад. РАН **К.В. ГРИГОРОВИЧ**, ИМЕТ РАН (металлургия, металловедение),
акад. РАН **О.А. БАННЫХ**, ИМЕТ РАН (**председатель редакционного совета**, металловедение, термическая обработка сплавов),
докт.техн.наук **М.В. КОСТИНА**, ИМЕТ РАН (**зам. гл. редактора**, металловедение, термическая обработка сплавов),
докт.техн.наук **В.С. ЮСУПОВ**, ИМЕТ РАН (**зам. гл. редактора**, пластическая деформация металлических материалов),
канд.техн.наук **О.А. КОМОЛОВА**, ИМЕТ РАН (**отв. секретарь**, металлургия, математическое моделирование),
член-корр. РАН **М.И. АЛЫМОВ**, ИСМАН РАН (порошковая металлургия, наноматериалы),
докт.техн.наук, проф. **С.Я. БЕЦОФЕН**, МАИ (металловедение, физика металлов),
докт.техн.наук **В.М. БЛИНОВ**, ИМЕТ РАН (металловедение, термическая обработка черных металлов),
докт.техн.наук **Е.В. БОГАТЫРЕВА**, НИТУ МИСиС (цветная металлургия, гидрометаллургия),
докт.физ.-мат.наук, проф. **Г.Г. БОНДАРЕНКО**, НИУ ВШЭ (физика металлов, материалы для атомной энергетики),
докт.техн.наук, проф. **С.В. ДОБАТКИН**, ИМЕТ РАН (металловедение, термическая обработка цветных металлов),
докт.техн.наук **А.В. ДУБ**, АО «Наука и инновации» (материаловедение, обработка металлов давлением),
докт.техн.наук, проф. **Е.Е. ЗОРИН**, МПУ (методы неразрушающего контроля),
докт.техн.наук, проф. **А.А. КАЗАКОВ**, СПбПУ им. Петра Великого (металловедение, термическая обработка сплавов),
член-корр. РАН **М.И. КАРПОВ**, ИФТТ (физика металлов, пластическая деформация),
член-корр. РАН **А.Г. КОЛМАКОВ**, ИМЕТ РАН (материаловедение, физика металлов),
акад. РАН **Л.И. ЛЕОНТЬЕВ**, ИМЕТ РАН (металлургия),
докт.физ.-мат.наук, проф. **А.Е. ЛИГАЧЕВ**, ИОФ РАН им. А.Н. Прохорова (металловедение, термическая обработка сплавов),
докт.хим.наук **А.Г. ПАДАЛКО**, ИМЕТ РАН (физикохимия баротермической обработки материалов),
докт.техн.наук **К.Б. ПОВАРОВА**, ИМЕТ РАН (сплавы тугоплавких металлов, интерметаллические соединения),
акад. РАН **А.И. РУДСКОЙ**, СПбПУ (аддитивные технологии, обработка металлов давлением),
докт.техн.наук, проф. **С.В. СКВОРЦОВА**, МАИ (металловедение, термическая обработка сплавов),
докт.техн.наук, проф. **Е.И. ХЛУСОВА**, ГНЦ ФГУП ЦНИИ «Прометей» (металловедение, термическая обработка сплавов),
докт.техн.наук, проф. **В.Ф. ШАМРАЙ**, ИМЕТ РАН (кристаллохимия),
докт.техн.наук **А.Е. ШЕЛЕСТ**, ИМЕТ РАН (обработка металлов давлением)

Зав. редакцией Л.А.Левченкова

Почтовый адрес редакции журнала „Металлы“:
119334, Москва, Ленинский проспект, 49
Тел. 8 (499) 135-96-78
E-mail: eliz@imet.ac.ru www.imet.ac.ru/metally

Журнал основан
в январе 1959 года.
Выходит 6 раз в год
Москва • „ЭЛИЗ“

МЕТАЛЛЫ
№3
МАЙ—ИЮНЬ • 2024

СОДЕРЖАНИЕ

Садыхов Г.Б., Анисонян К.Г., ЗаблOCKая Ю.В., Гончаров К.В., Копьев Д.Ю., Олюнина Т.В., Тужилин А.С., Балмаев Б.Г. Особенности титанового сырья России и перспективы его использования для производства титана и его пигментного диоксида	3
Костина М.В., Кудряшов А.Э., Спицина И.В., Федорцов Р.С., Костина В.С. Исследование влияния горячей прокатки и температуры нагрева под закалку на структуру и твердость сталей Fe-13%Cr, легированных азотом, ванадием, ниобием	21
Калита В.И., Комлев Д.И., Радюк А.А., Михайлова А.Б., Демин К.Ю., Румянцев Б.А. Исследование структуры и микротвердости плазменного покрытия из аустенитной стали после фрикционной обработки	32
Костина В.С., Костина М.В., Кудряшов А.Э., Шибарева Т.В., Спицина И.В. Структура и коррозионное поведение сварных соединений литой Cr-Ni-Mo-N-стали, полученных сваркой с низкой погонной энергией с использованием высокоазотистой сварочной проволоки	43
Меркушкин Е.А., Мамчиц К.А. Исследование структуры, механических и коррозионных свойств разработанной азотистой безникелевой аустенитной стали 20X15AG10M2	53
Касимцев А.В., Юдин С.Н., Володько С.С. Тугоплавкие интерметаллиды молибдена, ниобия, хрома — основа новых жаропрочных композиций (обзор)	60
Молоканов В.В., Алпатов А.А., Крутилин А.В., Палий Н.А., Каплан М.А., Чуева Т.Р., Умнов П.П. Механические свойства и структура литых стержней из Co-сплава 84KXCP, полученных зонной плавкой при разных режимах охлаждения стержня	76
Боровицкая И.В., Пименов В.Н., Масляев С.А., Демина Е.В., Демин А.С., Морозов Е.В., Епифанов Н.А., Михайлова А.Б., Латышев С.В., Бондаренко Г.Г., Матвеев Е.В., Гайдар А.И. Изменение структуры и микротвердости тантала в условиях импульсных пучково-плазменных воздействий различной интенсивности	82
Фролова С.А., Соболев О.В., Покинтелица Е.А., Саенков Н.В. Влияние критического перегрева расплавов на вид кристаллизации	94

УДК 622.349.4



В.А. Резниченко
(1924—2010)

Посвящается 100-летию со дня рождения
докт. техн. наук профессора Резниченко
Владлена Алексеевича, который с 1957 по 2006 г.г.
руководил лабораторией «Проблем металлургии
комплексных руд имени академика
И.П. Бардина» ИМЕТ РАН

ОСОБЕННОСТИ ТИТАНОВОГО СЫРЬЯ РОССИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТИТАНА И ЕГО ПИГМЕНТНОГО ДИОКСИДА

©2024 г. Г.Б. Садыхов, К.Г. Анисонян, Ю.В. Заблоская, К.В. Гончаров, Д.Ю. Копьев,
Т.В. Олюнина, А.С. Тужилин, Б.Г. Балмаев

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (ИМЕТ) РАН,
Москва

E-mail: Sadykhov@imet.ac.ru

Поступила в редакцию 31 октября 2023 г.

После доработки 30 ноября 2023 г. принята к публикации 21 февраля 2024 г.

Приведен анализ характерных особенностей титанового сырья России, отмечены важные исторические аспекты создания титановой промышленности в СССР и развития научных исследований, направленных на решение сырьевой проблемы для дальнейшего развития титановой промышленности страны. На основе результатов многолетних исследований в ИМЕТ РАН месторождения титаносодержащих руд России подразделены на четыре промышленных типа: редкометалльные титаносодержащие, комплексные железо-титан-ванадиевые (титаномагнетитовые), титан-цирконовые пески (циркон-рутил-ильменитовые россыпи) и собственно титановые (лейкоксеновые песчаники Тимана). Описаны руды каждого типа месторождений и обоснованы возможные пути их использования.

Ключевые слова: титановые месторождения; титаномагнетиты; циркон-рутил-ильменитовые россыпи; лейкоксеновые песчаники; ильменит; перовскит; лопарит; титановые шлаки; искусственный рутил; производство титана; производство пигментного TiO_2 ; синтетический волластонит; прокаленный кварцевый песок; хлорный способ; сернокислотный способ; магнетермический способ; промышленные типы титаносодержащих месторождений.

Потребители титанового сырья — производство пигментного диоксида титана, металлического титана, ферротитана и электродная промышленность. Более 90% добываемого в мире титанового сырья используется для получения пигментного диоксида титана. По данным U.S. Geological Survey [1, 2] совокупные мировые мощности по производству диоксида титана составляют 9,4 млн. т. Ми-

ровыми лидерами являются Китай (5 млн. т, 53%), США (1,37 млн. т, 15%) и Германия (472 тыс. т, 5%). В России производство этого продукта составляет примерно 55 тыс. т (около 0,6%).

В 2022 г. мировое производство титановой губки составляло ~260 тыс. т. По сравнению с 2021 г. оно выросло на 20 тыс. т (8%). Основные производители металличе-

кого титана — Китай (150 тыс. т), Япония (50 тыс. т), Россия (25 тыс. т), Казахстан (16 тыс. т) и Саудовская Аравия (11 тыс. т).

Сырьевая проблема титана в СССР остро возникла после войны в конце 1940-х годов, что было связано с развитием авиакосмической, военной и химической промышленности. В 1947 г. мировая добыча важнейшего титанового сырья — ильменита составляла 600 тыс. т, в СССР единственным его месторождением были кусинские титаномagnetиты (Юж. Урал). Из-за ограниченности запасов ильменитов Кусинского месторождения необходимо было разработать технологию извлечения титана из других титаносодержащих руд. В СССР к таким сырьевым источникам относились в первую очередь мелкокристаллические титаномagnetиты Пудожгорского месторождения в Карелии. Для извлечения из них титана требовалось освоение электроплавки титаномagnetитового концентрата с получением ванадиевого чугуна и титанового шлака, пригодного для получения диоксида титана сернокислотным способом [3, 4].

В 1950 г. под руководством академиков И.П. Бардина и Э.В. Брицке бригадами сотрудников ИМЕТ АН СССР и ЦНИИЧермета на Кузнецком металлургическом комбинате им. И.В. Сталина были проведены промышленные испытания по электроплавке титаномagnetитов Пудожгорского месторождения с получением ванадиевого чугуна и титанового шлака. В работе непосредственно участвовали канд. техн. наук. К.Х. Тагиров и аспирант В.А. Резниченко (руководитель акад. Э.В. Брицке). Петрографические исследования шлаков выполняла канд. геол.-минер. наук А.В. Руднева. Результаты этих испытаний представлены в работах [3, 4]. Работы по извлечению ванадия из ванадиевого чугуна осуществлялись на Чусовском металлургическом заводе. Лабораторные испытания по сернокислотному разложению титанистых шлаков успешно проведены в ГИПИ-4 МХП и ВИМС.

Наилучшим сырьем для получения титана является рутил, но его запасы в стране были весьма ограничены. Результатом широких геологоразведочных работ в 1950-х годах в СССР стало открытие крупных ильменитовых месторождений: Иршанское и Лемненское россыпные ильменитовые месторождения в Житомирской области и Самоткан-

ское россыпное циркон-рутил-ильменитовое месторождение (позже Малышевское) в Днепропетровской области. Из-за простоты добычи и переработки при достаточно высоком содержании диоксида титана (более 53%), а также благодаря развитой транспортной инфраструктуре и имеющейся кадровой базе эти месторождения стали основным источником сырья для титановой промышленности в СССР [5].

Для дальнейшего развития работ по комплексному использованию железо-титанового сырья в соответствии с Постановлением Президиума АН СССР № 35 § 302 П12С от 11 мая 1951 г. в ИМЕТ АН СССР под руководством акад. Э.В. Брицке была организована лаборатория №1, которая в 1953 г. получила название «Сырьё», а впоследствии именовалась «Лаборатория проблем металлургии комплексных руд имени акад. И.П. Бардина». После смерти Э.В. Брицке во главе лаборатории стал его ученик — докт. техн. наук Тагиров Керим Хасанович. После смерти К.Х. Тагирова руководителем лаборатории в 1957 г. был назначен В.А. Резниченко¹, он возглавлял ее до 2006 г.

В созданной в 1951 г. акад. Э.В. Брицке в ИМЕТ АН СССР лаборатории №1 были начаты систематические исследования по электроплавке титаномagnetитовых и ильменитовых концентратов с получением ванадиевого чугуна и высокотитанистого шлака, пригодного для производства пигментного TiO_2 сернокислотным способом. В лаборатории были организованы отдельные научные группы для выполнения исследований по сернокислотному разложению титановых шлаков, по хлорированию титанового сырья, по получению металлического титана магнетермическим способом и электролизом [3, 7—11].

¹Так как статья посвящается 100-летию со дня рождения докт. техн. наук В.А. Резниченко, приведем краткую справку о начале его трудовой деятельности. Резниченко Владлен Алексеевич в 1949 г. окончил Московский Орден Трудового Красного знамени Институт стали им. И.В. Сталина (МИСиС) с дипломным проектом мартеновского цеха в условиях завода «Азов-сталь». В 1950—1952 г.г. он был аспирантом акад. Э.В. Брицке и в 1952 г. защитил кандидатскую диссертацию по теме «Процессы восстановления и шлакообразования при плавке пудожгорских титаномagnetитов», а в 1965 г. — докторскую диссертацию по теме «Исследования по электротермии ильменитовых и титаномagnetитовых руд» [6].

В соответствии постановлению Совета министров СССР «О мерах по развитию производства титана» в марте 1954 г. государство мобилизовало на выполнение этой задачи большие силы. В кратчайшие сроки отраслевым министерствам надлежало развернуть научно-исследовательские и опытные работы по технологии производства титана и обеспечить прирост объемов добычи титановых руд, а также создать мощные проектные и строительные организации [5].

На Днепровском заводе ферросплавов под руководством сотрудников ЦНИИЧермета и ИМЕТ АН СССР в 1954 г. был выплавлен большой объем богатых титановых шлаков, содержащих ~80% TiO_2 . Введение в металлургическую технологию титана таких шлаков оказало значительное влияние на экономику титановой промышленности [12]. Также была проделана большая работа по совершенствованию технологии и аппаратуры магнитермического процесса восстановления тетрахлорида титана. Созданы аппараты восстановления и вакуумной сепарации высокой цикловой производительности. Магнитермический способ производства металлического титана был принят при проектировании всех титановых заводов Советского Союза [12].

В 1956 г. началось получение ильменитовых концентратов на Иршанском ГОКе. Ильменит этого месторождения отличается слабой лейкоксенизацией и низким содержанием примеси хрома, что делает его качественным сырьем также и для производства пигментного диоксида титана сернокислотным способом. Руды Малышевского месторождения перерабатывались на Верхнеднепровском горно-металлургическом комбинате (ВДГМК) с начала 1960-х гг. с получением ильменитового, рутилового, а также цирконового концентратов [13].

В 1957 г. в строй введен Днепровский титаномагнийевый завод (ДТМЗ) [12], с этого времени начинается промышленное произ-

водство титана в СССР. В 1959 г. запущена первая очередь Березниковского титаномагнийевого завода (БТМЗ, с 1963 БТМК), а в 1965 г. — первая очередь Усть-Каменогорского титаномагнийевого комбината (УКТМК). В 1969 г. на УКТМК была достигнута проектная мощность титанового и магнийевого производства. В 1965 г. Советский Союз по производству титана вышел на одно из первых мест в мире [12]. Рост производства титановой губки за период с 1961 по 1965 г. увеличился в три раза. В центрах производства титановой губки были организованы Украинский и Березниковский филиалы, курировавшие вопросы производства на местах.

Производство диоксида титана началось в 1966 г. на сумском химическом комбинате «Сумыхимпром», а в конце 1969 г. — на комбинате «Крымский Титан» [14]. Производственные мощности сумского комбината составляли около 45 тыс. т/год, а комбината «Крымский Титан» — около 110 тыс. т/год. В качестве сырья оба комбината использовали ильменитовый концентрат Иршанского месторождения. В табл. 1 приведены объемы производства диоксида титана на этих заводах в период 2006—2012 гг. [15].

В 1964—1965 гг. в ИМЕТ АН СССР проведены опытно-промышленные испытания по плавке ильменитовых концентратов и укрупненные лабораторные испытания по бесфлюсовой плавке титаномагнетитовых концентратов на высокопроцентный титановый шлак [9]. Эти исследования показали высокие технико-экономические показатели двустадийной плавки по схеме вращающаяся печь—электропечь.

В 1966 г. в соответствии Постановлению Государственного комитета Совета Министров СССР по науке и технике (от 26 ноября 1966 г., № 361) организована Временная научно-техническая комиссия для разработки предложений по развитию сырьевой базы и производства титана с сопутствующими элементами и пигментного диоксида титана

Таблица 1

Производство диоксида титана, тыс. т/год, на Украине в период 2006—2012 гг.

Комбинат	2006 г.	2007 г.	2008 г.	2009 г.	2010 г.	2011 г.	2012 г.
«Крымский Титан»	86,9	88,5	90,3	86,5	105,7	108,1	106,3
«Сумыхимпром»	43,8	42,0	35,7	19,1	29,2	45,0	39,3
Всего	130,7	130,5	125,9	105,6	134,9	153,1	145,6

на периоды 1971—1975 и 1976—1980 гг. под председательством акад. Н.П. Сажина. Заместителем председателя был назначен заведующий лабораторией №1 ИМЕТ АН СССР, докт. техн. наук В.А. Резниченко.

Коллектив лаборатории №1 под руководством докт. техн. наук В.А. Резниченко и его заместителя канд. техн. наук И.А. Карязина в период с ее основания и до 1980 г. принимал активное участие в создании и развитии производства металлического титана на Запорожском (ЗТМК (ранее ДТМЗ)), Березниковском (БТМК) и Усть-Каменогорском (УКТМК) титаномагниевого комбинатах, а также производства пигментного TiO_2 на комбинатах «Крымский Титан» и «Сумыхимпром» [16, 17]. За промышленную реализацию разработанных технических решений в 1981 г. докт. техн. наук В.А. Резниченко и канд. техн. наук И.А. Карязину в составе авторского коллектива (из организаций Института титана Минцветмета СССР, ЗТМК, БТМК, УКТМК и др.) была присуждена Государственная премия СССР.

В работе [17] отмечено, что в период с 1957 по 1978 гг. совместными усилиями специалистов ИМЕТ АН СССР, Института титана, ЗТМК и БТМК выполнен большой объем научных исследований, опытно-промышленных испытаний и проектно-конструкторских работ по созданию и внедрению в широком масштабе эффективной технологии производства высокотитановых шлаков, а также конструкции электропечных агрегатов.

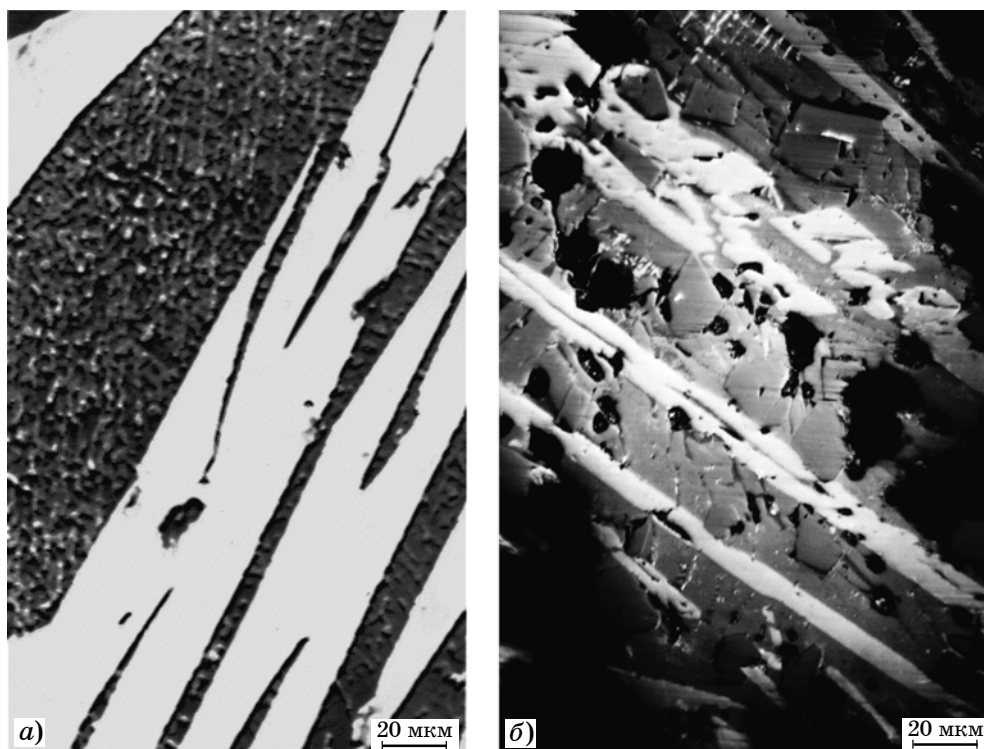
Внедрение в титановой промышленности СССР высокоэффективного технологического процесса получения титановых шлаков в закрытых руднотермических печах новой конструкции мощностью 5000 (ЗТМК) и 14000 кВт·А (БТМК) позволило увеличить: выпуск шлака соответственно в 3,6 и 6,8 раза, производительность печей в 2,4 и 2,6 раза, извлечение титана из сырья на 1,92 и 10,83%, а также снизить расход: электроэнергии на 54,0 и 49,3%, графитированных электродов на 57,7 и 55,9%. Общий годовой экономический эффект от внедрения составил 8 млн. 400 тыс. руб.

Исследования по использованию высокотитанистых титаномагнетитов в качестве комплексного железо-титан-ванадиевого сырья. В период 1960—2000 гг. лабораторией №1 под руководством докт. техн. наук В.А. Резниченко выполнена металлургичес-

кая оценка титаномагнетитовых концентратов почти всех месторождений Советского Союза [3, 9, 11]. Изучены процессы восстановления и бесфлюсовой электроплавки концентратов с получением ванадиевого чугуна и титановых шлаков. Изучение вскрываемости в серной кислоте и других технологических свойств полученных титановых шлаков проводили в Челябинском филиале Государственного института минеральных пигментов. Исследования показали, что замена ильменитовых концентратов титановыми шлаками имеет важные преимущества. Незначительное содержание железа в шлаке позволяет сократить удельный расход серной кислоты, исключить стадии восстановления и кристаллизации железного купороса и упростить технологическую схему.

Однако титановые шлаки, полученные из титаномагнетитовых концентратов, из-за высокого содержания примесных компонентов, особенно хромоформных (оксиды хрома, ванадия и марганца), и низкого содержания TiO_2 ($\leq 60\%$) не соответствовали современным требованиям производства пигментного диоксида титана. Помимо этого при бесфлюсовой плавке титаномагнетитовых концентратов извлечение ванадия в чугун резко снижается (с 80—84 до 60—65%), что существенно ухудшает технико-экономические показатели процесса. Для устранения указанных недостатков и решения проблемы использования титаномагнетитов в качестве комплексного железо-титан-ванадиевого сырья требовалась разработка нового подхода, который позволил бы извлекать ванадий из титанистого шлака и получать высокотитановый продукт с высокими технико-экономическими показателями.

В связи с этим в период 1990—2000 гг. в ИМЕТ РАН под руководством докт. техн. наук В.А. Резниченко проводились многосторонние фундаментальные исследования на высокотитанистых титаномагнетитовых концентратах разных месторождений, и была разработана принципиально новая технология их комплексной переработки с получением качественной стали, искусственного рутила и пентаоксида ванадия [18—26]. Согласно разработанной схеме титаномагнетитовые концентраты подвергали двустадийной плавке с получением металлического продукта, содержащего 0,2—0,3% V, и титано-ванадиевого шлака, содержащего 2—8%



Фиг. 1. Микроструктуры титанованадиевых шлаков: *а* — аносовитовый тип; *б* — аносовит-шпинелидный тип. Белые длинные кристаллы — аносовит; серые кубические кристаллы — шпинель; темно-серая связка — силикатное стекло

V_2O_5 . Было изучено распределение ванадия между металлической и шлаковой фазами в зависимости от состава титаномагнетитового концентрата. Исследованы фазовый состав шлаков, межфазное распределение титана, ванадия и других элементов в шлаках, процессы окислительного обжига шлаков с целью перевода ванадия в растворимую форму для последующего селективного его извлечения, автоклавная обработка титаносодержащих остатков (после извлечения ванадия) растворами серной и соляной кислот для получения богатых по титану продуктов — синтетического рутила и синтетического анатаза. Было показано, что поведение ванадия при окислительном обжиге определяется фазовым составом шлака и распределением ванадия между этими фазами. Установлены температурные области разрушения ванадийсодержащих фаз с переходом ванадия в растворимую форму при окислительном обжиге шлаков. В результате разработан новый процесс извлечения ванадия из титановых шлаков с высокими показателями. Исследовано поведение шлаковых фаз при автоклавном выщелачивании с использованием растворов соляной и серной кислот, разработаны новые процессы получения

синтетического рутила, содержащего $>90\%$ TiO_2 , и синтетического анатаза. Если первый представляет собой высококачественное сырье для производств титана и пигментного диоксида титана хлорным способом, то второй — универсальное титановое сырье как для серноокислотного производства пигментного диоксида, так и для производства тетрахлорида титана.

В результате этих исследований титанованадиевые шлаки, полученные из высокотитанистых титаномагнетитов, были разделены по технологическим свойствам на два типа (фиг. 1): аносовитового и аносовит-шпинелидного (на основе $Mg-Al$ -шпинели).

Исследования показали, что ванадий и титан распределяются между выявленными фазами, но преимущественно концентрируются в аносовите. Аносовитовые шлаки получают из титаномагнетитовых концентратов с низким содержанием оксидов магния и алюминия, а аносовит-шпинелидные, наоборот, — из концентратов с повышенным содержанием этих компонентов. К первой группе можно отнести титаномагнетитовые концентраты Пудожгорского (Карелия), Хибинского (Кольский п-ов), Медведевского (Челябинская обл.), Харловского (Горный Алтай),

Кокшаровского (Приморский край) и Рейдовского (о. Итуруп) месторождений, а ко второй группе – концентраты большинства остальных титаномагнетитовых и ильменит-титаномагнетитовых месторождений (Гремяха-Вырмес на Кольском п-ове, Куранахского и Большой-Сейим в Амурской обл., Халактырского в Камчатском крае и т.д.).

Для каждой группы шлаков были определены оптимальные условия селективного извлечения ванадия и получения богатого титанового сырья.

Выполненные исследования позволили оценить высокотитанистые титаномагнетиты по новому принципу, что очень важно для предварительного определения качества и технологических свойств каждого титаномагнетитового концентрата при его металлургической переработке в качестве комплексного железо-титан-ванадиевого сырья. Научные основы этих разработок, в которых принимали участие В.А. Резниченко и А.А. Морозов, в 2000 г. были удостоены Государственной премии России.

Сырьевые проблемы производства титана и пигментного TiO_2 в России после распада СССР. После распада Советского Союза разрабатываемые титановые месторождения перешли к Украине. Российская Федерация осталась без собственных разработанных минерально-сырьевых источников титана, хотя страна обладает весьма крупными запасами и прогнозными ресурсами титанового сырья, занимая по этому показателю одно из первых мест в мире [3, 26—29]. Это связано с тем, что руды почти всех титановых месторождений России по технологическим свойствам не отвечают требованиям, предъявляемым к сырью для переработки известными методами обогащения с получением качественного титанового сырья для производства пигментного TiO_2 и металлического

титана. Поэтому крупные предприятия по производству пигментного диоксида титана (комбинат «Крымский Титан») и металлического титана (БТМК) работают на импортном сырье.

В начале 90-х годов XX в. СССР был самым крупным производителем титана в мире. На предприятиях страны в год выпускалось около 90 тыс. т титановой губки и 100 тыс. т слитков, что в полтора раза больше, чем производилось на всех предприятиях США, Европы и Японии, вместе взятых [5].

После 1992 г. на БТМК (с 1998 г. корпорация «ВСМПО-АВИСМА») производство титановой губки резко сократилось. Объемы производства титановой губки на БТМК в сравнении с другими производителями титана в СНГ в период 1992—2005 г.г. приведены в табл. 2 [5]. По данным [30] в 2020 г. на предприятии АВИСМА произведено 25,5 тыс. т титановой продукции. В 2021 г. объем производства титана снизился еще на 10—12%.

В последнее время из-за сильного изменения политических и экономических отношений между странами в мире вопрос обеспечения отечественных предприятий титановым сырьем стал крайне актуальным. Для решения проблемы создания надежной базы титанового сырья в России необходим взвешенный и объективный подход к выбору месторождений, наиболее перспективных для освоения.

По результатам многолетних детальных исследований вещественного состава и технологических свойств титансодержащих руд и концентратов, проведенных в ИМЕТ РАН, месторождения титансодержащих руд России предложено разделить на четыре промышленных типа: титансодержащие редкометальные; комплексные железо-титан-ванадиевые (титаномагнетитовые); титан-цирконные (пески); собственно титановые.

Таблица 2

Производство титановой губки, тыс. т/год, в странах СНГ и мире в период 1992—2005 гг.

Страна	1992 г.	1993 г.	1994 г.	1995 г.	1996 г.	1997 г.	1998 г.	1999 г.	2003 г.	2004 г.	2005 г.
Всего в СНГ	62,4	38,3	20	24,5	21,4	36,3	35,9	31,7	42,3	49,7	54
Россия	33,4	23,3	10	14,7	9,3	23,2	21,9	16,2	23	26	27
Казахстан	17	15	10	9,8	12,1	13,1	12,8	13	12,5	16,5	19
Украина	12	6	5	—	—	—	1,2	2,5	6,8	7,2	8
Всего в мире	94,1	67	46,7	52,5	56,3	70,8	70,5	60,6	65,3	78	102,5

Месторождения титаносодержащих редкометалльных руд. К месторождениям руд этого типа относятся Ловозерское и Африкандское в Мурманской области. При обогащении руд Ловозерского месторождения получается лопаритовый концентрат, а из руд Африкандского месторождения — перовскитовый и титаномagnetитовый концентраты.

Лопаритовый концентрат имеет следующий химический состав, %: Nb_2O_5 7,3—8,7; TiO_2 39,0—40,4; Ta_2O_5 0,6—0,7; TR_2O_3 30,5—36,0; SrO 1,0—3,0; ThO_2 0,5—0,7. В качестве богатого редкометалльного сырья он ограниченно перерабатывается на СМЗ (Соликамский магниевый завод) хлорным способом с попутным получением тетрахлорида титана (в пересчете на TiO_2 около 3 тыс. т/год), который используется для производства титановой губки магниетермическим способом [31, 32].

Способ обогащения перовскито-титаномagnetитовых руд Африкандского месторождения разработан специалистами Механобра, ЦНИИЧермета и Кольского научного центра РАН [3]. Перовскитовый концентрат содержит 49—50% TiO_2 , 2% Nb и Ta (суммарно) и 7,08% оксидов РЗМ. Общие запасы руды оцениваются в 626 млн. т, в том числе диоксида титана 52 млн. т; РЗМ 863 тыс. т; оксидов тантала и ниобия 303 тыс. т.

В 1950—1960 гг. сотрудниками ИМЕТ АН СССР и Уральского филиала АН СССР проведены совместные исследования в ходе полупромышленной электроплавки коллективного концентрата и смеси перовскитового и титаномagnetитового концентратов (в соотношении 40:60) для получения ниобиевого чугуна и титанового шлака [3, 7].

Идея извлечения ниобия из рудного сырья в чугун путем восстановительной плавки и последующей окислительной продувки чугуна с переводом ниобия в шлак принадлежит академикам И.П. Бардину, Э.В. Брицке и докт. техн. наук К.Х. Тагирову [3, 7]. Они исходили из возможности схожего поведения ниобия и ванадия при окислительной плавке чугунов, так как физико-химические свойства этих металлов близки между собой. Технологическая схема комплексного использования перовскито-титаномagnetитовых руд была предложена докт. техн. наук К.Х. Тагировым. Согласно этой схеме коллективный концентрат, агломерат или брикеты с восстановителем плавятся в элек-

тропечи с получением малофосфористого ниобиевого чугуна и титанового шлака, содержащего 35—40% TiO_2 . Титановые шлаки, содержащие оксиды РЗМ, сначала подвергаются разложению азотной кислотой с получением $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (удобрение для сельского хозяйства) и титанового концентрата, из которого в ходе дальнейшего хлорирования получают TiCl_4 и плав оксидов РЗМ.

Из ниобиевого чугуна после продувки в конвертере получают продукт для производства качественной стали и ниобиевого шлака. Последний перерабатывается химическими способами с извлечением ниобия и тантала.

Опытно-промышленные испытания по электроплавке коллективного африкандского агломерата были проведены в печи мощностью 4,5 мВ·А на комбинате «Североникель» бригадой сотрудников ИМЕТ АН СССР под руководством докт. техн. наук В.А. Резниченко. Основной задачей этих испытаний была разработка технологии рудотермической электроплавки африкандских концентратов с получением чугуна и шлака с максимальным содержанием ниобия в чугуне и титана в шлаке.

Опытные испытания по продувке ниобиевого чугуна выполнены на конвертерной установке Новотульского металлургического завода (НТМЗ — ПАО «Тулачермет») в конце 1950-х годов под руководством акад. И.П. Бардина. Исполнителями работы была бригада научных сотрудников и инженеров, руководимая В.А. Резниченко. Полученные ниобиевые шлаки содержали 9—10% Nb_2O_5 .

Титановый шлак, полученный при электроплавке агломерата, был подвергнут хлорированию в расплаве солей на СМЗ, а также переработан в укрупненно-лабораторном масштабе по азотнокислотной схеме с получением TiO_2 и извлечением РЗМ [3].

Большой объем исследований по гидрометаллургической переработке перовскитового концентрата проведен в Кольском научном центре РАН [33—36]. Перовскитовый концентрат обладает высокой радиоактивностью из-за повышенного содержания в нем тория (0,14% ThO_2). Поэтому при наличии другого вида титанового сырья в стране перовскитовый концентрат не имеет перспективы использования для производства металлического титана и пигментного TiO_2 . Данный концентрат в ограниченном количестве

(30—50 тыс. т/год) может быть использован для производства 2,0—3,0 тыс. т/год оксидов РЗМ и около 0,6—1,0 тыс. т/год ниобия и тантала (суммарно) с попутным получением титановой продукции (до 14—23 тыс. т/год по TiO_2).

Месторождения комплексных железо-титан-ванадиевых (титаномагнетитовых) руд. К месторождениям руд данного типа относятся собственно титаномагнетитовые (Подлысанское, Чинейское, Пудожгорское и др.), ильменит-титаномагнетитовые (Куранахское, Большой Сейим, Медведевское, Копанское, Гремяха-Вырмес и др.) и апатит-титаномагнетитовые (Хибинское, Кручининское и др.) месторождения России, которые расположены почти во всех регионах страны [3, 28]. На долю титаномагнетитовых месторождений приходится до 30% запасов титана страны. При обогащении руд этих месторождений могут быть получены либо титаномагнетитовый концентрат, либо титаномагнетитовый и ильменитовый концентраты. Поэтому эти месторождения можно разрабатывать только в случае использования и титаномагнетитового концентрата. Необходимо отметить, что титаномагнетиты являются главным сырьем ванадия, в них сосредоточено около 90% его мировых запасов. Титаномагнетитовые концентраты перерабатываются как железо-ванадиевое сырье с применением доменной плавки и электроплавки [3, 37, 38]. Доменная плавка применяется на предприятиях России (ЕВРАЗ НТМК — Нижнетагильский металлургический комбинат) и Китая (Паньчжихуанский, Мааньшаньский и Чэндэнский металлургические комбинаты), а электроплавка получила развитие на предприятиях Highveld Steel and Vanadium Limited — «Highveld» (ЮАР) и New Zealand Steel Limited — «New Zealand Steel» (Новая Зеландия).

В этих промышленных способах переработки титаномагнетитов не предусматривается извлечение титана, т.е. он безвозвратно теряется с отвальными шлаками. Только на Паньчжихуанском металлургическом комбинате в год отправляют в отвалы в составе шлака (≥ 3 млн. т) до 600—700 тыс. т TiO_2 . В ЮАР в отвалах Витбанка накоплено около 50 млн. т титанистых шлаков, содержащих до 32% TiO_2 . Согласно проекту компании Nyanza Light Metals шлаковые отвалы Витбанка могут обеспечивать сырьем про-

изводство пигментного TiO_2 мощностью 50 тыс. т/год в течение 200 лет [39].

Проведенные в ИМЕТ РАН многосторонние фундаментальные исследования титаномагнетитовых концентратов разного типа позволили разработать принципиально новую научно обоснованную технологическую схему их эффективного комплексного использования как сырья для производства качественной стали, пентаоксида ванадия и синтетического рутила [26]. Данная технологическая схема — замкнутая по жидким стокам и практически безотходная. Все операции схемы осуществляются на стандартном оборудовании.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы при необходимости существенного увеличения в России промышленных мощностей по производству ванадия по предложенной схеме на базе создания нового металлургического предприятия, перерабатывающего высокотитанистые титаномагнетитовые концентраты в качестве комплексного железо-титан-ванадиевого сырья. Однако наличие в стране крупного производства ванадия на базе низкотитанистых титаномагнетитов из месторождений Качканарской группы (ЕВРАЗ НТМК) является основным сдерживающим фактором освоения месторождений высокотитанистых титаномагнетитов.

Компания ОАО «ЕВРАЗ» планирует увеличить производство ванадия более чем в 2 раза (с 13 до 32 тыс. т/год) из низкотитанистых руд Качканарского месторождения. С этой целью начато строительство второго завода по производству пентоксида ванадия (Узловая в Тульской области) из ванадиевых шлаков, получаемых при конвертировании ванадиевого чугуна на ЕВРАЗ НТМК [40].

Месторождения титан-цирконовых руд. К этому типу относятся циркон-рутил-ильменитовые россыпные месторождения России: Центральное в Тамбовской области, Лукояновское в Нижегородской области, Бешпагирское в Ставропольском крае, Туганское и Георгиевское в Томской области, Тарское в Омской области, Ордынское в Новосибирской области и др. [26, 27]. На их долю приходится $< 3\%$ разведанных запасов диоксида титана страны. Руды всех этих месторождений заражены хромом и другими нежелательными примесями, что не позволяет получать качественные ильменитовые кон-

центраты существующими методами обогащения. Ильменитовые концентраты такого состава могут быть использованы только через получение синтетического (искусственного) рутила [26].

Одним из крупных месторождений являются Лукояновские циркон-рутил-ильменитовые россыпи в Нижегородской области. При обогащении песков этого месторождения получают качественные цирконовый и рутиловый концентраты и комплексный ильменит-хромит-гематитовый (ИХГ) концентрат. Последний содержит в среднем, %: TiO_2 30; Cr_2O_3 5—10 и Fe_2O_3 30—50% [27]. Выход коллективного ИХГ концентрата составляет ~80% тяжелой фракции. Хром в концентрате находится в виде алюмохромита $(\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Al,Fe})_2\text{O}_4$. Известные физические методы обогащения не позволяют разделить ильменит и алюмохромит из-за близости их физических свойств. Поэтому в течение многих лет попытки освоения этого месторождения не дали положительных результатов.

В проведенных в ИМЕТ РАН поисковых исследованиях по обогащению комплексного ИХГ концентрата [41] показано, что получение качественного титанового сырья возможно, если концентрат предварительно подвергнуть восстановительному обжигу в определенных условиях, а затем удалить хром методом магнитной сепарации. Химический состав конечных титан- и хромсодержащих продуктов обогащения приведен в табл. 3.

Магнитная фракция, полученная в оптимальных условиях, представляет собой железо-титановый концентрат и состоит в основном из рутила и металлического железа. В то же время немагнитная фракция — это алюмо-хромитовый концентрат. Железо-титановый концентрат можно перерабатывать солянокислотным способом с получением синтетического рутила — высококачественного сырья для производства пигментного TiO_2 или металлического титана по

хлорной технологии. Солянокислотные растворы направляются на высокотемпературный гидролиз с регенерацией соляной кислоты и попутным получением оксида железа [42, 43].

По аналогичной схеме можно перерабатывать и высокохромистые ильмениты Туганского, Бешпагирского и других россыпных месторождений России.

Месторождения собственно титановых руд. К месторождениям этого типа относятся лейкоксеновые песчаники Тимана (Ярегское и Пижемское месторождения) в Республике Коми [44, 45] и ильменитовые песчаники Тулунского месторождения в Иркутской области [27].

Запасы TiO_2 в Тулунском месторождении незначительные (менее 1%). Главной технологической проблемой при освоении этого месторождения является очень низкая степень извлечения мелких фракций ильменита (<0,04 мм) традиционными гравитационными методами, при которых более 50% ильменита уходит в отвалы.

В лейкоксеновых песчаниках Тимана сосредоточено до 60—70% запасов титана России. Более 90% рудного вещества тяжелой фракции песчаников состоит из титановых минералов (лейкоксена, рутила и измененного ильменита) с незначительным содержанием редких (Zr, Nb) и редкоземельных металлов. Огромные запасы и высокое содержание титана (3—10% TiO_2 и более) в лейкоксеновых песчаниках Тимана делают освоение Ярегского и Пижемского месторождений наиболее актуальным и перспективным [29].

В песчаниках Ярегского и Пижемского месторождений главным породообразующим минералом является кварц, который представлен в основном остроугольными неокатанными и частично окатанными зернами. В песчаниках присутствуют глинистые минералы: каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и мусковит $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, сидерит FeCO_3 ,

Таблица 3

Содержание компонентов, %, в продуктах обогащения комплексного ИХГ концентрата

Продукт обогащения	TiO_2	$\text{Fe}_{\text{общ}}$	FeO	Cr_2O_3	Al_2O_3	MgO	MnO	V_2O_5	SiO_2
Магнитная фракция	41,95	51,31	Н.о.	0,47	2,1	1,3	1,65	0,35	0,87
Немагнитная фракция	3,70	Н.о.*	22,06	39,19	21,5	9,5	Н.о.	Н.о.	4,55

*Не обнаружено.

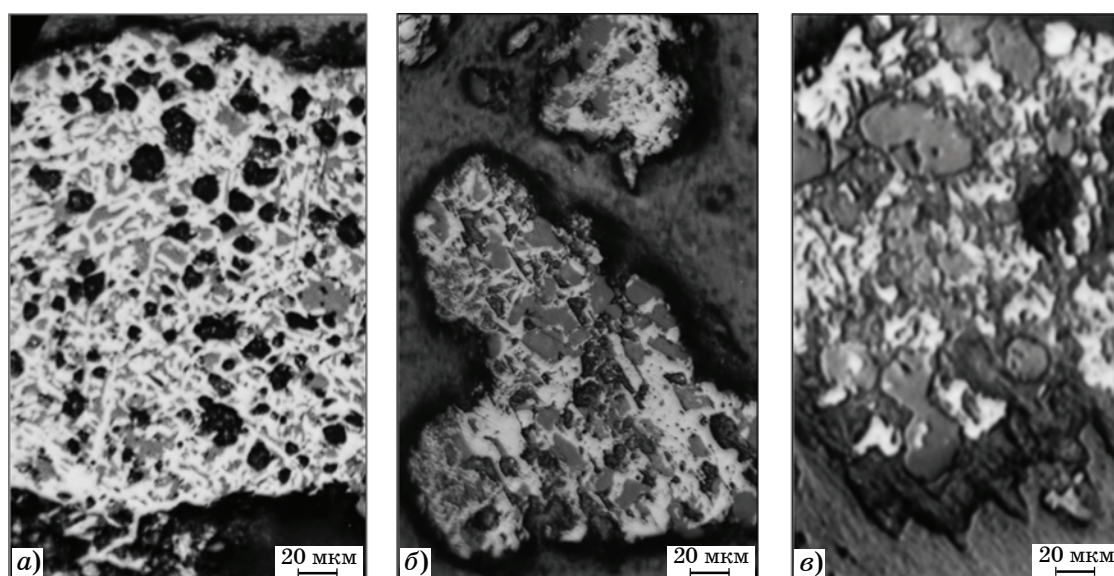
гётит FeOOH и гематит Fe_2O_3 . В небольшом количестве присутствуют циркон и минералы РЗМ — монацит-куларит, ксенотим и флоренсит [29].

Исследования по обогащению лейкоксеновых песчаников Ярегского месторождения. По минеральному составу титаноносных пород на Ярегском месторождении было выделено два природных типа руд — лейкоксеновые и лейкоксен-сидеритовые песчаники [46]. Эти типы подразделяются также на нефтеносные и не несущие нефти (водонасыщенные) разновидности. К нефтеносным отнесены песчаники с содержанием нефти $>5\%$, к сидеритовой разновидности — песчаники с содержанием сидерита $>2\%$. Содержание TiO_2 в песчаниках составляет 9—12%.

Нефтенасыщенные песчаники характеризуются высоким содержанием лейкоксена и незначительным содержанием измененного ильменита [45]. В водонасыщенных песчаниках измененный ильменит встречается в заметном количестве — до 6%. В нем содержится, %: TiO_2 55—62; Fe_2O_3 11—20; SiO_2 12—15. Ильменит высокой степени лейкоксенизации (пепельно-серый) содержит 20,6% SiO_2 . В лейкоксене содержится TiO_2 64—74%; SiO_2 23—28%, в отдельных случаях 38% [45].

Ярегское месторождение залегает на глубине 200—250 м. Руды труднодоступны для добычи и труднообогащаемы [44]. В 1960-х годах в результате многочисленных исследований был предложен флотационный ме-

тод обогащения нефтеносных песчаников с последующим удалением нефти при окислительном обжиге концентрата в области температур 800—1000 °С. В получаемом при этом концентрате содержится, %: TiO_2 45—50; SiO_2 40—45 при извлечении титана 75—80% [47]. В концентрате одна половина кварца находится в зернах лейкоксена, а другая — в виде самостоятельных зерен. Зерна лейкоксена имеют сагенитовую структуру, в которых рутил находится в тесном срастании с мелкодисперсным кварцем (фиг. 2). Из-за высокого содержания SiO_2 концентрат не может быть использован как сырье для производства титанового пигмента и металлического титана. В связи с этим в ряде ведущих научных организаций СССР проводились исследовательские работы по изучению возможности переработки или доводки лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения разными способами: 1 — сернокислотное разложение концентрата с целью получения пигментного диоксида титана [48—50]; 2 — активация лейкоксенового концентрата с применением высокотемпературного восстановительного обжига для его последующего сернокислотного разложения [51, 52]; 3 — спекание лейкоксенового концентрата с содой и едким натром для получения богатых по TiO_2 продуктов [10, 53, 54]; 4 — автоклавное выщелачивание лейкоксенового концентрата щелочными растворами с получением высокотитановых продуктов [55—57]; 5 — непосредственное хлорирование лейкоксенового концентрата [58, 59]; 6 —



Фиг. 2. Микроструктуры зерен (а—в) лейкоксена Ярегского месторождения (белое — рутил, серое — кварц)

переработка лейкоксенового концентрата фторидным способом [60]; пирометаллургическая переработка концентрата с получением титановых шлаков для пигментной промышленности и т.д. Однако все эти направления не увенчались успехом и дальнейшего развития не получили [29].

Несмотря на многочисленные исследования, проблема использования лейкоксеновых руд Ярегского месторождения в качестве титанового сырья в настоящее время остается нерешенной и особо актуальной. В проведенных в ИМЕТ РАН с 2001 по 2015 г. многосторонних фундаментальных исследованиях по обогащению лейкоксеновых песчаников Ярегского месторождения [61—65] показано, что получение из лейкоксеновых руд качественного титанового сырья с минимальными потерями титана возможно только при выполнении следующих двух основных условий. Во-первых, необходимо повышение контрастности физических свойств лейкоксена и кварца, необходимое для их эффективного разделения при обогащении. Во-вторых, требуется глубокое обескремнивание лейкоксенового концентрата химическими способами. Для обеспечения первого условия разработан процесс магнетизирующего обжига чернового рудного концентрата с последующей магнитной сепарацией и получением титанового концентрата, содержащего 63—65% TiO_2 и 25—30% SiO_2 [62]. Для реализации второго условия предлагается новый процесс автоклавного выщелачивания титанового концентрата известковым молоком с получением искусственного рутила, содержащего 90—94% TiO_2 и 1,5—2,5% SiO_2 , и игольчатого волластонита [63, 64].

Однако дороговизна первичного низкокачественного лейкоксенового концентрата существенно повышает себестоимость получаемых конечных продуктов. Требуется принципиально новый подход к комплексному обогащению нефтеносных песчаников с получением высококачественного титанового сырья и извлечением других ценных составляющих с минимальными материальными затратами.

Исследования по обогащению ильменит-лейкоксеновых песчаников Пижемского месторождения. Во второй половине XX в. рядом организаций проведены разрозненные исследовательские работы по изучению обогатимости пижемских руд и оценке перспек-

тив химико-металлургической переработки получаемых титановых концентратов [44].

Песчаники Пижемского месторождения имеют слоистое строение. Верхний слой представлен сероцветными песчаниками, характеризующимися низким содержанием сидерита и других железистых минералов. Нижний слой — это железистые красноцветные (сидерит-лейкоксеновые) песчаники, а промежуточный (толщина от 0,5 до 1 м) — красноцветные алевролиты с высоким содержанием глинистых и железистых минералов. Содержание TiO_2 в указанных слоях песчаников колеблется в следующих пределах: 5—10% в сероцветных, 3—5% в красноцветных [66—68]. Размер зерен лейкоксена <1,0 мм, а размер зерен кварца <3,0 мм. Встречается кварц крупностью до 1 см. Основная масса лейкоксена сосредоточена в песчаниках класса крупности 0,05—0,3 мм.

Еще в 1986 г. в лаборатории нетрадиционных методов добычи нефти (ЛНМДН) Института ПечорНИПИНефть проводились испытания по обогатимости пижемских лейкоксеновых песчаников на двух технологических пробах (проба Т-106 из сероцветных песчаников и проба Т-707 из красноцветных) [44]. Химический состав этих проб приведен в табл. 4.

Испытания по флотации этих проб проводились с учетом накопленного опыта и знаний, полученных при обогащении лейкоксеновых песчаников Ярегского месторождения, в том числе и водонасыщенных (не содержащих нефти). Результаты обогащения песчаников Пижемского месторождения при флотации, особенно красноцветных, оказались хуже по сравнению с песчаниками Ярегского месторождения. В связи с этим в 1990—1994 гг. в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН были проведены исследования по гравитационному обогащению лейкоксеновых руд Пижемского месторождения на укрупненных (массой до 200 кг каждая) лабораторных пробах пород с применением винто-

Таблица 4

Содержание компонентов, %, в пробах лейкоксеновых песчаников Пижемского месторождения

Проба	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
Т-106	5,4	81,3	5,3	6,1	0,16	0,95
Т-707	4,3	73,3	5,0	9,0	Н.о.	Н.о.

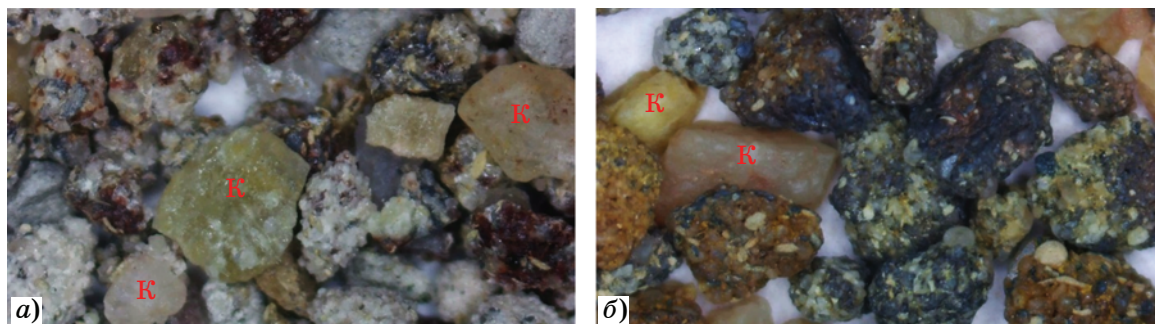
вых аппаратов разных модификаций. При гравитационном обогащении песчаников выделены три фракции: лейкоксеновый концентрат, промежуточные продукты и хвосты с выходом соответственно 10; 40 и 50%. Содержание TiO_2 в конечном концентрате составило около 36%, в промпродуктах — 4,1—5,0%. Содержание TiO_2 в хвостах первичной концентрации составило 2,59%, после перераспределения хвостов содержание TiO_2 снизилось до 0,83%. При этом установлено, что, независимо от числа перераспределительных операций, доизвлечения лейкоксена из промпродуктов практически не происходит. Таким образом, гравитационная сепарация не позволяет выделить лейкоксен из песчаников Пижемского месторождения и это связано с низкой плотностью (2,8—3,0 г/см³), а также с особенностями строения зерен лейкоксена Пижемского месторождения.

По результатам фундаментальных исследований в ИМЕТ РАН вещественного состава лейкоксеновых песчаников Тимана выявлены главные причины низкой эффективности применения флотации, гравитационного и других физических методов обогащения,

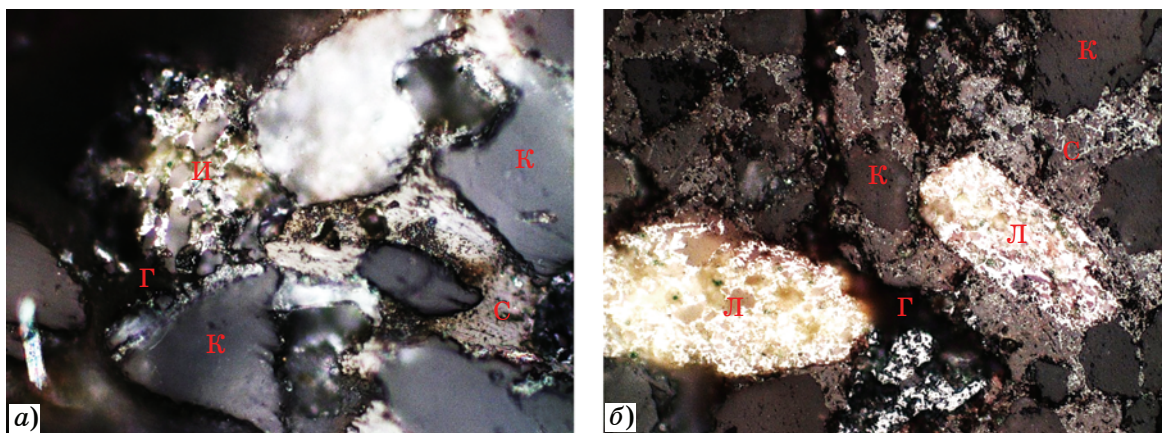
направленных на разделение кварца и лейкоксена [29]. Эти причины обусловлены в основном следующими характерными особенностями этих песчаников.

Во-первых, в песчаниках Пижемского месторождения присутствует плотная цементирующая связка из сидерита, который заполняет все поры между зернами лейкоксена и измененного ильменита (фиг. 3 и 4). Сидерит обладает магнитными свойствами, как ильменит и железосодержащие продукты его изменения (псевдорудит и другие железосодержащие минералы). В магнитных фракциях измельченных песчаников, особенно красноцветных, свободные зерна ильменита практически отсутствуют, так как они входят в состав агрегатов с цементирующей связкой из сидерита. Поэтому даже при тонком помоле руды (<0,2 мм) не происходит полного раскрытия минералов.

