



ISSN 0869-5733

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

МЕТАЛЛЫ

2024 **5**



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

МЕТАЛЛЫ

№5

СЕНТЯБРЬ—ОКТАБРЬ • 2024

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

СОДЕРЖАНИЕ

- Лукьянова Е.А., Тарытина И.Е., Рыбальченко О.В., Мартыненко Н.С., Рыбальченко Г.В., Темралиева Д.Р., Пенкина Т.Н., Добаткина Т.В., Добаткин С.В. Влияние добавок цинка и скандия на свойства сплава Mg-Y-Gd-Sm-Zr..... 3
- Гордеева М.И., Бецофен С.Я., Шалин А.В., Вур, Оглодкова Ю.С., Максименко Е.И., Прокopenko Д.А. Фазовый состав, текстура и анизотропия механических свойств сплавов В-1480 и В-148118
- Анучкин С.Н., Александров А.А., Каневский А.Г., Румянцева С.Б., Григорович К.В., Съемщиков Н.С. Взаимодействие огнеупорной керамики на основе Al_2O_3 с железоуглеродистым расплавом 28
- Винтайкин Б.Е., Шелковников А.О., Смирнов А.Е., Севальнёв Г.С. Изменение фазового состояния приповерхностной области стали 95X18 при комбинированной вакуумной химико-термической обработке..... 37
- Ахметов А.С., Засыпкин М.А., Дюсенбеков К., Лопатин В.Ю., Еремеева Ж.В. Эффект улучшения формуемости распыленного порошка быстрорежущей стали при введении твердых дисперсных частиц45
- Ботвина Л.Р., Тютин М.Р., Демина Ю.А., Белецкий Е.Н., Просвирнин Д.В., Куницын Г.А., Нижельский Д.В. Трещиностойкость, циклическая прочность и механизмы разрушения образцов стали 10XСНД после термической обработки и контролируемой прокатки51
- Шалаевский Д.Л. Исследование влияния технологических факторов при непрерывной горячей прокатке на плоскостность тонких стальных листов с целью повышения их качества.....62
- Гнесин Б.А., Карпов М.И., Аристова И.М., Гнесин И.Б., Постнова Е.Ю., Абросимова Г.Е. Карбиды в низколегированных сплавах молибдена и возможность их термической обработки69
- Волченкова В.А., Насакина Е.О., Сударчикова М.А., Морозова Я.А., Тихомиров Н.Е., Кошушкин С.В., Тарнопольская М.Е., Казенас Е.К., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г. Аналитическое обеспечение исследований коррозионной стойкости композиционных материалов биомедицинского назначения81
- Бодрова Л.Е., Шубин А.Б., Гойда Э.Ю., Федорова О.М. Влияние кобальта на структуру и механические свойства композитов WC-Cu, полученных в условиях вибрации88
- Орлов В.М., Прохорова Т.Ю. Влияние условий термической обработки на изменение пористой структуры кальциетермических порошков тантала..... 96

УДК 669.721'859'864.5:539.27

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ЦИНКА И СКАНДИЯ НА СВОЙСТВА СПЛАВА Mg-Y-Gd-Sm-Zr¹

©2024 г. **Е.А. Лукьянова^{1*}, И.Е. Тарытина^{1*}, О.В. Рыбальченко^{1*},
Н.С. Мартыненко^{1*}, Г.В. Рыбальченко^{2*}, Д.Р. Темралиева^{1*},
Т.Н. Пенкина^{1*}, Т.В. Добаткина^{1*}, С.В. Добаткин^{1*}**

^{1}ФГБУН Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова (ИМЕТ) РАН, Москва
E-mail: helenelukyaynova@gmail.com*

^{2}ФГБУН Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва*

Поступила в редакцию 15 апреля 2024 г.

После доработки 4 июня 2024 г. принята к публикации 7 июня 2024 г.

Исследовано влияние добавок раздельно цинка (до 1 мас. %), скандия (до 2 мас. %) и совместно цинка и скандия на структуру и механические свойства магниевых сплавов ИМВ7-1 системы Mg-Y-Gd-Zr, содержащего 2 мас. % Sm. Изучена кинетика распада пересыщенного твердого раствора на основе магния в процессе старения при 175, 200, 225 и 250 °С. Установлено, что при введении цинка в структуру образуется пластинчатая фаза, соответствующая тройному соединению магния, редкоземельных металлов и цинка, тогда как в случае введения скандия он только растворяется в магниевом твердом растворе. Добавка цинка приводит к необходимости снижения температуры обработки на твердый раствор, а скандий ее повышает. Сплавы с добавками совместно цинка и скандия упрочняются при старении, при этом цинк способствует упрочнению при более низких температурах старения, а скандий — при более высоких. Цинк и скандий повышают устойчивость магниевых сплавов на старение и приводят к замедлению его распада при старении.

Ключевые слова: магниевые сплавы; редкоземельные металлы; распад твердого раствора; механические свойства.

Магниевые сплавы — одни из наиболее перспективных конструкционных материалов с превосходной удельной прочностью, низкой плотностью и возможностью энергопоглощения. Использование изделий из магниевых сплавов позволяет увеличить весовую эффективность, снизить расход топлива и улучшить динамические характеристики транспортных средств, особенно в автомобильной, авиационной и космической отраслях [1—6]. Ожидается, что потребность в применении магниевых сплавов продолжит расти, поэтому важны исследования и разработки, направленные на улучшение их свойств и производственных технологий.

Высокие прочностные свойства магниевых сплавов, в том числе при повышенных температурах, могут быть обеспечены легированием магния редкоземельными металлами (РЗМ) [5]. В настоящее время большое внимание уделяется исследованию магниевых сплавов с иттрием и гадолинием [7—17], при добавке которых достигается наилучший комплекс свойств. Одним из сплавов системы Mg-Y-Gd-Zr, который был разработан в ИМЕТ РАН совместно с ВИЛС и ВИАМ (Всеоссийские научно-исследовательские институты легких сплавов и авиационных материалов соответственно), является высокопрочный сплав ИМВ7-1, содержащий² 5,0—6,5% Y, 3,5—5,5% Gd и 0,15—0,7% Zr [18]. Однако для дальнейшего улучшения свойств сплавов, технологии их обработки и снижения содержания дорогостоящих иттрия и гадолиния следует считать целесообразным

¹Работа выполнена в соответствии с государственным заданием № 075-00320-24-00. Исследование распределения элементного состава образцов выполнено с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИАН «Центр по исследованию высокотемпературных сверхпроводников и других сильнокоррелированных электронных систем»

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

использование и других РЗМ в качестве дополнительных легирующих элементов. Для сплава ИМВ7-1 такой добавкой может стать самарий. Самарий хорошо упрочняет магний [19, 20], сокращает длительность упрочняющей термической обработки (ТО) старением сплава ИМВ7-1 [21, 22] и имеет меньшую, чем у иттрия и гадолиния, максимальную в нем растворимость [5], что позволяет использовать его в малых количествах. Исследованиями системы Mg-Y-Gd-Sm, ее фазовых равновесий [23, 24] и свойств сплавов на ее основе доказана целесообразность введения в сплав ИМВ7-1 добавки самария до 2%.

Настоящее исследование проводилось с целью изучения действия дополнительных легирующих элементов на сплав системы Mg-Y-Gd-Sm-Zr, отличных от тех, что входят в его состав, по их влиянию на прочностные свойства сплава и характер его упрочнения при ТО. В качестве дополнительных элементов рассматривались цинк и скандий. Цинк — одна из наиболее распространенных легирующих добавок, которая совместно с РЗМ может обеспечивать высокие механические свойства магниевых сплавов в результате образования упорядоченной фазы с длинным периодом упаковки атомов (LPSO) [25—33]. К настоящему времени проведено большое число исследований иттриево-гадолиниевых сплавов с цинком Mg-Y-Gd-Zn-(Zr) [29—35], также известны работы по сплавам с совместным содержанием самария, иттрия и цинка — Mg-Y-Sm-Zn-Zr [36—38], самария, гадолиния и цинка — Mg-Gd-Sm-Zn-Zr [39, 40]. Цинк входит в состав ранее разработанных высокопрочных сплавов ИМВ10, ВМД16. Влияние добавки скандия изучено мало. Скандий снижает скорость коррозии [41], а в сочетании с марганцем упрочняет магниевые

сплавы, содержащие РЗМ [42—44]. Скандий входит в состав разработанных сплавов ИМВ5, ИМВ5-1 [45].

Материалы и методы исследования. В качестве основного выбран сплав типа ИМВ7-1 с добавкой самария номинального состава Mg-5% Y-5% Gd-2% Sm-0,5% Zr, в котором содержание РЗМ находится в пределах их совместной максимальной растворимости в магниевом твердом растворе [24]. На выбранный сплав рассматривалось влияние отдельных добавок 0,5 и 1% Zn, 1 и 2% Sc, а также их совместной добавки, содержащей 1% Zn + 1% Sc.

Выплавку сплавов осуществляли в электрической печи сопротивления в железном тигле в защитной среде из смеси N₂ + SF₆ для предотвращения возгорания расплава. В качестве шихтовых материалов использовали магний Мг96 (>99,96% Mg), иттрий ИтМ-1 (>99,83% Y), гадолиний ГдМ-1 (>99,85% Gd), самарий СмМ-1 (>99,83% Sm), скандий СкМ-1 (>99,99% Sc), цинк Ц0 (99,975% Zn). В расплав РЗМ вводили в виде предварительно выплавленных лигатур: Mg-28,5% Y, Mg-39,2% Gd, Mg-36,4% Sm, Mg-9,3% Sc; цинк — в чистом виде; цирконий — в виде промышленной лигатуры Mg-9,6% Zr. Отливки получали в стальной изложнице диаметром 36 мм, которую предварительно перед заполнением расплавом нагревали до 350 °С.

Химический анализ отливок выполняли на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Plasma 3500 (NCS Testing Technology Co., Ltd, Пекин, Китай). Для растворения образцов использовали смесь соляной и азотной кислот в соотношении 1:3. Номинальный и фактический (по химическому анализу) составы сплавов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сплавов Mg-Y-Gd-Sm-Zr с добавками цинка и скандия: в числителе состав по шихте; в знаменателе состав по химическому анализу

№ п.п.	Содержание элемента, мас. %					
	Y	Gd	Sm	Zn	Sc	Zr
1	5/4,19	5/4,42	2/2,01	—/—	—/—	1/0,33
2	5/4,74	5/4,52	2/2,11	0,5/0,59	—/—	1/0,84
3	5/5,02	5/4,44	2/1,98	1/1,00	—/—	1/1,07
4	5/4,85	5/4,50	2/1,78	—/—	1/1,19	1/0,91
5	5/4,90	5/4,45	2/1,80	—/—	2/2,09	1/0,72
6	5/5,06	5/4,31	2/2,22	1/1,08	1/1,34	1/0,84

Для проведения ТО полученных слитков сплавов определяли температуры фазовых превращений методом дифференциально-термического анализа (ДТА) на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 404 F3 Pegasus® фирмы NETZSCH (Зельб, Германия) в защитной среде аргона высокой чистоты в корундовых (Al_2O_3) тиглях. Масса исследуемых образцов составляла ~10 мг. Образцы нагревали в диапазоне температур от 20 до 600 °С со скоростью 10 °С/мин.

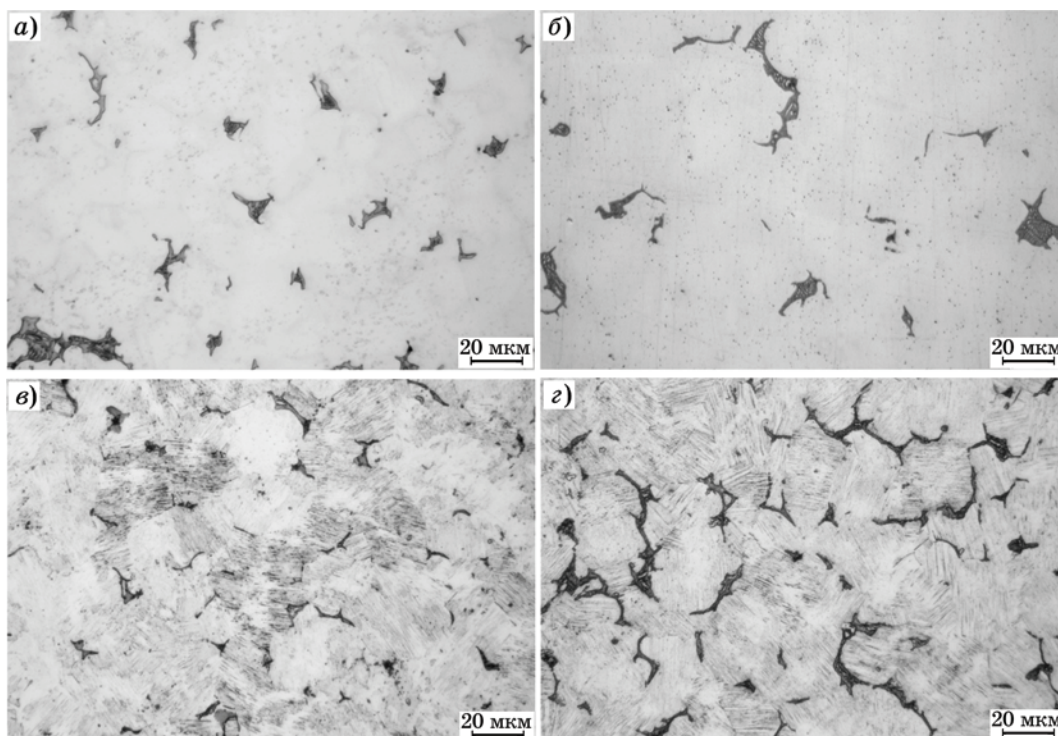
Микроструктуру сплавов исследовали в литом, гомогенизированном, а также в дополнительно состаренном состояниях на оптическом микроскопе ADF I350 (ADF OPTICS Co. Ltd, Ханчжоу, Китай) в световом поле после химического травления с использованием 30%-ной H_3PO_4 в спирте для выявления структурных составляющих. Распределение элементного состава изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-7001F (JEOL, Япония), оборудованного энергодисперсионным спектрометром.

Кинетику распада магниевого твердого раствора сплавов после гомогенизации изучали методами измерения твердости и удельного электросопротивления в процессе изотермического старения при температурах 175, 200, 225 и 250 °С с выдержками длительно-

стью до 216 ч. Твердость определяли по методу Бринелля (ГОСТ 9012—59) на твердомере ИТ 5010-01М (ООО «НТ» ЗИП, Иваново, Россия) под нагрузкой 612,9 Н (62,5 кгс) с использованием в качестве индентора стального шарика диаметром 2,5 мм. Удельное электросопротивление сплавов измерялось с помощью микроомметра БСЗ-010-2 (АО «НИИЭМП», Пенза, Россия) при комнатной температуре на цилиндрических образцах диаметром 6 мм. Расстояние между клеммами, на которых устанавливался образец, составляло 21,8 мм, погрешность измерений не превышала $\pm 0,7\%$.

Механические свойства исследуемых сплавов определяли после гомогенизации. Испытания проводили при комнатной температуре на универсальной испытательной машине Instron 3382 (Instron, Illinois Tool Works Inc., Хай-Уиком, Великобритания) со скоростью нагружения 1 мм/мин путем растяжения цилиндрических образцов диаметром 5 и рабочей длиной 28 мм.

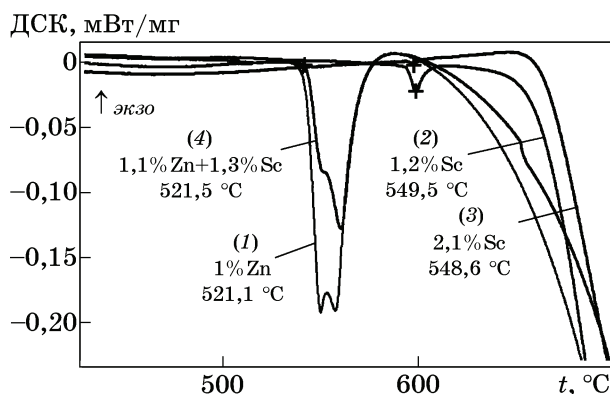
Результаты исследования и их обсуждение. На фиг. 1 показаны микроструктуры сплавов в литом состоянии. Наряду со светлым магниевым твердым раствором (Mg) во всех сплавах присутствовала неравновесная интерметаллидная фаза темного цвета,



Фиг. 1. Микроструктуры сплавов в литом состоянии: *a* — Mg-4,2% Y-4,4% Gd-2% Sm-0,3% Zr; *б* — Mg-4,9% Y-4,5% Gd-1,8% Sm-1,2% Sc-0,9% Zr; *в* — Mg-4,7% Y-4,5% Gd-2,1% Sm-0,6% Zn-0,8% Zr; *з* — Mg-5,1% Y-4,3% Gd-2,2% Sm-1,1% Zn-1,3% Sc-0,8% Zr

богатая РЗМ и имеющая морфологию «fish bone» эвтектического типа. Как установлено при изучении фазовых равновесий в системе Mg-Y-Gd-Sm [23], в равновесии с магниевым твердым раствором могут находиться соединения $Mg_{41}Sm_5$ и $Mg_{24}(Y,Gd)_5$; иттрий, гадолиний и самарий при этом растворяются в их соединениях между собой и с магнием. Учитывая количество РЗМ и морфологию фазы, предположили, что в сплаве без добавок цинка и скандия (см. фиг. 1, а) совместно с магниевым твердым раствором (Mg) присутствует интерметаллидная фаза $Mg_{24}(Y,Gd,Sm)_5$. На фиг. 1, б представлена микроструктура литого сплава с добавкой 1,2% Sc. Различий в структурах сплавов с добавками скандия в количестве 1,2 и 2,1%, а также сплава без дополнительных добавок не наблюдалось. При исследовании системы Mg-Y-Sc [46] показано, что скандий имеет значительную растворимость в твердом магнии и практически не растворяется в соединении $Mg_{24}Y_5$. Вероятно, что в этих сплавах скандий присутствует лишь в составе твердого раствора (Mg). В сплавах же с добавкой цинка, в том числе совместно со скандием, помимо магниевое твердого раствора (Mg) и соединения $Mg_{24}(Y,Gd,Sm)_5$, в котором также может растворяться цинк, присутствовала пластинчатая фаза (фиг. 1, в, г). На основании данных работы [34] можно полагать, что эта пластинчатая фаза обогащена цинком и является тройным соединением $Mg_{12}Zn(Y, Gd, Sm)$, или так называемой LPSO-фазой.

Для приведения структуры литых сплавов в равновесное состояние путем гомогенизации слитков необходимо было определить температуры фазовых превращений,



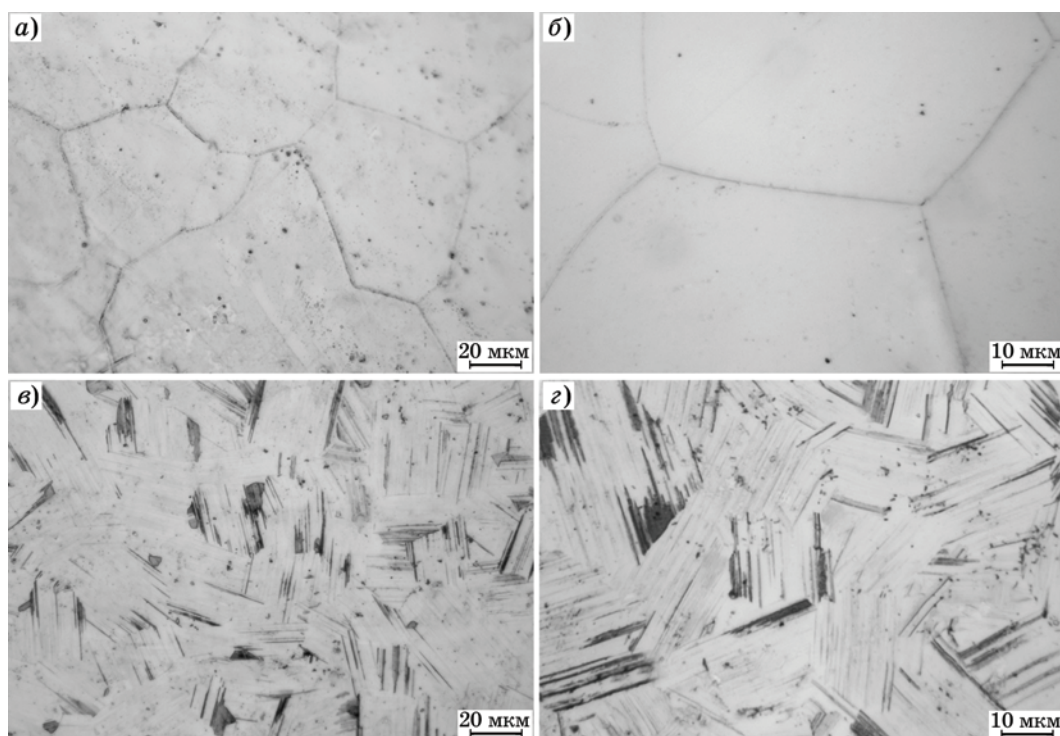
Фиг. 2. Дифференциальные кривые с эндотермическим эффектом, записанные для сплавов: Mg-5% Y-4,4% Gd-2% Sm-1% Zn-1,1% Zr (1); Mg-4,9% Y-4,5% Gd-1,8% Sm-1,2% Sc-0,9% Zr (2); Mg-4,9% Y-4,5% Gd-1,8% Sm-2,1% Sc-0,7% Zr (3); Mg-5,1% Y-4,3% Gd-2,2% Sm-1,1% Zn-1,3% Sc-0,8% Zr (4)

протекающих в сплаве. На фиг. 2 представлены результаты ДТА сплавов с цинком, скандием и совместной добавкой (Zn + Sc). Температуру гомогенизации следовало рассматривать на ~ 20 °C ниже установленных температур фазового перехода. Ранее было установлено [23], что в системе Mg-Y-Gd-Sm в области сплавов, богатых магнием, при 536 °C имеет место четырехфазное инвариантное превращение переходного типа. Из полученных дифференциальных кривых можно видеть, что в сплавах с добавкой цинка, в том числе совместной со скандием, температура фазового превращения понижается, тогда как в сплавах только со скандием она возрастает. В табл. 2 приведены результаты определения температур фазовых превращений и выбранные в соответствии с ними температуры гомогенизации. Для сплава Mg-4,7% Y-4,5% Gd-2,1% Sm-0,6% Zn-0,8% Zr с меньшей добавкой цинка (0,6%) ДТА

Таблица 2

Температуры фазовых превращений $t_{ф.п}$ в сплавах и выбранные температуры гомогенизации $t_{гом}$

Сплав	$t_{ф.п}$, °C	$t_{гом}$, °C
Mg-4,2% Y-4,4% Gd-2% Sm-0,3% Zr	536 [23]	515
Mg-4,7% Y-4,5% Gd-2,1% Sm-0,6% Zn-0,8% Zr	—	500
Mg-5% Y-4,4% Gd-2% Sm-1% Zn-1,1% Zr	521,1	500
Mg-4,9% Y-4,5% Gd-1,8% Sm-1,2% Sc-0,9% Zr	549,5	530
Mg-4,9% Y-4,5% Gd-1,8% Sm-2,1% Sc-0,7% Zr	548,6	530
Mg-5,1% Y-4,3% Gd-2,2% Sm-1,1% Zn-1,3% Sc-0,8% Zr	521,5	500



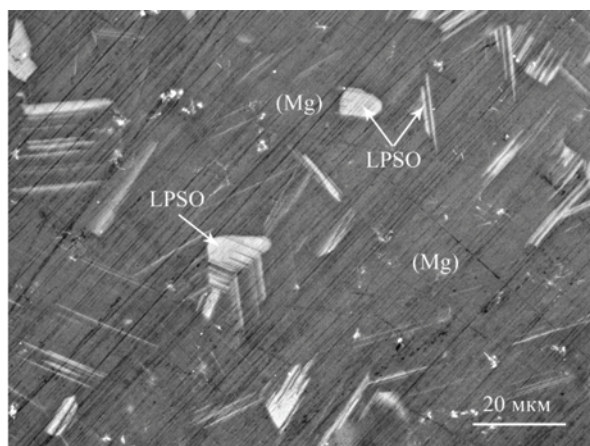
Фиг. 3. Микроструктуры сплавов после гомогенизации: *a* — Mg-4,2% Y-4,4% Gd-2% Sm-0,3% Zr; *b* — Mg-4,9% Y-4,5% Gd-1,8% Sm-1,2% Sc-0,9% Zr; *c* — Mg-5% Y-4,4% Gd-2% Sm-1% Zn-1,1% Zr; *d* — Mg-5,1% Y-4,3% Gd-2,2% Sm-1,1% Zn-1,3% Sc-0,8% Zr

не проводили, однако температура гомогенизации была выбрана такой же (500 °C), как и для сплава с большим его содержанием (1%). Длительность выдержки при гомогенизации для всех сплавов составляла 12 ч с последующим охлаждением на воздухе. В сплавах магния с РЗМ охлаждение на воздухе обеспечивает скорость охлаждения, препятствующую протеканию распада пересыщенного твердого раствора.

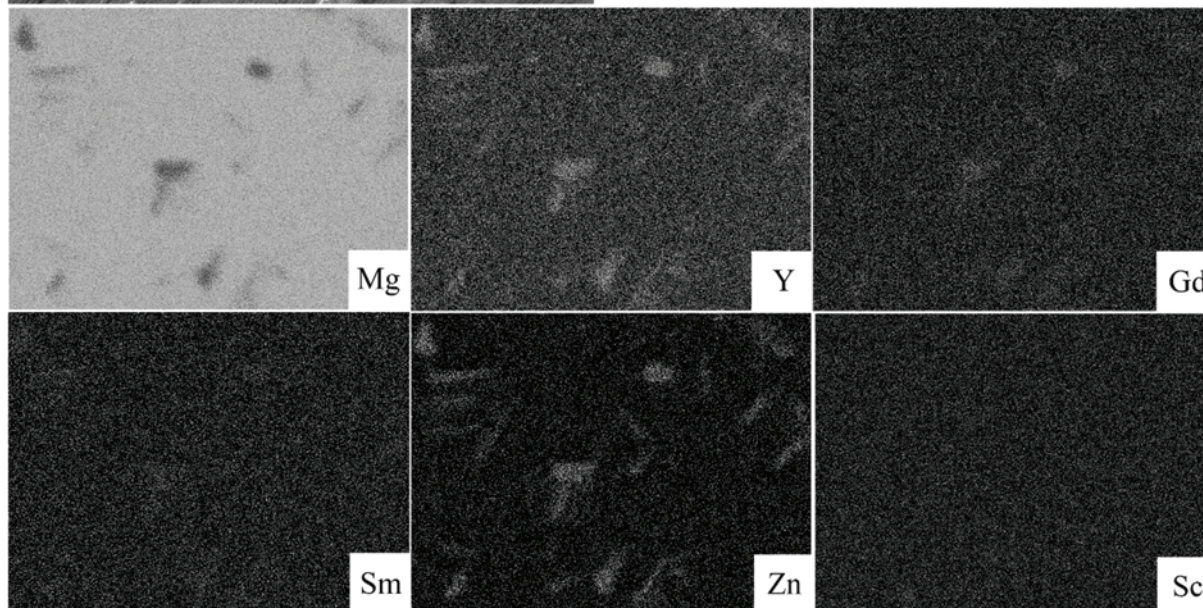
На фиг. 3 показана микроструктура сплавов в гомогенизированном состоянии. Гомогенизация при выбранных температурах привела к полному растворению богатой РЗМ фазы эвтектического типа $Mg_{24}(Y,Gd,Sm)_5$ во всех сплавах. В сплаве без добавок цинка и скандия (фиг. 3, *a*) и в сплавах только с добавкой скандия (фиг. 3, *b*) структура состояла из светлых зерен магниевого твердого раствора (Mg) с отдельными небольшими черными кристаллами α -Zr, другие фазы отсутствовали. В сплавах с цинком (фиг. 3, *c*) после гомогенизации сохранилась пластинчатая LPSO-фаза, которая стала крупнее, более четко очерченной и местами имела блочную морфологию. Стоит отметить, что присутствие скандия в сплаве, содержащем цинк (фиг. 3, *d*), не привело к видимым изменениям в

структуре: сплавы Mg-5% Y-4,4% Gd-2% Sm-1% Zn-1,1% Zr (фиг. 3, *c*) и Mg-5,1% Y-4,3% Gd-2,2% Sm-1,1% Zn-1,3% Sc-0,8% Zr (фиг. 3, *d*) выглядят идентичными.

Для многокомпонентного сплава Mg-5,1% Y-4,3% Gd-2,2% Sm-1,1% Zn-1,3% Sc-0,8% Zr с помощью сканирующего электронного микроскопа проводили построение карт элементного состава и определяли состав видимых фаз. На фиг. 4 представлены микроструктура сплава в гомогенизированном состоянии в режиме вторичной электронной эмиссии, средний состав фаз, определенный по пяти спектрам, и распределение элементов в исследуемой области. На микроструктуре магниевый твердый раствор (Mg) имеет темный цвет, тогда как вторая фаза (LPSO), богатая более тяжелыми РЗМ и цинком, — светлая. Согласно полученным результатам в обеих фазах присутствовал каждый из компонентов сплава, за исключением α -Zr, дисперсные кристаллы которого существуют отдельно. В твердом растворе на основе магния (Mg) наибольшую растворимость имеет иттрий (~1,27 ат.%), немного меньше растворяются гадолиний (~0,77 ат.%) и скандий (~0,51 ат.%), а затем самарий (~0,37 ат.%) и цинк (~0,30 ат.%); доля магния составила



	(Mg)		LPSO	
	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %
Mg	87,81	96,79	70,84	90,26
Y	4,22	1,27	10,12	3,54
Gd	4,54	0,77	7,40	1,46
Sm	2,07	0,37	3,40	0,70
Zn	0,50	0,30	7,77	3,70
Sc	0,85	0,51	0,48	0,33



Фиг. 4. Микроструктура сплава Mg-5,1% Y-4,3% Gd-2,2% Sm-1,1% Zn-1,3% Sc-0,8% Zr, полученная в режиме вторичной электронной эмиссии; состав фаз по результатам рентгеноспектрального микроанализа и картирование элементного состава

96,79 ат.%. Указанный состав магниевого твердого раствора (Mg) после гомогенизации можно считать предельно насыщенным. В фазе LPSO больше всего растворились цинк (~3,70 ат.%) и иттрий (~3,54 ат.%), затем гадолиний (~1,46 ат.%) и менее всего — самарий (~0,70 ат.%) и скандий (~0,33 ат.%). Стоит отметить, что растворимость скандия выше именно в магниево-магний твердом растворе, чем в богатой РЗМ и цинком фазе, тогда как иттрий, гадолиний и самарий в ней растворяются в ~2 раза больше, а цинк — в ~12 раз.

В гомогенизированном состоянии определяли механические свойства сплавов при испытаниях на растяжение при комнатной температуре. Результаты механических испытаний представлены в табл. 3. С увеличением содержания цинка предел прочности и относительное удлинение возрастали, так

что добавка цинка в целом могла способствовать повышению предела прочности и пластичности сплава Mg-Y-Gd-Sm-Zr в гомогенизированном состоянии. Скандий с повышением его содержания скорее снижал как прочностные, так и пластические характеристики. Сплав, содержащий как цинк, так и скандий, показал такой же уровень механических характеристик, как и сплав, не содержащий добавок цинка и скандия.

Поскольку в целом гомогенизация обеспечила образование пересыщенного магниевого твердого раствора, предполагался возможным его распад при последующем старении, который должен сопровождаться дополнительным упрочнением. Влияние цинка, скандия и их совместной добавки (Zn + Sc) на упрочнение сплава Mg-Y-Gd-Sm-Zr за счет распада пересыщенного магниевого твердо-

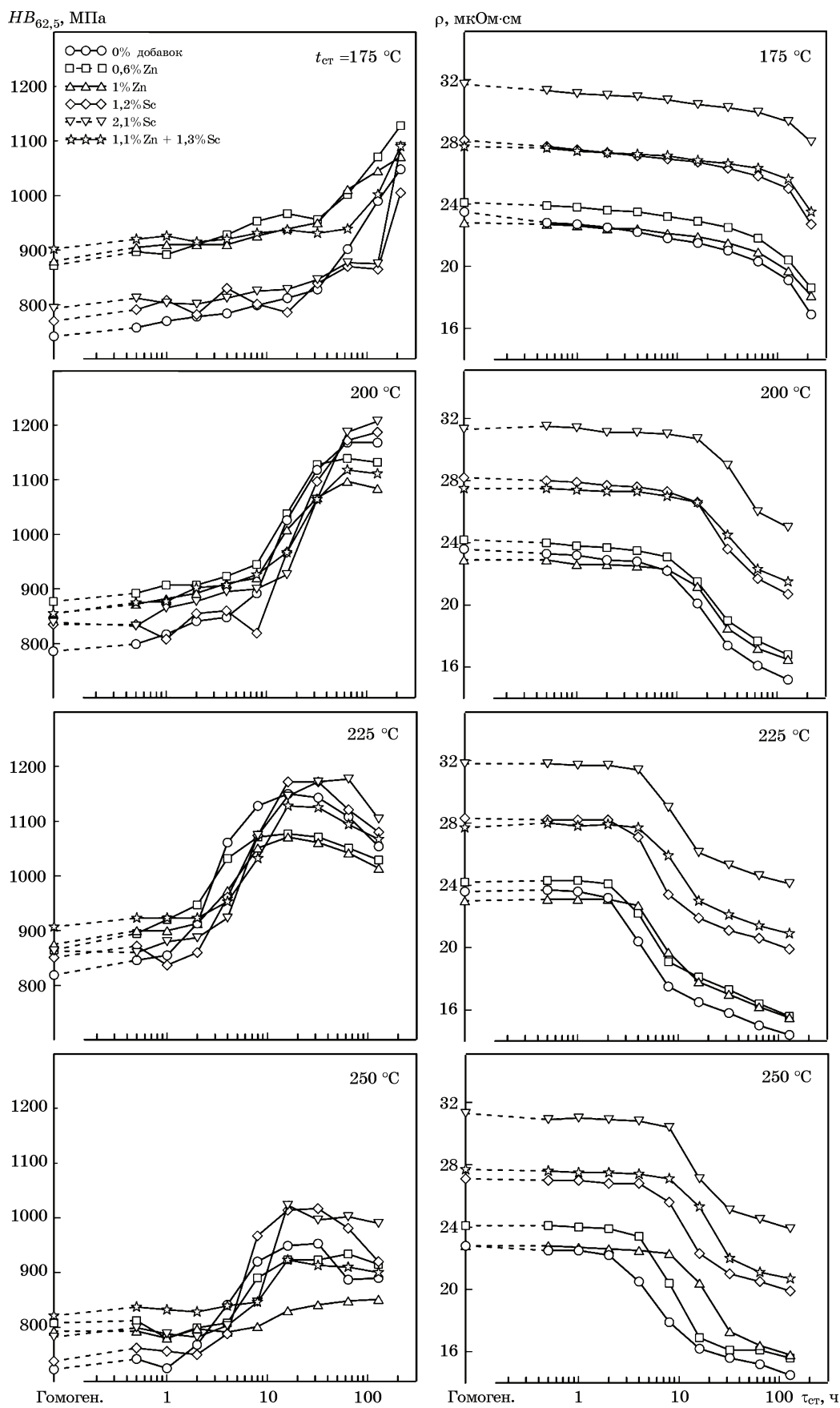
**Механические свойства сплавов в гомогенизированном состоянии
при испытаниях на растяжение при комнатной температуре**

Сплав	σ_b	$\sigma_{0,2}$	$\delta, \%$
	МПа		
Mg-4,2% Y-4,4% Gd-2% Sm-0,3% Zr	215±7	182±4	2,4±0,9
Mg-4,7% Y-4,5% Gd-2,1% Sm-0,6% Zn-0,8% Zr	231±3	188±5	2,8±0,4
Mg-5% Y-4,4% Gd-2% Sm-1% Zn-1,1% Zr	245±18	187±1	5,2±2,9
Mg-4,9% Y-4,5% Gd-1,8% Sm-1,2% Sc-0,9% Zr	215±2	182±17	1,9±0,2
Mg-4,9% Y-4,5% Gd-1,8% Sm-2,1% Sc-0,7% Zr	181±16	177±14	0,6±0,3
Mg-5,1% Y-4,3% Gd-2,2% Sm-1,1% Zn-1,3% Sc-0,8% Zr	220±27	178±1	2,1±1,1

го раствора изучали методами измерения твердости и удельного электросопротивления в процессе старения при температурах 175, 200, 225 и 250 °С (фиг. 5). При всех рассматриваемых температурах старения наблюдалось упрочнение сплавов с повышением твердости и снижением удельного электросопротивления. Ход кривых изменения твердости являлся типичным для магниевых сплавов с РЗМ иттриевой подгруппы [5]. Он характеризовался небольшим повышением твердости на начальной стадии старения и резким ее повышением до максимума при увеличении длительности старения. При самой низкой температуре старения 175 °С максимум твердости всех сплавов в рассматриваемом интервале выдержек до 216 ч не достигался. Значения твердости для сплавов с 0,6 и 1% Zn мало различались между собой, но были больше, чем в сплаве без добавок. При этом добавка цинка не меняла характер кинетики старения и длительность каждой из ее стадий. Значения удельного электросопротивления в сплавах с цинком были достаточно близки между собой как для сплавов с разным его содержанием, так и для сплава без добавок. Это говорит о том, что цинк мало насыщает магниевый твердый раствор и в основном присутствует в тройном соединении LPSO-фазы. По мере увеличения длительности старения удельное электросопротивление плавно снижалось, свидетельствуя об обеднении матрицы магниевого твердого раствора в результате его распада при формировании богатых РЗМ выделений. В сплавах с добавками 1,2 и 2,1% Sc при 175 °С стадия небольшого повышения твердости была более длительной,

твердость начинала значительно возрастать лишь после выдержки 128 ч. В то же время в сплаве Mg-Y-Gd-Sm-Zr без дополнительных добавок вторая стадия повышения твердости начиналась с выдержки 32 ч. Удельное электросопротивление возрастало в зависимости от содержания скандия последовательно от сплава без добавок к сплаву с 1,2% Sc и от сплава с 1,2% Sc к сплаву с 2,1% Sc, однако в общем снижалось с увеличением длительности старения в результате распада пересыщенного твердого раствора. Поведение сплава с совместной добавкой (Zn + Sc) при старении сочетало в себе характер упрочнения сплавов с цинком и скандием. Уровень твердости соответствовал твердости сплава с 1% Zn, но стадия заметного ее повышения смещалась в сторону более длительных выдержек. Значения удельного электросопротивления сплава с 1,1% Zn и 1,3% Sc были практически одинаковыми со значениями ρ для сплава с 1,2% Sc.

При температуре старения 200 °С в обоих сплавах с добавкой цинка на кривых изменения твердости достигался максимум, который соответствовал выдержке 64 ч. Значения твердости сплава с меньшим содержанием цинка (0,6%) оказались несколько выше, чем в сплаве с добавкой 1% Zn. В целом цинк не обеспечил дополнительного упрочнения сплава Mg-Y-Gd-Sm-Zr в области значительного возрастания твердости. Твердость сплавов с цинком была несколько выше, чем у сплава без добавок, лишь при небольших значениях выдержки при старении (до 8 ч), когда упрочнение сплавов в результате распада невелико. В сплавах со скандием максимум твердости при 200 °С в



Фиг. 5. Влияние добавок Zn, Sc и (Zn + Sc) на изменение твердости $HB_{62.5}$ и удельного электросопротивления ρ сплава Mg-Y-Gd-Sm-Zr в процессе старения при температурах 175, 200, 225 и 250 °C

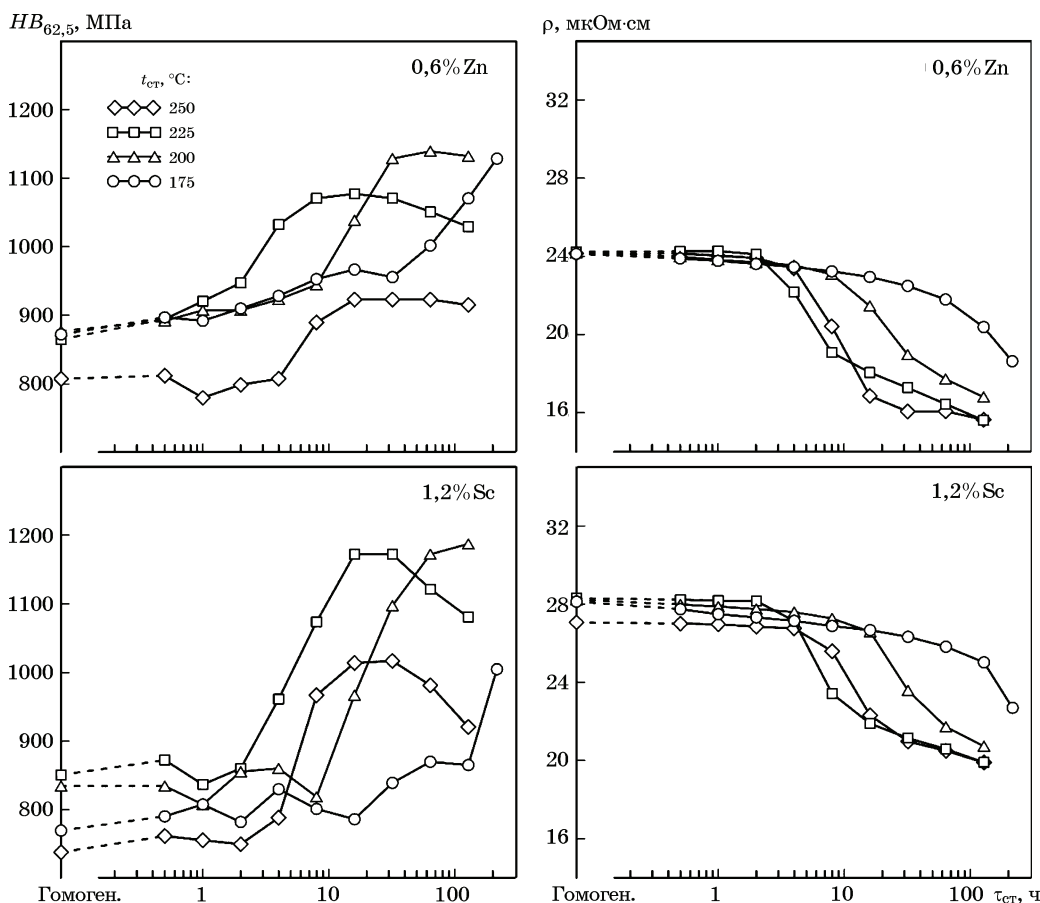
исследуемом интервале длительности старения не достигался. Дополнительного увеличения твердости также не наблюдалось, но присутствие скандия в сплавах сместило стадию значительного возрастания твердости в сторону больших выдержек при старении, причем с увеличением содержания скандия смещение проявилось в большей степени. Сплав, легированный (Zn + Sc), упрочнялся по кривой, близкой к кривой твердости сплава с 1% Zn, но значения удельного электросопротивления соответствовали значениям сплава с 1,2% Sc.