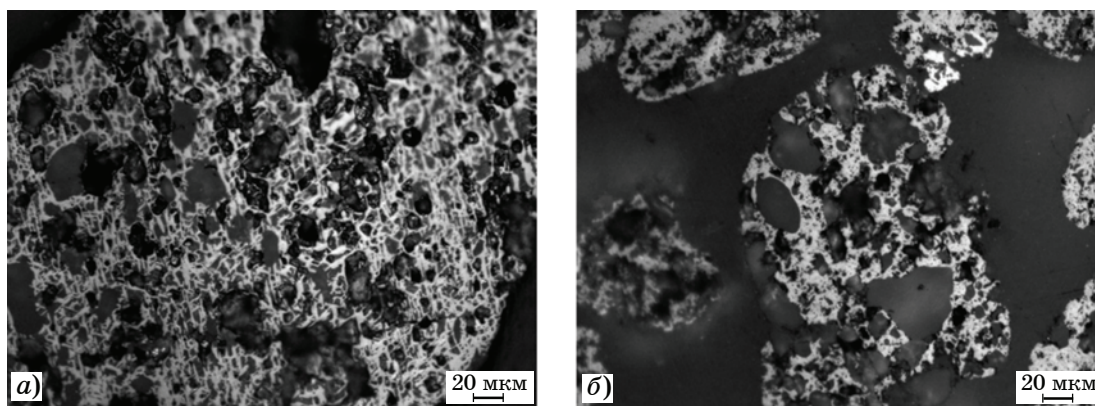
Установлено [68], что сидерит образовался при формировании песчаников Пижемского и Ярегского месторождений в гидротермальных условиях. В результате гидротермального воздействия при участии углекислого газа атомы железа выносились из



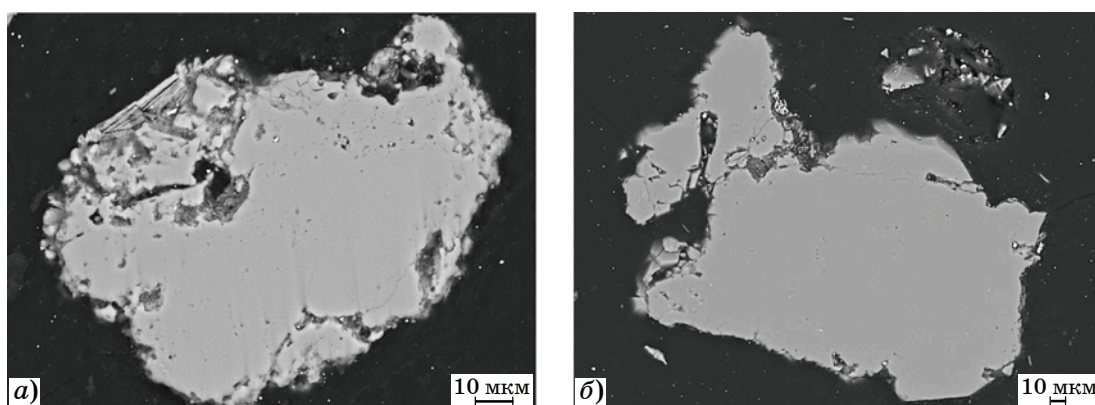
Фиг. 3. Общий вид агрегатов в крупной фракции (>1 мм) обесшламленных ильменит-лейкоксеновых сероцветных (а) и красноцветных (б) песчаников Пижемского месторождения. К — кварц



Фиг. 4. Пробы (а, б) крупной фракции (>0,63 мм) измельченного и обесшламленного песчаника Пижемского месторождения: Л — лейкоксен; И — ильменит; К — кварц; С — цементирующая связка из сидерита; Г — гематит с глинистыми минералами



Фиг. 5. Микроструктуры зерен лейкоксена (а) и измененного ильменита (б) в песчаниках. На а белое — рутил; на б белое — ильменит; на а и б темно-серое — кварц



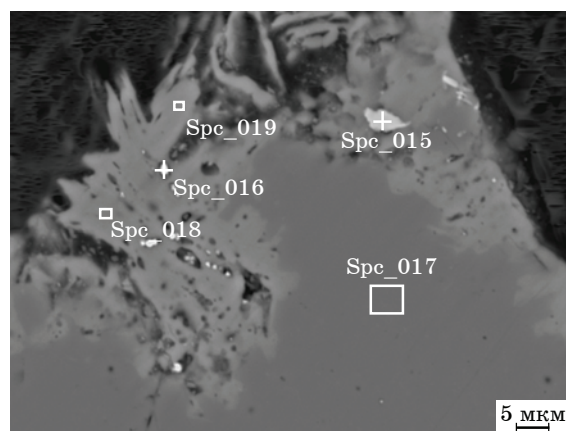
Фиг. 6. Структура зерен кварца из лейкоксеновых песчаников месторождений Тимана: а — Пижемское; б — Ярегское

кристаллической решетки исходного ильменита в виде гидрокарбоната железа $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, который при разложении превращался в сидерит. При наличии кислорода происходило окисление части $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ с образованием гётита FeOOH и гематита Fe_2O_3 .

Во-вторых, в песчаниках зерна титаносодержащих фаз (лейкоксен и измененный ильменит) имеют сагенитовую структуру, в них оксиды титана (рутил, анатаз, ильменит, псевдорутит и др.) находятся в тесном срастании с тонкодисперсным кварцем крупностью до 1—5 мкм (фиг. 5). Это связано с тем, что в гидротермальных условиях одновременно с выносом железа образовавшиеся в зернах ильменита пустоты заполнялись ультрадисперсным кварцем, кристаллизовавшимся из приносимого гидротермальными растворами растворенного кремнезема. В зернах лейкоксена содержание SiO_2 составляет 25—35%, а в зернах измененного ильменита — 15—21%. Присутствие в таких количествах SiO_2 существенно снижает плотность титановых минералов, что отрицательно сказывается при гравитационном обогащении обесшламленных песчаников. Очистка тита-

новых минералов от «внутреннего» тонкодисперсного кварца физическими методами невозможна.

В-третьих, зерна кварца имеют неправильную форму и обладают сильно изъеденной поверхностью (фиг. 6), покрытой мелкими кристалликами вторичного кварца с примесями алюминия, калия, железа, магния и других элементов. Содержание этих примесей колеблется в широких пределах (фиг. 7, табл. 5).



Фиг. 7. Точки анализа в реакционной зоне на поверхности зерна кварца (см. табл. 5)

Результаты микрозондового анализа новообразованного слоя на поверхности зерна кварца

Точка анализа на фиг. 7	Содержание элемента, %								
	O	Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe	Σ
Spc_015	37,21	—	5,37	6,31	0,13	1,56	49,18	0,24	100,00
Spc_017	49,74	—	0,23	44,80	—	0,23	—	—	100,00
Spc_018	44,56	1,03	19,42	26,23	—	6,45	—	2,30	100,00
Spc_019	42,06	1,12	19,62	26,93	—	7,63	—	2,64	100,00

Таким образом, при формировании песчаников Тимана в гидротермальных условиях разложение ильменита сопровождалось химическим взаимодействием кварца с гидротермальными растворами. При этом в реакционной зоне одновременно с растворением кварца происходила кристаллизация из гидротермальных растворов кремнезема с примесями на «изъеденной» поверхности зерен кварца. По мере роста кристаллов реакционная зона расширялась, в результате чего на зернах кварца формировался слой в виде корки из SiO_2 с указанными примесями (см. табл. 5).

Неровная и изъеденная высокоразвитая поверхность зерен кварца не позволяет разделить их от зерен лейкоксена и других фаз при гравитационном обогащении песчаников, особенно Пижемского месторождения. Из-за сильного сцепления зерен кварца между собой и с зернами титансодержащих фаз резко снижается скорость их движения, в результате чего на винтовых сепараторах, концентрационных столах и на другом гравитационном оборудовании отделения легкой фракции от тяжелой не происходит. Аналогичная картина наблюдается и при флотационном обогащении лейкоксеновых песчаников. Развитая поверхность зерен кварца и присутствие на ней большого количества примесных компонентов существенно повышают флотационную активность кварца, что не позволяет селективно выделить лейкоксен из обесшламленных песчаников.

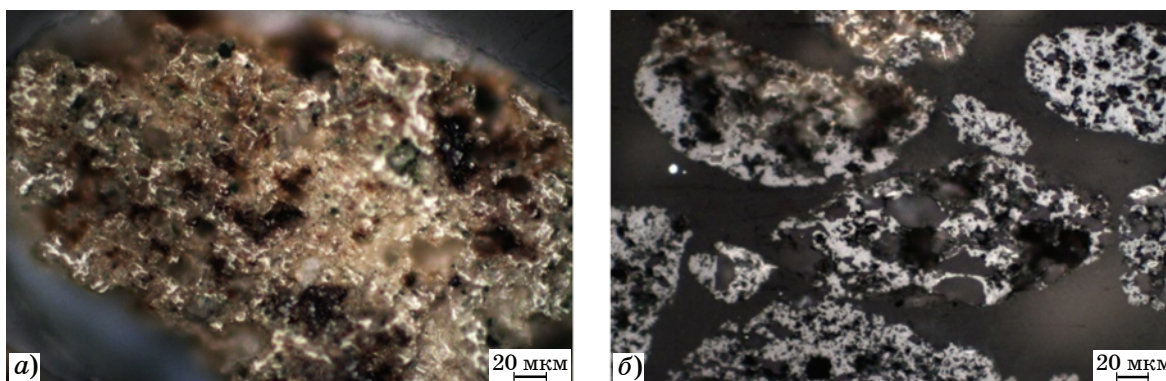
Итак, наличие плотной цементирующей сидеритовой связки, присутствие большого количества тонкодисперсного кварца внутри зерен лейкоксена и других титансодержащих фаз и сильно развитая поверхность зерен кварца делают применение физических методов обогащения для разделения лей-

коксена и ильменита в песчаниках месторождений Тимана неэффективным.

С учетом отмеченных характерных особенностей кварц-лейкоксеновых песчаников Тимана в ИМЕТ РАН на представительных пробах разных типов руд Пижемского месторождения проведены многосторонние фундаментальные исследования, в результате которых в последние годы была разработана принципиально новая технологическая схема обогащения песчаников [29, 69]. Основными продуктами обогащения по новой разработанной схеме являются: искусственный рутит, высокотитанистый ильменитовый концентрат, синтетический игольчатый волластонит, оксид железа Fe_2O_3 , цирконовый концентрат и прокаленный кварцевый песок. Одновременно предусматривается извлечение благородных, редких металлов и РЗМ. Технологическая схема является экологически чистой, безотходной и замкнутой по жидким стокам. В схеме все технологические процессы предусматривают использование стандартного промышленного оборудования.

Характеристики основных продуктов, получаемых при обогащении песчаников Пижемского месторождения по новой схеме. Приведем характеристики основных продуктов обогащения по новой схеме, разработанной в ИМЕТ РАН.

Искусственный рутит (фиг. 8, а) представляет собой высокопористый сыпучий порошок серовато-черного цвета крупностью <0,3 мм. Его состав, %: TiO_2 93—95; SiO_2 1,5—2; Al_2O_3 до 2; $\text{Fe}_{\text{общ}}$ 0,3—1,0; MnO 0,08—0,17; CaO 0,02—0,06; MgO 0,2; $(\text{Na},\text{K})_2\text{O}$ 0,05; ZrO_2 до 0,05; P_2O_5 0,2—0,3; S 0,03. Общий объем пор в зернах искусственного рутита 35—40%, что существенно повышает его реакционную способность при хлорировании в сравнении с природным рутилом и искус-



Фиг. 8. Микроструктура зерен искусственного рутила (а) и ильменита (б), полученных из песчаников Пижемского месторождения

ственным рутилом, полученным из ильменита по известным технологиям.

Высокотитанистый ильменит (фиг. 8, б) представляет собой высокопористый сыпучий порошок темно-серого цвета крупностью $<0,3$ мм. Его состав, %: TiO_2 65—67; SiO_2 1,5—2; Al_2O_3 1—2; Fe_2O_3 26—27; Cr_2O_3 0,015—0,035; MnO 1,7—1,8; CaO 0,02—0,06; MgO 0,15; $(\text{Na},\text{K})_2\text{O}$ 0,2—0,3; ZrO_2 0,06; P 0,05—0,06; S 0,01. Содержание шлакообразующих примесей в ильмените не превышает 7%. Его можно перерабатывать на искусственный рутил или подвергать электроплавке с получением титановых шлаков, содержащих 80—87% TiO_2 и 5—10% FeO , пригодных для производства пигментного TiO_2 как сернокислотным, так и хлорным способами.

Синтетический волластонит — белый тонкодисперсный игольчатый порошок состава, %: SiO_2 51; CaO 44; TiO_2 0,5; $\text{Fe}_{\text{общ}}$ 0,2; Al_2O_3 3; MnO $<0,01$; MgO $<0,01$; K_2O 0,4; P 0,03; S 0,05. Длина (L) и диаметр (D) «иголок» составляют 2—5 мкм и $\sim 0,2$ мкм соответственно. Соотношение L:D меняется от 10:1 до 20:1. Его удельная поверхность 11,2 $\text{м}^2/\text{г}$, объем внутренних пор 1,1 $\text{м}^3/\text{г}$. По характеристикам он соответствует микроигольчатым сортам волластонита (L:D = (12—20):1).

Прокаленный кварцевый песок представляет собой экологически чистый продукт, выход которого составляет около 50% массы титановой руды. Содержание остаточного TiO_2 в кварцевом песке 0,1—0,2% при содержании SiO_2 97,5—99,0%. Его можно успешно использовать как новое уникальное сырье в строительной индустрии.

Разработанную схему после определенной корректировки можно также успешно применять для обогащения похожих по составу

лейкоксовых песчаников Ярегского нефтетитанового месторождения.

С использованием разработанной в ИМЕТ РАН новой технологической схемы обогащения в ноябре 2020 г. Государственной комиссией по запасам полезных ископаемых (ФБУ ГКЗ) были утверждены запасы титановых руд Пижемского месторождения.

Выводы. 1. В результате детального анализа показано, что как по запасам, так и по качеству получаемого при обогащении руд титанового сырья наиболее перспективным для освоения является Пижемское месторождение ильменит-лейкоксовых песчаников, расположенное в республике Коми. При обогащении песчаников по разработанной в последние годы в ИМЕТ РАН технологической схеме получают: высокопористый искусственный рутил (93—95% TiO_2 , 1,5—2,0% SiO_2); высокотитанистый ильменит (65—67% TiO_2 , 1,5—2% SiO_2 , 26—27% Fe_2O_3); оксид железа; синтетический игольчатый волластонит и прокаленный кварцевый песок с высокоразвитой и химически активной поверхностью. При этом попутно извлекаются цирконий в виде цирконового концентрата и редкоземельные металлы. Разработанную схему после определенной корректировки можно также успешно применять для обогащения похожих по составу лейкоксовых песчаников Ярегского нефтетитанового месторождения.

2. Компания «РУСТИТАН» и администрация Республики Коми на базе Пижемского месторождения планируют строительство инновационного горно-металлургического комплекса по добыче и переработке руды. Проект включен в указ Президента РФ от 26.10.2020 №645 «Стратегия развития арк-

тической зоны России и обеспечения национальной безопасности до 2035 года» (пункт 25, подпункт «д» «Создание вертикально интегрированного горно-металлургического комплекса для переработки титановых руд и кварцевых (стекольных) песков Пижемского месторождения»).

3. Освоение крупнейшего Пижемского месторождения по разработанной в ИМЕТ РАН технологической схеме позволит обеспечить титановую и лакокрасочную промышленности России качественным сырьем на долгие десятилетия и будет способствовать развитию редкометальной промышленности, а также улучшит социально-экономическую среду в арктическом регионе страны. Одновременно будет возможна организация крупного производства многофункционального универсального материала — синтетического игольчатого волластонита, а также прокаленного кварцевого песка и красного железисто-оксидного пигмента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mineral Commodity Summaries // U.S. Geological Survey. 2023. 214 p.
2. Место России в мировом производстве титана и как в России решаются проблемы с сырьем [Электронный ресурс]: <https://dzen.ru/a/Y97AS-F0-xZHM7AO>.
3. Резниченко, В.А. Титаномагнетиты. Месторождения, металлургия, химическая технология / В.А. Резниченко, Л.И. Шабалин. — М.: Наука, 1986. 294 с.
4. Тагиров, Х.К. Исследование электроплавки титаномагнетитов / Х.К. Тагиров, В.А. Резниченко, А.В. Руднева, Т.П. Уколова. — М.: Изд-во АН СССР, 1954. 156 с.
5. Запарий, В.В. Титано-магниева промышленность Советского Союза и Урала [Электронный ресурс] / В.В. Запарий, В.И. Лобанов. https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/61074/1/978-5-8295-0559-2_19.pdf.
6. Резниченко, В.А. Исследования по электротермии ильменитовых и титаномагнетитовых руд: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Резниченко Владлен Алексеевич. — М., 1965. 50 с.
7. Резниченко, В.А. Электротермия титановых руд / В.А. Резниченко. — М.: Наука, 1969. 208 с.
8. Резниченко, В.А. Искусственные титанаты / В.А. Резниченко, Г.А. Меньшикова. — М.: Наука, 1977. 136 с.
9. Резниченко, В.А. Электрометаллургия и химия титана / В.А. Резниченко, В.С. Устинов, И.А. Карязин, А.Н. Петрунко. — М.: Наука, 1982. 278 с.
10. Резниченко, В.А. Химическая технология титана / В.А. Резниченко, В.С. Устинов, И.А. Карязин, Ф.Б. Халимов. — М.: Наука, 1983. 246 с.
11. Процессы производства титана и его двуокиси // Сб. под ред. акад. Н.В. Агеева. — М.: Наука, 1973. 224 с.
12. Сажин, Н.П. Развитие в СССР металлургии редких металлов и полупроводниковых материалов / Н.П. Сажин. — М.: 1967. 136 с.
13. Ежов, А.О. Становление и развитие титанового производства на Урале (середина 1950-х гг. — начало 1990-х гг.). автореф. дис. ... канд. истор. наук / Ежов Аркадий Олегович. — Екатеринбург, 2018. 25 с.
14. Производство пигментного диоксида титана [Электронный ресурс]: <https://studopedia.org/10-116534.html>
15. Производство диоксида титана в Украине [Электронный ресурс]: http://www.ukrrudprom.ua/news/Ukraina_snizila_proizvodstvo_dvuokisi_titana_na_53.html
16. Отчет по теме 0,09.376-а-1 «Разработать технологию получения из титановых концентратов богатых легкоразложимых в серной кислоте титановых шлаков для производства пигментной двуокиси титана (ИМЕТ АН СССР, ЗТМК); Отчет по теме 4-23-71-72 «Разработка технологии производства пигментной двуокиси титана из шлаков, полученных из различных титаносодержащих концентратов (ЧФ ГИПИ ЛКП, СХК). — Москва, Запорожье, Челябинск, Сумы, 1971. 84 с.
17. Решение проблем получения искусственного титанового сырья с заданными технологическими свойствами и защиты окружающей среды на основе комплексного использования рудных концентратов и отходов производства // Материалы на соискание Государственной премии СССР (Институт титана, ЗТМК, БТМК, ИМЕТ им. А.А. Байкова АН СССР). — Москва, Запорожье, Березники, 1980. 171 с.
18. Садыхов, Г.Б. Разработка научных основ и технологии комплексного использования титаномagnetитов с высоким содержанием диоксида титана: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Садыхов Гусейнгулу Бахлул оглы. — М., 2001. 48 с.
19. Резниченко, В.А. Титаномагнетиты — сырье для новой модели производства / В.А. Резниченко, Г.Б. Садыхов, И.А. Карязин // Металлы. 1997. №6. С.3—7.
20. Садыхов, Г.Б. Особенности процессов окисления ванадийсодержащих титановых шлаков / Г.Б. Садыхов, В.А. Резниченко, И.А. Карязин, Л.О. Наумова // Металлы. 1998. №1. С.17—24.
21. Садыхов, Г.Б. Поведение оксидных фаз при автоклавном кислотном разложении титанатных продуктов / Г.Б. Садыхов, В.А. Резниченко, И.А. Карязин, Л.О. Наумова // Металлы. 1998. №4. С.17—21.
22. Садыхов, Г.Б. Исследование процессов окисления титанованадиевых шлаков с участием Na_2O и их влияние на поведение ванадия / Г.Б. Садыхов // Металлы. 2008. №6. С.1—13.
23. Садыхов, Г.Б. Новые подходы к решению проблем использования комплексного титанового и других видов труднообогатимого сырья России / Г.Б. Садыхов // Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. 75 лет: сб. тр. — М.: Интерконтакт Наука, 2013. С.37—59.
24. Садыхов, Г.Б. Особенности фазового состава ванадийсодержащих титановых шлаков от восстановительной плавки титаномагнетитового концентрата Куранахского месторождения / Г.Б. Садыхов, К.В. Гончаров, Т.В. Олюнина, Т.В. Гончаренко // Металлы. 2010. №4. С.3—10.
25. Садыхов, Г.Б. Особенности фазовых превращений при окислении кальцийсодержащих титанованадиевых шлаков и их влияние на образование ванадатов кальция / Г.Б. Садыхов, К.В. Гончаров, Т.В. Гончаренко, Т.В. Олюнина // Металлы. 2013. №2. С.3—11.

26. Садыхов, Г.Б. Фундаментальные проблемы и перспективы использования титанового сырья в России / Г.Б. Садыхов // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2020. Т.63. №3—4. С.178—194.
27. Тигунов, Л.П. Титановые руды России : состояние и перспективы освоения / Л.П. Тигунов, Л.З. Быховский, Л.Б. Зубков. — М. : Изд. ВИМС, 2005. 104 с.
28. Пахомов, Ф.П. Титаномagnetитовые месторождения России : минерально-сырьевая база, перспективы освоения и комплексного использования / Ф.П. Пахомов, Л.П. Тигунов, Л.З. Быховский. — М. : Изд. ВИМС, 2010. 138 с.
29. Садыхов, Г.Б. Фундаментальные проблемы обогащения кварц-лейкоксовых песчаников Тимана с получением качественного титанового сырья / Г.Б. Садыхов, К.Г. Анисонян, Ю.В. Заблוצкая, Т.В. Олюнина, Д.Ю. Копьев, Б.Г. Гончаров, Б.Г. Балмаев, А.С. Тужилин // Титан. 2023. №1 (77). С.4—20.
30. Титан выходит из кризиса. «ВСМПО-Ависма» планирует в два раза увеличить выпуск продукции [Электронный ресурс]. <https://www.kommersant.ru/doc/5183498>.
31. Мельников, Д.Л. Соликамский магниевый завод — стартовая площадка инноваций в России / Д.Л. Мельников, А.В. Чуб, Д.В. Дробот // Вестн. МИТХТ. 2013. Т.8. №3. С.49—57.
32. Соликамский магниевый завод — главный по редкоземам и магнию в России [Электронный ресурс] ZAVODFOTO.RU, 7 ноября 2023 : <https://dzen.ru/a/ZUUnTSobTliU1HhJk>
33. Николаев, А.И. Перспективы использования Африканского месторождения перовскитовых руд как сырьевой базы для обеспечения отечественной промышленности стратегическими материалами, содержащими титан и редкие металлы / А.И. Николаев // Север промышленный. 2007. №8. С.62—64.
34. Майоров, В.Г. Изучение условий отделения тория от редкоземельных и других элементов осаждением из растворов с высоким содержанием хлорида кальция при переработке перовскита / В.Г. Майоров, А.И. Николаев, В.К. Копков // Цв. металлы. 2007. №1. С.69—71.
35. Николаев, А.И. Попутное производство РЗМ при переработке перовскитового концентрата Африканского месторождения / А.И. Николаев, В.Т. Калинин // Цв. металлы. 2013. №3. С.58—63.
36. Николаев, А.И. Перовскитовый концентрат — перспективное нетрадиционное сырье для производства титановой и редкометаллической продукции / А.И. Николаев, Л.Г. Герасимова, В.Б. Петров, В.Г. Майоров // Комплексное использование минерального сырья. 2015. №2. С.26—34.
37. Смирнов, Л.А. Металлургическая переработка ванадийсодержащих титаномagnetитов / Л.А. Смирнов, Ю.А. Дерябин, С.В. Шаврин. — Челябинск : Металлургия, Челябинское отд., 1990. 256 с.
38. Дерябин, Ю.А. Перспективы переработки чинейских титаномagnetитов / Ю.А. Дерябин, Л.А. Смирнов, А.А. Дерябин. — Екатеринбург : Сред.-Урал. кн. изд-во, 1999. 368 с.
39. Mining Review Africa. Nyanza Light Metals' plant to provide titanium dioxide pigment to Africa [Electronic resours]. Available at URL : <https://www.miningreview.com/speciality-minerals/nyanza-light-metals-plant-to-provide-titanium-dioxide-pigment-to-africa/>. (Accessed 24.01.20).
40. Строительство завода ЕВРАЗ УЗЛОВАЯ выходит на новый этап. 18.08.2022. Единый институт развития Тульской области [Электронный ресурс]. <https://invest-tula.com/news/10977/>
41. Морозов, А.А. Физико-химические основы переработки ильменит-хромит-гематитового концентрата / А.А. Морозов, Г.Б. Садыхов, Т.В. Олюнина, Т.В. Гончаренко, И.М. Зеленова // Технология металлов. 2012. №11. С.3—7.
42. Технология производства искусственного рутила за рубежом. — М. : Цветметинформация, 1976. 30 с.
43. Гармата, В.А. Титан. Свойства, сырьевая база, физико-химические основы и способы получения / В.А. Гармата, А.Н. Петрунько, Н.В. Галицкий [и др.]. — М. : Металлургия, 1983. 559 с.
44. Игнатъев, В.Д. Лейкоксен Тимана : Минералогия и проблемы технологии / В.Д. Игнатъев, И.Н. Бурцев. — СПб. : Наука, 1997. 215 с.
45. Швецова, И.В. Минералогия лейкоксена Ярегского месторождения / И.В. Швецова. — Л. : Наука, 1975. 127 с.
46. Гернгарт, И.Э. Лейкоксен — новый вид комплексного сырья / И.Э. Гернгарт. — М. : Недра, 1969. 76 с.
47. Авджиев, Г.Р. Ярегское месторождение — крупная и перспективная сырьевая база развития титановых производств в России / Г.Р. Авджиев, В.В. Коржаков // Народное хозяйство Республики Коми. 1993. Т.2. №1. С.77—83.
48. Конык, О.А. Сернокислотное разложение продуктов обогащения лейкоксового сырья / О.А. Конык // Научные доклады. Препринт. — Сыктывкар : Изд. Коми филиал АН СССР. 1985. Вып.135. 28 с.
49. Конык, О.А. Техничко-экономические основы комплексной переработки лейкоксового сырья / О.А. Конык, Н.А. Попова, Ю.Ц. Глокман, Г.Г. Белых // Научные рекомендации народному хозяйству. Препринт. — Сыктывкар : Изд. Коми НЦ УрО АН СССР, 1990. Вып.65. 48 с.
50. Чуприн, В.Ф. Разложение сильно измельченных титаносодержащих концентратов серной кислотой / В.Ф. Чуприн, В.Н. Кузьмин, И.В. Барсуков [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. 1976. №4. С.15, 16.
51. Ватолин, Н.А. Изменение фазового состава ярегских лейкоксовых концентратов в процессе восстановительного обжига / Н.А. Ватолин, Т.В. Сапожникова, Л.А. Овчинникова // Физико-химические основы переработки комплексных руд. Препринт. — Екатеринбург : УрО РАН, 1994. С.13—20.
52. Ватолин, Н.А. Высокотемпературная активация лейкоксового концентрата / Н.А. Ватолин, Л.И. Леонтьев, С.В. Шаврин [и др.] // Комплексная переработка металлургического сырья. Препринт. — Екатеринбург : Изд. УрО РАН, 1994. С.35—41.
53. Дмитриевский, Е.Б. [Без назв.] / Е.Б. Дмитриевский, Т.М. Бурмистрова, В.А. Резниченко // В сб. : Проблемы металлургии титана. — М. : Наука, 1967. С.90—101.
54. Батыгин, В.Г. Изучение процесса щелочного разложения титановых концентратов / В.Г. Батыгин // В сб. : Проблемы металлургии титана. — М. : Наука, 1967. С.101—108.
55. Федорова, М.Н. Химическая доводка титанового концентрата путем автоклавного выщелачивания кремневой кислотой / М.Н. Федорова // Титан и его сплавы. — М. : Изд-во АН СССР, 1963. Вып.9. С.36—41.

56. *Авджиев, Г.Р.* Некоторые новые направления в технологии доводки ярегских нефтетитановых флотационных концентратов / Г.Р. Авджиев // Записка-аннотация по работам нефтешахтной лаборатории УНГО ВНИИГАЗа. — Ухта : [Б.и.], 1968.
57. *Сысолятин, С.А.* Обескремнивание титановых концентратов методом выщелачивания в автоклаве / С.А. Сысолятин, М.Н. Федорова // Тр. ин-та Уралмеханобр. — Свердловск. : [Б.и.], 1964. Вып.11.
58. *Дмитровский, Е.Б.* Разработка схемы использования лейкоксеноносных руд / Е.Б. Дмитриевский, В.А. Резниченко, В.П. Соломаха // Титан и его сплавы. — М. : Изд-во АН СССР, 1961. Вып.5. С.13—16.
59. *Масленников, А.Н.* Получение тетрахлорида титана из титанового сырья Ярегского месторождения хлорированием в кипящем слое : автореф. дис. ... канд. хим. наук / Масленников Александр Николаевич. — М., 2017. 16 с.
60. Пат. РФ 2262544 : МПК С1. Способ переработки кварц-лейкоксенового концентрата / Федун М.Л., Баканов В.К., Пастихин В.В., Чистов Л.Б., Охрименко В.Е., Штейникова А.И., Георгиади Е.К. Заявка №2004115726/02. Заявл. 26.05.2004. Оpubл. 20.10.2005. Бюл. № 29.
61. *Садыхов, Г.Б.* Нефтеносные титановые пески Ярегского месторождения — решение проблемы титанового сырья в России / Г.Б. Садыхов, В.А. Резниченко, Ю.В. Заблоская, Т.В. Олюнина, Н.Ю. Кирюшкина, К.Г. Анисонян, Д.Ю. Копьев, И.М. Зеленова // Титан. 2006. №1(18). С.12—19.
62. *Анисонян, К.Г.* Исследование процесса магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата / К.Г. Анисонян, Г.Б. Садыхов, Т.В. Олюнина, Т.В. Гончаренко, Л.И. Леонтьев // Металлы. 2011. №4. С.62—66.
63. *Заблоская, Ю.В.* Особенности процессов автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата с участием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / Ю.В. Заблоская, Г.Б. Садыхов, Т.В. Гончаренко, Т.В. Олюнина, К.Г. Анисонян, Р.К. Тагиров // Металлы. 2011. №6. С.9—15.
64. *Садыхов, Г.Б.* Получение игольчатого волластонита при каталитическом автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата известковым мо-
локом / Г.Б. Садыхов, Ю.В. Заблоская, К.Г. Анисонян, Д.Ю. Копьев, Т.В. Олюнина, Т.В. Гончаренко // Персп. матер. 2015. №1. С.65—72.
65. *Садыхов, Г.Б.* О комплексном использовании лейкоксеновых руд Ярегского месторождения с получением синтетических рутила и волластонита и сопутным извлечением редких и редкоземельных элементов / Г.Б. Садыхов, Ю.В. Заблоская, К.Г. Анисонян, Т.В. Олюнина // Металлы. 2016. №6. С.3—10. — (G.B. Sadykhov, Yu.V. Zablotskaya, K.G. Anisonyan, T.V. Olyunina, «Combined use of the leucoxene ores of the Yarega deposit with the formation of synthetic rutile and wollastonite and the recovery of rare and rare-earth elements». Russian Metallurgy (Metally). 2016. №11. P.1005—1011.)
66. *Макеев, А.Б.* Типоморфные особенности минералов титановых руд Пижемского месторождения / А.Б. Макеев // Минералогия. 2016. №1. С.24—49.
67. *Макеев, А.Б.* Пижемское титановое месторождение, особенности геологического строения и состава руд / А.Б. Макеев, Г.Б. Садыхов // Минерально-сырьевая база металлов высоких технологий. Освоение, воспроизводство, использование : Тр. науч.-практ. конф. — М. : ФГБУ «ВИМС», 2020. С.135—140.
68. *Садыхов, Г.Б.* Минералогическо-технологические особенности титаносодержащих песчаников Пижемского месторождения / Г.Б. Садыхов, А.Б. Макеев, Д.Ю. Копьев, К.Г. Анисонян, Ю.В. Заблоская, Т.В. Олюнина, Б.Г. Балмаев // Металлы. 2021. №5. С.117—129. — (G.B. Sadykhov, A.B. Makeyev, D.Y. Kopyev, K.G. Anisonyan, Ju.V. Zablotskaya, T.V. Olyunina, B.G. Balmaev, «Mineralogical and technological features of the titanium-bearing sandstones of the Pizhenskoye deposit». Russian Metallurgy (Metally). 2021. №9. P.1143—1154.)
69. Пат. РФ 2779624 : МПК С1. Способ переработки кварц-лейкоксеновых концентратов с получением искусственного пористого рутила, синтетического игольчатого волластонита и прокаленного кварцевого песка / Садыхов Г.Б., Анисонян К.Г., Заблоская Ю.В., Олюнина Т.В., Копьев Д.Ю., Балмаев Б.Г. Макеев А.Б. Заявка №2021134186. Заявл. 23.11.2021. Оpubл. 12.09.2022.

УДК 669.018.8-669-1

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГОРЯЧЕЙ ПРОКАТКИ И ТЕМПЕРАТУРЫ НАГРЕВА ПОД ЗАКАЛКУ НА СТРУКТУРУ И ТВЕРДОСТЬ СТАЛЕЙ Fe-13% Cr, ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ, ВАНАДИЕМ, НИОБИЕМ¹

©2024 г. М.В. Костина^{1*,2*}, А.Э. Кудряшов^{1*}, И.В. Спицина^{1*},
Р.С. Федорцов^{1*}, В.С. Костина^{1*}

^{1*} ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
(ИМЕТ РАН), Москва
E-mail: mvk@imet.ac.ru

^{2*} ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» (МАИ), Москва

Поступила в редакцию 7 декабря 2023 г.

После доработки 27 января 2024 г. принята к публикации 15 февраля 2024 г.

Исследованы микроструктура и фазовый состав, твердость трех модельных азотсодержащих сталей с 13% Cr, 0,02—0,2% C, 0,10—0,12% N, микролегированных ванадием и ниобием. Стали находились в разных вариантах структурного состояния: после горячей пластической деформации (ковка и прокатка) и после закалки горячедеформированного металла от температур 800—1150 °C. Результаты сопоставлены с литературными данными измерений твердости российских и зарубежных сталей системы Fe-13% Cr-C(0,14—0,5%) после закалки от температур в указанном диапазоне, известными диаграммами Fe-13% Cr-C(0,1 и 0,2%). Сделана оценка размера зерна при нагревах под закалку во взаимосвязи с фактором растворения частиц избыточных фаз при нагревах. В том числе при анализе использованы данные, ранее полученные авторами методом дифференциальной сканирующей калориметрии, о процессах, протекающих в этих сталях при нагреве. Показана роль азота в изученных сталях для расширения высокотемпературной области существования аустенита. Выявлено влияние легирования ванадием и дополнительного (к ванадию) легирования ниобием на интенсивность упрочнения сталей с 13% Cr и сдерживание роста зерна.

Ключевые слова: коррозионно-стойкая сталь; азот; мартенсит; феррит; деформация; нагрев; закалка; твердость.

Стали на основе системы Fe-(12—14%)Cr² с разным содержанием углерода являются распространенным материалом, используемым в нефтегазодобывающей отрасли, в машиностроении и энергетике, перерабатывающих и других отраслях, благодаря жаропрочности, износостойкости, коррозионной стойкости в ряде сред и более высокому уровню прочности, чем у нержавеющей аустенитных сталей типа X18H10. Уровень прочности и коррозионной стойкости этих сталей зависит от содержания в них углерода и хрома,

и в широких пределах регулируется термической обработкой, влияющей на фазовый состав (растворение/выделение частиц карбидов, образование аустенита, мартенсита, феррита) [1—7].

Добавление азота в стали Fe-(12—14%)Cr позитивно влияет на их свойства. Сообщалось о повышении за счет добавки азота жаростойкости стали с 12% Cr для роторов турбин, работающих при температурах до 650 °C, и впускных клапанов двигателей большой мощности [8]. В стали SUS420J1 (0,2% C-(13—14%)Cr-0,015% N) при увеличении содержания азота до 0,05% достигнуто повышение коррозионной стойкости [9], а в стали 07X12НМФБ увеличение содержания азота с 0,017 до 0,061% позволило эффективно изменить морфологию мартенсита и его ко-

¹Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №22-23-01036.

²Здесь и далее в статье содержание элементов в стали в мас.%. .

Химический состав стали плавов 1, 2, 4 (Fe — основа)

Плавка	Содержание элемента, %											
	C	N	Cr	Mn	Si	Mo	V	Nb	S	P	O	C + N
1	0,025	0,104	13,29	1,71	0,40	0,02	0,26	0,01	0,0060	0,004	0,0106	0,129
2	0,165	0,099	13,39	1,60	0,43	0,03	0,27	0,01	0,0069	0,004	0,0156	0,264
4	0,219	0,103	13,34	1,71	0,46	0,52	0,26	0,09	0,0055	0,005	0,0055	0,322

*Нумерация плавов та же, что в первой статье на данную тему (см. [12]).

личество, а также повысить предел прочности с ~650 до ~800 МПа [10].

Была опробована частичная замена в сталях с 13% Cr углерода азотом в равновесной концентрации. Поскольку азот — компонент нитридов и карбонитридов в сталях, является также элементом аустенитообразователем, его присутствие в изучаемых экспериментальных сталях должно влиять на процессы фазо- и структурообразования. Традиционные режимы термической обработки сталей с 13% Cr включают закалку на мартенсит из аустенитной области (как правило, в масло или на воздухе) с последующим низким либо высоким отпуском [11]. Ранее с использованием методов дилатометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) экспериментальных азотсодержащих сталей с 13% Cr и 0,02—0,2% C, в том числе микролегированных ванадием и ниобием, нами получены данные по температурам начала образования аустенита и конца растворения феррита при нагреве (соответственно A_{c1} и A_{c3}) и полного растворения избыточных фаз в аустенитном твердом растворе [12]. В данной работе были поставлены задачи изучить для этих же сталей влияние на структуру и твердость (показатель, хорошо коррелирующий с прочностью) таких технических параметров, как температура нагрева под закалку; длительность выдержки при этом нагреве; скорость охлаждения при закалке. Цель работы состояла в проверке и подтверждении данных работы [12] и выборе режимов закалки, формирующих состояния, благоприятные по уровню твердости и морфологии структуры, для последующего отпуска.

Материал и методы исследования. Материал. Стали системы Fe-13% Cr-C, N выплавляли в лабораторной открытой индукционной печи. В расплав на основе армко-железа вводили чистые металлические шихто-

вые материалы, содержание углерода и азота достигалось добавками азотированного феррохрома и синтетического чугуна. Химический состав стали плавов 1, 2, 4 приведен в табл. 1. Стали плавов 1 и 2 различались содержанием углерода, сталь плавки 4 отличалась от стали плавки 2 микродобавкой ниобия.

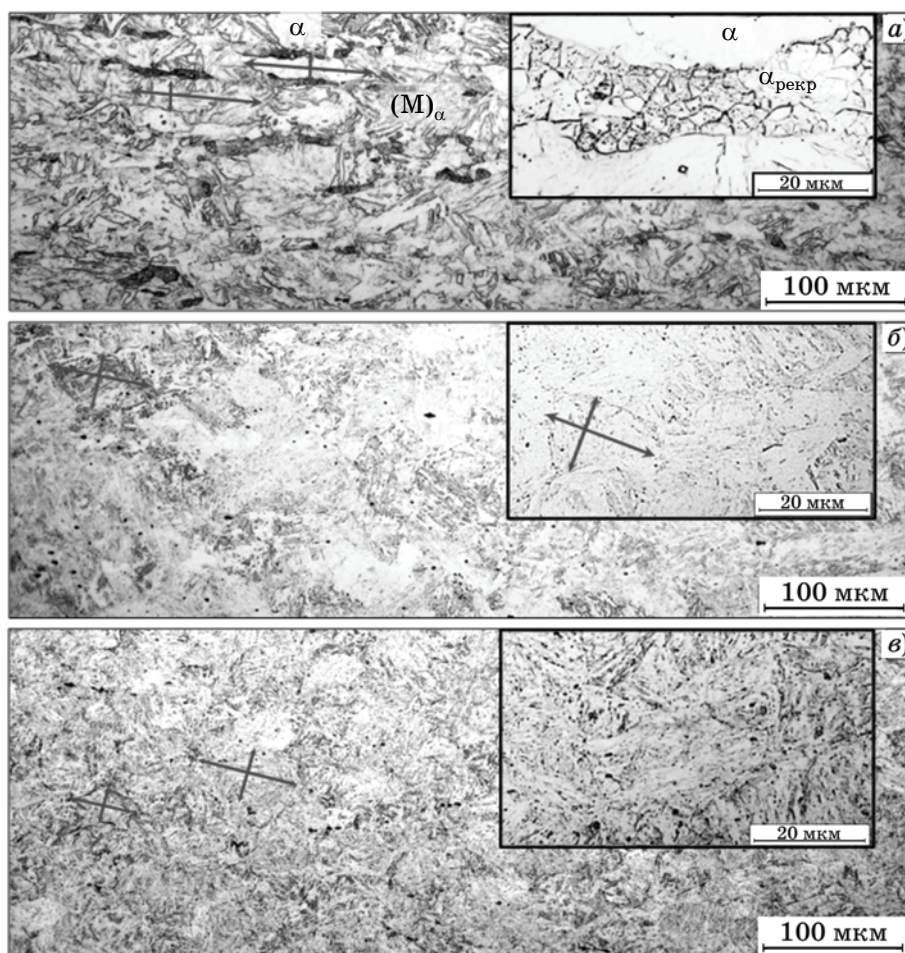
Температурный режим горячей деформации выбирали с учетом литературных данных, в том числе [13]. Слитки после отрезания донной и прибыльной частей отжигали при ~1200 °C (5 ч), охлаждали с печью. Ковку проводили при 1175—1000 °C на толщину 35—<40 мм с охлаждением на воздухе. Полученные заготовки, нагретые до 1150 °C, прокатывали в несколько проходов с промежуточными подогревами на полосы толщиной 14—15 и шириной 80—90 мм. Металл деформировался легко, дефектов, обусловленных ковкой и прокаткой, не имел.

Из прокатанных полос вырезали образцы, которые нагревали до 800—1150 °C с шагом в 50 °C и тепловой выдержкой при каждой температуре 20 мин. Микроструктуру при этом фиксировали закалкой в масло.

Методы исследования. Для изготовления шлифов после запрессовки металла в бакелит с применением прессы Opal 400 использовали автоматическую шлифовальную машину Saphir 250 (бумага с размером зерна от 100 до 1000 мкм) и полировку на сушке алмазной эмульсией с размером частиц 6, 3 и 1 мкм.

Микроструктуру шлифов выявляли химическим травлением (раствор: 3 ч. HCl + 1 ч. HNO₃ + 1 ч. глицерина) и исследовали на световом микроскопе Olympus GX51.

Размеры зерен сталей с мартенситной структурой оценивали, ориентируясь на границы бывших аустенитных зерен, видимые в том числе по изменению ориентации мар-



Фиг. 1. Микроструктура образцов горячекатаной стали плавов 1 (а), 2 (б), 4 (в) вдоль направления прокатки. Врезки на фигурах — увеличенные ($\times 1000$) изображения: а — одной из темных полос в структуре стали плавки 1; б, в — типичных участков мартенсита

тенситных пластин и выделениям избыточных фаз на межзеренных границах.

Твердость измеряли по Роквеллу согласно ГОСТ 9013—59 (ИСО 6508—86) под нагрузкой 1,5 кН (150 кгс). Для сопоставления полученных данных с литературными [2—5, 14] значения твердости *HRC* приведены к значениям *HV* по шкале Виккерса (например, *HRC*36 (*HV*354)).

При проведении рентгеновского фазового анализа³ дифрактограммы получали на образцах размером 10×10×8 мм, предварительно подвергнутых шлифовке и последующей электрополировке. Использовали для съемки 2 θ - θ в атмосферной среде горизонтальный рентгеновский дифрактометр HZG 4, β -фильтрованное кобальтовое излучение. Спектры обрабатывали с помощью стандартного программного обеспечения. Идентификацию кристаллических фаз проводили по

базе данных порошковых дифрактограмм ICDD 2004 г. Параметры съемки: радиус гониометра 185 мм, скорость съемки 2°/мин, шаг 0,02°; спектры записывались в режиме непрерывного сканирования с ускоряющим напряжением 35 кВ и силой тока накала 20 мА.

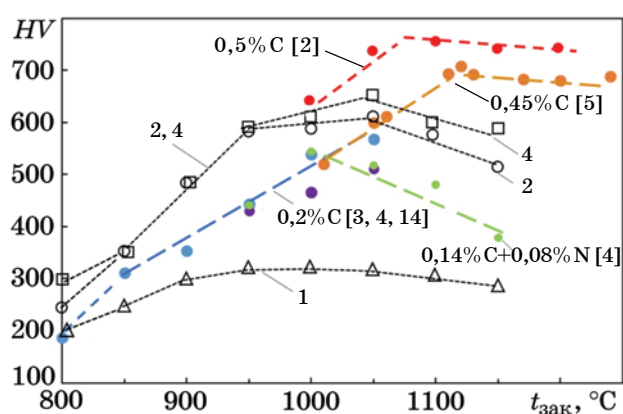
Результаты исследований. Исходное состояние (ковка + прокатка). Микроструктура горячекатаной стали плавки 1 содержит крупные, вытянутые в направлении прокатки зерна со структурой пластинчатого мартенсита и светлые зерна феррита (фиг. 1, а). Соотношение размеров зерен вдоль и поперек прокатки примерно 4:1. При большом увеличении видна структура темных полос: они состоят из областей мелких (2—7 мкм) рекристаллизованных зерен феррита ($\alpha_{\text{рекp}}$), сформировавшихся на границах бывших аустенитных зерен (см. врезку на фиг. 1, а). В этом структурном состоянии сталь плавки 1 имеет твердость *HRC*36 (*HV*354).

³ Авторы выражают благодарность к.т.н. А.А. Ашмарину за проведение рентгеноструктурного анализа.

Структура горячекатаной стали плавов 2 и 4 крупнозернистая мартенситная с участками разной травимости (фиг.1, б, в), размером зерна 10—30 мкм вдоль направления прокатки и 10—20 мкм поперек направления прокатки. Соотношение продольного и поперечного размеров зерен составляет примерно 1,7:1. Твердость горячедеформированных сталей 2 и 4 соответственно HRC47 (HV471) и 50 (513).

Влияние температуры нагрева под закалку на твердость и микроструктуру стали плавов 1, 2 и 4. Зависимость твердости стали плавов 1, 2, 4 от температуры нагрева под закалку (горячая пластическая деформация, тепловые выдержки 20 мин, закалка в масло) приведены на фиг. 2 в сопоставлении с литературными данными для сталей с 13% Cr и разным содержанием углерода [2—5, 14]. Микроструктуры сталей плавов 1, 2 и 4 после этих обработок представлены на фиг. 3.

Нижняя температура нагрева под закалку в нашем эксперименте составляла 800 °С (исходное состояние). (Согласно справочным данным, см. обзор [11], для стали 20X13 с 0,2% С температура 820 °С является температурой A_{c1} (начала образования аустенита при нагреве); у стали 30X13 температура $A_{c1} = 710$ °С.) Верхняя температура нагрева в эксперименте составляла 1150 °С, т.е. была на 20—30 °С выше определенной методом ДСК в нашей работе [12] температуры полного растворения избыточных фаз в твердом растворе изученных сталей.



Фиг. 2. Влияние температуры нагрева под закалку (20 мин, масло) на твердость стали плавов 1, 2 и 4 (составы см. в табл. 1) и сталей с 13% Cr и 0,14-0,50% С по данным [2—5, 14] (штриховые линии и темные точки)

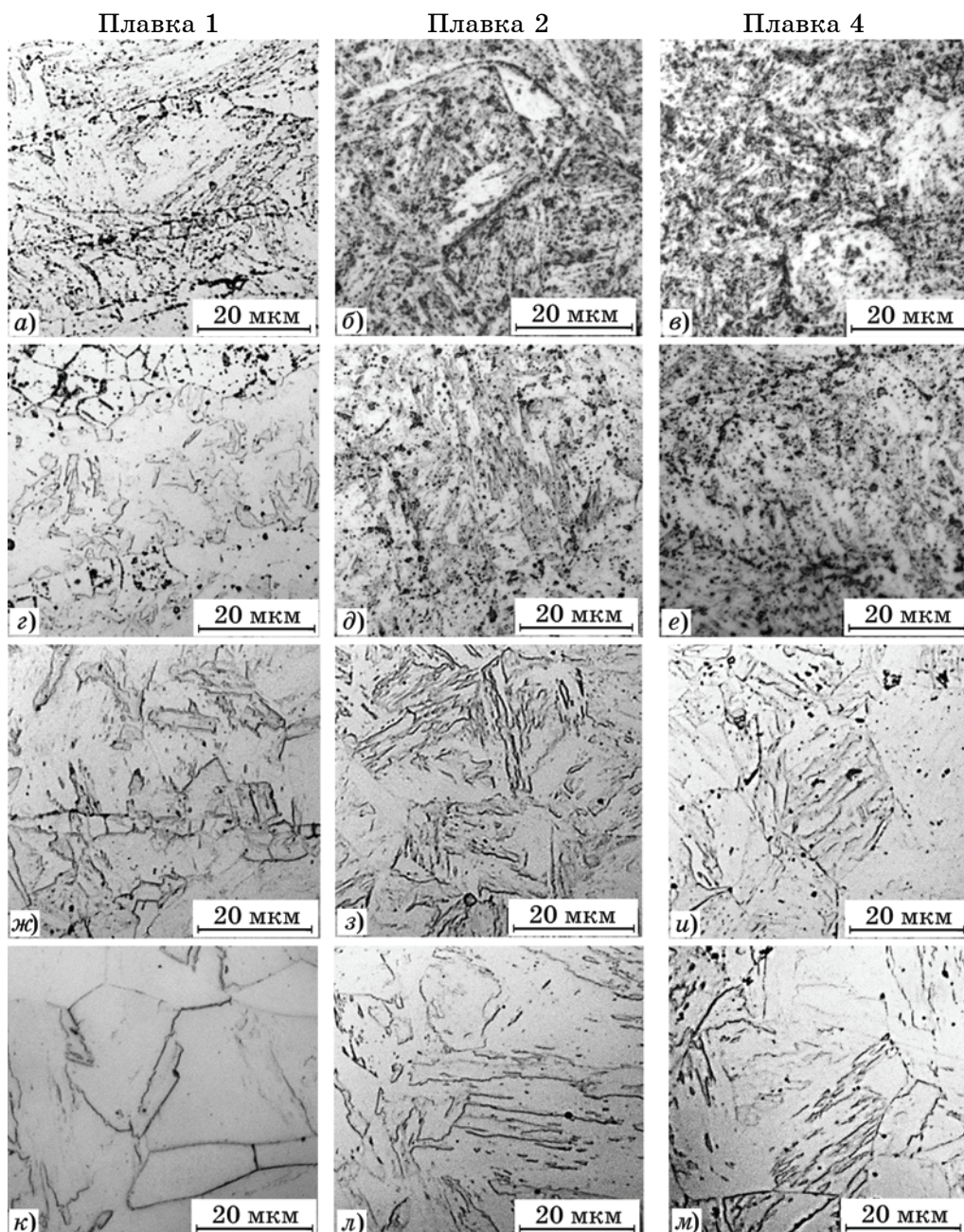
Обсуждение результатов работы. Горячая пластическая деформация. При операциях металлургического передела во избежание растрескивания заготовки ее деформацию необходимо проводить в температурной области существования однофазной аустенитной структуры. Фазовые диаграммы Fe-Cr-C при 0,1 и 0,2% С ([15, 16], фиг. 4, а и б) демонстрируют влияние роста содержания углерода на расширение области γ -фазы. При оценке никелевого эквивалента аустенитообразования с использованием модифицированной формулы Шеффлера—Делонга [17] получаем:

- для системы Fe-13%Cr-0,1%С (вариант а) и для стали плавки 1 величину $Ni_{экв} = 3$ и 2,76 соответственно;

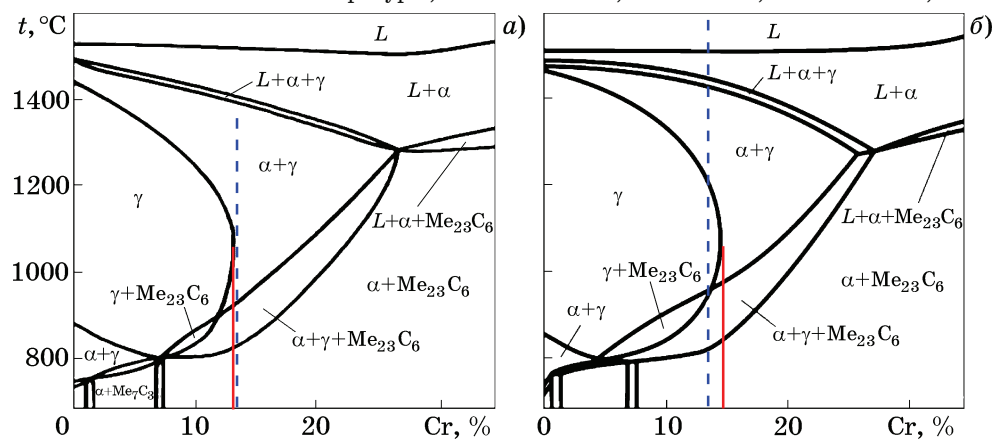
- для системы Fe-13%Cr-0,2%С (вариант б) и для сталей плавов 2 и 4 величину $Ni_{экв} = 6$ и 6,87 и 8,57 соответственно.

Соотнеся, таким образом, сталь плавки 1 с указанным вариантом а и сталь плавов 2 и 4 с вариантом б и диаграммами на фиг. 4, можно полагать следующее: сталь плавки 1 во всем интервале температур нагрева под деформацию должна пребывать в двухфазной $\alpha + \gamma$ области; стали плавов 2 и 4 в температурном интервале 1210—950 °С должны находиться в состоянии однофазной аустенитной структуры. Температуры нагрева под ковку (1200 °С) и горячую прокатку (1150 °С) были выбраны нами с учетом такой оценки и данных [13, 18—20] для сталей с ~13% Cr. В том числе в работе [18] слиток высокоуглеродистой стали AISI 440С гомогенизировали при 1100 °С в течение 12 ч, а затем проковывали в прутки. В работе [19] слиток стали состава Fe-0,23C-2,3Mn-1,5Si-12,5Cr-0,03Ti-0,05Nb деформировали при 1200 °С (как и в работе [13] для стали с 0,078% N и 0,14% С) ковкой (нагрев 40 мин) и прокаткой на слябы с охлаждением на воздухе. В работе [20] отливку выплавленной под давлением азота низкоуглеродистой стали (Fe-0,03C-0,18N-2,6Mn-0,16Si-12,1Cr-0,76V-0,96W) после гомогенизации при 1150 °С в течение 5 ч подвергали ковке при температуре от 1200 до 1100 °С.

При пластической деформации стали в аустенитном состоянии могут образовываться полосы сдвига, в которых деформация происходит наиболее сильно. Зерна феррита могут зарождаться как на границах аустенитных зерен, так и в полосах сдвига [21]. В



Фиг. 3. Микроструктура сталей плавки 1, 2, 4 при максимальном оптическом увеличении $\times 1000$ после прокатки и заковки в масло от температуры, °C: а-в — 800; з-е — 900; ж-и — 1000; к-м — 1150



Фиг. 4. Варианты тройной диаграммы Fe-Cr-C: а — при 0,1% С [15]; б — при 0,2% С [16]; — — — положение крайней точки γ -области; - - - — сталь с 13% Cr

структуре двухфазной стали плавки 1 (см. фиг. 1, а) послековки и прокатки возникновение вытянутых колоний мелких ферритных зерен может быть обусловлено образованием таких полос сдвига на границах аустенит/феррит. Сталь плавки 1 низкоуглеродистая и при наличии в ней 0,104% N основной избыточной фазой в ней должны быть (карбо)нитриды. При высокотемпературном нагреве они хорошо растворяются в аустените и слабо растворяются в феррите (см. фиг. 1, а и фиг. 3, а, з, ж). Соответственно в горячедеформированном металле стали плавки 1 видны зерна первичного феррита, достаточно крупные зерна мартенсита (бывшего аустенита) и по границам мартенситных зон — области рекристаллизованного мелкозернистого феррита ($\alpha_{\text{рекр}}$) с многочисленными частицами (карбо)нитридов⁴ по границам ферритных зерен (фиг. 3, а, з). Таким образом, при реализованных в данном эксперименте условиях при прокатке прошла частичная рекристаллизация двухфазной стали плавки 1, предположительно — в термодинамически наименее стабильных зонах полос сдвига. Остальной металл сохранил текстуру деформации: зерна первичного феррита и мартенсита характеризуются соотношением продольного и поперечного размеров примерно 4:1 (см. фиг. 1, а).

Твердость HRC36 (HV354) горячедеформированной стали плавки 1 выше максимального значения 34,5 (340), достигнутого у этой стали после всех опробованных температурных вариантов закалки в масло (см. фиг. 2). Это можно объяснить влиянием горячего наклепа, обусловленным повышенной плотностью дислокаций, и наличием участков с мелкозернистой ферритной структурой в металле. Твердость HRC47 (HV471) горячекатаных сталей плавки 2 и 4 соответствует таковой после закалки от 900 °C, они имеют менее выраженную текстуру прокатки (соотношение продольного и поперечного размеров зерна для этих сталей составляет от 1:2 до 2:3).

Нагрев под закалку. При постановке этого исследования авторы ориентировались на проведенный ими анализ литературных данных для низко-, средне- и высокоуглеродис-

тых сталей с 13% Cr [11]. Полученные в настоящем исследовании результаты измерений твердости сопоставляли с ранее построенными в работе [11] зависимостями твердости сталей с ~13% Cr и 0,14—0,4% C от температуры нагрева под закалку, построенными по данным из источников [2—5, 14] (см. фиг. 2).

Повышение температуры нагрева в аустенитной области углеродистых сталей с 13% Cr вызывает прирост твердости образующегося при закалке мартенсита (см. фиг. 2), что связано с более интенсивным растворением карбидов и, соответственно, ростом концентрации углерода в аустените, а также с повышением плотности дислокаций.

У закаленной на мартенсит стали линия α -фазы на рентгеновском спектре расширяется и смещается (по сравнению с состоянием после обработки на ферритную структуру), причем тем значительнее, чем выше температура нагрева под закалку ([3], сталь AISI 420). Это обусловлено увеличением степени насыщения мартенсита углеродом, повышением степени тетрагональности (c/a) кристаллической решетки мартенсита и, соответственно, усилением ее напряженного состояния. Зависимость c/a от содержания углерода была описана в работе Г.В. Курдюмова с соавторами [22] приведенной ниже формулой и позже подтверждена для сталей с 13% Cr и разным содержанием углерода в работе [23]:

$$c/a = 1 + K_C [C],$$

где $K_C = 0,045$; [C] — содержание углерода, %.

Подобным же образом оказывают влияние на кристаллическую решетку мартенсита и внедренные атомы азота. С учетом соотношения атомных радиусов азота и углерода в работе [24] предложено аналогичное выражение для азотсодержащих сплавов:

$$c/a = 1 + K_N [N],$$

где $K_N = 0,036$; [N] — содержание азота, %.

При охлаждении после выдержки при 800 °C в сталях Fe-13% Cr-C и стали плавки 1 фиксируется ферритно-карбидная структура (см. фиг. 4 и фиг. 3, а), соответственно они имеют низкую твердость HV 200 (см. фиг. 2). Этот же уровень твердости после закалки от 1200 °C и нагрева при 800 °C имела низкоуг-

⁴Идентификация частиц избыточных фаз в изучаемых нами сталях, безусловно, необходима; такие исследования проводятся.

леродистая сталь Fe-18%Cr-1,3%N со структурой из феррита и нитридов Cr₂N [25]. После растворения частиц избыточных фаз при 900—950 °С при охлаждении стали плавки 1 в ней образуется более твердая ферритно-мартенситная структура (см. фиг. 2, фиг. 3, з). Максимальное содержание мартенсита в этой стали (~40%) по данным микроструктурных исследований обеспечивает максимальный уровень твердости: HRC34—34,5 (HV322—326) после отжига и закалки от 950—1050 °С. После отжига при 1000 °С еще сохраняются относительно мелкие зерна феррита, а полная рекристаллизация наблюдается после выдержки при 1150 °С (см. фиг. 3, ж, к).

Твердость также горячекатаных сталей плавов 2 и 4 после выдержки при 800 °С и закалки более высокая, что обусловлено структурой мартенсита, испытавшего распад на феррит и фазы типа MeX и Me₂₃X₆ с участием хрома, ванадия, ниобия, углерода и азота, с большим количеством таких частиц (фиг. 3, б, в). После закалки от 900 °С структура матрицы плохо выявляется методом оптической микроскопии после химического травления и выглядит при увеличении ×1000 как светлый фон для частиц избыточных фаз (см. фиг. 3, д, е). При этом достигается уровень твердости HV480 (см. фиг. 2), характерный для сталей Fe-13%Cr-C после закалки на мартенсит из аустенитно-карбидной области от 1000—1050 °С (см. диаграмму на фиг. 4, б и данные [3]).

При каждой температуре тепловой выдержки в кристаллической решетке аустенита на основе Fe-13%Cr растворяется определенное количество углерода, остальная часть углерода остается связанной в частицах карбидов хрома, поэтому до определенных температур уровень твердости сталей с 0,14—0,45%С одинаков. Для каждой стали в зависимости от содержания в ней углерода [2, 3, 5, 14] или углерода и азота [4] имеется своя температура нагрева под закалку, при которой достигается максимум твердости, а дальнейший нагрев не сопровождается приростом твердости (у высокоуглеродистых сталей с 0,4—0,5%С) или ее спадом (см. фиг. 2). Это связано с рядом причин. После закалки отмечается появление остаточного аустенита, стабилизированного растворенным углеродом и/или азотом. В результате растворения частиц карбидов (карбонитридов) рас-

тет зерно аустенита, снижается плотность дислокаций.

Анализ зависимостей $HV = f(t_{\text{зак}}, ^\circ\text{C})$ на фиг. 2 показывает, что прирост твердости легированных азотом (и ванадием, и ниобием) сталей Fe-13%Cr-C,N плавов 2 и 4 после закалки существенно более интенсивный, чем у сталей Fe-13%Cr-(0,14—0,5%)C (фиг. 2, линейные участки зависимостей соответственно до 950 и 1125 °С):

$$HV_{13\%Cr-C,N} = 2,6 t_{\text{зак}} - 1875,$$

$$HV_{13\%Cr-C} = 1,34 t_{\text{зак}} - 840.$$

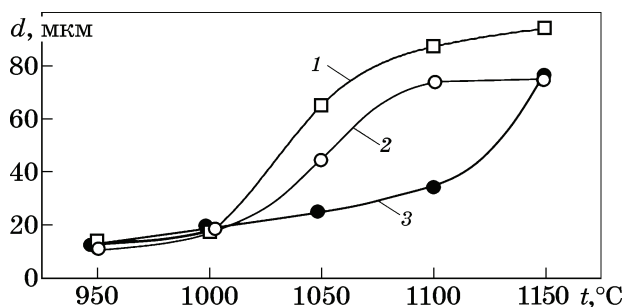
Линейный прирост твердости заканчивается у сталей плавов 2 и 4 по достижении температуры нагрева под закалку 950 °С. После выдержек при 1000 и 1050 °С у стали плавки 2, легированной азотом и ванадием, прироста твердости практически не наблюдается, а у стали плавки 4 с азотом, ванадием и ниобием она несколько повышается, достигая пика HV650 после закалки от 1050 °С. При дальнейшем повышении температуры нагрева под закалку до 1100 и 1150 °С твердость сталей плавов 2 и 4 снижается. Причины те же, что указаны для углеродистых сталей с 13%Cr, в том числе в связи с ростом зерна. Но, очевидно, в результате вовлечения в процессы диссоциации избыточных фаз частиц нитридов или карбонитридов с участием ванадия и ниобия наклон линейной зависимости $HV = f(t_{\text{зак}})$ до 950 °С более крутой.

После температуры нагрева под закалку выше 950 °С начинаются спад прироста твердости, затем снижение твердости, подобное наблюдаемому на фиг. 2 для сталей из работ [4, 5]. Зависимость $HV = f(t_{\text{зак}})$ для сталей плавов 2 и 4 имеет в этой области два экстремума, что можно объяснить разными температурами растворения карбидов и нитридов.

Согласно Зинеру имеется прямая пропорциональность между ограничением размера зерна D_Z , объемной долей f_v и радиусом r частиц второй фазы [26]:

$$D_Z \sim 4r/3f_v.$$

Наиболее значимыми частицами второй фазы для регулирования размера зерна в закаливаемых сталях являются карбонитриды MeX с решеткой типа ГЦК (FCC) [27]. Зависимости на фиг. 5 и данные в табл. 2



Фиг. 5. Влияние температуры нагрева под закалку сталей Fe-13%Cr-(C, N)-(V, Nb) на размер зерна d : 1 — данные работы [4] (30 мин, воздух); 2, 3 — стали плавки 2 и 4 (20 мин, масло)

дов в процессе нагрева под закалку). Вопрос об экспериментальной проверке его наличия в настоящей работе остался открытым⁵: при выбранных параметрах рентгеновской съемки эта фаза не была выявлена, хотя часть зерен после закалки от 1150 °C не имела мартенситной структуры (фиг. 6, а).

Какая температура является наилучшей для нагрева под закалку для сталей плавки 2 и 4? Например, для стали Fe-13%Cr-0,14%С-0,08%N (кривая 1 на фиг. 5 и в табл. 2) авторами [4] рекомендована температура 1000 °C (в структуре после закалки сохраня-

Таблица 2

Влияние содержания ряда элементов (C, N, V, Nb) в сталях 1—3 на фиг. 5 на температуру, при которой отмечается старт интенсивного роста размера зерна, достижение среднего размера зерна 30 мкм* и растворение частиц избыточных фаз (методы определения разные)**

Кривые на фиг. 5	Содержание элемента, %				Температура, °C, при которой			
	C	N	V	Nb	стартует рост зерна	$d_{ср}$ достигает 30 мкм	растворяются частицы избыточных фаз	
1	0,14	0,08	0	0	>1000	1013	1100	[4]
2	0,165	0,099	0,27	0,01	>1025	1033	1120 1100 ≥1100	ДСК Фиг. 5 Микроструктура
3	0,219	0,103	0,26	0,09	>1112	1076	1123 1125 >1100	ДСК Фиг. 5 Микроструктура

*Значения данной температуры определены по зависимостям на фиг. 5.

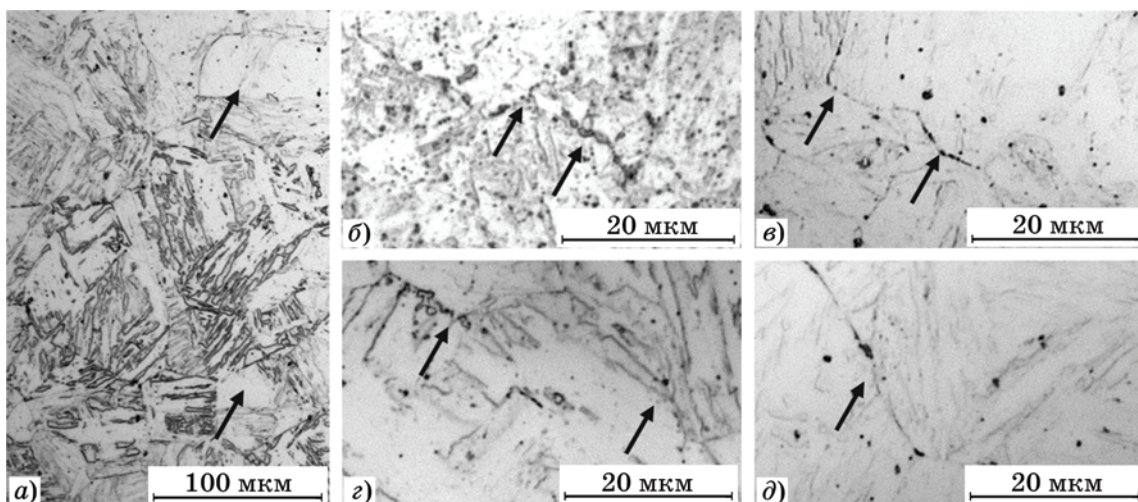
**Методы определения температуры: [4] — анализ плотности (1/мкм²) и размера частиц; ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия [12]; фиг. 5 — зависимости $d = f(t, °C)$; микроструктура — микроструктуры при увеличении ×1000.

демонстрируют влияние количества избыточных фаз с участием углерода, азота, хрома, ванадия и ниобия на температуру начала интенсивного роста размера зерна при нагреве под закалку мартенситных сталей Fe-13%Cr-(C, N)-(V, Nb). При сопоставлении этих результатов на фиг. 5 с нашими данными ДСК [12] следует учесть, что нагрев в камере калориметра проводили на горячекатаном, а затем закаленном от 1000 °C металле. Наиболее существенно рост зерна сдерживается в стали плавки 4, дополнительно легированной ниобием по сравнению со сталью плавки 2.

Согласно расчетам фазового состава [12] сталь плавки 4 может содержать ~7% остаточного аустенита (возможна стабилизация части аустенита при закалке в результате повышения в нем концентрации азота и углерода при диссоциации карбидов и нитри-

ется много нерастворенных частиц, мелкий размер зерна, обеспечивается максимальная твердость; затем идет спад твердости). Стали плавки 2 и 4 имеют высокую твердость, сопоставимую с твердостью сталей Fe-13%Cr-(0,3-0,5%С) после закалки с температур нагрева в интервале 950—1050 °C (см. фиг. 2). Это связано с наличием в сталях плавки 2 и 4 таких элементов, как ванадий и ниобий, и тем, что суммарное содержание нитридо- и карбидообразующих элементов в них высокое (0,264 и 0,322% соответственно). По данным [28] для стали X30Cr13 (№1.4028) с 0,3%С твердость у сталей данного типа полностью коррелирует с прочностью и пластичностью, высокая твердость является залогом получения высокой прочности. Нужно учи-

⁵Работа выполняется по гранту, исследования продолжаются.



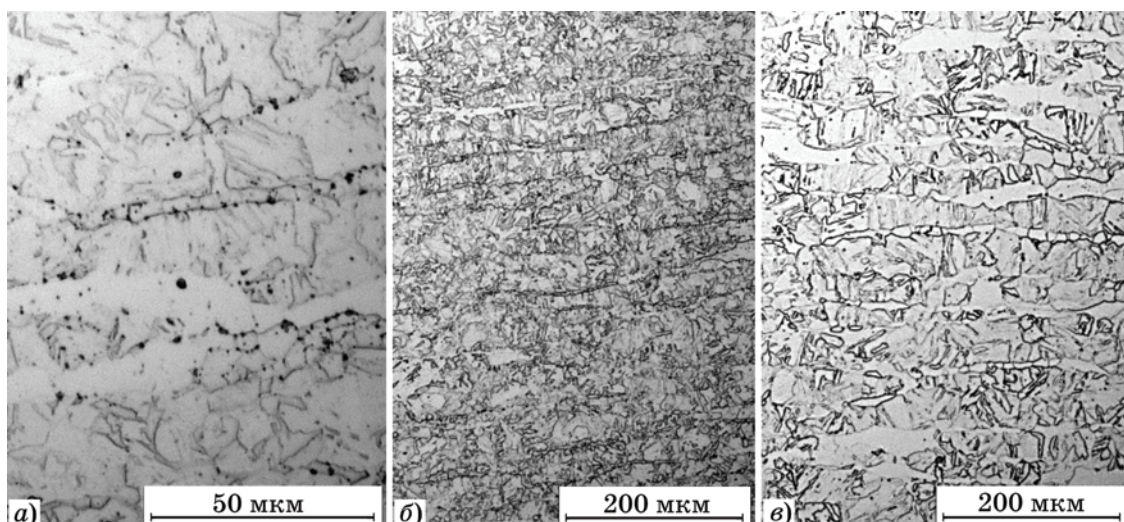
Фиг. 6. Особенности микроструктуры стали плавки 4 после закалки в масло с температуры нагрева, °C: а — 1150 (зерна крупнопластинчатого мартенсита и остаточного аустенита, отмечено стрелками); б — 950; в — 1050; г — 1100; д — 1150 (количество и размер частиц на границах зерен, отмечено стрелками)

тывать, что наличие нерастворенных частиц избыточных фаз по границам зерен после закалки от 950 °C (см. фиг. 6, б) означает потенциальную подверженность межкристаллитной коррозии, тогда как после закалки от температур свыше 1000 °C у стали плавки 2 и свыше 1050 °C у стали плавки 4 границы зерен в основном чисты от выделений частиц (см. фиг. 3, з, и, л, м и фиг. 6, в—д).

Таким образом, для сталей плавки 2 и 4 могли бы быть рекомендованы температуры нагрева под закалку 1000—1020 и 1050—1100 °C соответственно. Однако в отличие от исследований [4] в нашем эксперименте использовано охлаждение не на воздухе, а в масле. В результате возникших напряжений уже после закалки от 950 °C в образце стали плавки 2 и от 1000 °C в образце стали плав-

ки 4 было отмечено появление трещин. В связи с этим наши следующие эксперименты были направлены на оценку влияния длительности выдержки при нагреве и скорости охлаждения при закалке.

Относительно ферритно-мартенситной стали плавки 1 отметим, что область высоких (для этой стали) значений твердости существует после широкого интервала температур нагрева под закалку 950—1100 °C (см. фиг. 2). Полосы ферритных зерен с цепочками выделений по границам зерен и границам феррит/мартенсит являются нежелательным структурным элементом для технологичности, механических свойств и коррозионной стойкости. Границы зерен, свободные от цепочек выделений, наблюдались только после закалки от 1100 °C (фиг. 7).



Фиг. 7. Особенности микроструктуры ферритно-мартенситной стали плавки 1 после закалки в масло с температуры нагрева, °C: а, б — 1000; в — 1100 (частицы по границам зерен, полосчатость)

Полностью рекристаллизованная структура получена после закалки от 1100—1150 °С. Рекристаллизация не устраняет наследственную текстуру прокатки: в структуре остаются вытянутые вдоль направления прокатки зерна феррита.

Выводы. 1. Слитки изученных модельных сталей с 13% Cr, 0,02—0,2% C, 0,10—0,12% N плавов 1, 2 и 4 хорошо деформируются ковкой (1200 °С, охлаждение с печью) и горячей прокаткой (1150 °С, воздух). Сталь плавки 1 во всем интервале температур горячей деформации находится в $\alpha+\gamma$ области, при этом в полосах сдвига в аустените образуются вытянутые вдоль направления прокатки области мелких рекристаллизованных зерен феррита, декорированные по межфазной границе частицами избыточных фаз.

2. Твердость горячедеформированной стали плавки 1 выше, чем после любого из нагревов под закалку. Твердость горячекатаных сталей плавов 2 и 4 соответствует таковой после закалки от 900 °С, они имеют менее выраженную текстуру прокатки, чем сталь плавки 1. В горячекатаном состоянии их структура состоит из зерен мартенсита и частиц избыточных фаз.

3. Прирост твердости мартенситных сталей Fe-13% Cr-C как функция от температуры нагрева под закалку определяется степенью растворения при нагреве частиц карбидов для каждой температуры нагрева под закалку и не зависит от общего содержания углерода в стали. Это же относится и к мартенситным сталям Fe-13% Cr, где углерод в той или иной степени заменен азотом. Прирост твердости сталей плавов 2 и 4, легированных азотом совместно с ванадием (и ниобием), с повышением температуры $t_{\text{зак}}$ нагрева под закалку существенно более интенсивный, чем у сталей Fe-13% Cr-C:

$$HV_{13\text{Cr-C,N}} = 2,6 t_{\text{зак}} - 1875,$$

$$HV_{13\text{Cr-C}} = 1,34 t_{\text{зак}} - 840.$$

4. Сталь плавки 4 имеет более высокую твердость в интервале температур интенсивного растворения частиц избыточных фаз, чем сталь плавки 2, не содержащая ниобия.

5. Химический состав сталей плавов 2 и 4 обеспечивает после закалки в интервале температур 950—1050 °С высокую твердость, сопоставимую с твердостью сталей Fe-13% Cr (0,3—0,5%)C, поскольку твердость у сталей данного типа полностью коррелирует с прочностью, высокая твердость является залогом

получения высокой прочности (в отсутствие хрупкости).

6. По критериям твердости и однородности структуры для сталей плавов 2 и 4 могут быть рекомендованы температуры нагрева под закалку в масло 1000—1020 и 1050—1100 °С соответственно. Однако в результате возникших напряжений уже после закалки от 950 °С в стали плавки 2 и от 1000 °С в стали плавки 4 появляются трещины, что требует оптимизации режимов закалки с учетом данного критерия.

7. У ферритно-мартенситной стали плавки 1 высокие значения твердости (для этой стали) отмечены после нагрева под закалку при 950—1100 °С. Полосы мелких рекристаллизованных ферритных зерен при наличии в них цепочек выделений по границам зерен и границам феррит/мартенсит являются нежелательным структурным элементом. Полностью рекристаллизованная при отжиге структура наблюдается у стали плавки 1 после закалки с температуры нагрева в интервале 1100—1150 °С. Процесс статической рекристаллизации не устраняет наследственную текстуру прокатки стали плавки 1: в структуре остаются вытянутые вдоль направления прокатки зерна феррита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зубченко, А.С. Марочник сталей и сплавов / А.С. Зубченко, М.М. Колосков, Ю.В. Каширский [и др.]; 2-е изд. — М. : Машиностроение, 2003. 784 с.
2. Bösing, I. Influence of heat treatment on the microstructure and corrosion resistance of martensitic stainless steel / I. Bösing, L. Cramer, M. Steinbacher, H.W. Zoch, J. Thöming, M. Baune // AIP 2019. V.9. P.1—9. Art.065317. DOI : 10.1063/1.5094615.
3. Scheuer, C.J. Effects of heat treatment conditions on microstructure and mechanical properties of AISI 420 steel / C.J. Scheuer, R.A. Fraga, R.P. Cardoso, S.F. Brunatto // 21 CBECIMAT — Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (09 a 13 de Novembro de 2014). — Cuiabá, MT, Brasil, P.5857—5867.
4. Xiao Li. Effect of austenitising heat treatment on microstructure and properties of a nitrogen bearing martensitic stainless steel / Xiao Li, Yinghui Wei // Publ. De Gruyter. Open Physics. 2019. V.17. P.601—606. DOI : 10.1515/phys-2019-0061.
5. Garcia de Andrés, C. Effects of carbide-forming elements on the response to thermal treatment of the X45Cr13 martensitic stainless steel / C. Garcia de Andrés, L.F. Álvarez, V. López // J. Mater. Sci. 1998. V.33. P.4095—4100. DOI : 10.1023/A:1004424329556.
6. Ma Hou-Yu. Effect of heat treatment on microstructural evolution of 13Cr martensitic stainless steel / Ma Hou-Yu, He Yin-Sheng, Lee Kwon-Yeong, Shin Kee-sam // Key Eng. Mater. Submitted. 2016. V.727.

- P.29—35. DOI :10.4028/www.scientific.net/KEM.727.
7. *Bonagani, S.K.* Influence of tempering treatment on microstructure and pitting corrosion of 13 wt.% Cr martensitic stainless steel / S.K. Bonagani, V. Bathula, V. Kain // *Corros. Sci.* 2018. V.131. P.340—354. DOI : 10.1016/j.corsci.2017.12.012.
 8. *Stein, G.* High nitrogen alloyed steels on the move fields of applications / G. Stein, V. Diehl // *Intern. Conf. «High Nitrogen steels, HNS — 2004»* (Ostend, Belgium, September 19—22, 2004). — Ostend, 2004. P.46—52.
 9. *Shin-Ichi Teraoka.* Development of NSSC® 420J1M — a highly corrosion-resistant martensitic stainless steel for cutlery / Shin-Ichi Teraoka, Masahiro Fukuda, Masaaki Kobayash, A.O. Takemoto // *Nippon Steel Techn. Rep.* 2010. №99. September. <https://www.nipponsteel.com/en/tech/report/nsc/pdf/n9907.pdf>.
 10. *Кудрявцев, А.С.* Легирование азотом 12%-й Cr-стали мартенситно-ферритного класса / А.С. Кудрявцев, Д.А. Артемьева, М.С. Михайлов // *ФММ.* 2016. Т.118. №8. С.829—835.
 11. *Костина, М.В.* Обзор исследований коррозионно-стойких сталей на основе Fe - ~13 % Cr : термическая обработка, коррозионная- и износостойкость / М.В. Костина, Л.Г. Ригина, В.С. Костина, А.Э. Кудряшов, Р.С. Федорцов // *Изв. вузов. Чер. металлургия.* 2023. №66(1). С.8—26. DOI : 10.17073/0368-0797-2023-1-8-26.
 12. *Костина, М.В.* Фазовые превращения в азотосодержащих сталях на основе 13%Cr / М.В. Костина, Л.Г. Ригина, А.Э. Кудряшов, В.С. Костина, Р.С. Федорцов, Г.А. Севальнёв, Б.Б. Бубнёнков, И.В. Спицина // *Металлы.* 2024. №2. С.52—63.
 13. *Xiao Li.* Constitutive equation and hot processing map of a nitrogen-bearing martensitic stainless steel / Xiao Li, Lifeng Hou, Yinghui Wei, Zhengyan Wei // *Metals.* 2020. №10. Art.1502. DOI : 10.3390/met10111502.
 14. *Ивашко, В.В.* Исследование влияния режимов нагрева на структуру и свойства нержавеющей стали 20X13 / В.В. Ивашко // *Вестн. БарГУ. Сер. : Технические науки.* 2015. №3. С.45—48.
 15. *ASM Metals Hand book,* 1973.
 16. https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/3/3c/Phase_diagram_of_Fe-Cr-0.2%25C.svg/1024px-Phase_diagram_of_Fe-Cr-0.2%25C.svg.png.
 17. *Uggowitzer, P.J.* Nickel-free high nitrogen austenitic stainless steels produced by metal injection moulding / P.J. Uggowitzer, W.-F. Bähre, H. Wohlfromm, M.O. Speidel // *Mater. Sci. Forum.* — Switzerland. 1999. V.318—320. P.663—672. DOI : 10.4028/www.scientific.net/MSF.318-320.663.
 18. *Krishna, S.C.* Heat treatment and thermo-mechanical treatment to modify carbide banding in AISI 440C steel : A case study / S. Chenna Krishna, K. Thomas Tharian, K.V.A. Chakravarthi, A.K. Jha, B. Pant // *Metallogr. Microstruct. Anal.* 2016. №5. P.108—115. DOI : 10.1007/s13632-016-0266-0.
 19. *Biao Deng.* Effects of austenitizing temperature on tensile and impact properties of a martensitic stainless steel containing metastable retained austenite / Biao Deng, Dapeng Yang, Guodong Wang, Ziyong Hou, Hongliang Yi // *Mater.* 2021. №14. Art.1000. <https://doi.org/10.3390/ma14041000>.
 20. *Goecmen, A.* Precipitation behaviour and stability martensitic 9% and 12% chromium of nitrides in high nitrogen steels / A. Goecmen, R. Steins, Ch. Solenthaler, P.J. Uggowitzer, M. Speidel // *ISIJ Intern.* 1996. V.36. №7. P.768—776.
 21. *Shu-Biao Yin.* Influence of deformation on transformation of low carbon and high Nb-containing steel during continuous cooling / Shu-Biao Yin, Xin-Jun Sun, Qing-You Liu, Zhi-Bo Zhang // *J. Iron Steel Res. Intern.* 2010. V.17. P.43—47. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(10\)60057-X](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(10)60057-X).
 22. *Курдюмов, Г.В.* Превращения в железе и стали / Г.В. Курдюмов, Л.М. Утевский, Р.И. Энтин. — М. : Наука, 1977.
 23. *Гринберг, Е.М.* Влияние скорости охлаждения при закалке на структуру и твердость сталей типа X13 с различным содержанием углерода / Е.М. Гринберг, С.С. Гончаров, Д.А. Мова, Е.Ю. Кондаурова, Е.А. Суровцева // *Изв. ТулГУ. Технические науки.* 2009. №3. URL : <https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-skorosti-ohlazhdeniya-pri-zakalke-na-strukturu-i-tverdesto-staley-tipa-h13-s-razlichnym-soderzhaniem-ugleroda> (дата обращения: 14.05.2022).
 24. *Костина, М.В.* Развитие принципов легирования Cr-N сталей и создание коррозионно-стойких сталей нового поколения со структурой азотистого мартенсита и аустенита для высоконагруженных изделий современной техники : дис. ... д-ра техн. наук : дата утв. : 7.08.2003 / Костина Мария Владимировна. ИМЕТ РАН. — М. 2003. 231 с.
 25. *Костина, М.В.* Новый немагнитный Fe-Cr-N высокопрочный коррозионно- и износостойкий сплав : в 2 ч. Ч.1. Влияние хрома и азота на структуру и фазовый состав Fe-Cr-N сплавов / М.В. Костина, О.А. Банных, В.М. Блинов // *Электрометаллургия.* 2005. №12. С.26—32.
 26. *Zener, C.* Private communication to C.S. Smith / C. Zener // *Trans. Met. Soc. AIME.* 1949. V.175. №15.
 27. *Goecmen, A.* Principles of alloy design in high nitrogen 12% chromium steels / A. Goecmen, P. Ernst, P. Holmes // *Mater. Sci. Forum.* 1999. V.318—320. P.215—226. DOI : 10.4028/www.scientific.net/MSF.318-320.215.
 28. https://www.rodacciai.com/UPLOAD/datasheets/420B_X30Cr13-Nr.1.4028-ENG.pdf (дата обращения 30.09.2023).

УДК 621.793.74

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МИКРОТВЕРДОСТИ ПЛАЗМЕННОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ ПОСЛЕ ФРИКЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ¹

©2024 г. В.И. Калита, Д.И. Комлев, А.А. Радюк, А.Б. Михайлова,
К.Ю. Демин, Б.А. Румянцев

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
(ИМЕТ РАН), Москва
E-mail: vkalita@imet.ac.ru

Поступила в редакцию 19 октября 2023 г.

После доработки 16 марта 2024 г. принята к публикации 24 апреля 2024 г.

Исследованы изменения микроструктуры и микротвердости плазменного покрытия из аустенитной стали Fe-23,7Cr-11,9Mn-3,2Ni-0,57C-0,52Si на цилиндрической стальной подложке после фрикционной обработки (ФО) двумя инструментами из быстрорежущей стали P18M5 при давлении 30 МПа, сдвиговых напряжениях 4 МПа и температуре до 1225 °С. Операцию ФО выполнили при вращении образца с покрытием и дополнительном перемещении инструментов вдоль образующей подложки. Мощность процесса ФО характеризуется сдвигающим усилием инструментов на покрытие и линейной скоростью подложки с покрытием при ее вращении. Максимальная температура покрытия определяется отношением выполненной работы к обработанной площади покрытия. При повышенном термосиловом воздействии инструментов на покрытие и на его границу с подложкой в результате пластической деформации формируются полосы, разрушающие исходную структуру покрытия в состоянии после напыления, с дроблением оксидов на поверхности напыленных частиц. Окисление поверхности покрытия при ФО с одновременным его деформированием приводит к формированию слоев, в которых содержится до 29 об.% равномерно распределенных оксидов округлой формы. Микротвердость покрытия после ФО повышается с 2,95 до 6,1 ГПа в результате уплотнения материала покрытия и сваривания напыленных частиц между собой.

Ключевые слова: плазменное покрытие; цилиндрическая подложка; фрикционная обработка; аустенитная сталь FeCrMnNiCSi; мощность процесса; микроструктура; микротвердость.

Покрyтия, создаваемые методом плазменного напыления, формируются из дискообразных частиц толщиной 1—10 мкм. Физический контакт между такими частицами не достигает 100%, что определяет макро- и микропористость покрытия. Прочная связь между напыленными частицами в сравнении с монолитным материалом реализуется только на 22% площади их соприкосновения между собой даже при небольшой пористости (6,8%). Количественно это установлено по экспериментальным значениям модуля упругости, которые сравнивали с модулем упругости монолитного материала [1]. Оксиды, образующиеся на поверхности частиц, в ходе

их деформации на подложке также уменьшают когезию покрытия. После напыления плазменное покрытие попадает в класс материалов, относящийся к разделу порошковой металлургии, что определяет способы повышения прочностных свойств этих покрытий. Проблема повышения механических свойств газотермических покрытий в настоящее время является главной из нерешенных задач. В последнее десятилетие для повышения механических свойств покрытий на плоских подложках исследователи успешно применяют фрикционную обработку (ФО). В этом случае плоская подложка с покрытием обрабатывается торцом цилиндрического инструмента при его вращении и линейном перемещении вдоль покрытия. Систематизацией данных исследований получены следующие параметры ФО и их численные

¹Работа выполнена в рамках инициативной темы исследований ИМЕТ РАН 075-01176-23-00.

средние значения для инструмента: число оборотов 1000 мин^{-1} ; скорость линейного перемещения вдоль покрытия 200 мм/мин ; время действия инструмента над участком покрытия 16 с ; длина пути над каждой точкой покрытия 7 м ; линейная скорость (на торце инструмента) 800 мм/с ; диаметр торца инструмента 20 мм ; давление инструмента на покрытие 100 МПа [2—6]. Все эти исследования ФО выполнены для покрытий на плоских подложках, в то же время известно, что 50% покрытий, для которых требуется упрочнение, напыляются на цилиндрические подложки. Предварительные эксперименты показали, что схемы ФО на плоских поверхностях не могут быть реализованы на цилиндрических изделиях.

Наша работа выполнена с целью исследования структуры и микротвердости плазменного покрытия из аустенитной стали на цилиндрической поверхности подложки после ФО, определения оптимальных значений параметров ФО и установления их взаимосвязи.

Исходные параметры: h_0 — толщина покрытия после напыления; B_p^Σ — ширина трека; d_p — диаметр подложки; σ_t — нормальное удельное давление инструментов на покрытие; S_t — площадь двух торцов инструментов; v_1 — линейная скорость образца подложки с покрытием при вращении; v_t — линейная скорость перемещения инструментов вдоль образующей цилиндрической подложки. **Параметры для расчета:** P_t — усилие от двух инструментов на покрытие, $P_t = \sigma_t S_t$; t — длительность ФО, $t = B_p^\Sigma / v_t$; S_p^Σ — площадь трека. **Экспериментальные параметры:** F_t — усилие сдвига двух инструментов на покрытие; T_p — температура поверхности покрытия; T_t — температура торцов инструментов; n — число проходов. **Расчетные параметры:** μ — коэффициент трения между инструментами и покрытием при ФО, $\mu = F_t / P_t$; τ — напряжение сдвига от инструментов на покрытие, $\tau = F_t / S_t$; N — мощность ФО, $N = F_t v_1$; A — работа, выполненная на треке за время t : $A = Nt$; A / S_p^Σ — погонная энергия ФО; η — коэффициент аккумуляции теплоты в покрытии. **Параметры для описания ФО:** $\sigma_{02(p)}$ — предел текучести материала покрытия; ε_p — локальная степень деформации материала покрытия; $\sigma_{02(t)}$ — предел текучести материала торцов инструмента; ε_t — локальная степень деформации торца инструмента; Ox_p — оксид, сформированный на

поверхности покрытия; Ox_t — оксид, сформированный на поверхности инструмента.

Материалы и методика исследования. Для напыления основного слоя покрытия использовали порошок фракции $20\text{—}71 \text{ мкм}$ стали $65\text{X}25\text{Г}13\text{Н}3$ (состав (мас.%) $\text{Fe-}23,7\text{Cr-}11,9\text{Mn-}3,2\text{Ni-}0,57\text{C-}0,52\text{Si}$), полученный распылением расплава (ООО Полема, г. Тула). Стальное покрытие создавали напылением на универсальной плазменной установке УПУ-3д Ржевского завода Электромеханика. Использовали плазмотрон ПП-25, плазмообразующий газ Ar-N с общим расходом 32 л/мин , дуговой разряд при силе тока 350 А и напряжении 50 В . Дистанция напыления $H = 170 \text{ мм}$. Дополнительно к основному слою покрытия на этой установке напыляли два слоя никелевого покрытия: один на подложку (подслой), а другой на поверхность основного покрытия из стали $65\text{X}25\text{Г}13\text{Н}3$. Для напыления никеля использовали порошок ПНЭ-1, содержащий не менее $99,5 \text{ мас.}\% \text{ Ni}$ (ГОСТ 9722—97, фирма «Норильский никель», размер частиц $40\text{—}56 \text{ мкм}$). Характеристики режимов напыления: плазмообразующий газ Ar-N с общим расходом 32 л/мин , дуговой разряд в плазмотроне при силе тока 350 А и напряжении 45 В . Дистанция напыления $H = 170 \text{ мм}$. К плазмотрону пристыкована насадка для защиты напыляемых частиц от атмосферы воздуха и обеспечения более эффективного их нагрева в плазменной струе [7].

Покрытие напыляли на цилиндрическую подложку из стали 45 диаметром 30 и длиной 300 мм . Подложку перед напылением обрабатывали оксидом алюминия со средним размером частиц 750 мкм . Подложка вращалась со скоростью 250 мин^{-1} и перемещалась относительно плазмотрона с линейной скоростью 16 мм/с . Процесс ФО покрытия осуществляли на токарном станке $1\text{Е}61\text{ПМ}$, который оснащен приспособлением для механического воздействия на покрытие двух инструментов из стали $\text{P}18\text{M}5$. Контактная поверхность инструментов имела форму поверхности покрытия, размеры торцов $7 \times 11 \text{ мм}$. Для компенсации нагрузки на образец инструменты располагали один напротив другого, их перемещение к покрытию обеспечивалось пневматическими цилиндрами.

В предварительных экспериментах по ФО никелевого покрытия установлен следующий

оптимальный режим: вращение подложки с покрытием со скоростью 900 мин⁻¹; давление инструментов на покрытие 30 МПа; длительность обработки 24 с. При таком режиме достигается максимальная температура поверхности покрытия 1220 °С. Очевидно, что ФО, имеющая практическое значение, должна выполняться с перемещением инструментов вдоль образующей цилиндрической подложки. Была рассчитана скорость перемещения инструментов (0,24 мм/с), при которой максимальная длительность воздействия инструментов в центральной части трека близка к значению 24 с. Реальная скорость вращения подложки относительно инструментов во время ФО была в пределах 877—882 мин⁻¹ со средним значением линейной скорости образца с покрытием при вращении $v_1 = 1,38$ м/с. При расчете сдвигающего усилия инструментов на покрытие F_t исходили из величины момента сил $M = F_t r$, где r — радиус подложки. Момент сил рассчитывали с использованием разности экспериментальных значений силы тока в цепи двигателя токарного станка при воздействии инструментов на покрытие и при отсутствии воздействия (далее по тексту: при нагрузке инструментов и без нагрузки на покрытие). Необходимое давление p в пневматических цилиндрах рассчитывали, учитывая усилия двух инструментов на покрытие ($P_t = \sigma_t S_t$) и площадь S цилиндров, т.е. $p = P_t / 2S$. Отношение F_t / P_t в первом приближении дает значение коэффициента трения μ при ФО, который в данных экспериментах повышался с увеличением давления инструментов на покрытие в пределах 0,042—0,133. Используя формулы, приведенные в расчетных параметрах, вычисляли суммарную мощность N двух инструментов при ФО и работу A за время эксперимента. Максимальное значение температуры покрытия зависит от отношения выполненной работы к площади трека: A / S_p^Σ . Коэффициент аккумуляции теплоты в покрытии рассчитывали как отношение: $\eta = Q / A$, где Q — теплота, аккумулированная покрытием, $Q = cm\Delta T$ (здесь c — теплоемкость материала покрытия; m — масса покрытия; ΔT — увеличение температуры покрытия при ФО). Поверхностный нагрев покрытия приводит к потерям тепловой энергии в инструменты, подложку и окружающее пространство. Сдвиговые напряжения от инструментов на покрытие рассчитывали по

формуле: $\tau = F_t / S_t$ (здесь S_t — площадь двух инструментов).

Покрyтия для треков 0—5 и 8 напыляли на гладкую поверхность подложки, треки 6 и 7 — на резьбовую поверхность с углом при вершине 120° и номинальной глубиной соответственно 200 и 400 мкм (экспериментальные значения соответственно 184 и 371 мкм). Предполагали, что резьбовой профиль подложки может в ряде случаев увеличить сдвиговую прочность покрытия относительно подложки. Длительность напыления основного покрытия рассчитывали для толщины покрытия 100 мкм в монолитном состоянии на плоской поверхности подложки и 200 мкм на резьбовой поверхности. Расчетная толщина никелевых слоев — 14 мкм. Общая экспериментальная толщина покрытия после напыления на гладкой поверхности подложки была 175 мкм, на подложке с резьбой — до 240 мкм. Для экономии ресурсов ограничивали ширину треков значением 20 мм, в этом случае длительность пребывания инструмента над покрытием можно описать в виде трапеции, боковые стороны которой начинаются и заканчиваются нулевым временем воздействия инструмента на покрытие, время воздействия инструментов на верхней полке трапеции постоянно и равно 29 с, что соответствует ~5 мм ширины центральной части трека. В предыдущем исследовании установлено, что качество поверхности покрытий при ФО повышается при предварительной приработке инструментов на покрытие, в настоящем исследовании такую приработку выполнили на треке 1 (табл. 1). При такой приработке поверхность торцов инструментов окисляется, что предотвращает адгезионное взаимодействие инструмента с покрытиями на рабочих треках. Обработку треков 0 и 2 выполнили по базовому режиму за один проход ($n = 1$). Предположили, что ФО треков можно делать в несколько проходов, в том числе повышая давление инструментов при каждом последующем проходе (треки 3—5). На дополнительном треке 8 процесс ФО выполнили новыми инструментами, чтобы уменьшить влияние износа инструментов на перемещение части покрытия и подложки в конечную часть трека и формирование там буртика. Температуру покрытия измеряли пирометром мод. Кельвин-400/1600 ЛЦСД с фокусным расстоянием 600 мм с размером зоны

замера 3 мм (производство ООО Тимол, Россия). Лазерный указатель пирометра ориентировали на покрытие с координатой на уровне задней поперечной кромки инструмента (фиг. 1, кромка К4). Содержание С, О и N (мас.%) определили на приборах CS-600 и ТС-600 фирмы LECO: в порошке для напыления С 0,488, О 0,053, N 0,03; в покры-

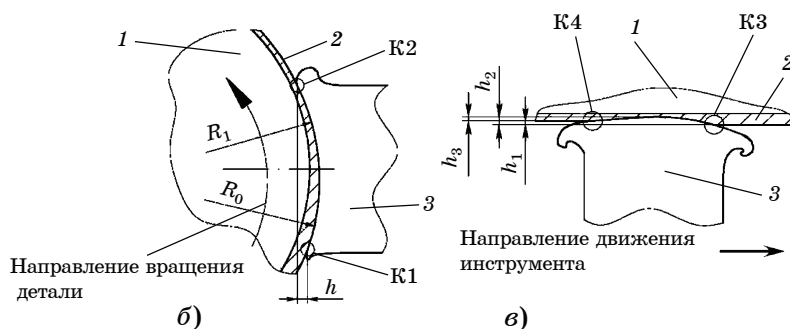
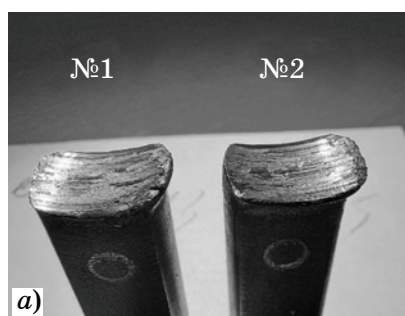
тии в состоянии после напыления С 0,429, О 0,825, N 0,09. При таком содержании кислорода в покрытии расчетное содержание оксида Fe_3O_4 в нем составит 3 мас.%. Макро- и микроструктуру покрытия анализировали оптической микроскопией на микроскопе Jenavert на шлифах, перпендикулярных подложке.

Таблица 1

Параметры ФО и характеристики покрытий из стали 65Х25Г13Н3

Трек	n	σ , МПа	t , с	h_0	B_p^{Σ} , мм	μ	N , кВт	A , кДж	A/B_p^{Σ} , кДж/мм ²	T , °С	η , %	τ , МПа
0	1	30	70	175	20,4	0,094	0,63	44	0,027	1056	1,7	2,79
1	5	3	50	175	17,8	0,042	0,07	3,5	0,003	118	1,2	0,30
		7	55			0,083	0,14	7,7	0,006	190		0,62
		15	52			0,073	0,24	12,7	0,011	373		1,08
		30	52			0,105	0,70	36,3	0,031	638		3,11
		30	51			0,115	0,77	39,2	0,034	980		3,42
2	1	30	62	175	15,5	0,142	0,94	58,5	0,041	1189	1,5	4,23
3	2	7	60	175	15,5	0,145	0,25	14,7	0,011	387	0,9	1,08
		30	55			0,094	0,63	34,6	0,027	1056		2,79
4	2	15	71	175	18,3	0,104	0,35	24,8	0,015	668	1	1,55
		30	48			0,105	0,7	33,5	0,031	1093		3,11
5	3	7	62	175	21	0,166	0,28	17,3	0,012	416	—	1,24
		30	61			0,115	0,77	46,9	0,034	1225		3,42
		30	64			0,110	0,73	47	0,032	910		3,27
6	1	30	65	245	19,3	0,110	0,73	47,7	0,032	1116	2,4	3,27
7	1	30	55	235	17,6	0,133	0,87	48	0,038	1123	1,2	3,90
8	1	45	180	175	41	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. Треки 0, 6 и 7 обрабатывались с подачей аргона в зону ФО.



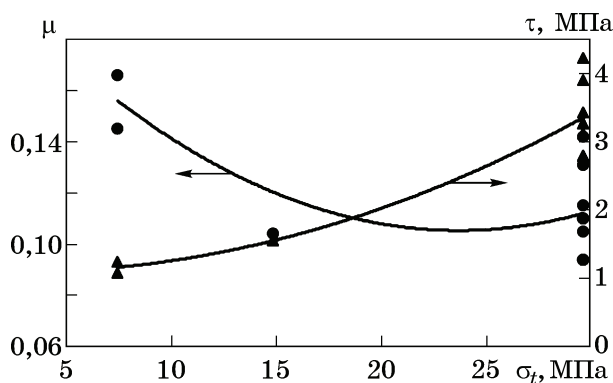
Фиг. 1. Инструменты после ФО: а — внешний вид; б — схема сечения в плоскости вращения образца с покрытием; в — схема сечения в плоскости движения инструментов вдоль образующей подложки; 1 — обрабатываемый образец; 2 — покрытие; 3 — инструмент; К1—К4 — кромки

Результаты исследования. Внешний вид инструментов после ФО и их сечения в шлифах представлены на фиг. 1, а—в. Торцы инструментов №1 и №2 при взаимодействии с покрытием изменяют свою форму, на кромках появляются участки деформированного материала инструмента, выходящие за пределы исходно торца. По шлифам торцов инструмента установлено наличие слоев с оксидной фазой общей толщиной 236 мкм. Верхний слой состоит из оксида (толщина 166 мкм), следующий слой состоит из смеси оксида и стали инструмента (62 мкм), третий слой — это смесь стали + 30 об.% точечных включений оксидов. Форму и размеры торцов проанализировали на 10 инструментах после ФО (пример см. на фиг. 1). На фиг. 1, б представлена схема сечения инструмента и покрытия в плоскости вращения образца, а на фиг. 1, в — вдоль оси вращения образца. У инструмента четыре кромки, из которых две (К1 и К2) лежат в плоскости вращения образца с покрытием, а две другие (К3 и К4) — в плоскости движения инструментов вдоль образующей подложки. На кромку К1 набегает покрытие при вращении детали, эта кромка изнашивается в большей степени, чем кромка К2. Средняя разница в величине износа кромок К1 и К2 $h = 0,2$ мм. Изменение геометрии торца инструмента, видимо, определяется более низкой температурой покрытия на кромке К1, чем на К2, и следовательно меньшим сопротивлением покрытия при действии на него кромок К2 инструмента. Такая конфигурация торца инструмента позволяет ему с большей эффективностью деформировать покрытие.

Известно, что при ФО покрытий на плоских подложках торец инструмента наклонен под углом до 3° к поверхности покрытия. В отсутствие такого наклона покрытие не уплотняется и не упрочняется. В процессе изнашивания инструмента изначально заданный радиус рабочего торца, равный радиусу образца с покрытием $R_0 = 15,12$ мм, уменьшается до размера $R_1 = 14,97$ мм, а положение его центра смещается в направлении, встречном направлению вращения детали, на 0,7 мм. В плоскости движения инструментов (фиг. 1, в) вдоль образующей подложки износ h_1 передней кромки К3 больше, чем кромки К4 (задняя относительно направления поперечного движения). В исходном состоянии по торцу инструмента кромки К3

и К4 соединяются прямой линией, а после ФО эта линия становится выпуклой в сторону покрытия. Можно предположить, что торцы инструмента при ФО при таких изменениях формы имеют меньшее сопротивление при движении по покрытию. Торец инструмента при ФО имеет обтекаемую форму как у корпуса лодки при ее движении по воде. По кромкам торцов инструмента формируются валики вытесненного из рабочей зоны материала инструмента, крайние точки которых находятся на расстоянии от обрабатываемого покрытия и, вероятно, не оказывают на нее значительного силового воздействия в процессе обработки, но снижают сопротивление при движении инструмента по покрытию. Точка, соответствующая передней кромке К3 инструмента в начале обработки, смещается на величину $h_2 = 0,5$ мм, что заведомо больше, чем глубина вдавливания инструмента в покрытие и толщина самого покрытия. По-видимому, это — следствие деформации инструмента в процессе ФО. Задняя кромка К4 также удалена от центральной части на величину $h_3 = 0,14$ мм.

При приработке инструментов на треке 1 удельное давление повышали с 7 до 30 МПа, при этом коэффициент трения μ увеличивался в 2,7 раза (с 0,042 до 0,115, см. табл. 1). При ФО треков 0, 2—7 с увеличением удельного давления до 30 МПа коэффициент трения μ снижается с 0,142 до 0,094, уменьшая темп прироста сдвиговых напряжений между торцами инструмента и покрытием (фиг. 2). На треке 5 проведены три последовательные ФО с перерывами по времени для охлаждения образца между проходами. Первый проход выполнили при давлении 8 МПа, а последующие — при 30 МПа. Отмечена



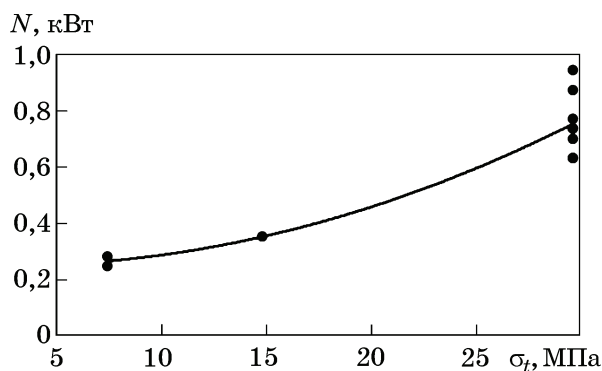
Фиг. 2. Зависимость коэффициента трения μ и сдвигового напряжения τ от нормального удельного давления σ_t инструментов при ФО

тенденция снижения коэффициента трения на треках 3 и 5 при последующих проходах, что, видимо, связано с выравниванием поверхности покрытия при предыдущих проходах и формированием на поверхности треков оксидных пленок. Повышение нормального давления инструментов увеличивает мощность ФО в результате увеличения напряжений сдвига, действующих в покрытии (фиг. 2 и 3). В данных экспериментах линейная скорость перемещения подложки с покрытием относительно инструментов была постоянной и поэтому не оказывала влияния на изменение мощности ФО.

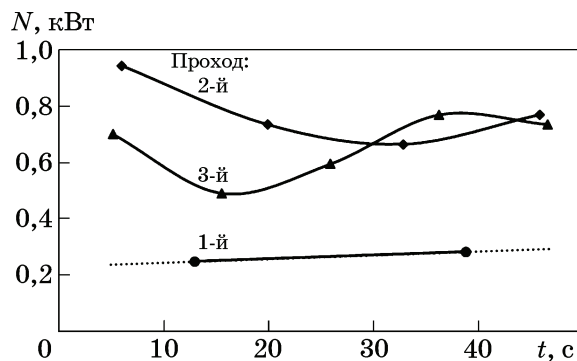
Для трех проходов на треке 5 мощность ФО зависела от давления (фиг. 4) и коэффициента трения, который изменялся во время ФО. При 1-м проходе мощность повышалась незначительно, для 2-го прохода выявлена тенденция снижения мощности, а на 3-м проходе видны колебания ее значений. Малое значение мощности на 1-м проходе определяется низким значением давления инструментов на покрытие (режим приработки инструментов и покрытия). Значения мощности во время 2-го прохода в среднем 0,78 кВт и для 3-го прохода 0,66 кВт. Тенденция снижения мощности ФО на 3-м проходе, видимо, объясняется уменьшением коэффициента трения, хотя его средние значения во время 2-го и 3-го проходов различаются незначительно: соответственно 0,115 и 0,110. При давлении 30 МПа во время 3-го прохода по уже обработанной поверхности величина мощности в начальный момент равна мощности окончания процесса во 2-м проходе; как и для других треков подтверждается влияние состояния поверхности предыдущего прохода. Поэтому максимальная температура покрытия на 3-м проходе (910 °С) была ниже, чем на 2-м проходе (1225 °С, см. табл. 1, трек 5).

Максимальная температура обрабатываемой поверхности на момент окончания ФО зависит от погонной энергии ФО: выполненной работы на площади трека, A/S_p^Σ (фиг. 5). Превышение отношением A/S_p^Σ определенного значения приводит к снижению темпа прироста температуры покрытия, что ранее наблюдали при увеличении скорости вращения инструмента с 1000 до 3000 мин⁻¹ над плоской подложкой при ФО [4].

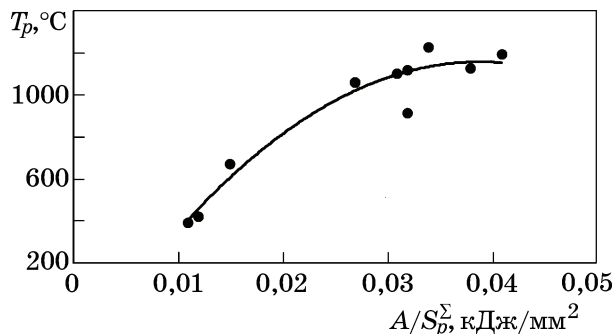
При ФО покрытия фиксируется низкий коэффициент аккумуляции теплоты (0,9—



Фиг. 3. Зависимость мощности ФО (N) от нормального давления σ_t инструментов

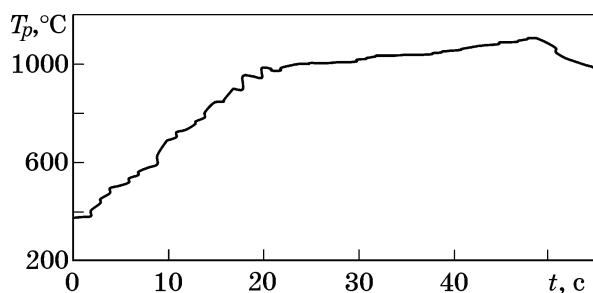


Фиг. 4. Изменение мощности ФО от длительности данного процесса для трех последовательных проходов на треке 5 (удельное давление для 1-, 2- и 3-го проходов соответственно равно 8; 30 и 30 МПа)

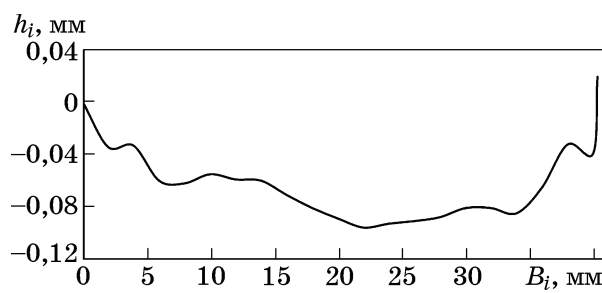


Фиг. 5. Зависимость максимальной температуры покрытия T_p от величины отношения работы, выполненной при ФО, к площади трека

1,7%), что определяется небольшой массой покрытия по сравнению с совокупной массой подложки, инструментов и массой окружающей атмосферы (см. табл. 1). Следует отметить, что тепловые потоки в подложку необходимы для повышения ее температуры, в этом случае снижается уровень остаточных напряжений в покрытии в результате уменьшения разности температур покрытия и верхних слоев подложки в момент охлаждения образца после ФО. В центральной части треков длительность процесса ФО



Фиг. 6. Изменение температуры покрытия T_p от длительности эксперимента для покрытия трека 4 при 2-м проходе ФО



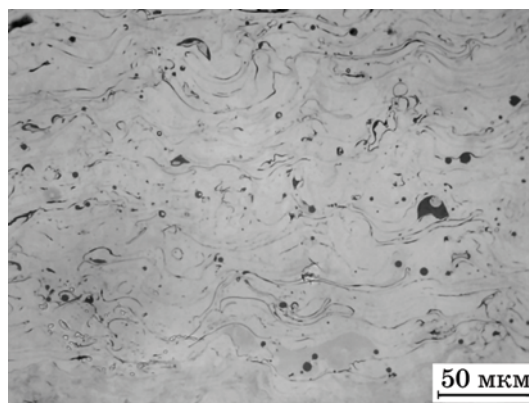
Фиг. 7. Уменьшение толщины покрытия h_i по ширине трека 8

постоянна, однако при продолжении ФО до ее окончания температура покрытий незначительно повышается (фиг. 6), видимо, из-за дальнейшего повышения температуры торцов инструментов. Толщина покрытия трека 8 после напыления (175 мкм) в ходе ФО уменьшается в среднем на 69 мкм до среднего значения 116 мкм (фиг. 7). Уменьшение толщины покрытий больше в центральной части ширины трека, где значение отношения A/S_p^Σ максимально из-за большей длительности процесса ФО (фиг. 7).