Во всех сплавах, состаренных при более высокой температуре 225 °С, на кривых изменения твердости присутствовал максимум. Сплавы упрочнялись при старении, стадия значительного возрастания твердости началась раньше. Сплавы с цинком уже не упрочнялись в той степени, как сплав Mg-Y-Gd-Sm-Zr, не содержащий каких-либо дополнительных элементов. Сплавы со скандием имели более высокие максимальные значения твердости, но участок кривой, где твердость не имела значительного повышения, по-прежнему оставался продолжительным. Добавка двух элементов (Zn + Sc) обеспечивала большую твердость при старении на начальных этапах длительностью до 2 ч, однако затем характер кривой занимал промежуточное положение между кривой для сплава с цинком и кривой для сплава со скандием, а сами значения твердости не превышали значений для сплава без добавок.

При наиболее высокой температуре старения 250 °С сплав с добавкой 0,6% Zn упрочнялся схожим со сплавом без добавок образом, но не превосходил наибольших для него значений, в то время как у сплава с большим содержанием цинка упрочнение в результате старения было незначительным. По зависимости от длительности старения удельного электросопротивления можно видеть, что с увеличением содержания цинка распад в сплаве Mg-Y-Gd-Sm-Zr замедлялся. Скандий по-прежнему обеспечивал значительное упрочнение сплавов, которое превышало его в сплаве без добавок. При этом также прослеживалась следующая зависимость: по мере повышения содержания скандия стадия значительного возрастания твердости смещалась в сторону больших выдержек. Сплав с цинком и скандием, как и при температуре старения 225 °С, при температуре

250 °С занимал промежуточное положение между сплавами, содержащими отдельно цинк и скандий соответственно, но в общем его твердость не превосходила твердости сплава без добавок. По кривым удельного электросопротивления при температурах старения 225 и 250 °С заметно, что добавка цинка к сплаву, содержащему скандий, замедляла распад твердого раствора еще в большей степени, нежели добавка скандия.

В целом для всех шести исследованных сплавов наибольшие упрочнение и значения твердости достигались при температуре старения 200 °С. Поскольку при температуре старения 175 °С в рассматриваемом диапазоне выдержек (до 216 ч) не был достигнут максимум твердости, то возможно высокие значения твердости могли быть достигнуты и при этой температуре, но при еще более продолжительных выдержках. Однако рассматривать длительные выдержки старения уже нецелесообразно с учетом проведения ТО. Также с повышением температуры старения от 175 вплоть до 225 °С во всех исследуемых сплавах стадия заметного повышения твердости смещалась последовательно в сторону более коротких выдержек, тогда как для температуры старения 250 °С она снова начиналась позже. Наглядно это можно увидеть на фиг. 6, где показаны кривые изменения твердости и удельного электросопротивления при разных температурах старения на примере сплавов с 0,6% Zn и 1,2% Sc. С повышением температуры старения сплавы упрочнялись быстрее, достигая наиболее быстрого упрочнения при 225 °С, а при более высокой температуре упрочнение замедлялось снова. Таким же образом менялось и удельное электросопротивление, характеризующее распад пересыщенного магниевого твердого раствора. Как видно на фиг. 6, медленнее всего распад происходил при температуре старения 175 °С, где кривая удельного электросопротивления в зависимости от длительности старения занимала самое правое положение. При температуре 200 °С резкое снижение удельного электросопротивления начиналось раньше, а при 225 °С оно снижалось еще быстрее, когда обеднение магниевого твердого раствора происходит в большей степени, чем при других температурах. Однако при самой высокой температуре старения 250 °С распад снова замедлялся, а кривая удельного электросопротивления зани-



Фиг. 6. Влияние температуры старения на изменение твердости $HB_{62,5}$ и удельного электросопротивления ρ сплавов Mg-4,7% Y-4,5% Gd-2,1% Sm-0,6% Zn-0,8% Zr и Mg-4,9% Y-4,5% Gd-1,8% Sm-1,2% Sc-0,9% Zr

мала промежуточное положение между кривыми, построенными при 225 и 200 °С.

Такая задержка распада при более высокой температуре старения может характеризовать устойчивость сплавов к распаду твердого раствора, что является важным для их практического применения. Низкая устойчивость к распаду твердого раствора требует высоких скоростей охлаждения с температур ТО на твердый раствор. Напротив, высокая устойчивость к распаду позволяет получать пересыщенные твердые растворы при низких скоростях охлаждения без специальных охлаждающих сред, что, следовательно, может легко использоваться в промышленных условиях.

Для оценки устойчивости твердого раствора к распаду могут применяться ТТТ-диаграммы (time-temperature-transformation). Степень распада магниевого твердого раствора X , %, связана с изменением удельного электросопротивления и определяется величиной:

$$X = [(\rho_0 - \rho)/(\rho_0 - \rho_k)]100,$$

где ρ_0 , ρ , ρ_k — удельные электросопротивления соответственно после обработки на твердый раствор (гомогенизации), в текущий момент времени старения и после полного распада твердого раствора [5].

Учитывая, что в рассматриваемом в данной работе диапазоне выдержек старения полный распад магниевого твердого раствора, когда удельное электросопротивление становится постоянным, не достигался, за величину ρ_k приняли наименьшее значение удельного электросопротивления, достигнутое при наибольшей выдержке старения для всех его температур. В табл. 4 приведены значения степени распада твердого раствора, рассчитанные при каждой температуре старения в зависимости от его длительности для каждого сплава. С учетом данных табл. 4 построены ТТТ-диаграммы (фиг. 7), отображающие степень распада магниевого твердого раствора в координатах длительности и температуры старения и фактически характеризующие скорость его протекания. Можно видеть, что кривые имеют сложную форму, у

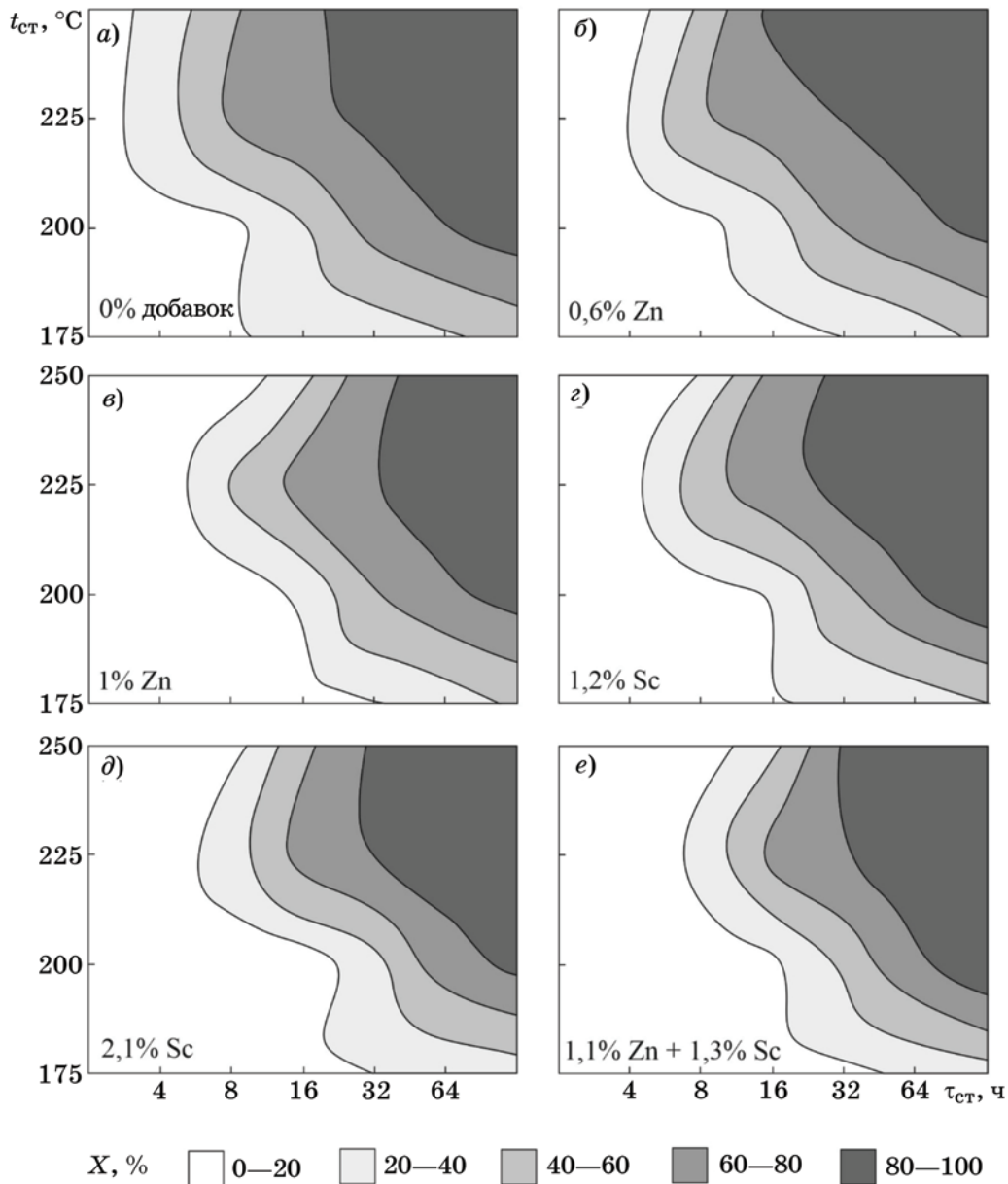
Таблица 4

Значения степени распада магниевого твердого раствора X , %, в зависимости от длительности $\tau_{ст}$ и температуры $t_{ст}$ старения

$t_{ст}$, °C	Длительность старения $\tau_{ст}$, ч									
	гомоген.	0,5	1	2	4	8	16	32	64	128
Mg-4,2% Y-4,4% Gd-2% Sm-0,3% Zr										
175	0	8	9	11	14	19	22	28	35	48
200	0	3	5	7	9	15	38	67	81	91
225	0	0	0	4	35	66	76	84	93	100
250	0	3	3	7	27	57	78	85	90	98
Mg-4,7% Y-4,5% Gd-2,1% Sm-0,6% Zn-0,8% Zr										
175	0	3	4	6	8	11	14	19	27	44
200	0	2	4	6	7	13	32	61	75	86
225	0	0	0	2	24	60	72	81	90	100
250	0	0	1	3	9	44	85	95	95	100
Mg-5% Y-4,4% Gd-2% Sm-1% Zn-1,1% Zr										
175	0	0	2	5	6	9	12	17	26	43
200	0	0	3	4	5	8	22	59	77	87
225	0	0	0	0	4	44	70	81	91	100
250	0	1	2	2	4	7	33	76	88	97
Mg-4,9% Y-4,5% Gd-1,8% Sm-1,2% Sc-0,9% Zr										
175	0	5	8	10	12	15	18	22	28	38
200	0	3	4	6	8	11	20	56	78	99
225	0	1	1	2	14	58	76	85	92	99
250	0	1	1	3	4	21	66	85	92	99
Mg-4,9% Y-4,5% Gd-1,8% Sm-2,1% Sc-0,7% Zr										
175	0	5	7	9	11	13	17	20	23	30
200	0	0	0	2	2	3	7	31	71	85
225	0	0	1	1	4	35	72	82	90	97
250	0	4	4	5	6	11	56	83	91	100
Mg-5,1% Y-4,3% Gd-2,2% Sm-1,1% Zn-1,3% Sc-0,8% Zr										
175	0	2	4	5	7	9	13	15	21	30
200	0	1	2	4	4	7	14	44	77	99
225	0	0	0	0	1	26	68	80	90	99
250	0	1	3	3	4	9	34	82	94	99

которой имеется максимум при температуре 225 °C. Это означает, что при температуре старения 225 °C обеспечивается наиболее быстрый распад магниевого твердого раствора в сплавах. При этом с повышением температуры старения до 250 °C, которая должна ускорять распад твердого раствора, наоборот, наблюдаются минимум на кривой и задержка распада магниевого твердого раствора. Задержка распада при температуре 250 °C может быть связана с трудностью зародышеобразования в полях упругих напряжений из-за возможной потери когерентности выделенных частиц. В этом случае для образования зародыша необходима более высокая поверхностная энергия, чем для когерентных выделений. При температуре 250 °C

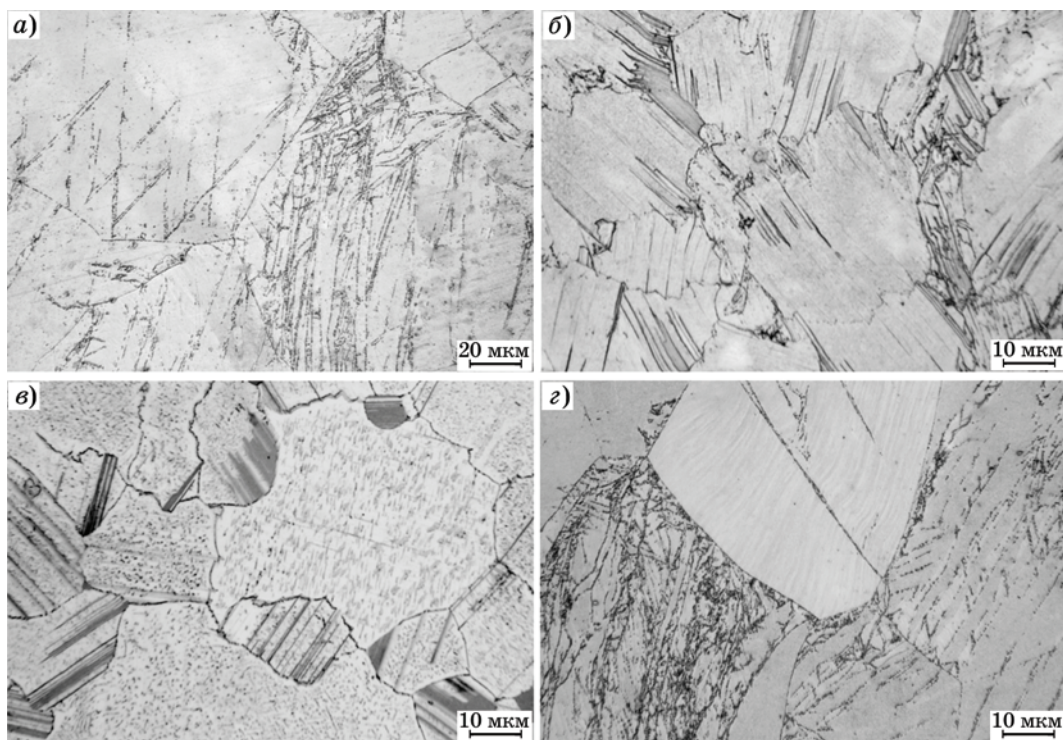
этой энергии может быть недостаточно для ускорения механизмов диффузии, обеспечивающих быстрое зарождение и рост некогерентных частиц. Оценка устойчивости твердого раствора к распаду связана с положением дугообразных кривых на ТТТ-диаграммах. Чем больше они сдвинуты в сторону больших выдержек (вправо), тем более устойчив твердый раствор. Заметно, что с увеличением содержания цинка кривые смещаются вправо, а значит цинк повышает устойчивость магниевого твердого раствора, содержащего РЗМ. Такое же смещение кривых наблюдается и в сплавах со скандием, по мере увеличения его содержания в сплаве Mg-Y-Gd-Sm-Zr магниевого твердого раствора становится более устойчивым.



Фиг. 7. ТТТ-диаграммы распада магниевого твердого раствора для сплавов: *a* — Mg-4,2% Y-4,4% Gd-2% Sm-0,3% Zr; *б* — Mg-4,7% Y-4,5% Gd-2,1% Sm-0,6% Zn-0,8% Zr; *в* — Mg-5% Y-4,4% Gd-2% Sm-1% Zn-1,1% Zr; *г* — Mg-4,9% Y-4,5% Gd-1,8% Sm-1,2% Sc-0,9% Zr; *д* — Mg-4,9% Y-4,5% Gd-1,8% Sm-2,1% Sc-0,7% Zr; *е* — Mg-5,1% Y-4,3% Gd-2,2% Sm-1,1% Zn-1,3% Sc-0,8% Zr

На фиг. 8 представлены микроструктуры исследуемых сплавов в состаренном состоянии после выдержки 128 ч. После старения при 225 °C (фиг. 8, *a*) в структуре сплава без добавок цинка и скандия видны дисперсные выделения богатых РЗМ вторых фаз, образовавшиеся при распаде пересыщенного магниевого твердого раствора. Они располагаются по границам зерен магния и по границам двойников деформации внутри зерен. Появление этих фаз возможно связано с деформацией, возникшей при изготовлении образцов. В сплаве с добавкой 1% Zn

наблюдались изменения в структуре в зависимости от температуры старения 200, 225 и 250 °C. После старения при 200 °C структура практически не отличалась от структуры сплава в гомогенизированном состоянии и состояла из пластинчатой и блочной LPSO-фаз с еле заметными следами выделений по границам зерен магния. После более высокой температуры старения 225 °C (фиг. 8, *б*) в зернах появился рябой контраст, выделения по границам стали очевидными и более четкими. Также отдельные выделения присутствовали и в теле зерна. С повышением



Фиг. 8. Микроструктуры состаренных сплавов: *а* — Mg-4,2% Y-4,4% Gd-2% Sm-0,3% Zr при 225 °С, 128 ч; *б* — Mg-5% Y-4,4% Gd-2% Sm-1% Zn-1,1% Zr при 225 °С, 128 ч; *в* — Mg-5% Y-4,4% Gd-2% Sm-1% Zn-1,1% Zr при 250 °С, 128 ч; *г* — Mg-4,9% Y-4,5% Gd-1,8% Sm-1,2% Sc-0,9% Zr при 225 °С, 128 ч

температуры старения до 250 °С (фиг. 8, *в*) наблюдались более крупные продукты распада как по границам зерен, так и в теле зерен магниевого твердого раствора. Видимые мелкодисперсные выделения имели пластинчатую форму и располагались по определенным кристаллографическим плоскостям. Кроме того, около границ с выделившимися частицами наблюдались зоны, свободные от выделений. Структура сплава с 1,2% Sc при 225 °С (фиг. 8, *г*) выглядела идентично сплаву без дополнительных элементов с выделением предположительно таких же продуктов распада, в которых скандий не растворяется, а присутствует лишь в магниево-твердом растворе. Сплав, легированный совместно цинком и скандием, при всех температурах старения имел структуру, подобную сплаву, содержащему только цинк. Хотя определение состава и морфологии продуктов распада не входило в задачу данной работы, в общем установлено, что старение сплавов Mg-Y-Gd-Sm-Zr, содержащих цинк и (или) скандий, сопровождается упрочнением в результате распада пересыщенного магниевого твердого раствора с выделением мелкодисперсных частиц, очевидно богатых РЗМ и цинком.

Выводы. 1. Установлено, что цинк снижает, а скандий повышает температуру фазового превращения, протекающего в сплаве Mg-Y-Gd-Sm-Zr. Сплавы Mg-Y-Gd-Sm-Zr с разными добавками цинка и скандия упрочняются в процессе старения в результате распада пересыщенного магниевого твердого раствора. При этом с повышением температуры старения до 225 °С распад ускоряется, но при более высокой температуре (250 °С) снова замедляется. Цинк способствует упрочнению сплавов при более низких температурах старения 175 и 200 °С, а скандий при 175 и 200 °С существенно не влияет на кинетику старения, но может упрочнять сплавы при более высоких температурах старения — 225 и 250 °С.

2. Как цинк, так и скандий повышают устойчивость магниевого твердого раствора к распаду, поэтому упрочнение сплавов при старении с добавками этих металлов за счет распада пересыщенного магниевого твердого раствора замедляется. Добавка цинка может способствовать повышению предела прочности и пластичности сплавов Mg-Y-Gd-Sm-Zr в гомогенизированном состоянии, в то время как скандий с повышением его содержания скорее снижает как прочностные, так и пластические характеристики.

1. Li, Y.Q. Recent research and advances in extrusion forming of magnesium alloys : A review / Y.Q. Li, F. Li, F.W. Kang, H.Q. Du, Z.Y. Chen // *J. Alloys and Compounds*. 2023. V.953. Art.170080. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170080>
2. Liu, B. Development and application of magnesium alloy parts for automotive OEMs : A review / B. Liu, J. Yang, X. Zhang, Q. Yang, J. Zhang, X. Li // *J. Magnesium and Alloys*. 2023. V.11. Is.1. P.15—47. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.12.015>
3. Волкова, Е.Ф. Новые исследования в области легирования и деформации современных магниевых сплавов. Обзор / Е.Ф. Волкова, М.В. Акинина, И.В. Мостяев, В.А. Дуюнова, А.А. Алиханян // *Металлы*. 2022. №2. С.3—13. — (Volkova, E.F. New studies in the field of alloying and deformation of modern magnesium alloys. Review / E.F. Volkova, M.V. Akinina, I.V. Mostyaev, V.A. Duyunova, A.A. Alikhanyan // *Russian Metallurgy (Metally)*, 2022. V.3. P.191—199. <https://doi.org/10.1134/S0036029522030120>)
4. You, S. Recent research and developments on wrought magnesium alloys / S. You, Y. Huang, K.U. Kainer, N. Hort. // *J. Magnesium and Alloys*. 2017. V.5. P.239—253. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2017.09.001>
5. Rokhlin, L.L. Magnesium alloys containing rare earth metals : structure and properties / L.L. Rokhlin // *Ser. Advances in Metallic Alloys (Publ. CRC Press)*. 2003. V.3 (February 20). 256 p.
6. Mordike, B.L. Magnesium : properties-applications-potential / B.L. Mordike, T. Ebert // *Mater. Sci. Eng. A*. 2001. V.302. P.37—45. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01351-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01351-4)
7. Deng, Y. Enhancing strength and ductility of low RE content Mg-Gd-Y-Zr alloy via a novel thermo-mechanical treatment based on multi-directional forging / Y. Deng, H. Yan, Q. Li, J. Chen, W. Xia, B. Su, M. Wu, Y. Yu, M. Song // *J. Alloys and Compounds*. 2023. V.958. Art.170535. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170535>
8. Dong, J. Advances in degradation behavior of biomedical magnesium alloys : A review / J. Dong, T. Lin, H. Shao, H. Wang, X. Wang, K. Song, Q. Li // *J. Alloys and Compounds*. 2022. V.908. Art.164600. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164600>
9. Lei, B. Role of Y on the microstructure and mechanical properties of Mg-Gd-Zr alloy / B. Lei, C. Wang, B. Jiang, S. Bai, Z. Dong, X. Qian, C. He, J. Xu, H. Yang, Q. Wang, F. Pan // *Mater. Sci. Eng. : A*. 2022. V.861. Art.144371. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.144371>
10. Ren, X. Formation of nanocrystalline grain structure in an Mg-Gd-Y-Zr alloy processed by high-pressure torsion / X. Ren, X. An, S. Ni, Y. Huang, M. Song // *Mater. Characterization*. 2022. V.191. Art.112088. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.112088>
11. Zhao, S. High temperature mechanical properties and strain hardening mechanism of directionally solidified Mg-Gd-Y alloy / S. Zhao, Y. Xu, C. Geng, X. Lin, Q. Tang, Y. Dong // *Mater. Sci. Eng. : A*. 2022. V.833. Art.142337. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142337>
12. Wang, X. Effect of Gd content on microstructure and dynamic mechanical properties of solution-treated Mg-xGd-3Y-0.5Zr alloy / X. Wang, Y. Wang, C. Ni, Y. Fang, X. Yu, P. Zhang // *Trans. of Nonferrous Metals Soc. of China*. 2022. V.32. Is.7. P.2177—2189. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(22\)65939-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(22)65939-9)
13. Zhang, Q. Dynamic precipitation and recrystallization mechanism during hot compression of Mg-Gd-Y-Zr alloy / Q. Zhang, Q. Li, X. Chen, J. Zhao, J. Bao, Z. J. Chen // *J. Mater. Res. Techn.* 2021. V.15. P.37—51. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.08.013>
14. Li, J. Twin evolution in cast Mg-Gd-Y alloys and its dependence on aging heat treatment / J. Li, Z. Dong, X. Yi, D. Wu, R. Chen // *J. Magnesium and Alloys*. 2023. V.11. Is.7. P.2285—2298. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.09.023>
15. Liu, J. Study on microstructure and mechanical property in Mg-Gd-Y alloy by secondary extrusion process / J. Liu, J. Sun, Q. Chen, L. Lu, Y. Zhao. *Crystals*. 2021. V.11. Art.939. <https://doi.org/10.3390/cryst11080939>
16. Wang, B. Dislocation arrays, precipitate bands and free zones in forged Mg-Gd-Y-Zr alloy / B. Wang, B. Tang, C. You, Y. Wan, Y. Gao, Z. Chen, L. Lu, C. Liu, J. Wang // *Mater. Sci. Eng. : A*. 2020. V.775. Art.138789. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138789>
17. Yu, S. Age-hardening and age-softening in nanocrystalline Mg-Gd-Y-Zr alloy / S. Yu, Wan Y., C. Liu, J. Wang // *Mater. Characterization*. 2019. V.156. Art.109841. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.109841>
18. Авт. свид. SU 1010880 A1. МПК C22C23/06. Сплав на основе магния / М.Е. Дриц, Л.Л. Рохлин, Н.И. Никитина [и др.]. — заявл. №3342275/02 от 25.09.1981. Оpubл. 20.10.1997.
19. Drits, M.E. Mechanical properties of binary alloys of the Mg-Sm system / M.E. Drits, L.L. Rokhlin, N.P. Abruquina // *Met. Sci. Heat Treat.* 1985. V.27. P.508—510. <https://doi.org/10.1007/BF00699580>
20. Yuan, M. Effect of Sm addition on the microstructure and mechanical properties of Mg-xSm-0,4Zr alloys / M. Yuan, C. He, Z. Dong, B. Jiang, B. Song, N. Guo, T. Liu, S. Guo, F. Pan // *J. Mater. Res. Techn.* 2023. V.23. P.4814—4827. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.02.114>
21. Лукьянова, Е.А. Влияние самария на свойства сплавов системы Mg-Y-Gd-Zr / Е.А. Лукьянова, Л.Л. Рохлин, Т.В. Добаткина, И.Г. Королькова, И.Е. Тарытина // *Металлы*. 2018. №1. С.58—63. — (Lukyanova, E.A. Effect of samarium on the properties of Mg-Y-Gd-Zr alloys // Е.А. Lukyanova, L.L. Rokhlin, T.V. Dobatkina, I.G. Korolkova, I.E. Tarytina // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2018. V.1 P.51—55. <https://doi.org/10.1134/S0036029518010081>)
22. Lukyanova, E. Effect of samarium on the properties of hot-extruded Mg-Y-Gd-Zr alloys / E. Lukyanova, N. Martynenko, O. Rybalchenko, T. Dobatkina, I. Tarytina, N. Tabachkova, G. Rybalchenko, N. Andreeva, S. Dobatkin // *Crystals*. 2023. V.13. Is.10. Art. 1443. <https://doi.org/10.3390/cryst13101443>
23. Рохлин, Л.Л. Фазовые равновесия в сплавах системы Mg-Y-Gd-Sm / Л.Л. Рохлин, Е.А. Лукьянова, Т.В. Добаткина, Н.А. Аладьев, И.Г. Королькова // *Металлы*. 2012. №5. С.71—77. — (Rokhlin, L.L. Phase equilibria in Mg-Y-Gd-Sm alloys / L.L. Rokhlin, E.A. Lukyanova, T.V. Dobatkina, N.A. Alad'ev, I.G. Korol'kova // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2012. V.9. P.802—807. <https://doi.org/10.1134/S0036029512090121>)
24. Лукьянова, Е.А. Исследование растворимости самария в твердом растворе на основе магния, содержащем иттрий и гадолиний / Е.А. Лукьянова, Л.Л.

- Рохлин, Т.В. Добаткина, И.Г. Королькова // *Металлы*. 2012. №4. С.85–89. — (Luk'yanova, E.A. Samarium solubility in an yttrium- and gadolinium-containing magnesium-based solid solution / E.A. Luk'yanova, L.L. Rokhlin, T.V. Dobatkina, I.G. Korol'kova // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2012. V.7. P.625–629. <https://doi.org/10.1134/S0036029512070099>)
25. Xu, D. Effect of long-period stacking ordered phase on microstructure, mechanical property and corrosion resistance of Mg alloys : A review / D. Xu, E. Han, Y. Xu // *Progress in Natural Sci. : Mater. Intern.* 2016. V.26. P.117–128. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.03.006>
 26. Yang, J.Y. Effect of I(Mg₃YZn₆)-, W(Mg₃Y₂Zn₃)- and LPSO(Mg₁₂ZnY)-phases on tensile work-hardening and fracture behaviors of rolled Mg-Y-Zn alloys / J.Y. Yang, W.J. Kim // *J. Mater. Res. Techn.* 2019. V.8. P.2316–2325. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.04.016>
 27. Mao, P. Formation of long-period stacking-ordered (LPSO) structures and microhardness of as-cast Mg-4,5Zn-6Y alloy / P. Mao, Y. Xin, K. Han, Z. Liu, Z. Yang // *Mater. Sci. Eng. : A*. 2020. V.777. Art.139019. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139019>
 28. Liu, W. Deformation-induced dynamic precipitation of 14H-LPSO structure and its effect on dynamic recrystallization in hot-extruded Mg-Y-Zn alloys / W. Liu, Y. Zhao, Y. Zhang, C. Shuai, L. Chen, Z. Huang, H. Hou // *Intern. J. Plasticity*. 2023. V.164. Art.103573. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2023.103573>
 29. Dang, C. Effect of lamellar LPSO phase on mechanical properties and damping capacity in cast magnesium alloys / C. Dang, J. Wang, J. Wang, D. Yu, W. Zheng, C. Xu, R. Lu // *J. Mater. Res. Techn.* 2023. V.22. P.2589–2599. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.12.087>
 30. Deng, D. The main strengthening phases transformation and their strengthening mechanisms in as-cast Mg-Gd-(Y)-Zn alloys : A review / D. Deng, R. Cheng, B. Jiang, M. Yang, H. Wang, Y. Zhou, C. Yu, Y. Ma, J. Peng, F. Pan // *J. Alloys and Compounds*. 2023. V.968. Art.171782. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171782>
 31. Zhou, J. Optimizing LPSO phase to achieve superior heat resistance of Mg-Gd-Y-Zn-Zr alloys by regulating the Gd/Y ratios / J. Zhou, H. Yang, J. Xiao, B. Jiang, X. Luo, W. Xie, W. Li, Z. Dong, J. Song, J. Xu, G. Huang, D. Zhang, F. Pan // *J. Mater. Res. Techn.* 2023. V.25. P.4658–4673. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.06.278>
 32. Zheng, C. Controlling dynamic recrystallization via modified LPSO phase morphology and distribution in Mg-Gd-Y-Zn-Zr alloy / C. Zheng, S. Chen, M. Cheng, S. Zhang, Y. Li, Y. Yang // *J. Magn. Alloys*. 2023. V.11. Is.11. P.4218–4234. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2023.01.006>
 33. Zhou, J. Introducing lamellar LPSO phase to regulate room and high-temperature mechanical properties of Mg-Gd-Y-Zn-Zr alloys by altering cooling rate / J. Zhou, X. Luo, H. Yang, B. Jiang, W. Xie, Z. Dong, J. Song, J. Xu, G. Huang, D. Zhang, F. Pan // *J. Mater. Res. Techn.* 2023. V.24. P.7258–7269. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.04.252>
 34. Xue, K. Study of microstructural evolution, mechanical properties and plastic deformation behavior of Mg-Gd-Y-Zn-Zr alloy prepared by high-pressure torsion / K. Xue, Z. Luo, S. Xia, J. Dong, P. Li // *Mater. Sci. Eng. : A*. 2024. V.891. Art.145953. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.145953>
 35. Xia, X. A comparative study of the role of Zn in microstructures and the mechanical properties of Mg-Gd-Y-Zr alloys // X. Xia, D. Shu, E. Yang, C. Hu // *J. Mater. Res. Techn.* 2023. V.25. P.2903–2912. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.06.142>
 36. Lyu, S. A new cast Mg-Y-Sm-Zn-Zr alloy with high hardness / S. Lyu, G. Li, T. Hu, R. Zheng, W. Xiao, C. Ma // *Mater. Lett.* 2018. V.217. P.79–82. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.01.041>
 37. Lyu, S. Achieving enhanced mechanical properties in Mg-Y-Sm-Zr alloy by altering precipitation behaviors through Zn addition / S. Lyu, W. Xiao, G. Li, R. Zheng, C. Ma // *Mater. Sci. Eng. : A*. 2019. V.746. P.179–186. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.01.034>
 38. Lyu, S. Formation mechanism of the abnormal texture during extrusion in Mg-Y-Sm-Zn-Zr alloy / S. Lyu, W. Xiao, G. Li, D. Xia, Y. Huang, S. Gavras, N. Hort, R. Zheng, C. Ma // *J. Alloys and Compounds*. 2020. V.821. Art.153477. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153477>
 39. Yuan, M. Microstructure evolution and mechanical properties of the Mg-Sm-Gd-Zn-Zr alloy during extrusion / M. Yuan, C. He, J. Zhao, H. Yang, Y. Song, B. Lei, X. Qian, Z. Dong, Q. Li, B. Jiang, F. Pan // *J. Mater. Res. Techn.* 2021. V.15. P.2518–2528. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.09.080>
 40. Guan, K. Microstructures and mechanical properties of as-cast Mg-Sm-Zn-Zr alloys with varying Gd contents / K. Guan, D. Egusa, E. Abe, J. Zhang, X. Qiu, Q. Yang, J. Meng // *J. Magnesium and Alloys*. 2022. V.10. P.1220–1234. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.09.013>
 41. Wang, J. Tailoring the corrosion behavior and mechanism of Mg-Gd-Zn alloys via Sc microalloying / J. Wang, Y. Li, Y. Yuan, L. Yang, L. Wu, F. Cao, L. Zhang, A. Atrens, X. Chen, F. Pan // *J. Mater. Res. Techn.* 2023. V.27. P.5010–5028. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.10.239>
 42. Yang, Z. Synergistic effect of Mn + Sc additions on the microstructure evolution and mechanical properties of Mg-Gd-Y-Mn-Sc alloy / Z. Yang, G. Wang, C. Xu, M. Wang, T. Nakata, H. Xu, L. Geng, S. Kamado // *J. Mater. Res. Techn.* 2022. V.21. P.3756–3766. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.11.015>
 43. Yang, Z. Preparation of high-performance Mg-Gd-Y-Mn-Sc alloy by heat treatment and extrusion / Z. Yang, T. Nakata, C. Xu, G. Wang, L. Geng, S. Kamado // *J. Alloys and Compounds*. 2023. V.934. Art.167906. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167906>
 44. Zhou, T. High ductility in solution-treated Mg-Sc-Yb-Mn-Zr alloy mediated by <c + a> dislocations / T. Zhou, Z. Liu, D. Yang, S. Meng, Z. Jia, D. Liu // *J. Alloys and Compounds*. 2021. V.873. Art.159880. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159880>
 45. Авт. свид. SU 283590 A1. МПК C22C23/06. Деформируемый сплав на основе магния / И.И. Гурьев, М.Е. Дриц, З.А. Сви́дерская [и др.]. — заявл. №1330863/22-1 от 13.05.1969. Оpubл. 06.10.1970.
 46. Дриц, М.Е. Исследование диаграмм состояния сплавов Mg-Y-Gd и Mg-Y-Sm / М.Е. Дриц, Л.Л. Рохлин, Н.И. Никитина, Н.П. Аbruкина // *Стабильные и метастабильные фазовые равновесия в металлических системах : сб. статей. — М. : Наука, 1985. С.65–70.*

УДК 669.715'884:539.32

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, ТЕКСТУРА И АНИЗОТРОПИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ В-1480 и В-1481¹

©2024 г. М.И. Гордеева^{1*}, С.Я.Бецофен^{1*}, А.В.Шалин^{1*}, Р. Ву^{2*}, Ю.С. Оглодкова^{3*},
Е.И. Максименко^{1*}, Д.А. Прокопенко^{1*}

^{1*}Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
Москва

E-mail: s.betsofen@gmail.com

^{2*}Харбинский инженерный университет, Харбин, Китай

^{3*}НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ, Москва

Поступила в редакцию 22 апреля 2024 г.

После доработки 20 июня 2024 г. принята к публикации 05 июля 2024 г.

Исследовали фазовый состав, кристаллографическую текстуру и анизотропию механических свойств при растяжении ($\sigma_{0,2}$, σ_B , δ) листов толщиной 1,4 мм из сплавов В-1480 и В-1481 системы Al-Cu-Li. Показано, что в листах сплава В-1480 формируется текстура $\{110\}\langle 112\rangle$, приводящая к выраженной анизотропии механических свойств. При этом в долевом направлении (направление прокатки (НП)) показатели пределов текучести и прочности равны соответственно 560 и 590 МПа, тогда как в 45° -ном направлении они составляют 473 и 510 МПа. В сплаве В-1481 формируется близкое к бестекстурному состояние и соответственно практически отсутствует анизотропия — пределы текучести и прочности в долевом направлении составляют 483 и 510 МПа соответственно, а в 45° -ном направлении — 473 и 520 МПа. Важно отметить, что, несмотря на значительно более высокие прочностные показатели как в долевом, так и поперечном относительно НП направлениях для сплава В-1480, минимальные их значения для обоих сплавов, которые являются определяющими для любых полуфабрикатов, одинаковы. Это свидетельствует о необходимости контроля текстуры листовых полуфабрикатов сплавов системы Al-Cu-Li с учетом того, что минимальные прочностные свойства текстурированных полуфабрикатов соответствуют 45° -ному направлению относительно НП, испытания в котором на практике не используются. Отсутствие текстуры и выраженной анизотропии механических свойств в сплаве В-1481, возможно, связано с наличием в нем скандия, который образует дисперсные частицы Al_3Sc , препятствующие формированию текстуры.

Ключевые слова: сплавы Al-Cu-Li; механические свойства; кристаллографическая текстура; анизотропия; количественный фазовый анализ.

Анизотропия механических свойств сплавов системы Al-Cu-Li выше, чем у других алюминиевых сплавов, и поэтому является предметом многочисленных исследований, в том числе обзоров [1, 2]. Эту анизотропию для сплавов Al-Cu-Li связывают с кристаллографической текстурой, при этом текстуры прокатки сплавов данной системы принципиально не отличаются от текстур не только других сплавов алюминия, но и других ГЦК металлов, и описываются компонентами: $\{112\}\langle 111\rangle$ (текстура «меди») и

$\{110\}\langle 112\rangle$ (текстура «латуни»), а также $\{123\}\langle 634\rangle$ (S-текстура) [1]. В большинстве случаев доминирует текстура латуни [2—5], обуславливающая основную особенность анизотропии сплавов Al-Cu-Li, для которых характерны минимальные показатели прочности в 45° -ном направлении.

Новый подход к интерпретации анизотропии сплавов с литием был предложен в работах И.Н. Фридляндера, В.Ф. Шамрая и А.А. Бабарэко, которые впервые построили полюсные фигуры для δ' -фазы и нашли связь анизотропии механических свойств сплавов Al-Li с особенностями текстуры δ' -фазы [6—8]. По данным [9] у сплавов AA6063 и AA6110, из которых один с кубической тек-

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-49-00098) и Государственного фонда естественных наук Китая (NSFC) (грант № 52261135538).

стурой, а другой с текстурой латуни, минимальная прочность в 45° -ном направлении, а максимальная в направлении прокатки (НП). В работе [10] исследовали влияние ориентации образца относительно НП и скорости деформации на свойства при квазистатических и динамических испытаниях на показатели одноосного растяжения листов сплавов AA1420, AA8090 и AA2060, которые относятся к сплавам Al-Li соответственно первого, второго и третьего поколений. Показано, что характеристики прочности и пластичности сплава третьего поколения AA2060 значительно превосходят таковые для сплавов AA1420 и AA8090. Сплав AA2060 отличается низкой формуемостью и наличием анизотропии механических свойств, однако степень анизотропии меньше, чем у сплавов AA1420 и AA8090.

В работе [11] исследовали анизотропию механических свойств при растяжении в трех направлениях листов сплава AA2198 (Al-3,35 Cu-0,99Li) в зависимости от условий искусственного старения и толщины листа. Зависимости анизотропии от толщины листа не обнаружено. Самая низкая степень анизотропии наблюдалась на пике старения. На образцах, испытанных в диагональном направлении, разброс механических свойств был более высокий по сравнению с двумя другими направлениями испытания. В работе [12] изучали анизотропию механических свойств при растяжении образцов листов толщиной 2 мм из сплава AA2060-T8 (Al-3,95Cu-0,75Li-0,7Zn-0,85Mg-0,3Mn-0,25Ag-0,11Zr), вырезанных под углами 0, 22,5, 45, 67,5 и 90° к НП. Исследования проводили при температурах 373, 423, 473, 523 и 573 К со скоростями деформации 0,001, 0,01 и $0,1 \text{ с}^{-1}$. Показано, что максимальные пределы прочности и текучести соответствуют направлениям 0 и 90° , а минимальные — под углами 45 и $67,5^\circ$. С повышением температуры испытания анизотропия снижается и выше 473К анизотропия свойств практически отсутствует. С увеличением скорости деформации возрастают значения пределов прочности и текучести, но анизотропия практически не меняется.

В работе [13] исследовали анизотропию механических свойств в плоскости листа и ее неоднородность по толщине 100-мм плит сплава Al-(3,2—3,9)Cu-(0,7—1,3)Li-(0,2—0,6)Mg-(0,2—0,7)Ag-(0,06—0,14)Zr-(0,2—

0,5)Mn. Показано, что при удалении от поверхности к среднему сечению плиты значения пределов прочности и текучести возрастают, при этом коэффициент плоскостной анизотропии (КПА) предела текучести увеличивается от 5,1 до 6,5%, а предела прочности — от 0,5 до 1,7%. Величины K_{Ic} составили 40,1, 31,9 и 24,3 МПа/м^{1/2} соответственно для ориентаций L-T, T-L и S-L. В работе [14] исследовали влияние текстуры и выделения интерметаллидных фаз на анизотропию ползучести сплава AA2195 при температурах 140—200 °С и напряжениях 150—200 МПа. В листах сплава с текстурой латуни максимальная деформация ползучести была у образцов 45° -ного направления относительно НП, что соответствовало минимальной прочности на растяжение в этом направлении для такой текстуры. При этом с повышением температуры и увеличением напряжения значение КПА деформации ползучести уменьшалось с 19,1 до 9,4%. Авторы [14] связывали это с изменением морфологии и количества выделяющихся при температурах ползучести частиц T_1 -фазы.

В работе [15] в исследованиях анизотропии ползучести сплава Al-3,45Cu-0,96Li-0,32Mg-0,26Ag-0,15Zr при разных уровнях напряжения показано следующее. При увеличении приложенного напряжения от $0,4\sigma_{0,2}$ до $0,7\sigma_{0,2}$ значение КПА деформации ползучести уменьшается от 0,232 до 0,141%, а после увеличения напряжения до $1,0\sigma_{0,2}$ оно возрастает до 0,462%. Следует указать, что, если при нагрузках $0,4\sigma_{0,2}$ и $0,7\sigma_{0,2}$ максимальная деформации ползучести была в поперечном направлении (ПН), а минимальная — в направлении прокатки (НП), что соответствовало анизотропии пределов текучести, значения которых были максимальны в НП, то при нагрузке $1,0\sigma_{0,2}$ деформация ползучести стала в НП почти вдвое выше, чем в ПН и 45° -ном направлении. В работе [16] исследовали анизотропию механических свойств при растяжении и деформации ползучести при напряжениях 120—200 МПа и температуре 180 °С пластин из сплава AA2195 с текстурой латуни. Результаты испытаний показали, что пределы прочности и текучести минимальны, а относительное удлинение и деформация ползучести максимальны в 45° -ном направлении к НП. При этом свойства на растяжение аналогичны для долевого (НП) и поперечного (ПН) на-

правлений, а деформация ползучести существенно ниже для ПН. Для пределов прочности и текучести КПА составляет ~5% и 20—40% для относительного удлинения и деформации ползучести.

В настоящей работе исследовали влияние кристаллографической текстуры на анизотропию механических свойств при растяжении в сплавах В-1480 и В1481 системы Al-Cu-Li

Материалы и методы исследования. Объектом исследования были листы сплавов В-1480, В-1481 толщиной 1,4 мм, полученные теплой прокаткой в ОАО «КУМЗ»². Их последующая термомеханическая обработка включала закалку с охлаждением в воде, правку и одно-, двух- или трехступенчатое искусственное старение. Содержание легирующих элементов в сплавах приведено в табл. 1.

Средние значения свойств в рассматриваемых направлениях определяли из соотношения:

$$X_{cp} = (X_{НП} + X_{ПН} + 2X_{45^\circ})/4, \quad (2)$$

где X — это E , σ_b , $\sigma_{0,2}$, δ в направлениях НП, ПН и под углом 45° (в англоязычном варианте формула (2)): $X_m = (X_{RD} + X_{TD} + 2X_{45^\circ})/4$, где нижние индексы: m — mean; RD — Rolling Direction; TD — Transverse Direction).

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-4,0 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Текстуру определяли с помощью обратных полюсных фигур (ОПФ) для α -твердого раствора. При этом использовали сборные образцы с плоскостью съемки, нормальной направлениям НП, ПН и 45° (см. фиг. 1).

Таблица 1

Фазовый и химический составы сплавов В-1480 и В-1481

Сплав	W_s	W_{T1}	Cu	Li	Ag	Mg	Zr	Sc
	мас. %		мас. %				ppm	
В-1480	5,0	5,6	3,76	1,12	0,31	0,37	842	0
В-1481	3,5	6,0	3,48	1,05	0,33	0,24	876	731

Механические свойства ($\sigma_{0,2}$, σ_b , δ) определяли в трех направлениях: долевом (направление прокатки (НП)), поперечном (ПН) и под углом 45° к НП (фиг. 1).

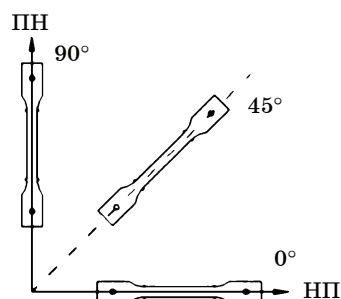
Испытание образцов на растяжение проводили на машине Zwick/Roell KAPPA 50DS. Скорость перемещения активного захвата на упругом участке составляла 2 мм/мин с последующим переключением на 5 мм/мин после достижения условного предела текучести. В каждом из трех направлений к плоскости листа сплавов испытывали по три образца.

Для каждого произвольного свойства (ИРА — in-plane anisotropy index) КПА, %, определяли по уравнению [17]:

$$\text{КПА} = \frac{2X_{\max} - X_{\text{int}} - X_{\min}}{2X_{\max}} 100, \quad (1)$$

где X_{\max} , X_{\min} , X_{int} — максимальное, минимальное, промежуточное (interjacent) значения свойства X .

²Каменск-Уральский металлургический завод.



Фиг. 1. Схема вырезки образцов для механических испытаний

Нормированные значения полюсных плотностей определяли из выражения:

$$P_i = n \frac{I_i / R_i}{\sum_{i=1}^n (I_i / R_i)}, \quad (3)$$

где n — число рефлексов; I_i , R_i — интенсивности i -го рефлекса ($i = hkl$) текстурированного образца и бестекстурного эталона соответственно.

Для интерпретации анизотропии прочностных свойств использовали расчеты факторов Закса, которые являются обратными значениями факторов Шмида для системы октаэдрического скольжения $\{111\}\langle 110 \rangle$:

$$M_{cp}^x = \frac{1}{n} \sum_{hkl}^n P_{hkl}^x M_{hkl}, \quad (4)$$

где n — число рефлексов (hkl) ($n=7$); x — НП, 45° и ПН; P_{hkl}^x — полюсная плотность рефлекса (hkl) на ОПФ для направлений,

составляющих угол 0, 45 и 90° к НП; $M_{hkl} = 1/\Phi_{hkl}$; Φ_{hkl} — фактор Шмида для скольжения в системе {111}<110> для ориентаций оси нагружения, соответствующих нормалям к плоскостям (hkl).

Количественный фазовый анализ сплавов выполняли в соответствии с развитой в [18] методикой, основанной на измерении периода решетки α -твердого раствора, оценке состава твердого раствора с помощью закона Вегарда и уравнений баланса химического и фазового составов.

Результаты исследования и их обсуждение. *Определение текстуры.* Кристаллографическую текстуру листов сплавов определяли с помощью ОПФ, при этом плоскости съемки соответствовали нормалям к трем направлениям в плоскости листа (см. фиг. 1), в которых определяли механические свойства. Такой способ определения текстуры в наибольшей степени подходит для интерпретации анизотропии механических свойств, поскольку для каждого из трех направлений в листе соответствующая ОПФ дает возможность определить относительное число зерен для ориентаций, соответствующих рефлексам на рентгенограмме, которое пропорционально полюсной плотности соответствующего рефлекса. Это позволяет рассчитать величины факторов Шмида для направлений механических испытаний и оценить текстурный вклад в анизотропию свойств.

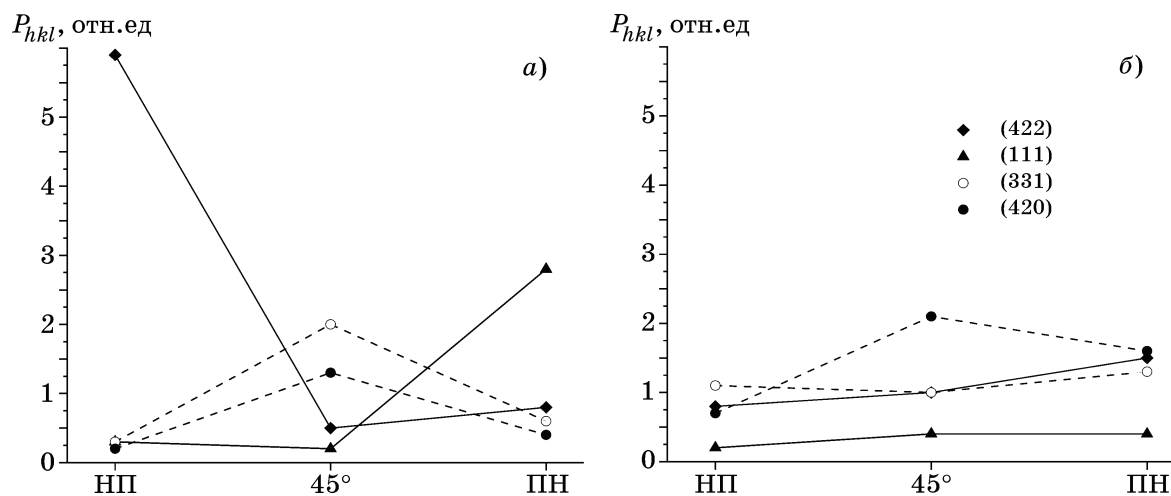
Особенностью текстуры листов являются существенные вариации текстуры в толщинном направлении, поэтому съемка ОПФ по-

перечных сечений дает возможность получить усредненные по толщине листа характеристики текстуры. Чтобы получить такую информацию съемкой образцов, параллельных плоскости листа, требуется значительно более трудоемкая съемка в разных сечениях листа. Для увеличения площади съемки, а следовательно, и интенсивности дифракции использовали наборные образцы.

Наряду с вариациями текстуры по толщине листа есть вариации и фазового состава, вызванные различиями условий теплоотвода при прокатке и термической обработке. Поскольку количественный фазовый анализ основан на измеренных периодах решетки, при съемке поперечных сечений эти данные также усредняются по сечению листа.

На фиг. 2 приведены данные о полюсных плотностях рефлексов α -твердого раствора, полученных из ОПФ для трех направлений листов сплавов. Для сплава В-1480 (фиг. 2, а) максимальная полюсная плотность в НП соответствует рефлексу (422), а в поперечном направлении — рефлексу (111). Это характерно для текстуры типа латуни {011}<112>, при этом в 45°-ном направлении повышенную полюсную плотность имеют рефлексы (331) и (420). Для сплава В-1481 (фиг. 2, б) характерно отсутствие выраженной текстуры.

Данные количественного фазового анализа. Количественный фазовый анализ (КФА) сплавов выполняли в соответствии с методикой [18], основанной на определении величины периода решетки α -твердого раствора, законе Вегарда, уравнениях баланса химического и фазового составов. В результате



Фиг. 2. Полюсные плотности рефлексов (422), (111), (331), (420) на ОПФ для НП, 45° и ПН листов толщиной 1,4 мм сплавов В-1480 (а) и В-1481 (б)

получены следующие уравнения для определения количества интерметаллидных фаз T_1 (Al_2CuLi) и δ' (Al_3Li):

$$W_\alpha = \frac{(X_{Li}^{\delta'} - X_{Li}^{T_1})(X_{Al}^0 X_{Cu}^{T_1} - X_{Al}^{T_1} X_{Cu}^0) - (X_{Li}^{\delta'} - X_{Li}^{T_1})(100 X_{Cu}^{T_1} - X_{Cu}^\alpha X_{Cu}^{T_1} - X_{Cu}^{T_1} X_{Li}^\alpha)}{(X_{Li}^{\delta'} - X_{Li}^{T_1})(X_{Al}^0 X_{Cu}^{T_1} - X_{Al}^{T_1} X_{Cu}^0) - (X_{Li}^{\delta'} - X_{Li}^{T_1})(100 X_{Cu}^{T_1} - X_{Cu}^\alpha X_{Cu}^{T_1} - X_{Cu}^{T_1} X_{Li}^\alpha)} \dots \rightarrow$$

$$\dots \rightarrow \frac{-X_{Al}^{\delta'} X_{Cu}^{T_1} (X_{Li}^0 - X_{Li}^{T_1})}{-X_{Al}^{T_1} X_{Cu}^\alpha - X_{Al}^{\delta'} X_{Cu}^{T_1} (X_{Li}^\alpha - X_{Li}^{T_1})} 100,$$

$$W_{T_1} = \frac{100 X_{Cu}^0 - X_{Cu}^\alpha W_\alpha}{X_{Cu}^{T_1}}, \quad (5)$$

$$W_{\delta'} = 100 - W_\alpha - W_{T_1},$$

где X_{Al}^0 , X_{Cu}^0 , X_{Li}^0 — содержания алюминия, меди и лития в сплаве, массовые доли; W_α , W_{T_1} , $W_{\delta'}$ — содержания фаз α , T_1 , δ' , мас.%; X_{Li}^α , $X_{Al}^{T_1}$, $X_{Li}^{T_1}$, $X_{Cu}^{T_1}$, $X_{Al}^{\delta'}$, $X_{Li}^{\delta'}$ — содержания лития, алюминия, меди в фазах α , T_1 , δ' , массовые доли.

Значения параметров $X_{Al}^{T_1}$, $X_{Li}^{T_1}$, $X_{Cu}^{T_1}$, $X_{Al}^{\delta'}$, $X_{Li}^{\delta'}$ рассчитывали из стехиометрии фаз T_1 (Al_2CuLi) и δ' (Al_3Li). Для оценки параметра X_{Cu}^α использовали соотношение:

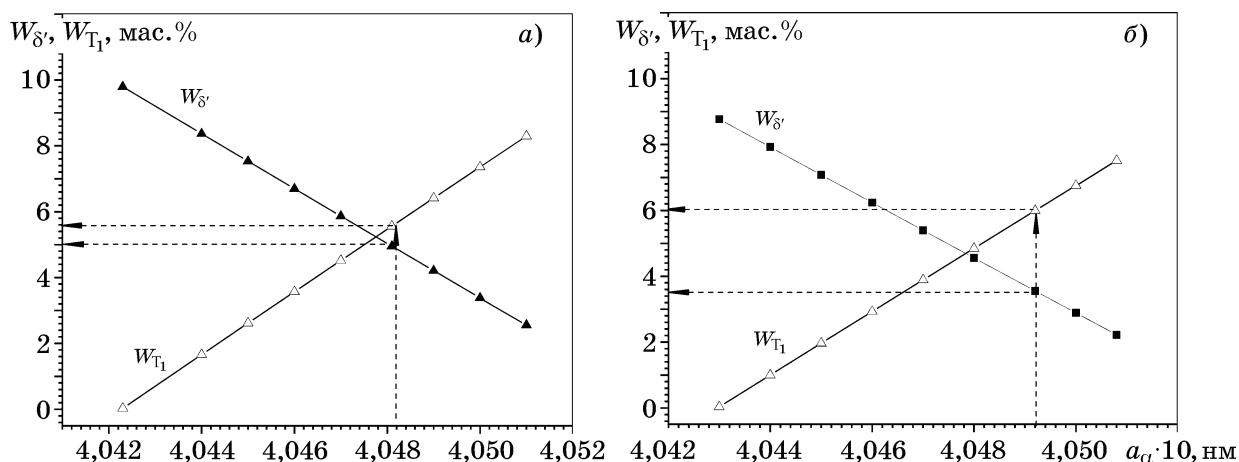
$$X_{Cu}^\alpha = (a_\alpha - a_{Al}) / (\Delta a / \Delta X)_{Cu}^\alpha$$

$(\Delta a / \Delta X)_{Cu}^\alpha$ — изменение параметра решетки на 1 мас.% Cu, Å/мас.%.

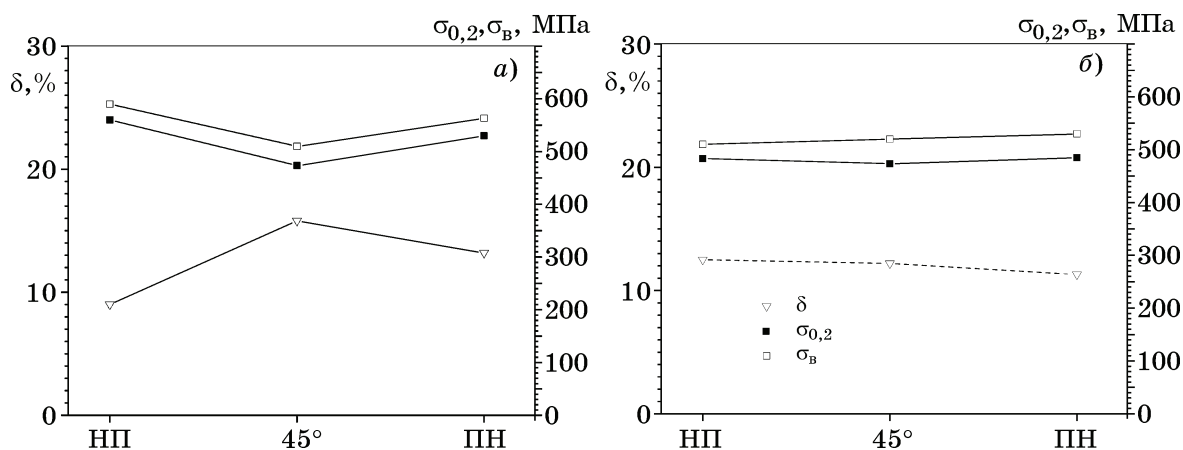
Вычисленные по соотношениям (5) количества δ' - и T_1 -фаз для каждого сплава использованы при построении фиг. 3, с их помощью на основании измеренных величин периодов решетки α -твердого раствора определяли количественный фазовый состав сплавов (см. табл. 1).

В работе [19] приведена схема определения величин периодов решетки. При этом необходимо учитывать неодинаковый уровень запасенной энергии деформации зерен разных ориентаций, что приводит к ориентационной зависимости распада твердого раствора и, следовательно, к вариациям периодов решетки, рассчитанных для разных рефлексов. Исходя из этого при оценке состава твердого раствора и количества интерметаллидных фаз проводили усреднение периодов решетки по всем ориентировкам с учетом относительного числа зерен каждой из этих ориентировок, т.е. их полюсной плотности. Такой достаточно сложный способ оценки периодов решетки α -твердого раствора обусловлен тем, что от точности этой оценки зависит точность определения фазового состава методом КФА. На фиг. 3 показано, как с помощью величин периодов решетки твердого раствора определены количества интерметаллидных фаз.

Механические свойства. На фиг. 4 и в табл. 2 приведены механические свойства сплавов при испытании на растяжение в трех направлениях и средние значения этих свойств, рассчитанные по уравнению (2). Из табл. 2 следует, что средние значения прочностных свойств выше у сплава В-1480. Это можно объяснить большим содержанием основных легирующих элементов в данном сплаве (табл. 1). При этом средние значения пределов текучести и прочности различаются соответственно на 30 и 23 МПа (см. табл. 2), в то время как предел текучести в НП в сплаве В-1480 выше, чем в сплаве В-1481 на 77 МПа, а в 45°-ном направлении пределы текучести сплавов совпадают. Это



Фиг. 3. Взаимосвязь количества T_1 - и δ' -фаз (W_{T_1} и $W_{\delta'}$) в сплавах В-1480 (а) и В-1481 (б) и периодов решетки α -твердого раствора (a_α)



Фиг. 4. Механические свойства на растяжение сплавов В-1480 (а) и В-1481 (б)

Таблица 2

Механические свойства на растяжение сплавов В-1480 и В-1481

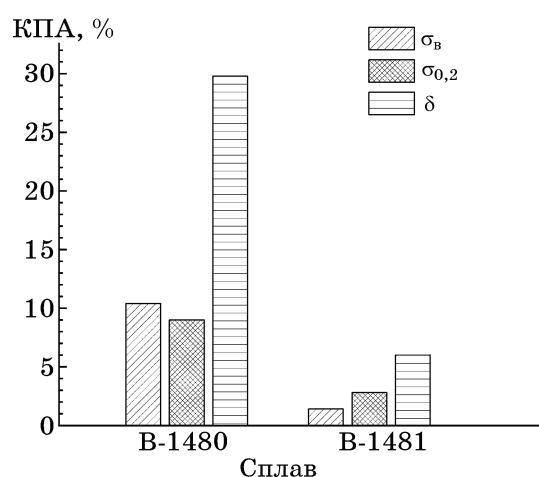
Сплав	σ _{0,2} , МПа				σ _B , МПа				δ, %			
	НП	45°	ПН	Ср.	НП	45°	ПН	Ср.	НП	45°	ПН	Ср.
В-1480	560	473,3	530	509	590	510	563,3	543	9,0	15,8	13,2	13,4
В-1481	483,3	473,3	485	479	510	520	530	520	12,5	12,2	11,3	12,1

является следствием того, что листы сплава В-1480 обладают выраженной анизотропией, при которой в 45°-ном направлении пределы текучести и прочности существенно меньше, а величина относительного удлинения выше, чем в ПН и особенно в НП.

Обсуждение результатов. На фиг. 5 приведены значения КПА, рассчитанные по соотношению (1), которые демонстрируют существенную разницу анизотропии механических свойств листов толщиной 1,4 мм сплавов В-1480 и В-1481. Видно, что величины КПА для сплава В-1480 более чем в пять раз превышают эти величины для сплава В-1481.

Эта разница обусловлена различием кристаллографических текстур листов сплавов. Сплав В-1480 характеризуется выраженной текстурой латуни {011}<112> (фиг. 2, а), в то время как листы сплава В-1481 выраженной текстурой не обладают. Результаты расчета ориентационных факторов Закса на основании соотношения (4) приведены в табл. 3 и 4 для сплавов В-1480 и В-1481. Для сплава В-1480 максимальный фактор Закса соответствует поперечному направлению ($M_{\text{ср}}^{\text{ПН}} = 2,9$), а минимальный — 45°-ному направлению ($M_{\text{ср}}^{45^\circ} = 2,36$). В НП фактор Закса незначительно выше, чем в 45°-ном направлении

($M_{\text{ср}}^{\text{ПН}}/M_{\text{ср}}^{45^\circ} = 1,04$), в то время как в ПН это отношение составляет 1,23 (см. табл. 3). Сопоставление этих величин, рассчитанных из текстурных данных, с отношениями пределов текучести ($\sigma_{0,2}^x/\sigma_{0,2}^{45^\circ}$) в соответствующих направлениях показывает, что минимальный предел текучести, как и минимальный фактор Закса, соответствует 45°-ному направлению. Однако при этом отношение пределов текучести в НП и 45°-ном направлении со-



Фиг. 5. Коэффициенты плоскостной анизотропии (КПА) для пределов прочности, пределов текучести и относительного удлинения сплавов В-1480 и В-1481

Таблица 3

**Схема расчета факторов Закса для системы скольжения {111}<110>
для листа сплава В-1480**

<i>hkl</i>	M_{hkl}	P_{hkl}^x			$P_{hkl}^x M_{hkl}$		
		<i>x</i> =НП	<i>x</i> =45°	<i>x</i> =ПН	<i>x</i> =НП	<i>x</i> =45°	<i>x</i> =ПН
111	3,67	0,26	0,18	2,82	0,95	0,66	10,35
200	2,45	0,13	2,52	0,28	0,32	6,17	0,69
220	2,45	0,12	0,14	1,86	0,29	0,34	4,56
113	2,24	0,17	0,39	0,26	0,38	0,87	0,58
331	2,34	0,27	1,98	0,56	0,63	4,63	1,31
420	2,04	0,19	1,26	0,40	0,39	2,57	0,82
422	2,44	5,86	0,52	0,82	14,30	1,27	2,00
$M_{cp}^x = \frac{1}{7} \sum_{hkl}^{n=7} P_{hkl}^x M_{hkl}$							
					2,47	2,36	2,90
					$M_{cp}^x / M_{cp}^{45^\circ} \quad (\sigma_{0,2}^x / \sigma_{0,2}^{45^\circ})$		
					1,04(1,18)	1,00(1,00)	1,23(1,12)

Таблица 4

**Схема расчета факторов Закса для системы скольжения {111}<110>
для листа сплава В-1481**

<i>hkl</i>	M_{hkl}	P_{hkl}^x			$P_{hkl}^x M_{hkl}$		
		<i>x</i> =НП	<i>x</i> =45°	<i>x</i> =ПН	<i>x</i> =НП	<i>x</i> =45°	<i>x</i> =ПН
111	3,67	0,18	0,37	0,42	0,66	1,36	1,54
200	2,45	2,54	0,57	0,57	6,22	1,40	1,40
220	2,45	1,14	0,91	1,04	2,79	2,23	2,55
113	2,24	0,5	1,08	0,52	1,12	2,42	1,16
331	2,34	1,12	1,03	1,34	2,62	2,41	3,14
420	2,04	0,69	2,08	1,58	1,41	4,24	3,22
422	2,44	0,84	0,97	1,54	2,05	2,37	3,76
$M_{cp}^x = \frac{1}{7} \sum_{hkl}^{n=7} P_{hkl}^x M_{hkl}$							
					2,41	2,35	2,40
					$M_{cp}^x / M_{cp}^{45^\circ} \quad (\sigma_{0,2}^x / \sigma_{0,2}^{45^\circ})$		
					1,03(1,02)	1,00(1,00)	1,02(1,03)

ставляет 1,18, а в ПН — только 1,12, тогда как для факторов Закса это отношение было выше в ПН.

Выявленное несоответствие может быть связано с наличием интерметаллидных частиц, анизотропия свойств которых отличается от анизотропии α -твердого раствора. Такое объяснение возможно, несмотря на то, что

количество интерметаллидов существенно меньше по сравнению с α -твердым раствором. Однако прочность интерметаллидов, в особенности T_1 -фазы, значительно выше, чем у α -твердого раствора, и поэтому вклад интерметаллидных фаз может существенно превышать их объемную долю. Однако в работе [19] на сплавах той же системы легиру-

вания В-1441, В-1461 и В-1469 показано, что для текстуры α -твердого раствора типа латуни, которая воспроизводится также и для когерентной δ' -фазы, анизотропия свойств δ' -фазы не дает преимуществ для НП и ПН направлений, и при этом характеризуется максимальной прочностью в 45° -ном направлении, что противоречит анизотропии пределов текучести.

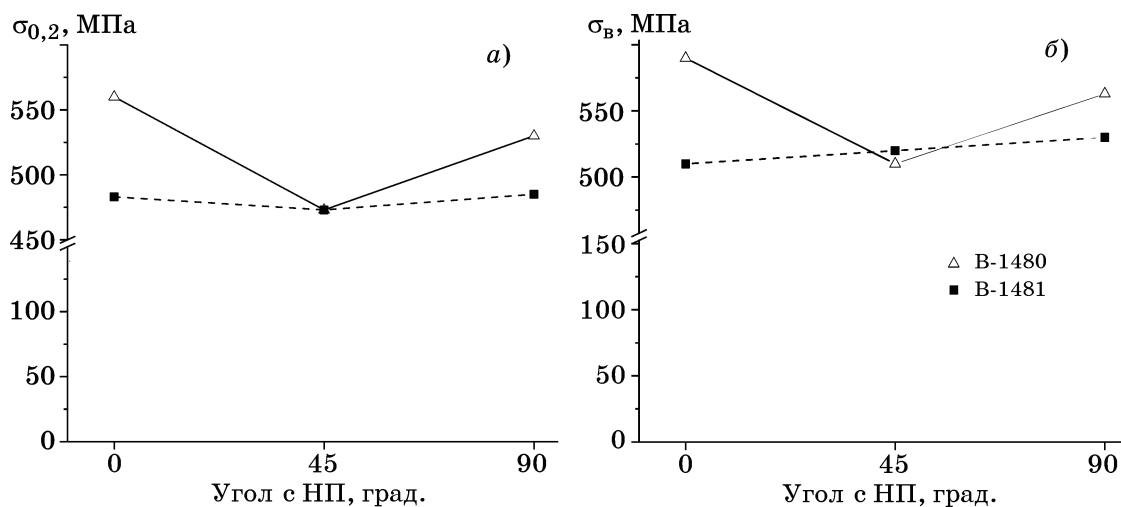
Кроме того, как показано в работе [19], T_1 -фаза не может быть причиной аномальной анизотропии свойств сплавов с текстурой латуни, поскольку максимальная аномалия пределов текучести была обнаружена в сплаве В-1441, в котором количество этой фазы минимально ($<1\%$). Повышенную прочность в продольном направлении (НП) по сравнению с ПН можно объяснить эффектом Холла—Петча, поскольку эффективный размер зерна при нагружении в НП существенно ниже, чем в ПН, вследствие вытянутости зерен в этом направлении. Для сплава В-1481 (см. табл. 4) расчетные отношения факторов Закса и отношения экспериментальных пределов текучести близки, однако это не является свидетельством того, что для этого сплава характер анизотропии отличается. Это связано с тем, что листы этого сплава не обладают выраженной текстурой, а следовательно, и анизотропией, при этом отношения факторов Закса и пределов текучести близки к единице. Интерес представляет выяснение причин такого радикального различия текстур в листах сплавов одинаковой толщины и близких составов.

Полученные в работе результаты демонстрируют важную роль текстуры и связан-

ной с ней анизотропии механических свойств для сплавов системы Al-Cu-Li. На фиг. 6 приведено сопоставление прочностных свойств сплавов В-1480 и В-1481 в зависимости от направления относительно НП в плоскости листа.

Средние значения пределов текучести и прочности для сплава В-1480 выше, чем в сплаве В-1481, соответственно на 30 и 23 МПа (см. табл. 2), однако минимальные значения как текучести, так и прочности совпадают (соответственно 473 и 510 МПа). Важно также отметить, что средние значения прочностных свойств не отражают реальной разницы показателей прочности, которые рассчитывались с учетом результатов испытаний в 45° -ном направлении, которые не используются на практике. Для испытаний в ПН относительно НП эта разница выше, соответственно 45 и 33 МПа, а для испытаний в НП эта разница составляет 77 и 80 МПа. В большинстве случаев используют испытания в ПН, для которых разница пределов текучести тоже почти 50 МПа. Даже для высокопрочных алюминиевых сплавов эта разница достаточно большая. Главная проблема заключается в том, что для текстурированных листов, а таких большинство, минимальные значения прочности соответствуют 45° -ному направлению, для которого испытания не проводятся. Так, для сплава В-1480 предел текучести в ПН равен 530 МПа и эта величина войдет в его паспортные данные, тогда как в 45° -ном направлении отмечается минимальный предел текучести — 473 МПа.

Таким образом, наличие текстуры в листах сплавов системы Al-Cu-Li приводит к



Фиг. 6. Значения пределов текучести (а) и прочности (б) сплавов В-1480 и В-1481

сильной анизотропии, вызывающей значительное снижение минимальных прочностных свойств, величину которых нельзя оценить из стандартной схемы испытаний. Возникает вопрос, каким образом можно избежать формирования выраженной текстуры. Для ответа на этот вопрос необходимо провести исследования формирования текстуры на отдельных технологических этапах. Мы обратили внимание на то, что составы исследованных сплавов (см. табл. 1) близки и принципиально они различаются только тем, что в составе сплава В-1481 присутствует 731 ppm Sc, который отсутствует в сплаве В-1480. Известно, что добавление в алюминиевые сплавы 0,2 мас.% Sc приводит к существенному повышению их прочности и температуры рекристаллизации в результате образования фазы Al_3Sc . При этом цирконий может замещать скандий в этой фазе и по существу они практически суммируются. В сплаве В-1481 суммарное содержание Sc + Zr составляет 0,16 мас.% и, возможно, этого достаточно, чтобы на финишной стадии прокатки, которая осуществляется при температурах ниже растворимости этой фазы, последняя и воздействует на текстурообразование в сплаве. В работе [19] исследовали текстуру и анизотропию механических свойств сплавов 1441, В-1461 и В-1469. При этом первые два сплава имели выраженную текстуру и соответствующую анизотропию свойств, а в сплаве В-1469 текстура и анизотропия свойств были слабо выраженными и в его составе присутствовало 1280 ppm Sc, а совместно с цирконием 1870 ppm. В сплаве 1441 скандий отсутствовал, а сплав В-1461 содержал 977 ppm Sc, при этом листы данного сплава толщиной 2,4 мм характеризовались выраженной текстурой и анизотропией механических свойств. Возможно, что для этих листов температура финишной прокатки была выше, чем для листов толщиной 1,4 мм сплава В-1481, а также сплава В-1469 толщиной 1,9 мм, и заметная часть скандия растворилась в α -твердом растворе, т.е. количество фазы Al_3Sc было недостаточным для растектурирования листов сплава. Для выяснения причин формирования в сплавах анизотропного и изотропного состояний необходимо провести специальное исследование.

Выводы. 1. Исследование фазового состава, кристаллографической текстуры и ани-

зотропии механических свойств при растяжении образцов листов толщиной 1,4 мм из сплавов В-1480 и В-1481 показало, что в листах сплава В-1480 формируется интенсивная текстура типа «латуни» $\{110\}\langle 112\rangle$.

2. Сплав В-1480 характеризуется выраженной анизотропией механических свойств, при этом максимальные показатели пределов текучести и прочности соответствуют направлению прокатки (НП) и составляют 560 и 590 МПа соответственно, а минимальные показатели выявлены в 45° -ном направлении относительно НП и составляют 473 и 510 МПа.

3. В сплаве В-1481 формируется слабо выраженная текстура и соответственно практически отсутствует анизотропия пределов текучести и прочности, которые составляют в НП 483 и 510 МПа соответственно, а в 45° -ном направлении 473 и 520 МПа.

4. Расчеты факторов Закса из текстурных данных для сплава В-1480 показали, что минимальные значения этих показателей, также как и показателей прочности, соответствуют 45° -ному направлению, но факторы Закса выше в поперечном направлении (ПН), тогда как прочностные свойства выше в НП.

5. Прочностные показатели в НП и ПН сплава В-1480 значительно выше, чем для сплава В-1481, однако минимальные показатели для обоих сплавов одинаковые из-за низких прочностных свойств текстурированного сплава В-1480 в 45° -ном направлении.

6. Отсутствие текстуры и выраженной анизотропии механических свойств в сплаве В-1481 возможно связано с наличием в его составе скандия, который образует препятствующие текстурообразованию дисперсные частицы Al_3Sc .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бецофен, С.Я.* Фазовый состав, текстура и анизотропия механических свойств сплавов Al-Cu-Li и Al-Mg-Li. Обзор / С.Я. Бецофен, В.В. Антипов, М.И. Князев // Деформация и разрушение материалов. 2015. №11. С.10—26.
2. *Abd el-Aty, A.* Strengthening mechanisms, deformation behavior, and anisotropic mechanical properties of Al-Li alloys: A review / A. Abd el-Aty, X. Yong, X. Guo, S.-H. Zhang, Y. Ma, D. Chen // J. Adv. Res. 2018. V.10. P.49—67.
3. *Wu, C.H.* Origin and effect of anisotropy in creep aging behavior of Al-Cu-Li alloy / Wu C.H., Li H., Lei C., Zhang D., Bian T.J., Zhang L.W. // J. Mater. Res. Tech. 2023. V.26. P.3368—3382.
4. *Zhang Han.* Effect of applied stress level on anisotropy in creep-aging behavior of Al-Cu-Li alloy /

- Zhang Han, Li He, Peng Wenfei, Jiang Zhenru, Ma Kai, Lin Longfei, Shao Yiyu, Zhan Lihua // *J. Mater. Res. Tech.* 2023. V.27. P.4390—4402.
5. *Zhao Gongshu*. Effect of microstructural inhomogeneity on mechanical anisotropy of Al-Cu-Li alloy plate / Zhao Gongshu, Li Hongying, Jin Dong, Bao Xinhan, Yao Yong, Zheng Ziqiao // *J. Mater. Res. Tech.* 2024. V.29. P.634—643.
 6. *Фридляндер, И.Н.* Эффект рекристаллизации в сплавах системы Al-Mg-Li-Cu / И.Н. Фридляндер, Н.И. Колобнев, Л.Б. Хохлатова, Т.П. Федоренко, Л.В. Латушкина // *Технология легких сплавов*. 1996. №5. С.32—34.
 7. *Фридляндер, И.Н.* Текстура листа из сплава 1430 системы Al-Li-Mg-Cu и анизотропия его предела текучести / И.Н. Фридляндер, В.Ф. Шамрай, А.А. Бабарэко, Н.И. Колобнев, Л.Б. Хохлатова, И.В. Эгиз // *Металлы*. 1999. №2. С.79—84.
 8. *Фридляндер, И.Н.* Кристаллографическая анизотропия предела текучести текстурированных листов из сплава 1420 / И.Н. Фридляндер, А.А. Бабарэко, В.Ф. Шамрай [и др.] // *Технология легких сплавов*. 1994. №3—4. С.5—12.
 9. *Frodal, B.H.* On fracture anisotropy in textured aluminium alloys / B.H. Frodal, S. Thomesen, T. Birvik, O.S. Hopperstad // *Intern. J. Solids and Structures*. 2022. V.244—245. Art.111563.
 10. *Abdel-Aty Ali*. Experimental investigation of tensile properties and anisotropy of 1420, 8090 and 2060 Al-Li alloys sheet undergoing different strain rates and rates and fibre orientation : a comparative study / Abdel-Aty Ali, Xu Yong, Zhang Shihong, Ma Yan, Chen Dayong // *Procedia Eng.* 2017. V.207. P.1813—1820.
 11. *Examilioti, T.N.* On anisotropic tensile mechanical behavior of Al-Cu-Li AA2198 alloy under different ageing conditions / T.N. Examilioti, W. Li, N. Kashaev, V. Ventzke, B. Klusemann, M. Tiriyakioglu, N. D. Alexopoulos // *J. Mater. Res. Tech.* 2023. V.24. P.895—908.
 12. *Abdel-Aty Ali*. Characterization and constitutive analysis-based crystal plasticity of warm flow and fracture behaviours of 2060 Al-Cu-Li alloy / Abdel-Aty Ali, Ha Sangyul, Hou Yong, Xu Yong, Zhang Shi-Hong, Liang-Liang Xia, Ahmed Mohamed M.Z. // *J. Mater. Res. Tech.* 2023. V.26. P.1624—1648.
 13. *Zhao Gongshu*. Effect of microstructural inhomogeneity on mechanical anisotropy of Al-Cu-Li alloy plate / Zhao Gongshu, Li Hongying, Jin Dong, Bao Xinhan, Yao Yong, Zheng Ziqiao // *J. Mater. Res. Tech.* 2024. V.29. P.634—643.
 14. *Wu, C.H.* Origin and effect of anisotropy in creep aging behavior of Al-Cu-Li alloy / Wu C.H., Li H., Lei C., Zhang D., Bian T.J., Zhang L.W. // *J. Mater. Res. Tech.* 2023. V.26. P.3368—3382.
 15. *Zhang Han*. Effect of applied stress level on anisotropy in creep-aging behavior of Al-Cu-Li alloy / Zhang Han, Li He, Peng Wenfei, Jiang Zhenru, Ma Kai, Lin Longfei, Shao Yiyu, Zhan Lihua // *J. Mater. Res. Tech.* 2023. V.27. P.4390—4402.
 16. *Peng Nanhui*. Anisotropy in creep-aging behavior of Al-Li alloy under different stress levels : experimental and constitutive modeling / Peng Nanhui, Zhan Lihua, Liu Yongqian Xuhunhui, Ma Bolin, Chen Kai, Ren Haobo // *J. Mater. Res. Tech.* 2022. V.20. P.3456—3470.
 17. *Бецофен, С.Я.* Закономерности влияния состава Al-Li сплавов на количественное соотношение $\delta'(Al_3Li)$ -, $S_1(Al_2MgLi)$ - и $T_1(Al_2CuLi)$ -фаз // *Металлы*. 2015. №1. С.59—66. — (С.Я. Бецофен, В.В. Антипов, И.А. Грушин, М.И. Кныазев, Л.Б. Хохлатова, А.А. Алексеев, «Effect of the composition of Al-Li alloys on the quantitative relation between the $\delta'(Al_3Li)$, $S_1(Al_2MgLi)$, and $T_1(Al_2CuLi)$ phases». *Russian Metallurgy (Metally)*. 2015. №1. P.51—58.)
 18. *Lin Ben*. Anisotropy of Al-Li alloy plate and its heredity effect in mechanical property distribution of spun-dome / Lin Ben, Ma Peng-Cheng, Li Hao-Ran, Deng San-Xi, Zeng Guang-Jun, Tang Jian-Guo, Li Jin-Feng, Li Xi-Wu // *The Nonferrous Metals Soc. China*. 2023. V.33. P.1318—1330.
 19. *Гордеева, М.И.* Исследование текстуры и анизотропии механических свойств сплавов системы Al-Cu-Li / М.И. Гордеева, С.Я. Бецофен, А.В. Шалин, Р. Ву, М.С. Оглодков, Д.А. Прокопенко, Е.И. Максименко // *Деформация и разрушение материалов*. 2024. №7. С.32—40.