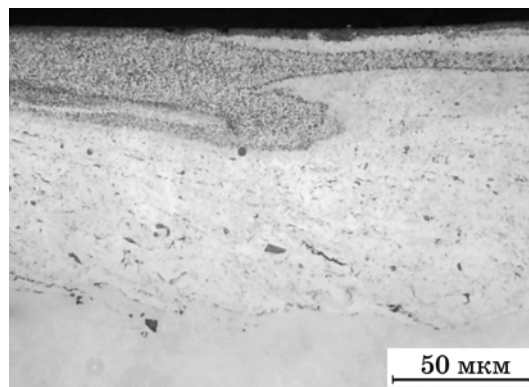
Микроструктура. При анализе микроструктуры покрытий после ФО выявлено несколько типов структур. Нулевой тип структуры — это оксид, который сформировался во время ФО на свободной поверхности покрытия в результате окисления прежде всего слоя никеля. Ниже располагается структура первого типа, она формируется при интенсивной ФО, является результатом одновременно протекающих двух процессов: окисления верхнего слоя покрытия и перемешивания продуктов окисления с ниже находящимся материалом. На данном этапе исследований в структуре покрытия не разделяли вновь образующиеся оксиды при ФО и оксиды, которые формировались при плазменном напылении. Микроструктуру первого типа можно описать следующим образом: равномерно распределенные оксиды округлой формы в стальной матрице. Такие структуры относятся к керметам с размером упрочняющих частиц 0,1—10 мкм. Формирование структуры первого типа полезно для повышения износостойкости покрытия благодаря снижению коэффициента трения и увеличению твердости. Ниже слоя с микроструктурой первого типа находится микроструктура второго типа, она отличается от последней меньшей объемной долей оксидной фазы. Микроструктура покрытия после

плазменного напыления обозначена нами как микроструктура третьего типа (фиг. 8).

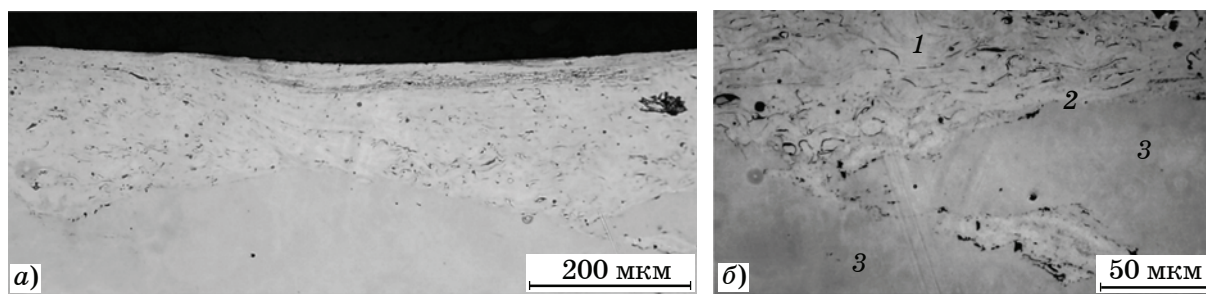
Длительность пребывания инструментов на отдельных участках трека определяет температуру в этих зонах и степень окисления поверхности. Толщина оксида на поверхности покрытия больше в центральной части трека. В средней части трека зафиксирована деформированная структура с образованием полос деформации в покрытии и на границе с подложкой, углы наклона которых



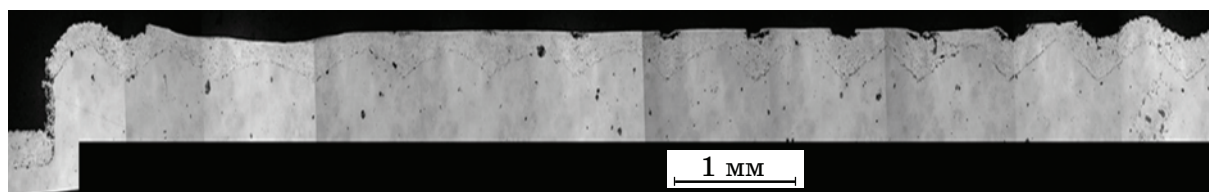
Фиг. 8. Микроструктура в поперечном сечении стального покрытия в состоянии после плазменного напыления



Фиг. 9. Микроструктура покрытия трека 5 после 3-го прохода: полосы деформации в покрытии и на границе с подложкой (она в нижней части снимка). Направление вращения образца с покрытием слева направо



Фиг. 10. Покрытие трека 6: *a* — макроструктура; *б* — микроструктура; 1 — покрытие; 2 — граница покрытия с подложкой (частицы Al_2O_3 темного цвета, остатки от абразивной обработки); 3 — подложка



Фиг. 11. Макроструктура трека 7 (движение инструмента справа налево). Свободная поверхность покрытия выравнивается по мере повышения температуры ФО

к границе покрытия с подложкой $10\text{--}30^\circ$. Такая структура формируется в результате торможения торцами инструментов верхних слоев покрытия относительно нижележащих (фиг. 9). Вопрос о степени деформации материала покрытия при ФО, видимо, следует считать одним из основных для повышения адгезии и когезии покрытия, поскольку она определяет установление физического контакта между соседними напыленными частицами.

При ФО покрытий на резбовых профилях подложки установили деформацию покрытия и профиля резьбы на 43,6% для профиля высотой 184 мкм и 51% для профиля высотой 371 мкм. Гребни и впадины резьбы деформируются за счет снижения высоты резьбы, такая осадка — результат уменьшения объемов впадин, вплоть до полного сжатия их стенок в нижней части профиля резьбы (фиг. 10). Макроструктура трека 7 подтверждает деформацию и покрытия, и резбового профиля (фиг. 11). Большие степени деформации покрытий на резбовых подложках на этих треках, видимо, определили лучшую проработку покрытия и, как следствие, отсутствие трещин в начале и конце треков в противоположность трекам на гладких подложках. Можно предположить, что резбовой профиль дополнительно ограничивает действие остаточных напряжений на покрытие, возникающих в покрытии при охлаждении вследствие наличия градиентного распределения температуры между покрытием и подложкой.

Микротвердость. Замеренная при нагрузке 0,1 Н (10 гс)² микротвердость исходного порошка для напыления (4,39 ГПа) не реализуется в покрытии в состоянии после напыления. Получены данные: 2,80 ГПа при нагрузке на индентор 2 Н (200 гс) и 3,10 ГПа при нагрузке 0,1 Н (10 гс) из-за недостаточной когезии между напыленными частицами, что подтверждается раскрытием границ между частицами около отпечатков. Микротвердость после ФО замеряли на треках 2, 5, 6, 7. Для каждого трека выполнено семь замеров при нагрузке на индентор 0,2 Н (20 гс) и семь замеров при нагрузке 2 Н (200 гс). Результаты приведены в табл. 2. Замеры проводили равномерно по толщине покрытия, поскольку предполагали зависимость твердости от высоты замера по толщине покрытия. Значения микротвердости при нагрузке на индентор 20 гс выше значений микротвердости при нагрузке на индентор 200 гс, средние значения отношения H_{200}/H_{20} для образцов треков 2, 5, 6 и 7 соответственно равны: 0,89; 0,74; 0,92 и 0,92.

Поскольку тенденции изменения значений микротвердости по высоте покрытия были одинаковы и не зависели от нагрузки на индентор, значения микротвердости при нагрузках 20 и 200 гс складывали, чтобы установить более точную зависимость твердо-

²В тексте приведены округленные значения нагрузок на индентор в граммах-силы после их приведения в СИ (пример точного пересчета: 0,098 Н (10 гс), 1,962 Н (200 гс) и т.д.).

Микротвердость стального покрытия после ФО при нагрузках на инденторе 0,2 и 2 Н (соответственно 20 и 200 гс)

Точка замера	Микротвердость, ГПа, на треке											
	2		5		6, верх		6, низ		7, верх		7, низ	
	20 гс	200 гс	20 гс	200 гс	20 гс	200 гс	20 гс	200 гс	20 гс	200 гс	20 гс	200 гс
1	3,56	3,30	7,59	4,17	5,02	4,43	2,56	2,46	4,30	4,73	3,67	3,06
2	5,84	5,30	7,87	5,56	4,74	5,10	5,28	5,15	7,32	5,44	5,13	4,84
3	6,23	5,63	9,54	5,73	5,62	5,38	6,28	5,39	7,87	9,30	5,49	4,57
4	5,94	5,32	6,77	5,77	6,49	5,15	6,66	5,15	5,75	5,32	5,53	3,94
5	7,13	4,97	6,13	5,51	6,60	5,56	6,33	5,76	6,66	5,27	5,02	4,52
6	5,53	4,26	6,77	5,87	5,57	5,56	5,09	5,52	7,94	5,39	2,84	4,44
7	2,34	3,67	4,33	3,27	4,36	2,79	2,07	3,10	4,98	5,52	2,03	2,32
Среднее:	5,22	4,64	7,00	5,13	5,48	4,85	4,90	4,65	6,40	5,85	4,24	3,95

сти от координаты толщины покрытия. Очевидно, что на основной части толщины покрытия значения микротвердости близкие, но следует отметить более высокие ее значения в области третьего замера. Следует также отметить близкие значения микротвердости покрытия для треков 2, 6 и 7: соответственно 4,93; 4,97 и 5,11 ГПа, что объяснимо, поскольку они деформировались при одинаковом давлении 30 МПа и в одном температурном интервале горячей деформации (1116—1189 °С). Значения микротвердости для точек 1 и 7 получены в зонах смешения слоев стали и никеля, поэтому они (значения) ниже, чем в центральной части стального покрытия. Эти значения не учитывались при коррекции значений микротвердости на основной части толщины покрытия из марганцовистой стали на треках 2, 6 и 7. В этом случае средние значения микротвердости равны соответственно 5,21, 5,62, 5,63. Покрытие трека 5 деформировали за три прохода, причем 3-й проход выполнен при температуре 910 °С (теплая деформация), при которой стали аустенитного класса упрочняются за счет повышения плотности структурных дефектов (дислокаций), в этом случае фиксируется и более высокое среднее значение микротвердости (6,1 ГПа).

Обсуждение результатов. При ФО покрытий на плоских подложках исследователи в качестве аналога используют сварку трением, для которой основными параметрами процесса являются: давление между соединяемыми деталями; линейная скорость вращения одной из деталей и длительность сварки. Хотя процесс ФО покрытий на плоских подложках частично имеет тот же механизм

воздействия инструмента на покрытие, как при сварке трением, инструмент в виде цилиндрической фрезы выполняет своим торцом локальную пластическую деформацию покрытия, приводящую к повышению температуры до 800—1400 °С [4]. Инструмент при ФО находится над каждой точкой покрытия в среднем в течение 10 с, как и при сварке трением [8]. Вероятно, в процессе ФО слои покрытия по его толщине под торцом инструмента деформируются между собой в разной степени, что приводит к разрушению оксидного слоя на поверхности напыленных частиц, созданию между ними контактов по ювенильным металлическим поверхностям, к сварке напыленных частиц в твердой фазе. Механические свойства покрытий после ФО повышаются, при растяжении у покрытия появляются пластические свойства, исходные газотермические покрытия без ФО разрушаются в упругой области [2, 3].

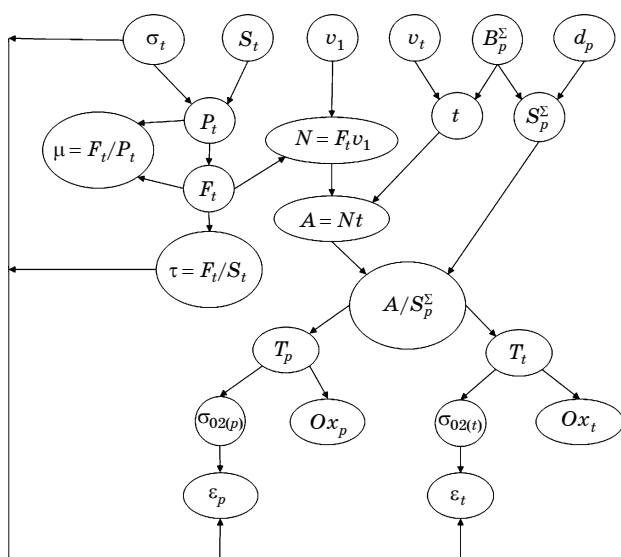
При ФО плазменного покрытия на цилиндрической подложке часть процесса идет, как и при ФО покрытий на плоской подложке. Под действием нормальных напряжений от инструментов на покрытие на цилиндрической подложке при ФО формируются касательные напряжения в результате вращения образца с покрытием через коэффициент трения: $\tau = \mu\sigma$. Сдвиговые напряжения повышаются с увеличением напряжений от инструментов с учетом некоторого снижения коэффициента трения в процессе ФО, что установлено ранее и при сварке трением [8] (см. фиг. 2). С учетом этих факторов мощность ФО повышается с увеличением давления инструментов (см. фиг. 3). С увеличением длительности эксперимента возможно

снижение мощности ФО вследствие уменьшения коэффициента трения из-за повышения температуры поверхности покрытия и ее окисления; оксиды имеют более низкий коэффициент трения по сравнению с металлами из-за меньшего адгезионного схватывания (см. фиг. 4). Известно, что при испытаниях на износостойкость выделяют два компонента воздействия контртела на изнашиваемую поверхность: деформационную и адгезионную [9]. Соотношение этих компонентов, а также присутствие оксидов на покрытии и на торцах инструментов определяют текущее значение коэффициента трения при ФО на цилиндрической подложке. Темп повышения максимальной температуры покрытий снижается после достижения определенного уровня приложенной мощности, что ранее наблюдали и при обработке покрытий на плоских подложках при увеличении скорости вращения инструментов [4] (см. фиг. 5).

Отличие ФО покрытия на цилиндрической поверхности заключается в многократном (циклическом) воздействии инструментов при относительно малой длительности их воздействия на покрытие за один оборот подложки — 20% времени оборота. На покрытие действуют одновременно напряжения сжатия (в нашем случае до 30 МПа) и сдвиговые напряжения (до 10 МПа). Во времени развитие процесса ФО начинается с нагрузки на покрытие парой инструментов. У этой пары температура контактных поверхностей повышается до 1123 °С. В начальный момент ФО даже при средних значениях удельных давлений 30 МПа поверхностный рельеф покрытия, имеющий малую площадь, будет одновременно пластически деформироваться и изнашиваться, поскольку данные давления на порядок выше значений, используемых в испытаниях на износостойкость, и в 3 раза выше линейные скорости (1,38 м/с). При температурах порядка 1000 °С предел текучести материала покрытий на основе железа и никеля ниже удельного давления 30 МПа при ФО [10]. Материал покрытия при этих температурах пластически деформируется, пористость устраняется. Достаточно большая площадь торца инструмента позволяет деформировать покрытие на сжатие нормальными напряжениями от инструмента. Как известно, даже такой материал покрытия с низкой пластичностью, как керамика, при высоких температурах деформируется пластически.

При ФО покрытий на плоских подложках под рабочей поверхностью инструмента покрытие деформируется без доступа кислорода, что увеличивает прочностные свойства покрытия, но процесс сопровождается одной из основных проблем этого способа упрочнения покрытия — изнашиванием инструмента вследствие его адгезионного взаимодействия с покрытием. При ФО покрытия на цилиндрической подложке механизм взаимодействия торца инструмента с покрытием другой: на покрытии при его движении между двумя инструментами формируется оксид. Поверхностный оксид покрытия взаимодействует с материалом торцов инструментов; на них также появляются оксиды. Оксиды покрытия и торцов инструментов — факторы, ограничивающие адгезионное взаимодействие в системе контакта. В отсутствие этих оксидов наблюдали сваривание инструментов и покрытия с последующим разрушением последнего при проведении ФО в инертной среде. Оксидные слои на покрытии и торцах инструментов позволяют многократно деформировать одни слои покрытия относительно других благодаря торможению инструментами верхних слоев покрытия относительно ниже расположенных. Эта деформация обеспечивает разрушение оксидов на поверхности напыленных частиц, сформировавшихся при напылении, и формирование ювенильных поверхностей для сваривания напыленных частиц между собой. Сдвиговые деформации не приводят к исчезновению оксидов, но они способствуют равномерному их распределению внутри покрытия. Керметные материалы, упрочненные оксидами, хорошо работают на износ за счет низких значений коэффициента трения и высокой твердости.

Известно, что при обработке покрытия на плоской подложке плоскость инструмента располагается под углом 1—3° к поверхности покрытия, в отсутствие такого угла покрытие не уплотняется [2]. При таких углах наклона торца инструмента (1—3°) и его диаметре 10 мм передняя кромка инструмента приподнята на 175—524 мкм, что соответствует толщине обрабатываемых покрытий. Такой наклон торца инструмента позволяет пластически деформировать покрытие, а в отсутствие такого наклона покрытие сохраняет исходную пористость [2]. При ФО покрытия на цилиндрической поверхности данный эффект реализуется с изнашиванием



Фиг. 12. Схема взаимодействия параметров при ФО покрытия на цилиндрической подложке

двух передних кромок (К1 и К3 на фиг. 1). В этом случае инструменты также набегают на покрытие под углом и пластически его деформируют. При такой конфигурации торца инструменты пластически деформируют материал покрытия при температурах свыше 1000 °С и значениях удельного давления 30 МПа.

Взаимодействие параметров ФО покрытий на цилиндрической подложке систематизировано на схеме фиг. 12. Исходя из заданной геометрии образцов с покрытиями, из известных данных для ФО покрытий на плоских поверхностях и результатов своих предварительных экспериментов, выбраны значения базовых параметров: B_p^Σ , d_p , σ_t , S_t , v_1 , v_t (фиг. 12). Рассчитываются величины P_t , t , S_p^Σ . Значение F_t устанавливается экспериментально, что позволяет подсчитать величины μ , τ , N , A , A/S_p^Σ . Отношение A/S_p^Σ определяет значения температур поверхности покрытия (T_p), торцов инструментов (T_t). Эти температуры и величины σ_t и τ определяют процессы деформации и окисления покрытия и торцов инструментов ($\sigma_{0,2(p)}$, ε_p , $\sigma_{0,2(t)}$, ε_t , Ox_p , Ox_t) и изменение коэффициента трения по сравнению с его значением на начальном этапе ФО (см. фиг. 12).

Выводы. 1. Упрочнение плазменного стального покрытия (Fe-23,7Cr-11,9Mn-3,2Ni-0,57C-0,52Si) на цилиндрической подложке выполнено фрикционной обработкой за один—три прохода при давлении инструментов из быстрорежущей стали P18M5 от 7,6 до 30,3 МПа и длительности процесса до 70 с.

2. Мощность процесса фрикционной обработки определяется сдвигающим усилием инструментов на покрытие и линейной скоростью подложки с покрытием при вращении. Максимальные температуры покрытия достигали 1123 °С и определялись отношением выполненной работы к обработанной площади покрытия.

3. Предложен механизм взаимодействия инструментов с пластифицированным покрытием и предложена схема взаимодействия параметров процесса для реализации такого механизма. Торцы инструментов частично погружаются в покрытие, формируя в нем полосы пластической деформации, в которых напыленные частицы деформируются с разрушением оксидов на их поверхности. После фрикционной обработки микротвердость стального покрытия повысилась с 2,95 до 6,1 ГПа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mutter, M. Systematic investigation on the influence of spray parameters on the mechanical properties of atmospheric plasma-sprayed YSZ coatings / M. Mutter, G. Mauer, R. Mücke, O. Guillon, R. Vaßen // J. Thermal Spray Technol. 2018. V.27. №4. P.566—580.
2. Peat, T. The erosion performance of cold spray deposited metal matrix composite coatings with subsequent friction stir processing / T. Peat, A. Galloway, A. Toumpis, P. McNutt, N. Iqbal // Appl. Surf. Sci. 2017. V.396. P.1635—1648.
3. Tanigawa, H. Modification of vacuum plasma sprayed tungsten coating on reduced activation ferritic/martensitic steels by friction stir processing / H. Tanigawa, K. Ozawa, Y. Morisada, S. Noh, H. Fujii // Fusion Eng. Design. 2015. V.98. P.2080—2084.
4. Fitseva, V. The role of process temperature and rotational speed in the microstructure evolution of Ti-6Al-4V friction surfacing coatings / V. Fitseva, S. Hanke, J.F. dos Santos, P. Stemmer, B. Gleising // Mater. Design. 2016. V.110. P.112—123.
5. Damodaram, R. Friction surfacing : A tool for surface crack repair / R. Damodaram [et al.] // Surf. Coat. Technol. 2021. V.422. Art.127482.
6. Wen Wang. High-performance bulk pure Al prepared through cold spray-friction stir processing composite additive manufacturing / Wen Wang, Peng Hana, Yinghui Wang, Ting Zhanga, Pai Penga, Ke Qiaoa, Zhi Wang, Zhihao Liua, Kuaisheng Wang // J. Mater. Res. Technol. 2020. V.9. №4. P.9073—9079.
7. Калита, В.И. Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой / В.И. Калита, Д.И. Комлев. — М. : Изд. дом Библиотека, 2008. 400 с.
8. Вилль, В.И. Сварка металлов трением / В.И. Вилль. — Л. : [б.и.], 1970. 175 с.
9. Фукс, И.Г. Введение в трибологию / И.Г. Фукс, И.А. Буяновский. — М. : Нефть и газ, 1995. 278 с.
10. Полухин, П.И. Сопротивление пластической деформации металлов и сплавов / П.И. Полухин, Г.Я. Гун, А.М. Галкин. — М. : Металлургия, 1976. 488 с.

УДК 669.14:621.791.052

СТРУКТУРА И КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИТОЙ Cr-Ni-Mo-N-СТАЛИ, ПОЛУЧЕННЫХ СВАРКОЙ С НИЗКОЙ ПОГОННОЙ ЭНЕРГИЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ СВАРОЧНОЙ ПРОВОЛОКИ¹

©2024 г. В.С. Костина, М.В. Костина, А.Э.Кудряшов, Т.В. Шибаета, И.В. Спицина

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
(ИМЕТ РАН), Москва
E-mail: vskostina@yandex.ru

Поступила в редакцию 13 декабря 2023 г.

После доработки 27 февраля 2024 г. принята к публикации 11 марта 2024 г.

Проведено исследование сварных соединений, изготовленных из пластин толщиной 20 мм литой аустенитной Cr-Ni-Mo-N-стали с высоким содержанием азота (~0,6 мас.%), полученных дуговой сваркой с низкой погонной энергией в защитной среде аргона. По разработанной технологии сварки получены качественные бездефектные сварные соединения. Показана возможность сохранения при сварке по использованной технологии с низкой погонной энергией сварки высокого (0,58 мас.%) содержания азота в металле сварного шва. Полученные сварные соединения характеризовались аустенитной структурой металла шва с минимальным количеством отдельных частиц δ -феррита; в металле шва и околошовной зоне отсутствовали цепочки нитридов по границам зерен. Благодаря этому при испытаниях на электрохимическую коррозию в 3,5%-ном растворе NaCl сварные соединения проявили высокую устойчивость к воздействию данной среды и имели плавную зависимость в координатах плотность тока—потенциал.

Ключевые слова: высокоазотистая сталь; сварное соединение; ручная дуговая сварка; сварочная проволока; погонная энергия; коррозионная стойкость.

Положительное влияние азота в качестве легирующего элемента в стали отмечено еще в 1950-х годах. Азот — сильный стабилизатор аустенита, обладает способностью к твердорастворному упрочнению и повышает коррозионную стойкость стали [1—4]. Частичная замена никеля азотом позволяет достичь более высоких эксплуатационных характеристик и понизить стоимость исходного материала. Высокоазотистые стали превосходят традиционные нержавеющие стали по показателям прочности (без потери пластичности), коррозионной стойкости и хладостойкости, что делает их перспективными в нефтегазовой и аэрокосмической отраслях, судостроении, приборостроении, медицине и для бытовых целей [5]. На данный момент разработано достаточно большое число марок

аустенитных сталей с высокой концентрацией азота ($\leq 0,45\%$) в равновесном состоянии. Для них определены механизмы фазо- и структурообразования при термической и деформационной обработке, закономерности влияния легирующих элементов. Однако практическое применение высокоазотистых сталей затруднено из-за отсутствия информации о процессах, происходящих при сварке. Вследствие высоких температур термического цикла сварки, неравномерного нагрева и разной скорости охлаждения в зоне термического влияния (ЗТВ) возможны процессы рекристаллизации, изменения фазового состава и структурного состояния и, как следствие, изменение механических и эксплуатационных свойств. Также процесс получения качественных сварных соединений затруднен из-за отсутствия на рынке сварочных присадочных материалов, разработанных специально для сварки высокоазотистых сталей [6, 7].

¹Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента МК-1100.2022.4.

В работе [8] описаны результаты исследования сварных соединений стали² 22Cr-16Mn-2Ni-0,75N, полученных с использованием экспериментальных сварочных азотсодержащих Cr-Mn-Ni-проволок. Расчетная растворимость азота в металле трех вариантов проволоки составила 0,57; 1,13 и 1,34%, что было заметно выше фактической (0,15; 0,6 и 0,9% N) и что свидетельствует о необходимости внесения корректировок в расчетную модель и в саму технологию сварки. Сварные соединения получены дуговой сваркой в защитной среде аргона. Исследование капельного перехода в процессе сварки показало, что возникающая дегазация азота в капле расплавленной проволоки привела к неустойчивости дуги, брызгам и дыму, в результате чего в сварочную ванну попало лишь ограниченное количество азота. В результате этого в металле швов с 0,6 и 0,9% N образовалось некоторое количество феррита, что привело к снижению ударной вязкости сварных соединений. В металле шва с 0,9% N обнаружена пористость, которая негативно сказалась на прочности сварного соединения.

Решением, которое используют для устранения потери азота в металле шва, является добавление газообразного азота к защитному газу [9–12]. Добавление небольшого количества азота к защитному газу аргону может эффективно подавлять образование δ -феррита, что напрямую влияет на механические свойства и коррозионную стойкость металла шва. Сообщалось, что увеличение количества азота в защитном газе повышает пластичность и прочность при испытаниях металла шва на растяжение, а также положительно сказывается на его твердости [13]. В работе [14] показано, что при добавлении азота к защитному газу при дуговой сварке растёт напряжение дуги, вследствие чего повышается пиковая температура металла шва и снижается скорость охлаждения, что приводит к увеличению количества азота в металле шва. Вместе с тем на растворимость азота в металле шва влияет и количество подведенной теплоты, чем оно больше, тем значительно больше растворимость азота [15]. Например, в работе [16] аустенитную сталь 21Cr-16Mn-0,56N сваривали аргонодуговым мето-

дом с вольфрамовым электродом без использования сварочной присадки по трем режимам сварки. Показано, что при составе защитного газа Ar+N₂ удалось увеличить содержание азота в металле шва при повышении погонной энергии сварки. В этом случае происходит диффузия азота из защитного газа в сварочную ванну; высокая погонная энергия способствует поглощению азота, а избыточное давление, создаваемое над поверхностью сварочной ванны, позволяет вместить большее количество азота. При этом, когда парциальное давление азота в смешанном защитном газе превысило критическое значение, в металле шва образовались газовые поры [16].

В исследовании [17] в качестве защитного газа использовали смесь Ar+N₂+CO₂ при дуговой сварке стали 22Cr-2Ni-16Mn-0,75N с присадочным материалом состава 20Cr-2Mo-18Mn-0,6N. Было установлено, что с повышением содержания CO₂ в смеси содержание азота в металле шва увеличивается и соответственно возрастают его прочность и ударная вязкость. Однако содержание CO₂ не должно быть слишком высоким. При добавлении в газовую смесь N₂ содержание азота в металле шва повысилось. Тем не менее его содержание в газе должно быть ограничено, так как при содержании N₂ > 7% снижается энергия удара. Для увеличения эффективности сварочного процесса в работе [18] соединение пластин высокоазотистой стали выполняли с использованием двухсторонней двухдуговой сварки без присадочного материала в среде комбинированного защитного газа Ar+N₂. При этом получено высокое содержание азота в металле шва (до 1,25%), однако отмечается, что с увеличением содержания газообразного азота в смеси сварочная дуга становится более неустойчивой, что приводит к чрезмерному разбрызгиванию металла. При дуговой автоматической сварке в работе [19] сварные соединения стали 21Cr-Ni-17Mn-4Mo-0,81N получали в защитной газовой смеси 93,5% Ar + 5% N₂ + 1,5% O₂ с использованием экспериментальной сварочной проволоки 21Cr-2Ni-17Mn-2Mo-0,78N. Варьировали скорость подачи проволоки и напряжение дуги. Установлено, что для обеспечения стабильного процесса сварки предпочтительна небольшая скорость подачи проволоки (до 8 м/мин) при умеренном напряжении дуги (до 20 В). Использование

²Здесь и далее в статье содержание элементов в основном металле, металле сварочной проволоки и сварного соединения в мас. %.

Марочный химический состав основного металла и металла сварочной проволоки

Металл	Содержание элемента, % (Fe и примеси — остальное)									
	N	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	V	C	S	P
	не более									
Основной	≤0,60	21—22	7,7—9,0	15—16	1—2	0,2	0,3	0,04	0,008	0,012
Сварочная проволока (Св-0,57N)	≤0,57	21—23	7,8—8,3	14—16	0,5—1,5	0,5	0,2	0,06	0,007	0,013

высоких скоростей сварки и более высокого напряжения привели к разбрызгиванию металла проволоки и возникновению задымления в области горения дуги.

Еще один из способов повышения содержания азота в твердом металле сварного шва заключается в добавлении в сварочную ванну порошка нитрида. С этой целью в исследовании [20] добавляли MnN в сварочную ванну при дуговой сварке стали 19Cr-2Ni-16Mn-0,75N с безазотистыми присадками Cr-Ni. Вследствие потери азота в процессе сварки его содержание в металле шва составило 0,31% и, кроме того, в металле шва образовался феррит.

Таким образом, можно заключить, что не существует единой рекомендации по проведению сварки плавлением высокоазотистых сталей. Для каждой конкретной марки необходимо разрабатывать технологические рекомендации, учитывающие химический состав свариваемого металла и сварочного присадочного материала, толщину и разделку сварочных кромок, диаметр сварочной проволоки, защитную газовую среду при сварке и способы охлаждения. Исходя из этого, в данной работе решалась задача получения сварных соединений высокоазотистой аустенитной стали с использованием сварочной проволоки с высоким содержанием азота в среде аргона по разработанной технологии сварки, позволяющей сохранить азот в металле шва без добавления его к защитному газу.

Материалы и методы исследования. Объектом исследования были сварные соединения, полученные ручной дуговой сваркой в среде аргона пластин толщиной 20 мм из литой аустенитной стали 05X21AG15H8MФЛ (с ~0,6% N). Сталь получали открытой индукционной лабораторной плавкой с использованием чистых шихтовых материалов. В

качестве азотоносителя использовали азотированный феррохром. Жидкую сталь заливали в форму из холодно-твердеющей смеси. На поверхности отливки (прямоугольная плита толщиной 40 мм) отсутствовали дефекты в виде пор, трещин, плен и заворотов. Отливку разрезали на пластины для изготовления образцов для сварки.

Металл перед сваркой подвергали гомогенизирующему отжигу с охлаждением в воде. В качестве сварочного присадочного материала использовали разработанную и полученную в ИМЕТ РАН сварочную проволоку с высоким содержанием азота, диаметр проволоки 1,2 мм [21]. Химические составы основного металла и металла сварочной проволоки приведены в табл. 1.

Сварные соединения получали согласно разработанным технологическим рекомендациям [22]. Технологические параметры процесса сварки были следующие: сила тока сварки 100—120 А, напряжение дуги 9 В, скорость сварки 3 м/ч. Учитывалась основная особенность проведения процесса сварки: необходимость охлаждения каждого слоя сварочного валика перед нанесением следующего, так как благодаря этому не происходит чрезмерного перегрева свариваемых кромок. Также при разработке технологических рекомендаций было учтено, что с увеличением подачи теплоты может вырасти площадь сварочной ванны, что способствует десорбции азота и уменьшению его содержания в металле шва [23]. Поэтому для минимизации степени распада твердого раствора в основном металле при термическом цикле сварки погонная энергия при сварке аустенитных материалов должна быть как можно ниже, но это не должно приводить к риску отсутствия плавления. Известна рекомендация: подводимая теплота не должна превышать 2 кДж/мм [24]. Однако критический

верхний предел сильно зависит от способа сварки и толщины заготовки. Погонную энергию, кДж/мм, рассчитывали по формуле [25]:

$$Q = kUI60/1000v, \quad (1)$$

где U — напряжение, В; I — сила тока, А; v — скорость сварки, мм/мин; k — тепловой КПД метода сварки, величина которого для разных способов составляет³: MMA = 0,8; MAG (MIG) = 0,8; SAW = 1,0; TIG = 0,6.

Исследования микроструктуры. Образцы металла сварных швов были запрессованы в бакелит (прибор для горячей запрессовки Opal 400) и подвергнуты шлифовке (станок Saphir 250) и полировке. Далее отполированные образцы подвергались травлению в реактиве: 2 ч. HCl + 1 ч. HNO₃ + 1 ч. глицерина. Исследования микроструктуры проводили на световом микроскопе Olympus GX51.

Ферритометрия. Содержание феррита в металле сварного шва измеряли магнитометрическим методом прибором МВП-2М. Диапазон содержания ферритной фазы может быть измерен в пределах от 0 до 25%; предел допустимой основной погрешности по содержанию ферритной фазы составляет, об.%: $0,05(1+X_{ф.и})$, где $X_{ф.и}$ — измеренное значение содержания ферритной фазы, об.%.

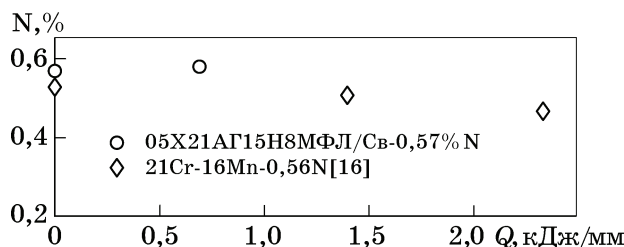
Электрохимическая коррозия. Электрохимические измерения проводили на потенциостате SP-300 (фирма Bio-Logic SAS) в трехэлектродной ячейке. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую сетку, а в качестве электрода сравнения — хлорсеребряный (Ag/AgCl/KCl_{нас}) электрод. Значения электродного потенциала, измеренные по отношению к электроду сравнения, пересчитывали в потенциал шкалы нормального водородного электрода $E_{н.в.э}$. Для этого к значениям потенциалов $E_{х.с.э}$ прибавляли значение потенциала электрода сравнения по водородной шкале $E_{AgCl/Ag}$:

$$E_{н.в.э} = E_{х.с.э} + E_{AgCl/Ag} = E_{х.с.э} + 200 \text{ мВ}. \quad (2)$$

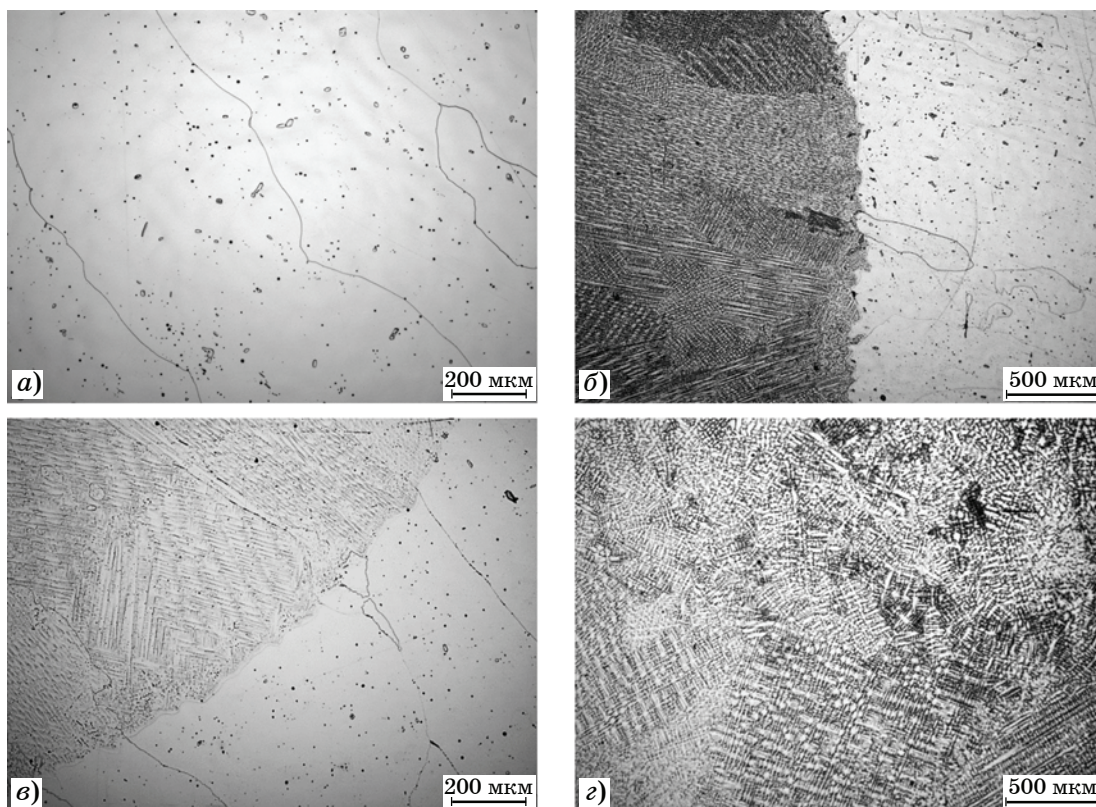
³Расшифровка международных обозначений способов сварки: MMA — ручная дуговая сварка покрытыми электродами; MAG (MIG) — полуавтоматическая дуговая сварка плавящимся металлическим электродом (проволокой) в активном (MAG) или инертном (MIG) газе; SAW — автоматическая сварка под флюсом; TIG — ручная дуговая сварка неплавящимися вольфрамовыми электродами в среде защитного газа.

Кончик солевого мостика помещали максимально близко к поверхности рабочего электрода (~1 мм). Измерения проводили при комнатной температуре в 3,5%-ном растворе NaCl со скоростью 0,2 мВ/с. Площадь рабочей поверхности была постоянной и составляла 0,8 см². Образец помещали в испытательный раствор и измеряли потенциал в течение 60 мин до достижения стационарного значения. По достижении стационарного значения потенциала $E_{х.с.э}$ начинали анодную поляризацию образцов до 1,6 В. (Область съемки была только до потенциала 1,6 В, а не 2,0 В, поскольку выше 1,6 В очень высокий вклад вносит нескомпенсированное сопротивление, которое мы не можем оценить.) Для каждого образца проведено три сканирования.

Результаты исследования и их обсуждение. В азотсодержащих сталях погонная энергия сварки может оказывать влияние на нарушение плоскостности изделия, образование нежелательных фаз в ЗТВ сварного шва, концентрацию азота в зонах, подвергавшихся расплавлению. Например, в работе [16] при сварке стали в аргоне отмечено уменьшение количества азота в металле шва с повышением погонной энергии сварки, что связано с увеличением ширины сварочной ванны и диффузией азота из расплавленного металла в защитный газ. В настоящей работе при получении сварных соединений высокоазотистой стали погонная энергия составила $Q = 0,65—0,78$ кДж/мм, что соответствует рекомендациям по сварке высокоазотистых сталей. Содержание азота в металле шва составило 0,58%, что несколько выше, чем в металле сварочной проволоки (см. табл. 1). Вероятно, при расплавлении сварочных кромок основного металла некоторое количество азота растворилось в металле шва. В работе



Фиг. 1. Содержание азота в металле шва в зависимости от уровня погонной энергии: $\diamond$ — в металле шва стали 21Cr-16Mn-0,56N [16]; $\circ$ — в металле шва исследованных сварных соединений стали 05X21AГ15Н8МФЛ



Фиг. 2. Микроструктура основного литого металла (а), металла в зоне сплавления в образце сварного соединения (б, в) и металла шва (з)

[16] отмечено, что с повышением погонной энергии сварки содержание азота в металле шва немного снижается (фиг. 1).

Микроструктура основного металла 05Х21АГ15Н8МФЛ после проведенного гомогенизирующего отжига характеризуется крупными зернами, размер которых варьируется от 200 до 700 мкм (фиг. 2, а); в аустенитной структуре наблюдали некоторое количество зерен феррита. Как установлено ранее, для полного растворения зерен феррита в стали 05Х21АГ16Н8МФЛ необходима более длительная выдержка при 1200 °С [26]. Структура металла шва мелкозернистая, при небольшом увеличении видны направления кристаллизации металла шва (фиг. 2, б). Поры и трещины при исследовании микроструктуры сварных соединений не обнаружены.

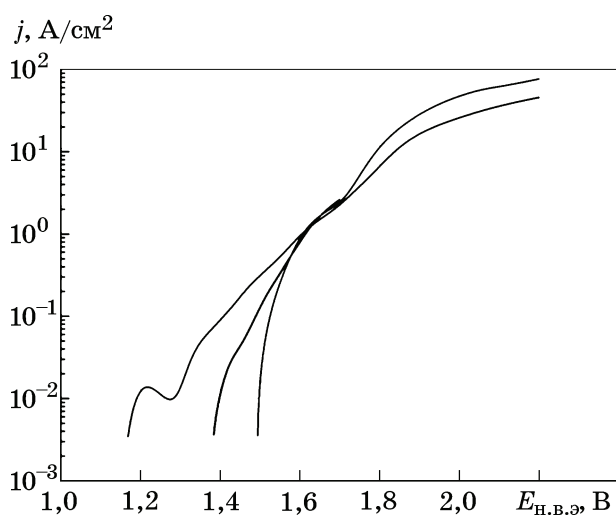
Ферритометрия, проведенная в разных зонах сварного соединения, показала наличие <1 об.% феррита не только в основном металле, но и в остальных зонах: 0,22 об.% в основном металле; 0,27 об.% в зоне сплавления; 0,27 об.% в металле шва. В работе [27] к образованию крупных зерен феррита привели потери азота при дуговой сварке в

защитной среде аргона (с 0,3% N в основном металле до 0,2% при $Q = 0,47$ кДж/мм и до 0,17% N при $Q = 1,08$ кДж/мм). Появление феррита при сварке в ЗТВ сварных соединений аустенитной нержавеющей стали 18Cr-10Mn-0,33N отмечено также в работе [28].

Присутствие карбидов $M_{23}C_6$ и σ -фазы методом оптической микроскопии в изученных сварных соединениях не выявлено. Говоря о нитридах, следует отметить следующее. В работе [26] методом просвечивающей электронной микроскопии установлено наличие в структуре закаленной от 1200 °С литой стали 05Х22АГ15Н8М2ФЛ частиц наноразмерных (~4 нм) нитридов CrN. Присутствия таких частиц можно ожидать и в металле исследованного нами сварного соединения. По данным [27, 29] в процессе дуговой сварки по границам аустенитных зерен в ЗТВ происходит выделение крупных частиц нитридов Cr_2N , в то время как в наших исследованиях сварных соединений таких выделений не установлено. Это связано, очевидно, с использованием низкой погонной энергии и охлаждением каждого наплавленного слоя сварочной присадки в соответствии с принятыми технологическими рекоменда-

циями. В работе [29] вследствие возникновения крупных нитридов хрома в сварных соединениях стали 23Cr-4Ni-2Mo-1N отмечено снижение локальной устойчивости в коррозионной среде.

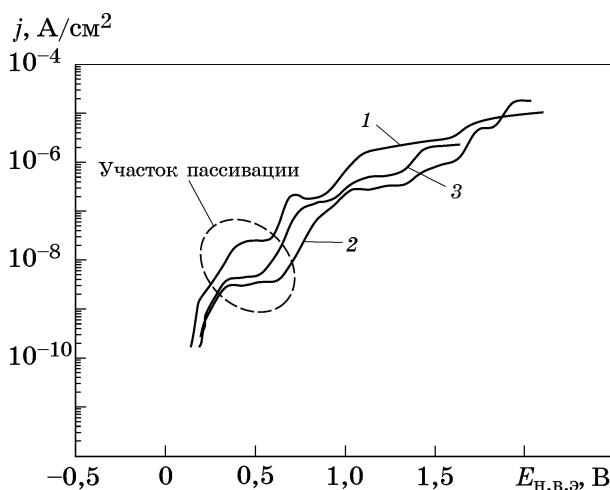
Испытания коррозионной стойкости полученных в нашей работе сварных соединений электрохимическим методом проведены на плоскости образцов, вырезанных из металла шва, линии сплавления и основного металла. Как известно, коррозия металлов — результат совокупного взаимодействия гальванических микроэлементов на поверхности образца, которое приводит к его коррозионному разрушению. Причиной возникновения гальванических микроэлементов может быть различие химических и физических свойств материала отдельных участков металлической поверхности, поэтому сварные соединения более подвержены воздействию коррозионной среды вследствие неоднородности структуры и химического состава в разных зонах. На фиг. 3 приведен график зависимости плотности тока j от потенциала $E_{н.в.э.}$. Видно, что у одного из образцов образовался участок пассивации, далее зависимость потенциала от плотности тока для всех трех исследованных образцов сварных соединений была одинаково плавной, что свидетельствует об однородности химического состава металла сварных соединений в разных участках. Потенциал питтингообразования (при котором сила тока резко увеличивается) для сварных соединений нержавеющей стали с высоким содержанием азота в среднем составил величину $E_{по} = 1,4$ В в среде с 3,5%



Фиг. 3. Вольтамперограммы образцов трех сварных соединений, измеренные в 3,5%-ном растворе NaCl

NaCl. Показатель $E_{по}$ отражает состояние исходной поверхности сварного соединения, что в данном исследовании представляет больший интерес, нежели физико-химическое состояние металла в целом, которое характеризуется показателем критического потенциала питтинговой коррозии.

Ранее нами были проведены исследования поведения сварных соединений стали этой же марки в условиях электрохимического воздействия коррозионной среды на поверхность [22]. Сварные соединения получали по этой же технологии сварки с использованием трех сварочных присадочных материалов: проволоки Св-10Х20Н18М3АФС и Св-25Х23Н16АГ7 и прутков из стали 05Х21АГ15Н8МФ. В итоге все три варианта сварных соединений проявили стойкость к коррозионному воздействию 3,5%-ного водного раствора NaCl (фиг. 4). При этом на каждой из трех кривых на фиг. 4 имеется участок пассивации, на котором проявляется сопротивление образованию питтингов. Сварное соединение 05Х21АГ15Н8МФЛ/05Х21АГ15Н8МФ (кр. 1) пассивировалось при более высоких значениях плотности тока, а соответственно хуже сопротивлялось воздействию коррозионной среды. Сварные соединения 05Х21АГ15Н8МФЛ/10Х20Н18М3АФС и 05Х21АГ15Н8МФЛ/25Х25Н16АГ7 (кр. 2 и 3) пассивировались при более низкой плотности тока, предположительно из-за меньшего содержания неметаллических включений в металле промышленных сварочных



Фиг. 4. Вольтамперограммы в 3,5%-ном растворе NaCl сварных соединений стали 05Х21АГ15Н8МФЛ при использовании трех сварочных присадочных материалов: 1 — 05Х21АГ15Н8МФ; 2 — 10Х20Н18М3АФС; 3 — 25Х25Н16АГ7

проволок, чем в лабораторной стали 05X21AG15H8MФ. Самую высокую стойкость в этом эксперименте проявило сварное соединение 05X21AG15H8MФЛ/10X20H18M3АФС (кр. 2) благодаря высокому содержанию молибдена (3%), повышающего стойкость к питтинговой коррозии.

При сравнении вольтамперограмм сварных соединений стали одной и той же марки на фиг. 3 и 4 выявлены различия в равномерности протекания процессов пассивации на поверхности образцов. В случае использования разработанной сварочной проволоки с высоким содержанием азота получено сварное соединение с более равномерными химическим и фазовым составами во всех зонах, что привело к более высоким значениям потенциала питтингообразования. Например, в работе [30] для сварных соединений стали 04X20H6Г11М2АФБ (с ~0,5% N), полученных ручной дуговой сваркой с использованием сварочной проволоки с 0,2% N, потенциал $E_{\text{по}} = 1,05$ В, что несколько меньше, чем у основного металла ($E_{\text{по}} = 1,37$ В) и металла шва ($E_{\text{по}} = 1,3$ В). Тем не менее полученные значения являются высокими для сталей в морской воде во всех зонах сварного соединения. Следовательно, можно учитывать сопутствующие риски при выборе сварочной проволоки другого состава, чем свариваемый металл, для сварки высокоазотистых сталей при условии соблюдения технологического процесса сварки.

Например, в работе [31] использованные режимы сварки привели к возникновению непровара. Сварные соединения аустенитной коррозионно-стойкой безникелевой стали 20Mn-18Cr-0,54N были получены ручной дуговой сваркой с использованием сварочных присадок РН 13-8Мо (13Cr-9Ni-2,5Мо) и MDN 250 (0,1Mn-0,5Cr-18Ni-8Co). Отличительной особенностью сварочной проволоки Св-MDN 250 является наличие в составе 8% Со, и в сварных соединениях с применением этой проволоки наблюдалось образование несмешанной зоны на границе плавления. Несмешанная зона представляла собой пограничный слой вблизи зоны сплавления, в котором основной металл плавится и повторно затвердевает во время сварки без смешивания с присадочной проволокой. Проведение коррозионных испытаний подтвердило, что наличие несмешанной зоны приводит к резкому снижению показателя критической пит-

тинговой стойкости ($E_{\text{п.к}} = -0,06$ В). У сварного соединения, полученного с присадкой РН 13-8Мо, из-за хрома и молибдена в составе присадочного материала и полного проплавления критический потенциал питтинговой коррозии выше, чем у второго сварного соединения ($E_{\text{п.к}} = 0,075$ В). Также авторами отмечено, что в обоих случаях в сварных соединениях увеличилось количество δ -феррита, который внес отрицательный вклад в стойкость к воздействию коррозионной среды.

В другой работе этих авторов основной металл такого же состава сваривали дуговой сваркой плавящейся проволокой 17Cr-17Mn-0,36N под флюсом [32]. В результате сварки в ЗТВ повысилось содержание δ -феррита, что привело к сильному ухудшению стойкости к питтинговой коррозии в 3,5%-ном растворе NaCl в этой зоне. Например, питтинговая стойкость составила: в основном металле $E_{\text{п.к}} = 0,13$ В, в металле шва $E_{\text{п.к}} = 0,27$ В, в ЗТВ $E_{\text{п.к}} = 0,05$ В. Такое понижение критического потенциала питтинговой коррозии в этой зоне объясняется возникновением разности потенциалов между ферритом и аустенитом, вследствие чего происходит гальваническое взаимодействие на границе раздела аустенит/ δ -феррит.

Похожий механизм снижения критического потенциала питтинговой коррозии в 3%-ном растворе NaCl из-за образовавшегося δ -феррита в ЗТВ азотсодержащей аустенитной нержавеющей стали 18Cr-10Mn-0,33N наблюдали и в работе [28]. Количество δ -феррита в ЗТВ трех сварных соединений (1—3) было разным: соответственно 16, 35 и 40 об.%. Показатель питтинговой стойкости основного металла $E_{\text{п.к}} = 0,16$ В; для разных ЗТВ он составил: в соединении 1 — $E_{\text{п.к}} = 0,01$ В, в соединении 2 — $E_{\text{п.к}} = -0,02$ В и в соединении 3 — $E_{\text{п.к}} = 0,04$ В. По приведенным значениям $E_{\text{п.к}}$ большого разброса не выявлено, так как снижение питтинговой стойкости связано с иницированием зоны обедненности хромом на границе раздела аустенит/ δ -феррит, а не с количеством δ -феррита.

Таким образом, считающийся полезным эффект от присутствия в металле шва δ -феррита для снижения склонности сварных соединений к образованию горячих трещин [32] следует применять с осторожностью, учитывая возможное его негативное влияние на коррозионное поведение сварного соединения.

Еще одним нежелательным последствием термического цикла сварки является распад аустенита с выделением частиц избыточных фаз в ЗТВ, что вызывает снижение коррозионной стойкости [33]. Чем выше концентрация азота в основном металле, тем выше интенсивность процессов распада. В работе [29] оценивали локальную коррозионную стойкость сварных соединений Cr-Ni-Mo-N-сталей в ЗТВ, полученных аргонодуговым, лазерным и плазменно-дуговым способами сварки. На границе зерен в ЗТВ стали 23Cr-4Ni-2Mo-1N, сваренной аргонодуговым методом, наблюдались выделения Cr_2N , что привело к снижению локальной устойчивости в коррозионной среде. Сварные соединения, полученные лазерной и плазменной сваркой, при меньшей погонной энергии сварки не проявили склонности к питтинговой коррозии.

При оценке общепринятого индекса питтинговой стойкости для коррозионно-стойких сталей с азотом PREN (pitting resistance equivalent + N) по формуле [34]:

$$PREN = [\%Cr] + 3,3[\%Mo] + 16[\%N] \quad (3)$$

для основного металла и металла сварочных присадок можно отметить, что значения PREN у составов исследованных нами материалов находятся на одном уровне (табл. 2). Считается, что для достижения высокой стой-

кости сварного соединения в коррозионной среде необходимо выполнение следующего условия: разность PREN металла шва и PREN основного металла $\leq 4,5$. Из данных табл. 2 следует, что образец СС-5 не отвечает данному условию. Возможно, с этим связано понижение потенциала $E_{по}$ металла сварного соединения по сравнению с $E_{по}$ основного металла и металла шва. Самый низкий показатель PREN в табл. 2 имеют стали в образце СС-6, что обусловлено отсутствием в их составе молибдена и более низким содержанием хрома.

Выводы. 1. Ручной дуговой сваркой получены бездефектные сварные соединения высокоазотистой аустенитной стали 05X21AГ15H8M2ФЛ с использованием в качестве сварочного присадочного материала разработанной и полученной в ИМЕТ РАН сварочной проволоки Св-0,57N.

Процесс сварки по разработанной технологии с использованием погонной энергии $\leq 2 \text{ кДж/мм}$ позволил:

- сохранить высокую концентрацию азота в металле шва;
- сформировать аустенитную структуру сварного шва с минимальным ($< 0,3 \text{ об.}\%$) содержанием феррита в виде отдельных частиц;
- обеспечить отсутствие в металле шва и околошовной зоны нежелательных выделений частиц избыточных фаз (нитридов) по границам зерен.

Таблица 2

Химический состав основного металла (ОМ), металла сварочных присадок и значения PREN, рассчитанные по формуле (3)

Образцы СС*	ОМ/Сварочная проволока	Химический состав, мас.% (Fe и примеси — остальное)										PREN
		N	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	V	C	S	P	
								не более				
ОМ	05X21AГ15H8M2ФЛ	0,6	21—22	7,7—9	15—16	1—2	0,1—0,2	0,3	0,04	0,008	0,012	32
СС-1	ОМ/Св-0,57N	0,57	21—23	7,8—8,3	14—16	0,5—1,5	0,5	0,2	0,06	0,007	0,013	33
СС-2	ОМ/05X21AГ15H8M2ФЛ [22]	0,6	21—22	7,7—9	15—16	1—2	0,1—0,2	0,3	0,04	0,008	0,012	32
СС-3	ОМ/Св-10X20H18M3AФС [22]	0,2	19,5—20	16—17	3—3,5	2—3	0,7—0,1	0,8	0,12	0,008	0,015	33
СС-4	ОМ/Св-25X23H16AГ7 [21]	0,1	24,7—26	15—16	6,5—7	0,2—0,4	0,1—0,2	0,7	0,25	0,006	0,012	31
ОМ	04X20H6Г11M2AФБ [30]	0,5	18,5—20	7—7,8	10—11	1—2	0,1—0,4	0,15	0,05	0,005	0,015	33
СС-5	ОМ/Св-10X19H23Г2M5ФАТ	0,3	18—20	22—24	1,5—2	4,5—5,8	0,4	1,3	0,12	0,015	0,020	41
ОМ	20Mn-18Cr-0,54N [32]	0,54	17,96	—	19,78	—	0,34	—	0,076	0,007	0,051	26
СС-6	ОМ/17Cr-17Mn-0,36N	0,37	17,33	0,09	17,36	—	0,52	—	0,066	0,017	0,047	23

*СС — сварное соединение.