УДК 669.04: 532.696

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОГНЕУПОРНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ Al_2O_3 С ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫМ РАСПЛАВОМ¹

©2024 г. С.Н. Анучкин^{1*}, А.А. Александров^{1*}, А.Г. Каневский^{1*}, С.Б. Румянцева^{1*},
К.В. Григорович^{1*}, Н.С. Съемщиков^{2*}

^{1*}ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

E-mail: AnuchkinSN@yandex.ru, a.a.aleksandrov@gmail.com

^{2*}ООО «ВПО Сталь», Москва

Поступила в редакцию 25 апреля 2024 г.

После доработки 23 мая 2024 г. принята к публикации 11 июня 2024 г.

Методом лежащей капли исследовано взаимодействие железоуглеродистого расплава рельсовой стали с огнеупорной керамикой на основе Al_2O_3 в зависимости от длительности выдержки, температуры и состава газовой фазы. Проведены анализ микроструктуры и элементное картирование границ поперечных срезов металла и керамики. Отмечено уменьшение содержаний углерода и марганца и увеличение содержаний алюминия и хрома в металлическом расплаве после опытов. С помощью термодинамического анализа рассмотрено взаимодействие углерода стали с материалом керамики, восстановление элементов из оксидов керамики и их переход в расплав. Анализ керамики в области контакта с металлом показал снижение концентраций хрома и железа и их присутствие в керамике в виде металлических включений. Наблюдался рост «ворсинок» на грани керамической подложки при высоких температурах (≥ 1923 К), которые представляют собой нитевидные образования диаметром в несколько микрометров из чистого оксида алюминия Al_2O_3 .

Ключевые слова: огнеупорная керамика; рельсовая сталь; оксид алюминия; взаимодействие металл—керамика; термодинамика восстановления оксидов; «ворсинки» из чистого оксида алюминия.

Огнеупорная керамика — основа для изготовления футеровки сталеплавильных агрегатов, разливочных стаканов, продувочных пробок и желобов для слива металла. Керамика подвергается воздействию со стороны расплавленной стали, которое выражается в химической коррозии и механической эрозии [1]. Эти явления приводят к износу футеровки, образованию неметаллических включений в металле и, как следствие, к ухудшению качества стали. Также немаловажен срок службы огнеупоров, их замена приводит к увеличению производственных затрат и снижению эффективности производства. С каждым годом все больше ужесточаются требования к сталям и сплавам, содержанию в них вредных примесей и неметаллических включений. С этим напрямую связано повышение требований к огнеупорным материалам, их состав зависит от сортамента выплавляемых сталей и конкретных производственных условий. Поэтому рассмотрение взаимодействия огне-

упорной керамики с металлическим расплавом и изучение явлений, происходящих на поверхности раздела расплав/огнеупор, остаются важными и актуальными проблемами и в настоящее время.

Взаимодействию жидкой стали с керамическими материалами посвящено большое количество исследований, среди которых за последние годы, например, можно отметить работы [2—10]. Из них большая часть проведена с конкретными составами промышленных огнеупоров и сталей. Одним из способов исследования взаимодействия расплав—огнеупор является метод лежащей капли, где на подложку из огнеупорной керамики помещается небольшая капля металла. Например, в работах [7, 8] этим методом исследовано взаимодействие нержавеющей стали с керамикой на основе оксида магния в зависимости от газовой фазы. В работе [7] показано влияние состава огнеупора и длительности выдержки на изменение угла смачивания, а также рассчитаны поверхностное натяжение на границе металл/газ/керамика и работа адгезии. Отмечены измене-

¹Работа выполнена по государственному заданию 075-00320-24-00.

ние состава металла и керамики в результате взаимодействия и влияние материала огнеупора на глубину проникновения металла. При исследовании взаимодействия между сталью и огнеупором на основе MgO, содержащим SiO₂, в работе [8] установлено, что увеличение содержания SiO₂ в керамике приводит к уменьшению угла смачивания и изменению межфазной границы в системе металл—огнеупор. Таким образом, данный метод позволяет исследовать поверхностное натяжение и угол смачивания в зависимости от изменения температуры, газовой фазы и длительности контакта капли расплава с подложкой во время опыта, а также изучить химическое взаимодействие металла и керамики и влияние данного взаимодействия на изменение поверхностных свойств расплава.

К важным аспектам металлургического производства относится продувка металла в различных металлургических агрегатах. Поэтому не менее важную роль играют продувочные пробки и их взаимодействие с жидкой сталью. Одной из причин выхода пробки из строя является проникновение стали в газовые каналы и их закупорка [11]. Глубина подобного проникновения зависит от ряда параметров, в том числе от поверхностного натяжения и угла смачивания. Поэтому для комплексного исследования взаимодействия сталей разных марок с огнеупорной керамикой, используемой для изготовления продувочных пробок, целесообразно использовать метод лежащей капли. Цель данной работы — исследование взаимодействия расплава углеродистой стали с огнеупорной керамикой и последующий анализ микро- и макроструктуры экспериментальных образцов металла и керамики в зависимости от состава газовой фазы, температуры и длительности взаимодействия в системе металл—керамика.

Материалы и методика эксперимента. В качестве исходных образцов системы металл—керамика выбраны углеродистая рельсовая сталь (состав²: Fe-основа; C 0,79%; Si 0,89%; Cr 0,55%; Mn 0,93%; O 0,0021%) и огнеупорный материал (Al₂O₃ 91,77%; MgO 3,22%; Cr₂O₃ 2,67%; CaO 0,8%; Fe₂O₃ 0,15%; SiO₂ 0,07%), используемый для изготовления продувочных пробок агрегата ковш-печь. Из ке-

рамики с помощью алмазного круга вырезали подложку размером 40×30 мм и высотой 5 мм. На нее помещали образец стали массой от 2,5 до 10 г. В случае образцов массой 10 г в керамической подложке высверливали небольшую лунку объемом ~0,2 см³, необходимую для фиксации капли на подложке.

Для проведения экспериментов использовали вакуумную печь сопротивления. Данная печь имеет графитовый нагреватель, внутри которого находится цельнокатаная молибденовая труба, что позволяет избежать попадания испаряющегося графита с нагревателя на металл. Труба жестко закреплена во фланце печи, по ней проходит инертный газ, который подается в торец печи. В центре трубы расположена вольфрам-рениевая термопара. На керамической подставке размещается подложка с образцом. Положение подложки в пространстве регулируется с помощью четырех болтов, что предусмотрено конструкцией печи. Центрирование подложки относительно внутреннего пространства печи осуществляется с помощью теодолита FET 500. Специальное оптическое устройство позволяет увеличивать изображение образца, которое фиксируют с помощью цифрового фотоаппарата для дальнейшей обработки на компьютере. Электрооборудование печи состоит из трансформатора ОСУ-20/0,5А и системы ВРТ-3, которая используется для регулирования температуры нагревателя. Подробная схема установки представлена в работе [12].

Эксперименты проводили следующим образом. Систему откачивали до остаточного давления 5 Па и нагревали образец до 1273 К, предварительно отградуировав термопару по точкам плавления чистых металлов. Опыты проводили в среде либо высокочистого аргона без геттера, либо смеси He-10% Н₂ в присутствии титанового геттера. После расплавления образца и формирования капли металла следовали изотермическая выдержка при 1758 К, нагрев и охлаждение согласно режимам плавки, представленным в табл. 1. Конечные содержания кислорода и углерода определяли соответственно на газоанализаторах LECO TC-600 и CS-600. После окончания экспериментов были сделаны поперечные срезы металла и керамики в месте контакта и зону взаимодействия исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) с электронно-зондовым микроанализатором JEOL JXA-iSP100.

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

Режимы проведения экспериментов

Опыт	Режим плавки	Длительность контакта капли с подложкой, мин	Масса металла, г	Газовая среда
1-1	Выдержка при 1758 К (30 мин), нагрев до 1958 К (45 мин), выдержка при 1958 К (30 мин), охлаждение (45 мин)	150	2,5	Ar
1-2	Выдержка при 1758 К (30 мин), нагрев до 1958 К (45 мин), охлаждение (45 мин)	120	2,5	He+10% H ₂
1-3	Выдержка при 1758 К (30 мин), нагрев до 1958 К (45 мин), выдержка при 1958 К (30 мин), охлаждение (45 мин)	150	10	»» »»
1-4	Выдержка при 1758 К (45 мин)	45	2,5	»» »»
1-5*	То же	45	2,5	»» »»

*Опыт проведен на корундовой подложке (Al₂O₃ 99,7%; SiO₂ 0,3%).

Результаты экспериментов и их обсуждение. Проведена серия опытов при разных режимах нагрева и составах газовой фазы (см. табл. 1) с использованием керамики продувочных пробок (опыты 1-1—1-4) и корундовой подложки (опыт 1-5). Химический состав стали после опытов представлен в табл. 2. Посредством СЭМ исследовали срезы керамики исходной и в области взаимодействия с металлом после проведения всех опытов. В данной работе в качестве примера показаны снимки СЭМ-микроструктуры и результаты элементного картирования областей поперечных срезов металла и керамики после опыта 1-1. На фиг. 1 представлена керамическая подложка до и после эксперимента (опыт 1-1) и схема исследуемых областей 1—3 поперечных срезов металла и керамики, представленных на фиг. 2—5.

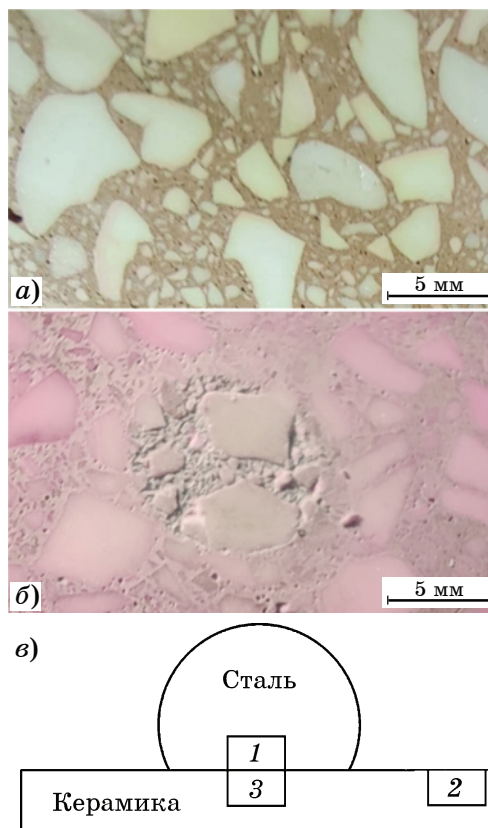
Результаты анализов (см. табл. 2) показали, что по сравнению с исходным составом стали во всех образцах уменьшилось

содержание углерода. Это может указывать на взаимодействие углерода стали с материалом керамики, на восстановление элементов из оксидов керамики с их переходом в расплав. Этот процесс на примере реакции взаимодействия углерода с оксидом алюми-

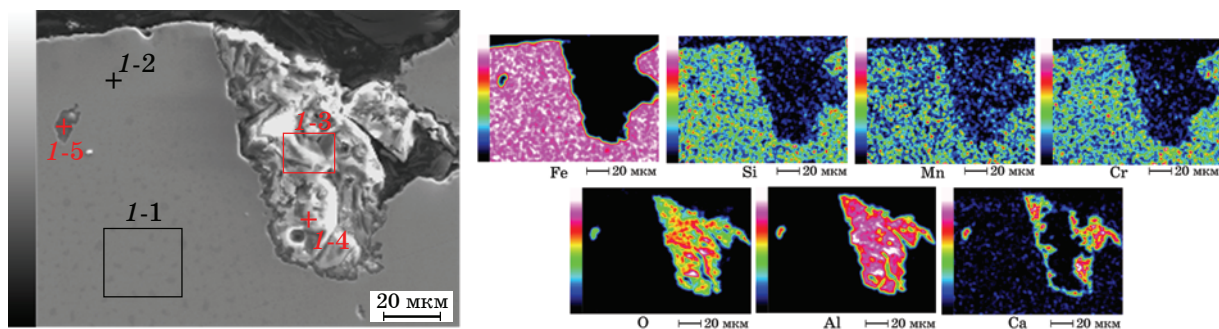
Таблица 2

Химический состав рельсовой стали до (Исх.) и после опытов, % (Fe — основа)

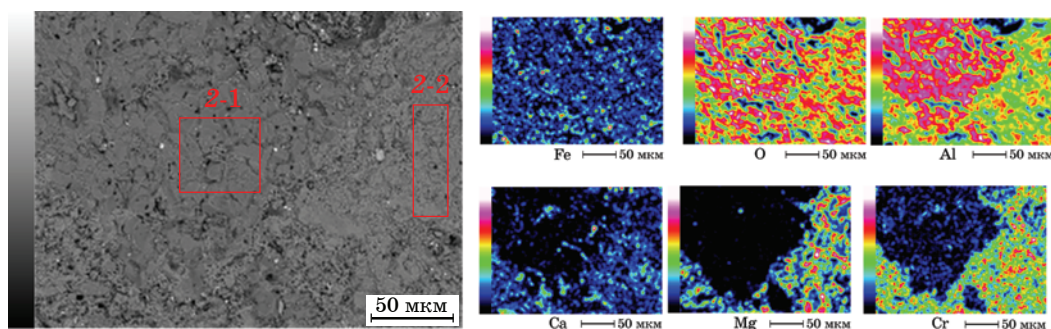
Номер опыта	C	O	Al	Si	Cr	Mn
0 (Исх.)	0,79	0,0021	—	0,89	0,55	0,93
1-1	0,54	0,0050	0,20	0,87	0,78	0,33
1-2	0,39	0,0049	0,10	0,86	0,97	0,42
1-3	0,44	0,0049	0,17	0,87	0,99	0,71
1-4	0,30	0,0015	0,07	0,86	0,74	0,60
1-5	0,40	0,0028	0,04	0,87	0,56	0,77



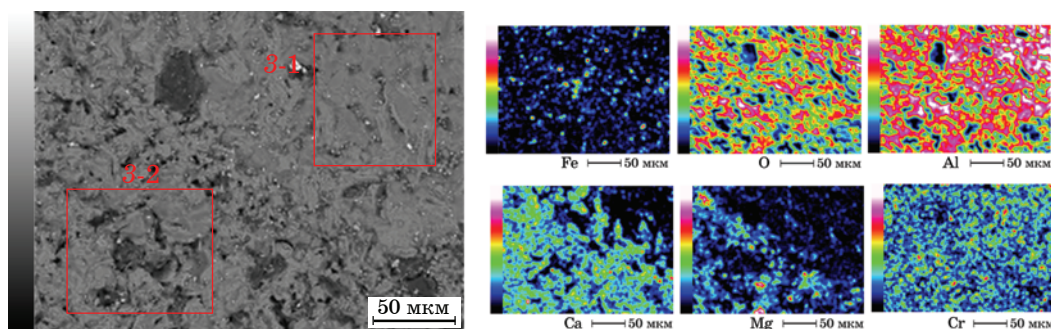
Фиг. 1. Результаты взаимодействия керамики с каплей металла: а — керамика до опыта; б — зона взаимодействия керамики с каплей рельсовой стали; в — схема областей исследуемых поперечных срезов в участках 1—3



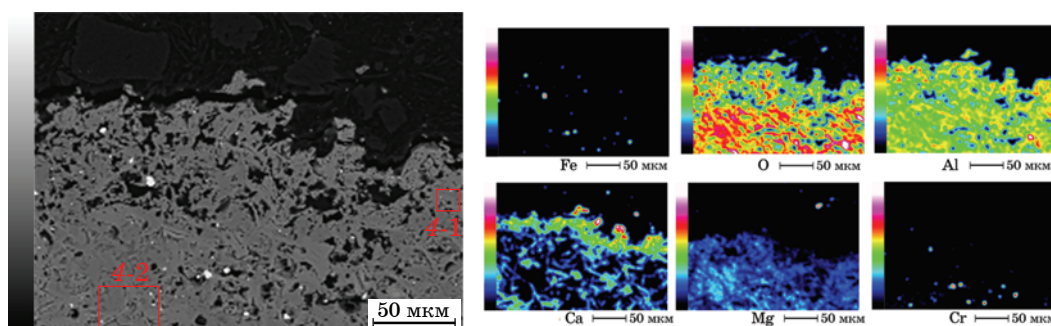
Фиг. 2. Микроструктура и элементное картирование границы поперечного среза металла опыта 1-1 (участок 1 на фиг. 1, в). Элементный анализ спектров 1-1—1-5 представлен в табл. 3



Фиг. 3. Микроструктура и элементное картирование границы поперечного среза керамики до опыта. Элементный анализ всей области и спектров 2-1 и 2-2 представлен в табл. 3



Фиг. 4. Микроструктура и элементное картирование границы поперечного среза керамики после опыта в области контакта с газовой фазой (участок 2 на фиг. 1, в). Элементный анализ всей области и спектров 3-1 и 3-2 представлен в табл. 3

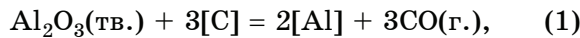


Фиг. 5. Микроструктура и элементное картирование границы поперечного среза керамики после опыта в области контакта с металлом (участок 3 на фиг. 1, в). Элементный анализ всей области и спектров 4-1 и 4-2 представлен в табл. 3

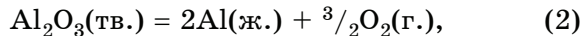
Элементные составы металла и керамики в областях срезов, представленных на фиг. 2—5

Номер спектра	Содержание элемента, мас. %							
	O	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ca	Mg
Фиг. 2: 1-1	—	0,19	0,85	0,75	0,35	осн.	—	—
1-2	—	0,24	0,87	0,79	0,36	осн.	—	—
1-3	46,39	52,21	0,27	0,27	—	0,86	—	—
1-4	50,68	49,12	0,20	—	—	—	—	—
1-5	44,26	44,24	0,66	0,17	—	4,88	5,79	—
Фиг. 3: вся область	40,43	48,18	0,53	3,95	—	2,33	1,64	2,94
2-1	41,07	56,20	0,33	0,65	—	0,96	0,69	0,10
2-2	37,95	44,33	0,44	6,54	—	1,63	1,83	7,28
Фиг. 4: вся область	40,33	49,08	0,73	1,52	—	2,58	4,60	1,16
3-1	39,60	54,22	0,65	1,61	—	2,25	1,51	0,16
3-2	39,88	48,47	0,63	1,63	—	2,32	5,53	1,54
Фиг. 5: вся область	44,61	45,73	0,19	0,42	—	0,79	2,79	5,47
4-1	43,73	48,60	0,13	—	—	0,38	3,4	3,76
4-2	43,44	45,16	0,11	1,06	—	0,61	1,91	7,71

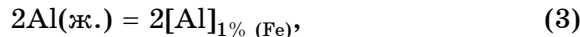
ния керамики описывается следующей реакцией восстановления:



которую можно представить как сумму реакций:



$$\Delta G_{(2)}^\circ = 1\,688\,369 - 327,03T, \text{ Дж/моль [13];}$$



$$\Delta G_{(3)}^\circ = -114,63T \text{ Дж/моль [14];}$$



$$\Delta G_{(4)}^\circ = 92,01T \text{ Дж/моль [15];}$$



$$\Delta G_{(5)}^\circ = -343\,401 - 257,49T, \text{ Дж/моль [13].}$$

Энергия Гиббса реакции (1) описывается выражением

$$\Delta G_{(1)}^\circ = 1\,344\,968 - 607,14T, \text{ Дж/моль.}$$

Используя данные работ [13—18], аналогичным образом рассчитали стандартные энергии Гиббса реакций восстановления углеродом других элементов из их оксидов керамики (табл. 4). Видно, что протекают реакции восстановления хрома, железа и кремния. Химический анализ образцов металла после опытов (см. табл. 2) показал, что в них значительно возросло содержание хрома (до

Таблица 4

Реакции восстановления углеродом стали металлов из их оксидов керамики и значения стандартных энергий Гиббса данных реакций

Реакция	$\Delta G_T^\circ = f(T)$	$\Delta G_{1873\text{K}}^\circ$, Дж/моль
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{тв.}) + 3[\text{C}] = 2[\text{Al}] + 3\text{CO}(\text{г.})$	$1\,344\,968 - 607,14T$	207795
$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{тв.}) + 3[\text{C}] = 2[\text{Cr}] + 3\text{CO}(\text{г.})$	$767\,483 - 486,17T$	-143313
$\text{MgO}(\text{тв.}) + [\text{C}] = [\text{Mg}] + \text{CO}(\text{г.})$	$494\,294 - 201,03T$	117765
$\text{CaO}(\text{тв.}) + [\text{C}] = [\text{Ca}] + \text{CO}(\text{г.})$	$651\,445 - 198,23T$	280160
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв.}) + 3[\text{C}] = 2\text{Fe}(\text{ж.}) + 3\text{CO}(\text{г.})$	$479\,389 - 418,95T$	-305304
$\text{SiO}_2(\text{тв.}) + 2[\text{C}] = [\text{Si}] + 2\text{CO}(\text{г.})$	$720\,770 - 397,02T$	-22848

1%). Также в металле после проведения экспериментов выявлено присутствие алюминия. При этом наибольшие концентрации алюминия в металле (до 0,2%) наблюдали в опытах 1-1 и 1-3, соответствующих наибольшей длительности контакта капли с подложкой, включая в том числе и изотермическую выдержку при 1958 К в течение 30 мин. В то же время в опыте 1-5 с корундовой подложкой и выдержкой только при 1758 К анализ показал наименьшее количество алюминия в металле (0,04%). Увеличение концентрации алюминия наблюдалось и в других работах, например при исследовании смачиваемости оксидных подложек расплавом железа с разным содержанием углерода и алюминия [19] при пониженных давлениях. При этом отмечено, что в металле Fe-0,76% С после 30 мин взаимодействия с подложкой из Al_2O_3 концентрация алюминия возросла с 0,117 до 0,540%. В работе [20] при исследовании смачиваемости подложки из Al_2O_3 с углеродным покрытием жидкой сталью (С 0,39%; Al 0,04%; Si 0,20%; Cr 1%; Mo 0,2%; O 0,003%) при 1793 К указывается увеличение содержания алюминия в металле после опытов как на подложках без покрытия (до 0,10% Al), так и с углеродным покрытием (до 0,31% Al). Авторы работ [19–23] рассматривают разные механизмы взаимодействия алюминия с углеродом, в том числе образование таких соединений, как оксикарбиды, карбиды и субоксиды алюминия (соответственно Al_4O_4C , Al_2OC , Al_4C_3 , Al_2O , AlO). Авторами [20] рассчитаны значения энергий Гиббса для ряда реакций взаимодействия оксида алюминия Al_2O_3 с углеродом (с образованием Al, AlO, Al_2O и Al_4C_3) в неравновесных условиях и показаны отрицательные значения энергий Гиббса данных реакций. Если рассматривать реакцию (1) в случае отклонения системы от состояния равновесия, то значения изменения энергии Гиббса можно оценивать по уравнению:

$$\Delta G_{(1)} = \Delta G_{(1)}^{\circ} + RT \ln K_{(1)} = \Delta G_{(1)}^{\circ} + RT \ln \frac{([\%Al]f_{Al})^2 p_{CO}^3}{a_{Al_2O_3} ([\%C]f_C)^3}, \quad (6)$$

где f_i — коэффициент активности компонентов при выражении их концентрации в мас. %: $\lg f_{Al} = e_{Al}^{Al}[\%Al] + e_{Al}^C[\%C]$, $\lg f_C = e_C^C[\%C] + e_C^{Al}[\%Al]$; e_i^j — параметр взаимодействия первого порядка при выражении кон-

центрации компонента в мас. % [24]. Значения e_i^j [25] при 1873 К составили: $e_{Al}^{Al} = 0,043$; $e_{Al}^C = 0,091$; $e_C^C = 0,243$; $e_C^{Al} = 0,043$.

Важную роль в расчете имеет значение p_{CO} . Если рассматривать локальную область взаимодействия углерода с Al_2O_3 , то она может быть либо в жидком металле, либо на границе металл/керамика. В первом случае в момент образования газового пузыря CO в расплаве значение p_{CO} в данной локальной области будет равно 1 атм (~0,1 МПа) [26]. Во втором случае взаимодействие идет на границе металла с пористой керамикой и значение $p_{CO} < 1$ атм. Если рассматривать изменение энергии Гиббса по формуле (6), то при 1873 К значения ΔG становятся отрицательными при $p_{CO} \approx 0,25$ атм. Однако при повышении температуры до 1958 К (температура изотермической выдержки в опытах 1-1 и 1-3) $\Delta G < 0$ уже при значениях $p_{CO} \approx 0,95$ атм. Все это подтверждает возможность карботермического восстановления алюминия из оксида и его перехода из керамики в металл.

Также следует отметить увеличение общего содержания кислорода в металле (см. табл. 2). Это может быть связано как с переходом оксидных частиц из керамики в расплав, так и с возможным переходом кислорода из газовой фазы. В работе [27] исследовано взаимодействие рельсовой стали Э76Ф с огнеупорной футеровкой патрубков вакууматора. С помощью фракционного газового анализа установлено присутствие неметаллических включений в металле в виде алюминатов. Авторы отмечают, что одной из возможных причин их образования могло быть взаимодействие расплава рельсовой стали с огнеупорной футеровкой, в составе которой содержится 88–90% Al_2O_3 [27]. Таким образом, в нашем случае возрастание концентрации кислорода в металле может указывать на возможность образования неметаллических включений в виде алюминатов, что в дальнейшем приводит к ухудшению свойств стали.

Уменьшение содержания марганца в стали (см. табл. 2), вероятно, связано с его испарением с поверхности металла при высоких температурах [28–30]. Наименьшие изменения в концентрации марганца наблюдали в опытах с образцами металла массой 10 г, что, по всей видимости, обусловлено разным соотношением объема расплава к площади поверхности по сравнению с образцами массой 2,5 г.

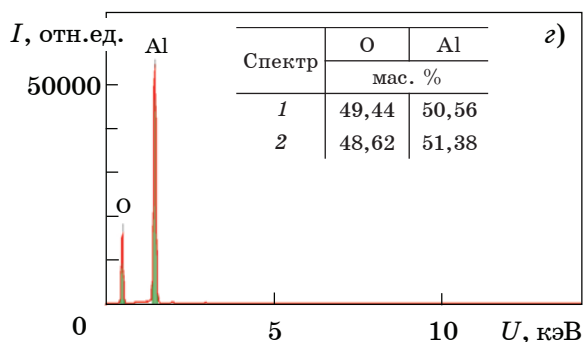
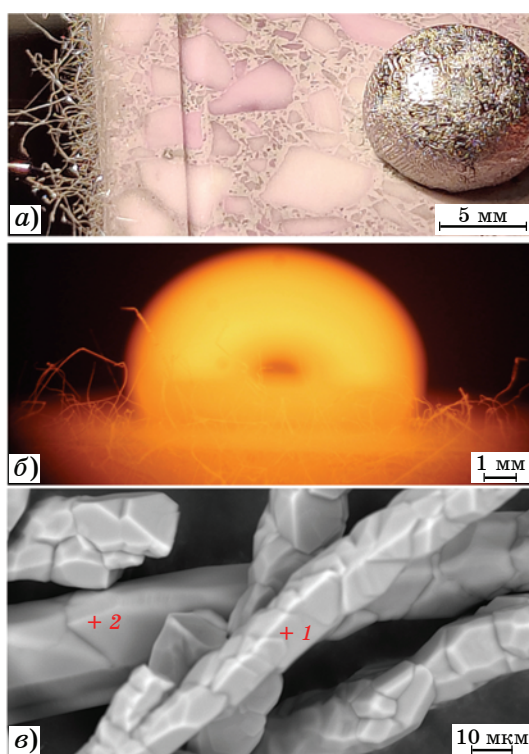
На фиг. 2 наряду с микроструктурой в области границы поперечного среза металла (опыт 1-1) представлено элементное картирование в этой области. Элементный анализ разных зон металла (см. табл. 3) подтверждает повышенные содержания хрома и алюминия в металле. Анализ граничащей с жидким металлом области керамики на фиг. 2 показал наличие алюминия и кальция при обеднении по содержанию хрома в сравнении с составом исходной керамики. Аналогичная картина выявлена анализом поперечных срезов металла остальных опытов. Элементный анализ состава металла всех опытов (1-1—1-5) показал присутствие алюминия, что подтверждает восстановление углеродом алюминия из оксида алюминия в условиях эксперимента.

На фиг. 3—5 представлены поперечные срезы исходной керамики и после опыта 1-1: в областях контакта с газовой фазой (участок 2 на фиг. 1, в) и металлом (участок 3 на фиг. 1, в). Следует отметить, что фракционный состав данной керамики характеризуется различием размеров фракций Al_2O_3 от крупной (3—5 мм, см. на фиг. 1, а) до мелкой (<0,1 мм). Взаимодействие металла с керамикой происходило в области мелких фракций Al_2O_3 и других оксидов. На фиг. 3—5 рассматриваются именно данные области, поэтому элементный анализ свидетельствует о высоких концентрациях компонентов по сравнению с усредненным составом керамики.

Результаты элементного картирования исходной керамики (см. фиг. 3) показали присутствие мелких фракций как Al_2O_3 , так и других оксидов в данной зоне. Анализ керамики после опыта в области контакта с газовой фазой (см. фиг. 4) не выявил существенного отличия, а разница концентраций магния, кальция и хрома связана с неравномерностью распределения оксидов данных элементов в керамике. Анализ керамики в области контакта с металлом (см. фиг. 5) показал снижение концентраций хрома, железа и кремния (см. табл. 3) по сравнению с другими областями (см. фиг. 3 и 4). По результатам картирования железо и хром присутствуют в виде светлых включений (см. фиг. 5), которые являются восстановленными металлами. При анализе поперечных срезов керамики остальных опытов получена аналогичная картина — снижение концент-

раций хрома, железа и кремния в области контакта с металлом и их присутствие в керамике в виде металлических включений. Все это согласуется с результатами термодинамического анализа и еще раз подтверждает влияние углерода на процесс восстановления металлов из оксидов.

Следует отметить, что в ходе проведения опытов было обнаружено образование на керамике «ворсинок» (фиг. 6, а, б). Их образование преимущественно происходило на ближайшей к обзору фотокамеры грани керамической подложки при высоких температурах (≥ 1923 К). В процессе эксперимента наблюдали их рост. Анализ данных «ворсинок» показал, что они представляют собой



Фиг. 6. «Ворсинки», образованные на керамике: а — «ворсинки» на грани керамической подложки; б — снимок «ворсинок» во время опыта (фокус на грани подложки); в — «ворсинки», состоящие из Al_2O_3 ; г — элементный состав «ворсинок»

нитевидные образования диаметром в несколько микрометров из чистого оксида алюминия Al_2O_3 (фиг. 6, в, г). Проведенная нами «холостая» плавка (по режиму, аналогичному представленным ранее экспериментам) с нагревом в печи только керамической подложки (без металла) не привела к образованию «ворсинок» на керамике.

Появление «ворсинок» во время экспериментов отмечалось также в других работах [31–33] при изучении взаимодействия металла с керамикой методом лежащей капли. В работе [31] при исследовании взаимодействия жидкой стали с огнеупорными подложками из Al_2O_3 и $Al_2O_3+12\%C$ при 1823 К в среде аргона и длительности выдержки до 3 ч в обоих случаях отмечено образование «ворсинок» из оксидов алюминия. В системе $Al_2O_3-12\%C/Fe$ через 30 мин от момента расплавления капля железа начала терять симметричную форму, далее отмечалось интенсивное образование тонких «ворсинок» оксида алюминия на поверхностях капли и огнеупорной подложки. Авторы [31] предположили, что «ворсинки» могли быть комбинацией различных субоксидов алюминия. При этом они отметили, что выдержка керамики $Al_2O_3-12\%C$ без металла в течение 8 ч не привела к образованию «ворсинок» на ее поверхности. В работе [32] также изучалось взаимодействие чистого железа с подложками из Al_2O_3 и Al_2O_3-C при 1898 К в среде аргона. При этом указывается на присутствие «ворсинок» только в системе Al_2O_3-C/Fe , что, по их мнению, связано с образованием во время опыта как субоксидов алюминия, так и его оксикаридов. Помимо этого отмечено существенное увеличение содержания углерода и алюминия в железе после опыта с подложкой из Al_2O_3-C .

Таким образом, эти данные еще раз подтверждают взаимодействие углерода расплава с оксидом алюминия керамики и позволяют предположить, что в результате такого взаимодействия, как отмечено в работах [20, 31], могут также образовываться субоксиды алюминия, которые конденсируются в более холодной части печи на грани подложки из керамики с последующим образованием «ворсинок» из Al_2O_3 .

Выводы. 1. Исследовано взаимодействие расплава рельсовой стали с керамикой на основе оксида алюминия. Показано, что по сравнению с исходной сталью во всех опы-

тах происходило уменьшение концентрации углерода и увеличение содержания хрома в металле. Это может указывать на взаимодействие углерода расплава стали с материалом керамики, восстановление элементов из оксидов керамики и их переход в расплав. Выявленное уменьшение содержания марганца в стали, вероятно, связано с его испарением с поверхности металла при высоких температурах.

2. Отмечено увеличение содержания алюминия в металле после опытов. Проведен термодинамический анализ восстановления углеродом алюминия из его оксидов в керамике и с учетом отклонения системы от состояния равновесия показана возможность перехода алюминия из керамики в металл. Увеличение общего содержания кислорода в стали может указывать на образование неметаллических включений на основе алюминия.

3. Проведен анализ структуры и выполнено элементное картирование границ поперечных срезов металла и керамики. Элементный анализ разных зон металла показал увеличение содержания хрома и алюминия в металле. Анализ керамики в области контакта с металлом выявил снижение концентраций хрома, железа и кремния по сравнению с исходной керамикой. Результаты элементного картирования в зоне контакта огнеупора с металлом показали, что в керамике присутствуют металлические частицы железа и хрома, восстановленные из их оксидов.

4. В процессе эксперимента отмечено образование «ворсинок», которое происходило преимущественно на грани керамической подложки при высоких температурах (≥ 1923 К). Анализ «ворсинок» показал, что они представляют собой нитевидные образования диаметром в несколько микрометров из чистого оксида алюминия Al_2O_3 . Формирование данных «ворсинок», вероятно, является результатом конденсации разных соединений алюминия, что также подтверждает взаимодействие углерода расплава с оксидом алюминия из керамики.

Авторы выражают благодарность А.А. Ракитину, К.Ю. Демину и Б.А. Румянцеву за помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fruhstorfer, J.* Erosion and corrosion of alumina refractory by ingot casting steels / *J. Fruhstorfer, L. Schottler, S. Dudczig, G. Schmidt, P. Gehre, C.G.*

- Aneziris // *J. Europ. Ceram. Soc.* 2016. V.36. P.1299—1306.
2. *Sarkar, R.* Interactions of alumina-based and magnesia-based refractories with iron melts and slags : A review / R. Sarkar, H.Y. Sohn // *Metall. Mater. Trans. B.* 2018. V. 49B. P. 1860—1882.
 3. *Wang, L.* Steel/refractory/slag interfacial reaction and its effect on inclusions in high-Mn high-Al steel / L. Wang, H. Zhu, J. Zhao, M. Song, Z. Xue // *Ceram. Intern.* 2022. V.48. P.1090—1097.
 4. *Alhussein, A.* Effect of interactions between Fe-Al alloy and MgO-based refractory on the generation of $MgO \cdot Al_2O_3$ spinel / A. Alhussein, W. Yang, L. Zhang // *Ironmaking & Steelmaking.* 2020. V.47. №4. P.424—431.
 5. *Huang, A.* Dynamic interaction of refractory and molten steel: Corrosion mechanism of alumina-magnesia castables / A. Huang, Y. Wang, Y. Zou, H. Gu, L. Fu // *Ceram. Intern.* 2018. V.44. P.14617—14624.
 6. *Michelic, S.K.* Significance of nonmetallic inclusions for the clogging phenomenon in continuous casting of steel : A review / S.K. Michelic, C. Bernhard // *Steel Res. Intern.* 2022. V.93. P.1—18. Art.2200086.
 7. *Cheng, L.* Wettability between 304 stainless steel and refractory materials / L. Cheng, L. Zhang, Y. Ren // *J. Mater. Res. Tech.* 2020. V.9. №3. P.5784—5793.
 8. *Cheng, L.* Wettability between Si-Mn-killed steel and MgO-based refractory containing SiO_2 impurities / L. Cheng, Y. Ren, T. Liu, L. Zhang // *Steel Res. Intern.* 2022. V.93. P.1—12. Art.2100703.
 9. *Park, H.S.* A study on the wetting behavior of liquid iron on forsterite, mullite, spinel and quasi-corundum substrates / H.S. Park, Y. Kim, S. Kim, T. Yoon, Y. Kim, Y. Chung // *Ceram. Intern.* 2018. V.44. №15. P.17585—17591.
 10. *Shen, P.* The effect of Al content on the wettability between liquid iron and $MgO-Al_2O_3$ binary substrate / P. Shen, L. Zhang, J. Fu, H. Zhou, Y. Wang, L. Cheng // *Ceram. Intern.* 2019. V.45. P.11287—11295.
 11. *Шварц, К.* Изучение проникновения жидкого металла в продувочные пробки / К. Шварц, О. Краус // *Огнеупоры и техническая керамика.* 2013. №4—5. С.52—56.
 12. *Анучкин, С.Н.* Исследование поверхностных свойств расплава на основе никеля методом большой капли. I. Поверхностное натяжение / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, М.В. Загуменников, В.В. Сидоров, В.Е. Ригин // *Металлы.* 2010. №1. С.15—20.
 13. *Туркдоган, Е.Т.* Физическая химия высокотемпературных процессов / Е.Т. Туркдоган. — М. : Металлургия, 1985. 344 с.
 14. *Александров, А.А.* Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Fe-Co, содержащих алюминий / А.А. Александров, В.Я. Дашевский // *Металлы.* 2014. №2. С.16—22.
 15. *Александров, А.А.* Растворимость кислорода в расплавах Fe-Ni, содержащих углерод / А.А. Александров, М.А. Макаров, В.Я. Дашевский // *Металлы.* 2006. №4. С. 3—10.
 16. *Куликов, И.С.* Раскисление железа щелочноземельными металлами / И.С. Куликов // *Металлы.* 1985. №6. С.9—15.
 17. *Куликов, И.С.* Раскисление металлов / И.С. Куликов. — М. : Металлургия, 1975. 504 с.
 18. *Buzek, Z.* Fundamental thermodynamic data on metallurgical reactions and interactions of elements in system significant for metallurgical theory and practice / Z. Buzek. — Ostrava : Vyzkumny ustav hutnictvi zeleza, 1979. 110 с.
 19. *Nogi, K.* Wettability of solid oxides by liquid iron alloys under reduced pressure / K. Nogi, K. Ogino, T. Kurachi // *Tetsu-to-Hagane.* 1988. V.74. №4. P.648—655.
 20. *Yan, W.* Wettability phenomena of molten steel in contact with alumina substrates with alumina and alumina-carbon coatings / W. Yan, A. Schmidt, S. Dudczig, T. Wetzig, Y. Wei, Y. Li, S. Schaffner, C.G. Aneziris // *J. Europ. Ceram. Soc.* 2018. V.38. P.2164—2178.
 21. *Fukuda, Y.* Mechanism of alumina deposition nozzle in continuous caster / Y. Fukuda, Y. Ueshima, Sh. Mizoguchi // *ISIJ Intern.* 1992. V.32. №1. P.164—168.
 22. *Halmann, M.* Carbothermal reduction of alumina : Thermochemical equilibrium calculations and experimental investigation / M. Halmann, A. Frei, A. Steinfeld // *Energy.* 2007. V.32. P.2420—2427.
 23. *Рябков, Ю.И.* Последовательность химических и фазовых превращений в системе Al_2O_3-C / Ю.И. Рябков, П.А. Ситников, В.Э. Грасс // *Огнеупоры и техническая керамика.* 2006. №3. С.8—22.
 24. *Вагнер, К.* Термодинамика сплавов / К. Вагнер. — М. : Металлургия, 1957. 179 с.
 25. *Steelmaking data sourcebook : handbook.* — N.Y.-Tokyo : Gordon & Breach Science Publ., 1988. 325 p.
 26. *Красовский, П.В.* Термодинамика процессов неизотермического восстановления оксидных включений в насыщенных углеродом расплавах / П.В. Красовский, К.В. Григорович // *Металлы.* 2002. №2. С.10—16.
 27. *Григорьев, А.М.* Взаимодействие расплава рельсовой стали с огнеупорной футеровкой / А.М. Григорьев, К.В. Григорович, А.Ю. Ем, А.О. Морозов // *Изв. вузов. Чер. металлургия.* 2021. Т.64. №7. С.484—487.
 28. *Klapczynski, V.* Temperature and time dependence of manganese evaporation in liquid steels. Multi physics modelling and experimental confrontation / V. Klapczynski, M. Courtois, R. Meillour, E. Bertrand, D. Le Maux, M. Carin, T. Pierre, P. Le Masson, P. Pailard // *Scripta Materialia.* 2022. V.221. P.1—6. Art.114944.
 29. *Rafiei, A.* Argon-oxygen decarburization of high manganese steels : Effect of temperature, alloy composition, and submergence depth / A. Rafiei, G.A. Irons, K.S. Coley // *Metall. Mater. Trans. B.* 2021. V.52B. P.2509—2525.
 30. *Chu, J.* Kinetic study of Mn vacuum evaporation from Mn steel melts / J. Chu, Y. Bao, X. Li, M. Wang, F. Gao // *Separation and Purification Techn.* 2021. V.255. P.1—9. Art.117698.
 31. *Khanna, R.* Chemical interactions of alumina—carbon refractories with molten steel at 1823 K (1550 °C) : Implications for refractory degradation and steel quality / R. Khanna, M. Ikram-Ul Haq, Y. Wang, S. Seetharaman, V. Sahajwalla // *Metall. Mater. Trans. B.* 2011. V.42B. P.677—684.
 32. *Wei, X.* Phenomenon of whiskers formation in Al_2O_3-C refractories / X. Wei, A. Yehorov, E. Storti, S. Dudczig, O. Fabrichnaya, C.G. Aneziris, O. Volkova // *Adv. Eng. Mater.* 2022. V.24. P.1—11. Art. 2100718.
 33. *Wei, X.* The interaction of carbon-bonded ceramics with Armco iron / X. Wei, E. Storti, S. Dudczig, A. Yehorov, O. Fabrichnaya, C.G. Aneziris, O. Volkova // *J. Europ. Ceram. Soc.* 2022. V.42. P.4676—4685.

УДК 669.14.018.29:538.91

ИЗМЕНЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ОБЛАСТИ СТАЛИ 95X18 ПРИ КОМБИНИРОВАННОЙ ВАКУУМНОЙ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

©2024 г. Б.Е. Винтайкин^{1*}, А.О. Шелковников^{1*}, А.Е. Смирнов^{1*}, Г.С. Севальнёв^{1*,2*}

^{1*}Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва
E-mail: vintaikb@bmstu.ru

^{2*}НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ (ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»), Москва

Поступила в редакцию 15 июня 2023 г.

После доработки 20 июня 2024 г. принята к публикации 10 июля 2024 г.

Приведены результаты исследований фазового состава и структуры приповерхностной области стали 95X18 после разных видов вакуумной химико-термической обработки. Данные рентгенофазового анализа дополнены сведениями оптической микроскопии и результатами измерения поверхностной микротвердости. Для повышения разрешения рентгенограмм применен метод специальной математической обработки. Выявлено, что структура стали в исходном состоянии представлена поликристаллической матрицей на основе твердого раствора α -Fe и карбидными фазами. После вакуумной цементации объемная доля карбидов хрома в приповерхностной зоне увеличивается, что повышает поверхностную микротвердость до 890 ± 20 HV_{0,05}. При вакуумном азотировании образуются дисперсные нитриды хрома, что увеличивает микротвердость поверхности до 930 ± 15 HV_{0,05}. После комбинированной вакуумной обработки (вакуумное азотирование с последующей вакуумной цементацией) микротвердость поверхности повышается до 990 ± 15 HV_{0,05}, что можно объяснить более существенным увеличением количества содержащихся в диффузионном слое карбидов хрома, чем при вакуумной цементации. Выявлено увеличение объемной доли фазы Cr₂N в диффузионном слое. Также отмечено возможное образование карбонитридов, что, по нашему мнению, дополнительно повышает микротвердость поверхности.

Ключевые слова: высокоуглеродистые подшипниковые стали; диффузионное насыщение; поверхностная твердость; вакуумное азотирование; вакуумная цементация; комбинированная химико-термическая обработка; микротвердость; рентгеновский фазовый анализ.

Долговечность конструкционных сталей может быть повышена путем модификации их поверхностной области. Современные режимы термической (ТО) и химико-термической (ХТО) обработок позволяют направленно повысить такие характеристики коррозионно-стойких сталей, как износостойкость, твердость, контактную выносливость [1—4]. Широкое распространение получили режимы, приводящие к насыщению поверхности атомами азота и углерода [1, 2]. Развитие технологий упрочняющей обработки определяет необходимость исследований процессов, происходящих при изменении фазового состава и структуры поверхностной зоны стали.

В работе [3] показано, что режимы насыщения поверхностной области легированных сталей атомами азота эффективны при длительной выдержке в разреженной насыща-

ющей среде. В результате адсорбции активного азота из газовой среды на поверхности стали образуется пересыщенный азотом твердый раствор. При температуре выше эвтектоидного превращения диффузия азота происходит посредством аустенитизации [4]. Пересыщение твердого раствора аустенита атомами азота приводит к формированию нитридного слоя. При охлаждении обрабатываемого материала в результате превращения аустенита в феррит α -Fe избыточный азот в диффузионном слое участвует в образовании дисперсных нитридов легирующих элементов [5, 6]. Образование дисперсных нитридных фаз может дополнительно улучшить свойства приповерхностной зоны на глубине до 0,3 мм [7].

Как отмечается в работах [8, 9], вакуумные ТО и ХТО отличаются контролируемым

и повторяемым результатом, что дает возможность получать партии изделий со сходными показателями эксплуатационных характеристик. По этой причине получение данных о механизмах структурных превращений при вакуумной ХТО стали 95X18, относящейся к материалам системы легирования Fe-Cr, является актуальной научно-технической задачей.

В работе [10] исследовано изменение фазового состава приповерхностной области сплава Ni-40Cr-3,5Al после ТО и азотирования в тлеющем разряде. При этом установлено, что многие из рентгеновских дифракционных максимумов (пики) азотсодержащих фаз накладываются на пики фаз на основе α -Cr и γ -Ni, в результате чего затруднен рентгеновский фазовый анализ (РФА) данного сплава. Для выделения значимых слабозапрещенных пиков применена математическая обработка, позволяющая отделить эффекты аппаратного уширения и проявления K_{α_2} -составляющей характеристического излучения [11, 12]. В результате становится возможным уточнение данных о фазовом составе и структуре. Примером успешного применения метода повышения разрешения рентгенограмм служит работа [13].

Цель настоящей работы — получение данных о закономерностях изменения фазового состояния и структуры приповерхностной области стали 95X18 после ХТО (вакуумное азотирование, вакуумная цементация, вакуумное азотирование с последующей вакуумной цементацией) с использованием методик повышения разрешения рентгенограмм.

Материалы и методика эксперимента. В качестве объекта выбрана сталь мартенситного класса 95X18, содержащая, мас. %: C 0,9—1,0; Cr 17—19; Si до 0,8 и Mn до 0,8 (ГОСТ 5632—2014). Исследовали приповерхностную зону указанной стали в исходном состоянии после предварительной ТО (закалка с температуры 1050 °C в масле и отпуск при температуре 500 °C с последующим охлаждением в воде). Приповерхностные области стали исследовали в состояниях после как предварительной ТО, так и вакуумной ХТО разных видов, проведенных после предварительной ТО. В их числе:

ХТО-1 — вакуумная цементация в среде ацетилена при температуре 940 °C в течение 3 ч;

ХТО-2 — вакуумное азотирование в среде аммиака при 540 °C в течение 8 ч;

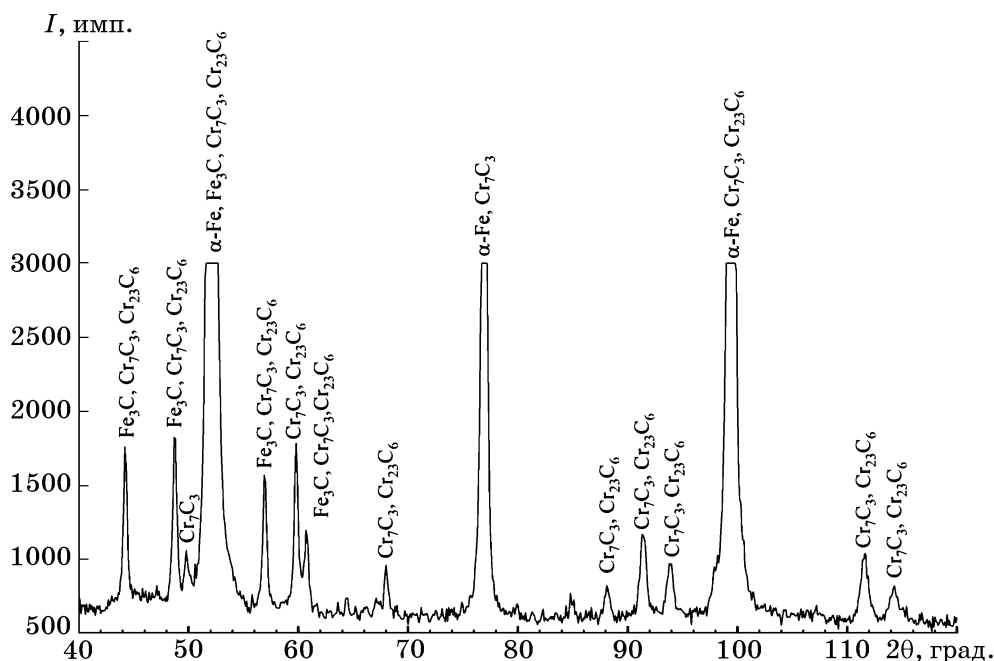
ХТО-3 — комбинированная ХТО, включающая вакуумное азотирование и последующую вакуумную цементацию при указанных выше параметрах.

Для проведения РФА использовали дифрактометр ДРОН-4 на кобальтовом аноде (взвешенное значение длины волны характеристического излучения 1,79021 Å) с изогнутым монохроматором, установленным между образцом и детектором по схеме Брегга—Брентано. Сканирование проводили в режиме $\theta/2\theta$ с шагом 0,1° и экспозицией 3 с. Угловой диапазон 2θ составил 20—140°. Расшифровка данных проведена согласно базам данных ICDD PCPDFWIN (1997) и ICSD (2014). С целью повышения качества РФА применен метод математической обработки, основанный на решении обратной задачи восстановления профиля методом регуляризации акад. А.Н. Тихонова [11]. Дополнительно после восстановления профиль рентгеновских линий раскладывали на компоненты K_{α} -дублета методом наименьших квадратов [12].

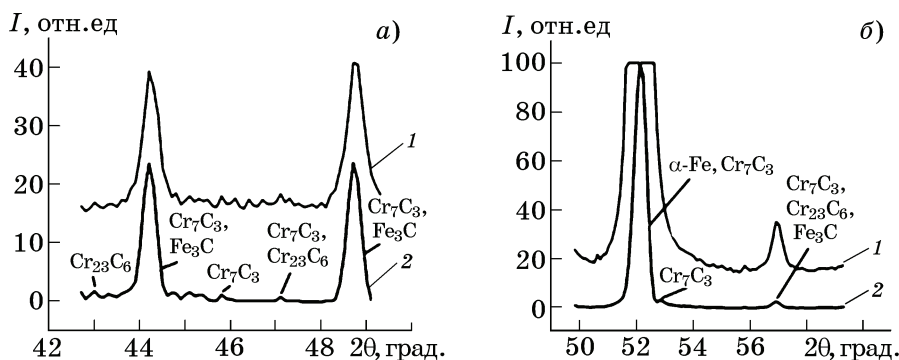
Перед измерением микротвердости поверхности образцов после вакуумной цементации и после вакуумного азотирования с последующей вакуумной цементацией проводили упрочняющую ТО, состоящую из закалки при повторном нагреве с температуры 940 °C и отпуска при температуре 200 °C [14]. Микротвердость измеряли по Виккерсу с использованием микротвердомера DuraScan-20 при нагрузке 0,005 Н (0,05 кгс) усреднением по пяти измерениям.

Для исследований структуры методом оптической микроскопии поперечные сечения образцов подготавливали по традиционной методике с последующим химическим травлением в реактиве Марбле (4 г CuSO_4 + 20 мл HCl + 20 мл H_2O). Фотографии микроструктуры получали на микроскопе Olympus GX-51 при увеличении $\times 500$.

Результаты исследований и их обсуждение. По результатам РФА (фиг. 1) установлено, что в исходном состоянии сталь 95X18 имеет структуру гомогенной матрицы на основе твердого раствора α -Fe с карбидными фазами (Cr_7C_3 и Cr_{23}C_6). Межплоскостные расстояния карбидных фаз отличаются от табличных значений, что можно объяснить тем, что атомы хрома в карбид-



Фиг. 1. Рентгенограмма стали 95X18 после закалки с высоким отпуском (контрольное состояние)



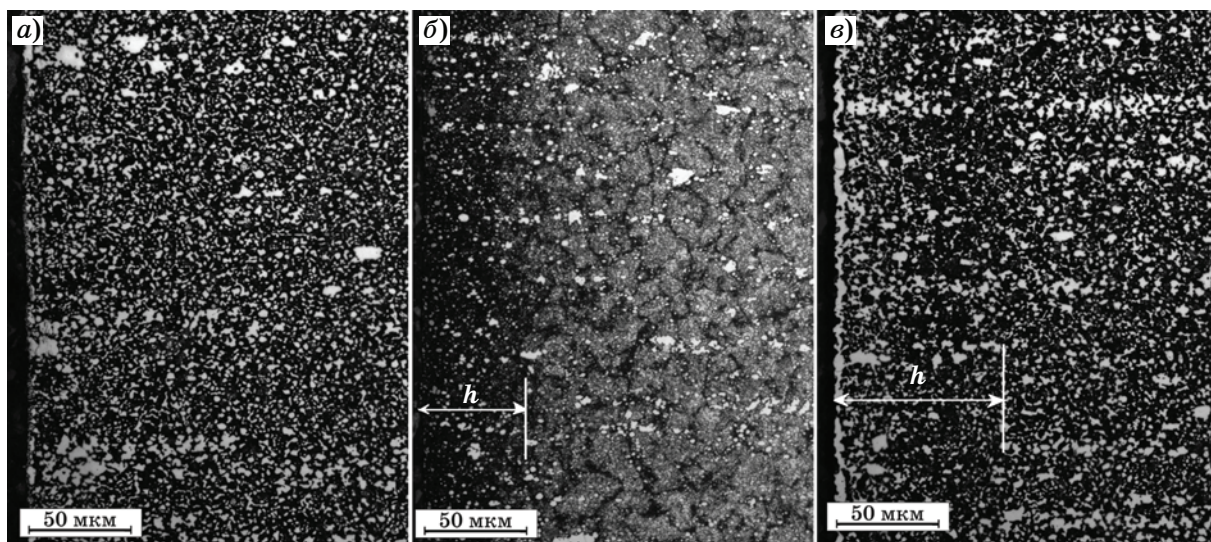
Фиг. 2. Участки рентгенограммы исходного образца стали 95X18 до математической обработки (1) и с повышенным разрешением (2) для разных углов 2θ (а, б)

ных фазах частично замещены атомами железа с другим строением электронных оболочек. На дифрактограмме многие пики этих фаз накладываются (с малым смещением) один на другой, что затрудняет точное определение отвечающих им межплоскостных расстояний и параметров решетки фаз. Также обнаружен карбид цементитного типа (Fe_3C).

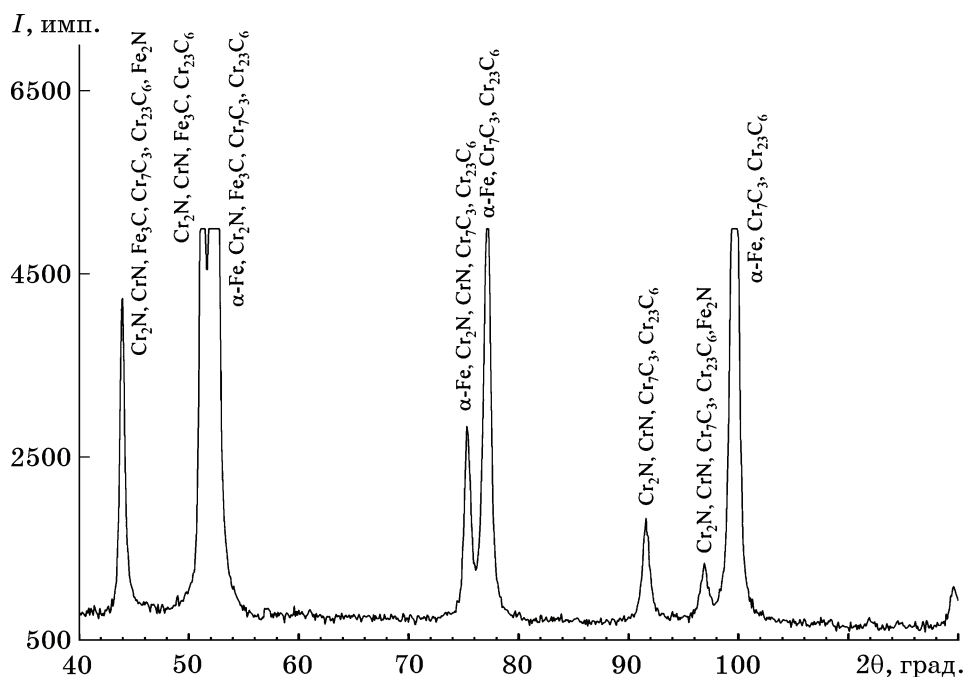
Для повышения разрешения участков рентгенограмм применена математическая обработка (фиг. 2) [11, 12]. Получено разделение рентгеновского пика при угле дифракции $52,4^\circ$ на следующие компоненты: пик при $2\theta = 52,2^\circ$, соответствующий $\alpha\text{-Fe}$, и пик при $2\theta = 52,7^\circ$, соответствующий фазе Cr_7C_3 . Установлено, что широкий пик асимметричного профиля при угле $2\theta = 56,9^\circ$ образован наложением пиков, соответствующих фазам Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 и Fe_3C . В диапазонах $44,2\text{—}48,0$

и $50,0\text{—}51,0^\circ$ не выявлено пиков значительной интенсивности. Микровёрдость поверхности образца в исходном состоянии составила $300 \pm 17 \text{ HV}_{0,05}$.

На рентгенограмме образца после вакуумной цементации (фиг. 3) прослеживается существенное увеличение относительных интенсивностей пиков, соответствующих фазе Cr_7C_3 и цементиту, по сравнению с исходным образцом; объемная доля фазы Cr_{23}C_6 увеличена незначительно. Это свидетельствует о том, что доля матричной фазы уменьшается в ходе ХТО. Кроме того, возможно, что карбидные фазы экранируют матрицу. На углах $2\theta = 50,4$ и $60,0^\circ$ обнаружены дифракционные пики, соответствующие аустениту ($\gamma\text{-Fe}$). Это свидетельствует о том, что в результате насыщения γ -стабилизирующим элементом (углеродом) в структуре стали возрастает объемная доля остаточного аустенита.



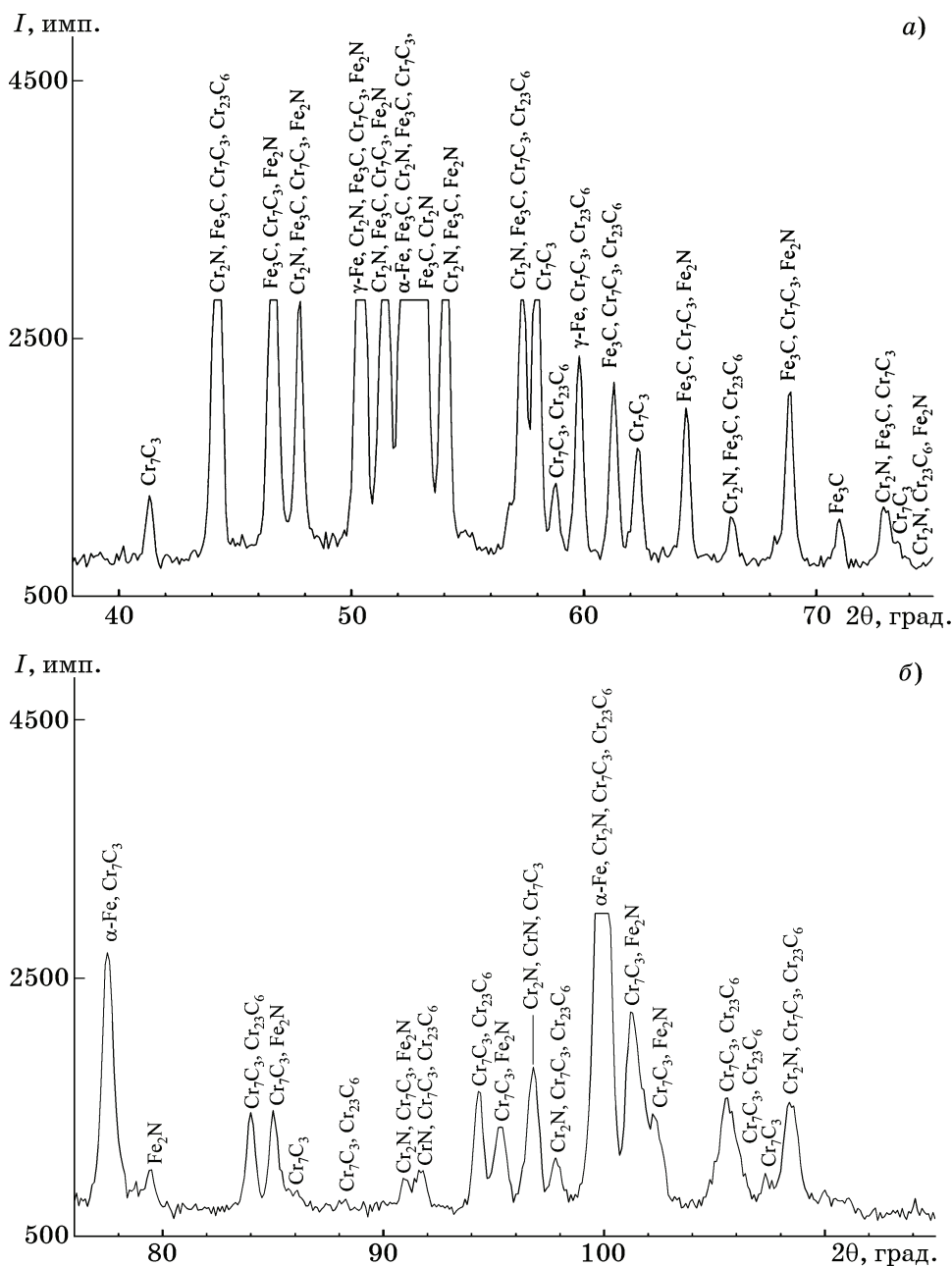
Фиг. 5. Микроструктуры ($\times 500$) диффузионного слоя стали 95X18 после вакуумной цементации в течение 3 ч (а), вакуумного азотирования в течение 8 ч (б) и вакуумной цементации с предварительным вакуумным азотированием (в): h — слой повышенной травимости



Фиг. 6. Рентгенограмма стали 95X18 после вакуумного азотирования

ной травимости толщиной $h \approx 50$ мкм, содержащий неразличимые в оптическом микроскопе дисперсные нитриды. Признаков выделений, являющихся существенным недостатком структуры (сплошного нитридного слоя на поверхности и охрупчивающих зернограничных выделений [1]), не обнаружено. Микротвердость поверхности 930 ± 15 $HV_{0,05}$. Увеличение значения микротвердости поверхности также подтверждает образование нитридной фазы.

По данным РФА образца после вакуумного азотирования с последующей вакуумной цементацией (фиг. 7, а, б) выявлено значительное увеличение объемной доли фазы Cr_7C_3 . На рентгенограмме зафиксировано множество пиков с малой интенсивностью. Большинство из них не проявляется на рентгенограммах образцов после отдельно проведенных вакуумной цементации и вакуумного азотирования ($60,0$ — $72,0$ и $85,0$ — $120,0^\circ$). Повышенное содержание карбидов в припо-



Фиг. 7. Рентгенограмма стали 95X18 после вакуумной цементации с предварительным вакуумным азотированием: а — малые углы 2θ ; б — большие углы 2θ

верхностном слое определяет возрастание после упрочняющей ТО поверхностной микротвердости до $990 \pm 12 \text{ HV}_{0,05}$. Образование дополнительного количества упрочняющих частиц можно объяснить повышенным коэффициентом диффузии углерода в присутствии азота [7]. Можно выдвинуть предположение о формировании в ходе вакуумной цементации, проведенной после вакуумного азотирования, т.е. при комбинированной ХТО, дисперсной карбонитридной фазы, образование которой описано в работах [9, 15]. Гипотеза требует дополнительных исследований.

Усиление интенсивности пиков, указывающих на нитриды хрома (Cr_2N , CrN), свидетельствует об увеличении относительной доли данных фаз по сравнению с состоянием после вакуумного азотирования. Обнаружены пики, указывающие на образование фазы Fe_2N (ϵ -нитрида). На углах дифракции $2\theta = 51,5^\circ$ и $59,8^\circ$ присутствуют пики, указывающие на фазу $\gamma\text{-Fe}$ [1]. Результаты РФА подтверждаются данными оптической микроскопии (см. фиг. 5, в). На фотографии микроструктуры зафиксирован слой повышенной травимости толщиной $h \approx 80 \text{ мкм}$, в ко-

тором содержатся дисперсные частицы нитридов и, предположительно, карбонитридов крайне малого размера.

Таким образом, установлено, что структура приповерхностной области стали 95X18 после разных видов упрочняющей обработки представлена гомогенной матрицей из твердого раствора на основе α -Fe, в которой присутствуют упрочняющие частицы карбидных фаз Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 и Fe_3C .

Вакуумная ХТО позволяет повысить объемную долю упрочняющих частиц. Так, вакуумная цементация, выполненная при 940°C , приводит к увеличению объемной доли фазы Cr_7C_3 и цементита, в результате чего поверхностная микротвердость достигает значений $890 \pm 20 \text{HV}_{0,05}$.

Вакуумное азотирование при 540°C приводит к формированию дисперсных нитридов (преимущественно Cr_2N) в объеме диффузионного слоя и соответствующему увеличению микротвердости поверхностной области до $930 \pm 15 \text{HV}_{0,05}$. Обогащение азотом металлической матрицы на основе α -Fe и выделение из нее атомов хрома сопровождается уменьшением межплоскостных расстояний и параметров ее кристаллической решетки. При последующей обработке это позволяет увеличить эффективность диффузии углерода.

В результате последовательного насыщения стали атомами азота и углерода методом вакуумного азотирования с последующей вакуумной цементацией вблизи поверхности формируется большая объемная доля фазы Cr_7C_3 , превосходящая количество данной фазы в образце после вакуумной цементации без предварительного азотирования. Вблизи поверхности увеличивается объемная доля нитридных фаз (Cr_2N , CrN), в частности повышена объемная доля фазы CrN , при этом вероятно образование карбонитридов. Микротвердость поверхности образца после комбинированной обработки возрастает до $990 \pm 15 \text{HV}_{0,05}$.

Повышенную эффективность вакуумной цементации можно объяснить увеличением коэффициента диффузии углерода в азотсодержащей среде. Процесс сопровождается образованием фазы Fe_2N . Результаты исследований показали, что предварительное насыщение поверхности стали 95X18 азотом повышает эффективность последующей вакуумной цементации.

Выводы. 1. Методами рентгенофазового анализа (РФА) и оптической микроскопии показано, что структура образцов стали 95X18 в исходном состоянии (после термической обработки (ТО)) представлена поликристаллической матрицей из твердого раствора на основе α -Fe с распределенными в объеме карбидами (Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , Fe_3C).

2. Методами РФА и измерения микротвердости $\text{HV}_{0,05}$ поверхности установлено, что вакуумная цементация при 940°C приводит к упрочнению поверхности в результате увеличения объемной доли фазы Cr_7C_3 , что подтверждено данными оптической микроскопии. Объемная доля фазы Cr_{23}C_6 возросла незначительно.

3. Метод РФА позволил определить, что вакуумное азотирование при 540°C приводит к образованию вблизи поверхности стали дисперсных нитридов на основе фазы Cr_2N , которые образуют зону повышенной травимости толщиной ~ 50 мкм. Возможно образование фазы CrN . Вакуумное азотирование сопровождается диффузией из матричной фазы атомов хрома. По этой причине межплоскостные расстояния кристаллической решетки матричной фазы на основе α -Fe уменьшаются.

4. Методами РФА, измерения поверхностной микротвердости и оптической микроскопии установлено, что комбинированная химико-термическая обработка (ХТО) приводит к более интенсивному (по сравнению с вакуумной цементацией) образованию упрочняющих частиц фаз Cr_7C_3 , Cr_2N , CrN , Fe_2N . Это приводит к повышению микротвердости до $990 \pm 15 \text{HV}_{0,05}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасимов, С.А. Азотирование конструкционных сталей триботехнического назначения и комплексная оценка качества обработки / С.А. Герасимов [и др.] // *МиТОМ*. 2020. №2. С.18—25.
2. Семенов, М.Ю. Применение азотирования в тлеющем разряде для повышения твердости поверхности деталей подшипников из прецизионных никелевых сплавов / М.Ю. Семенов [и др.] // *МиТОМ*. 2019. №3. С.33—38.
3. Czerwinski, F. Thermochemical treatment of metals / F. Czerwinski // *Heat Treatment — Conventional and Novel Applications* / ed. F. Czerwinski. — Novi Sad : InTech Prepress. 2012. Chapter 11. P.247—285. <http://dx.doi.org/10.5772/2798>.
4. Maldzinski, L. ZeroFlow gas nitriding of steels / L. Maldzinski, J. Tacikowski // *Thermochem. Surf. Eng. Steels*. 2015. P.459—483. DOI :10.1533/9780857096524.3.459.

5. *Ciski, A.* Heat treatment of nitrided layer formed on X37CrMoV5-1 hot working tool steel / A. Ciski [et al.] // IOP Conf. Ser. : Mater. Sci. Eng. 2017. Art.179 012013.
6. *Liu, B.* Effect of ammonia addition on microstructure and wear performance of carbonitrided high carbon bearing steel AISI 52100 / Liu B., Wang B., Gu J. // Surf. Coat. Tech. 2019. V.361. P.112—118.
7. *Kula, L.* Activation of carbon deposit in the process of vacuum carburizing with preliminary nitriding / P. Kula, L. Kaczmarek, K. Dybowski, R. Pietrasik, M. Krasowski // Vacuum. 2013. V.87. P.26—29.
8. *Смирнов, А.Е.* Применение вакуумной термической и химико-термической обработки для упрочнения тяжело нагруженных деталей машин, приборов и инструмента / А.Е. Смирнов, М.Ю. Семенов // Наука и образование : научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана. [Электрон. журн.] 2014. №2. DOI : 10.7463/0214.0700036
9. *Lashnev, M.M.* Use of vacuum carbonitriding for raising the seizure resistance of gears from steel VKS-10 / M.M. Lashnev, A.E. Smirnov, M.Y. Semenov // Metal Sci. Heat Treat. 2013. V.55. №1—2. P.29—33.
10. *Винтайкин, Б.Е.* Фазовые превращения в прецизионном никелевом сплаве 40ХНЮ-ВИ в процессе термической обработки и азотирования / Б.Е. Винтайкин [и др.] // Металлы. 2019. №4. С.25—32. — (Б.Е. Vintaikin, A.V. Kamynin, A.E. Smirnov, S.A. Cherenkova, «Phase transformations in a precision 40KhNYu-VI nickel alloy during heat treatment and nitriding». Russian Metallurgy (Metally). 2019. №7. P.680—686.)
11. *Винтайкин, Б.Е.* Отделение аппаратурных уширений и K_{α_2} -составляющей K_{α} -дублета на двухмерных картах распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей прямыми вариационными методами на ЭВМ / Б.Е. Винтайкин, Р.Н. Кузьмин // Кристаллография. 1986. Т.31. Вып.4. С.656—660.
12. *Калиткин, Н.Н.* Численные методы / Н.Н. Калиткин. — М. : Наука, 1978. 512 с.
13. *Vintaikin, B.E.* The peculiarities of the structure of the Ni-40Cr-3,5Al alloy during nitriding / B.E. Vintaikin [et al.] // Phys. Met. Metallography. 2022. V.123. №8. P.768—774.
14. *Smirnov, A.E.* Control of phase composition of complexly alloyed high-temperature steels under vacuum carburizing and quenching / A.E. Smirnov // Metal Sci. Heat Treat. 2021. V.62. №9—10. P.586—593. DOI : 10.1007/s11041-021-00607. — (Смирнов А.Е. Управление фазовым составом комплексно легированных теплостойких сталей при вакуумной цементации и закалке // МиТОМ. 2020. №9(783). С.45—52.)
15. *Герасимов, С.А.* Исследование износостойкости сталей ВКС-7 и ВКС-10 после вакуумной цементации и вакуумной нитроцементации / С.А. Герасимов, Л.И. Куксенова, В.Г. Лаптева [и др.] // Наука и образование : научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана. [Электрон. журн.]. 2013. №5. С.345—356.

УДК 669.14.018.252.3

ЭФФЕКТ УЛУЧШЕНИЯ ФОРМУЕМОСТИ РАСПЫЛЕННОГО ПОРОШКА БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ ПРИ ВВЕДЕНИИ ТВЕРДЫХ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ

©2024 г. А.С. Ахметов, М.А. Засыпкин, К. Дюсенбеков, В.Ю. Лопатин, Ж.В. Еремеева

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»**E-mail: eremeeva-shanna@yandex.ru**Поступила в редакцию 6 марта 2024 г.**После доработки 20 июня 2024 г. принята к публикации 9 июля 2024 г.*

Исследована возможность улучшения уплотняемости и формуемости газораспыленного порошка быстрорежущей стали 10P6M5 при измельчении его частиц и изменения их морфологии обработкой в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ). Показано ограниченное влияние такой обработки и обнаружен эффект улучшения формуемости при введении в порошок в ходе обработки в ПЦМ твердых частиц карбида VC в количестве 1 и 3%. Это связано с интенсификацией пластической деформации в зоне контакта карбидных частиц с частицами стали, возникающей при введении более твердых частиц VC в металлическую матрицу, которые в результате соединяют порошковые частицы стали.

Ключевые слова: порошковая быстрорежущая сталь; микроструктура; формуемость; уплотняемость; дисперсионное упрочнение.

Ключевую роль в формировании физико-механических свойств быстрорежущей стали играет микроструктура. Так, образование грубой карбидной сетки в литых быстрорежущих сталях, которая служит концентратором напряжений [1], привела к разработке технологии получения порошковой быстрорежущей стали, микроструктура которой становится значительно более дисперсной и однородной, что обеспечивает повышенные физико-механические свойства.

Вместе с тем известна проблема отсутствия формуемости при холодном прессовании газораспыленного порошка быстрорежущей стали из-за высокой твердости частиц, их сферической формы и гладкой поверхности [2]. Такой порошок в промышленности консолидируют методом горячего изостатического прессования (ГИП), который характеризуется своей технологической сложностью и дороговизной [3—7]. Всевозможные альтернативы типа горячего прессования (ГП), динамического горячего прессования (ДГП), инъекционного формования, холодного прессования водно-распыленных или полученных другими ме-

тодами порошков с дальнейшим сверхсолидусным спеканием не получили широкого распространения в промышленности [8—14].

Распространенность газораспыленного порошка делает актуальным поиск методов улучшения его формуемости и уплотняемости при холодном прессовании. Такая задача чаще всего решается применением всевозможных смазок и пластификаторов, введение которых усложняет процесс получения конечного изделия из-за необходимости тщательного смешивания основного порошка с добавкой и дальнейшего удаления последней [15—17].

Улучшения формуемости и уплотняемости в перспективе можно добиться изменением морфологии и размера частиц порошка, а также повышением шероховатости их поверхности [18—21].

Целью работы было исследование данной возможности и эффекта повышения формуемости частиц порошка быстрорежущей стали при введении твердых дисперсных частиц карбида VC, выявленного в ходе выполнения исследований.

Материалы и методы исследования. В качестве исходного материала использован газораспыленный порошок быстрорежущей стали 10P6M5, имеющий насыпную плотность 4,6 г/см³ и текучесть 15,4 с.

Гранулометрический состав определяли с помощью лазерного анализатора ANALYSETTE 22 MicroTec plus (Fritsch GmbH, Германия). Текучесть и насыпную плотность определяли согласно ГОСТ 20899—98 и ГОСТ 19440—94 соответственно.

Морфологию и микроструктуру частиц и заготовок исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) S-3400N (Hitachi High-Technologies Corporation, Япония), оснащенном рентгеновским энерго-дисперсионным спектрометром NORAN System 7 X-ray Microanalysis System (Thermo Scientific, США).

Изменение морфологии и размера частиц достигалось механической обработкой в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) «Активатор-4М» при скорости вращения барабанов 800 мин⁻¹, длительности обработки 15, 30 и 45 мин. Соотношение расходов загружаемых шаров и порошка составило 10:1.

Обработку порошка проводили также при введении 1 и 3% VC. В этом случае при прочих аналогичных параметрах процесса длительность обработки составляла 30 мин.

Проводили одностороннее холодное пресование порошков 10P6M5, обработанных в ПЦМ, в том числе с добавками VC, в стальной пресс-форме при давлении прессования 200—900 МПа без введения смазок и связующих.

Спекание проводили в углеродсодержащей засыпке при температуре 1200 °С в течение 60 мин. Нагрев заготовок осуществляли со скоростью 10 °С/мин, охлаждение проводили в печи для удаления адсорбиро-

ванных газов и уменьшения термического напряжения.

Результаты и их обсуждение. Свойства исходного и обработанного в ПЦМ порошков. В табл. 1 приведены характеристики порошков быстрорежущей стали 10P6M5 в исходном виде и после обработки в ПЦМ в течение 15, 30 и 45 мин, описывающие их гранулометрический состав.

Исходный порошок характеризуется бимодальным распределением гранулометрического состава с широким интервалом размеров частиц (первый пик представлен фракцией 2—30 мкм и составляет ~8% общего количества исследованных частиц; второй пик соответствует фракции 50—280 мкм и составляет ~90%). После обработки в ПЦМ характер распределения становится одномодальным со средним размером частиц 18—20 мкм.

На изображениях (РЭМ) морфологии частиц исследуемых порошков (фиг. 1) видны частицы исходного порошка крупного размера (65—85 мкм), на которых наблюдаются сателлиты размером 5—15 мкм. Также видно, что обработанные в ПЦМ порошки состоят из частиц и их агломератов значительно меньшего размера, в среднем он составляет 3—15 мкм.

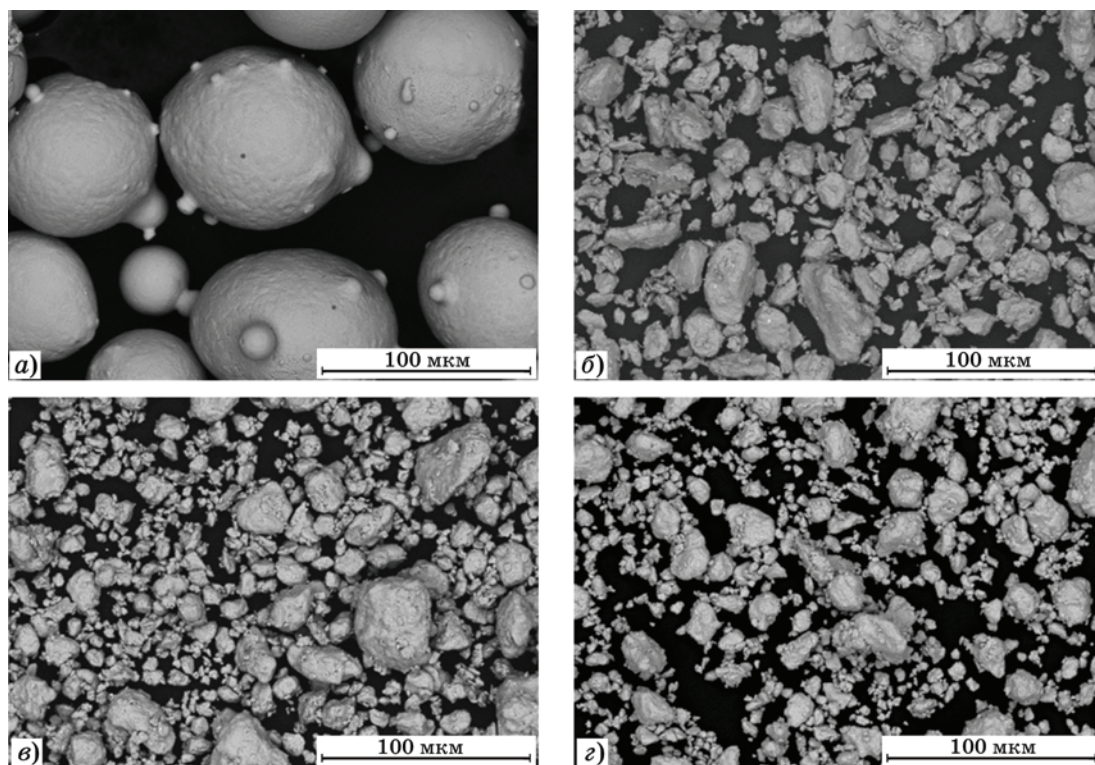
Высокая дисперсность обработанного порошка и осколочная форма его частиц привели к отсутствию такого показателя порошка, как текучесть (он не течет) и к снижению насыпной плотности (3,4 г/см³).