2. Для поверхности металла сварных соединений получена плавная зависимость на вольтамперограммах в испытаниях на электрохимическую коррозию. Потенциал питтингообразования сварных соединений нержавеющей стали составил $E_{\text{по}} = 1,4$ В в условиях 3,5%-ного раствора NaCl.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Berns, H. Manufacture and application of high nitrogen steels / H. Berns // *ISIJ Intern.* 1996. V.36 №7. P.909—904.
- Simmons, J.W. Overview : high-nitrogen alloying of stainless steels / J.W. Simmons // *Mater. Sci. Eng. Ser. A.* 1996. V.207. P.159—169.
- Foet, J. Future developments and applications of nitrogen-bearing steels and stainless steels / J. Foet // *Sadhana.* 2003. V.28. P.731—737. (Pt. 3, 4).
- Speidel, M.O. Nitrogen containing austenitic stainless steels / M.O. Speidel // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik.* 2006. Bd.37. №10. S.875—880.
- Банных, О.А. О возможности применения в российском арматуростроении аустенитных азотистых сталей / О.А. Банных, В.М. Блинов, М.В. Костина, Е.В. Блинов, С.О. Мурадян // *Арматуростроение.* 2014. №89. С.67—76.
- Holmberg, B. Progress on welding of high nitrogen alloyed austenitic stainless steels / B. Holmberg // *Welding in the World.* 2002. V.46. Is.1,2. P.3—9.
- Mrityunjoy Hazraa. Friction welding of a nickel free high nitrogen steel : influence of forge force on microstructure, mechanical properties and pitting corrosion resistance / Mrityunjoy Hazraa, Kotipalli Srinivasa Rao, Gankidi Madhusudhan Reddy // *J.MRT.* 2014. V.3(1). P.90—100.
- Liu, Z. Design and evaluation of nitrogen-rich welding wires for high nitrogen stainless steel / Z. Liu, C. Fan, C. Chen, Z. Ming, C. Yang, S. Lin, L. Wang // *J. Mater. Processing Technol.* 2020. V.288. P.1—13.
- Harzenmoser, M. Welding of high nitrogen steels / M. Harzenmoser // *Mater. Manufact. Processes.* 2004. V.19. Is.1. P.75—86. DOI : 10.1081/AMP-120027503.
- Kamiya, O. Microporosity formation in partially melted zone during welding of high nitrogen austenitic stainless steels / O. Kamiya, Z.W. Chen, Y. Kikuchi // *J. Mater. Sci.* 2002. V.37. Is.12. P.2475—2481.
- Kokawa, H. Nitrogen absorption and desorption by steels during arc and laser welding / H. Kokawa // *Welding Intern.* 2004. V.18. Is.4. P.277—287.
- Du Toit, M. Nitrogen control during the autogenous ARC welding of stainless steel / M. Du Toit, P.C. Pistorius // *Welding in the World.* 2003. V.47. Is.9—10. P.30—43.
- Huang, H-Y. Effects of shielding gas composition and activating flux on GTAW weldments / H-Y. Huang // *Mater. Des.* 2009. V.30. Is.7. P.2404—2409.
- Kah, P. Influence of shielding gases in the welding of metals / P. Kah, J. Martikainen // *Intern. J. Adv. Manuf. Technol.* 2013. V.64. P.1411—1421. DOI : 10.1007/s00170-012-4111-6.
- Lyttle, K. Selecting a shielding gas for joining stainless steel / K. Lyttle, G. Stapon // *The Fabricator.* 2004. V.34. Is.6. P.2—4.
- Lin, Z. Influence of nitrogen and heat input on weld metal of gas tungsten arc welded high nitrogen steel / Z. Lin, T. Zhi-Ling, P. Yun, Q. Yan-Chang, W. Yan-Jie // *Proceed. of Sino-Swedish Struct. Mater. Symp.* 2007. P.259—262.
- Liu, Z. Optimization of shielding gas composition in high nitrogen stainless steel gas metal arc welding / Z. Liu, C. Fan, Z. Ming, C. Chen, C. Yang, S. Lin, L. Wang // *J. Manufact. Processes.* 2020. V.58. P.19—29. DOI : 10.1016/j.jmapro.2020.08.001.
- Qiang, W. Shielding gas effects on double-sided synchronous autogenous GTA weldability of high nitrogen austenitic stainless steel / W. Qiang, K. Wang // *J. Mater. Process. Technol.* 2017. №7. P.169—181. DOI : 10.1016/j.jmatprotec.2017.07.021.
- Dongqing, Y. Droplet transfer behavior and weld formation of gas metal arc welding for high nitrogen austenitic stainless steel / Y. Dongqing, X. Hanying, H. Yong, Y. Dejun, L. Dong, P. Yong, W. Kehong // *J. Manuf. Process.* 2021. V.65. P.491—501. DOI : 10.1016/j.jmapro.2021.03.048.
- Liu, Z. Optimization of the microstructure and mechanical properties of the high nitrogen stainless steel weld by adding nitrides to the molten pool / Z. Liu, C. Fan, C. Chen, Z. Ming, A. Liu, C. Yang, S. Lin, L. Wang // *J. Manuf. Process.* 2020. P.355—364.
- Пат. RU 2768949 : МПК В32К35/30. Сварочная проволока с высоким содержанием азота / Костина В.С., Костина М.В., Дормидонтов Н.А., Мурадян С.О. ; патентообладатель ИМЕТ РАН ; заявл 16.04.2021 ; опубл. 25.03.2022. Бюл.9.
- Костина В.С. Исследование и развитие технологических основ сварки высокоазотистых коррозионно-стойких Cr-Ni-Mn-Mo аустенитных сталей : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Костина Валентина Сергеевна. — М., ИМЕТ РАН, 2020. 26 с.
- Fu Rui-Dong. Influence of welding parameters on nitrogen content in welding metal of 32Mn-7Cr-1Mo-0,3N austenitic steel / Fu Rui-Dong, Qiu Liang, Wang Cun-Yu, Wang Qing-Feng, Zheng Yang-Zeng // *J. Cent. South Univ. Technol.* 2005. V.12. №1. P.22—26.
- http://www-eng.lbl.gov/~shuman/NEXT/MATERIALS&COMPONENTS/ss-weld_manual_avesta.pdf
- Фоминых, В.П. Ручная дуговая сварка / В.П. Фоминых, А.П. Яковлев. — М. : Высшая школа, 1986. 288 с. — (Fominykh, V.P. Ruchnaya dugovaya svarka [Manual arc welding] / V.P. Fominykh, A.P. Yakovlev // Moscow, Vysshaya shkola, 1986, 288 p.).
- Мурадян, С.О. Структура и свойства литейной коррозионно-стойкой стали, легированной азотом : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Мурадян Саркис Ованесович. — М., ИМЕТ РАН. 2016. 26 с.
- Ogawa, M. Chromium nitride precipitation behavior in weld heat-affected zone of high nitrogen stainless steel / M. Ogawa, K. Hiraoka, Y. Katada, M. Sagara, S. Tsukamoto // *ISIJ Intern.* 2002. V.42. №12. P.1391—1398.
- Hosseini, V.A. Nitrogen loss and effects on microstructure in multipass TIG welding of a super duplex stainless steel / V.A. Hosseini, S. Wessman, K. Hultig, L. Karlsson // *Mater. Des.* 2016. V.98. P.88—97.
- Joonoh Moon. Different aspect of pitting corrosion and interphase corrosion in the weld heat-affected zone of high-nitrogen Fe-18Cr-10Mn-N steel / Joonoh

- Moon, Heon-Young Ha, Tae-Ho Lee, Changhee Lee // Mater. Chem. Phys. 2013. V.142. P.556—563.
30. Фомина, О.В. Создание технологических принципов управления структурой и физико-механическими свойствами высокопрочной аустенитной азотсодержащей стали : автореф. дис. ... докт. техн. наук / Фомина Ольга Владимировна. — СПб., 2018. 50 с.
31. Mohammed, R. Effect of filler wire composition on microstructure and pitting corrosion of nickel free high nitrogen stainless steel GTA welds / Raffi Mohammed, G. Madhusudhan Reddy, K. Srinivasa Rao // Trans. Indian. Inst. Met. 2016. V.69(10). P.1919—1927.
32. Mohammed, R. Microstructure and pitting corrosion of shielded metal arc welded high nitrogen stainless steel / Raffi Mohammed, G. Madhusudhan Reddy, K. Srinivasa Rao // Defence Technol. 2015. V.11. Is.3. P.237—243.
33. Сварка и свариваемые материалы : справочник : в 3 т. Т.1. Свариваемость материалов / под общ. ред. В.Н. Волченко. — М. : Металлургия, 1991. 528 с.
34. Jarglius-Petterson, R.F.A. Application on the pitting resistance equivalent concept to some highly alloyed austenitic stainless steels / R.F.A. Jarglius-Petterson // Corrosion. 1998. V.54. №2. P.162—168.

УДК 669.15-194.56

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, МЕХАНИЧЕСКИХ И КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ РАЗРАБОТАННОЙ АЗОТИСТОЙ БЕЗНИКЕЛЕВОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 20X15AГ10M2¹

©2024 г. Е.А. Меркушкин, К.А. Мамчиц

УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург
E-mail: evgenmerk89@mail.ru

Поступила в редакцию 29 августа 2023 г.

После доработки 16 февраля 2024 г. принята к печати 29 февраля 2024 г.

Проведены исследования структуры, механических свойств, а также сопротивления питтинговой и межкристаллитной коррозии безникелевой азотистой (0,26 мас.% N) аустенитной стали 20X15AГ10M2 после горячей деформации и закалки от 1100 °С. Показано, что сталь после данного режима обработки имеет аустенитную структуру, проявляет высокие механические свойства в испытаниях на растяжение. Характеристики относительного удлинения и относительного сужения составили 57 и 62% соответственно. При этом предел прочности $\sigma_b = 914$ МПа, а условный предел текучести $\sigma_{0,2} = 503$ МПа. По результатам электрохимических исследований стойкости против питтинговой коррозии в 3,5%-ном растворе NaCl исследованная сталь находилась в устойчиво пассивном состоянии и показала высокое сопротивление образованию питтингов вплоть до потенциала $E_b = 270$ мВ, значительно более высокого, чем у стали 08X18H10T. Исследование стойкости против межкристаллитной коррозии методом потенциодинамической реактивации показало, что отношение зарядов реактивации и пассивации стали составило 0,028.

Ключевые слова: безникелевая азотистая сталь; питтинговая коррозия; межкристаллитная коррозия; горячая деформация; аустенитная структура; механические свойства.

Экономическая ситуация в современном мире ориентирована на тотальную экономию ресурсов на фоне ограниченности рынка географическими и политическими факторами. Кроме того, явно проявляется тенденция к мировой конкуренции в технологиях, в оптимизации материалов, используемых для изделий, применяемых в машиностроении. При этом под оптимизацией подразумевается в первую очередь снижение стоимости конечного изделия без потери либо с улучшением его эксплуатационных характеристик. В подобных условиях актуальным является рациональное использование легирующих элементов (ЛЭ) в коррозионно-стойких сталях. Одним из наиболее дорогих ЛЭ для аустенитных коррозионно-стойких сталей является никель. Частичное замещение или полное исключение данного элемента из хи-

мического состава сталей данного типа позволяет существенно снизить их стоимость.

Как известно, никель в сплавах с железом стабилизирует аустенитную структуру и снижает температуру мартенситного превращения. Поэтому при исключении никеля из состава стали необходимо ввести элемент со схожим влиянием. К наиболее перспективным в этом отношении относится азот. К тому же проведенные ранее исследования аустенитных коррозионно-стойких сталей [1—3] позволили сделать предварительный вывод, согласно которому наибольшее влияние на стойкость против питтинговой коррозии при прочих равных оказывают азот и углерод. Азот при выплавке покидает металл в форме газа N_2 [4], что проявляется при большей растворимости азота, чем углерода, в аустените, но при гораздо меньшей его растворимости в расплаве и составляет основную проблему выплавки коррозионно-стойких сталей с высоким содержанием азота. Азот имеет большую раство-

¹Статья написана в память о докт. техн. наук, проф. Вере Владимировне Березовской, принимавшей участие в данном исследовании

римность в аустените и вследствие этого обеспечивает большую прочность твердого раствора, но для введения большого количества азота в сплав требуются специальные технологии производства. К таким технологиям относятся выплавка под давлением азота и азотирование стального порошка (порошковая металлургия) с последующим спеканием. По сравнению со стандартной технологией получения слитка при нормальном давлении в воздушной атмосфере при реализации методов плавки под давлением азота и порошковой металлургии значительно повышается стоимость стали.

Кроме того, известно [4], что для повышения содержания азота в слитке вместо специальных технологий можно использовать подходящую систему легирования. Одним из вариантов может являться добавление в состав стали марганца, который повышает растворимость азота.

Целью настоящей работы было исследование свойств разработанной высокопрочной аустенитной коррозионно-стойкой азотистой безникелевой стали 20X15AГ10M2, полученной методом стандартной плавки в воздушной атмосфере, на основе изучения структуры и проведения механических и коррозионных испытаний. Исследование проводили в сравнении с хромникелевой сталью 08X18H10T, стабилизированной титаном.

Материалы и методика эксперимента. Химические составы разработанной стали 20X15AГ10M2 и стали 08X18H10T приведены в табл. 1.

В работах [5, 6] предложено уравнение для расчета потенциала питтингообразования аустенитных коррозионно-стойких сталей с азотом по химическому составу и показано, что оптимальное отношение содержаний углерода и азота для получения высокой коррозионной стойкости составляет $C/N \leq 0,5$, $C + N \geq 0,5$, где C, N — содержание в стали соответственно углерода и азота, мас.%. Со-

держание этих элементов при соблюдении значений указанного отношения позволяет повысить прочностные характеристики исследуемой стали при сохранении высокой пластичности и приемлемой коррозионной стойкости. Кроме того, повышенное содержание азота в стали обеспечивает необходимую устойчивость аустенита, что позволяет оптимизировать содержание марганца. Введение в состав стали молибдена повышает коррозионную стойкость, так как он снижает подвижность атомов вдоль границ зерен и тем самым снижает вероятность образования сегрегаций [4].

При разработке стали авторы стремились к соблюдению указанных ограничений. В то же время одной из основных целей было осуществление выплавки без использования специальных производственных технологий по введению азота в расплав. В данных ограниченных условиях выплавлено несколько проб и из них отобран оптимальный по химическому составу образец. Полученные значения C + N и C/N для стали 1 составили соответственно 0,439 и 0,69.

После выплавки стали 1 в индукционной печи получали слитки массой 2 кг, из которых ковкой при 1200—1250 °С формировали прутки с размером сечения 20×20 мм. Полученный прутки подвергали закалке от 1100 °С в воде. Горячекатаный прутки диаметром 12 мм из стали 2 подвергали закалке от 1050 °С в воде. Затем из заготовок изготавливали образцы применительно к каждому типу испытаний.

Исследование микроструктуры сталей проводили на металлографическом цифровом комплексе Альтами MET 1 с применением программного обеспечения на базе Siam 800 в соответствии с ГОСТ Р ИСО 643—2015. Для выявления структуры сталей использовали растров Марбле в концентрации: 20 г медного купороса, 100 см³ соляной кислоты, 100 см³ этилового спирта.

Таблица 1

Химический состав исследованных сталей

Сталь	Марка стали	Содержание легирующего элемента, мас.% (остальное железо)										
		C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	N	Cu	Ti
1	20X15AГ10M2	0,179	0,024	10,68	0,019	0,003	14,03	0,127	2,2	0,26	0,103	—
2	08X18H10T	0,064	0,422	0,901	0,005	0,038	17,04	9,15	0,193	—	0,382	0,505

Стандартные механические испытания на растяжение выполняли на испытательной машине Tinius Olsen H50K-S с программным обеспечением Horizon. Образцы для испытаний изготавливались в соответствии с ГОСТ 1497—84 (образец №4, тип VII). Скорость движения подвижного захвата составляла $0,025 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$. Испытания проводились при комнатной температуре. По кривой напряжение—деформация помимо стандартных характеристик определяли удельную работу изменения формы (W_s), совершаемую при деформации образца на испытательной машине:

$$W_s = \int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon=\delta} \sigma d\varepsilon,$$

где ε — степень деформации; δ — удлинение. Значение W_s определяли путем планиметрирования площади, ограниченной кривой напряжение σ —деформация ε .

Коррозионные испытания проводили на приборе VoltaLab 10-PGZ100 с программным обеспечением VoltaMaster 4. Насыщенный хлорсеребряный электрод Ag/AgCl использовался в качестве электрода сравнения, платиновый электрод применялся как вспомогательный. Для испытаний использовали образцы диаметром $5 \times 50 \text{ мм}$, изготовленные из прутка. Образец погружался в рабочий раствор так, чтобы площадь контакта с раствором была равна 1 см^2 . Все потенциалы определялись и фиксировались относительно электрода сравнения Ag/AgCl. Перед испытаниями все образцы механически обрабатывали до шероховатости поверхности $R_a = 3,2$. Испытания проводились при комнатной температуре.

Испытания на стойкость против питтинговой коррозии проводились в соответствии с ГОСТ 9.912—89. В качестве рабочего использовался 3,5%-ный раствор хлорида натрия. Перед испытанием образец выдерживался в рабочем растворе в течение 1 ч для определения потенциала свободной коррозии E_{cor} . Затем, начиная с потенциала на 10 мВ ниже E_{cor} , записывалась кривая плотность тока—потенциал. Скорость развертки потенциала при испытаниях составляла $0,42 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

Испытания на стойкость против межкристаллитной коррозии проводили методом потенциодинамической реактивации. В качестве рабочего использовали раствор 1 в соответствии с ГОСТ 9.914—91. Скорость анодной развертки составляла $3 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$.

На образец подавался потенциал -500 мВ и включалась анодная развертка до потенциала 300 мВ . Затем поляризация осуществлялась в обратном направлении до потенциала -500 мВ . Полные циклы прямой и обратной поляризации повторялись три раза для возможности усреднения результатов. Анодные заряды пассивации Q_p и реактивации Q_r определялись по площади под соответствующей потенциодинамической кривой. О стойкости стали против межкристаллитной коррозии судили по величине отношения заряда реактивации (обратная развертка) к заряду пассивации (прямая развертка). Для стали, стойкой против межкристаллитной коррозии, указанное отношение должно быть меньше 0,11, а для стали нестойкой — больше или равно этой величине.

Результаты исследований и их обсуждение. При металлографическом исследовании сталей 1 и 2 наблюдалась однородная аустенитная структура (фиг. 1). Средний размер зерна аустенита составил 49,5 и 11,1 мкм для сталей 1 и 2 соответственно (табл. 2). На фиг. 2 показано, что на модифицированной диаграмме Шеффлера [7] для коррозионно-стойких сталей с высоким содержанием азота обе исследованные стали располагаются в области А + М. Также был проведен расчет температур начала мартенситного превращения M_n , °С, для исследованных сталей с применением уравнения [8]:

$$M_n = 502 - 810[\% \text{C}] - 1230[\% \text{N}] - 13[\% \text{Mn}] - 30[\% \text{Ni}] - 12[\% \text{Cr}] - 54[\% \text{Cu}] - 46[\% \text{Mo}].$$

Для стали 1 получено значение $M_n = -381$ °С, для стали 2 $M_n = -70$ °С.

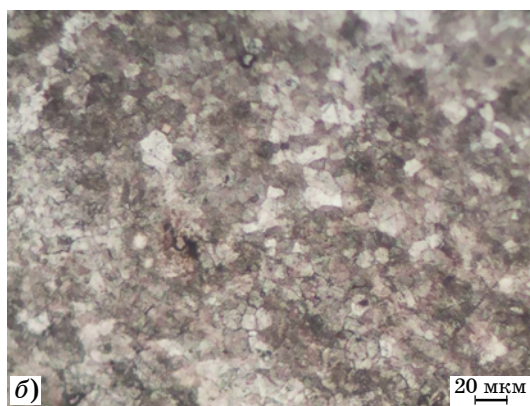
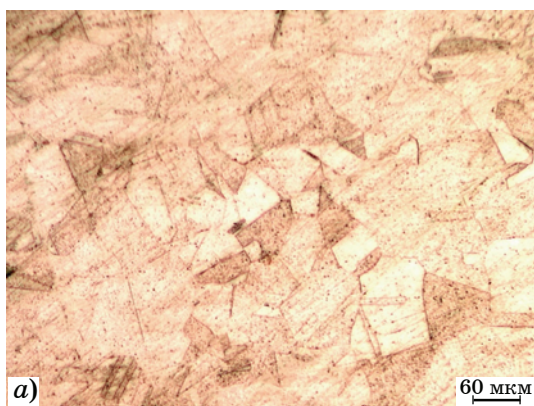
Для определения температуры M_{d30} , °С, при которой 50% мартенсита образуется в стали под воздействием деформации на 30%, использовалось уравнение [8]:

$$M_{d30} = 497 - 462[\% \text{C} + \% \text{N}] - 9,2[\% \text{Si}] - [8,1\% \text{Mn}] - 13,7[\% \text{Cr}] - 20[\% \text{Ni}] - 18,5[\% \text{Mo}].$$

В приведенных уравнениях в квадратных скобках — содержание соответствующих элементов в стали.

Полученные значения M_{d30} составили -28 и 36 °С для сталей 1 и 2 соответственно.

Проведены механические испытания исследуемых сталей (фиг. 3). Показано (табл. 3),

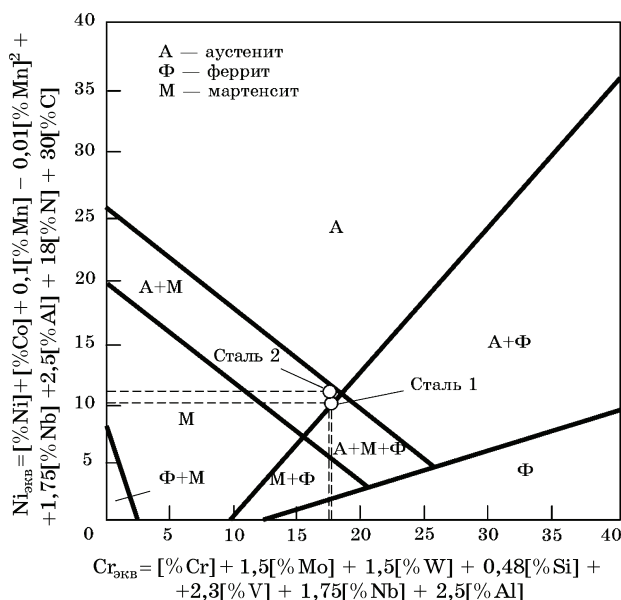


Фиг. 1. Микроструктуры сталей 1 (а) и 2 (б)

Таблица 2

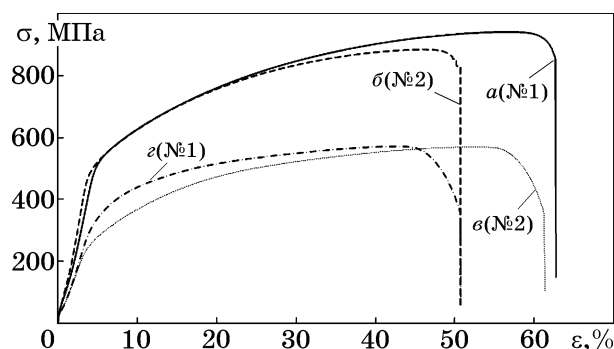
Размер зерна в исследованных сталях 1 и 2

Сталь	Размер зерна, мкм		
	max	min	средний
1	59,1	42	49,5
2	14,1	9,2	11,1



Фиг. 2. Упрощенная копия модифицированной диаграммы Шеффлера для коррозионно-стойких сталей с высоким содержанием азота с указанием расположения на ней исследованных сталей 1 и 2

что обе исследованные стали имеют сопоставимые высокие значения относительного удлинения δ . Однако прочностные характеристики стали 1 существенно выше, чем у стали 2. Так, усредненное значение предела прочности (σ_B) после испытания двух образцов стали 1 составило 914 МПа, в то время как у стали 2 оно было равным 570 МПа. Среднее значение условного предела текучести ($\sigma_{0,2}$) для стали 1 составило 503 МПа, для



Фиг. 3. Кривые растяжения сталей 1 (а, б) и 2 (в, г). В скобках указан номер образца

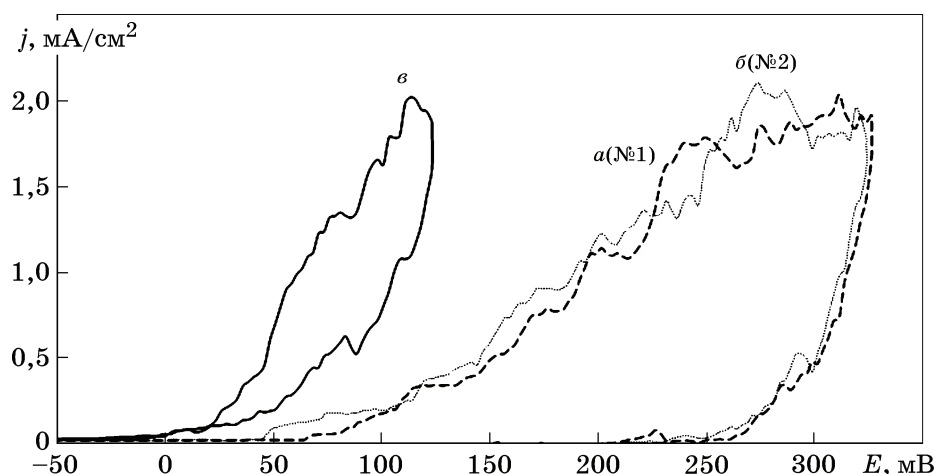
Таблица 3

Механические свойства сталей 1 и 2

Сталь	Образец	$\sigma_{0,2}$	σ_B	δ	Ψ	W_s , Дж/см ³
		МПа		%		
1	№1	482	943	63	60	491
	№2	524	885	51	64	373
	Среднее	503	914	57	62	432
2	№1	328	571	57	80	243
	№2	262	569	61	81	287
	Среднее	295	570	59	81	265

стали 2 — 295 МПа. Также следует отметить, что среднее значение относительного сужения (ψ) для стали 2 составляет 81%, что несколько выше, чем у стали 1 (62%).

Полученная комбинация прочности и пластичности привела для стали 1 к среднему значению работы разрушения $W_s = 432$ Дж/см³, а для стали 2 получено соответственно 265 Дж/см³. Повышенная работа разрушения образцов стали 1 является следстви-



Фиг. 4. Анодные поляризационные кривые сталей 1 (а, б) и 2 (в). В скобках указан номер образца

ем высоких значений предела текучести и вязкости. Вероятно, что после превышения предела текучести при нагружении деформация сопровождается последовательностью структурных изменений. Скольжение сменяется двойникованием с высокой плотностью дислокаций, при этом задерживается образование шейки на образце и происходит однородное его удлинение [4].

Полученная комбинация механических свойств в предложенной системе легирования стали 1 в основном представляется следствием работы механизма твердорастворного упрочнения элементами внедрения — азотом и углеродом [9, 10], а также, в меньшей степени, элементом замещения — молибденом. По данным [4] подобное увеличение прочности в сочетании с умеренным снижением пластичности можно объяснить увеличением концентрации свободных электронов в аустените при совместном легировании углеродом и азотом по сравнению с легированием отдельно углеродом или азотом.

Полученные в результате электрохимических испытаний анодные поляризационные кривые приведены на фиг. 4.

Электрохимические исследования показали, что сталь 1 превосходит сталь 2 по стойкости против питтинговой коррозии в искусственной морской воде (табл. 4). Пассивное состояние стали 1 нарушается с образованием питтингов при усредненном потенциале $E_b = 270$ мВ, в то время как у хромоникелевой стали 2 питтинги образуются уже при потенциале 23 мВ. Для стали 1 среднее значение потенциала репассивации (E_{rp}) составило 71 мВ, для стали 2 — 21 мВ. При этом

Таблица 4

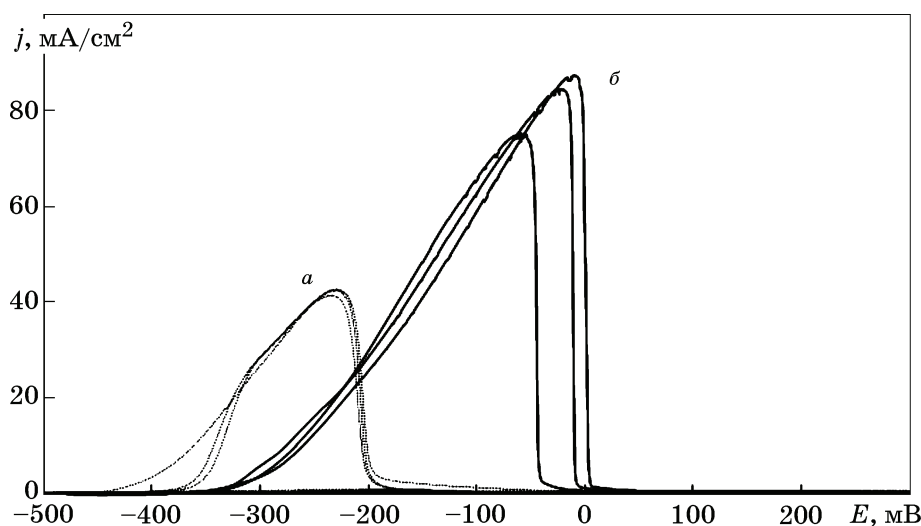
Результаты электрохимических испытаний стойкости сталей 1 и 2 против питтинговой коррозии

Сталь	Образец	E_{cor}	E_b	E_{rp}
		мВ		
1	№1	–87	272	89
	№2	–96	267	52
	Среднее	–92	270	71
2	№1	–329	23	21

сталь 1 показывает некоторую нестабильность процесса пассивации при обратной развертке потенциала, сопровождающуюся небольшими участками увеличения плотности тока на анодной кривой. Подобный эффект был также отмечен в работе [11].

По данным многих работ [1–6, 11–14] азот, находящийся в твердом растворе, повышает стойкость аустенитных нержавеющих сталей против коррозии. В работе [3] отмечено также положительное влияние на коррозионную стойкость углерода при совместном легировании с азотом и молибденом. Марганец обычно рассматривается как элемент, негативно влияющий на коррозионную стойкость [3], однако положительное влияние совместного легирования углерода и азота (C + N) компенсирует вероятное отрицательное влияние марганца в стали 1.

В результате испытаний методом потенциодинамической реактивации показано, что обе исследованные стали после аустенитизации имеют достаточно высокий уровень стойкости против межкристаллитной коррозии



Фиг. 5. Анодные потенциодинамические кривые пассивации и реактивации сталей 1 (а) и 2 (б)

Таблица 5

Результаты исследования стойкости сталей 1 и 2 против межкристаллитной коррозии

Сталь	Отношение зарядов Q_p/Q_n			
	номер цикла			среднее
	1	2	3	
1	0,03	0,025	0,03	0,028
2	0,023	0,016	0,015	0,018

(фиг. 5). Однако по величине отношения зарядов сталь 2 превосходит (имеет меньшее отношение) сталь 1 (табл. 5). Вероятно, подобные показатели обусловлены повышенным содержанием углерода в стали 1 при отсутствии стабилизации титаном или ниобием [15]. Очевидно, что требуется дополнительное исследование стали 1 на склонность к межкристаллитной коррозии после провоцирующего нагрева в температурном интервале интенсивного карбидообразования 450—800 °С. Учитывая полученные для сталей 1 и 2 результаты испытаний на склонность к межкристаллитной коррозии, до проведения дополнительных исследований сталь 1 не рекомендуется использовать как свариваемый материал, в динамически нагружаемых конструкциях, статически нагруженных деталях и узлах, а также при повышенных температурах.

Выводы. 1. Новая азотистая (0,26 мас.% N) безникелевая сталь 20X15AG10M2 имеет аустенитную структуру после исследованного режима обработки: горячая пластическая

деформация при 1200—1250 °С с последующей закалкой от 1100 °С (1 ч) в воде.

2. Сталь 20X15AG10M2 показала высокие механические свойства при испытаниях на растяжение. Характеристики относительно удлинения и относительного сужения составили 57 и 62% соответственно. При этом предел прочности был равен 914 МПа, а условный предел текучести 503 МПа.

3. Сталь 20X15AG10M2 существенно превосходит хромникелевую сталь 08X18H10T по стойкости против питтинговой коррозии. Значение потенциала питтингообразования для стали 20X15AG10M2 составило $E_b = 270$ мВ, тогда как у стали 08X18H10T этот показатель равен 23 мВ.

4. В результате испытаний на стойкость против межкристаллитной коррозии методом потенциодинамической реактивации показано, что отношение зарядов реактивации и пассивации для стали 20X15AG10M2 составило 0,028. При этом результат для стали 08X18H10T был лучше и составил 0,018.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березовская, В.В. Исследование структуры, механических и коррозионных свойств новых высокоазотистых Cr-Mn-сталей с молибденом / В.В. Березовская, Р.А. Саврай, Е.А. Меркушкин, А.В. Макаров // Металлы. 2012. №3. С.31—39. — (Berezovskaya, V.V. Structure and mechanical and corrosion properties of new high-nitrogen Cr-Mn steels containing molybdenum / V.V. Berezovskaya, R.A. Savrai, E.A. Merkushkin, and A.V. Makarov // Russian Metallurgy (Metally). 2012. Is.5. P.380—388.)
2. Березовская, В.В. Влияние деформации на структуру, механические и коррозионные свойства высокоазотистой аустенитной стали 07X16AG13M3 / В.В. Березовская, М.С. Хадыев, Е.А. Меркушкин, Ю.А.

- Соколовская // Металлы. 2013. №6. С.54—62. — (*Berezovskaya, V.V.* Influence of deformation on the structure and mechanical and corrosion properties of high-nitrogen austenitic 07Kh16AG13M3 steel / V.V. Berezovskaya, M.C. Khadyev, E.A. Merkushkin, Yu. A. Sokolovskaya // Russian Metallurgy (Metally). 2013. Is.11. P.855—862.
3. *Шпайдель, М.О.* Новые азотосодержащие аустенитные нержавеющие стали с высокими прочностью и пластичностью / М.О. Шпайдель // МитОМ. 2005. №11. С.9—14.
4. *Berns, H.* Engineering materials, high interstitial stainless austenitic steels / H. Berns, V. Gavriljuk, S. Riedner. — Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2013. DOI : 10.1007/978-3-642-33701-7.
5. *Berezovskaya, V.* Optimization of the composition of austenitic stainless nitrogen-containing steels with high corrosion and mechanical properties / V. Berezovskaya, E. Merkushkin, A. Ananyin // E3S Web of Conf. 121. 04002 (2019) Corrosion in the Oil & Gas Industry 2019.
6. *Merkushkin, E.A.* Regularities of the influence of substitutional and interstitial alloying elements on the corrosion properties of austenitic stainless steels / E.A. Merkushkin, V.V. Berezovskaya, M.A. Serzhanin // Defect and Diffusion Forum. 2021. August. 410. P.336—341.
7. *J.Ki Leuk Lai.* Stainless steels : An introduction and their recent developments / J. Ki Leuk Lai, Kin Ho Lo, Chan Hung Shek. — Bentham Science Publ., 2012. 168 p.
8. *Пикеринг, Ф.Б.* Физическое металловедение и разработка сталей / Ф.Б. Пикеринг ; пер. с англ. — М. : Металлургия, 1982. 184 с.
9. *Svyazhin, A.* Nitrogen steels and high-nitrogen steels : Industrial technologies and properties / A. Svyazhin, L. Kaputkina, I. Smarygina, D. Kaputkin // Steel Res. Intern. 2022. Art.2200160.
10. *Feng Shi.* Effects of nitrogen content and strain rate on the tensile behavior of high-nitrogen and nickel-free austenitic stainless steel / Feng Shi, Xinyue Zhang, Tianzeng Li, Xianjun Guan, Xiaowu Li, Chunming Liu // Crystals. 2023. V.13. P.129.
11. *Fengyin Gao.* Effect of nitrogen content on corrosion behavior of high-nitrogen austenitic stainless steel / Fengyin Gao, Yanxin Qiao, Jian Chen, Lanlan Yang, Huiling Zhou, Zhibin Zheng, Lianmin Zhang // Mater. Degradation. 2023. P.75.
12. *Hua-Bing Li.* Pitting corrosion and crevice corrosion behaviors of high nitrogen austenitic stainless steels / Hua-Bing Li, Zhou-Hua Jiang, Yan Yang [et al.] // Intern. J. Miner., Met. Mater. 2009. V.16. №5. P.518—524.
13. *Pujar, M.G.* Electrochemical noise studies of the effect of nitrogen on pitting corrosion resistance of high nitrogen austenitic stainless steels / M.G. Pujar, U. Kamachi Mudali, Sudhansu Sekhar Singh // Corros. Sci. 2011. V.53. P.4178—4186.
14. *Heon Young Ya.* Effects of Cr₂N on the pitting corrosion of high nitrogen stainless steels / Heon Young Ya, Hyuk Sang Kwon // Electrochimica Acta. 2007. V.52. P.2175—2180.
15. *Шлямнев, А.* Нержавеющие стали с низким содержанием углерода / А. Шлямнев // Национальная металлургия. 2003. №6. С.73—75.

УДК 669.018.4

ТУГОПЛАВКИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ МОЛИБДЕНА, НИОБИЯ, ХРОМА — ОСНОВА НОВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ (ОБЗОР)

©2024 г. А.В. Касимцев, С.Н. Юдин, С.С. Володько

ООО «Метсинтез»,
E-mail: Sergey-USN@mail.ru

Поступила в редакцию 25 декабря 2023 г.

После доработки 5 марта 2024 г. принята к публикации 11 марта 2024 г.

Эффективность газотурбинных двигателей (ГТД) напрямую связана с повышением температуры рабочего газа и, следовательно, рабочих температур во всех контурах установки. Интенсивное развитие инженерии ГТД требует разработки жаропрочных конструкционных материалов нового поколения, способных превзойти по жаропрочности современные никелевые суперсплавы. В качестве потенциальных кандидатов рассмотрены современные тугоплавкие интерметаллиды, такие как Nb_3Al , Mo_3Si , Mo_3Al , Nb_5Si_3 , Cr_2Ta и др. Несмотря на высокую жаростойкость и жаропрочность, данные фазы обладают низкой трещиностойкостью даже при высоких температурах, в свете чего возникает необходимость в создании композитных структур, таких как интерметаллид + твердый раствор. Проведен сравнительный анализ механических свойств и жаростойкости композиционных структур интерметаллид + металлическая матрица. Более подробно рассмотрена система $Cr-Cr_2Ta$, которая обладает высокой жаростойкостью, что дает предпосылки для создания жаропрочных сплавов нового поколения для замены существующих никелевых суперсплавов. Отмечено, что порошковая металлургия представляет собой конкурентоспособную технологию по сравнению с методами литья. В частности, представлены данные о современном состоянии в области металлотермического синтеза тугоплавких интерметаллидов.

Ключевые слова: интерметаллид; порошковая металлургия; жаропрочность; жаростойкость; свойства; обзор.

Одна из фундаментальных задач современного материаловедения — создание жаропрочных конструкционных материалов нового поколения, способных обеспечить повышение ресурса работы действующих и создание новых высокоэффективных газотурбинных двигателей (ГТД), стационарных энергетических установок (ЭУ), теплотехнического оборудования, реактивных и гиперзвуковых прямоточных воздушно-реактивных (ГПВРД) и жидкостных ракетных (ЖРД) двигателей. Эффективность двигателей и установок возрастает с повышением температуры рабочего газа, а следовательно, и рабочих температур ($t_{\text{раб}}$) наиболее теплонагруженных деталей.

Тема разработки новых жаропрочных материалов является весьма актуальной и достаточно широко представлена в зарубежной научно-технической литературе. В России наиболее важные моменты современных

разработок представлены в статьях и обзорах российских специалистов, в основном из ВИАМ и ИФТТ РАН [1—7].

Ведущую роль в создании новых высокотемпературных ГТД и ЭУ играют наиболее передовые двигателестроительные компании в мире — General Electric и Pratt & Whitney (США), Rolls-Royce (Великобритания), Snecma (Франция), а также двигателестроительные компании России. Следует отметить дальнейшее повышение достигнутой температуры газа на входе в турбину 1770 К.

Современные жаропрочные сплавы на основе никеля [8] обладают высокими прочностными характеристиками, стойкостью к ползучести и к окислению при максимальных температурах 1000—1100 °С. При изготовлении лопаток и других компонентов горячего тракта ГТД широко применяется технология точного литья и направленной кристаллизации с получением монокристалли-

ческой структуры. В России, США, Японии активно ведутся работы по повышению уровня свойств монокристаллических сплавов при дополнительном легировании тугоплавкими металлами (W, Mo, Ta, Re, Ru, Ir), однако при этом растут плотность сплавов и их стоимость. Исходя из особенностей твердорастворного и дисперсионного упрочнения γ' -фазами (на основе интерметаллида Ni_3Al), никелевые жаропрочные сплавы становятся неэффективными при более высоких температурах, в частности из-за относительно низкой температуры плавления $\sim 1300^\circ C$ и, следовательно, низкой температуры сольвуса для интерметаллида Ni_3Al . Необходимы новые жаропрочные сплавы, способные работать при температурах выше $1200^\circ C$ и заменить традиционные никелевые суперсплавы. Анализ научно-технической информации, в основном зарубежной, показал, что наиболее перспективными и востребованными являются материалы на основе таких тугоплавких интерметаллидов, как Nb_3Al , Mo_3Si , Mo_3Al , Nb_5Si_3 , Cr_2Ta и др. Считается, что одним из главных критериев, определяющих жаропрочные свойства материала, является его температура плавления. В связи с этим перечисленные соединения, имеющие высокие температуры плавления (более $2000^\circ C$, табл. 1), представляют интерес в качестве основы материалов, которые, очевидно, будут обладать высокой жаропрочностью.

Применение указанных интерметаллидов в чистом виде в качестве конструкционных материалов проблематично из-за их высокой хрупкости, которая сохраняется вплоть до температур $1100\text{--}1200^\circ C$. Однако тугоплавкие интерметаллиды представляют интерес

в качестве основы композиционных сплавов (композиатов) типа интерметаллид (упрочняющая фаза) + твердый раствор (пластифицирующая фаза), в которых пластифицирующая фаза должна повышать надежность композиции в целом. Возможности создания таких композиатов определяются согласно диаграммам состояния соответствующих систем наличием равновесия между твердым раствором на основе переходного металла и интерметаллидом. Достоинством систем Nb-Al, Mo-Al, Mo-Si, Mo-Hf, Cr-Ta является то, что прочные и тугоплавкие интерметаллиды (Nb_3Al , Mo_3Al , Mo_3Si — структурный тип A15 и Cr_2Ta , Mo_2Hf — фаза Лавеса) граничат с твердым раствором на основе ниобия, молибдена и хрома. Соответственно имеется реальная возможность создания оптимальной микроструктуры сплава, прочность которого обеспечивается в основном интерметаллидом, а твердый раствор гарантирует повышение пластичности материала.

Некоторые высокотемпературные свойства тугоплавких интерметаллидов и жаропрочных композиатов в сравнении со свойствами существующих никелевых суперсплавов представлены на фиг. 1 и в табл. 2.

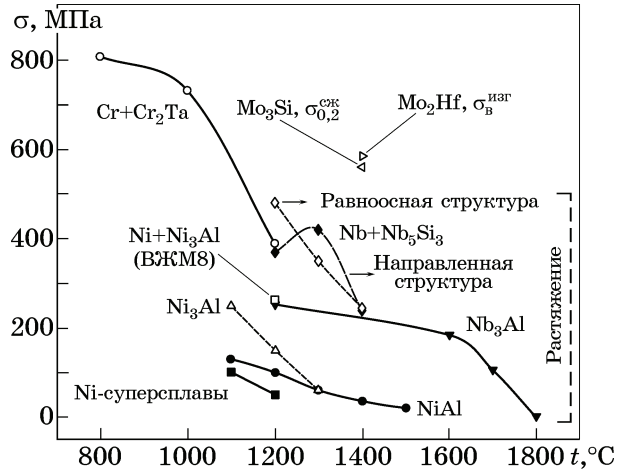


Таблица 1
Температура плавления $t_{пл}$, $^\circ C$, тугоплавких интерметаллидов на основе ниобия, молибдена, хрома

Nb_3Al	Nb_5Si_3	Mo_3Al	Mo_3Si	Mo_2Hf	Cr_2Ta
~ 2060	~ 2520	~ 2150	~ 2025	~ 2165	~ 2020

Фиг. 1. Высокотемпературные свойства тугоплавких интерметаллидов, жаропрочных композиатов и существующих никелевых жаропрочных сплавов

Таблица 2
Рабочие температуры современных никелевых жаропрочных сплавов и новых перспективных материалов [4—7, 9]

Основа	Сплав, система	Предельная $t_{раб}$, $^\circ C$	Структура
Ni	Ni+ Ni_3Al (+W, Mo, Ta, Re, Ru, Ir)	1150	35% γ (легированный Ni) + 60% γ' (легированный Ni_3Al) + 5% MeC (TaC и NbC)
Nb	Nb-24,7Ti-8,2Hf-2,0Cr-1,9Al-16,0Si	До 1400	Легированный Nb + интерметаллид Nb_5Si_3
Mo	Mo-Si-B-Cr-TiC	>1400	Легированный Mo + Mo_3Si + Mo_5SiB_2 + Ti_5Si_3 + TiC

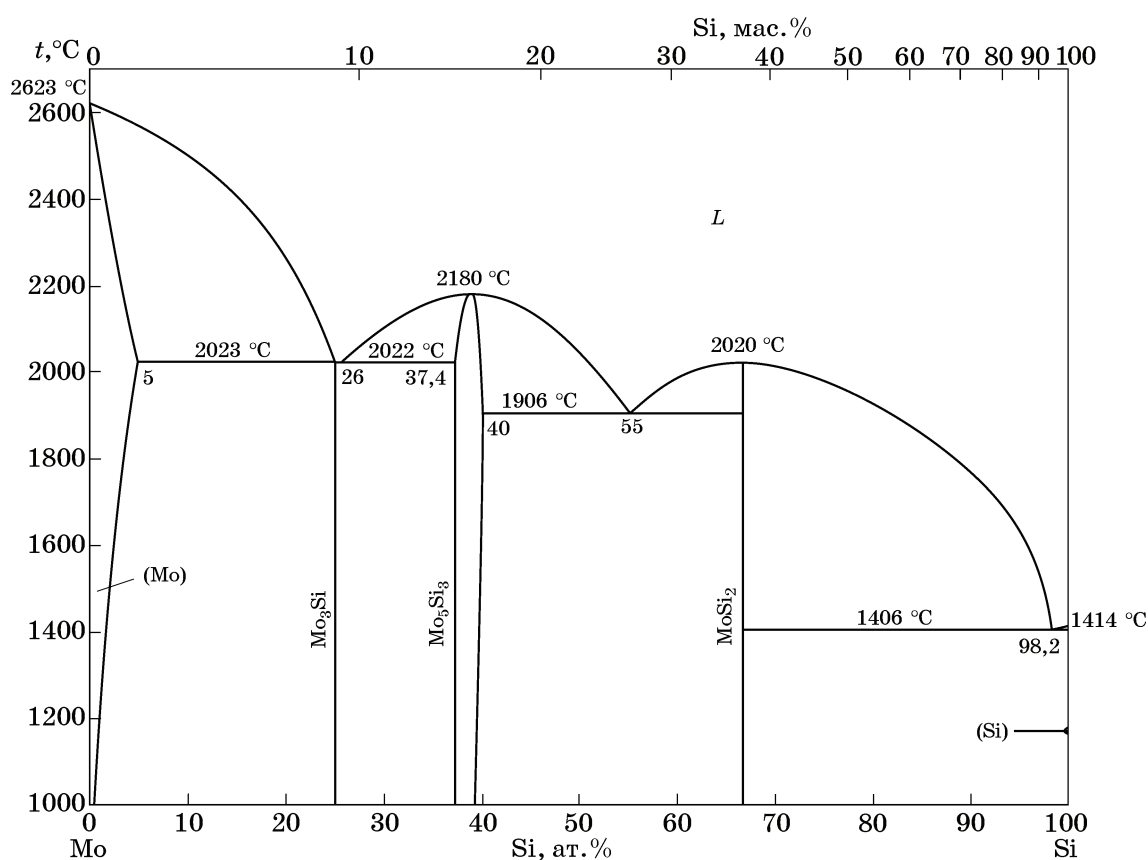
Анализ данных показывает, что прочностные свойства как самих тугоплавких интерметаллидов (Mo_3Si , Nb_5Si_3 , Nb_3Al , Cr_2Ta , Mo_3Al , Mo_2Hf), так и композитов с их участием ($\text{Nb-Nb}_5\text{Si}_3$, $\text{Mo-Mo}_3\text{Si}$, $\text{Cr-Cr}_2\text{Ta}$) существенно превосходят свойства никелевых жаропрочных сплавов при температурах 1200 °С и более. В настоящее время наибольшая публикационная активность связана с разработкой сплавов на основе силицидов молибдена и ниобия.

Далее будут рассмотрены некоторые перспективные системы жаропрочных интерметаллидов и сплавов на их основе и приведены их физические и механические свойства.

Система Mo-Si. Данная система — перспективный кандидат на замену никелевых жаропрочных сплавов с дисперсионным упрочнением благодаря тому, что в ней возможно получение композитных структур твердый раствор на основе молибдена + упрочняющая фаза Mo_3Si (фиг. 2), которая имеет высокую температуру плавления на уровне 2025 °С.

Пластичность самого интерметаллида Mo_3Si очень низкая из-за наличия одной системы скольжения $\langle 100 \rangle \{001\}$ в низкосимметричной структуре A15. По этой причине

трещиностойкость Mo_3Si находится на уровне 2—4 МПа·м^{1/2} [11], однако это также определяет его высокое сопротивление ползучести из-за ограничения движения дислокаций. Примерно аналогичная ситуация наблюдается для остальных промежуточных соединений в данной системе: Mo_5Si_3 и MoSi_2 (структурный тип D8_m и C11_b соответственно). Интерметаллид Mo_3Si имеет достаточно выраженную анизотропию температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), что приводит к образованию трещин при нагревании. Исходя из этого в работе [11] показано, что предел текучести в гетерогенной структуре возрастает при наличии выделений твердого раствора молибдена по границам фазы Mo_3Si с заведомо меньшим пределом текучести, т.е. нарушается закон аддитивности за счет аккомодации напряжений пластичной фазой в виде твердого раствора молибдена. То же касается и остальных промежуточных соединений в системе Mo-Si. В связи с этим большую популярность получили именно композиты, состоящие из твердого раствора на основе молибдена и упрочняющей фазы, в том числе легированные бором.



Фиг. 2. Фазовая диаграмма Mo-Si [10]

Известно, что молибден и сплавы на его основе нуждаются в наличии защитных покрытий, предотвращающих окисление молибдена с образованием летучего MoO_3 . Наиболее высокой жаростойкостью обладает соединение MoSi_2 , однако оно имеет худшее сопротивление высокотемпературной ползучести среди других интерметаллидов системы Mo-Si. Согласно литературным данным наилучшим сопротивлением ползучести отличается интерметаллид Mo_5Si_3 , однако, несмотря на высокое соотношение кремния к молибдену, скорость его окисления довольно высока, а процесс окисления описывается линейным законом и константа скорости окисления составляет порядка $100 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ при 1200°C [12]. В патенте США 1997 г. был предложен метод повышения жаростойкости композитов Mo-Si путем легирования их бором (0—39,4 ат.%) [13]. Легирование бором приводит к образованию на поверхности композита пленки борсиликатного стекла ($\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$), при этом окисление контролируется диффузией кислорода через пленку, вязкость которой зависит от содержания в ней оксида бора, что определяет скорость ее эрозии при воздействии потоков газа, в том числе летучего MoO_3 на начальных этапах окисления, и, следовательно, определяет жаростойкость всего композита [14,15]. При этом чем выше вязкость пленки, тем больше сопротивление высокотемпературному окислению. Бор также приводит к образованию фазы Mo_5SiB_2 (фаза T2), сопротивление ползучести которой лучше, чем у Mo_3Si , Mo_5Si_3 и MoSi_2 [16—21]. К тому же фаза Mo_5SiB_2 имеет менее выраженную анизотропию ТКЛР ($\alpha_c/\alpha_a = 1,4$, что меньше, чем у Mo_5Si_3 и Mo_3Si (~2,2) [22].

Трещиностойкость соединений Mo_5Si_3 , MoSi_2 и Mo_5SiB_2 , как и Mo_3Si , находится на уровне $2\text{—}5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ [11, 23, 24], поэтому композиты на основе интерметаллидной матрицы с низким содержанием фазы твердого раствора (Mo) практически неприменимы [25]. В случае композитов Mo- Mo_3Si - Mo_5SiB_2 , в которых количество твердого раствора (Mo) составляет существенную часть, трещиностойкость при комнатной температуре может колебаться от $7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ для Mo-12Si-8,5B до $21 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ для Mo-20Si-10B (ат.%), что приближается к показателям для никелевых жаропрочных сплавов [26—28]. Наибольшие значения трещиностойкости достигаются в

композитах с сообщающейся молибденовой матрицей, в которой работа распространения трещины возрастает.

Композиты системы Mo-Si получают как порошковой металлургией [28—30], так и методом дуговой плавки в вакууме с нерасходуемым электродом [26, 27, 31]. Преимущества порошковой металлургии в основном состоят в том, что удается регулировать размеры зерен, применяя такие технологии, как механическая активация порошков и дальнейшее горячее одностороннее прессование или горячее изостатическое прессование. Кроме того, можно достаточно точно формировать необходимое соотношение фаз в сплаве (твердого раствора молибдена (Mo) и интерметаллидной составляющей) с получением однородной структуры композита.

Прочностные свойства жаропрочных сплавов Mo-Si превосходят таковые для сплавов Ni-Al с дисперсионным упрочнением. Предел прочности сплава Mo-12Si-8,5B на изгиб при 1200°C составляет 553 МПа, трещиностойкость — $18,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ [27]. В сплаве Mo-9,4Si-13,8B с содержанием твердого раствора молибдена на уровне 40—50 об.% удается достичь предел текучести ~550 МПа при растяжении, температуре 1400°C и скорости деформации 10^{-3} с^{-1} . Однако все интерметаллиды и сплавы системы Mo-Si имеют высокий показатель скоростной чувствительности и, например, для сплава Mo-9,4Si-13,8B предел текучести при скорости деформации 10^{-4} с^{-1} снижается до 138 МПа. При этом относительное удлинение возрастает от 15 до 88 %, а энергия активации деформации была определена, в свою очередь, как 740 кДж/моль [29]. Легирование ниобием в количестве 19,5 ат.% сплава Mo-12Si-8,5B позволяет повысить энергию активации деформации с 295 до 489 кДж/моль, а напряжения течения на установившейся стадии деформации при высокотемпературных испытаниях возрастают с ~220 до 420 МПа [31]. Предположительно, такой эффект вызван твердорастворным упрочнением, а именно снижением коэффициентов диффузии и увеличением напряжений Пайерлса—Набарро. По данным [30] сплавы Mo-10Si-14B-3Hf и Mo-9Si-8B-3Hf (ат.%), полученные методом порошковой металлургии, демонстрируют напряжения течения соответственно 560 и 280 МПа при температуре 1400°C и скорости деформации $2\cdot 10^{-2}$ и $5\cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. При скорости

деформации 10^{-4} с^{-1} напряжение течения для сплава Mo-10Si-14B-3Hf составило 276 МПа и удлинение 106%, а для сплава Mo-9Si-8B-3Hf эти показатели 60 МПа и 410% при 1560 °С и скорости деформации $3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, т.е. наблюдается эффект сверхпластичности.

В трехфазных сплавах Mo-Si-B+ЛЭ (легирующий элемент) с количеством молибденовой матрицы от ~30 об.% энергия активации ползучести составляет 300—500 кДж/моль и показатель степени n варьируется от 2 до 5, что совпадает с энергией активации самодиффузии молибдена (~405 кДж/моль) и говорит о таких механизмах ползучести, как скольжение и переползание дислокаций. Следовательно, процессы ползучести во многом контролируются диффузией атомов молибдена в молибденовой матрице.

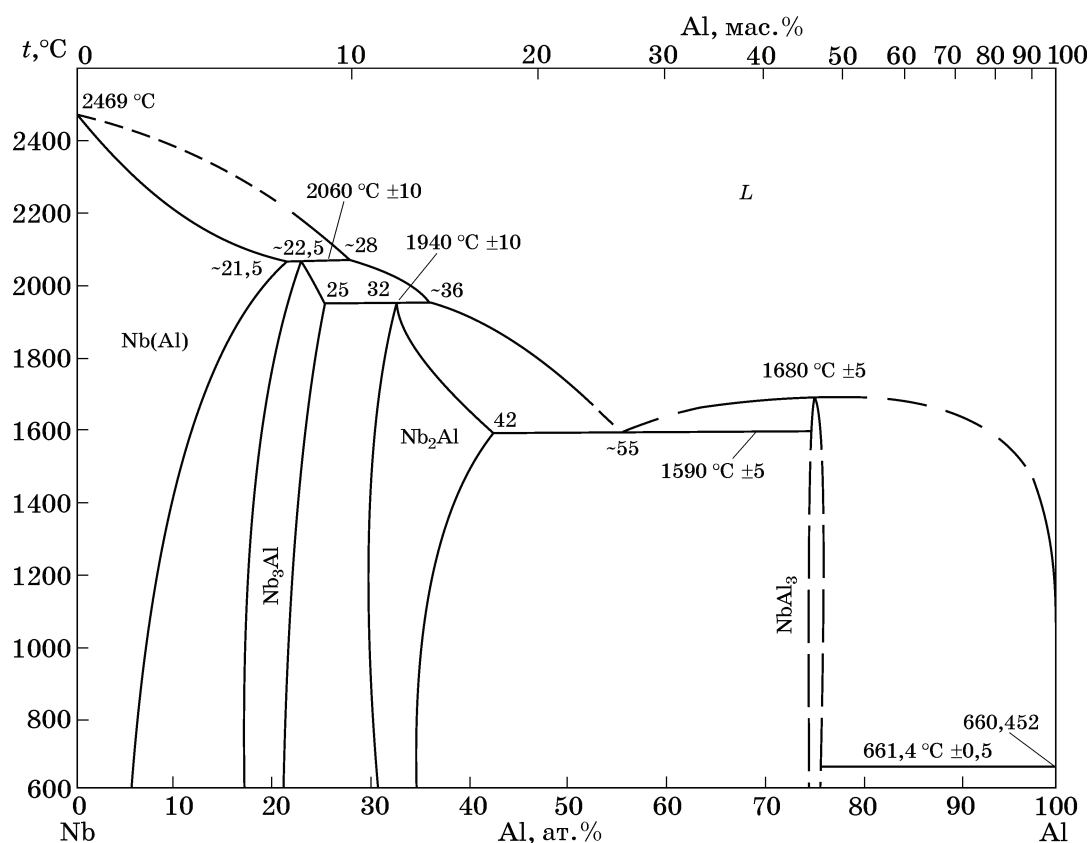
Таким образом, для композитов системы Mo-Si можно констатировать, что, с одной стороны, для достижения высокого сопротивления ползучести необходимо иметь в структуре изолированные интерметаллидной фазой зерна фазы твердого раствора (Mo), однако, с другой стороны, это приводит к низким пластичности и надежности при комнатной температуре. Следовательно, необходима структурная оптимизация для получения наиболее желаемого сочетания надежности и высокотемпературной длительной прочности. В связи с этим наиболее перспективными являются трехфазные композиты ((Mo)+Mo₃Si+Mo₅SiB₂), обеспечивающие сочетание высокотемпературной прочности и приемлемой надежности при низких температурах.

Система Mo-Al. Согласно фазовой диаграмме в системе Mo-Al интерес представляет тугоплавкий интерметаллид Mo₃Al, область существования которого граничит с двухфазной областью твердый раствор (Mo) + Mo₃Al в широком температурном интервале вплоть до температуры плавления Mo₃Al ~2150 °С. При обзоре научно-технической информации найдено лишь несколько работ, в которых приведены некоторые механические свойства алюминида Mo₃Al. Информации о прочностных свойствах чистого интерметаллида Mo₃Al не найдено. В работе [32] с привлечением метода из первых принципов (first-principles calculations) рассчитано, что модуль сдвига для Mo₃Al равен 123,5 ГПа, а модуль упругости — 312,3 ГПа. Для сравнения, модуль нормальной упругости чистого молибдена равен 329 ГПа. В экспериментальной работе [33] мето-

дом наноиндентирования определен уровень механических свойств наноструктурированного композита Mo₃Al + 15 об.% Al₂O₃: твердость по Виккерсу 18,4 ГПа; модуль упругости 227 ГПа; предел текучести 620 МПа. Данный композит получали методом механического легирования с последующим вакуумным отжигом при 900 °С. Косвенно о высоких упругих константах, твердости и прочности Mo₃Al можно судить по данным статьи [34], поскольку выделения фазы Mo₃Al вызывали заметное упрочнение сплавов на основе FeAl и Fe₃Al. Недостаточность информации по технологиям синтеза и свойствам интерметаллида Mo₃Al связаны, очевидно, со сложностями получения этого соединения.

Система Nb-Al. Данная система перспективна для разработки высокотемпературных жаропрочных сплавов. Растворение алюминия в ниобии вызывает образование тугоплавких и весьма прочных интерметаллидов: Nb₃Al и Nb₂Al, которые при температуре 1200 °С обладают пределом прочности 250—300 МПа [35]. Согласно диаграмме состояния Nb-Al (фиг. 3) [40] интерметаллид Nb₃Al имеет температуру плавления 2060 °С и граничит через двухфазную область с твердым раствором Nb(Al). Такое удачное положение интерметаллида на диаграмме состояния открывает возможность создания двухфазных сплавов, где твердый раствор Nb(Al) играет роль пластификатора, а соединение Nb₃Al — упрочняющей составляющей [36]. Если учесть данные [35] по прочности Nb₃Al и его плотности, которая составляет 7,29 г/см³ [37], то данный интерметаллид обладает удельной прочностью ~37 МПа·см³·г⁻¹, что позволяет считать его весьма конкурентным материалом при разработке новых жаропрочных сплавов. По порядку величины такая удельная прочность соответствует современным высокоэнтропийным сплавам типа AlMo_{0,5}NbTa_{0,5}TiZr, MoNbTaW, HfMoTaTiZr [38] или AlNbTiVZr_{0,5}, CrNbTiVZr, AlNbTiV [39], которые обладают большими значениями кратковременной прочности при высоких температурах, хотя перспективы применения их в качестве жаропрочных материалов еще не определены.

Интерметаллид Nb₃Al, как и Mo₃Si, имеет кристаллическую решетку типа A15 и отличается высоким сопротивлением ползучести (скорость установившейся ползучести на сжатие при 1200 °С и нагрузке 100 МПа рав-



Фиг. 3. Фазовая диаграмма Nb-Al [40]

на $\sim 10^{-6} \text{ с}^{-1}$) [35, 41, 42]. Существенной проблемой применения Nb_3Al в качестве самостоятельного материала является очень низкий ресурс пластичности соединения. В работах [43—45] показано, что дислокационное скольжение в кристаллах Nb_3Al осуществляется только по одной активной системе скольжения: $\langle 001 \rangle \{100\}$. Это приводит к тому, что данный интерметаллид приобретает пластичность при температурах $> 1200^\circ\text{C}$, но ее уровень составляет всего $\sim 1,5\%$ (при температуре $< 800^\circ\text{C}$ пластичность Nb_3Al не превышает $0,3\%$) [46].

Другая сложность применения чистого Nb_3Al заключается в его низкой жаростойкости. Интерметаллид начинает окисляться на воздухе с 900°C , с температуры 1400°C происходит значительное увеличение скорости окисления. По достижении температуры 1500°C процесс окисления Nb_3Al становится катастрофическим, возможно даже его плавление [47].

В работах [48, 49] показано, что композиты Nb- Nb_3Al , содержащие до 35 об.% твердого раствора, демонстрируют пластичность (на сжатие) при температурах $> 1200^\circ\text{C}$ на уровне 20—30%, а при определенной скорости деформации ($< 4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) — эффект сверх-

пластичности. Однако с увеличением доли твердого раствора в двухфазных сплавах прочностные характеристики снижаются. Например, для композита Nb- Nb_3Al при увеличении содержания ниобия с 0 до 35 об.% при 1200°C отмечается снижение значения $\sigma_{0,2}$ на сжатие с ~ 1000 до ~ 400 МПа.

С уменьшением сопротивления деформации при увеличении доли твердого раствора в двухфазных сплавах Nb- Nb_3Al обусловлена задача балансировки их механических свойств с целью сохранения высокой прочности при приемлемой пластичности (надежности). По данным [50—52] молибден и вольфрам, в меньшей степени тантал и титан при легировании Nb_3Al и композитов Nb- Nb_3Al повышают их высокотемпературную прочность при сохранении пластичности твердого раствора Nb(Al+ЛЭ) [53]. Особенно позитивно на твердорастворное упрочнение ниобия влияет гафний [53]. В то же время легирование сплавов Nb-Al рением, молибденом, танталом, железом и ванадием повышает жаростойкость Nb_3Al [47].

Традиционный подход к получению Nb_3Al , который сложился в конце XX в., заключается в дуговой или индукционной плавке ниобия и алюминия. Однако классичес-

кая металлургия (плавление + кристаллизация) Nb_3Al и сплавов на его основе имеет существенные недостатки [51, 54, 55]. Во-первых, из-за ликвационных процессов при кристаллизации формируются слитки с неоднородным химическим и фазовым составами. В таких неравновесных условиях в литой структуре может сохраняться большое количество примесной σ -фазы Nb_2Al (до 40 об.%) [56]. Соединение Nb_2Al дополнительно охрупчивает и без того хрупкий алюминид Nb_3Al . В результате из-за термических напряжений, возникающих при охлаждении (после кристаллизации), слитки часто покрываются трещинами и разваливаются. Во-вторых, даже в условиях плавки под давлением аргона наблюдается испарение алюминия, что усложняет процесс шихтования исходных компонентов и делает плавку несколько непредсказуемой без дополнительных отработок режимов литья. В-третьих, ниобий и алюминий отличаются высокой реакционной способностью по отношению к газообразующим примесям (O, N, C для Nb и O для Al). В результате не каждый тигель пригоден для плавки сплавов Nb-Al (вплоть до фазы Nb_3Al). В работе [54] установлено, что качественные слитки Nb-Al получаются только в тиглях из дорогих оксидов Y_2O_3 , HfO_2 и нетехнологичного CaO .

Для преодоления недостатков литья разрабатываются разные порошковые методы получения Nb_3Al : самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [57—63], механическое легирование [64—75], реакционное спекание [76—81] и металлотермия [47, 82—89].

В работах [57—60] показано, что метод СВС Nb_3Al из порошков ниобия и алюминия не позволяет получить искомую фазу, основная доля продукта приходится на соединение Nb_2Al и NbAl_3 .

При механическом легировании в режиме высоко- и низкоэнергетического размолы прямой синтез Nb_3Al (в процессе размолы) невозможен [64, 65, 68—70]. Среди прочего при механическом легировании происходят загрязнение синтезируемого порошка материалом мелющих тел [62, 73, 74], его окисление [66, 75], образование карбидов Nb_2C и NbC [67, 72, 74], если используют органический агент для предотвращения слипания частиц порошка.

При реакционном спекании для получения Nb_3Al могут использоваться либо чис-

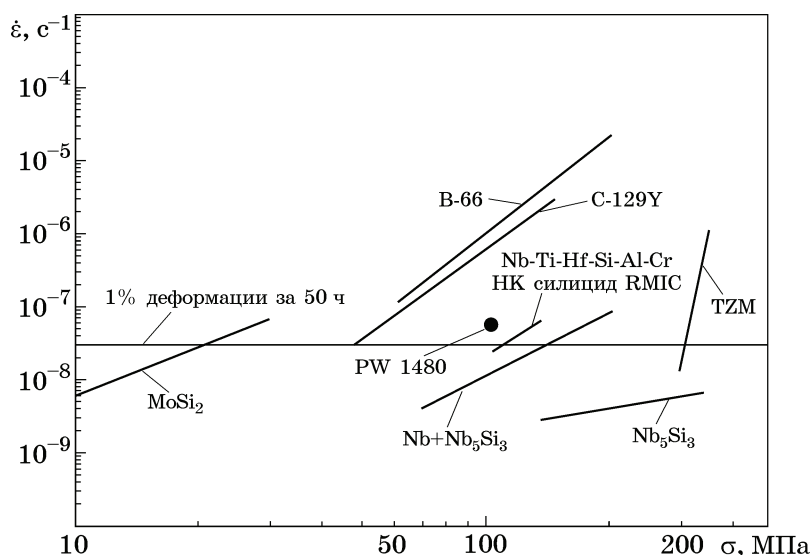
тые порошки ниобия и алюминия, либо их ленты. После прессования порошков и спекания их при 1400 °С в течение 1 ч формировался неоднородный продукт состава $\text{Nb}_3\text{Al} + \text{Nb}_2\text{Al} + \text{Nb(Al)}$ [76]. В условиях реакционного спекания гомогенный Nb_3Al получается при использовании наноразмерных лент ниобия и алюминия, толщина которых не превышает соответственно 109 и 34 нм (общая толщина пакета 1 мкм) [77]. Многократная экструзия [78] или прокатка [79] фольг ниобия и алюминия с последующим отжигом при 1400—1800 °С также позволяет получать соединение Nb_3Al .

При реализации алюмотермических методов [82—85] хотя и формируются слитки Nb_3Al , но они содержат достаточно большое количество включений Al_2O_3 , что требует последующей сепарации Nb_3Al от этого оксида. Натриетермический способ [86—88], несмотря на то, что позволяет синтезировать гомогенный Nb_3Al , связан с использованием токсичных и летучих хлоридов NbCl_5 и AlCl_3 . Это существенно усложняет производственную цепочку получения этого соединения. По данным [47] все однофазные алюминиды ниобия с кислородом (<0,2 мас.%) можно получать кальциетермическим восстановлением Nb_2O_5 в присутствии Al.

В Японии в 1996 г. представили технологию изготовления лопаток турбин из порошка нелегированного соединения Nb_3Al [90]. В 1999 г. порошковым методом горячего изостатического прессования (ГИП) сферического порошка сплава, полученного га-



Фиг. 4. Лопатка турбины, полученная методом ГИП сферического порошка Nb_3Al , легированного молибденом [91]



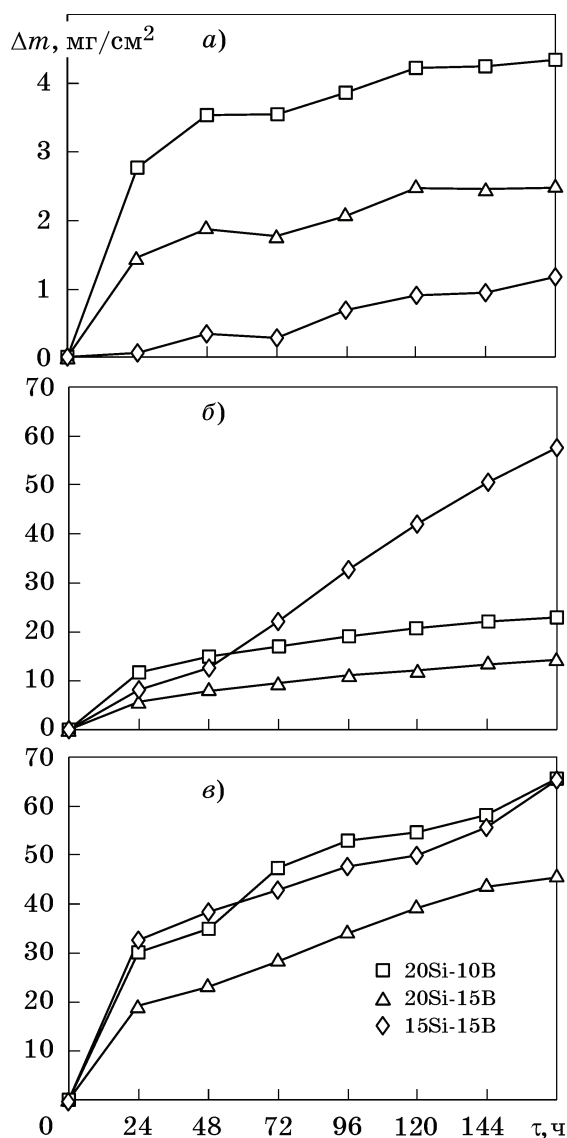
Фиг. 5. Скорость ползучести $\dot{\epsilon}$ в условиях растяжения при температуре 1100 °C силицидного композита Nb-Ti-Hf-Si-Al-Cr, полученного методом направленной кристаллизации (НК), в сравнении с ползучестью при сжатии однофазного силицида Nb₅Si₃ и двухфазного композита Nb-Nb₅Si₃. Приведены также данные о ползучести при сжатии других коммерческих сплавов

зовой атомизацией расплава получена лопатка турбины из сплава (Nb,Mo)₃Al состава Nb-20Al-25Mo (ат.%) (фиг. 4) [91].

Система Nb-Si. Микроструктура жаропрочных сплавов системы Nb-Si представляет собой композит, состоящий из твердого раствора ниобия и интерметаллида Nb₅Si₃. Как и в остальных похожих системах ниобий выполняет роль пластифицирующего агента, а соединение Nb₅Si₃ — упрочняющей составляющей, обеспечивающей сопротивление ползучести. Информации о свойствах чистого интерметаллида Nb₅Si₃ крайне мало, что связано, очевидно, со сложностью его получения из-за высокой температуры плавления (~2520 °C). В работе [92] приведены данные по сопротивлению ползучести интерметаллида Nb₅Si₃ и композитов Nb-Nb₅Si₃, которые существенно превосходят аналогичные значения для других материалов, например, дисилицида молибдена MoSi₂ (фиг. 5).

Несколько больше информации по свойствам двухфазных композитов системы Nb-Si. Трещиностойкость композитов Nb-Nb₅Si₃ (Nb-16Si (ат.%) менее 6 МПа·м^{1/2}, заметное увеличение трещиностойкости до 13—16 МПа·м^{1/2} может быть достигнуто путем легирования титаном до 40 ат.% и алюминием до 5 ат.%, а также другими ЛЭ (Cr, Hf, V, Zr) [92—97]. Направленная кристаллизация сплава Nb-22Ti-16Si-6Cr-4Hf-3Al-1,5B-0,06Y (ат.%) позволяет повысить трещиностойкость с 14 до 20—23 МПа·м^{1/2} по сравнению

с классической дуговой плавкой в вакууме [98, 99]. Такой же эффект направленная кристаллизация оказывает на прочностные свойства: предел текучести повышается с 350 до 650 МПа при температуре 1500 °C для сплава Nb-10Mo-15W-10Ti-18Si (мол.%), при этом скорость ползучести находится на уровне 1,4·10⁻⁷ с⁻¹ при 200 МПа и 1400 °C [100]. В работе [3] было показано, что композиты Nb-Si, легированные гафнием, алюминием, хромом, превосходят никелевые монокристаллические сплавы по кратковременной и длительной прочности более чем в 2 раза. Структура таких сплавов по-прежнему представлена твердым раствором Nb(Me) + (Nb,Me)₅Si₃. Как и для композитов Mo-Si, легирование бором композитов Nb-Si приводит к повышению их жаростойкости [101, 102]. Например, добавки бора и германия в количестве до 3,7 и 7,0 ат.% уменьшают удельный прирост массы при высокотемпературных испытаниях на окисление при 1250 °C в течение 100 ч с 160 до 30 мг/см², а предел текучести при этом возрастает с 200 до 300 МПа при 1200 °C [101]. Дополнительное легирование бором и хромом сплава Nb-22Ti-16Si-3Al позволяет повысить жаростойкость и уменьшить прирост массы со 157 до 87 мг/см² при 1250 °C в течение 50 ч [103, 104]. В сплавах Nb-Si, легированных бором, удельный прирост массы при температуре 1400 °C может составлять 45 мг/см² при испытаниях до 168 ч (фиг. 6) [105].



Фиг. 6. Окисление сплавов Nb-Si, легированных бором [105], при температурах 900 (а), 1200 (б) и 1400 °C (в); Δm — удельный прирост массы; τ — длительность испытания

Система Cr-Ta. Среди прочих жаропрочных композитов система Cr-Ta, в которой присутствует фаза Лавеса типа Cr_2Ta , считается перспективной по жаропрочным и жаростойким свойствам. Главным достоинством композитов типа Cr-Cr₂Ta является высокая жаростойкость при температурах 1100—1300 °C, что позволяет применять данные материалы в окислительной среде без защитных покрытий. Структура композитов типа Cr-Cr₂Ta, как и рассмотренных выше, двухфазная и представлена твердым раствором (Cr(Me)) + интерметаллидная составляющая Cr₂Ta(Me).

Соединение Cr₂Ta конгруэнтно плавится при 2020 °C и испытывает полиморфное структурное превращение C15 (cF24) $\rightleftharpoons$ C14 (hP12) при 1660—1695 °C [106]. Соединение Cr₂Ta, как и все фазы Лавеса, имеет низкую трещиностойкость (~1,4 МПа·м^{1/2}) при комнатной температуре и хрупко разрушается [107, 108]. Поэтому в литературе встречаются эвтектические сплавы как с обычной пластинчатой структурой эвтектики, так и со структурой после направленной кристаллизации. Трещиностойкость композиций Cr-Cr₂Ta при комнатной температуре достигает 9—10 МПа·м^{1/2} [109]. Легирование кремнием, молибденом, алюминием повышает трещиностойкость до 18 МПа·м^{1/2} при комнатной температуре [109, 110], что приемлемо для практического использования (15—20 МПа·м^{1/2}). Для направленно закристаллизованного эвтектического сплава Cr(Ta)-Cr₂Ta (9,25 ат.% Ta) после термообработки (1200 °C, 1 сут + 1100 °C, 1 сут + 900 °C, 2 сут) получено в испытаниях на растяжение при температуре 1000 °C $\sigma_{0,2}$ = 487 МПа, σ_b = 573 МПа, δ = 1,6 % [111]. Условный предел текучести сплава Cr-8Ta-5Mo-0,5Ti по данным [112] равен 593 МПа, удлинение 7,6% при температуре испытаний 1000 °C, а для сплава Cr-30Fe-6,3Ta-4Mo-0,5Ti-0,3Si-0,1La эти показатели: 350 МПа и 4,4% при 1000 °C, а трещиностойкость 20 МПа·м^{1/2} при комнатной температуре.

В патенте США [113] представлен ряд сплавов Cr-Cr₂Ta, дополнительно легированных (ЛЭ = Mo, Ti, Si, Mg и Ce). Предел текучести данных сплавов варьируется от 200 до 320 МПа при 1200 °C, а относительное удлинение — от 9,7 до 22%. Наилучшие показатели демонстрирует состав Cr-8Ta-5Mo-0,5Ti-3Si-0,05Mg (ат.%). Также данные сплавы демонстрируют хорошую жаростойкость. При выдержке 120 ч при температуре испытаний 1100 °C удельный прирост массы составляет ~4,5 мг/см² для сплава Cr-8Ta. Данный показатель снижается до ~2 мг/см² для сплава Cr-8Ta-5Mo-0,2La и до ~1 мг/см² для Cr-8Ta-5Mo-3Si-0,25Ge-0,2La.

Согласно работам [110, 114] основными методами производства Cr₂Ta и его сплавов являются дуговая и индукционная плавки в водоохлаждаемом тигле, для которых характерен ряд существенных недостатков. Одна из главных проблем заключается в том, что кристаллизация слитков происходит по ден-

дритному механизму [110, 114], который ведет к химической и фазовой неоднородности сплава Cr-Cr₂Ta, а также из-за высокой упругости пара хрома возможно его активное испарение.

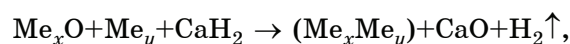
Обобщение данных. Анализ научно-технической информации по свойствам высокотемпературных интерметаллидов позволил выявить два основных момента. Первый заключается в том, что рассмотренные тугоплавкие соединения молибдена, ниобия, хрома имеют необходимый комплекс свойств, позволяющих применять их при соответствующей разработке составов в качестве жаропрочных материалов для эксплуатации при температурах выше 1200 °С. Вторым и, возможно, определяющим моментом является технологический фактор. Только разработка относительно доступной и надежной технологии позволит формировать сплав с заданными структурой и химическим составом, а также стабильно получать требуемый уровень свойств как в лабораторных, так и промышленных масштабах. Сравнение технологий литья с другими методами показывает, что литье позволяет получать композиты, но при этом следует учитывать существенные недостатки данного метода: высокие температуры плавления и реакционная активность элементов к керамическим материалам тиглей; процессы ликвации при кристаллизации, которые приводят к неравномерности состава и сложностям с легированием. Технологии получения «привязаны» к заданному (эвтектическому) составу сплава, что серьезно ограничивает номенклатуру производимых сплавов.

В связи с этим, на наш взгляд, более перспективными являются методы порошковой металлургии, при реализации которых получают тугоплавкие сплавы не «сверху» (через жидкую фазу), а «снизу» (все процессы синтеза компактных композитов заданных структуры и состава происходят в твердой фазе), что позволяет избежать серьезных недостатков литья. Кроме того, порошковые технологии обеспечивают получение сплавов с разным соотношением твердой фазы и пластифицирующей связки.

Одними из возможных вариантов являются технологии, разрабатываемые в ООО «Метсинтез» и включающие следующие основные стадии: металлотермический (гидридно-кальциевый) синтез порошков туго-

плавких интерметаллидов из оксидного сырья и последующую их консолидацию до компактного состояния методами прессования, спекания, горячей деформации, аддитивного синтеза и др.

Получение порошковых сплавов гидридно-кальциевым методом заключается в приготовлении шихты, состоящей из смеси гидроксида кальция, оксидов и порошков металлов, нагреве шихты и ее выдержке при температуре, не превышающей 1200 °С. При этом в шихте протекают процессы, результат действия которых формально можно представить в виде следующей схемы:



где (Me_xMe_y) — интерметаллиды, твердые растворы либо их смеси. Количество оксидов Me_xO и металлов Me_y, участвующих в данной реакции, может быть любым: $x = 1 \div n$, $y = 1 \div m$. Например, если исходная шихта содержит три разных оксида (Me_xO = TiO₂ + Nb₂O₅ + HfO₂) и два разных металла (Me_y = Fe + Co), то левая часть схемы приводится к виду: TiO₂ + Nb₂O₅ + HfO₂ + Fe + Co + CaH₂. Продукты реакции обрабатывают водой и кислотой для удаления оксида кальция, а полученный порошок сплава заданного состава подвергают сушке и расшеву. В табл. 3 представлены результаты фазового анализа синтезированных в ООО «Метсинтез» гидридно-кальциевых порошков тугоплавких интерметаллидов. Фазовый состав интерметаллидов содержит практически 100% основной фазы, дисперсность порошков не превышает 50 мкм.

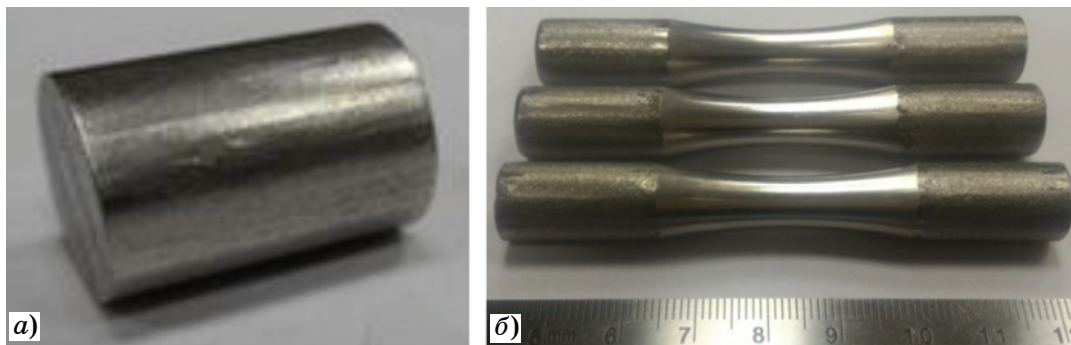
Далее представлены результаты механических испытаний некоторых интерметаллидов и сплавов на их основе.

Интерметаллид Nb₃Al. Компактные образцы Nb₃Al, полученные прессованием и вакуумным спеканием при 1700 °С гидридно-кальциевого порошка, характеризовались полиэдрическим зерненным строением и пористостью не более 2% [115]. Средний размер зерна составлял 27±1 мкм. Согласно данным рентгеновского анализа материал содержал 95 мас.% Nb₃Al, остальное — твердый раствор Nb(Al).

Высокотемпературные механические испытания образцов (фиг. 7) показали, что интерметаллид Nb₃Al в спеченном состоянии (без термомодеформационной обработки) отли-

Фазовый состав гидридно-кальциевых порошков тугоплавких интерметаллидов

Материал	Фаза (пр. гр.)	Содержание, об. %	Период, нм
Cr ₂ Ta	Cr ₂ Ta (<i>Fd$\bar{3}m$</i>)	~95	$a = 0,6962(3)$
	Cr (<i>Im$\bar{3}m$</i>)	<5	$a = 0,2879(2)$
	Ta (<i>Im$\bar{3}m$</i>)	Следы (<1%)	—
	TaC (<i>Fm$\bar{3}m$</i>)	Следы (<1%)	—
Nb ₃ Al	Nb ₃ Al (<i>Pm$\bar{3}n$</i>)	100	—
Mo ₃ Si	Mo ₃ Si (<i>Pm$\bar{3}n$</i>)	95	$a = 4,884(3)$
	Mo (<i>Im$\bar{3}m$</i>)	5	$a = 3,141(5)$
Nb ₅ Si ₃	Nb ₅ Si ₃ (<i>P63/mcm</i>)	10	$a = 7,536(3)$ $c = 5,257(6)$
	Nb ₅ Si ₃ (<i>I4/mcm</i>)	90	$a = 6,569(2)$ $c = 11,889(3)$



Фиг. 7. Образцы для определения высокотемпературной прочности: *a* — на сжатие (цилиндр диаметром 6, длиной 9 мм); *б* — на растяжение

чается повышенным сопротивлением ползучести и относительно высокими прочностными свойствами в интервале температур 1273—1673 К (1000—1400 °С). Определено, что при температуре 1533 К (1260 °С) и внешнем напряжении 350 МПа скорость установившейся ползучести составляет $6,77 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (фиг. 8). При гомологической температуре $0,67T_{\text{пл}}$ (~1300 °С) и скорости деформирования 10^{-3} с^{-1} определены: предел текучести на сжатие 430 МПа [116, 117], предел прочности на растяжение 160 МПа [118]. Из данных на фиг. 8, *б*, *в* следует, что порошковый материал Nb₃Al по уровню прочностных свойств не уступает литературным аналогам, в том числе легированным. Показатель степени в уравнении ползучести $n \approx 2$, а энергия активации ползучести равна 445 кДж/моль. Это свидетельство того, что наиболее вероятный механизм ползучести — скольжение винтовых дислокаций.

Более подробные данные о технологии гидридно-кальциевого синтеза, консолидации

и свойствах интерметаллида Nb₃Al приведены в работе [115].

Система Cr-Ta-W. Гидридно-кальциевым методом получен порошок Cr-Ta-W, содержащий 20 мас.% Ta, 3,90 мас.% W, $\Sigma (\text{O} + \text{N} + \text{C}) < 0,2 \text{ мас.}\%$. Фазовый состав порошка соответствует структуре следующего композита: пластифицирующая фаза на основе хрома + интерметаллид Cr₂Ta (табл. 4).

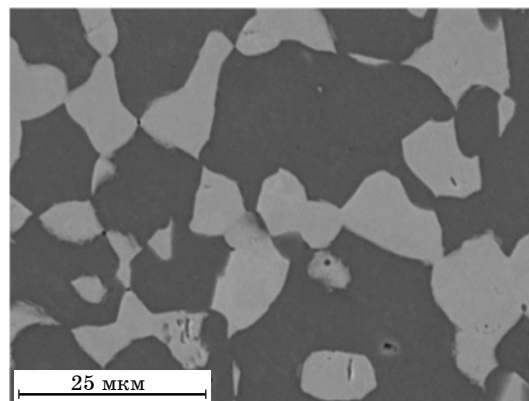
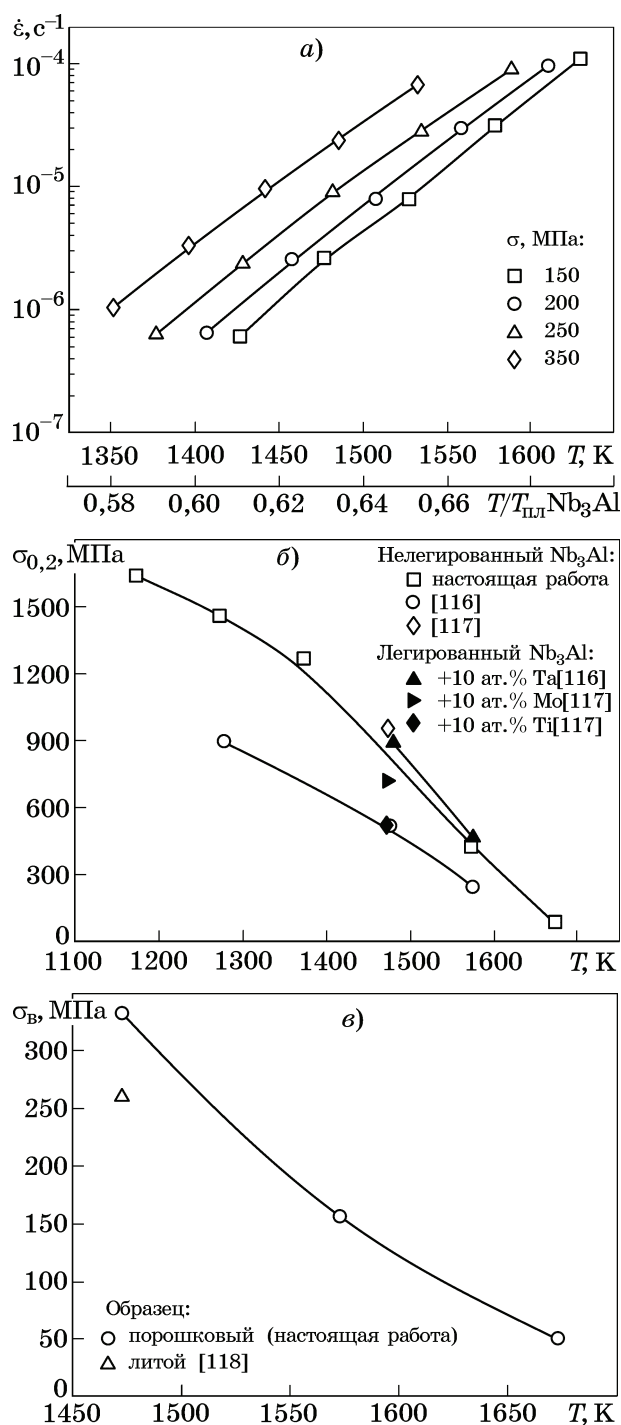
Консолидацию порошка проводили методом прессования и вакуумного спекания при температуре 1740 °С. Фазовый состав компактного образца после спекания не изменился. Микроструктура сплава Cr-Ta-W демонстрируется на фиг. 9. Пористость составляла ~6%.

Испытания сплава Cr-Ta-W на сжатие показали его высокие механические свойства: образцы не удалось довести до разрушения (прочность выше 2000 МПа), при этом пластическая деформация составила 19,5% (фиг. 10).

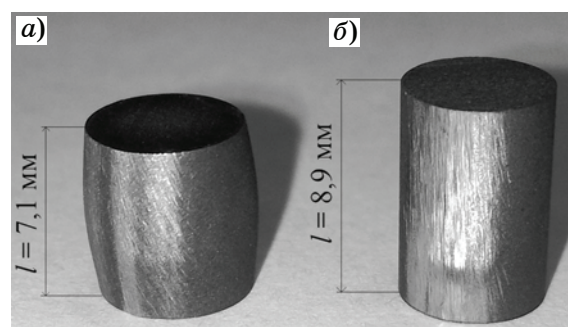
Таблица 4

Фазовый состав
гидридно-кальциевого порошка Cr-Ta-W

Фаза	Пр. гр.	Содержание, мас. %	Период, нм
Cr (тип A2)	$Im\bar{3}m$	75	$a = 0,2887$
Cr_2Ta (тип C15)	$Fd\bar{3}m$	25	$a = 0,6960$
Ta_2C (тип L/3)	$P\bar{3}m1$	Следы	—
$W_{1-x}Cr_x$ (тип A2)	$Im\bar{3}m$	»	$a = 0,3131$

Фиг. 9. Микроструктура (СЭМ) компактно-го образца Cr-Ta-W после вакуумного спекания при 1740 °С: светлая фаза — $Cr_2(Ta,W)$; тем-ная фаза — твердый раствор $Cr(Ta,W)$ Фиг. 8. Высокотемпературные механиче-ские свойства гидридно-кальциевого интерме-таллида Nb_3Al : а — скорость установившейся ползучести при сжатии ($\dot{\epsilon}$); б — предел текуче-сти при сжатии ($\sigma_{0,2}$); в — предел прочности при растяжении (σ_b)

Таким образом, можно констатировать, что порошковый сплав Cr-Ta-W обладает высоки-ми механическими свойствами (на сжатие). Технология позволяет получать материал с относительно низкими уровнями содержания примесей внедрения и пористости.



Фиг. 10. Образец сплава Cr-Ta-W после испытания на сжатие (а) и в исходном состоя-нии до испытания (б)

Выводы. 1. Тугоплавкие интерметалли-ды на основе молибдена, ниобия, хрома в пер-вую очередь состава Mo_3Si , Nb_5Si_3 , Nb_3Al , Cr_2Ta обладают необходимым комплексом свойств: высокие температура плавления и прочность, низкая скорость ползучести. Та-кие свойства позволяют разрабатывать соста-вы, имеющие структуру двухфазных компо-зитов типа пластифицирующая связка на основе твердого раствора + твердая интер-металлидная составляющая (например, сис-темы типа $Nb(Si)-Nb_5Si_3$, $Mo(Si)-Mo_3Si$, $Nb(Al)-$

Nb₃Al и др.), которые пригодны для работы в качестве жаропрочных материалов при температурах выше 1200 °С.

2. Композиты типа Cr-Cr₂Ta обладают необходимой прочностью и особенно высокой жаростойкостью, что обеспечивает их работоспособность при 1100—1300 °С в окислительной среде.

3. Существующие технологии литья позволяют получать композиты эвтектических составов, но связано это с большими сложностями из-за высоких температур плавления тугоплавких интерметаллидов и реакционной активности элементов к керамическим материалам тиглей; процессы ликвации при кристаллизации приводят к неравномерности состава и сложностям с легированием. Требуется разработка новых технологий литья и оборудования.

4. Конкурентным преимуществом обладают технологии порошковой металлургии. Особенно перспективны технологии на основе металлотермического (гидридно-кальциевого) синтеза, позволяющие получать порошки тугоплавких интерметаллидов и затем методами консолидации (прессование, спекание, горячая деформация, аддитивный синтез и др.) изготавливать компактные заготовки и полуфабрикаты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов, Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / Е.Н. Каблов // Авиацион. матер. и технол. 2015. №1. С.3—33.
2. Поварова, К.Б. Конструкционные жаропрочные сплавы на основе Nb₃Al: получение, структура и свойства / К.Б. Поварова, О.А. Базылева, А.А. Дроздов, Н.К. Казанская, А.Е. Морозов, М.А. Самсонова // Материаловедение. 2011. №4. С.39—48.
3. Бондаренко, Ю.А. Направленная кристаллизация, структура и свойства естественного композита на основе эвтектики Nb-Si на рабочие температуры до 1350 °С для лопаток ГТД / Ю.А. Бондаренко, М.Ю. Колодяжный, А.Б. Ечин, А.Р. Нарский // Тр. ВИАМ. 2018. №1. С.3—14.
4. Каблов, Е.Н. Высокотемпературные композиты на основе системы Nb-Si, армированные силицидами ниобия / Е.Н. Каблов, И.Л. Светлов, М.И. Карпов, А.В. Нейман, П.Г. Мин, Ф.Н. Карачевцев // Материаловедение. 2017. №2. С.24—32.
5. Светлов, И.Л. Жаропрочные боросиликатные сплавы молибдена, упрочненные карбидами титана. Mo-Si-B-TiC (обзор) / И.Л. Светлов, О.Г. Оспенникова, М.И. Карпов, Ю.В. Артеменко // Материаловедение. 2020. №9. С.16—33.
6. Каблов, Е.Н. Перспективы создания высокотемпературных жаропрочных сплавов на основе тугоплавких матриц и естественных композитов / Е.Н. Каблов, Ю.А. Бондаренко, М.Ю. Колодяжный, В.А. Сурова, А.Р. Нарский // Вopr. материаловедения. 2020. №4. С.64—78.
7. Бондаренко, Ю.А. Исследования по созданию высокотемпературных жаропрочных сплавов на основе тугоплавких матриц и естественных композитов / Ю.А. Бондаренко, М.Ю. Колодяжный, В.А. Сурова // Персп. матер. 2021. №2. С.5—16.
8. Perepezko, J.H. The hotter the engine, the better / J.H. Perepezko // Science. 2009. V.326. P.1068—1069.
9. Дмитриева, В.В. Исследование микроструктуры и физико-механических свойств порошковых композиционных материалов на основе молибденовой матрицы, полученной методом искрового плазменного спекания (SPS) / В.В. Дмитриева, Н.В. Севостьянов, Н.П. Бурковская, Ф.Н. Карачевцев, Р.М. Назаркин, Н.С. Моисеева, И.Ю. Ефимочкин // Материаловедение. 2020. №10. С.3—10.
10. Okamoto, H. Mo-Si (Molybdenum-Silicon) / H. Okamoto // J. Phase Equilibria Diffus. 2011. V.32. P.176.
11. Rosales, I. Stoichiometry and mechanical properties of Mo₃Si / I. Rosales, J.H. Schneibel // Intermetallics. 2000. V.8. P.885—889.
12. Meyer, M.K. Oxidation behavior of boron-modified Mo₃Si₃ at 800—1300 °C / M.K. Meyer, M. Akinc // J. Amer. Ceram. Soc. 1996. V.79. P.938—944.
13. Patent US5, 595,616A. Method for enhancing the oxidation resistance of a molybdenum alloy, and a method of making a molybdenum alloy / D.M. Berczik, 1997. Jan. 21.
14. Meyer, M.K. Oxide scale formation and isothermal oxidation behavior of Mo-Si-B intermetallics at 600—1000 °C / M.K. Meyer, A.J. Thom, M. Akinc // Intermetallics. 1999. V.7. P.153—162.
15. Yoshimi, K. Oxidation behavior of Mo₅SiB₂-based alloy at elevated temperatures / K. Yoshimi, S. Nakatani, T. Suda, S. Hanada, H. Habazaki // Intermetallics. 2002. V.10. P.407—414.
16. Hayashi, T. Creep of single crystalline and polycrystalline T2 phase in the Mo-Si-B system / T. Hayashi, K. Ito, K. Ihara, M. Fujikura, M. Yamaguchi // Intermetallics. 2004. V.12. P.699—704.
17. Inui, H. Creep deformation of single crystals of binary and some ternary MoSi₂ with the C11b structure / H. Inui, K. Ishikawa, M. Yamaguchi // Intermetallics. 2000. V.8. P.1159—1168.
18. Mason, D.P. On the creep of directionally solidified MoSi₂-Mo₅Si₃ eutectics / D.P. Mason, D.C. Van Aken // Acta Metall. Mater. 1995. V.43. P.1201—1210.
19. Umakoshi, Y. High temperature silicides and refractory alloys / Y. Umakoshi, T. Nakashima, T. Nakano, E. Yanagisawa // MRS (Mater. Res. Soc.) Symp. Proc. 1994. V.322. P.9.
20. Sadananda, K. Creep and fatigue properties of high temperature silicides and their composites / K. Sadananda, C.R. Feng, R. Mitra, S.C. Deevi // Mater. Sci. Eng. A. 1999. V.261. P.223—238.
21. Kauss, O. Temperature resistance of Mo₃Si: Phase stability, microhardness, and creep properties / O. Kauss, S. Obert, I. Bogomol, T. Wablat, N. Siemensmeyer, K. Naumenko, M. Krüger // Metals (Basel). 2021. V.11. P.564.
22. Chu, F. Synthesis and properties of Mo₅Si₃ single crystals / F. Chu, D.J. Thoma, K. McClellan, P. Peralta, Y. He // Intermetallics. 1999. V.7. P.611—620.

23. *Carter, D.H.* SiC-MoSi₂ composites / D.H. Carter, J.J. Petrovic, R.E. Honneu, W.S. Gibbs // *Ceram. Eng. Sci.* 1989. V.10. P.1121—1129.
24. *Petrovic, J.J.* Partially stabilized ZrO₂ particle-MoSi₂ matrix composites / J.J. Petrovic, R.E. Honnell // *J. Mater. Sci.* 1990. V.25. P.4453—4456.
25. *Misra, A.* Microstructures and mechanical properties of a Mo₃Si-Mo₅Si₃ composite / A. Misra, J.J. Petrovic, T.E. Mitchell // *Scr. Mater.* 1998. V.40. P.191—196.
26. *Choe, H.* Ambient to high temperature fracture toughness and fatigue-crack propagation behavior in a Mo-12Si-8,5B (at.%) intermetallic / H. Choe, D. Chen, J.H. Schneibel, R.O. Ritchie // *Intermetallics.* 2001. V.9. P.319—329.
27. *Schneibel, J.H.* Processing and mechanical properties of a molybdenum silicide with the composition Mo-12Si-8,5B (at.%) / J.H. Schneibel, M.J. Kramer, Ö. Ünal, R.N. Wright // *Intermetallics.* 2001. V.9. P.25—31.
28. *Kruzic, J.J.* Fracture and fatigue resistance of Mo-Si-B alloys for ultrahigh-temperature structural applications / J.J. Kruzic, J.H. Schneibel, R.O. Ritchie // *Scr. Mater.* 2004. V.50. P.459—464.
29. *Nieh, T.G.* Deformation of a multiphase Mo-9,4Si-13,8B alloy at elevated temperatures / T.G. Nieh, J.G. Wang, C.T. Liu // *Intermetallics.* 2001. V.9. P.73—79.
30. *Yu, J.L.* Tensile properties of multiphase Mo-Si-B refractory alloys at elevated temperatures / J.L. Yu, Z.K. Li, X. Zheng, J.J. Zhang, H. Liu, R. Bai, H. Wang // *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. V.532. P.392—395.
31. *Schneibel, J.H.* High temperature strength of Mo-Mo₃Si-Mo₅Si₃ molybdenum silicides / J.H. Schneibel // *Intermetallics.* 2003. V.11. P.625—632.
32. *Pan, Y.* Influence of Mo concentration on the structure, mechanical and thermodynamic properties of Mo-Al compounds from first-principles calculations / Y. Pan, D. Pu, G. Liu // *Vacuum.* 2020. V.175. Art.109291.
33. *Sakly, A.* Nanostructured Mo₃Al-based composites strengthened by Al₂O₃ precipitates / A. Sakly, J. Costa, B. Trindade, J. V. Fernandes, T. Benameur // *J. Alloys Compd.* 2010. V.502. P.480—487.
34. *Eumann, M.* Alloys based on Fe₃Al or FeAl with strengthening Mo₃Al precipitates / M. Eumann, M. Palm, G. Sauthoff // *Intermetallics.* 2004. V.12. P.625—633.
35. *Anton, D.L.* High temperature properties of refractory / D.L. Anton, E. Hartfor, D.M. Shah, E. Hartford // *Intermetallics, MRS Proc.* 1990. V.213. P.733—738.
36. *Gu, Y.* Microstructure and deformation behavior of Ir-Nb two-phase refractory superalloys for various Nb content / Y. Gu, Y. Yamabe-Mitarai, Y. Ro, H. Harada // *Scr. Mater.* 1999. V.40. P.1313—1319.
37. *Intermetallic compounds. Structural applications of intermetallic compounds* / ed. by J.H. Westbrook, R.L. Fleischer. — N.Y. : John Wiley & Sons, 2000. 346 p.
38. *Ouyang, G.* Design of refractory multi-principal-element alloys for high-temperature applications / G. Ouyang, P. Singh, R. Su, D.D. Johnson, J.M. Kramer, J.H. Perepezko, O.N. Senkov, D. Miracle, J. Cui // *J. Comput. Mater.* 2023. V.9. Art.141.
39. *Stepanov, N.D.* An AlNbTiVZr_{0,5} high-entropy alloy combining high specific strength and good ductility / N.D. Stepanov, N.Y. Yurchenko, V.S. Sokolovsky, M.A. Tikhonovsky, G.A. Salishchev // *Mater. Lett.* 2015. V.161. P.136—139.
40. *Лякишев Н.П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : в 3 т. Т.1 / под общ. ред. Н.П. Лякишева. — М. : Машиностроение, 1996. 992 с.
41. *Dimiduk, D.M.* Development of intermetallic materials for aerospace systems / D.M. Dimiduk, D.B. Miracle, C.H. Ward // *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom).* 1992. V.8. P.367—375.
42. *Anton, D.L.* High temperature ordered compounds for advanced aero-propulsion applications / D.L. Anton, D.M. Shah // *MRS Proc.* 1988. V.133. P.361—371.
43. *Hanada, S.* High-temperature deformation of Nb₃Al alloys / S. Hanada, Y. Murayama, Y. Abe // *Intermetallics.* 1994. V.2. P.155—165.
44. *Murayama, Y.* Dissociated dislocations in deformed Nb₃Al produced from alloy powder / Y. Murayama, S. Hanada, K. Obara, K. Hiraga // *Philos. Mag. A.* 1993. V.67. P.251—260.
45. *Marieb, T.N.* High-temperature deformation of Nb-18Al / T.N. Marieb, A.D. Kaiser, S.R. Nutt, D.L. Anton, D.M. Shah // *MRS Proc.* 1990. V.213. P.329—336.
46. *Pope, D.P.* High-temperature applications of intermetallic compounds / D.P. Pope, R. Darolia // *MRS Bull.* 1996. V.21. P.30—36.
47. *Okabe, T.H.* A fundamental study on the preparation of niobium aluminide powders by calciothermic reduction / T.H. Okabe, K. Fujiwara, T. Oishi, K. Ono // *Metall. Trans. B.* 1992. V.23. P.415—421.
48. *Murayama, Y.* Processing and high temperature deformation of Nb₃Al / Y. Murayama, T. Kumagai, S. Hanada // *MRS. Proc.* 1993. V.288. P.95—106.
49. *Hanada, S.* Superplasticity in Nb₃Al/Nb in situ composites / S. Hanada, W. Fang // *MRS. Proc.* 1999. V.601. P.15—23.
50. *Murayama, Y.* Solid solution hardening of Nb₃Al alloys containing tungsten, molybdenum and tantalum / Y. Murayama, S. Kanada // *Scr. Mater.* 1997. V.37. P.949—953.
51. *Muruges, L.* Powder processing of ductile-phase-toughened Nb-Nb₃Al in situ composites / L. Muruges, K.T. Venkateswara Rao, R.O. Ritchie // *Mater. Sci. Eng. A.* 1994. V.189. P.201—208.
52. *Hanada, S.* Toughness of Nb₃Al/Nb_{ss} in situ composites / S. Hanada, T. Tabaru, E. Miura, R. Gnanamoorthy, Y. Murayama // *Intern. Conf. Thermomechanical Proces. Steels & Other Mater. (THERMEC97).* 1997. P.1583—1588.
53. *Slining, J.R.* Solid solution strengthening of high purity niobium alloys / J.R. Slining, D.A. Koss // *Metall. Trans.* 1973. V.4. P.1261—1264.
54. *Tabaru, T.* Processing and properties of Nb₃Al alloys / T. Tabaru, R. Gnanamoorthy // *Acta Metall. Sin. Ser. A. Phys. Metall. Mater. Sci.* 1995. V.8. P.477—487.
55. *Jorda, J.L.* New metallurgical investigation of the niobium-aluminium system / J.L. Jorda, R. Flukiger, J. Muller // *J. Less-Common Met.* 1980. V.75. P.227—239.
56. *Kohr, J.G.* Metallurgical considerations for optimizing the superconducting properties of Nb₃Al / J.G. Kohr, T.W. Eagar, R.M. Rose // *Metall. Trans.* 1972. V.3. P.1177—1182.
57. *Маслов, В.М.* Горение систем ниобий-алюминий, ниобий-германий / В.М. Маслов, И.П. Боровинская, М.Х. Зиятдинов // *Физика горения и взрыва.* 1979.

- Т.15. №1. С.49—57.
58. *Milanese, C.* Ignition and reaction mechanism of Co-Al and Nb-Al intermetallic compounds prepared by combustion synthesis / C. Milanese, F. Maglia, A. Tacca, U. Anselmi-Tamburini, C. Zanotti, P. Giuliani // *J. Alloys Compd.* 2006. V.421. P.156—162.
 59. *Письменская, Е.Б.* Макрокинетика теплового взрыва в системе ниобий-алюминий. I. Основные макрокинетические стадии / Е.Б. Письменская, А.С. Рогачёв, С.Г. Бахтамов, Н.В. Сачкова // *Физика горения и взрыва*. 2000. Т.36. №2. С.40—44.
 60. *Письменская, Е.Б.* Макрокинетика теплового взрыва в системе ниобий-алюминий. II. Динамика фазообразования / Е.Б. Письменская, А.С. Рогачёв, В.И. Пономарев // *Физика горения и взрыва*. 2000. Т.36. №2. С.45—50.
 61. *Yeh, C.L.* Effects of sample stoichiometry of thermite-based SHS reactions on formation of Nb-Al intermetallics / C.L. Yeh, H.J. Wang // *J. Alloys Compd.* 2009. V.485. P.280—284.
 62. *Gauthier, V.* Synthesis of niobium aluminides using mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis and mechanically activated annealing process / V. Gauthier, C. Josse, F. Bernard, E. Gaffet, J.P. Larpin // *Mater. Sci. Eng. A*. 1999. V.265. P.117—128.
 63. *Hafs, A.* Superconducting Nb₃Al by combustion synthesis : Structural characterization / A. Hafs, A. Benaldjia, T. Hafs // *Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synth.* 2016. V.25. P.159—165.
 64. *Kim, H.S.* Structural evolution during mechanical alloying and annealing of a Nb-25at% Al alloy / H.S. Kim, D. Kum, S. Hanada // *J. Mater. Sci.* 2000. V.35. P.235—239.
 65. *Peng, Z.* Mechanical alloying of Nb-Al powders / Z. Peng, C. Suryanarayana, F.H. (Sam) Froes // *Metall. Mater. Trans. A*. 1996. V.27. P.41—48.
 66. *Radishevskaya, N.I.* Effect of mechanochemical processing on the oxidation of 3Nb + Al mixtures / N.I. Radishevskaya, L.A. Egorova, Y.S. Naiborodenco, N.G. Kasatskii, O.K. Lepakova // *Inorg. Mater.* 2003. V.39. P.1288—1291.
 67. *Wada, T.* High temperature deformation of Nb₃Al/Nb alloys / T. Wada, K. Hongo, W.Y. Kim, D.W. Kum, S. Hanada // *Mater. Sci. Forum*. 1997. V.233—234. P.311—320.
 68. *Dymek, S.* Synthesis and characterization of mechanically alloyed Nb₃Al-base alloys / S. Dymek, M. Dollár, K. Leonard // *Mater. Sci. Eng. A*. 1997. V.239—240. P.507—514.
 69. *Dollár, A.* Microstructure and high temperature mechanical properties of mechanically alloyed Nb₃Al-based materials / A. Dollár, S. Dymek // *Intermetallics*. 2003. V.11 P.341—349.
 70. *Rock, C.* Detailed phase analysis of a 77 at.% Nb-Al system prepared by low-energy ball milling / C. Rock, K. Okazaki // *Nanostructured Mater.* 1995. V.5. P.643—656.
 71. *Логачева, А.И.* Метод механохимического синтеза для создания нанокристаллических Nb-Al сплавов / А.И. Логачева, А.В. Логунов, И.М. Разумовский // *ФММ*. 2004. Т.97. №2. С.79—84.
 72. *Tracy, M.J.* Nanophase structure in Nb rich — Nb₃Al alloy by mechanical alloying / M.J. Tracy, J.R. Groza // *Nanostructured Mater.* 1992. V.1. P.369—378.
 73. *Chen, Y.* Preparation of Nb₃Al by high-energy ball milling and superconductivity / Y. Chen, Z. Liu, P. Li, X. Zhang, S. Yang, D. Yang, L. Du, Y. Cui, X. Pan, G. Yan, Y. Zhao // *J. Phys. Conf. Ser.* 2014. V.507. Art.012006.
 74. *Hellstern, E.* Phase formation in mechanically alloyed Nb-Al powders / E. Hellstern, L. Schultz, R. Bormann, D. Lee // *Appl. Phys. Lett.* 1988. V.53. P.1399—1401.
 75. *Karpov, M.I.* Structure and properties of Nb-Al alloys prepared by powder metallurgy / M.I. Karpov, V.P. Korzhov, D. V. Prokhorov, V.I. Vnukov, V.M. Kiiko, A.N. Tolstun, Y.R. Kolobov, E.V. Golosov // *Russ. Metall.* 2013. №4. P.251—255.
 76. *Sina, H.* Studies on the formation of aluminides in heated Nb-Al powder mixtures / H. Sina, S. Iyengar // *J. Alloys Compd.* 2015. V.628. P.9—19.
 77. *Barmak, K.* Phase formation sequence for the reaction of multilayer thin films of Nb/Al / K. Barmak, K.R. Coffey, D.A. Rudman, S. Foner // *J. Appl. Phys.* 1990. V.67. P.7313—7322.
 78. *Abe, Y.* Fabrication and high temperature strength of Nb₃Al by a modified reactive sintering process / Y. Abe, S. Saito, S. Hanada // *Mater. Manuf. Process.* 1995. V.10. P.1153—1167.
 79. *Nishimoto, A.* Preparation of homogeneous Nb-Al intermetallic compound sheet by multi-layered rolling and subsequent heat treatment / A. Nishimoto, K. Akamatsu // *Mater. Sci. Forum*. 2010. V.638—642. P.1390—1393.
 80. *Gavaler, J.R.* Formation of the A15 phase in thin-film Nb-Al diffusion couples / J.R. Gavaler, A.I. Braginski, J. Gregg, K. Schulze // *J. Appl. Phys.* 1987. V.61. P.659—669.
 81. *Коржов, В.П.* Сверхпроводящие свойства Nb₃Al, полученного в широком температурном интервале в многослойной композитной Nb/Al-ленте / В.П. Коржов // *Материаловедение*. 2011. №11. С.28—34.
 82. *Ramos, A.S.* The effect of excess aluminum on the composition and microstructure of Nb-Al alloys produced by aluminothermic reduction of Nb₂O₅ / A.S. Ramos, C.A. Nunes // *J. Mater. Synth. Process.* 1999. V.7. P.297—301.
 83. *Juneja, J.M.* Preparation of niobium-aluminium alloys by aluminothermic reduction of Nb₂O₅ / J.M. Juneja // *High Temp. Mater. Process.* 2005. V.24. P.1—6.
 84. *Мансурова, А.Н.* Фазовые превращения при взаимодействии Nb₂O₅ и FeNb₂O₆ с алюминием / А.Н. Мансурова, В.М. Чумарев, Л.И. Леонтьев, Р.И. Гуляева, Н.И. Сельменских // *Металлы*. 2012. №6. С.15—21.
 85. *De Lazzari, C.P.* Kinetics of the non-isothermal reduction of Nb₂O₅ with aluminium / C.P. De Lazzari, O.M. Cintho, J.D.T. Capocchi // *ISIJ Intern.* 2005. V.45. P.19—22.
 86. *Wang, N.* Direct synthesis of Nb-Al intermetallic nanoparticles by sodiothermic homogeneous reduction in molten salts / N. Wang, C. Du, J. Hou, Y. Zhang, K. Huang, S. Jiao, H. Zhu // *Intermetallics*. 2013. V.43. P.45—52.
 87. *Du, C.* Production of intermetallic compound powders through hydrogen and sodium reduction of chlorides / C. Du, N. Wang, J. Zhu, S. Jiao, H. Zhu // *Mineral Proc. Extractive Metallurgy*. 2013. V.122. P.219—222.
 88. *Wang, N.* Preparation of Nb₃Al powder by chemical reaction in molten salts / N. Wang, C.Y. Huang, Y.