Холодное пресование исходного и обработанного в ПЦМ порошков. Исходный порошок не формуется и не уплотняется при холодном пресовании при давлениях в интервале 200—900 МПа. После обработки отмечается незначительно улучшение формуемости: из порошка вне зависимости от дли-

Таблица 1

Характеристики исходного ($\tau = 0$) и обработанных в ПЦМ (длительность обработки $\tau = 15, 30, 45$ мин) порошков стали 10P6M5

Характеристика	Длительность обработки, мин			
	0	15	30	45
Характер распределения	Бимодальный	Одномодальный		
Квантиль распределения, мкм:				
D10	66	7	7	5
D50	135	17	17	15
D90	215	39	38	36
Средний размер D частиц [3, 4], мкм	136	20	20	18

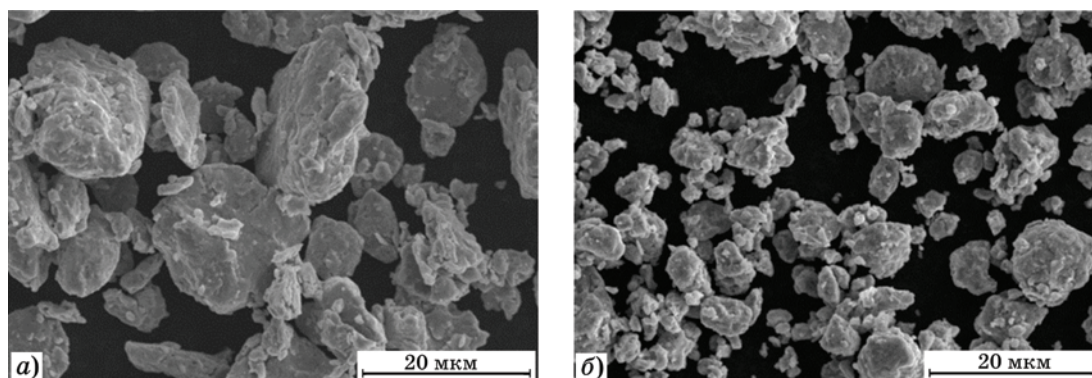


Фиг. 1. РЭМ-изображения морфологии частиц порошка стали 10P6M5: *a* — исходного; *б–г* — обработанного в ПЦМ соответственно в течение 15, 30 и 45 мин

Таблица 2

Показатели текучести, насыпной плотности и гранулометрического состава порошков стали 10P6M5, обработанных в ПЦМ, в зависимости от количества дисперсной добавки VC

Характеристика	Количество добавки VC, %	
	1	3
Текучесть, с	Не течет	
Насыпная плотность, г/см ³	2,9	2,6
Квантиль распределения, мкм:		
D10	4	5
D50	16	15
D90	42	41
Средний размер <i>D</i> частиц [3, 4], мкм	20	20



Фиг. 2. РЭМ-изображения морфологии частиц порошка стали 10P6M5 с добавкой 1% VC (*a*) и 3% VC (*б*)

тельности обработки образуются хрупкие заготовки при давлениях прессования от 400 МПа. Однако для дальнейшей транспортировки в зону спекания они не пригодны, легко разрушаются и рассыпаются.

Введение в порошок карбидной добавки VC. Проведена обработка в ПЦМ исходного порошка с добавкой 1 и 3% карбида VC с целью получения из смеси дисперсно-упрочненных заготовок. В табл. 2 приведены данные о насыпной плотности, текучести и среднем размере частиц полученных порошковых смесей.

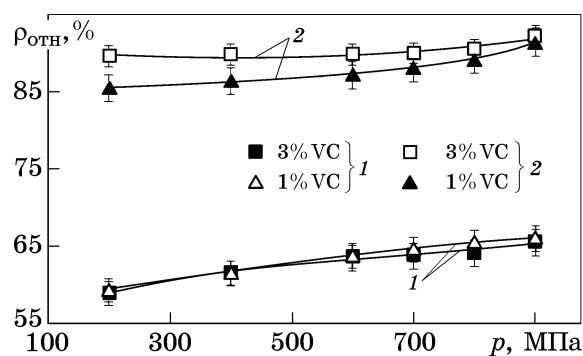
Все полученные порошковые смеси характеризуются одномодальным распределением гранулометрического состава. Мелкий размер частиц и их морфология (фиг. 2) привели к тому, что смеси не текли и имели низкую насыпную плотность.

Как видно из фиг. 2, обработка в ПЦМ распыленного порошка стали 10P6M5 вне зависимости от концентрации дисперсных добавки приводит к формированию практически одинаковой морфологии частиц, схожей с морфологией частиц обработанного порошка без добавок.

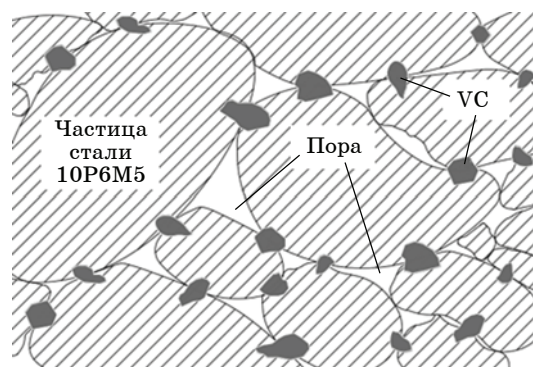
Проведено холодное одностороннее прессование и последующее спекание при 1200 °С. На фиг. 3 представлена зависимость относительной плотности заготовок из порошка стали 10P6M5 с добавкой карбида VC от давления прессования в состояниях после прессования и после спекания.

Прессование при давлениях 200—900 МПа приводит к образованию достаточно прочных заготовок с достижением относительной плотности 59—66%. Характерна типичная для твердых материалов зависимость роста плотности от давления прессования без очевидного перехода этапа интенсивного повышения плотности в результате перемещения частиц под давлением к этапу плавного повышения плотности в результате пластической деформации [22].

Улучшение формуемости и уплотняемости порошка при холодном прессовании связано с более шероховатой морфологией частиц стали и твердой добавки VC. При этом частицы карбида в ходе смешивания и обработки в ПЦМ, а далее при прессовании могут внедряться в более мягкие частицы быстрорежущей стали в результате интенсификации пластической деформации в области контакта карбида с металлической мат-



Фиг. 3. Влияние давления прессования p на относительную плотность $\rho_{отн}$ заготовок после прессования (1) и после спекания (2)



Фиг. 4. Схема соединения твердыми частицами упрочняющего карбида VC частиц распыленной порошковой стали 10P6M5

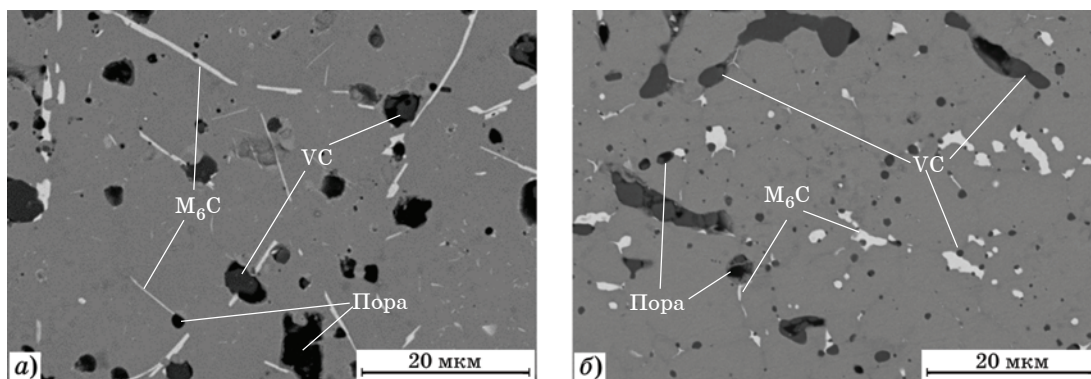
рицей. Схематично данный механизм демонстрируется на фиг. 4.

Рассыпания заготовок вследствие высокой их хрупкости или расслоенных трещин, образуемых в результате прессования при повышенных давлениях [23], не наблюдалось.

На фиг. 5 представлены изображения микроструктур спекенных заготовок в режиме детектирования обратноотраженных электронов. Исследовали наиболее плотные заготовки, спрессованные под давлением 900 МПа. Судя по приведенным на фиг. 5 снимкам, образуется пористая микроструктура. В матрице, представленной твердым раствором на основе железа, распределены частицы карбида M_6C типичной пластинчато-игольчатой морфологии [24, 25]. В порах и в объеме матрицы видны частицы карбида VC. В табл. 3 представлены результаты ЭДС-анализа компонентов микроструктуры спекенной заготовки.

Твердость заготовки с 1% VC составила 42 HRA, с 3% VC — 45 HRA.

Высокая плотность после спекания (до 91%) обусловлена активностью исходных



Фиг. 5. РЭМ-изображения микроstructures спеченных заготовок из порошка стали 10P6M5 с добавкой 1% VC (а) и 3% VC (б)

Таблица 3

Результаты ЭДС-анализа компонентов микроstructures спеченных заготовок из порошка стали 10P6M5 с добавкой карбида VC

Компонент	Содержание элемента, мас. %						
	Fe	W	Mo	Co	Cr	V	C
Матрица	86,5	6,2	—	1,5	3,2	—	2,6
M ₆ C	22,2	55,9	2,7	—	—	1,1	16,2
VC	2,1	—	—	—	2,2	65,6	30,1

порошков, прошедших обработку в ПЦМ, повышающую концентрацию дефектов кристаллической решетки [26]. При использовании добавки VC в большем количестве (3%) плотность при прессовании снижается из-за большего количества твердых частиц и меньшего их размера, а после спекания плотность возрастает за счет меньших размеров частиц, которые активнее подвергаются спеканию.

Выводы. 1. Показано ограниченное улучшение формуемости газораспыленного порошка быстрорежущей стали 10P6M5 после обработки в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) в результате большей шероховатости полученных частиц и их более сложной морфологии. Из обработанного в ПЦМ порошка получают хрупкие заготовки при холодном прессовании при давлении от 400 МПа.

2. Выявлен эффект повышения формуемости при обработке в ПЦМ порошка стали 10P6M5 с карбидной добавкой VC в количестве 1 и 3%, что достигается за счет интенсификации пластической деформации в области контакта карбидов с металлической матрицей (твердые карбидные частицы внедряются в мягкие частицы стали, обеспечивая их соединение).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mesquit, R.A. High-speed steels produced by conventional casting, spray forming and powder metallurgy / R.A. Mesquit, C.A. Barbosa // Mater. Sci. Forum. 2005. V.498—499. P.244—250. DOI : 10.4028/www.scientific.net/msf.498-499.244.
2. Akhmetov, A.S. Investigation of the structure of sintered blanks from powder mixture of R6M5K5 high-speed steel containing diffusion-alloyed powder / A.S. Akhmetov, Z.V. Ereemeeva // Metallurgist. 2022. V.66. P.299—303. DOI : 10.1007/s11015-022-01329-8.
3. Furuya, K. Application of the sinter-HIP method to manufacture Cr-Mo-W-V-Co high-speed steel via powder metallurgy / K. Furuya, S. Jitsukawa, T. Saito // Materials. 2022. V.15. Art.2300. DOI : 10.3390/ma15062300.
4. Geenen, K. Microstructure, mechanical, and tribological properties of M3/2 high-speed steel processed by selective laser melting, hot-isostatic pressing, and casting / K. Geenen, A. Röttger, F. Feld, W. Theisen // Additive Manufact. 2019. V.28. P.585—599. DOI : 10.1016/j.addma.2019.05.028.
5. Dunkley, J.J. Metal powder atomisation methods for modern manufacturing : Advantages, limitations and new applications for high value powder manufacturing techniques / J.J. Dunkley // Johnson Matthey Techn. Rev. 2019. V.63. №3. P.226—232. https://doi.org/10.1595/205651319X15583434137356.
6. Волков, А.М. Альтернативные технологии повышения механических свойств гранулируемых жаропрочных никелевых сплавов для дисков ГТД (обзор) / А.М. Волков, М.М. Карашаев, М.М. Бахрадзе, Т.О. Пустынников // Тр. ВИАМ. 2019. №8(80). С.3—8. DOI : 10.18577/2307-6046-2019-0-8-3-8.

7. *Мазалов, И.С.* Микроструктура и механические свойства никелевого высокопрочного сплава ВЖ172, полученного методом горячего изостатического прессования гранул / И.С. Мазалов, А.М. Волков, Б.С. Ломберг, Е.Б. Чабина // Тр. ВИАМ. 2022. №9(115). С.15—27. DOI : 10.18577/2307-6046-2022-0-9-15-27.
8. *Thavale, V.T.* Wear behavior and machinability of hot pressed sintering of B_4C reinforced M3/2 HSS composite / V.T. Thavale, N.B. Dhokey // Mater. Today : Proceedings. 2021. V.44 (6). P.4891—4897. DOI : 10.1016/j.matpr.2020.11.710.
9. *Дорофеев, Ю.Г.* Динамическое горячее прессование порошковых заготовок / Ю.Г. Дорофеев. — М. : Металлургия, 1977. 216 с.
10. *Kearns, M.A.* Sintering and properties of MIM M2 high speed steel produced by prealloy and master alloy routes / M.A. Kearns, P.A. Davies, V. Ryabinin, E. Gonzalez // Metal Powder Report. 2016. V.71(3). P.200—206. DOI : 10.1016/j.mprp.2016.04.085.
11. *Mohd, S.* Supersolidus sintering and mechanical properties of water-atomised M3/2 high-speed steel powder sintered under nitrogen-based atmosphere / S. Mohd, M. Mazlan // J. Tekn. 2012. V.41. P.77—84. DOI : 10.11113/jt.v41.692.
12. *Гиршов, В.Л.* Малоотходная технология изготовления инструмента из быстрорежущей стали / В.Л. Гиршов // Металлообработка. 2015. №5 (89). С.26—31.
13. *Shan, W.* T15 high speed steels produced by high-temperature low-pressure short-time vacuum hot-pressing combined with subsequent diffusion-bonding treatment / W. Shan, Y. Lin // Metals. 2023. V.13. P.998. <https://doi.org/10.3390/met13050998>.
14. *Chen Nan.* Dense M2 high speed steel containing core-shell MC carbonitrides using high-energy ball milled M2/VN composite powders / Chen Nan [et al.] // Mater. Sci. Eng. : A. 2020. V.771. Jan. Art.138628. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138628>.
15. *Лопатин, В.Ю.* Порошковая металлургия в автомобилестроении и других отраслях промышленности : учеб. пособ. / В.Ю. Лопатин, Ж.В. Еремеева, Г.Х. Шарипзянова, Н.М. Ниткин. — М. : Университет машиностроения, 2014. 276 с.
16. *Mizera, Ć.* Mechanical pressing of coconut oil and evaluation of its lubricant properties / Ć. Mizera, Z. Aleš, D. Herák, P. Hrabě, A. Kabutey, R.A.M. Napitupulu, N. Ungureanu // Processes. 2023. V.11. Art.3034. <https://doi.org/10.3390/pr11103034>.
17. *Özakın, B.* Investigation of the performance of vegetable lubricants in cold pressing / B. Özakın, I. Erdil // Intern. Conf. Innov. Academ. Stud. 2023. V.3(1). P.348—352. <https://doi.org/10.59287/icias.1553>.
18. *Hlosta, J.* Effect of particle shape and size on the compressibility and bulk properties of powders in powder metallurgy / J. Hlosta, D. Žurovec, L. Jezerská [et al.] // Metal 2016. — Conf. Proceed. — Brno : [S.n.], 2016.
19. *Крючков, Д.И.* Влияние состава механической смеси порошков титана на свойства заготовок / Д.И. Крючков, А.П. Поляков, А.Г. Залазинский [и др.] // Фундаментальные исследования. 2014. №9—1. С.24—28.
20. *Wang Shicheng.* Experimental study on the effects of particle characteristics and pressurization methods on powder compression / Wang Shicheng [et al.] // Chem. Eng. Sci. 2022. V.260. Oct. Art.117927. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117927>.
21. *Lampman, S.* Compressibility and compactibility of metal powders / S. Lampman // Powder Metallurgy // ed. P. Samal and J. Newkirk // ASM Intern. Handbook. 2015. V.7. P.171—178. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v07.a0006032>.
22. *Šuštaršič, B.* Vacuum sintering of water-atomised HSS powders with MoS_2 additions / B. Šuštaršič, L. Kosec, M. Jenko, V. Leskovšek // Vacuum. 2001. V.61. №2—4. P.471—477. DOI : 10.1016/S0042-207X(01)00161-0.
23. *Tahir, S.M.* Fracture in metal powder compaction / S.M. Tahir, A.K. Ariffin // Intern. J. Solids and Struct. 2006. V.43 №6. P.1528—1542. DOI : 10.1016/j.ijsolstr.2005.10.010.
24. *De Colnet, L.* Quantitative description of MC, M_2C, M_6C and M_7C_3 carbides in high speed steel rolls / L. de Colnet, E. Pirard, J. Tchuindjang, J. Lecomte-Beckers, R. Gfhiri, Ph. Boeraeve, S. Cescotto // Mater. Structure and Micromechanics of Fracture. MSMF-3. 2001. P.710—717.
25. *Чаус, А.С.* Структурные превращения при термической обработке литой W-Мо-быстрорежущей стали, модифицированной диборидом титана / А.С. Чаус, М. Богачик, П. Урадник // ФММ. 2011. Т.112. №5. С.495—504.
26. *Torresani, E.* Localized defects in cold die-compacted metal powders / E. Torresani, G. Ischia, A. Molinari // J. Manufact. Mater. Proc. 2022. V.6. P.155. DOI : 10.3390/jmmp6060155.

УДК 620.184.6+539.563+620.178.3+539.42

ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ, ЦИКЛИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ И МЕХАНИЗМЫ РАЗРУШЕНИЯ ОБРАЗЦОВ СТАЛИ 10ХСНД ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПРОКАТКИ

©2024 г. Л.Р. Ботвина^{1*}, М.Р. Тютин^{1*}, Ю.А. Демина^{1*}, Е.Н. Белецкий^{1*},
Д.В. Просвирнин^{1*}, Г.А. Куницын^{2*}, Д.В. Нижельский^{2*}

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

^{2*}АО «Уральская Сталь», Новотроицк

Поступила в редакцию 12 апреля 2024 г.

После доработки 27 июня 2024 г. принята к публикации 9 июля 2024 г.

Изучено влияние термической обработки (ТО по режиму: температура аустенитизации в интервале 910—960 °С, температура отпуска в интервале 600—680 °С) и контролируемой прокатки с ускоренным охлаждением (КП+УО по режиму: температура конца прокатки в интервале 800—900 °С) на механические характеристики и рельеф поверхности изломов стали 10ХСНД при статическом и циклическом нагружении. Анализ полученных данных показал, что после ТО значения трещиностойкости K_Q для образцов, ориентированных как вдоль, так и поперек направления прокатки, выше чем у образцов после КП + УО. Циклическая прочность стали после ТО превосходит ее значения для образцов после КП. Исследованиями макро- и микрорельефа поверхности изломов выявлены многочисленные расслоения на изломах образцов после КП, присутствием которых, вероятно, и объясняется снижение циклической прочности.

Ключевые слова: сталь 10ХСНД; термическая обработка; контролируемая прокатка; трещиностойкость; циклическая прочность; фрактография.

Низколегированная конструкционная сталь 10ХСНД служит объектом многих исследований [1—3], поскольку широко используется в промышленности. Так, в задачи исследования [3] входили оценка трещиностойкости и изучение механизма разрушения сварных металлоконструкций, изготовленных из стали 10ХСНД, с учетом влияния конструктивных, технологических и эксплуатационных факторов. В исследовании установлено, что средние значения трещиностойкости образцов, вырезанных из основного материала, сварного шва и зоны термического влияния, составляли 90—105 МПа·м^{1/2}. Причем некоторые образцы из основного материала после его длительной эксплуатации отличались пониженной трещиностойкостью, вызванной, по мнению авторов [3], расслоениями, наблюдаемыми на поверхности изломов, образование которых связали с повышенным содержанием кремния и серы. Как отмечено в работе [4] И.Ф. Пемовым с сотрудниками, путем снижения концентрации серы, фосфо-

ра, водорода и измельчения структуры можно достичь нового уровня качества проката.

В работах [5, 6] выявлены основные факторы, вызывающие развитие расслоений, определены их критические значения, обеспечивающие отсутствие слоистого разрушения, в частности, значения удлинения и доли вязкой составляющей в изломах надрезанных образцов при статическом испытании. Было изучено влияние содержания серы и водорода на среднюю длину расслоений при статическом испытании и свойства материала в Z-направлении. Эти исследования легли в основу развития технологии производства проката для мостостроения [7], в том числе с использованием контролируемой прокатки (КП) [8], применение которой для стали 10ХСНД может быть затруднено вследствие узкого температурного интервала режимов КП [4, 9]. Исследованию технологии КП толстолистового проката для строительных конструкций, в том числе из стали 10ХСНД, посвящена статья [10], авторы которой пред-

ложили режим, при котором уменьшается полосчатость, а следовательно, и анизотропия свойств, что повышает эксплуатационные свойства проката. Эти свойства зависят также и от влияния сварки на структуру и прочностные характеристики стали после КП [11].

Данное исследование проведено с целью сравнения механических характеристик и определяющих эти характеристики механизмов разрушения стали 10ХСНД после термической обработки (ТО) и КП с ускоренным охлаждением (УО) при статическом и циклическом нагружении. Настоящая работа является продолжением исследования влияния режимов ТО на механизмы разрушения стали 10ХСНД [12].

Материал и методы испытаний. Исследование влияния режимов обработки и ориентации образцов по отношению к направлению прокатки на механические свойства

и механизмы разрушения стали 10ХСНД выполняли после ее ТО (режим: температура аустенитизации в интервале 910—960 °С, температура отпуска в интервале 600—680 °С) и после КП + УО (режим: температура конца прокатки в интервале 800—900 °С). Выплавка, горячая прокатка и ТО проката толщиной 20 мм в промышленных условиях проведены на предприятии АО «Уральская Сталь». Химический состав и механические свойства исследуемой стали представлены в табл. 1 и 2 [12, 13].

Структура исследуемой стали в состоянии после ТО состоит из зернистого перлита и отпущенного мартенсита, а после КП + УО — феррита и перлита с существенной разнотерностью и строчечными включениями [13].

Испытания на статическую трещиностойкость компактных образцов с краевой трещиной, геометрия которых представлена на фиг. 1, а, проводили на машине Instron 3382

Таблица 1

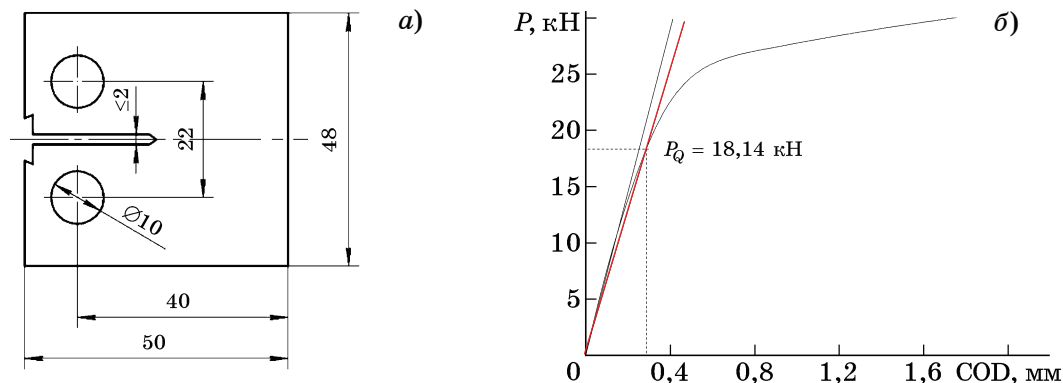
Химический состав, %, исследуемой стали 10ХСНД [12, 13]
(остальное — Fe)

Обработка	C	Cr	Si	Mn	Ni	Cu	Al	S	P	As
ТО	0,0981	0,568	1,03	0,509	0,549	0,413	0,044	0,0020	0,0079	0,0017
КП + УО	0,1070	0,579	1,14	0,499	0,552	0,418	0,041	0,0043	0,0076	0,0022

Таблица 2

Механические свойства исследуемой стали [12, 13]

Обработка	σ_T	σ_B	$\delta_5, \%$	$KCV_{-20}, Дж/см^2$
	МПа			
ТО	415	580	27	294—311
КП + УО	410	560	24,5	118—103



Фиг. 1. Геометрия образца для испытания на статическую трещиностойкость (а) и зависимость нагрузки P от раскрытия вершины трещины COD (б)

со скоростью нагружения 0,2 мм/мин согласно ГОСТ 25.506—85¹.

Для выравнивания боковых поверхностей и обеспечения плоскопараллельности образцы были отшлифованы, в результате чего их фактическая толщина составила ~17 мм. Согласно ГОСТ 25.506—85, на машине Instron 8801 в вершине надреза зарождали усталостную трещину (УТ) длиной 0,45—0,55 ширины образца при асимметрии цикла $R = 0,1$, частоте $\nu = 30$ Гц и снижающемся размахе ΔK , что обеспечивало отсутствие пластической деформации в вершине трещины, влияющей на величину трещиностойкости. Длину трещины измеряли автоматически при помощи датчика раскрытия берегов трещины, который крепили на образце в специально подготовленном углублении (см. на фиг. 1, а).

Характеристику трещиностойкости оценивали по началу нестабильного роста трещины в соответствии с ГОСТ 25.506—85.

В результате испытаний получали диаграммы нагрузка—раскрытие трещины (пример см. на фиг. 1, б), по которым методом 5%-ной секущей определяли значения расчетной нагрузки P_Q , действующей на образец. По значению P_Q оценивали характеристику трещиностойкости K_Q по соотношению:

$$K_Q = \frac{P_Q}{t\sqrt{b}} 13,74 \left[1 - 3,380 \left(\frac{l}{b} \right) + 5,572 \left(\frac{l}{b} \right)^2 \right], \quad (1)$$

где t, b — соответственно толщина и ширина образца; l — длина исходной усталостной трещины.

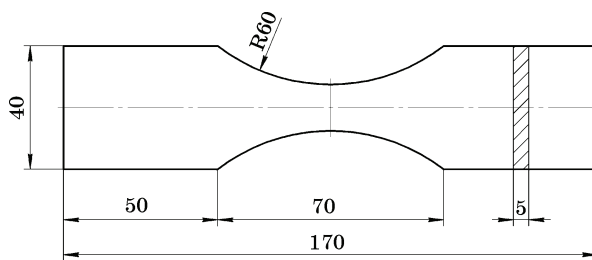
Затем в соответствии с ГОСТ 25.506—85 оценивали критерий корректности определения трещиностойкости, т.е. отношение расчетной толщины образца t_{PK} к фактической t :

$$t_{PK}/t \leq 1, \quad (2)$$

где $t_{PK} = 2,5(K_Q/\sigma_{0,2})^2$; $\sigma_{0,2}$ — предел текучести материала. При выполнении условия корректности (2) значение K_Q приравнивается к K_{Ic} .

По соотношению (1) также вычисляли значение K_c , подставляя вместо P_Q значение максимальной нагрузки при нагружении P_c .

¹ГОСТ 25.506—85. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Определение характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении.



Фиг. 2. Геометрия образца для испытаний на циклическую прочность

Всего на трещиностойкость испытано 12 образцов после ТО и после КП + УО, ориентированных как в продольном, так и поперечном направлении относительно направления прокатки (по три образца на каждое состояние).

Испытания на многоцикловую усталость образцов, геометрия которых представлена на фиг. 2, проводили на машине Instron 8801 согласно ГОСТ 25.502—79² при коэффициенте асимметрии цикла $R = 0,1$ и частоте 30 Гц. Вырезку образцов проводили таким образом, чтобы их ось была перпендикулярна направлению прокатки. Всего было испытано 19 образцов после ТО и 20 образцов после КП + УО.

Угол наклона левой ветви кривой усталости определяли с использованием метода наименьших квадратов в соответствии с ГОСТ 25.502—79 и данными справочника [14]; предел выносливости оценивали по тому же ГОСТу на уровне 50%-ной вероятности разрушения.

Макро- и микрорельеф поверхности изломов образцов, испытанных на трещиностойкость и циклическую прочность, исследовали на оптическом микроскопе ЛОМО МСП-2 с фотоадаптером и электронном сканирующем микроскопе Jeol JXA-iSP 100.

Результаты исследований и их обсуждение. Статическая трещиностойкость, макро- и микрорельеф поверхности изломов образцов. Результаты испытаний образцов после ТО и после КП + УО на трещиностойкость представлены в табл. 3. Видно, что условие корректности определения K_{Ic} не выполнено, так как отношение t_{PK}/t для всех испытанных образцов оказалось больше единицы.

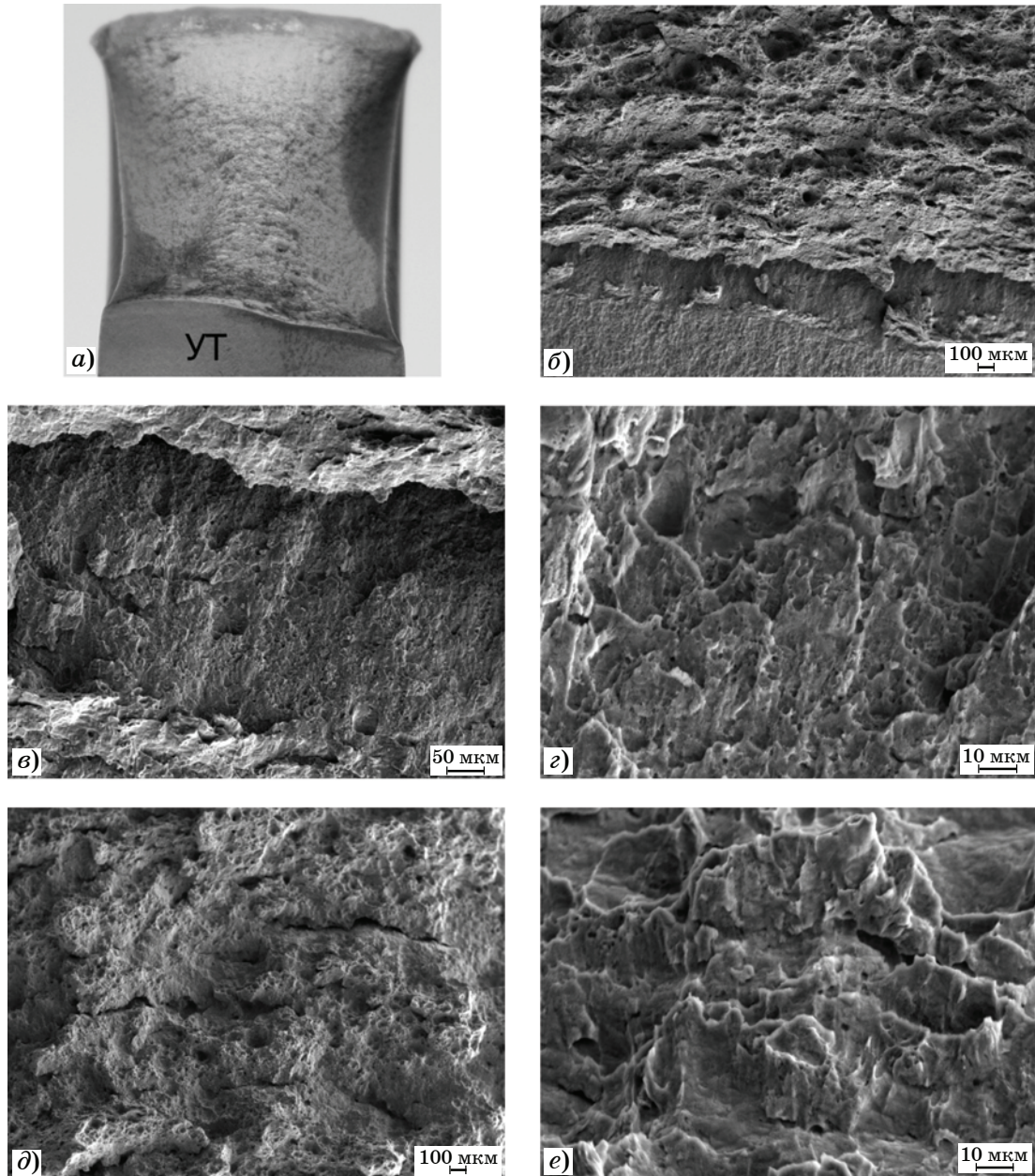
²ГОСТ 25.502—79. Расчеты и испытания на прочность в машиностроении. Методы механических испытаний металлов. Методы испытаний на усталость.

Таблица 3

Результаты испытаний на трещиностойкость образцов в состоянии после ТО и после КП + УО

Обработка	Образец	K_Q	K_c	t_{PK}/t
		МПа·м ^{1/2}		
ТО	Поперечный	53,7±5,2	109,7	1,8±0,3
	Продольный	52,0±4,7	—	1,8±0,3
КП + УО	Поперечный	49,2±5,9	—	1,6±0,4
	Продольный	48,4±1,3	—	1,5±0,1

По результатам расчетов установлено, что для получения корректных значений статической трещиностойкости K_{Ic} в условиях плоскодеформированного состояния необходимо изготовить образцы из исследуемой стали толщиной не менее 45 мм. За характеристику трещиностойкости принято расчетное значение K_Q , которое, как правило, меньше истинного (корректного) значения K_{Ic} , поэтому полученные в данной работе значения трещиностойкости K_Q можно использовать как оценочные [15].



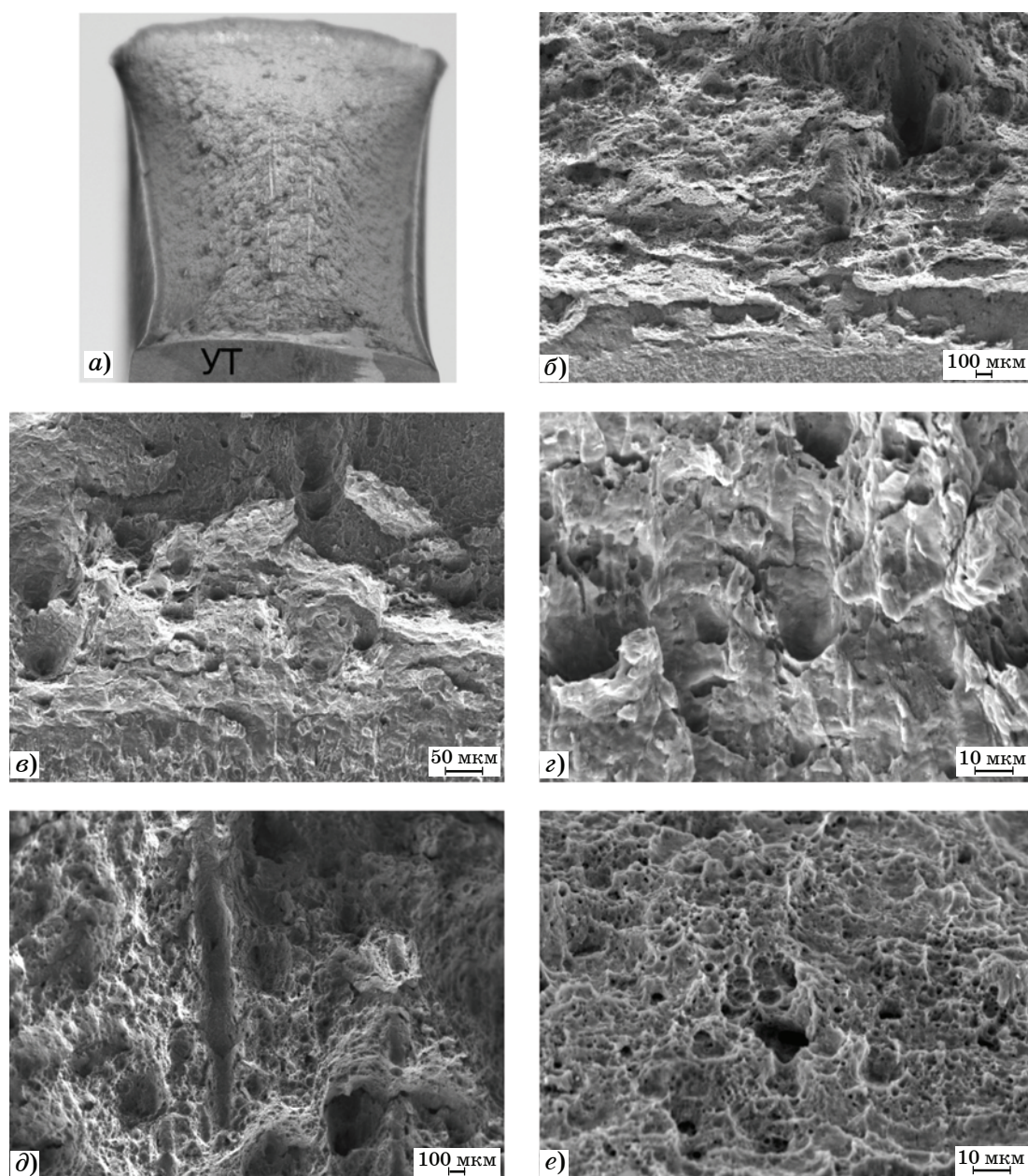
Фиг. 3. Рельеф поверхности излома поперечно ориентированного образца после ТО и испытаний на трещиностойкость: а — общий вид (УТ — усталостная трещина, предварительно нанесенная в вершине надреза); б — сдвиговая зона в вершине УТ; в — зона зарождения УТ; г — сдвиговая зона у вершины УТ; д — зона стабильного роста; е — зона долома

Полученное для поперечного образца после ТО значение трещиностойкости $K_c = 109,7$ МПа·м^{1/2} согласуется с результатами испытаний образцов из стали 10ХСНД, приведенными в работах [2] ($K_c = 100$ МПа·м^{1/2}) и [16] ($K_c = 98$ МПа·м^{1/2}).

Анализ экспериментальных данных показал, что значения трещиностойкости K_Q для образцов после ТО, ориентированных как вдоль, так и поперек направления прокатки, выше по сравнению с образцами после КП + УО. Так, для поперечно ориентированных образцов эта разница составляет

9,1%, а для продольно ориентированных — 7,4% (см. табл. 3).