- Zhang, H.M. Zhu // *Rare Met.* 2022. V.41. P.1671—1676.
89. Du, C. Facile synthesis of Nb-Al alloy powders via sodiothermic reduction in molten salts / C. Du, N. Wang, J. Hou, S. Jiao, H. Zhu // *J. Alloys Compd.* 2013. V.555. P.405—411.
90. Kusaka, K. Ceramic mold-hip processing of Nb-Al intermetallic powder / K. Kusaka, M. Fujine, H. Endo // *Mater. Trans. JIM.* 1996. V.37. P.828—834.
91. Kusaka, K. Mechanical properties of Nb₃Al-base intermetallics prepared by a Ceramic Mold-HIP process / K. Kusaka, M. Fujine, M. Okabe, H. Endo // *Mater. Trans. JIM.* 1999. V.40. P.571—577.
92. Jackson, M.R. High-temperature refractory metal-intermetallic composites / M.R. Jackson, B.P. Bewlay, R.G. Rowe, D.W. Skelly, H.A. Lipsitt // *JOM.* 1996. V.48. P.39—44.
93. Qiao, Y. Study of the effects of Zr addition on the microstructure and properties of Nb-Ti-Si based ultrahigh temperature alloys / Y. Qiao, X. Guo, Y. Zeng // *Intermetallics.* 2017. V.88. P.19—27.
94. Guo, Y. Simultaneous improvement in fracture toughness and oxidation resistance of Nb-Si based alloys by vanadium addition / Y. Guo, L. Jia, B. Kong, H. Zhang, H. Zhang // *Mater. Sci. Eng. A.* 2017. V.701. P.149—157.
95. Kang, Y. Microstructure and mechanical properties of Nb-Ti-Si-Al-Hf-xCr-yV multi-element in situ composite / Y. Kang, S. Qu, J. Song, Q. Huang, Y. Han // *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. V.534. P.323—328.
96. Tian, Y.X. Microstructure and room temperature fracture toughness of cast Nb_{ss}/silicides composites alloyed with Hf / Y.X. Tian, J.T. Guo, L.Z. Zhou, G.M. Cheng, H.Q. Ye // *Mater. Lett.* 2008. V.62. P.2657—2660.
97. Sekido, N. Fracture toughness and high temperature strength of unidirectionally solidified Nb-Si binary and Nb-Ti-Si ternary alloys / N. Sekido, Y. Kimura, S. Miura, F.G. Wei, Y. Mishima // *J. Alloys Compd.* 2006. V.425. P.223—229.
98. Guo, H. Microstructure evolution and room temperature fracture toughness of an integrally directionally solidified Nb-Ti-Si based ultrahigh temperature alloy / H. Guo, X. Guo // *Scripta Materialia.* 2011. V.64. P.637—640.
99. Sun, Z. Effects of B and Si on the fracture toughness of the Nb-Si alloys / Z. Sun, X. Guo, X. Tian, L. Zhou // *Intermetallics.* V.54. P.143—147.
100. Sha, J. Mechanical properties of as-cast and directionally solidified Nb-Mo-W-Ti-Si in-situ composites at high temperatures / J. Sha, H. Hirai, T. Tabaru, A. Kitahara, H. Ueno, S. Hanada // *Metall. Mater. Trans. A.* 2003. V.34. P.85—94.
101. Su, L. Improvement in the oxidation resistance of Nb-Ti-Si-Cr-Al-Hf alloys containing alloyed Ge and B / L. Su, L. Jia, J. Weng, Z. Hong, C. Zhou, H. Zhang // *Corros. Sci.* 2014. V.88. P.460—465.
102. Zhang, S. Effects of B addition on the microstructure and properties of Nb silicide based ultrahigh temperature alloys / S. Zhang, X. Guo // *Intermetallics.* 2015. V.57. P.83—92.
103. Zhang, S. Alloying effects on the microstructure and properties of Nb-Si based ultrahigh temperature alloys / S. Zhang, X. Guo // *Intermetallics.* 2016. V.70. P.33—44.
104. Zhang, S. Effects of Cr and Hf additions on the microstructure and properties of Nb silicide based ultrahigh temperature alloys / S. Zhang, X. Guo // *Mater. Sci. Eng. A.* 2015. V.638. P.121—131.
105. Shen, F. Microstructure and oxidation behavior of Nb-Si-based alloys for ultrahigh temperature applications : A comprehensive review / F. Shen, Y. Zhang, L. Yu, T. Fu, J. Wang, H. Wang, K. Cui // *Coatings.* 2021. V.11. Art.1373.
106. Venkatraman, M. The Cr-Ta (Chromium-Tantalum) system / M. Venkatraman, J.P. Neumann // *J. Phase Equilibria.* 1987. V.8. P.112—116.
107. Yao, J. Effect of molybdenum on the microstructure and oxidation behavior of hot-pressed TaCr₂ alloys / J. Yao, S. Lu, X. Xiao, L. Deng // *Met. Sci. Heat Treat.* 2019. V.61. P. 249—255.
108. Nie, X.W. First-principles studies on structural and electronic properties of TaCr₂ Laves phase / X.W. Nie, Y. Du, H.H. Xu // *Phys. B Condens. Matter.* 2010. V.405. P.4279—4282.
109. Xue, Y. Strengthening and toughening effects in laves phase Cr₂Ta/Cr in-situ composites by Si additions / Y. Xue, S. Li, Y. Wu, C. Liu, H. Liu, L. // *Vacuum.* 2020. V.174. Art.109202.
110. Bhowmik, A. Effect of Mo, Al and Si on the microstructure and mechanical properties of Cr-Cr₂Ta based alloys / A. Bhowmik, C.N. Jones, I.M. Edmonds, H.J. Stone // *J. Alloys Compd.* 2012. V.530. P. 169—177.
111. He, Y.H. Effects of processing on the microstructure and mechanical behavior of binary Cr-Ta alloys / Y.H. He, P.K. Liaw, Y. Lu, C.T. Liu, L. Heatherly, E.P. George // *Mater. Sci. Eng. A.* 2002. V.329—331. P.696—702.
112. Brady, M.P. Effects of Fe additions on the mechanical properties and oxidation behavior of Cr₂Ta Laves phase reinforced Cr / M.P. Brady, C.T. Liu, J.H. Zhu, P.F. Tortorelli, L.R. Walker // *Scr. Mater.* 2005. V.52. P.815—819.
113. Patent US6, 245,164B1. Dual-phase Cr-Ta alloys for structural applications / C.T. Liu [et al.]. 2001. Jun. 12.
114. Bhowmik, A. Microstructure and mechanical properties of two-phase Cr-Cr₂Ta alloys / A. Bhowmik, H.J. Stone // *Met. Mater. Trans. A.* 2012. V.43. P.3293—3292.
115. Yudin, S.N. Bulk Nb₃Al intermetallic compound: Synthesis and high-temperature properties / S.N. Yudin, A.V. Kasimtsev, A.V. Korotitskiy, T.A. Sviridova, G.V. Markova, S.S. Volodko, A.A. Nepapushev, D.O. Moskovskikh // *Mater. Sci. Eng. A.* 2020. V.790. Art.139715.
116. Gnanamoorthy, R. Microstructure and strength of binary and tantalum alloyed two-phase Nb_{ss}/Nb₃Al base alloys / R. Gnanamoorthy, S. Hanada // *Mater. Sci. Eng. A.* 1996. V.207. P.129—134.
117. Tabaru, T. High temperature strength of Nb₃Al-base alloys / T. Tabaru, S. Hanada // *Intermetallics.* 1998. V.6. P.735—739.
118. Shah, D.M. Evaluation of refractory intermetallics with A15 structure for high temperature structural applications / D.M. Shah, D.L. Anton // *Mater. Sci. Eng. A.* 1992. V.153. P.402—409.

УДК 669.049.44:669.25:539.3:548.5

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ЛИТЫХ СТЕРЖНЕЙ ИЗ Со-СПЛАВА 84КХСР, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОННОЙ ПЛАВКОЙ ПРИ РАЗНЫХ РЕЖИМАХ ОХЛАЖДЕНИЯ СТЕРЖНЯ¹

©2024 г. В.В. Молоканов, А.А. Алпатов, А.В. Крутилин, Н.А. Палий, М.А. Каплан, Т.Р. Чуева, П.П. Умнов

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
E-mail: molokano@imet.ac.ru

Поступила в редакцию 14 декабря 2023 г.

После доработки 4 марта 2024 г. принята к публикации 11 марта 2024 г.

С использованием установленного оптимального режима зонной плавки (ЗП) литого стержня из Со-сплава 84КХСР, обеспечивающего максимальную прочность, получена партия стержней, охлажденных в вакууме, гелии и воде. Проведено исследование структуры и механических свойств материала стержней при трехточечном изгибе и сжатии. Установлено, что при всех принятых режимах охлаждения в стержнях формируется структура одинакового типа, состоящая из продольно ориентированных игольчатых дендритов, плотно упакованных в дисперсной эвтектической матрице. Для всех использованных режимов получены высокие значения прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}^{\text{изг}} = 1970—2220$ МПа и сжатии $\sigma_{\text{сж}}^{\text{сж}} = 2300—2600$ МПа. При испытаниях на сжатие установлены экстремально высокие значения упругой деформации $\varepsilon = 2—3\%$ и низкий модуль упругости $E = 64$ ГПа. Общая обратимая деформация по характеру изменения близка к упругой и составляет 5—6%. Излом стержней хрупкий, следы пластической деформации отсутствуют. Отмечены перспективы использования высокопрочных сверхупругих бездефектных околоэвтектических литых стержней, полученных ЗП.

Ключевые слова: эвтектический сплав; структурное упрочнение; зонная плавка; прочность; сверхупругость; обратимая деформация.

Сплавы с аморфной и эвтектической структурой входят в группу многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов, обладающих новым сочетанием высоких механических свойств [1—4]. Механические свойства аморфных сплавов изучены достаточно подробно [5, 6]. Однако механические свойства эвтектических прекурсоров аморфных сплавов исследованы недостаточно. Этому мешает высокая хрупкость эвтектических сплавов, наличие газовой пористости и примесей в отливках.

Устранить пористость, повысить чистоту и механические свойства литых прекурсоров можно при использовании операции зонной плавки (ЗП). Такая технология получения эвтектических стержневых прекурсоров предложена авторами для получения бездефектных протяженных аморфных проводов методом Улитовского—Тейлора [7, 8].

Для получения магнитомягких аморфных лент и микропроводов в промышленности широко используется эвтектический Со-сплав 84КХСР. Литые стержни из этого сплава, имеющие стабильные геометрические параметры и не содержащие газовых пор и примесей, могут представлять практический интерес для использования в качестве конструкционных материалов. Повышение механических свойств эвтектических стержней, обработанных методом ЗП, возможно в результате реализации эффекта структурного упрочнения дендритами и способа охлаждения. В настоящей работе проведено исследование влияния условий охлаждения на структуру и механические свойства литых стержней из Со-сплава 84КХСР, подвергнутого оптимальному режиму ЗП.

Материалы и методика эксперимента. Слиток коммерческого сплава 84КХСР массой 2,5 кг расплавляли в корундовом тигле в лабораторной вакуумной печи в среде ар-

¹Работа выполнена в рамках государственных заданий №075-01176-23-00 и №075-00320-24-00.

гона. Исходную партию стержней диаметром 3 и длиной 300—350 мм получали всасыванием порций расплава из тигля в кварцевые трубки. Для обработки стержней с использованием ЗП применяли предложенный авторами метод вертикального перемещения кварцевой трубки со стержнем в вакуумированном стеклянном контейнере через одновитковый индуктор [7, 8].

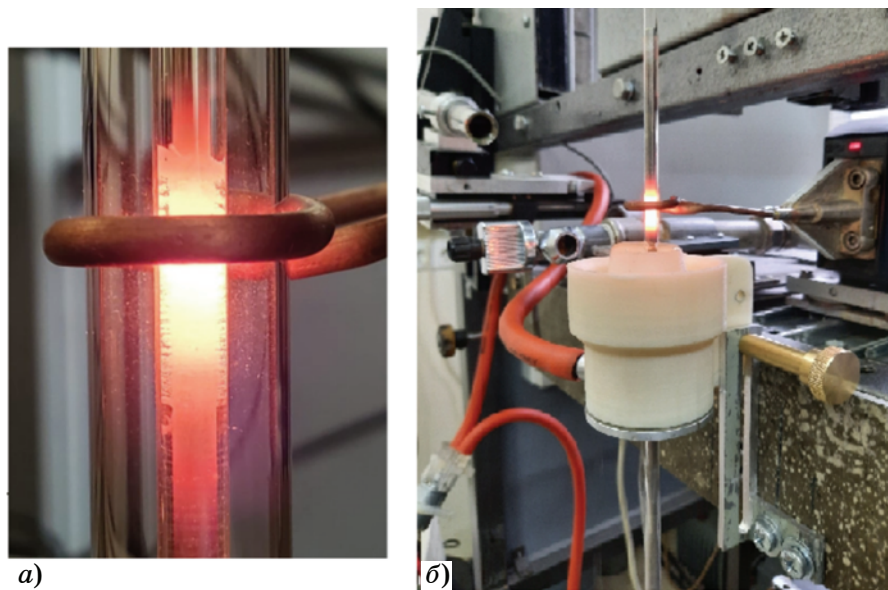
Первый проход ЗП проводили в трубке диаметром 3,7 мм для удаления внутренних газовых пор при температуре в зоне расплава $t_{з.р} = 1050$ °С и скорости перемещения зоны расплава через одновитковый индуктор $v_{з.р} = 35$ мм/мин. Стержни, полученные после первого прохода ЗП, использовали для второго прохода в трубках диаметром 4 мм. Часть стержней (6 штук) использовали для определения скорости перемещения зоны расплава в индукторе, обеспечивающей максимальную прочность стержня при изгибе. Остальные стержни использовали для определения влияния условий охлаждения стержня при ЗП на его структуру и свойства. Все эксперименты проводили при температуре зоны расплава 1150 °С, обеспечивающей оптимальные технологические свойства сплава 84КХСР.

Стержень в кварцевой трубке, размещенной в стеклянном герметичном контейнере (фиг. 1, а), при выходе из зоны нагрева охлаждался в вакууме или среде гелия.

При способе охлаждения стержня водой стеклянный контейнер не использовался. Содержащий зону расплава стержень в кварцевой трубке с аргоном перемещался через индуктор с заданной скоростью и далее проходил непрерывно через закалочное устройство с водой при температуре 7 °С (фиг. 1, б). Расстояние до поверхности воды, до четко фиксируемой визуальной поверхности раздела расплав—стержень составляло 2 мм (попытка введения закалочного устройства непосредственно в зону расплава сопровождалась образованием паровой рубашки, затрудняющей процесс охлаждения).

Стержни, полученные ЗП при разных режимах охлаждения, разрезали на 4—5 частей длиной около 50 мм, которые служили образцами при проведении механических испытаний на трехточечный изгиб. После испытаний половинки разрушенных образцов использовали для подготовки плоскопараллельных образцов высотой 12 мм для испытаний на сжатие, а также для изготовления продольных и поперечных шлифов для микроструктурного анализа. Для исследования структуры стержней в продольном направлении поверхностный металл с образцов механически удаляли до их центральной части.

Испытания на трехточечный изгиб и сжатие проводили при комнатной температуре на машине INSTRON 5848. Для испытаний



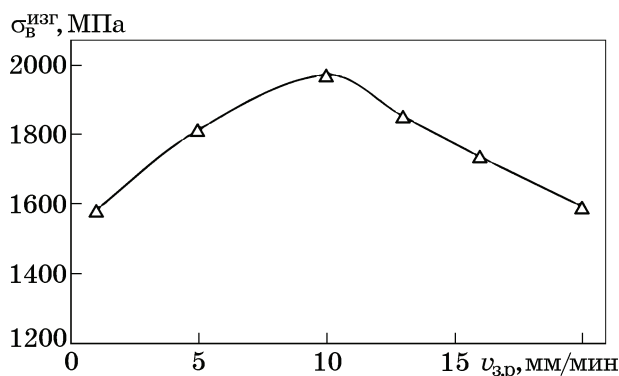
Фиг. 1. Охлаждение торца стержня после ЗП в закрытом стеклянном контейнере в вакууме или газовой среде гелия (а), в проточном слое воды (б)

на изгиб использовали платформу с двумя цилиндрическими опорами, закрепленными на расстоянии 40 мм. Процесс нагружения вели со скоростью 1 мм/мин до разрушения образца.

Испытания цилиндрических образцов на одноосное сжатие проводили со скоростью 1,2 мм/мин. Состояние образцов после разрушения фиксировали с помощью фотосъемки. Микроструктурный анализ шлифов после травления образцов в 8%-ном спиртовом растворе HNO_3 проводили с использованием оптического микроскопа Axiovert 25 CA Zeiss.

Результаты исследований и их обсуждение. На фиг. 2 приведены результаты исследования методом трехточечного изгиба механических свойств стержней, полученных ЗП, в зависимости от скорости перемещения зоны расплава $v_{з.р}$ при температуре расплава $t_{з.р} = 1150^\circ\text{C}$.

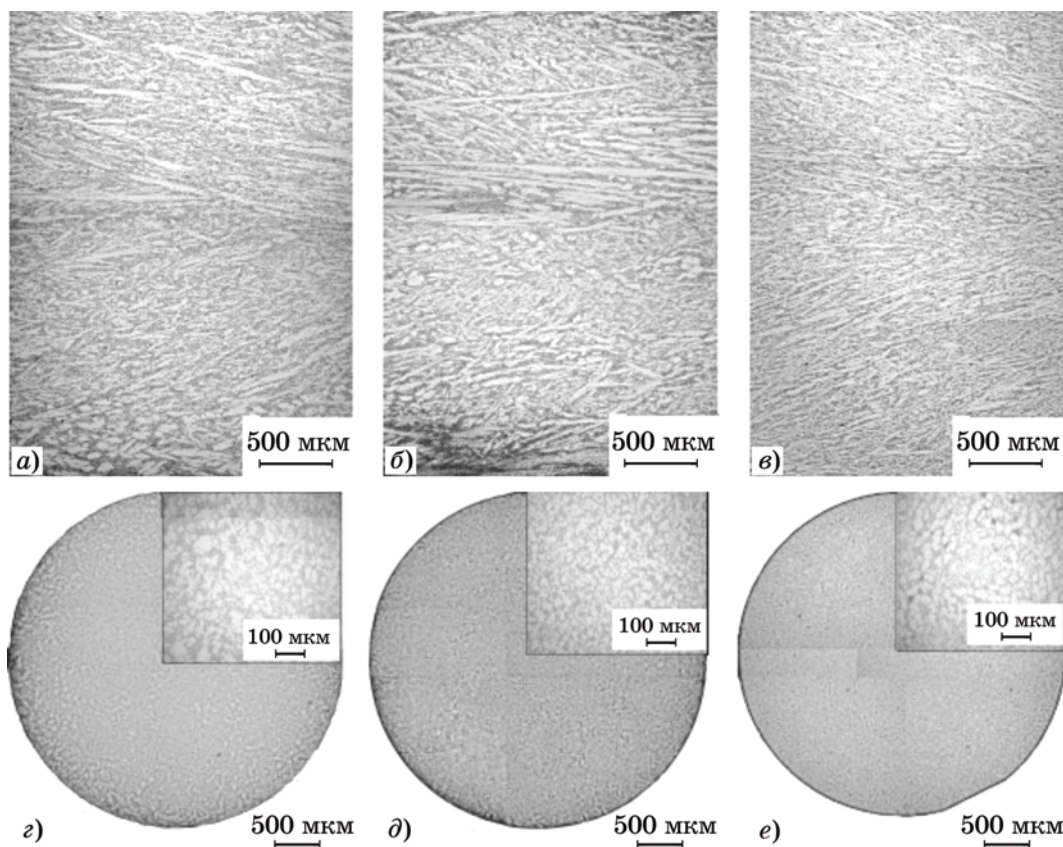
Отмечается существенный рост прочности до $\sigma_{\text{в}}^{\text{изг}} = 1970$ МПа при увеличении скорости $v_{з.р}$ от 1 до 10 мм/мин. При дальнейшем увеличении скорости в интервале 10—



Фиг. 2. Характер изменения прочности стержня из сплава 84КХСР при изгибе от скорости перемещения зоны расплава через одновитковый индуктор (температура зоны расплава $t_{з.р} = 1150^\circ\text{C}$)

20 мм/мин прочность плавно снижается. Установленный режим ведения процесса ЗП, обеспечивающий наиболее высокие значения прочности, использовали в дальнейших экспериментах.

Выполнено исследование структуры и механических свойств литых стержней из Со-сплава 84КХСР, полученных ЗП по опти-



Фиг. 3. Микроструктура продольного (а—в) и поперечного (г—е) сечений стержней из сплава 84КХСР, полученных ЗП при охлаждении стержня в вакууме (а, г), гелии (б, д), воде (в, е). На врезках на г—е приведены фрагменты структуры с большим увеличением. Температура расплава 1150°C , скорость перемещения зоны расплава 10 мм/мин

мальному режиму, при использовании разных способов охлаждения стержня. На фиг. 3 показаны микроструктуры стержней в продольном и поперечном сечениях, полученные при охлаждении стержня после ЗП в вакууме (а), гелии (б), воде (в).

Из результатов микроструктурного анализа следует, что в продольном и поперечном направлениях микроструктура характеризуется равномерным распределением по объему стержней. Градиентная структура, формирующаяся при неравномерном охлаждении и вызывающая неравномерное распределение свойств, отсутствует.

Установлено, что в стержнях, полученных с разной скоростью охлаждения, сохраняется одинаковый тип структуры: продольно ориентированные игольчатые дендриты располагаются в дисперсной эвтектической матрице. Очевидно, что направленный рост дендритов в расплаве контролируется механизмом диффузии и ограничивается временем существования зоны расплава, т.е. скоростью перемещения зоны. Увеличение скорости охлаждения при переходе от вакуума к воде (см. фиг. 3) сопровождается повышением

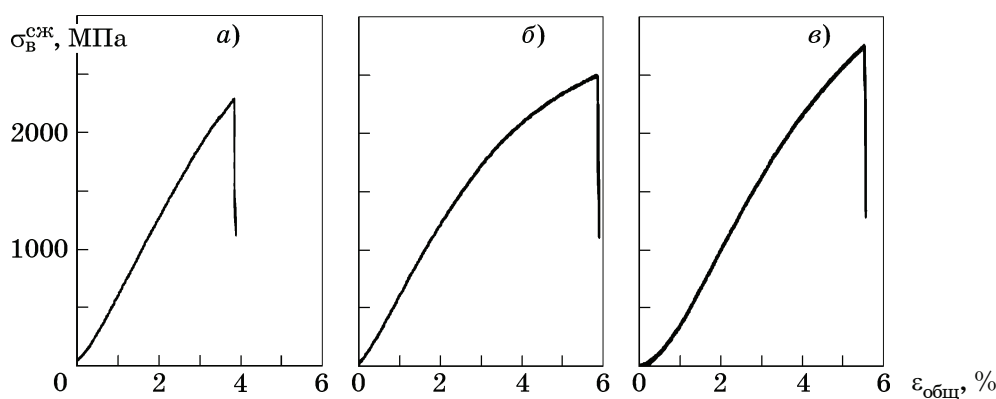
плотности дендритов, обусловленным ростом числа центров кристаллизации на границе раздела расплава с кристаллическим стержнем.

Результаты механических испытаний на сжатие и трехточечный изгиб стержней, полученных ЗП, при охлаждении в вакууме, гелии и воде приведены в таблице и на фиг. 4 и 5.

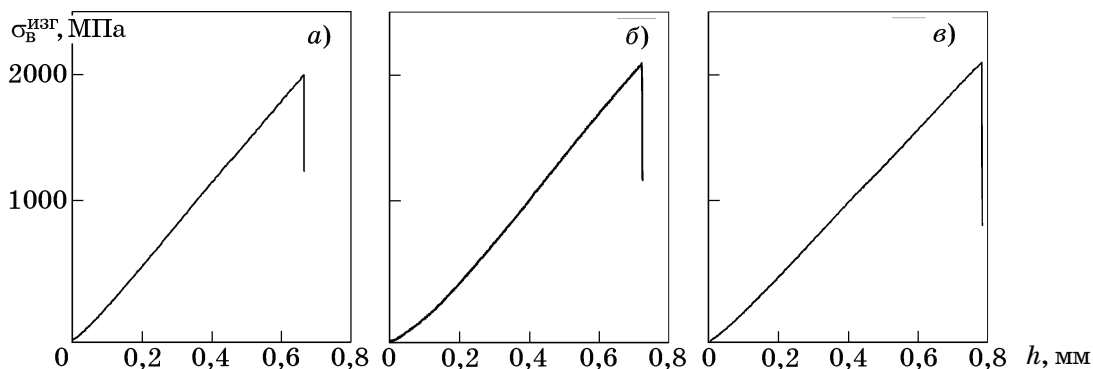
При испытаниях стержней на сжатие высокие значения прочности (2300—2700 МПа), упругой деформации ($\varepsilon = 2\text{—}3\%$) и

Механические свойства стержней из сплава 84КХСР, полученных ЗП ($t = 1150^\circ\text{C}$, $v_{\text{з.р}} = 10\text{ мм/мин}$), при охлаждении в вакууме, гелии и воде

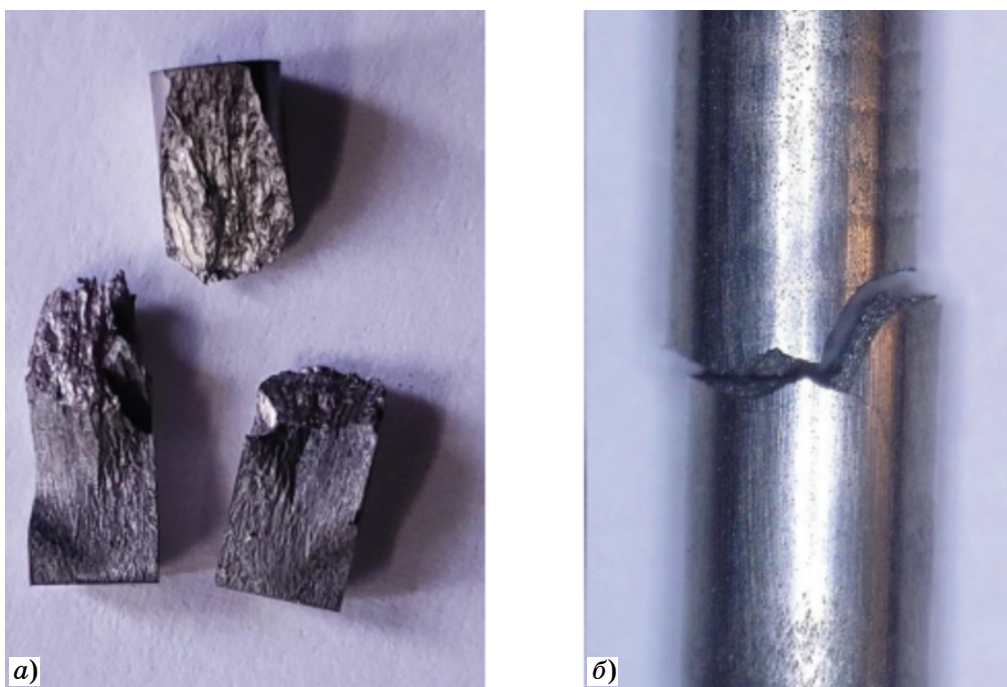
Охлаждающая среда	Вид механического воздействия					
	сжатие				изгиб	
	$\sigma_{\text{в}}^{\text{сж}}$, МПа	$\varepsilon_{\text{упр}}$, %	$\varepsilon_{\text{общ}}$, %	E , ГПа	$\sigma_{\text{в}}^{\text{изг}}$, МПа	h , мм
Вакуум	2320	2,9	3,7	64	1970	0,72
Гелий	2510	2,4	5,6	64	2040	0,69
Вода	2730	2,3	5,5	64	2220	0,80



Фиг. 4. Зависимость прочности при сжатии $\sigma_{\text{в}}^{\text{сж}}$ от степени общей деформации $\varepsilon_{\text{общ}}$ стержней из сплава 84КХСР, полученных ЗП, при охлаждении в вакууме (а), гелии (б), воде (в)



Фиг. 5. Зависимость прочности при изгибе $\sigma_{\text{в}}^{\text{изг}}$ от величины стрелы прогиба h для стержней из сплава 84КХСР, полученных ЗП, при охлаждении в вакууме (а), гелии (б), воде (в)



Фиг. 6. Фрактограммы изломов образцов из Со-сплава после сжатия (а) и трехточечного изгиба (б)

низкий модуль упругости ($E = 64$ ГПа) фиксируются для всех режимов охлаждения стержня. При этом общая деформация стержней по характеру изменения близка к упругой и при разрушении достигает значения $\varepsilon_{\text{общ}} = 4\text{—}6\%$ (см. таблицу и фиг. 4, а—в).

Совместное рассмотрение приведенных на фиг. 5, а—в и в таблице данных показывает, что для всех использованных режимов фиксируется линейный характер изменения прочности при изгибе, свидетельствующий о наличии упругой деформации стержней вплоть до разрушения. При всех режимах охлаждения сохраняются высокие значения прочности $\sigma_{\text{в}}^{\text{изг}} = 1970\text{—}2220$ МПа. Отмечено небольшое увеличение стрелы прогиба стержня до $h = 0,8$ мм, полученного закалкой в воде (см. фиг. 5, в и таблицу), которое может быть обусловлено ростом плотности сформированных дендритов.

Фрактографический анализ образцов после сжатия и изгиба указывает на отсутствие пластической деформации при разрушении (фиг. 6).

Установлено, что образцы стержней, полученных по разным режимам ЗП, имеют одинаковый характер разрушения без следов пластической деформации. Как при сжатии, так и при изгибе разрушение происходит в две стадии. При изгибе (фиг. 6, б) на первой стадии на поверхности стержня образуются одна или две сходящихся трещины, направ-

ленные в глубь стержня под углом, близким к 45° . На второй стадии происходит долом. При сжатии (фиг. 6, а) долом происходит по плоскости, проходящей вдоль центральной оси стержня. Из-за высокой запасенной упругой энергии сжатия при разрушении стержня образуется несколько осколков.

Полученные результаты позволяют заключить, что важной отличительной особенностью исследованного эвтектического сплава является наличие большого эффекта сверхупругости при сжатии. На фиг. 4, а—в общую область деформации можно разделить на две зоны: зону упругой деформации $\varepsilon = 2\text{—}3\%$ и зону обратимой деформации $\varepsilon = 3\text{—}6\%$. Зона упругой деформации соответствует упругому смещению атомов в решетке под действием сжимающих нагрузок. Зона обратимой деформации обусловлена упругим смещением структурных элементов стержня. Рост нагрузок в этой зоне может приводить к появлению бочкообразного расширения образца, образованию поверхностной трещины и продольному разрушению с образованием осколков.

Выводы. 1. Показано, что зонная плавка (ЗП) позволяет получать протяженные беспримесные литые стержни из Со-сплава 84КХСР с высоким уровнем механических свойств. Важной особенностью исследованного околоэвтектического Со-сплава 84КХСР являются высокие прочностные и особенно упругие

свойства при сжатии и изгибе в широком интервале приложенных напряжений.

2. Высокий уровень механических свойств стержня, полученного ЗП, обеспечивается за счет формирования структуры, состоящей из игольчатых дендритов, продольно ориентированных в эвтектической матрице. Способ охлаждения стержня не оказывает существенного влияния на прочностные свойства стержня при изгибе и сжатии.

3. Такие особые механические свойства литых стержней, прошедших обработку ЗП, открывают перспективы создания новых видов инструментов и изделий с высокой стойкостью к ударным и термическим воздействиям, сохраняющих работоспособность в условиях критически высоких сжимающих напряжений и напряжений изгиба.

4. Полученные результаты показывают, что для повышения прочностных и упругих свойств стержней в условиях изгиба целесообразно применять режим ЗП с охлаждением в воде.

5. При сжатии стержня условия охлаждения не оказывают влияния на прочность и величину упругой и общей деформации. В этом случае предпочтительнее использовать вакуумный вариант ведения ЗП, обеспечивающий высокую степень очистки от примесей и полное устранение газовой пористости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Senkov, O.N. Refractory high-entropy alloys / O.N. Senkov, G.B. Wilks, D.B. Miracle, C.P. Chuang, P.K. Liaw // *Intermetallics*. 2010. V.18. №9. P.1758—1765. DOI : 10.1016/j.intermet.2010.05.014.
2. Takeuchi, A. Entropies in alloy design for high-entropy and bulk glassy alloys / A. Takeuchi, K. Amiya, T. Wada, K. Yubuta, W. Zhang, A. Makino // *Entropy*. 2013. V.15. №9. P.3810—3821. DOI : 10.3390/e15093810.
3. Inoue, A. Bulk glassy alloys : historical development and current research / A. Inoue // *Engineering*. 2015. V.1. №2. P.185—191. DOI : 10.15302/J-ENG-2015038.
4. Shang, Y. Mechanical behavior of high-entropy alloys : A review / Y. Shang, J. Brechtel, C. Pistidda, P.K. Liaw // *High-Entropy Mater. : Theory, Experiments, and Applications*. — [S.l.] : Springer Cham., 2021. P.435—522. DOI : 10.1007/978-3-030-77641-1_10.
5. Qiao, J.C. Structural heterogeneities and mechanical behavior of amorphous alloys / J.C. Qiao, Q. Wang, J.M. Pelletier, H. Kato, R. Casalini, D. Crespo, E. Pine-da, Y. Yao, Y. Yang // *Progr. Mater. Sci.* 2019. V.104. P.250—329. DOI : 10.1016/j.pmatsci.2019.04.005.
6. Zhai, H. A strategy for designing bulk metallic glass composites with excellent work-hardening and large tensile ductility / Zhai H., Wang H., Liu F. // *J. Alloys Comp.* 2016. V.685. P.322—330. DOI : 10.1016/j.jallcom.2016.05.290.
7. Молоканов, В.В. Повышение качества литых стержневых прекурсоров, используемых для получения аморфных микропроводов методом Улитовского—Тейлора / В.В. Молоканов, А.А. Алпатов, А.В. Крутилин, Н.А. Палий, М.А. Каплан, И.В. Смирнов, О.С. Антонова // *Электromеталлургия*. 2022. №11. С.21—29. DOI : 10.31044/1684-5781-2022-0-11-21-29.
8. Пат. RU 2796511. МПК : С30В 13/16. Способ зонной плавки для получения бездефектных литых стержней и прекурсоров / Алпатов А.А., Молоканов В.В., Крутилин А.В., Палий Н.А. Заявитель и патентообладатель ИМЕТ РАН. — №2022126222 ; заявл. 07.10.2022 ; опублик. 24.05.2023. Бюл. №15.

УДК 669.294:616-001.2

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И МИКРОТВЕРДОСТИ ТАНТАЛА В УСЛОВИЯХ ИМПУЛЬСНЫХ ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ РАЗНОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ¹

©2024 г. И.В. Боровицкая^{1*}, В.Н. Пименов^{1*}, С.А. Масляев^{1*}, Е.В. Демина^{1*},
А.С. Демин^{1*}, Е.В. Морозов^{1*}, Н.А. Епифанов^{1*}, А.Б. Михайлова^{1*},
С.В. Латышев^{1*,2*}, Г.Г. Бондаренко^{3*}, Е.В. Матвеев^{4*}, А.И. Гайдар^{4*}

^{1*}ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
E-mail: symp@imet.ac.ru

^{2*}Московский технический университет связи и информатики, Москва
E-mail: latyshevsv@rambler.ru

^{3*}Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва
E-mail: bondarenko_gg@rambler.ru

^{4*}Научно-исследовательский институт перспективных материалов и технологий, Москва
E-mail: niipmt@mail.ru

Поступила в редакцию 21 ноября 2023 г.

После доработки 14 декабря 2023 г. принята к публикации 27 декабря 2023 г.

Проведено исследование воздействия импульсных потоков высокотемпературной плазмы и ионов D^+ и He^+ , генерируемых в двух установках Плазменный фокус с энергозапасом E до ~1 МДж (установка ПФ-1000) и $E \approx 5$ кДж (ПФ «Вихрь»), на листовые образцы из тантала. Определены общие черты и различия в изменении микроструктуры, текстуры и микротвердости их поверхностных слоев после облучения. Выполнено численное моделирование воздействия быстрых ионов D^+ и He^+ на танталовую мишень в условиях, соответствующих проведенным экспериментам. Расчеты показали, что при облучении в режиме, реализованном на более мощной установке ПФ-1000, за 1 импульс испаряется поверхностный слой ~6 мкм, что превышает глубину проникновения ионов D^+ и He^+ с энергией 100 кэВ в танталовую мишень (1,1 мкм для D^+ и 0,6 мкм для He^+). В то же время в более мягком режиме облучения с использованием установки ПФ «Вихрь» толщина испаренного слоя (~0,5 мкм) меньше глубины проникновения ионов. Следствием этого являются более выраженные изменения в микроструктуре после облучения в ПФ «Вихрь»: появление множества кратеров (следов выхода имплантированного газа) и микротрещин, образованию которых способствуют дополнительные напряжения, создаваемые этими газами в тантале, а также термические напряжения, возникающие на стадии охлаждения. Имплантация газовых ионов приводит к увеличению микротвердости поверхностного слоя в образцах, облученных гелием или дейтерием в экспериментах на ПФ «Вихрь», в то время как после облучения дейтерием в установке ПФ-1000 микротвердость или не меняется, или незначительно снижается. В поверхностных слоях облученных образцов формируется текстура, обусловленная направленным теплоотводом при охлаждении и кристаллизации оплавленного слоя. Основной чертой изменений является увеличение интенсивности рефлексов от семейства плоскостей {211}, более выраженное в образцах, облученных в ПФ «Вихрь». Исследовано влияние типа рабочего газа (дейтерия или гелия) на микроструктуру, текстуру и микротвердость поверхностного слоя после облучения образцов тантала в установке ПФ «Вихрь». Заметной разницы в изменениях морфологии поверхности и текстуры при использовании дейтерия или гелия не обнаружено. В то же время микротвердость значительно больше повышается при использовании в качестве рабочего газа гелия, чем при использовании дейтерия.

Ключевые слова: импульсные потоки; дейтериевая и гелиевая плазма; ионы дейтерия и гелия; плазменный фокус; плавление; испарение; кристаллизация; микроструктура.

Тантал перспективен для использования в тех отраслях промышленности, где мате-

риал будет эксплуатироваться при высоких рабочих температурах и высоких механических нагрузках, в частности, в ядерной и термоядерной энергетике [1]. В этом отношении важным является характерный для тан-

¹Работа выполнена по государственному заданию №075-01176-23-00 и поддержана Международным Агентством по Атомной Энергии (грант IAEA CRP № 24080).

тала быстрый спад наведенной активности, что позволяет отнести его к малоактивируемым материалам [2] и использовать в качестве материала для органов регулирования ядерных реакторов на быстрых нейтронах [3, 4]. В ряде работ [5, 6] тантал предлагается применять в качестве промежуточного слоя, соединяющего вольфрам (который в современных проектах термоядерных реакторов ДЕМО рассматривается как материал первой стенки) с малоактивируемой ферритно-мартенситной сталью, также используемой в качестве конструкционного материала. Как показано в работе [7], такие слои эффективно снижают напряжения между вольфрамом и сталью. Помимо этого исследуется применение наряду с вольфрамом тантала в качестве материала нейтронпроизводящих мишеней в разных источниках нейтронов [8—11]. Уступая вольфраму по температуре плавления ($t_{\text{пл}}^{\text{Ta}} = 2996$ °С в сравнении с $t_{\text{пл}}^{\text{W}} = 3422$ °С), он превосходит его по пластичности, технологическим свойствам, свариваемости, коррозионной стойкости [12]. Поскольку при облучении мишени будут накапливаться радиационные дефекты, влияющие, в свою очередь, на физико-химические и механические свойства материала, в работе [8] проводилась соответствующая оценка радиационной стойкости тантала и его сплавов. Было показано, например, что наилучшим сочетанием прочности и пластичности после нейтронного облучения до дозы 0,14 с.н.а. обладает сплав Та-1% W и сделан вывод, что этот сплав не потеряет пластичность и при более высокой дозе облучения. В работе [9] проведена оценка поведения гелия, который будет накапливаться в тантале в качестве элемента-трансмутанта, и расчетным путем определено более затрудненное формирование кластеров гелия в тантале, чем в вольфраме.

В целом поведение тантала в условиях воздействия высоких температур, напряжений, радиационных нагрузок, газообразных элементов-трансмутантов представляет значительный практический интерес, однако данных об этом в настоящее время недостаточно. Как показано ранее [13—15], для тестирования материалов — кандидатов для применения в ядерных и термоядерных реакторах — можно использовать установки «Плазменный фокус» (ПФ). В установках ПФ исследовалось поведение ряда металлических материалов (W, V, Nb, стали, сплавы

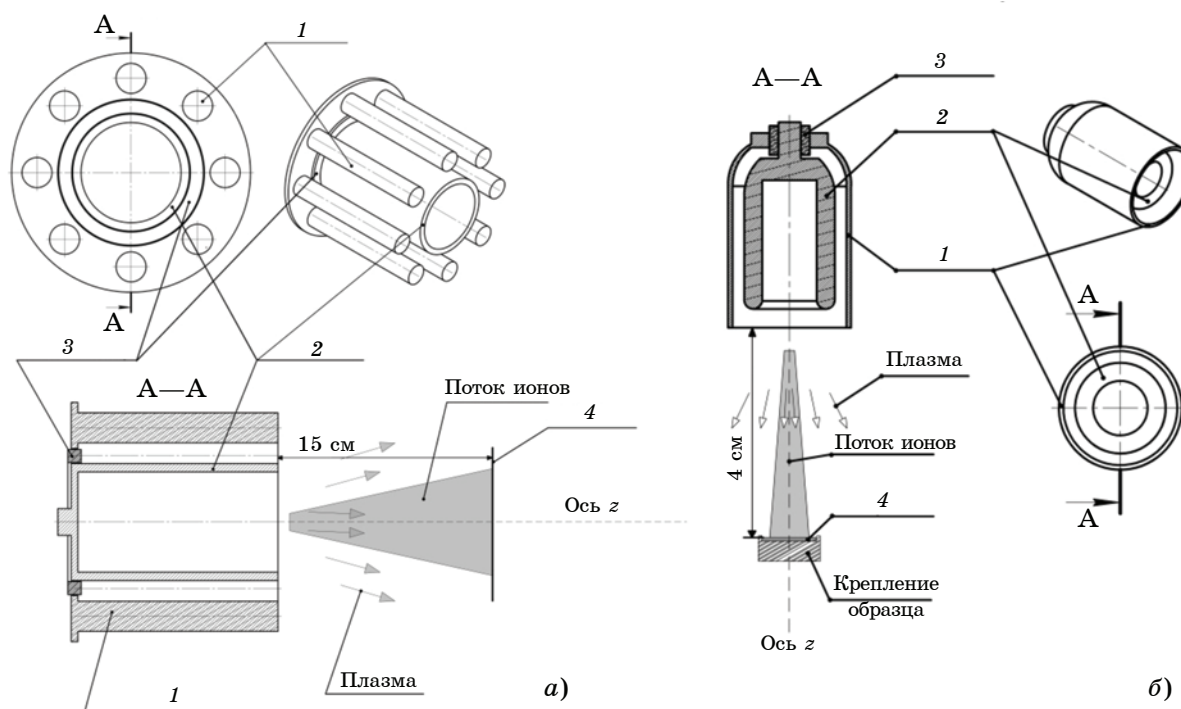
Cu, Ni, Ti [14—21]) в условиях облучения импульсными потоками плазмы и ионов. Из анализа полученных данных следует, что характер происходящих в облучаемом материале изменений зависит от множества факторов, в частности, природы и предварительной обработки материала, параметров облучения, типа рабочего газа и др. Для исследования механизмов изменения структуры и свойств материалов под действием рассматриваемых высокоэнергетических потоков нужен большой объем экспериментальных данных.

В настоящей работе исследовали изменение структурных характеристик и микротвердости в поверхностном слое тантала под действием импульсных потоков высокотемпературной плазмы и быстрых высокоэнергетических ионов, генерируемых в установках ПФ.

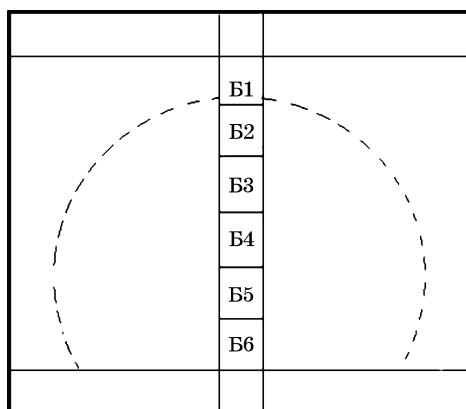
Материал и методика экспериментов и исследований. Эксперименты по облучению образцов тантала проводили на двух установках: ПФ-1000 (запасенная энергия до $E \approx 1$ МДж) [22] и ПФ «Вихрь» ($E \approx 5$ кДж) [14, 15].

Образцы, облучаемые в рабочей камере установки ПФ-1000, представляли собой широкие пластины размером $100 \times 90 \times 0,20$ мм, края которых зажимались в алюминиевом держателе. Пластины размещались в катодной зоне рабочей камеры на расстоянии 15 см от анода нормально к падающему потоку энергии (фиг. 1, а). После облучения из пластин вырезались образцы размером 10×10 мм в соответствии со схемой, представленной на фиг. 2 для пластины №2 (табл. 1). При этом образцы, вырезанные из центра облученной области, подверглись максимальному энергетическому воздействию в отличие от образцов из периферийной зоны. Число импульсных воздействий на каждую из двух танталовых пластин №1 и №2 (образцы соответственно А1—А6 и Б1—Б6 в табл. 1) составляло $N = 4$. Облучение двух одинаковых пластин тантала имело целью подтвердить устойчивость полученных результатов.

Образцы для облучения в установке ПФ «Вихрь» имели размеры $15 \times 15 \times 0,20$ мм, их размещали в катодной зоне камеры на расстоянии 4 см от анода (фиг. 1, б). При импульсном облучении образцов тантала варьировали число импульсных воздействий N от 12 до 30. Режимы облучения образцов представлены в табл. 1.



Фиг. 1. Схема облучения тантала в установках ПФ-1000 (а) и ПФ «Вихрь» (б): 1 — катод; 2 — анод; 3 — изолятор; 4 — образец



Фиг. 2. Схема разрезания пластин, облученных в установке ПФ-1000. Штриховой линией показана область интенсивного воздействия на пластину плазмы и ионов. Образцы B1 и B2 располагались на периферии облучаемой области, а образцы B4 и B5 — в центре. Верхняя и нижняя части пластин были зажаты в держателе и не подвергались облучению

Таблица 1

Условия облучения* образцов тантала в установках ПФ-1000 и ПФ «Вихрь»

Обозначение образцов	Рабочий газ	N	l, см	Плазма		Ионы	
				q, Вт/см ²	τ _p , нс	q, Вт/см ²	τ _i , нс
Установка ПФ-1000: Пластина №1 (образцы А1—А6)	Дейтерий	4	15	10 ¹⁰	200	10 ¹¹	100
Пластина №2 (образцы В1—В6)	Дейтерий	4	15	10 ¹⁰	200	10 ¹¹	100
Установка ПФ «Вихрь»**: 1 (4см/15имп./D)	Дейтерий	15	4	10 ⁸	50	2·10 ⁹	20
2 (4см/30имп./D)	Дейтерий	30	4	10 ⁸	50	2·10 ⁹	20
3 (4см/2имп./He)	Гелий	12	4	10 ⁸	50	2·10 ⁹	20
4 (4см/30имп./He)	Гелий	30	4	10 ⁸	50	2·10 ⁹	20

*N — число импульсных воздействий; l — расстояние от образца до анода; q — плотность потока; τ_p — длительность воздействия плазмы; τ_i — длительность воздействия пучка быстрых ионов D⁺ и He⁺.

**Для образцов 1—4, облученных в ПФ «Вихрь» в скобках: расстояние от анода/число импульсов облучения/рабочий газ.

Температура вторичной плазмы, толщина слоев испарения и плавления, длительность существования жидкого слоя, давление ударной волны

Установка	Рабочий газ	q_0 , Вт/см ²	τ , нс	T , эВ	$L_{ж}$, мкм	$t_{ж}$, мкс	$L_{исп}$, мкм	$P_{уд}$, ГПа
ПФ «Вихрь»	D	$2 \cdot 10^9$	20	4	2,3	0,2	0,7	2,5
	He	$2 \cdot 10^9$	20	5	2,0	0,15	0,5	2,1
ПФ-1000	D	10^{11}	100	30	12	8	6	14

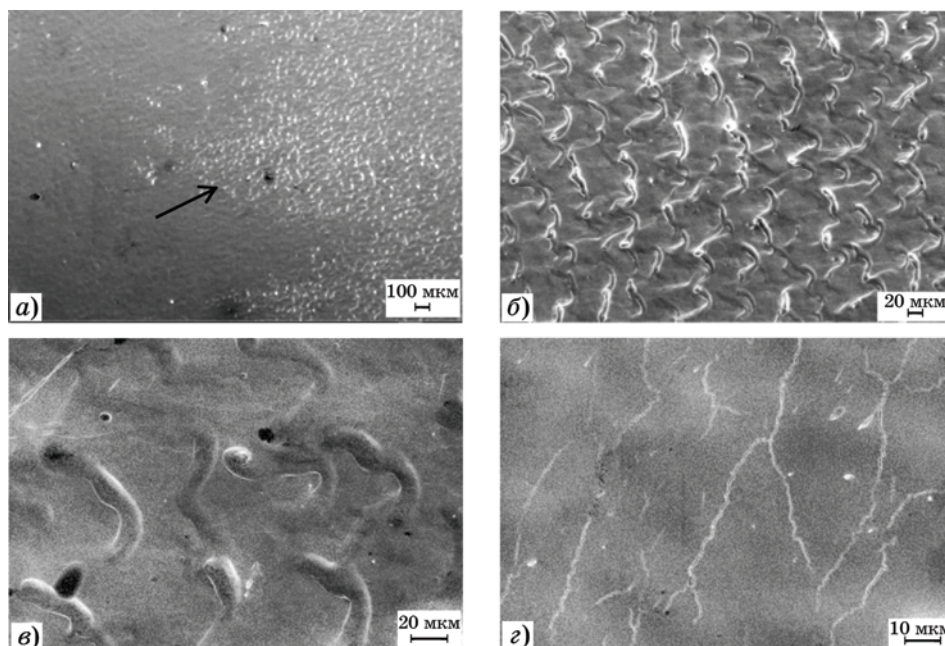
После экспериментов образцы исследовали в растровом электронном микроскопе EVO 40 фирмы Zeiss, оснащенном приставкой для рентгеноспектрального анализа. Регистрация рентгеновских дифракционных спектров исходных образцов и образцов после радиационного воздействия проведена в CuK_α -излучении на приборе Shimadzu XRD-6000. Интервал углов съемки $2\theta = 36,0\text{—}123,0$ град., шаг 0,04 град., скорость 3 град./мин. Исследования фазового состава и определение периодов решетки образцов выполнены с использованием базы данных ICDD в программном комплексе Sieve. Периоды решетки рассчитаны в результате уточнения кристаллической структуры по методу Ритвельда в программном комплексе MAUD.

Микротвердость определяли методом восстановленного отпечатка на микротвердомере Shimadzu DUN-211S (Япония) с использованием алмазного индентора Виккерса с квадратным основанием (угол между гранями 136°) по стандартам [23, 24] при нагрузках $F_{\max} = 490$ мН (50 гс) и 160 мН (16 гс) и длительности выдержки 5 с. Микротвердость рассчитывалась по формуле $HV = 189,1 F_{\max} / L^2$, где $F_{\max}$ — максимальная нагрузка, мН; L — длина диагонали восстановленного отпечатка, мкм. Значение каждого из параметров определено по результатам обработки десяти отдельных измерений. Относительная погрешность результатов измерений микротвердости составляет около 6% при доверительной вероятности $P = 0,95$. Для перевода значений микротвердости из единиц по шкале Виккерса (HV) в СИ (МПа) используется коэффициент 9,807 [25].

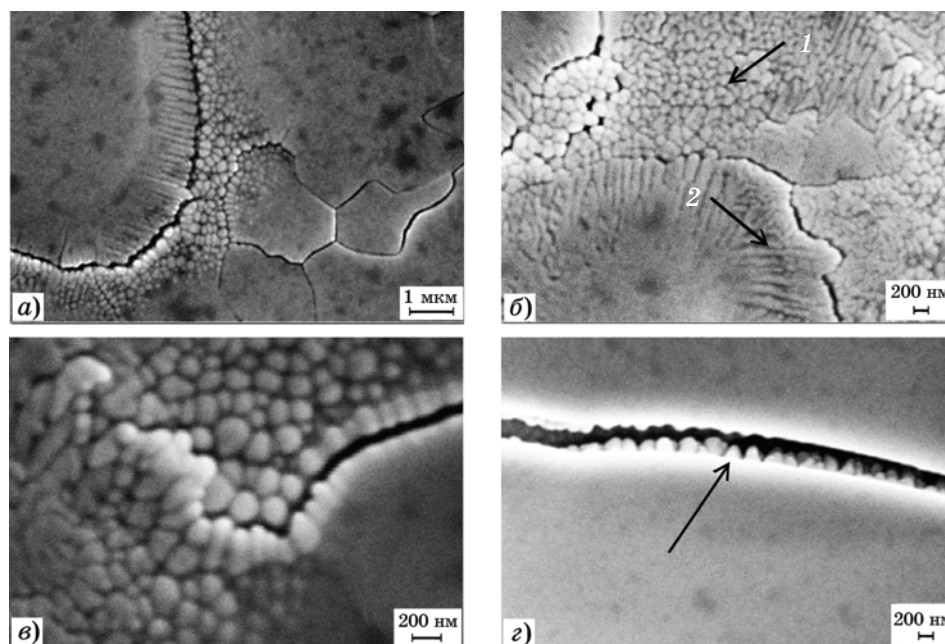
Результаты исследований и их обсуждение. Численное моделирование воздействия пучка быстрых ионов на тантал в установках ПФ «Вихрь» и ПФ-1000. Выполнено численное моделирование воздействия быстрых ионов дейтерия и гелия на центральную часть танталовой мишени в

установках ПФ «Вихрь» и ПФ-1000 на основе уравнения теплопроводности с учетом поглощения энергии ионного пучка и потерь в виде теплового излучения по методике, предложенной в работах [26, 27]. Пробеги ионов дейтерия и гелия с энергией $E = 100$ кэВ в тантале составляют $d \approx 1,1$ мкм для дейтерия и $\sim 0,6$ мкм для гелия [28]. Длительность воздействия пучка быстрых ионов в установке ПФ «Вихрь» $\tau \approx 20$ нс, в установке ПФ-1000 $\tau \approx 100$ нс. Плотность потока энергии быстрых ионов в первом случае $q_0 \approx 2 \cdot 10^9$ Вт/см², во втором $q_0 \approx 10^{11}$ Вт/см². Форма импульса ионного пучка задавалась полусинусоидой $q(t) = q_0 \sin(\pi t / \tau)$. При расчете учитывали, что в центральной части мишени основное воздействие потоков энергии на материал определяется пучком быстрых ионов. Результаты расчетов приведены в табл. 2, в которой T — максимальная температура вторичной плазмы мишени, образующейся при испарении материала [26]; $L_{ж}$ — толщина жидкого слоя с учетом возврата теплоты вторичной плазмы после окончания действия ионного пучка; $t_{ж}$ — длительность существования жидкого слоя; $L_{исп}$ — толщина испаренного слоя мишени за один импульс; $P_{уд}$ — амплитуда давления ударной волны в конце действия ионного пучка.

Исследование микроструктуры. Облучение в установке ПФ-1000. Энергетическое воздействие на широкую пластину тантала было неоднородным по ее площади и, соответственно, изменение морфологии поверхности сильно различалось по мере удаления от ее центра (фиг. 3, а). В центральной области гораздо сильнее выражен волнообразный рельеф (фиг. 3, б, в), обусловленный радиальным распространением ударной волны (УВ) по оплавленной поверхности облученного образца. Этот «радиальный эффект» связан с тем, что наиболее мощный поток ионов, генерирующий УВ, сосредоточен вблизи оси камеры ПФ [18, 26, 27]. На перифе-



Фиг. 3. Типичный характер морфологии поверхности образцов тантала, вырезанных из разных участков пластины, облученной в установке ПФ-1000: *а* — граница оплавленной области (указана стрелкой); *б*, *в* — центр (оплавленная область); *г* — периферия (слабое оплавление и микротрещины)



Фиг. 4. Мелкоячеистая структура в центральной части поверхностного слоя образца тантала (пластина №2, образец Б5 на фиг. 2), облученного в установке ПФ-1000 при $q_0 \approx 10^{11}$ Вт/см²; $\tau \approx 100$ нс; $N = 4$

рии облученного участка во многих местах по границам исходных деформированных зерен появляется сетка микротрещин (фиг. 3, *г*). В приповерхностном слое в результате сверхбыстрого плавления и кристаллизации формируется мелкоячеистая структура (фиг. 4, *а–г*). Форма ячеек в основном близка к равноосной (1 на фиг. 4, *б*) или реже к цилиндрической (2 на фиг. 4, *б*). Размер равноосных ячеек не превышает 200 нм (фиг.

4, *в*). Примерно такую же структуру можно увидеть в местах, где образовались трещины, т.е. на некоторой глубине (показано стрелкой на фиг. 4, *г*). При этом размер исходных зерен (несколько микрометров) примерно на порядок больше размера ячеек и практически не меняется после обработки в ПФ (см. фиг. 4, *а*). Согласно существующим теоретическим представлениям [29] с увеличением степени переохлаждения расплава

размер критического зародыша уменьшается, и становится возможным зарождение и рост кристаллов из большего числа центров кристаллизации, что при высокой скорости затвердевания приводит к появлению наблюдаемой нами мелкоячеистой структуры.

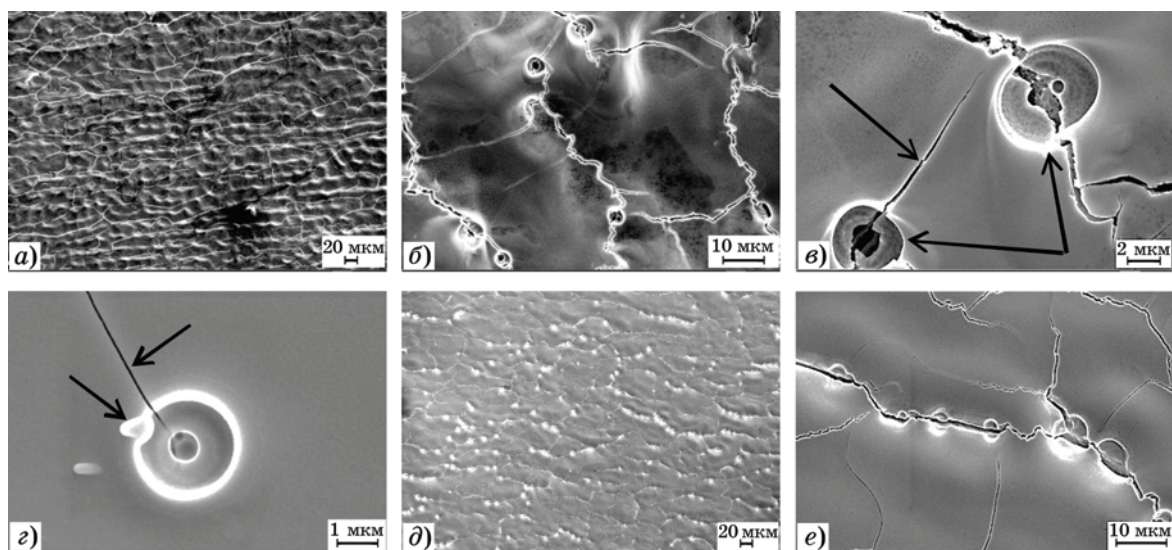
Полученные результаты хорошо согласуются с данными ранее проведенных исследований по обработке в установке ПФ ряда других металлов и сплавов — коррозионно-стойких сталей, ванадия, ниобия, сплавов меди и никеля [13, 16—20]. Образование столбчатых кристаллов, ориентированных перпендикулярно облучаемой поверхности, наблюдали в поверхностном слое вольфрама при его оплавлении импульсными потоками лазерного излучения [21] и дейтериевой плазмы в квазистационарном ускорителе КСПУ-Т [30].

Облучение в установке ПФ «Вихрь». Поверхность образцов в этом случае имеет более выраженный волнообразный рельеф, содержит микротрещины и кратеры — следы выхода газов (фиг. 5) в сравнении с изменениями, наблюдаемыми в режиме облучения, реализованном в установке ПФ-1000. Это может быть связано с разницей в толщине испаренного и оплавленного слоев. Согласно расчетам (см. табл. 2) при облучении в камере ПФ-1000 за 1 импульс испаряется слой ~6 мкм при глубине пробега ионов дейтерия в тантале ~1,1 мкм, а при облучении в установке ПФ «Вихрь» испаряется слой всего ~0,7 мкм. Таким образом, слой, в который проникли ионы D^+ в сопоставляемых режи-

мах облучения тантала, в установке ПФ-1000 испарялся, а в камере ПФ «Вихрь» не испарялся. Имплантированные в материал ионы рабочего газа перераспределяются в жидкой фазе, вызывая в ней процессы «кипения», а также создавая дополнительные напряжения в поверхностном слое после кристаллизации и охлаждения.

Для оценки влияния типа рабочего газа на изменения в поверхностных слоях образцов тантала в установке ПФ «Вихрь» облучали две группы образцов: первая группа облучалась дейтериевой плазмой и ионами дейтерия, а для облучения второй группы в качестве рабочего газа использовали гелий (см. табл. 1). Характер изменения морфологии поверхности в обоих случаях аналогичен: наблюдаются волнообразный рельеф, растрескивание поверхности и кратеры — следы выделения имплантированного газа (дейтерия или гелия, соответственно, см. фиг. 5).

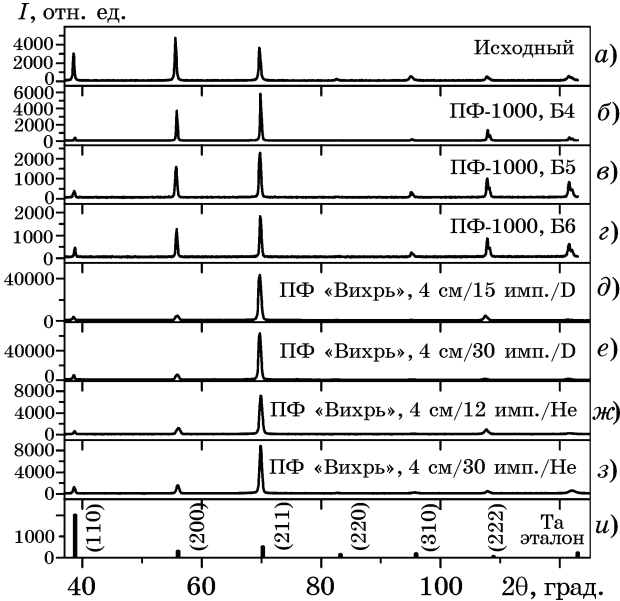
Внешний вид обнаруженных кратеров близок к форме кратеров, образующихся при явлении радиационного блистеринга, который возникает при имплантации в материал ионов малорастворимого газа в стационарных условиях, без оплавления обрабатываемой поверхности [31]. На фиг. 5, б—г видно, что кратеры имеют плоское дно, внутри них начинают формироваться блистеры (кратеры) следующего поколения, диаметр которых становится все меньше; в ряде случаев, если по краям кратера плохой тепловой контакт с основной массой образца, видны следы оп-



Фиг. 5. Типичный характер морфологии поверхности образцов тантала, облученных в установке ПФ «Вихрь» при $q_0 \approx 2 \cdot 10^9$ Вт/см²; $\tau \approx 20$ нс; $N = 30$ с использованием в качестве рабочего газа гелия (а—в) или дейтерия (г—е). Стрелки на в, г указывают на микротрещины и кратеры (следы выхода газа)

давления (ореол белого цвета на фиг. 5, *г*). В закристаллизовавшемся поверхностном слое возникают напряжения, приводящие к образованию трещин при воздействии как дейтериевой (фиг. 5, *г*), так и гелиевой (фиг. 5, *в*) плазмой. В центральной зоне, где энергетическое воздействие максимально, все трещины «декорированы» кратерами (см. фиг. 5, *б*, *е*). Можно полагать, что кратеры, образованные в облученном приповерхностном слое, являясь концентраторами напряжений, способствуют образованию микротрещин. В большинстве случаев трещины образуются после выделения имплантированного в процессе облучения газа, о чем свидетельствует неправильная, как бы «разрезанная», форма кратеров (фиг. 5, *в*, *е*).

Рентгеноструктурный анализ. На фиг. 6 представлены рентгенограммы образцов тантала в исходном состоянии и после облучения в установках ПФ-1000 и ПФ «Вихрь», а в табл. 3 — изменение параметра кристаллической решетки тантала. Можно отметить, что исходный холоднодеформированный образец имеет текстуру, сформировавшуюся при прокатке, что выражается в повышении интенсивности рефлексов от семейства плоскостей {200} и в меньшей степени {211} в сравнении с интенсивностью пиков для стандартного образца тантала из базы данных ICDD (см. фиг. 6, *а* и *и*). После облучения текстура во всех случаях меняется, наиболее заметно в образцах, облученных в ПФ «Вихрь» (фиг. 6, *д—з*). В них наблюдается увеличение интенсивности рефлексов от семейства плоскостей {211}. В то же время рефлексы от плоскостей {110}, наиболее интенсивные для стандартного образца (фиг. 6, *и*), напротив, заметно ослабевают. Различий в текстуре в зависимости от типа используемого рабочего газа (дейтерий или гелий) не обнаружено. Образцы, вырезанные из разных участков широкой пластины, облученной на установке ПФ-1000, имеют примерно одинаковую текстуру с более интенсивными по сравнению с эталоном рефлексами от плоскости {211}, а также от плоскостей {200} и {222} (фиг. 6, *б—г*). Формирование текстуры, вероятнее всего, связано с направленным теплоотводом при кристаллизации поверхностного слоя, оплавленного при облучении в установке ПФ. Более выраженная текстура образцов, облученных в ПФ «Вихрь», связана с тем, что образец-мишень в процессе экспе-



Фиг. 6. Рентгенограммы образцов тантала в исходном состоянии (*а*) и после облучения в установках ПФ-1000 (*б—г*) и ПФ «Вихрь» (*д—з*). На фиг. 6, *и* представлены данные по соотношению интенсивностей отражений от плоскостей для стандартного образца тантала из базы данных ICDD. Нумерация образцов Б4—Б6 (на *б—г*) дана в соответствии со схемой на фиг. 2

Таблица 3

Изменение параметра *a* кристаллической решетки тантала при облучении его образцов в установках ПФ с использованием в качестве рабочего газа дейтерия или гелия

Образец (см. табл. 1)	Газ	<i>N</i>	<i>l</i> , см	<i>a</i> , Å
Исходный	—	—	—	3,304(2)
Установка ПФ-1000: Б4	D	4	15	3,305(5)
	D	4	15	3,303(3)
	D	4	15	3,306(2)
Установка ПФ «Вихрь»: 1	D	15	4	3,302(5)
	D	30	4	3,299(4)
	He	12	4	3,303(6)
	He	30	4	3,297(6)

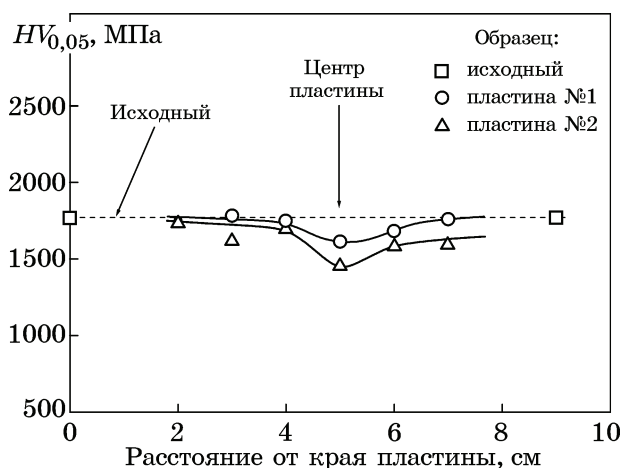
риментов располагался на медной подложке, в отличие от пластин тантала, подвешенных вертикально на специальных держателях в камере ПФ-1000 (см. схему на фиг. 1, *а*, *б*). Поэтому скорость отвода теплоты от облучаемого материала в установке ПФ «Вихрь» была выше, чем в установке ПФ-1000, что и определило наблюдаемую после экспериментов в ПФ «Вихрь» более выраженную текстуру в направлении [211] (см. фиг. 6). Кроме того, из-за меньшей толщины оплавленного

слоя, в сравнении с образцами, облученными в ПФ-1000 (см. табл. 2), скорость кристаллизации и последующего охлаждения образцов после облучения в ПФ «Вихрь» была выше.

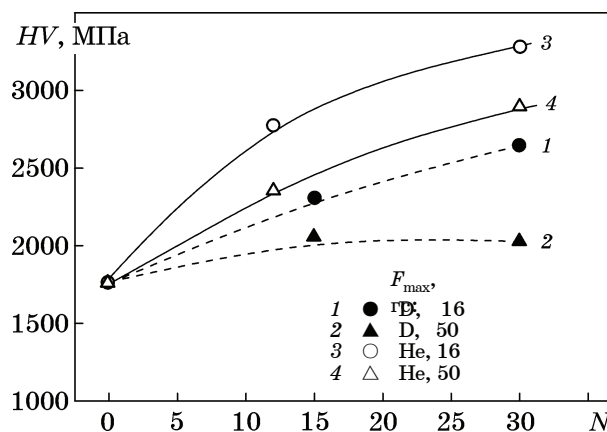
Параметр решетки в результате облучения меняется незначительно — в пределах ошибки измерения (см. табл. 3), хотя в образцах, облученных в ПФ «Вихрь», прослеживается тенденция к уменьшению параметра решетки, причем с ростом числа импульсных воздействий эта тенденция становится более заметной, что согласуется с результатами ранее проведенных исследований [16].

Микротвердость поверхности. На фиг. 7 и 8 представлены данные по изменению микротвердости поверхностного слоя образцов тантала после облучения в установ-

ках ПФ. Видно, что при облучении танталовых пластин в установке ПФ-1000 микротвердость несколько снижается, особенно в области максимума теплового воздействия (до 18%, см. фиг. 7). В противоположность этому, облучение образцов в установке ПФ «Вихрь» упрочняет материал (см. фиг. 8, табл. 4). Данные на фиг. 8 показывают, что при использовании в качестве рабочего газа гелия (кр. 3, 4) микротвердость поверхностного слоя возрастает значительно больше, чем при использовании дейтерия (кр. 1, 2). При этом с увеличением числа импульсных воздействий эффект упрочнения растет. В табл. 4 приведены также данные по глубине вдавливания индентора h , т.е. по глубине приповерхностного слоя, анализируемого при



Фиг. 7. Изменение микротвердости поверхностного слоя в двух пластинах тантала после их облучения дейтериевой плазмой в камере ПФ-1000. Измерения выполнены при нагрузке на индентор $F_{\max} = 500$ мН (50 гс)



Фиг. 8. Изменение микротвердости поверхности образцов тантала, облученных в камере ПФ «Вихрь» с разным числом импульсных воздействий дейтериевой (кр. 1, 2) и гелиевой (кр. 3, 4) плазмы. Измерения выполнены при нагрузке на индентор $F_{\max} = 160$ мН (16 гс, кр. 1, 3) и 500 мН (50 гс, кр. 2, 4)

Таблица 4

Результаты измерения микротвердости* образцов тантала после их облучения на установке ПФ «Вихрь»

Образец (см. табл. 1)	$F_{\max} = 160$ мН (16 гс)		$F_{\max} = 500$ мН (50 гс)	
	$HV_{0,016}$, МПа	h , мкм	$HV_{0,05}$, МПа	h , мкм
Исходный	1759	1,87	1767	3,26
1 (4см/15имп./D)	2311	1,63	2058	3,03
2 (4см/30имп./D)	2645	1,53	2029	3,05
3 (4см/12имп./He)	2771	1,49	2354	2,82
4 (4см/30 имп./He)	3281	1,37	2893	2,55

* $F_{\max}$ — нагрузка на индентор; h — глубина вдавливания индентора, рассчитанная по длине диагонали отпечатка d после снятия нагрузки ($h = d/7$).

разных нагрузках на индентор. Из сопоставления этих данных с результатами, представленными в табл. 2, следует, что при $F_{\max} = 16$ гс (кр. 1, 3) мы измеряем микротвердость только в переплавленном слое, а при нагрузке на индентор $F_{\max} = 50$ гс (кр. 2, 4) индентор проникает глубже него, и мы получаем интегральное значение микротвердости. Как видно на фиг. 8, в переплавленном слое рост микротвердости более существенный.

Очевидно, что изменения в материале в процессе облучения зависят от ряда факторов, одни из которых способствуют повышению микротвердости (имплантация ионов и напряжения, возникающие при быстром охлаждении поверхности), а другие ее снижают (в частности, термический разогрев под действием вторичной плазмы). Конечный результат зависит от того, какие из этих факторов преобладают. Например, в работе [32] выявлена общая тенденция снижения микротвердости поверхности сплавов систем Cu-Ni и Cu-Ni-Ga после их облучения в камере ПФ дейтериевой плазмой и ионами дейтерия. Причиной считается термическое воздействие, поскольку концентрация легирующих элементов в поверхностном слое снижается незначительно и не может существенно повлиять на изменение микротвердости. В работе [33] показано, что воздействие импульсных потоков ионов гелия и гелиевой плазмы на сплав Инконель 718 в режиме облучения ниже порога плавления поверхностного слоя практически не влияет на микротвердость, а в более жестких условиях импульсного воздействия, когда происходили процессы плавления и эрозии облучаемого поверхностного слоя [34], это приводит к снижению исходной величины микротвердости примерно на 30%. Отмеченное снижение микротвердости в работе [34] связывают с термическим влиянием радиационных потоков. В то же время в ряде других работ, напротив, отмечается эффект упрочнения поверхностного слоя. Так, по данным [16] упрочнение поверхности ванадия при облучении азотной плазмой в камере ПФ коррелирует с измельчением блоков ОКР (области когерентного рассеяния), ростом величины деформации кристаллической решетки и образованием нитридов ванадия; аналогично происходит и упрочнение поверхности сплава системы Ti-Al-V при его облучении азотной плазмой в установке ПФ [35].

Сравнивая полученные в нашей работе результаты по облучению образцов тантала дейтериевой плазмой в установках ПФ-1000 и ПФ «Вихрь», когда в первом случае микротвердость не изменяется или даже несколько снижается, а во втором она возрастает, можно предположить, что причиной этого является преобладание при более интенсивном облучении в установке ПФ-1000 термических факторов, в то время как при облучении в камере ПФ «Вихрь» большую роль играют имплантированные в тонкий переплавленный слой ионы газов. Как уже отмечалось, повышенная концентрация газовых ионов во втором случае может объясняться гораздо меньшей, согласно расчетам, толщиной испаренного слоя (см. табл. 2). Это подтверждается и данными микроструктурных исследований (см. фиг. 5), которые показывают образование на облученной поверхности большого числа кратеров, т.е. следов выделения газа, имплантированного при облучении.

Можно также отметить, что имплантация газовых ионов в поверхностные слои металлов в стационарных условиях без оплавления поверхности в большинстве случаев ведет к упрочнению, степень которого зависит от сочетания ион—мишень—параметры имплантации. Например, в работе [36] отмечено, что имплантация гелия в образец ванадия до дозы $2,0 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$ на линейном ускорителе ИЛУ повышает микротвердость его поверхности примерно вдвое. Еще более заметный эффект упрочнения материала (в 3,8 раза) наблюдали при имплантации ионов аргона в процессе облучения ванадия и его сплавов до дозы 10^{22} м^{-2} [37]. Результаты, полученные в данной работе, подтверждают, что и в условиях импульсного облучения с оплавлением поверхности тип рабочего газа также оказывает влияние на изменение микротвердости, в частности, в аналогичных условиях облучения тантала в установке ПФ ионы гелия вызывают большее упрочнение поверхности, чем ионы дейтерия.

Выводы. 1. Проведено облучение образцов тантала в двух установках Плазменный фокус, различающихся запасенной энергией (ПФ-1000 и ПФ «Вихрь»), при разных режимах импульсного пучково-плазменного воздействия (плотность потока энергии быстрых ионов $q \approx 10^{11} \text{ Вт/см}^2$ и $q \approx 2 \cdot 10^9 \text{ Вт/см}^2$ соответственно) и использовании дейтерия или

гелия в качестве рабочего газа. Согласно проведенным расчетам при реализованных режимах облучения толщина испаренного слоя после одного импульсного воздействия в образцах тантала, облученных в камере ПФ-1000, превышала глубину имплантации ионов D^+ с энергией 100 кэВ, в то время как в установке ПФ «Вихрь» она была меньше глубины имплантации ионов D^+ или He^+ .

2. В микроструктуре поверхностного слоя образцов, облученных в установке ПФ «Вихрь», присутствует множество кратеров — следов выхода имплантированного газа, тогда как в структуре образцов, облученных в установке ПФ-1000, их количество незначительно. Наблюдаемые отличия связаны с разницей в величине испаренного слоя в сопоставляемых экспериментах. При облучении в более жестком режиме в установке ПФ-1000 слой с имплантированными ионами полностью испарялся. В менее жестком режиме облучения в ПФ «Вихрь» имплантированные дейтерий или гелий способствовали кипению расплава поверхностного слоя и созданию в нем дополнительных напряжений после затвердевания.

3. Рентгеноструктурные исследования образцов показали изменения текстуры в приповерхностных слоях после облучения в камерах ПФ, основной чертой которых является увеличение интенсивности рефлексов от семейства плоскостей $\{211\}$ в сравнении как с исходным холоднодеформированным, так и с эталонным отожженным образцами. Формирование текстуры связано с направленным теплоотводом при кристаллизации и охлаждении расплавленного слоя.

4. При исследовании влияния режима пучково-плазменного воздействия на микротвердость поверхностного слоя образцов тантала выявлено, что при облучении в более жестком режиме в установке ПФ-1000 микротвердость практически не меняется, а облучение в установке ПФ «Вихрь» в менее жестком режиме способствует ее возрастанию. Причиной наблюдаемых эффектов может служить преобладание в первом случае роли термического воздействия радиационных потоков, а во втором — доминирование процесса имплантации ионов рабочего газа и действие напряжений, возникающих при сверхбыстрой кристаллизации и охлаждении расплавленного поверхностного слоя.

5. Оценено влияние типа рабочего газа (дейтерия или гелия) на микроструктуру, текстуру и микротвердость поверхностного слоя в образцах тантала после облучения в камере ПФ «Вихрь». Разницы в изменениях морфологии поверхности и текстуры при использовании дейтерия или гелия не обнаружено. В то же время микротвердость поверхностного слоя значительно больше повышается при использовании в качестве рабочего газа гелия, чем при использовании дейтерия. При этом с увеличением числа N импульсных воздействий в исследованном диапазоне до $N = 30$ эффект упрочнения переплавленного слоя растет, причем более существенно при использовании гелия.

Авторы выражают благодарность М. Падуху — руководителю отдела диагностики плазмы в Институте физики плазмы и лазерного микросинтеза (Польша, Варшава) за помощь в проведении экспериментов по облучению тантала в установке ПФ-1000.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конструкционные материалы ядерных реакторов: в 2 ч. Ч.П. Структура, свойства, назначение / под общ. ред. Н.М. Бескоровайного. — М.: Атомиздат, 1977. 256 с.
2. Калинин, Б.А. Материаловедческие проблемы экологии в области ядерной энергетики / Б.А. Калинин, В.И. Польский, В.Л. Якушин, И.И. Чернов. — М.: НИЯУ МИФИ, 2010. 184 с.
3. Murgatroyd, R.A. Technology and assessment of neutron absorbing materials / R.A. Murgatroyd, B.T. Kelly // Atomic Energy Rev. 1977. V.15. №1. P.3—74.
4. Клочков, Е.П. Использование тантала для органов регулирования ядерных реакторов на быстрых нейтронах / Е.П. Клочков, Е.М. Муралева // Изв. Самар. науч. центра РАН. 2012. Т.14. №4(4). С.975—979.
5. Bachurina, D. Brazing tungsten/tantalum/RAFM steel joint for DEMO by fully reduced activation brazing alloy 48Ti-48Zr-4Be / D. Bachurina, A. Suchkov, J. Gurova, V. Kliucharev, V. Vorkel, M. Savelyev, P. Somov, O. Sevryukov // Metals (Basel). 2021. V.11. Art. 1417. DOI: 10.3390/met11091417.
6. Gasparyan, Y. Deuterium retention in the elements of plasma facing components for the DEMO first wall / Y. Gasparyan, D. Bachurina, V. Efimov, J. Gurova, F. Podolyako, N. Sergeev, I. Sorokin, A. Suchkov, N. Bobyr, I. Kozlov, E. Kulikova, A. Spitsyn // J. Nucl. Mater. 2022. V.567. Art.153837.
7. Bachurina, D. Joining of tungsten with low-activation ferritic-martensitic steel and vanadium alloys for DEMO reactor / D. Bachurina, A. Suchkov, B. Kalin, O. Sevryukov, I. Fedotov, P. Dzhumaev, A. Ivannikov, M. Leont'eva-Smirnova, E. Mozhanov // Nucl. Mater. Energy. 2018. V.15. P.135—142.
8. Byun, Thak Sang. Dose dependence of mechanical properties in tantalum and tantalum alloys after low

- temperature irradiation / Thak Sang Byun, Stuart A. Maloy // *J. Nucl. Mater.* 2008. V.377. P.72—79.
9. *Wen Yin*. First-principles study of the interaction between helium and the defects in tantalum / Wen Yin, Xuejun Jia, Quanzhi Yu, Tianjiao Liang // *J. Nucl. Mater.* 2016. V.480. P.202—206.
10. *Caretta, O.* Water erosion tests on a tantalum sample : A short communication / O. Caretta, T. Davenne, C.J. Densham // *J. Nucl. Mater.* 2017. V.492. P.52—55.
11. *Hosemann, P.* Oxygen effects on irradiated tantalum alloys / P. Hosemann, S.A. Maloy, R.R. Greco, J.G. Swadener, T. Romero // *J. Nucl. Mater.* 2009. V.384. P.25—29.
12. *Савицкий, Е.М.* Тугоплавкие металлы и сплавы / Е.М. Савицкий, Г.С. Бурханов, К.Б. Поварова [и др.]. — М. : Металлургия, 1986. 352 с.
13. *Грибков, А.А.* Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов / В.А. Грибков, Ф.И. Григорьев, Б.А. Калинин, В.Л. Якушин. — М. : Изд-во Круглый год, 2001. 528 с.
14. *Грибков, В.А.* Исследование повреждаемости материалов с использованием установки Плазменный фокус «Вихрь» / В.А. Грибков, И.В. Боровицкая, А.С. Демин, С.А. Масляев, Е.В. Морозов, В.Н. Пименов, Г.Г. Бондаренко, А.И. Гайдар // *Зав. лаб. Diagn. матер.* 2019. Т.85. №8. С.29—36.
15. *Грибков, В.А.* Установка «Вихрь» типа «Плазменный фокус» для диагностики радиационно-термической стойкости материалов, перспективных для термоядерной энергетики и аэрокосмической техники / В.А. Грибков, И.В. Боровицкая, А.С. Демин, Е.В. Морозов, С.А. Масляев, В.Н. Пименов, А.В. Голиков, А.К. Дулатов, Г.Г. Бондаренко, А.И. Гайдар // *Приборы и техника эксперимента*. 2020. №1. С.75—83.
16. *Боровицкая, И.В.* Воздействие импульсных потоков азотной плазмы и ионов азота на структуру и механические свойства ванадия / И.В. Боровицкая, В.Я. Никулин, Г.Г. Бондаренко, А.Б. Михайлова, П.В. Силин, А.И. Гайдар, В.В. Парамонова, Е.Н. Перегудова // *Металлы*. 2018. №2. С.54—64. — (I.V. Borovitskaya, V.Ya. Nikulin, G.G. Bondarenko, A.B. Mikhailova, P.V. Silin, A.I. Gaidar, V.V. Paramonova, E.N. Peregudova, «Effect of pulsed nitrogen plasma and nitrogen ion fluxes on the structure and mechanical properties of vanadium». *Russian Metallurgy (Metally)*. 2018. №3. P. 266—275.)
17. *Пименов, В.Н.* Повреждаемость ниобия импульсными потоками ионов гелия и гелиевой плазмы / В.Н. Пименов, И.В. Боровицкая, А.С. Демин, Н.А. Епифанов, С.В. Латышев, С.А. Масляев, Е.В. Морозов, И.П. Сасиновская, Г.Г. Бондаренко, А.И. Гайдар // *ФиХОМ*. 2021. №6. С.5—17.
18. *Грибков, В.А.* Воздействие экстремальных потоков энергии на хромомарганцевую аустенитную сталь Х12Г14Н4ЮМ, модифицированную скандием / В.А. Грибков, А.С. Демин, Е.В. Демина, А.В. Дубровский, С.А. Масляев, В.Н. Пименов, М.Д. Прусакова, И.П. Сасиновская, М. Шольц, Л. Карпинский // *ФиХОМ*. 2012. №4. С.5—12.
19. *Пименов, В.Н.* Воздействие импульсных потоков ионов дейтерия и дейтериевой плазмы на сплавы систем медь-никель и медь-никель-галлий / В.Н. Пименов, И.В. Боровицкая, В.А. Грибков, А.С. Демин, Н.А. Епифанов, С.А. Масляев, Е.В. Морозов, И.П. Сасиновская, Г.Г. Бондаренко, А.И. Гайдар, М. Падух // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2022. №1. С.41—50. DOI : 10.31857/S1028096022010150.
20. *Боровицкая, И.В.* Повреждаемость поверхностного слоя сплава Инконель 718 импульсными пучково-плазменными потоками / И.В. Боровицкая, А.С. Демин, О.А. Комолова, С.В. Латышев, С.А. Масляев, И.С. Монахов, Е.В. Морозов, В.Н. Пименов, И.П. Сасиновская, Г.Г. Бондаренко, А.И. Гайдар, И.А. Логачев // *ФиХОМ*. 2023. №2. С.5—17. DOI : 10.30791/0015-3214-2023-2-5-17.
21. *Морозов, Е.В.* Особенности повреждаемости и структурных изменений в поверхностном слое вольфрама при импульсном воздействии лазерного излучения, потоков ионов и плазмы / Е.В. Морозов, А.С. Демин, В.Н. Пименов, В.А. Грибков, В.В. Рошупкин, С.А. Масляев, С.В. Латышев, Е.В. Демина, Е.Е. Казилин, А.Г. Кольцов, Г.Г. Бондаренко, А.И. Гайдар. // *ФиХОМ*. 2017. №4. С.5—18.
22. *Gribkov, V.A.* Plasma dynamics in PF-1000 device under full-scale energy storage : I. Pinch dynamics, shock-wave diffraction, and inertial electrode / V.A. Gribkov, B. Bienkowska, M. Borowiecki, A.V. Dubrovsky, Ivanova-Stanik, L. Karpinski, R.A. Miklaszewski, M. Paduch, M. Scholz, K. Tomaszewski // *J. Phys. D : Applied Physics*. 2007. V.40. P.1977—1989. DOI : 10.1088/0022-3727/40/7/021.
23. ГОСТ Р ИСО 6507-1—2007. Металлы и сплавы. Измерение твердости по Виккерсу. Ч.1. Метод измерения. — М. : Стандартинформ, 2008.
24. ГОСТ 9450—76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. — М. : Изд-во стандартов, 1993. 36 с.
25. *Yovanovich, M.* Micro- and macrohardness measurements, correlations, and contact models / M. Yovanovich // 44th AIAA aerospace sciences meeting and exhibit. 2006. V.979. P.1—28. <https://doi.org/10.2514/6.2006-979>.
26. *Грибков, В.А.* Численное моделирование взаимодействия импульсных потоков энергии с материалом в установках Плазменный фокус / В.А. Грибков, С.В. Латышев, С.А. Масляев, В.Н. Пименов // *ФиХОМ*. 2011. №6. С.16—22.
27. *Латышев, С.В.* Генерация ударных волн в материаловедческих экспериментах на установках Плазменный фокус / С.В. Латышев, В.А. Грибков, С.А. Масляев, В.Н. Пименов, М. Падух, Э. Желиньска // *Перспективные материалы*. 2014. №8. С.5—12.
28. *Физические величины : справочник* / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. — М. : Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
29. *Новиков, И.И.* Теория термической обработки / И.И. Новиков. — М. : Металлургия, 1986. 480 с.
30. *Посакалов, А.Г.* Изменение структуры приповерхностного слоя вольфрама и накопление дейтерия при импульсных плазменных нагрузках / А.Г. Посакалов, Н.С. Климов, Ю.М. Гаспарян, О.В. Огородникова, В.С. Ефимов // *ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез*. 2018. Т.41. Вып.1. С.23—28. DOI : 10.21517/0202-3822-2018-41-1-23-28.
31. *Гусева, М.И.* Радиационный блистеринг / М.И. Гусева, Ю.В. Мартыненко // *Успехи физ. наук*. 1981. Т.135. С.671—691.
32. *Боровицкая, И.В.* Влияние облучения высокотемпературной импульсной дейтериевой плазмой на структуру и механические свойства поверхности сплавов систем Cu-Ga и Cu-Ga-Ni / И.В. Боровицкая, В.Н. Пименов, С.А. Масляев, А.Б. Михайлова,

- Г.Г. Бондаренко, Е.В. Матвеев, А.И. Гайдар, М. Падух, А.С. Дёмин, Н.А. Епифанов, Е.В. Морозов // *Металлы*. 2022. №1. С.55—64. — (I.V. Borovitskaya, V.N. Pimenov, S.A. Maslyaev, A.B. Mikhailova, G.G. Bondarenko, E.V. Matveev, A.I. Gaidar, M. Padukh, A.S. Demin, N.A. Epifanov, E.V. Morozov, «Effect of high-temperature pulsed deuterium plasma on the structure and mechanical properties of the surface of Cu-Ga and Cu-Ga-Ni alloys». *Russian Metallurgy (Metally)*. 2022. №1. P.48—56.)
33. *Боровицкая, И.В.* Воздействие импульсных потоков ионов гелия и гелиевой плазмы на сплав Инконель 718 / И.В. Боровицкая, В.А. Грибков, К.В. Григорович, А.С. Демин, С.А. Масляев, Е.В. Морозов, В.Н. Пименов, Г.С. Спрыгин, А.Б. Цепелев, М.С. Гусаков, И.А. Логачев, Г.Г. Бондаренко, А.И. Гайдар // *Металлы*. 2018. №5. С.39—47. — (I.V. Borovitskaya, V.A. Gribkov, K.V. Grigorovich, A.S. Demin, S.A. Maslyaev, E.V. Morozov, V.N. Pimenov, G.S. Sprygin, A.B. Zepelev, M.S. Gusakov, I.A. Logachev, G.G. Bondarenko, A.I. Gaidar, «Effect of pulsed helium ion fluxes and helium plasma on the Inconel 718 alloy». *Russian Metallurgy (Metally)*. 2018. №9. P.826—834.)
34. *Боровицкая, И.В.* Влияние импульсных пучково-плазменных воздействий на структурные характеристики и механические свойства поверхностного слоя в сплаве Инконель 718 / И.В. Боровицкая, А.С. Демин, О.А. Комолова, С.В. Латышев, С.А. Масляев, А.Б. Михайлова, И.С. Монахов, Е.В. Морозов, В.Н. Пименов, Г.Г. Бондаренко, А.И. Гайдар, И.А. Логачев, Е.В. Матвеев // *Металлы*. 2023. №4. С.34—42. — (I.V. Borovitskaya, A.S. Demin, O.A. Komolova, S.V. Latyshev, S.A. Maslyaev, A.B. Mikhailova, I.S. Monakhov, E.V. Morozov, V.N. Pimenov, G.G. Bondarenko, A.I. Gaidar, I.A. Logachev, E.V. Matveev, «Effect of pulsed plasma beams on the structure and mechanical properties of the surface layer in an Inconel 718 alloy». *Russian Metallurgy (Metally)*. 2023. №7. P.891—898.)
35. *Пименов, В.Н.* Поверхностные эффекты при воздействии импульсных потоков ионов азота и азотной плазмы на сплав системы Ti-Al-V / В.Н. Пименов, В.В. Рошупкин, С.А. Масляев, Е.В. Демина, М.М. Ляховицкий, В.А. Грибков, А.В. Дубровский, И.П. Сасиновская // *Перспективные материалы*. 2011. №4. С.77—85.
36. *Боровицкая, И.В.* Изменение морфологии и прочностных свойств поверхности ванадия при воздействии ионов гелия и импульсного лазерного излучения / И.В. Боровицкая, С.Н. Коршунов, А.Н. Мансурова, Г.Г. Бондаренко, А.И. Гайдар, Е.В. Матвеев, Е.Е. Казилин // *Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2023. №1. С.67—73.
37. *Данелян, Л.С.* Влияние облучения ионами Ag^+ на свойства поверхности ванадия и его сплавов / Л.С. Данелян, С.Н. Коршунов, А.Н. Мансурова, В.В. Затекин, В.С. Куликаускас, И.В. Боровицкая, Л.И. Иванов, В.В. Парамонова, М.М. Ляховицкий // *ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез*. 2011. Вып.2. С.46—52.

УДК 544:546

ВЛИЯНИЕ КРИТИЧЕСКОГО ПЕРЕГРЕВА РАСПЛАВОВ НА ВИД КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

©2024 г. С.А. Фролова, О.В. Соболев, Е.А. Покинтелица, Н.В. Савенков

*ГБОУ ВО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», Макеевка
E-mail: primew65@mail.ru**Поступила в редакцию 24 октября 2023 г.**После доработки 28 декабря 2023 г. принята к публикации 15 февраля 2024 г.*

Методами циклического термического анализа изучены условия перехода от квазиравновесной кристаллизации (КРК) к неравновесно-взрывной (НРВК) для ряда легкоплавких металлов и сплавов в одинаковых условиях эксперимента. Установлено, что переходы КРК $\rightleftharpoons$ НРВК зависят от соответствующих критических перегревов расплавов. Результаты работы трактуются на базе кластерно-коагуляционной модели кристаллизации.

Ключевые слова: термический анализ; термограмма; кристаллизация; олово; висмут; галлий; сурьма; свинец; цветные сплавы; перегрев; переохлаждение.

Исследование кинетики кристаллизации легкоплавких цветных металлов и сплавов имеет большое значение, так как они находят широкое применение в автомобиле- и машиностроении, радиотехнической промышленности и т.д. Например, двойные сплавы на основе галлия применяются в качестве присадочного материала для диффузионной сварки и наплавки в вакууме титановых изделий, в частности автомобильных дисков. Сплавом свинец-индий гальваническим путем покрывают вкладыши подшипников, применяемых в узлах конструкций, не нагреваемых выше 120 °С.

Многочисленные сведения в литературе посвящены вопросам влияния разных факторов на кристаллизацию олова, висмута, галлия, индия, свинца и других легкоплавких металлов [1—12]. При этом важно отметить противоречивость многих сведений по переохлаждаемости в зависимости от степени перегрева расплава, длительности изотермической выдержки в перегретом и переохлажденном состояниях, скорости охлаждения, массы образцов, вида примесей, внешних воздействий. Это связано с разнообразием применяемых в работах методов и методик. Ввиду этого актуальным является вопрос о систематическом и последовательном изучении влияния термической предыстории распла-

вов на их кристаллизацию в одних и тех же условиях эксперимента. Для этого нами разработан и запатентован способ циклического термического анализа (ЦТА) [13].

Суть метода ЦТА заключается в непрерывной записи температуры в заданном температурном интервале при циклическом нагревании и охлаждении. При этом нижняя температурная граница термоциклов поддерживается одинаковой, а верхняя систематически от цикла к циклу либо повышается, либо понижается. Заданный температурный интервал термоциклирования включает тот или иной фазовый переход.

Материалы и методика эксперимента. Испытывали цветные металлы квалификации ОСЧ (Bi, Ga, Pb, Sn, Sb) и эвтектические сплавы в системах Pb-Sn (39 мас.% Pb + 61 мас.% Sn), Ga-Sn (96,3 мас.% Ga + 13,7 мас.% Sn). Эксперименты проводили методом термического анализа (ТА) в координатах температура T , К — время τ , мин по методике [1]. Для анализа переохлаждений необходимо было соблюдение одних и тех же условий при проведении экспериментов, а именно:

- исследование образцов массой не менее 0,5 г;
- использование скоростей охлаждения в пределах 5,3—5,5 К/мин;

- перегрев расплава выше температуры плавления от нуля до 100 К;

- использование одних и тех же алундовых тиглей, хромель-копелевых (ХК) термопар и др.

Эвтектические сплавы готовили перемешиванием компонентов определенной концентрации при температурах жидкого состояния обоих химических элементов. Общая масса сплава также составляла 0,5 г. Нагревание и охлаждение образцов проводили в так называемой «безградиентной» печи сопротивления, предназначенной для метода ЦТА. Эвтектические сплавы Ga-Sn и Ga-In при термоциклировании находились в холодильной камере «Веко» с температурой 249 К. Скорости нагревания и охлаждения образцов с печью в холодильной камере поддерживали также в пределах 5,3—5,5 К/мин. Температуру ХК-термопарой определяли цифровым термометром UT325 с записью результатов в программе Excel. Обработка результатов и построение графиков проводились с помощью программы Origin. Погрешность измерения температуры составляла ~0,1 К. Достоверность результатов подтверждалась их повторяемостью на основании многократного термоциклирования.

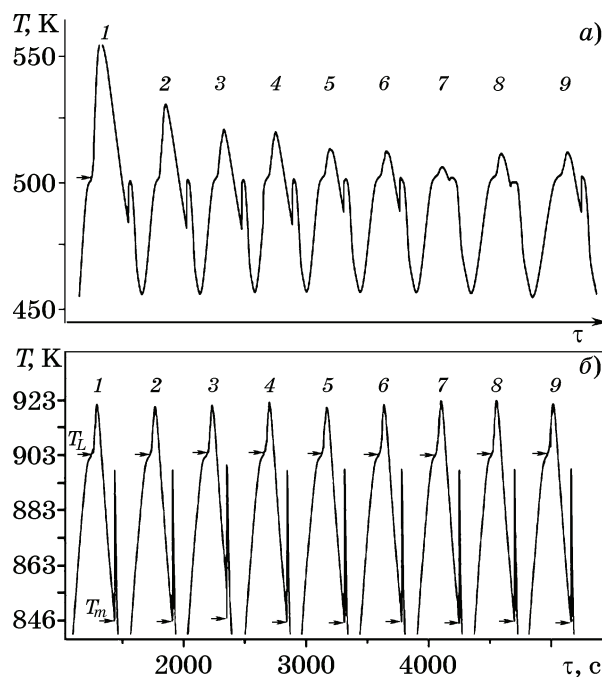
Результаты исследования и их обсуждение. На примере приведенной на фиг. 1 серии термоциклов нагревания и охлаждения олова и сурьмы можно сделать несколько выводов:

- устойчиво от цикла к циклу фиксируются температуры плавления элементов (505,1 К для Sn, 903,8 К для Sb);

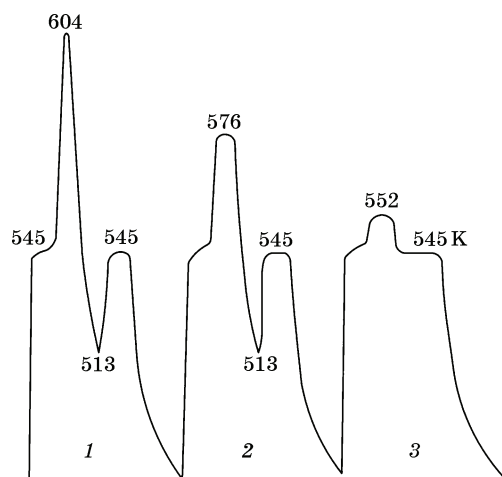
- наблюдается переход от неравновесно-взрывной кристаллизации (НРВК) с переохлаждением ΔT^- относительно температуры плавления T_L к квазиравновесной кристаллизации (КРК) с практическим отсутствием переохлаждения по мере понижения температуры предварительного прогрева расплава (фиг. 1, а, кривые 1—7) и обратный переход от КРК к НРВК по мере повышения температуры предварительного прогрева жидкой фазы (циклы 7—9);

- кристаллизация из переохлажденного состояния на начальной стадии неизменно носит взрывной характер.

Переход от КРК к НРВК наблюдался в экспериментах и на других металлах (Bi, Ga, Pb) и эвтектических сплавах Sn-Bi, Sn-Ga. На фиг. 2 приведены три последовательные тер-



Фиг. 1. Последовательные термоциклы 1—9 нагревания и охлаждения образцов олова (а) и сурьмы (б) массой по 0,5 г

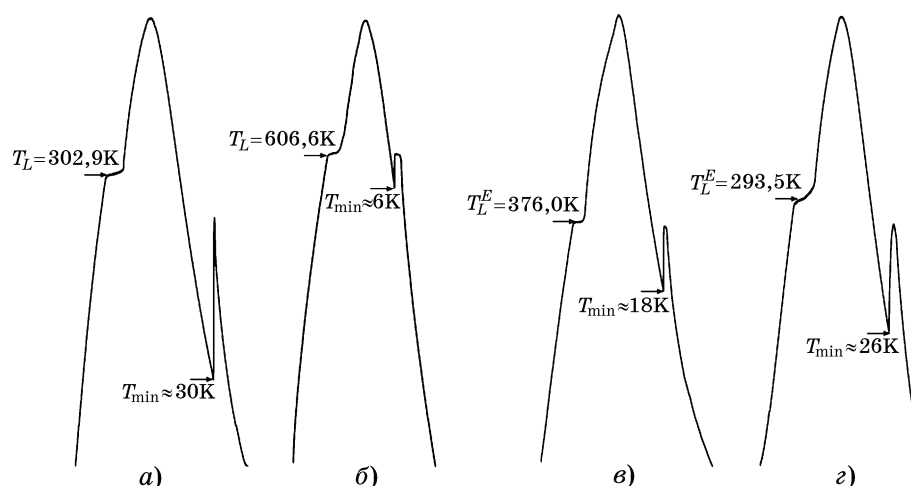


Фиг. 2. Термоциклы 1—3 нагревания и охлаждения образца висмута массой 1 г

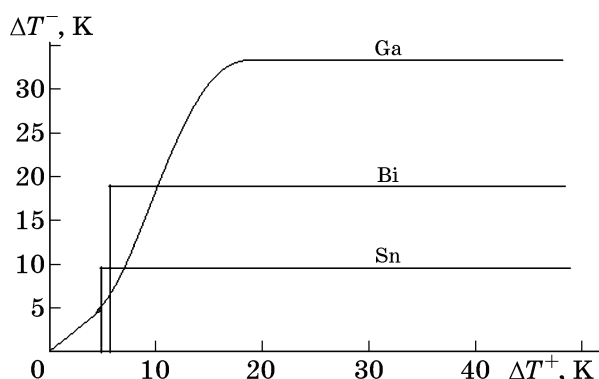
мограммы для образца висмута массой 1,0 г по мере понижения перегрева. На термограммах, приведенных на фиг. 1, 2, можно отметить постоянство переохлаждений и увеличение длин плато плавления и кристаллизации для образцов большей массы.

Некоторые термограммы на фиг. 3 характеризуют наличие хороших переохлаждений и взрывной характер кристаллизации у галлия (а), свинца (б), эвтектических сплавов Pb-Sn (в), Ga-Sn (г).

На примере олова, висмута, галлия на фиг. 4 показан характер зависимости пере-



Фиг. 3. Термограммы плавкости образцов галлия (а), свинца (б), эвтектических сплавов 39 мас.% Pb + 61 мас.% Ga (в) и 96,3 мас.% Ga + 3,7 мас.% Sn (г) массами по 0,5 г, характеризующие наличие переохлаждений и взрывной кристаллизации



Фиг. 4. Зависимость средних переохлаждений от перегрева расплавов галлия, висмута, олова

охлаждений ΔT^- от перегревов ΔT^+ на обобщенном графике. Видно, что с определенного для каждого металла уровня перегрев расплава не влияет на среднее переохлаждение.

Для олова и висмута эта зависимость описывается функцией Хэвисайда. В частности для олова:

$$\Delta T^- = \langle \Delta T_{\text{np}}^{\text{Sn}} \rangle \theta(\Delta T^+ - \Delta T_{\text{к}}^+), \quad (1)$$

$$\text{где } \theta = \begin{cases} 1, & \Delta T^+ > \Delta T_{\text{к}}^+, \\ 0, & \Delta T^+ \leq \Delta T_{\text{к}}^+, \end{cases} \quad \Delta T_{\text{к}}^+ = 5 \text{ K}, \Delta T_{\text{np}}^{\text{Sn}} = 10 \text{ K}.$$

В уравнении (1) величина $\Delta T_{\text{к}}^+$ означает критический перегрев расплава олова, после которого скачкообразно меняется характер процесса от КРК к НРВК. После охлаждения перегретого расплава от величины $\Delta T_{\text{к}}^+$ и выше реализуется НРВК с переохлаждением, а при недогреве расплава до $\Delta T_{\text{к}}^+$ и последующем охлаждении — кристаллизация протекает без переохлаждения [14, 15].

Для висмута эта зависимость описывается уравнением:

$$\Delta T^- = \langle \Delta T_{\text{np}}^{\text{Bi}} \rangle \theta(\Delta T^+ - \Delta T_{\text{к}}^+), \quad (2)$$

$$\text{где } \theta = \begin{cases} 1, & \Delta T^+ > \Delta T_{\text{к}}^+, \\ 0, & \Delta T^+ \leq \Delta T_{\text{к}}^+, \end{cases} \quad \Delta T_{\text{к}}^+ = 6 \text{ K}, \Delta T_{\text{np}}^{\text{Bi}} = 20 \text{ K}.$$

Для галлия эта зависимость описывается уравнением:

$$\Delta T_{\text{L}}^- = \frac{\Delta T_{\text{np}}^{\text{Ga}}}{1 + \exp(-a(\Delta T^+ - b))}, \quad (3)$$

где $\Delta T_{\text{np}}^{\text{Ga}} = 34 \text{ K}$, $a = 0,36 \text{ K}^{-1}$, $b = 8 \text{ K}$.

Результаты работы можно объяснить на основании взаимосвязи структуры жидкой и твердой фаз. Данные рентгеноструктурного анализа [1, 2, 16] свидетельствуют о том, что сразу после плавления в расплаве в небольшой области с температурой выше температуры плавления сохраняются кристаллоподобные кластеры (элементы наследственности). При охлаждении такого расплава кристаллизация происходит как бы на собственных затравках (кластерах). Поэтому она протекает квазиравновесно с практическим отсутствием переохлаждений. При перегреве расплава кластеры разрушаются и жидкость теряет элементы наследственности. В процессе охлаждения подобного расплава в нем начинается обратный процесс: образование вначале кластеров, а ниже температуры плавления — зародышей кристаллов в течение определенного инкубационного периода. Если концентрация кластеров-зароды-

шей достигает максимального значения, происходит их коагуляция с быстрым выделением теплоты кристаллизации, приводящая к так называемой взрывной кристаллизации, температура при этом резко повышается (см. термограммы на фиг. 1—3)

Выводы. 1. На основании исследования процессов плавления и кристаллизации некоторых легкоплавких металлов и сплавов методом циклического термического анализа установлен эффект перехода от квазиравновесной кристаллизации (КРК), происходящей практически без переохлаждения, к неравновесно-взрывной (НРВК) из переохлажденного состояния.

2. Показано, что выявленный эффект связан с термической предысторией жидкой фазы, а именно с температурой предварительного нагрева. Подчеркнуто, что это явление имеет место не только для чистых металлов, но и для сплавов. Переход от КРК к НРВК убедительно продемонстрирован соответствующими термограммами плавкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров, В.Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных расплавов и аморфных сред / В.Д. Александров. — Донецк : Донбасс, 2011. 591 с.
2. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных расплавов и растворов : сб. избр. тр. : в 2 ч. Ч.2 / под общ. ред. проф. В.Д. Александрова. — Донецк : Донбасс, 2018. 413 с.
3. Abyzov, A.S. Crystallization of supercooled liquids : Self-consistency correction of the steady-state nucleation rate / A.S. Abyzov, J.W. Schmelzer, V.M. Fokin, E.D. Zanolto // *Entropy*. 2020. V.22. №5. P.558.
4. Норман, Г.Э. Коллективные движения атомов в перегретом кристалле и переохлажденном расплаве простого металла / Г.Э. Норман, Д.Ю. Флейта // *Письма в журн. эксп. и теорет. физики*. 2020. Т.111. №4. С.251—256.
5. Fleita, D.Y. Study of phase transition in the pure metal melt during ultrafast cooling by method of higher-order correlation functions / D.Y. Fleita, G.E. Norman, V.V. Pisarev // *J. Phys. : Conf. Ser.* — IOP Publishing, 2018. V.946. №1. Art.012102.
6. Tourret, D. Multiple non-equilibrium phase transformations : Modeling versus electro-magnetic levitation experiment / D. Tourret, Ch.-A. Gandin, T. Volkman, D.M. Herlach // *Acta Materialia*. 2011. №59. P.4665—4677. DOI : 10.1016/j.actamat.2011.04.013.
7. Herlach, D.M. Non-equilibrium solidification, modeling for microstructure engineering of industrial alloys (NEQUISOL) / D.M. Herlach, R. Lengsdorf, S. Reutzel, P. Galenko, H. Hartmann, C.A. Gandin, S. Mosbah, A. Garcia-Escorial, H. Henein // *JASMA (J. Japan Soc. Microgravity Appl.)*. 2008. №25(3). P.437—442.
8. Александров, В.Д. Построение неравновесной диаграммы состояния системы галлий-олово и ее анализ / В.Д. Александров, А.П. Зозуля, С.А. Фролова // *Изв. вузов. Цв. металлургия*. 2020. №1. С.39—47.
9. Wang, M. Explosive crystallization characteristic of Ge-Cu-Te thin films for phase-change memory / M. Wang, L. Chen // *Crystal Growth & Design*. 2023. V.23. №8. P.5839—5845.
10. Wang, Z. Local chemical ordering within the incubation period as a trigger for nanocrystallization of a highly supercooled Ti-based liquid / Z. Wang, C. Chen, S.V. Ketov, K. Akagi, A.A. Tsarkov, Y. Ikuhara, D.V. Louzguine-Luzgin // *Mater. Design*. Online 2018-07-08. V.156. P.504—513. DOI : 10.1016/j.matdes.2018.07.013.
11. Требухов, А.А. Исследование физико-химических свойств системы галлий-олово / А.А. Требухов, Р.К. Сармурзина, Д.В. Сокольский // *ЖФХ*. 1985. №8. С.2065—2067.
12. Lin, S. Ab initio-aided CALPHAD thermodynamic modeling of the Sn-Pb binary system under current stressing [Электронный ресурс] / Lin S., Yeh C., Xie W., Liu Y., Yoshimura M. // *Scientific Reports*. 2013. №3. Art.2731. DOI : 10.1038/srep02731.
13. Пат. 83721 Украина : МПК G01N 25/02, G01N 25/20. Способ совмещенного циклического и дифференциального термического анализа / Александров В.Д., Постников В.А., Фролова С.О., Прокофьев С.В ; №а200608831 ; заявл. 07.08.2006 ; опубл. 11.08.2008.
14. Александров, В.Д. Влияние термовременной обработки жидкой фазы на кристаллизацию сплавов в системе Sn-Bi / В.Д. Александров, С.А. Фролова // *Расплавы*. 2003. №3. С.14—21.
15. Александров, В.Д. Коагуляционный механизм взрывной кристаллизации переохлажденных жидкостей / В.Д. Александров, С.А. Фролова // *Расплавы*. 2021. №1. С.10—20.
16. Татаринова, Л.И. Структура твердых аморфных и жидких веществ / Л.И. Татаринова. — М. : Наука, 1983. 149 с.

Журнал зарегистрирован в Комитете РФ по печати, рег. № 0110135 от 04.02.93 г.
Адрес редакции: 119334, Москва, Ленинский проспект, 49, комн. 506

Редакторы: *Л.А. Левченкова, Н.В. Подусовская*
Компьютерная верстка: *В.В. Березников*

Подписано к печати	г.	Дата выхода в свет	г.	Формат 60 x 88 ¹ / ₈
Усл.печ.л.	Уч.-изд.л.	Тираж экз.	Цена свободная	Зак.

Издатель: Российская академия наук, 119991, Москва, Ленинский проспект, 14.
Исполнитель по контракту № 4У-ЕП-039-24: ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1.
Отпечатано в ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1