Исследован рельеф поверхности разрушения образцов, испытанных на трещиностойкость. На фиг. 3—6 представлены фотографии поверхности изломов испытанных образцов двух обработок и двух ориентаций. Механизм разрушения образцов обеих обработок носит схожий характер. Перед вершиной предварительно нанесенной УТ на изломах образцов наблюдается область с характерным сдвиговым рельефом (фиг. 3—6, а—г), за которой следует область вязкого



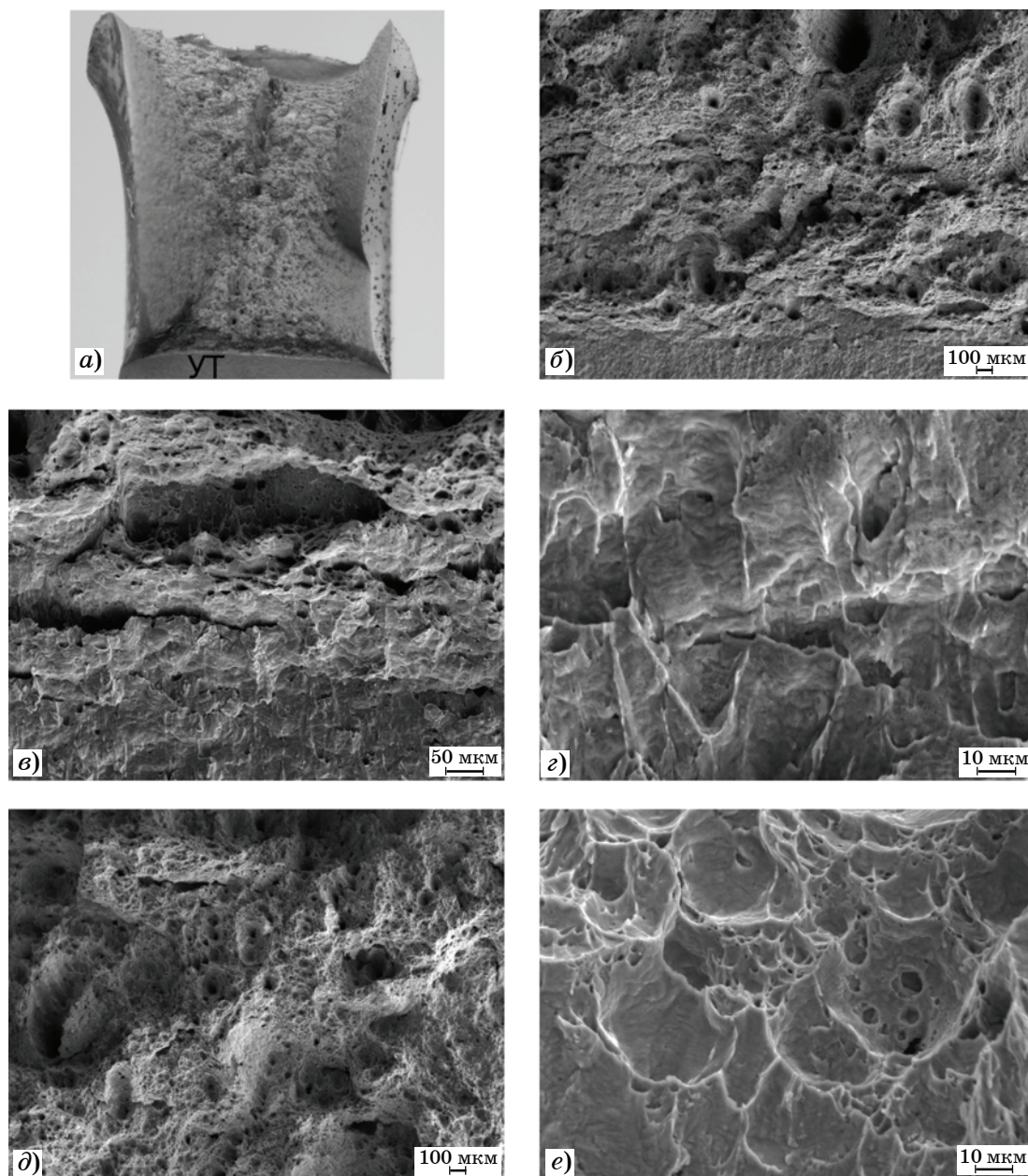
Фиг. 4. Рельеф поверхности излома продольно ориентированного образца после ТО после испытаний на трещиностойкость: а — общий вид; б — вершина УТ; в — зона зарождения трещины; г — сдвиговая зона у вершины УТ; д — зона стабильного роста; е — зона долома

разрушения (фиг. 3—6, *a, д*). Область долома образцов имеет сдвиговый рельеф (фиг. 3—5, *e*), за исключением продольно ориентированного образца после КП + УО, рельеф зоны долома которого имеет квазихрупкий характер (фиг. 6, *e*). Наличие квазихрупкого рельефа в зоне долома свидетельствует о том, что условия испытания на трещиностойкость способствуют повышению критической температуры хрупкости (КТХ) стали после КП + УО.

Влияние ориентации образцов проявляется в наличии характерных следов текстуры на изломах продольно ориентированных

образцов как после ТО (см. фиг. 4, *a, д*), так и после КП + УО (см. фиг. 6, *a, д*). Если для первых эти следы носят единичный характер, то на изломе образца после КП + УО зона с выраженным текстурным рельефом занимает большую часть поверхности. Похожий рельеф наблюдался на изломах продольных образцов, испытанных на ударный изгиб [12].

Наличие выраженного текстурного рельефа на изломе продольно ориентированных образцов после КП + УО свидетельствует о структурной анизотропии исследуемой стали в этом состоянии. Хотя в настоящем исследовании, выполненном на образцах из



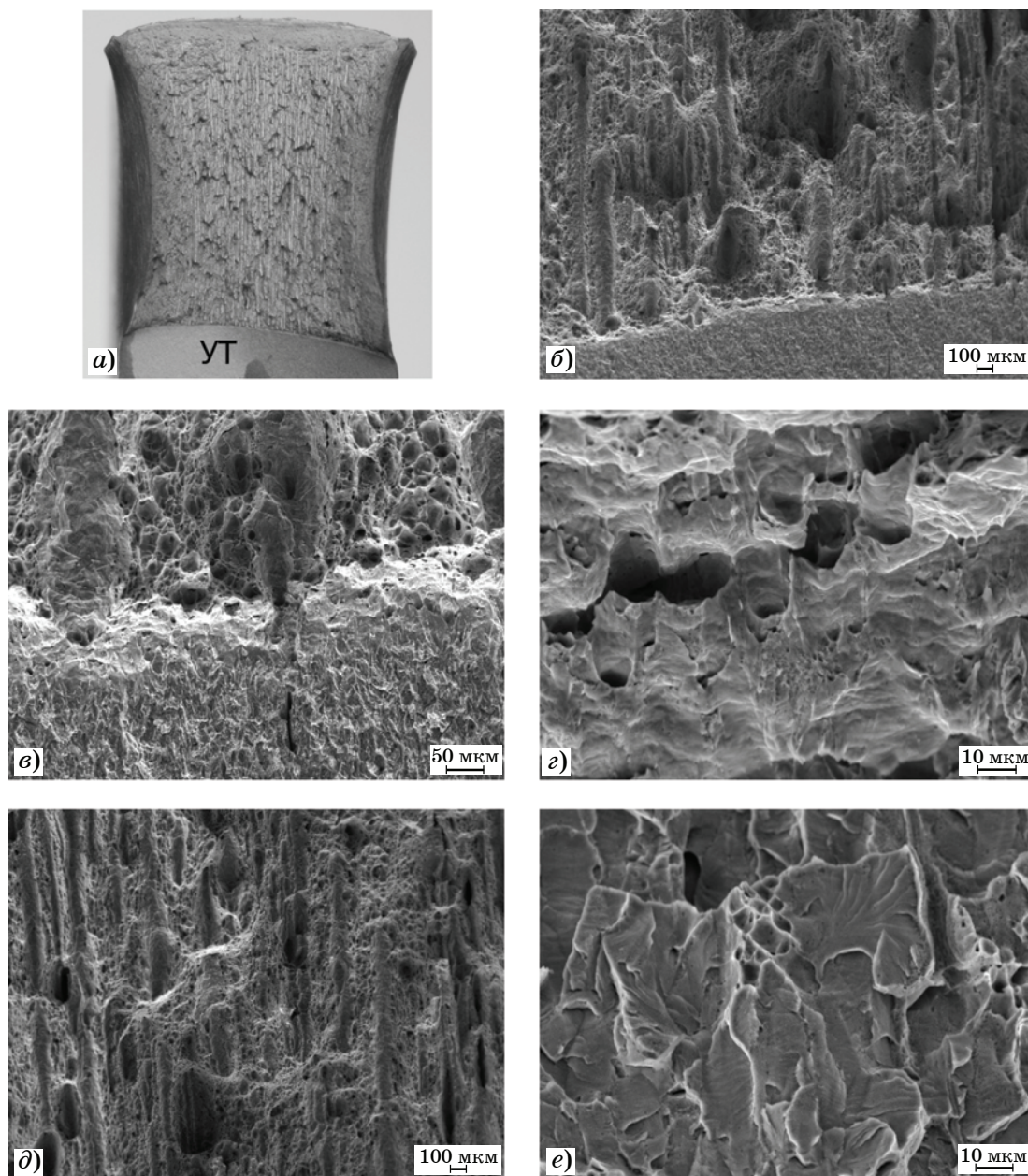
Фиг. 5. Рельеф поверхности излома поперечно ориентированного образца после КП + УО после испытаний на трещиностойкость: *a* — общий вид; *b* — вершина УТ; *c* — зона зарождения УТ; *г* — сдвиговая зона у вершины УТ; *д* — зона стабильного роста; *e* — зона долома

стали в состоянии поставки, не было выявлено существенных трещин и расслоений вдоль направления текстуры, ее наличие при длительной эксплуатации, воздействии нагрузок и неблагоприятных факторов окружающей среды может привести к образованию ориентированных вдоль направления прокатки трещин и расслоений. Подобный механизм деградации свойств и структуры наблюдается в трубных сталях после КП [17, 18].

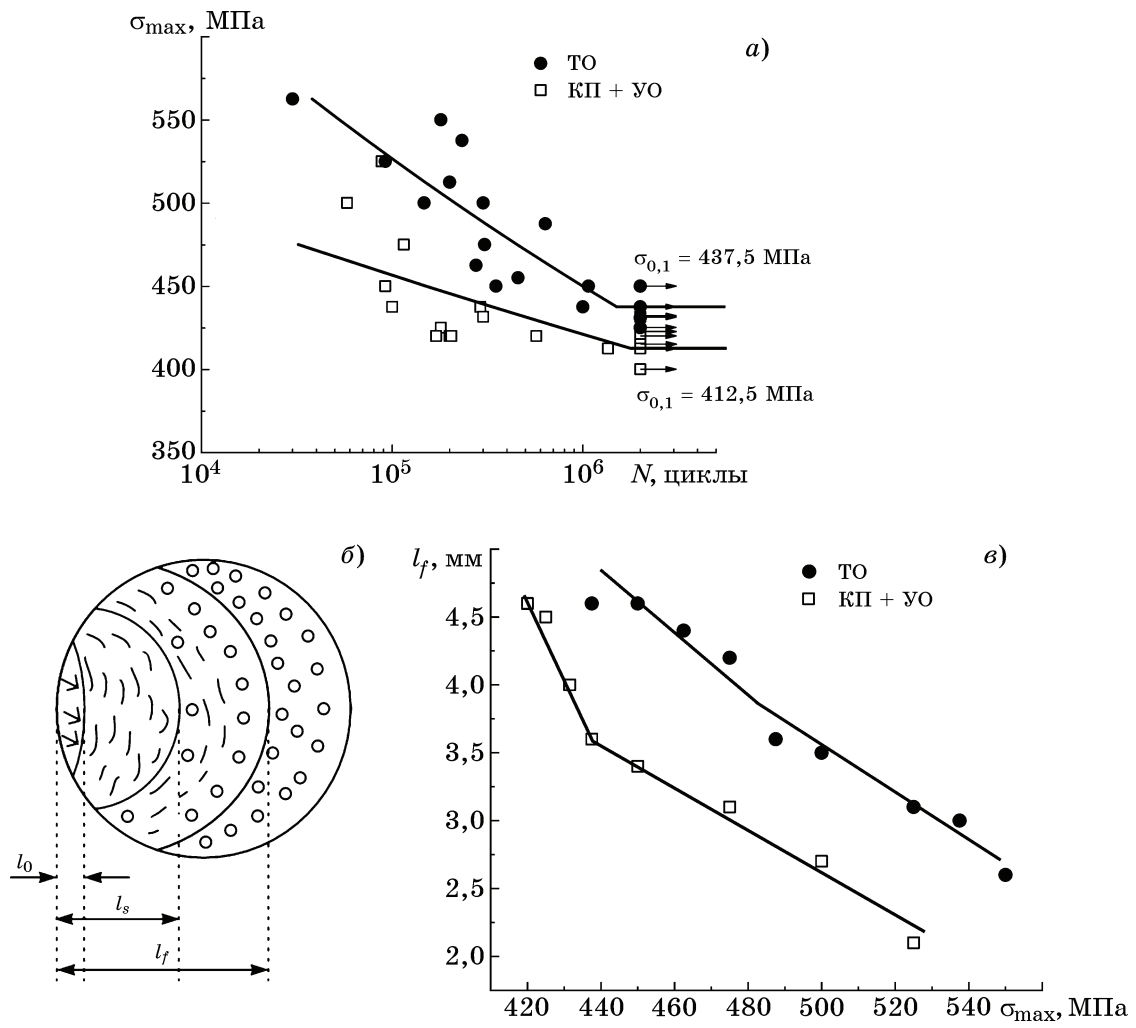
Испытания образцов на статическую трещиностойкость показали, что значения трещиностойкости K_Q для образцов после ТО, ориентированных как вдоль, так и поперек

направления прокатки, выше по сравнению со значениями трещиностойкости после КП + УО: для поперечно ориентированных образцов эта разница составляет 9,1%, а для продольно ориентированных — 7,4%.

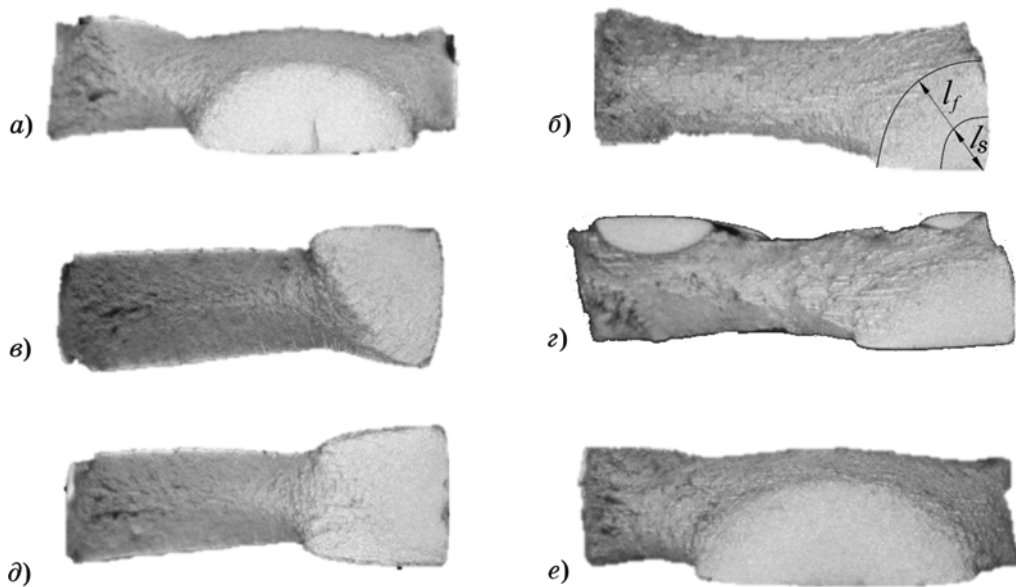
Рельеф поверхности разрушения продольно ориентированных образцов содержит следы текстуры, причем если на изломе образца после ТО текстурные следы носят единственный характер, то в образце после КП + УО большую часть поверхности излома занимает зона с выраженным текстурным рельефом. Кроме того, отличительной особенностью этого образца является квазихрупкий



Фиг. 6. Рельеф поверхности излома продольно ориентированного образца после КП + УО после испытаний на трещиностойкость: а — общий вид; б — вершина УТ; в — зона зарождения УТ; г — сдвиговая зона у вершины УТ; д — зона стабильного роста; е — зона долома



Фиг. 7. Кривые усталости образцов после ТО и после КП + УО (а), а также схема макрозон на усталостных изломах с преимущественным микрорельефом излома [18] (б) и зависимости протяженности зоны l_f от максимального напряжения циклического нагружения σ_{max} образцов после ТО и после КП + УО (в)



Фиг. 8. Макрорельеф поверхности усталостных изломов образцов стали после ТО (а, в, д) и после КП (б, г, е) при амплитудах напряжения 500 (а, б), 475 (в, г) и 437 МПа (д, е)

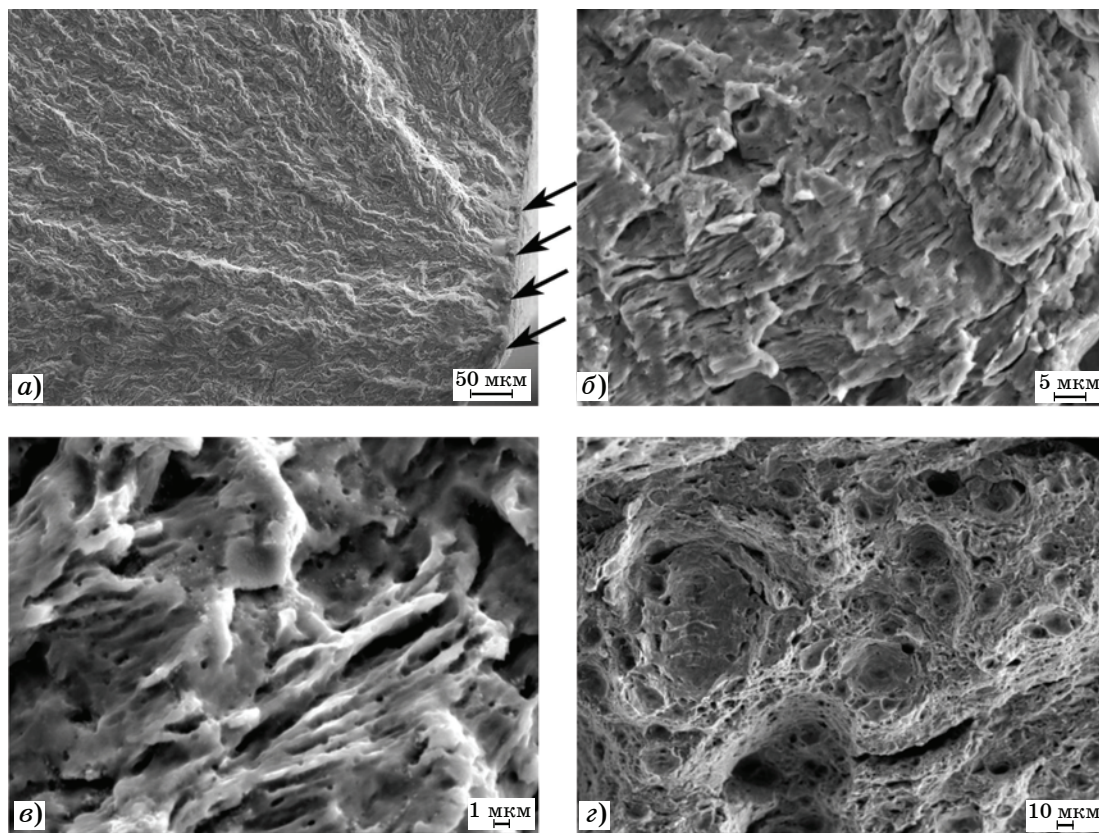
рельеф зоны долома, наличие которого свидетельствует о том, что условия испытаний на трещиностойкость способствуют повышению КТХ стали после КП + УО.

Циклическая прочность, макро- и микрорельеф поверхности изломов усталостных образцов. На фиг. 7, а представлены кривые усталости образцов после ТО и после КП + УО. Предел выносливости для образцов после ТО, как следует из приведенных данных, составляет $\sigma_{0,1} = 437,5$ МПа, что выше на 6% значения предела выносливости образцов после КП + УО ($\sigma_{0,1} = 412,5$ МПа), поэтому при одинаковой амплитуде усталостного нагружения долговечность образцов после ТО выше, что обеспечивает повышенную работоспособность исследуемой стали в условиях циклического нагружения.

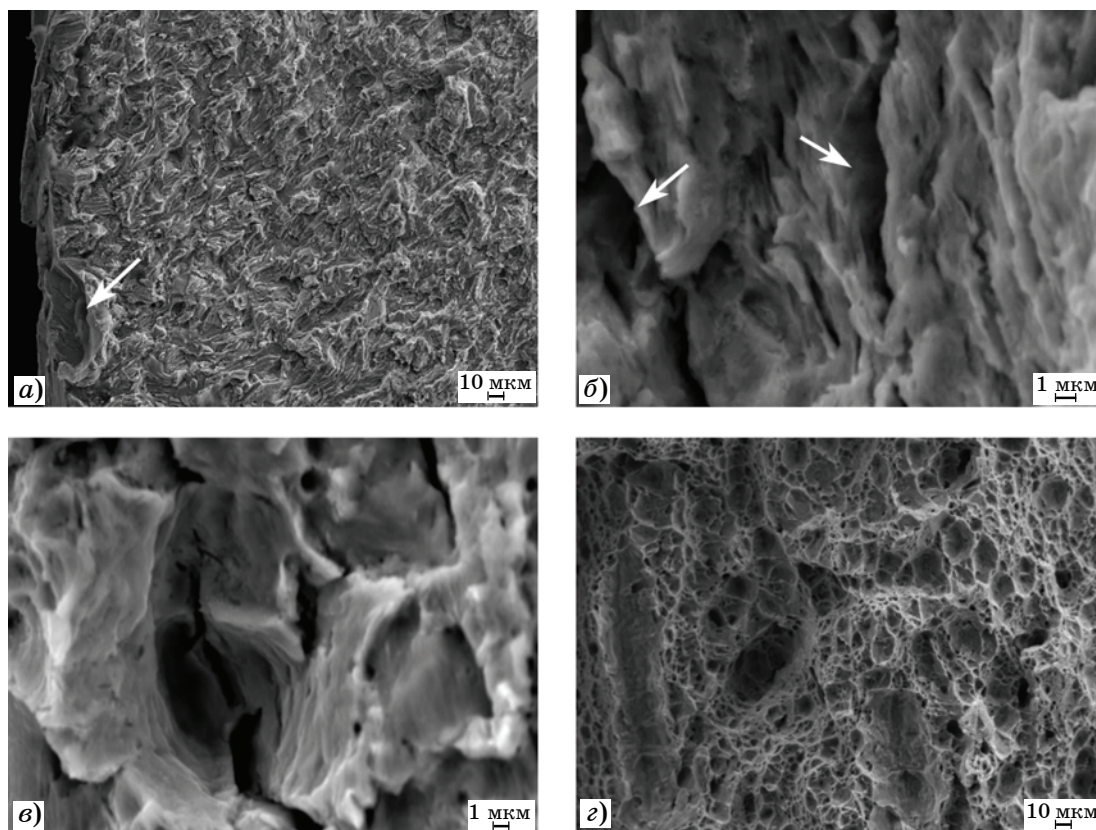
По данным [19] на усталостных изломах иногда визуально или при небольших увеличениях можно обнаружить несколько зон, характеризующихся определенным механизмом разрушения. На схеме фиг. 7, б представлен вид излома, характерный для вязкого усталостного разрушения; стрелками обозначен сдвиговый рельеф в начальной

зоне l_0 , штрихами — преимущественный микрорельеф с образованием усталостных бороздок в зоне стабильного роста l_s и смешанный микрорельеф в переходной зоне ускоренного роста усталостной трещины l_f с образованием бороздок и вязких ямок, показанных полыми кружками. Последующее нестабильное развитие связано с преобладанием механизмов статического однократного разрушения.

Макроизломы усталостных образцов после обеих обработок, полученные при одинаковой амплитуде напряжения (500, 475 и 437 МПа), приведены на фиг. 8. На изломах выделены зоны усталостного разрушения, отвечающие схеме на фиг. 8, б. Видно, что в обоих случаях обработок усталостное разрушение начинается из очага, располагающегося либо на поверхности образца (фиг. 8, а, е), либо в месте пересечения граней образца (фиг. 8, б, в). На образцах после КП + УО число очагов возрастает (фиг. 8, г). На фиг. 7, б показаны выделенные зоны l_s и l_f , причем если зону l_f легко измерить при исследовании излома, то для выделения зоны l_s собственного усталостного разрушения часто требу-



Фиг. 9. Микрорельеф поверхности излома образца после ТО и циклических испытаний при $\sigma_{\max} = 450$ МПа: а — в области очага зарождения трещины; б, в — в зоне стабильного и ускоренного роста трещины; г — в зоне долома



Фиг. 10. Микрорельеф поверхности излома образца после КП + УО и циклических испытаний при $\sigma_{\max} = 450$ МПа: *a* — в области очага зарождения трещины; *б, в* — в зоне стабильного и ускоренного роста трещины; *з* — в зоне долома

ется более детальное изучение рельефа поверхности усталостного излома.

Результаты измерения длины УТ, приведенные на фиг. 7, *в*, показывают, что после ТО зависимость длины зоны от напряжения лежит выше такой же зависимости после КП + УО, что согласуется с большей долговечностью стали после ТО (см. фиг. 7, *а*).

При изучении поверхности макрозон излома образца после ТО выявлены следующие разновидности микрорельефа: очаги на боковой поверхности образца и гребни, разделяющие плоскости, по которым из очагов (показаны стрелками) развиваются трещины (фиг. 9, *а*); усталостные бороздки (фиг. 9, *б, в*) — преимущественный механизм усталостного разрушения, шаг которых растет с увеличением длины трещины; вязкий ямочный микрорельеф в зоне долома (фиг. 9, *з*).

Микрорельеф излома после КП + УО отражает увеличенное число расслоений после КП. Так, очаги УТ образуются в местах расслоений, показанных на фиг. 10, *а* стрелками. Расслоения обнаруживаются и в зонах стабильного и ускоренного роста трещи-

ны (фиг. 10, *б, в*), а также в зоне долома образца (фиг. 10, *з*).

Выводы. 1. Проведенные исследования показали, что трещиностойкость и циклическая прочность стали 10ХСНД после термической обработки (температура аустенитизации в интервале 910—960 °С, температура отпуска в интервале 600—680 °С) выше по сравнению с подобными характеристиками стали, оцененными после контролируемой прокатки (температура конца прокатки в интервале 800—900 °С) с ускоренным охлаждением. Снижение прочностных характеристик может быть следствием наблюдаемых расслоений в стали после контролируемой прокатки, обнаруженных путем детального анализа макро- и микрорельефа изломов образцов при статическом и циклическом нагружении.

2. Анализ влияния текстуры прокатки на трещиностойкость и рельеф поверхности изломов образцов показал, что контролируемая прокатка вызывает большее снижение трещиностойкости по сравнению с термической обработкой.

3. Отмечено, что квазихрупкий рельеф зоны долома продольных образцов после контролируемой прокатки с ускоренным охлаждением, испытанных на трещиностойкость, в отличие от вязкого микрорельфа изломов образцов после термической обработки свидетельствует о повышении критической температуры хрупкости стали после контролируемой прокатки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Горицкий, В.М.* Тепловая хрупкость сталей / В.М. Горицкий. — М. : Metallurgizdat, 2007. 381 с.
2. *Горицкий, В.М.* Влияние длительного нагрева на сопротивление хрупкому разрушению термоулучшенной стали 10ХСНД / В.М. Горицкий, Г.Р. Шнейдеров // Деформация и разрушение материалов. 2006. №3. С.17—21.
3. *Челноков, А.В.* Экспериментальные исследования трещиностойкости конструкций из низколегированной стали 10ХСНД / А.В. Челноков, М.Н. Ерофеев // XXXII Межд. инновационная конф. молодых ученых и студентов по проблемам машиноведения : сб. тр. конф. (Москва, 02—04 декабря 2020 г.). — М. : Изд. ФГБУН Ин-т машиноведения им. А.А. Благоврава РАН, 2021. С.182—188.
4. *Пемов, И.Ф.* Мостовые стали нового поколения на основе природнолегированных руд Халиловского месторождения / И.Ф. Пемов, Ю.Д. Морозов, А.М. Степашин, Г.Н. Мулько, А.С. Платонов, С.А. Аксютин // *Металлург.* 2004. №9. С. 36—39.
5. *Пемов, И.Ф.* Повышение механических свойств толстолистового проката в направлении толщины / И.Ф. Пемов, О.В. Носоченко // *Металлург.* 2003. №11. С.49—52.
6. *Морозов, Ю.Д.* Стали для мостовых конструкций / Ю.Д. Морозов, И.Ф. Пемов, М.Ю. Матросов, Б.Ф. Зинько // *Металлург.* 2019. №9. С.50—61.
7. *Шафигин, Е.К.* Листовой прокат сталей 10ХСНДА и 15ХСНДА для мостостроения / Е.К. Шафигин, С.А. Голованенко // *Сталь.* 2000. №4. С.66—70.
8. *Новак, Ю.В.* Результаты испытаний листового проката в термомеханически обработанном состоянии для мостостроения / Ю.В. Новак // *Дороги. Инновации в строительстве.* 2023. №112. С.40—42.
9. *Эфрон, Л.И.* Металловедение в «большой» металлургии. Трубные стали / Л.И. Эфрон. — М. : Metallurgizdat, 2012. 696 с.
10. *Laukhin, D.* The elaboration of modernized technology of controlled rolling directed at the formation of high strengthening and viscous qualities in HSLA steel / D. Laukhin, O. Beketov, N. Rott, A. Schudro // *Solid State Phenom.* 2019. V.291. P.13—19. DOI : 10.4028/www.scientific.net/SSP.291.13.
11. *Laukhin, D.* Analysis of the effects of welding conditions on the formation of the structure of welded joints of low-carbon low-alloy steels / D. Laukhin, V. Pozniakov, O. Beketov, N. Rott, A. Shchudro // *Key Eng. Mater.* 2020. V.844. P.146—154. DOI : 10.4028/www.scientific.net/KEM.844.146.
12. *Ботвина, Л.Р.* Влияние режимов обработки и ориентации образцов на механические характеристики и механизмы разрушения стали 10ХСНД при ударном и статическом изгибе / Л.Р. Ботвина, М.Р. Тютин, Ю.А. Демина, Е.Н. Белецкий, Г.А. Куницын, Д.В. Нижельский // *Металлы.* 2024. №4. С.51—67.
13. *Банных, И.О.* Структура и механические свойства листового проката из мостовой стали 10ХСНД после термической обработки и контролируемой прокатки с ускоренным охлаждением / И.О. Банных, В.М. Блинов, Г.А. Куницын, О.А. Банных, Е.И. Лукин, Д.В. Нижельский, Е.В. Блинов, Д.В. Просвирнин, И.В. Ковалько, Д.В. Черненко, Н.Г. Кархина, М.В. Горюнов // *Дороги и мосты.* 2024. №1.
14. *Троценко, В.Т.* Сопротивление усталости металлов и сплавов : справочник. Ч.1. / В.Т. Троценко, Л.А. Сосновский. — Киев : Наукова думка, 1987. 510 с.
15. *Маркочев, В.М.* О критериях истинности значения K_{Ic} при испытании на вязкость разрушения сталей средней и низкой прочности / В.М. Маркочев, В.Ю. Гольцев, А.П. Бобринский // *Физика и механика деформации и разрушения.* — М. : Атомиздат, 1977. Вып.4. С.38—41.
16. *Челноков А.В.* Исследование трещиностойкости металлоконструкций подъемных сооружений / А.В. Челноков // *Новые материалы и перспективные технологии : четвертый междисциплинарный науч. форум с междунар. участием (Москва, 27—30 ноября 2018 г.).* — М. : Буки Веди, 2018. Т.1. С.876—881.
17. *Ohaeri, E.* Hydrogen related degradation in pipeline steel : A review / E. Ohaeri, U. Eduok, J. Szpunar // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2018. V.43. №31. P.14584—14617. DOI : 10.1016/j.ijhydene.2018.06.064.
18. *Демина, Ю.А.* Влияние длительной эксплуатации на физико-механические свойства и механизмы разрушения трубных сталей класса прочности X70 / Ю.А. Демина, М.Р. Тютин, А.Ю. Марченков, В.П. Левин, Л.Р. Ботвина // *Деформация и разрушение материалов.* 2021. Т.12. С.23—35. DOI : 10.31044/1814-4632-2021-12-23-35.
19. *Ботвина, Л.Р.* Основы фрактодиагностики / Л.Р. Ботвина. — М. : ТЕХНОСФЕРА, 2022. 394 с.

УДК 621.771

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ПРИ НЕПРЕРЫВНОЙ ГОРЯЧЕЙ ПРОКАТКЕ НА ПЛОСКОСТНОСТЬ ТОНКИХ СТАЛЬНЫХ ЛИСТОВ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ИХ КАЧЕСТВА

©2024 г. Д.Л. Шалаевский

ФГБОУ ВО Череповецкий государственный университет, Череповец
E-mail: dlshalaevskii@chsu.ru

Поступила в редакцию 22 января 2024 г.

После доработки 29 марта 2024 г. принята к публикации 17 апреля 2024 г.

Сформулирован критерий оценки появления дефектов плоскостности на горячекатаной стальной полосе. Реализован подход к определению вида и амплитуды дефекта формы, учитывающий геометрическую характеристику сечения и свойства листа. На основе созданной методики оценки неплоскостности горячекатаной полосы выполнено ранжирование технологических факторов, оказывающих влияние на показатели плоскостности. Выявленные наиболее значимые технологические воздействия на процесс позволили сформулировать подход к расчету параметров горячей прокатки.

Ключевые слова: непрерывная горячая прокатка; плоскостность катаных стальных полос; обжатие полосы; амплитуда неплоскостности.

Характеристика плоской формы стальной полосы — один из важнейших показателей качества, определяющий применимость готовой продукции для ее дальнейшей обработки прокаткой, штамповкой и резанием. В настоящее время известны разные подходы к оценке плоскостности катаных листов в виде моделей формирования плоскостности, которые условно можно сгруппировать в четыре категории:

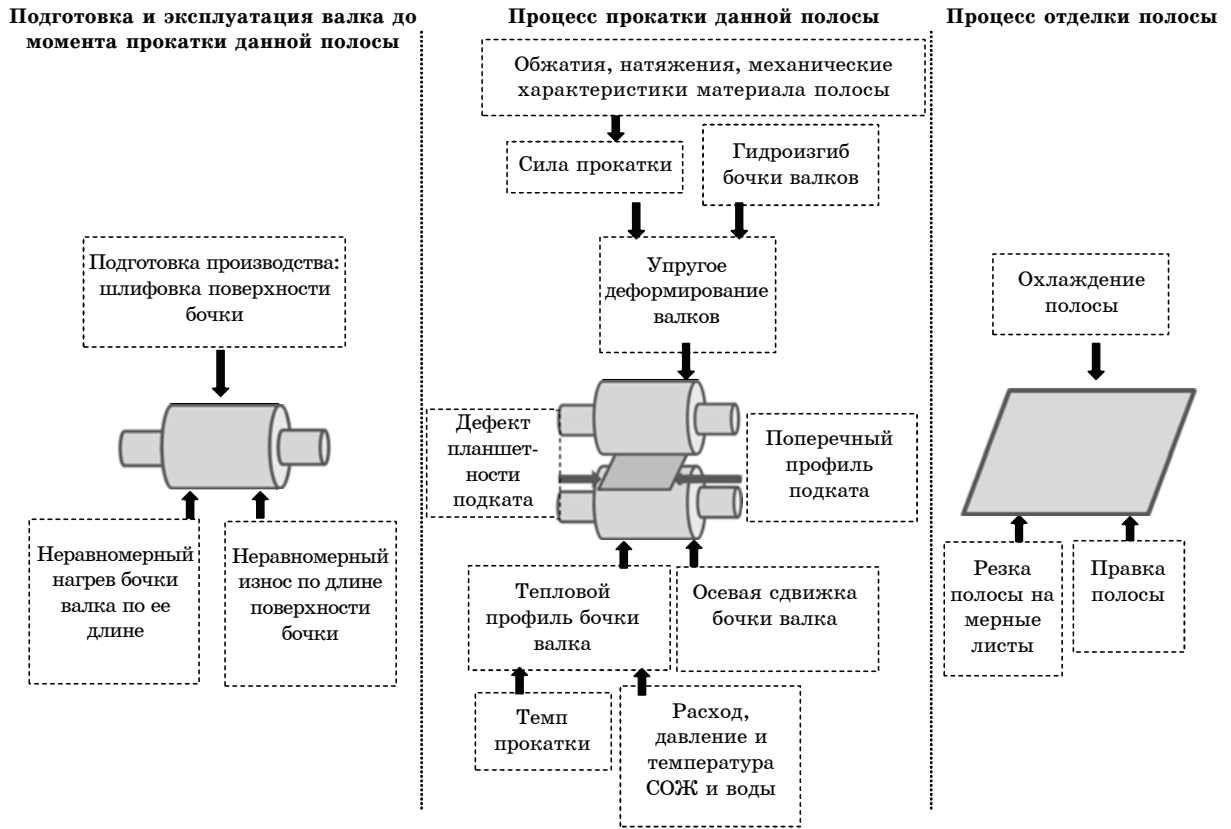
- модели, позволяющие оценить наличие дефекта плоской формы по разности коэффициентов вытяжек на ширине полосы [1—3];
- модели, оценивающие наиболее рациональную форму поперечного сечения полосы, при обеспечении которой будет гарантирована высокая плоскостность готовой продукции [4—7];
- модели, ставящие в основу причин потери плоской формы полосой технологию ее охлаждения после прокатки и распределение температуры по объему в полосе [8—12];
- модели, оценивающие плоскостность готовых полос только по параметрам рабочих и опорных валков [13—17].

Следует отметить, что параметры, учтенные в обобщенных моделях, в разной степени оказывают влияние на вероятность возникновения дефектов формы катаного стального листа.

Причины, по которым готовая полоса приобретает на своей поверхности дефекты, могут возникнуть на любом этапе производства (фиг. 1). Представленная схема содержит все основные факторы, в той или иной степени определяющие неплоскостность готовых полос на отдельных этапах горячей прокатки. В соответствии со схемой по воздействию на плоскостность указанные факторы можно разделить на три группы: первая содержит причины, определяемые состоянием рабочих валков во время подготовки к прокатке и в период эксплуатации до прокатки данной полосы, а в двух других указаны технологические факторы соответственно на этапе прокатки полосы и на этапе ее отделки.

Из указанных на фиг. 1 факторов к управляющим можно отнести следующие:

- шлифовка поверхности бочки валка перед завалкой его в клеть;
- обжатие полосы в клетях;



Фиг. 1. Технологический факторы, определяющие плоскостность катаных полос на разных этапах горячей прокатки

- гидроизгиб бочки рабочего валка;
- темп прокатки, расход смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ) или воды, подаваемой на поверхность бочки рабочего валка;
- осевая сдвижка бочки рабочего валка;
- правка полосы.

Следует отметить, что правка полосы может привести к появлению остаточных напряжений в готовом прокате и вызвать искривление изделий, вырезанных из такой полосы при дальнейшей обработке. Поэтому целесообразно еще на этапе прокатки получить полосу с минимально возможным отклонением от плоской формы.

Основным параметром, характеризующим плоскостность катаных полос, является амплитуда дефекта. В соответствии с этим параметром стандартом ГОСТ 19903—2015 регламентировано четыре типа плоскостности [18] горячекатаного проката (табл. 1).

Цель данного исследования — ранжировка технологических факторов горячей непрерывной прокатки стальных полос по степени влияния на плоскостность готовой продукции. Для достижения заявленной цели необходимо решить следующие задачи:

- выявить наиболее и наименее влияющие на плоскостность катаных стальных полос

Таблица 1

Отклонение от плоскостности на 1 м длины проката, мм, горячекатаных стальных полос

Толщина проката, мм	Плоскостность			
	особо высокая	высокая	улучшенная	нормальная
	Не более			
От 0,4 до 1,4	8	10	15	20
Свыше 1,4 до 3,9	8	10	12	15
Свыше 3,9	5	8	10	12

технологические факторы для дальнейшей разработки мероприятий по корректировке режимов прокатки;

- оценить эффективность мероприятий по корректировке технологических режимов прокатки на плоскостность листов.

Следует отметить, что большая толщина раската в черновой группе клетей не позволяет ему здесь потерять плоскую форму, а возникновение дефектов плоскостности происходит главным образом при прокатке более тонкой полосы в последующих клетях чистовой группы. По этой причине исследование выполнено только для технологических факторов прокатки в непрерывной чистовой группе клетей стана.

В работе представлены результаты, характерные для процесса прокатки в чистовой группе клетей на непрерывном широкополосном стане 2000 череповецкого металлургического комбината «Северсталь».

Методика исследования. Следует отметить, что практически во всех известных подходах к оценке плоскостности [1—7, 13—17] используются параметры, оказывающие влияние на неравномерность коэффициентов вытяжек по ширине полосы.

Коэффициент вытяжки может быть определен по известному выражению:

$$\lambda = L_1/L_0, \quad (1)$$

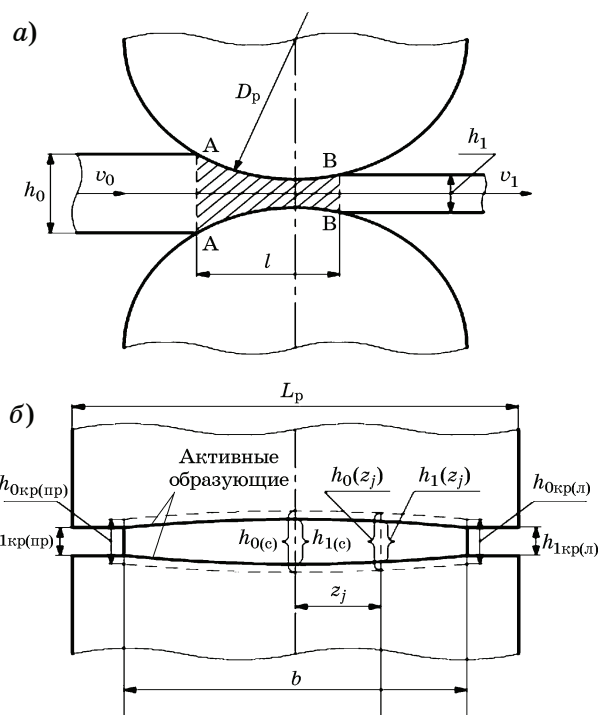
где L_0, L_1 — длина одного и того же участка полосы соответственно перед входом в очаг деформации и на выходе из него.

На схеме фиг. 2, а показан геометрический очаг деформации в радиальной плоскости рабочих валков. Используя закон постоянства секундных объемов, а также схему на фиг. 2, б [19], коэффициенты вытяжки у правой ($\lambda_{пр}$) и левой ($\lambda_{л}$) кромок, в середине ширины полосы (λ_c) и их среднее значение (λ) можно определить через толщины полосы на входе в валки и выходе из них:

$$\lambda_{пр} = h_{0кр(пр)}/h_{1кр(пр)}, \quad \lambda_{л} = h_{0кр(л)}/h_{1кр(л)},$$

$$\lambda_c = h_{0(c)}/h_{1(c)}, \quad \lambda = h_0/h_1, \quad (2)$$

где $h_{0кр(пр)}, h_{0кр(л)}, h_{0(c)}, h_0$ — толщины полосы на входе в очаг деформации соответственно по правой, левой кромкам, в середине ширины и средняя по ширине; $h_{1кр(пр)}, h_{1кр(л)}, h_{1(c)}, h_1$ — соответствующие толщины на выходе полосы из валков (см. схему б на фиг. 2).



Фиг. 2. Схема к расчету коэффициентов вытяжки полосы по ее ширине: а — полоса в очаге деформации в радиальной плоскости рабочих валков; б — форма сечения полосы в очаге деформации

Условие прокатки плоской полосы имеет вид:

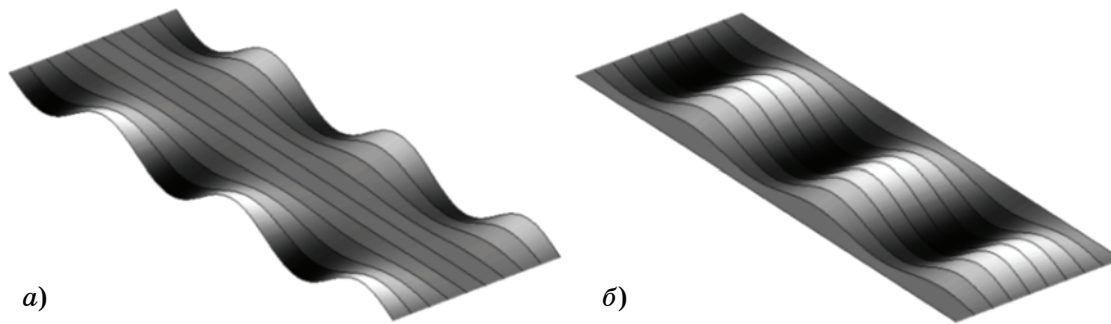
$$\lambda_{пр} = \lambda_{л} = \lambda_c = \lambda = \text{const}. \quad (3)$$

Как следует из равенств (2) и (3), на возникновение неплоскостности будут оказывать влияние поперечные профили подката и готовой полосы. Последний параметр формируется под влиянием ряда технологических факторов, определяющих профиль межвалкового зазора, в числе которых:

- упругие деформации валков, зависящие от сил прокатки;
- тепловые профили бочек валков, зависящие от интенсивности и неравномерности их охлаждения, от тепловыделения в очаге деформации;
- исходные шлифовочные профилировки бочек валков;
- неравномерный по длине бочки износ поверхностного слоя каждого валка.

При этом такой дефект плоскостности, как волнистость (фиг. 3, а), определяется выполнением неравенств:

$$\left. \begin{aligned} \lambda_{л} > \lambda_c \text{ и } \lambda_{пр} > \lambda_c \\ \lambda_{л} > \lambda_c \text{ или } \lambda_{пр} > \lambda_c \end{aligned} \right\}. \quad (4)$$



Фиг. 3. Виды дефектов плоскостности: а — волнистость; б — коробоватость [20]

Дефект коробоватости (фиг. 3, б) можно идентифицировать, если выполняется неравенство:

$$\lambda_{кр.ср} < \lambda_c, \quad (5)$$

где $\lambda_{кр.ср}$ — среднее значение коэффициента вытяжки полосы у ее кромок.

Зная коэффициенты вытяжки у кромок полосы, можно оценить наиболее важный параметр дефекта плоскостности — амплитуду [21], которая в зависимости от типа дефекта составит:

- при образовании волнистости в i -й клетки непрерывной группы клеток

$$a_{vi} = \frac{hE \left[1 - \cos \left(\frac{2\sigma_k(\lambda_{кр} - \lambda_c)}{hE} \right) \right]}{\sigma_k}, \quad (6)$$

где h — толщина полосы; E — модуль упругости материала полосы; σ_k — критическое напряжение потери устойчивости; $\lambda_{кр}$, λ_c — коэффициент вытяжки у кромки полосы и в середине ее ширины;

- при образовании коробоватости в i -й клетки непрерывной группы клеток

$$a_{ki} = \frac{hE \left[1 - \cos \left(\frac{2\sigma_k(\lambda_c - \lambda_{кр})}{hE} \right) \right]}{\sigma_k}. \quad (7)$$

Критическим напряжением σ_k в сопротивлении материалов называют напряжение потери исходного состояния равновесия. Величины критических напряжений для разных видов материалов представлены в справочниках и могут быть использованы для расчетов.

При этом подтверждено [21], что дефект плоскостности полосы будет накапливаться

на полосе от клетки к клетке. Причем, если один и тот же вид дефекта плоскостности проявится в последующих клетках, то амплитуды его будут суммироваться. Если же воздействие возникающих дефектов плоскостности окажется противоположным, то их амплитуды при оценке величины дефекта на готовой полосе будут вычитаться:

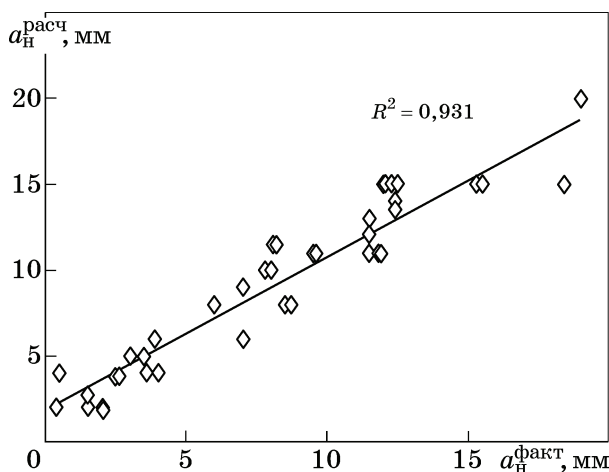
$$a_{в\Sigma} = \Sigma a_{vi} - \Sigma a_{ki}. \quad (8)$$

Используя описанный подход для оценки наличия дефектов плоскостности на готовой полосе, а также величины их амплитуды, далее оценим степень влияния основных из представленных на фиг. 1 факторов. На основании оценки значимости факторов по их влиянию на качество формы плоского проката представим подход к расчету параметров режима прокатки стальной полосы в непрерывной группе клеток с целью обеспечения высокой плоскостности этого проката.

Результаты исследования и их обсуждение. Описанная методика оценки плоскостности катаных полос проверена на достоверность. Для этого построена точечная диаграмма зависимости рассчитанной величины амплитуды a_n неплоскостности (дефект плоскостности) от ее фактического значения для полос, прокатанных в чистовой группе клеток стана 2000. Эта диаграмма представлена на фиг. 4 [21].

Диаграмма и прямая, уравнение которой вычисляется из условия минимизации суммы квадратов разностей рассчитанных и фактических амплитуд дефектов, показывают высокую достоверность методики прогнозирования неплоскостности [22].

Продемонстрированная достоверность, характеризуемая коэффициентом множественной детерминации $R^2 = 0,931$, позволяет применить представленную методологию



Фиг. 4. Диаграмма зависимости рассчитанной величины амплитуды неплоскостности $a_n^{\text{расч}}$ от ее фактического значения $a_n^{\text{факт}}$

для определения технологических факторов, в наибольшей степени влияющих на плоскостность полос.

Для ранжирования технологических факторов при прокатке по степени их влияния на величину амплитуды неплоскостности используется коэффициент $K_{\text{эф.п}}$:

$$K_{\text{эф.п}} = \Delta a_n / 100, \quad (9)$$

где Δa_n — изменение амплитуды неплоскостности, % исходного значения, при максимально допустимом по условиям технологии диапазоне изменения исследованного фактора.

Результаты такого ранжирования на примере чистовой группы клеток стана 2000 представлены в табл. 2. Видно, что наибольшую степень воздействия на плоскостность готовой полосы оказывают распределения частных обжатий между клетями, изменения

величины вогнутости шлифовочной профилировки рабочих валков и изменения межперевалочного интервала. Следует отметить, что при проектировании технологических параметров процесса прокатки на существующем оборудовании в первую очередь необходимо управлять величинами частных обжатий при сохранении суммарного обжатия.

При разработке режимов можно использовать один из известных методов оптимизации, в котором критерием оптимальности будет выступать минимальная амплитуда дефектов плоскостности на готовых полосах, определяемая расчетным путем.

Также следует учесть, что при корректировке режима необходимо обеспечить минимально возможный уровень энергозатрат, неизменность теплового режима полос и обжатия в последней клетке для сохранения механических свойств металла на заданном уровне. С этой целью в исследовании применен метод оптимизации с помощью симплексов [22].

Результаты изменений величин частных обжатий в клетях чистовой группы стана 2000 при оптимизации процесса прокатки представлены на фиг. 5 [4].

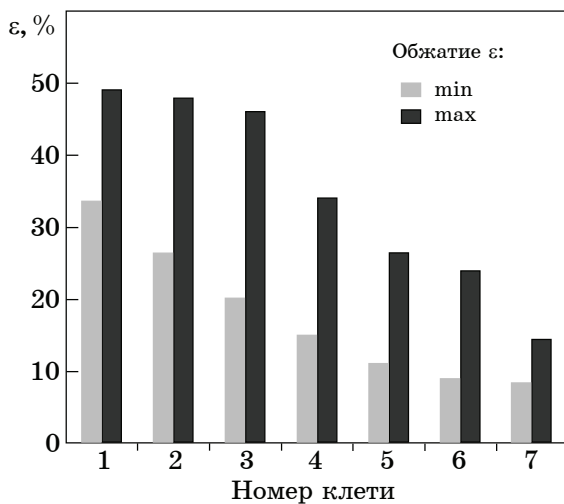
Средний расчетный уровень амплитуды неплоскостности стальных полос, произведенных с применением вновь предложенных частных обжатий в клетях, снизился на 5—7 мм по сравнению с расчетным значением, полученным для полос, прокатанных с использованием существующих обжатий.

Основной особенностью улучшенных режимов является постепенное снижение частных обжатий от первой до последней клетки чистовой группы клеток.

Таблица 2

Результаты ранжирования управляющих воздействий при прокатке по степени их влияния на амплитуду неплоскостности готовых полос

№ п. п	Наименование воздействия	$K_{\text{эф.п}}$
1	Перераспределение обжатий между клетями чистовой группы	0,971
2	Изменение величины вогнутости шлифовочной профилировки рабочих валков	0,472
3	Изменение межперевалочного периода рабочих валков	0,289
4	Изменение давления в системе гидроизгиба рабочих валков	0,195
5	Изменение расхода охлаждающей воды, подаваемой на валки	0,100
6	Изменение температуры подката, поступающего в чистовую группу клеток	0,002
7	Изменение межклетевых натяжений	0,001



Фиг. 5. Частные обжатия ε по толщине полосы в клетях чистой группы стана 2000 при оптимизации процесса прокатки по критериям «минимум неплоскостности» и «минимум энергозатрат»

Выводы. 1. Сформулирован критерий появления неплоскостности на горячекатаной стальной полосе, на основании которого предложен подход к определению вида и амплитуды дефекта, учитывающий геометрическую характеристику сечения и свойства полосы.

2. Выполнено ранжирование технологических факторов, оказывающих влияние на показатели плоскостности. В результате выявлены наиболее значимые технологические воздействия на процесс, которые позволили сформулировать подход к расчету параметров горячей прокатки с помощью оптимизации по методу симплексов.

3. Средний расчетный уровень амплитуды неплоскостности стальных полос, произведенных с применением предложенных режимов прокатки в чистой группе клетей стана 2000, снизился на 5—7 мм по сравнению с уровнем дефектов на полосах, прокатанных с использованием существующих режимов. Основная особенность улучшенных режимов заключается в постепенном снижении частных обжатий от первой до последней клетки чистой группы клетей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Будакова, А.А. Профилирование валков листовых станов / А.А. Будакова, Ю.В. Коновалов, К.Н. Ткалич. — Киев : Техника, 1986. 190 с.
2. Григорян, Г.Г. Настройка, стабилизация и контроль процесса тонколистовой прокатки / Г.Г. Григорян, Ю.Д. Железнов, В.А. Черный [и др.]. — М. : Металлургия, 1983. 120 с.

3. Шаталов, Р.Л. Уточнение метода расчета критических напряжений и показателей плоскостности полосы при тонколистовой прокатке / Р.Л. Шаталов, Е.А. Максимов // Сталь. 2016. №4. С.26—30.
4. Шалаевский, Д.Л. Повышение плоскостности готовых стальных полос на энергосберегающих режимах непрерывной горячей прокатки / Д.Л. Шалаевский, А.В. Митрофанов, К.П. Корепина // Сталь. 2022. №2. С.15—17.
5. Пименов, В.А. Математическая модель идентификации формы профиля поперечного сечения горячекатаных полос и распределения вытяжек по ширине холоднокатаных полос. Сообщение 1 / В.А. Пименов, С.М. Бельский, Е.В. Кузнецова, А.Н. Шкарин // Производство проката. 2018. №1. С.11—15.
6. Пименов, В.А. Математическая модель идентификации формы профиля поперечного сечения горячекатаных полос и распределения вытяжек по ширине холоднокатаных полос. Сообщение 2 / В.А. Пименов, С.М. Бельский, Е.В. Кузнецова, А.Н. Шкарин // Производство проката. 2018. №6. С.9—14.
7. Шкарин, А.Н. Формирование плоскостности холоднокатаных полос с учетом особенностей профиля поперечного сечения горячекатаного подката : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Шкарин Александр Николаевич. — Липецк. 2021. 22 с.
8. Xiaodong Wang. Calculation of thermal stress affecting strip flatness change during run-out table cooling in hot steel strip rolling / Xiaodong Wang, Quan Yang, Anrui He // J. Mater. Proc. Techn. 2008. №10. P.130—146.
9. Hrabovsky, J. Experimental and numerical study of hot-steel-plate flatness / J. Hrabovsky, M. Pohanka, Pil Jong Lee, Jong Hoon Kang // Mater. Techn. 2016. №1. P.17—21.
10. Hao Wu. Predicting stress and flatness in hot-rolled strips during run-out table cooling / Hao Wu, Jie Sun, Xing Lu, Wen Peng // J. Manufact. Proc. 2022. №2. P.815—831.
11. Божков, А.И. Влияние режимов термообработки на плоскостность полос электротехнических изотропных сталей / А.И. Божков, Д.А. Ковалев, О.В. Черников, В.С. Юсупов, С.Н. Ивлиев, С.С. Дегтев // Сталь. 2019. №2. С.26—28.
12. Шопин, И.И. Исследование формоизменения горячекатаной стальной полосы при смотке в рулон для прогнозирования плоскостности в холодном состоянии : автореф. дис. ... канд. тех. наук / Шопин Иван Иванович. — М. 2018. 20 с.
13. Кухта, Ю.Б. Совершенствование процесса формирования поперечного профиля и плоскостности горячекатаных полос на основе моделирования работы валковой системы «кварто» : автореф. дис. ... канд. тех. наук / Кухта Юлия Борисовна. — Магнитогорск. 2009. 23 с.
14. Salganik, V. Mathematical modeling of roll load and deformation in a four-high strip mill // Metal Forming 2000 : Proceed. 9-th Intern. Conf. Metal Forming / The University of Birmingham. 2002. September 9—11. P.695—699.
15. Салганик, В.М. Уточнение описания контактного взаимодействия рабочего и опорного валков системы кварто для расчета их нагрузок и деформаций / В.М. Салганик, О.В. Синицкий, П.П. Полецков // Моделирование и развитие процессов обработки ме-

- таллов давлением : сб. науч. тр. / под ред. В.М. Салганика. — Магнитогорск : Изд. МГТУ им. Носова, 2006. С.34—42.
16. *Синицкий, О.В.* Совершенствование процесса формирования геометрии и формы листового проката в условиях ПСГП 2500 ОАО «ММК» / О.В. Синицкий, А.А. Шарнина, Ю.О. Гусева // Моделирование и развитие процессов ОМД. 2015. №21. С.131—136.
 17. *Дема, Р.Р.* Исследование процесса формирования поперечного профиля и плоскостности горячекатаных и холоднокатаных полос в условиях ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат». Сообщение 1. Анализ причин возникновения локальных утолщений в прикромочной области при производстве полос на ПСГП 2000 ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат» / Р.Р. Дема, О.В. Синицкий, Д.Н. Чикишев [и др.] // Производство проката. 2016. №3. С.9—14.
 18. ГОСТ 19903—2015, Межгосударственный стандарт. Прокат листовой горячекатаный. Сортамент. — М. : Стандартинформ, 2016.
 19. *Гарбер, Э.А.* Исследование, моделирование и уменьшение неплоскостности при горячей прокатке стальных широких полос / Э.А. Гарбер, Д.Л. Шалаевский, П.А. Мишнев, И.А. Михеева, С.А. Кухтин. — М. : Теплотехник, 2016. 112 с.
 20. *Molleda, J.* On-line flatness measurement in the steelmaking industry / J. Molleda, R. Usamentiaga, D.F. Garcia // Sensors. 2013. №13 (8). P.10245—10272. <https://doi.org/10.3390/s130810245>.
 21. *Шалаевский, Д.Л.* Оценка вида и амплитуды дефекта планшетности горячекатаной стальной полосы, произведенной на непрерывном стане / Д.Л. Шалаевский // Металлург. 2023. №11. С.15—21.
 22. *Саутин, С.Н.* Планирование эксперимента в химии и химической технологии / С.Н. Саутин. — Ленинград : Химия, 1975. 48 с.

УДК 669.28: 661.665.2: 669.131

КАРБИДЫ В НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВАХ МОЛИБДЕНА И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ¹

©2024 г. **Б.А. Гнесин, М.И. Карпов, И.М. Аристова, И.Б. Гнесин, Е.Ю. Постнова, Г.Е. Абросимова**

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

Поступила в редакцию 9 января 2024 г.

После доработки 18 июня 2024 г. принята к публикации 9 июля 2024 г.

Обсуждаются результаты сравнения двух вариантов прокатки листов низколегированного молибденового сплава ЛМ2 до толщины 0,17 мм: с использованием промежуточного высокотемпературного отжига и без такой термической обработки (ТО). На основании экспериментальных данных, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) тонких фольг и растровой электронной микроскопии высокого разрешения поверхности прокатанных листов, установлена существенная роль карбидной составляющей сплава. Показано, что после полной рекристаллизации, обусловленной проведенной ТО, значительно снижаются напряжения, необходимые для деформации холодной прокаткой, и происходят заметные изменения в распределении карбидов Mo_2C по размерам. Лист сплава ЛМ2 толщиной 2,8 мм был подвергнут высокотемпературной ТО и последующей холодной прокатке до толщины 0,17 мм. В результате в приготовленных для ПЭМ тонких фольгах не выявлено карбидов с поперечным размером >300 нм. В результате описанного выше изменения в структуре ЛМ2, связанного с проведенной высокотемпературной ТО, заметно снижается количество таких дефектов прокатки на поверхности и внутри листов толщиной 0,17 мм, как трещины и расслоения. Последнее подтверждается экспериментальными данными о микроструктуре сплава ЛМ2 и данными по измерению плотности полученных листов.

Ключевые слова: карбиды в низколегированных сплавах молибдена; просвечивающая электронная микроскопия тонких фольг; плавный сплав молибдена; заготовки под прокатку из плавного сплава молибдена; прокатка тонких листов молибдена; сканирующая электронная микроскопия высокого разрешения; метастабильность фаз Mo_2C ; цветная металлография молибдена; методика измерения плотности тонких листов молибдена; дислокации и их скопления вблизи карбидов.

В работе [1] установлено, что в низколегированном сплаве молибдена ЛМ2 (на который ИФТТ РАН получен патент РФ [2]), содержащем карбидообразующие элементы и углерод, в случае его получения с использованием многократной электронно-лучевой плавки (ЭЛП), после теплой прокатки в вакууме в варианте технологии без высокотемпературного отжига присутствуют относительно крупные карбиды с характерными размерами более 1 мкм. Эта особенность структуры сплава ЛМ2 контрастирует с результатами большинства современных порошковых технологий получения сплавов типа Мо-КЭ-С (в них чаще всего карбидооб-

разующий элемент КЭ = Ti, Zr, Hf), которые обеспечивают получение материалов с размерами карбидов, измеряемыми всего десятками нанометров [3, 4].

Независимо от технологии получения (порошковая металлургия или выплавка) сплавы Мо-КЭ-С характеризуются существенно повышенной жаропрочностью в сравнении со многими другими сплавами молибдена [5—7], среди которых наиболее высоким уровнем жаропрочности выделяются сплавы, легированные титаном, цирконием и гафнием [8—10].

В сплаве ЛМ2, рассмотренном в работе [1], образование крупных карбидов обусловлено тем, что при получении слитка сплава молибдена методом ЭЛП неизбежно оказывается превышена температура ликвидуса (около 2900 К, что на многие сотни градусов

¹Работа выполнена в рамках государственного задания ИФТТ РАН.

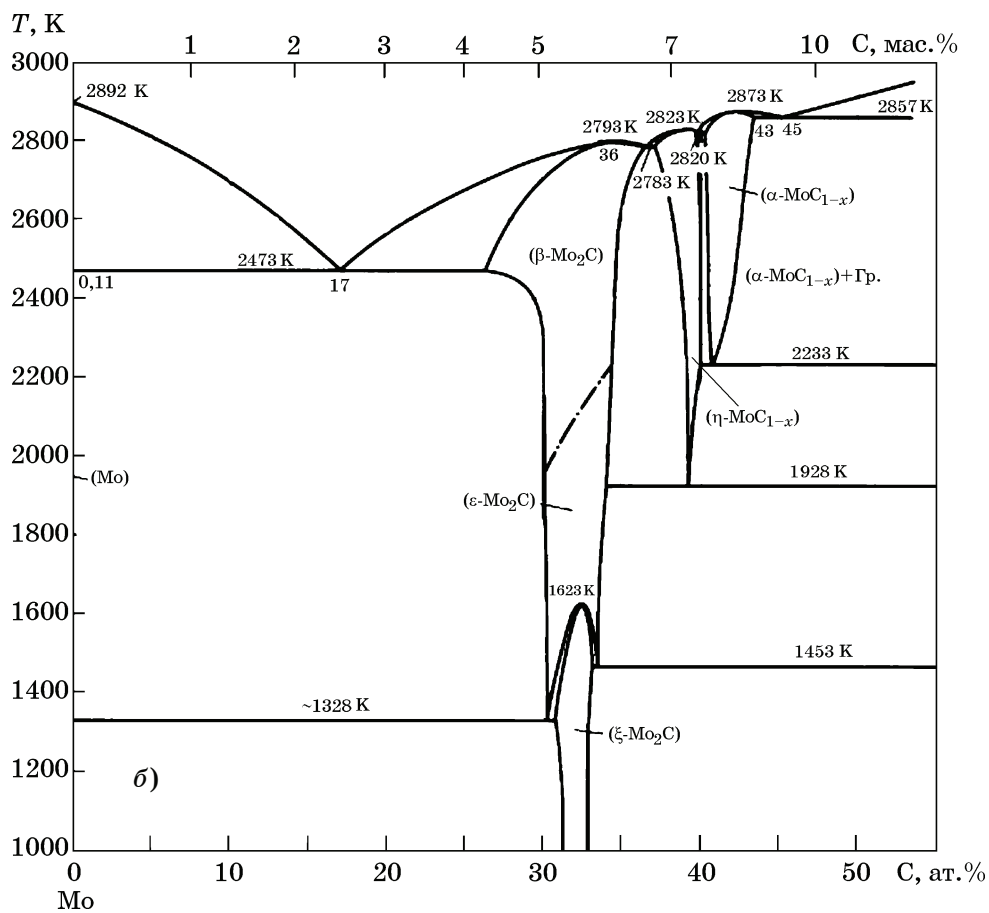
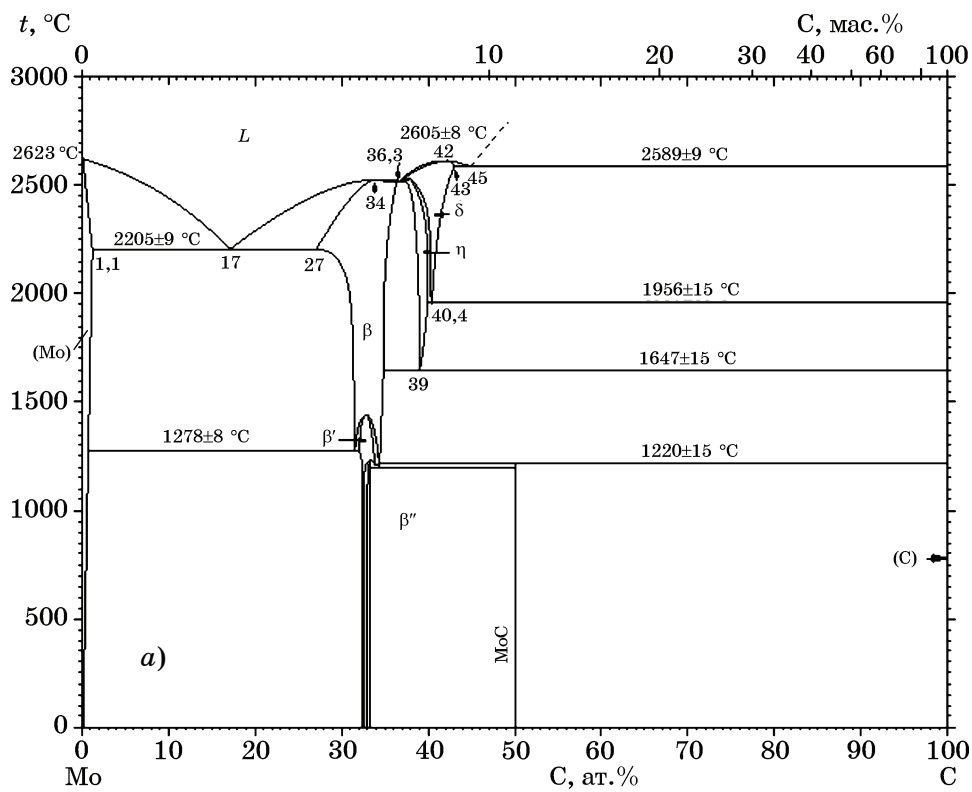
выше обычных температур спекания порошковых сплавов молибдена (чаще всего это 1600—1900 °С) [3, 4]). Оценки объемной доли карбидов в сплаве ЛМ2, приведенные в работе [1], и данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) свидетельствуют о том, что среди многообразия обнаруженных в сплаве карбидов преобладали карбиды состава, близкого к Mo_2C . Это обусловлено тем, что молибден сам является активным карбидообразующим элементом и в описанных выше условиях получения слитка легко связывает углерод. Для образования карбидов Mo_2C с характерным размером 1 мкм и более при кристаллизации и охлаждении литой заготовки сплава ЛМ2 нет необходимости в длительной выдержке, поскольку не требуется диффузия на заметное расстояние в твердом состоянии. Собрать молибден в концентрации, нужной для образования крупного карбида, нетрудно, так как это основной компонент сплава, и образование Mo_2C может происходить непосредственно при кристаллизации. Скорость диффузии углерода, необходимая для роста карбида в молибдене до размеров 1 мкм и более, на порядки величины выше, чем скорость диффузии карбидообразующих металлов в Мо-матрице [11, 12], поэтому рост крупного карбида может продолжаться и в условиях охлаждения слитка. В любом случае, судя по результатам работы [1], за время охлаждения слитка от температуры ликвидуса до температур, существенно замедляющих скорость диффузии в твердом состоянии, в сплаве ЛМ2 успевают произойти зарождение и рост карбидов Mo_2C до размеров >1 мкм.

В работе [8] с помощью ЭЛП получен низколегированный сплав системы Мо-Zr-C, в котором присутствовали относительно крупные (1 мкм и более) карбиды Mo_2C . Для образования многочисленных мелких (с поперечником 10—20 нм) карбидов ZrC по данным работы [8] потребовалась дополнительная термическая обработка (ТО): выдержка сплава в течение 1 ч при 2100 °С + закалка для фиксации состояния пересыщенного твердого раствора и далее длительное старение при температуре 1200 °С. Выдержка при высокой температуре необходима, чтобы растворить крупные карбиды Mo_2C , а выдержка при 1200 °С — чтобы собрать в ходе диффузии в твердом состоянии необходимое количество циркония для образования карби-

дов с характерным размером в несколько десятков нанометров. По данным работы [13] в низколегированных сплавах систем Мо-Zr-C и Мо-Ti-C, полученных электродуговой плавкой с нерасходуемым вольфрамовым электродом, для выделения дисперсных карбидов циркония и титана полезной оказалась ТО, сходная с примененной в работе [8]: с двумя изотермическими выдержками и закалкой. Первая выдержка 0,5 ч при 2100 °С, вторая (обработка на старение уже закаленного пересыщенного твердого раствора) в интервале температур 900—1500 °С при длительности 0,5—20 ч. Это обеспечивало выделение карбидов с размерами в десятки нанометров, что приводило к заметному дисперсионному твердению исследованных сплавов. Крупные карбиды Mo_2C при некоторых режимах ТО удавалось растворить полностью.

В работе [1] также установлено, что среди обнаруженных в сплаве ЛМ2 карбидов молибдена присутствует карбид, изоморфный гексагональному карбиду Mo_2C (см. фиг. 2, а в работе [1]). Этот карбид согласно диаграмме состояния системы Мо-C [14] соответствует не низкотемпературной орторомбической β'' - Mo_2C фазе, а более высокотемпературной гексагональной фазе β - Mo_2C (фиг. 1, а), вероятно возникшей на высокотемпературном этапе технологической истории получения тонких листов сплава ЛМ2 (горячая и теплая прокатка, промежуточные отжиги). В связи с проведенным при шихтовке сплава ЛМ2 легированием возможно присутствие в этих карбидах в виде твердого раствора некоторого количества использованных элементов (Hf, Zr, Ti и Ta).

Следует отметить, что, например, в работе [15] упоминается другой вариант фазовой диаграммы системы Мо-C. Этот вариант (фиг. 1, б) первоначально приведен в работе [16], опубликованной на 2 года позже работы [14]. В качестве наиболее высокотемпературной фазы на этой диаграмме указывается карбид Mo_2C с гексагональной решеткой. При этом на рассматриваемой в работах [15, 16] версии диаграммы Мо-C не проведена линия сольвуса со стороны молибдена. На диаграмме из работы [16] при температуре 2200 °С предел растворимости углерода в молибдене равен 0,11 ат.%, а на диаграмме из работы [14] данный предел растворимости оценен как 1,1 ат.%, т.е. для него в



Фиг. 1. Диаграммы состояния Mo-C: а — по данным [14]; б — по данным [16]

работе [14] указана концентрация углерода в 10 раз более высокая, чем в работе [16].

Экспериментальные доказательства вполне заметной растворимости углерода в молибдене при температурах выше 1100 °С приведены, например, в работах [11, 17], поэтому данные [14] по растворимости углерода при высоких температурах мы оцениваем как более надежные, чем данные работы [16].

В работах [18—21] обсуждаются свойства карбидных фаз и их анизотропия, роль легирующих элементов и дефектов кристаллической решетки карбидов на основе Mo_2C как с орторомбической, так и с гексагональной кристаллической решеткой. В табл. 1 из работы [18] эти фазы Mo_2C названы $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ (орторомбическая) и $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (гексагональная), несмотря на цитирование диаграммы из работы [14], в которой для орторомбической фазы используется другое обозначение (эти фазы соответственно $\beta''\text{-Mo}_2\text{C}$ и $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$).

Механические и разные физические свойства обеих модификаций карбида Mo_2C различаются своей анизотропией, при этом авторы [19] отмечают более высокую твердость орторомбической фазы и более высокую каталитическую активность гексагональной

фазы в реакциях с углеводородами. В работе [20] оценено влияние вакансий и введения примеси ванадия на каталитические свойства гексагональной карбидной фазы, обозначаемой в работе [20] $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$. В работе [21] гексагональная фаза названа $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$, она же и рассматривается как наиболее высокотемпературная среди фаз состава Mo_2C [14], при этом орторомбическая фаза названа $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, тогда как на диаграмме из работы [16] низкотемпературная орторомбическая фаза обозначена $\zeta\text{-Mo}_2\text{C}$, а на диаграмме из работы [14] — $\beta''\text{-Mo}_2\text{C}$.

Ситуацию с употреблением названий для фаз карбида Mo_2C и с расположением областей на диаграммах состояния Mo-C , им соответствующих, нельзя назвать понятной или однозначной. Ниже будет высказано предположение о возможных причинах, породивших такую неоднозначность.

В картотеке ICDD содержится примерно 10 карточек для карбидов молибдена со стехиометрией, близкой к Mo_2C . При этом различия в положении пиков рентгеновской дифракции для орторомбической (31-0871) и гексагональной (35-787) фаз Mo_2C малы (см. табл. 1). Для первых линий дифракци-

Таблица 1

Относительные интенсивности (MoK_α -излучение) и межплоскостные расстояния, углы дифракционных максимумов, соответствующие орторомбической (карточка ICDD 31-0871) и гексагональной (карточка ICDD 35-787) фазам карбида Mo_2C

Mo_2C орторомбический, карточка ICDD 31-0871		Mo_2C гексагональный, карточка ICDD 35-787	
d_{hkl} (относительная интенсивность)	положение пика в MoK_α -излучении, град.	d_{hkl} (относительная интенсивность)	положение пика в MoK_α -излучении, град.
2,613 (6%)	15,60	2,608 (20%)	15,63
2,604 (8%)	15,66	—	—
2,369 (9%)	17,22	2,367 (25%)	17,23
2,290 (100%)	17,82	2,285 (100%)	17,85
2,282 (u%) [*]	17,88	—	—
1,754 (u%)	23,33	1,7533 (20%)	23,34
1,509 (u%)	27,19	1,5059 (17%)	27,24
1,504 (u%)	27,28	—	—

Примечание. Понижение симметрии при фазовом превращении гексагональный → орторомбический проявляется в сдвиге и расщеплении линий на весьма малые величины углов, аппаратно трудно разрешимые.

^{*}Для линий с относительной интенсивностью <1% использован символ u%.

онного спектра, где интенсивность еще вполне заметна, различия дифракционных спектров орторомбической и гексагональной фаз трудноуловимы. Фактически линии гексагональной фазы Mo_2C при переходе к менее симметричной орторомбической фазе Mo_2C расщепляются и слабо сдвигаются; для съемки в MoK_α -излучении эти изменения составляют всего $0,01—0,05^\circ$.

Ситуация во многом похожа на случай рентгеновских дифракционных исследований ГПУ дефектов упаковки (ДУ) в ГЦК металлах. В работе [22] показано, что погрешности в определении количественных характеристик ДУ с помощью рентгеновских дифракционных методов могут быть очень большими. Во многих случаях вопрос о принадлежности экспериментально изучаемой фазы Mo_2C к той или иной сингонии с помощью рентгеновских дифракционных методов решить трудно.

Микродифракция электронов как более локальный метод исследования в нашем случае оказалась эффективнее. Кроме того, необходимо принять во внимание возможный метастабильный характер равновесия, складывающийся после охлаждения образцов до комнатной температуры сплавов эвтектики $\text{Mo-Mo}_2\text{C}$ и в данной работе и при изучении самой диаграммы Mo-C в работах [14, 16]. Поэтому нельзя исключать, что в образцах системы Mo-C могут одновременно сосуществовать как гексагональный, так и орторомбический карбиды Mo_2C .

В системах переходный металл—углерод случаи метастабильных соединений встречаются довольно часто. Вероятно, наиболее известна система Fe-C [23], для которой принято рассматривать сразу два варианта диаграммы: с образованием как графита (Гр.), так и цементита в метастабильном равновесии с ферритом. Мартенсит и цементит являются метастабильными фазами. Менее известно, см. работу [24], что возможно одновременное присутствие, т.е. сосуществование, в доэвтектоидной стали и графита, и цементита.

В работе [1] также было установлено, что при холодной прокатке сплава ЛМ2 содержащиеся в нем относительно крупные карбиды Mo_2C с характерными размерами >1 мкм способствуют образованию трещин расслоения по «строчкам» этих карбидов, расположенных недалеко один от другого. Имен-

но относительно крупные карбиды Mo_2C при холодной прокатке легко приводят к образованию трещин и их зародышей на границе такого карбида с Mo -матрицей, т.е. способствуют образованию трещин расслоения, хорошо заметных на поперечном шлифе листа сплава ЛМ2 толщиной 0,48 мм, что также было установлено в работе [1].

Основной целью настоящего исследования было экспериментально оценить возможность использования ТО, направленной на устранение карбидов с характерными размерами >1 мкм, для существенного снижения дефектности тонких (<1 мм в поперечнике) холоднокатаных листов из сплава ЛМ2.

Материалы и методика эксперимента. Получение холоднокатаных листов молибденового сплава ЛМ2 и выплавленных заготовок для его прокатки осуществлено в ИФТТ РАН на его собственном технологическом оборудовании, подобно тому, как это подробно описано в работе [1].

Состав сплава ЛМ2 с указанием содержания основных легирующих элементов (по шихтовке) в соответствии с имеющимся патентом РФ [2] приведен в табл. 2. Сплав ЛМ2 является низколегированным, содержание любого легирующего элемента в полученных из него слитках не превышает 0,5 ат.%. Сплав относится к обширному семейству сплавов молибдена, содержащих углерод и карбидообразующие элементы.

Особенность выплавки сплава ЛМ2 в данной работе, как и в работе [1], заключается в многократном применении процесса ЭЛП при получении плавной заготовки, в которую при шихтовке вводятся легирующие добавки в количествах, соответствующих данным табл. 2.

После обрезки боковых кромок полученного плоского слитка заготовки из сплава ЛМ2 шириной около 90 и толщиной 15—20 мм подвергали горячей прокатке на вакуумном прокатном стане с валками диаметром 170 мм вплоть до толщины листов 2,8 мм.

Таблица 2

Содержание основных легирующих элементов (по шихтовке) в исследуемом сплаве молибдена ЛМ2 (числитель — мас.%; знаменатель — ат.%)

Сплав	Ta	C	Hf	Zr	Ti
ЛМ2	$\frac{0,40}{0,21}$	$\frac{0,02}{0,16}$	$\frac{0,30}{0,16}$	$\frac{0,15}{0,16}$	$\frac{0,20}{0,40}$

При прокатке с толщины 2,8 мм часть горячекатаных листов сплава ЛМ2 подвергли высокотемпературному отжигу в вакууме $(0,7—1,5) \cdot 10^{-2}$ Па. Согласно данным [14] на диаграмме состояния системы Мо-С при температуре выше 1500 °С предел растворимости углерода в молибдене превышает 0,5 мас.%. Поэтому можно предположить, что при такой температуре потенциально возможен переход хотя бы части углерода, введенного в состав сплава ЛМ2 в концентрации 200 ppm (0,02 мас.%), из карбидов в твердый раствор на основе молибдена. Кроме того, согласно диаграмме Мо-С из работы [14], при таком отжиге сплав ЛМ2 должен находиться в области стабильности гексагонального β -Mo₂C. Также и в соответствии с диаграммой из работы [16] там должна присутствовать гексагональная фаза Mo₂C, но она обозначена ϵ -Mo₂C.

По окончании горячей прокатки и обрезки боковых кромок до ширины листов 80 мм дальнейшую холодную пластическую деформацию прошедших высокотемпературный отжиг листов ЛМ2 проводили на стане кварто 110×300×320 при скорости прокатки 6 м/мин [25]. Рекристаллизованный при толщине 2,8 мм лист сплава ЛМ2 прокатывали после его прогрева в ванне с кремнеорганической жидкостью ПФМС, нагретой до 280 °С. После достижения толщины 0,4 мм дальнейшую прокатку до 0,17 мм вели при комнатной температуре.

Листы, не подвергавшиеся высокотемпературному отжигу, докатывали до толщины 0,17 мм точно в тех же условиях, что и отожженные.

При холодной прокатке на стане кварто отслеживали положение нониуса рабочих валков прокатного стана, определяющее не только зазор между рабочими валками, но в соответствии с модифицированной формулой Головина—Симса (см. [1]) еще и уровень напряжений, развиваемых в листах при пластической деформации прокаткой. Поэтому после каждого прохода через валки прокатного стана микрометром измеряли толщину полученных листов. Настройка прокатного стана для прошедших высокотемпературный отжиг при толщине 2,8 мм листов ЛМ2 была аналогична той же, что и при прокатке листов ЛМ2 толщиной $2,80 \pm 0,05$ мм из работы [1], когда в ходе проведения эксперимента высокотемпературный отжиг от-

сутствовал. Толщины образцов из работы [1] и в данной работе перед началом холодной прокатки совпадали, поэтому смыкание валков на прокатываемых листах (т.е. настройка стана на исходную для холодной прокатки толщину) было достигнуто как для листов ЛМ2 после отжига, так и для листов без отжига. Ширина прокатываемых листов (80 мм) в обоих случаях также совпадала. Поэтому сопоставление усилий, требуемых для прокатки листов с промежуточным высокотемпературным отжигом и без отжига, при прокатке до одинаковой конечной толщины 0,17 мм было вполне правомерным.

Перед исследованием на электронном сканирующем микроскопе высокого разрешения Supra 50VP поверхностей холоднокатаных листов толщиной 0,17 мм образцы очищали от остатков жидкости ПФМС с помощью ультразвуковой промывки в ацетоне.

Фольги для ПЭМ готовили из листов сплава ЛМ2 толщиной 0,17 мм струйной полировкой в соответствии с рекомендациями изобретения [26]. Исследования микроструктуры листов толщиной 0,17 мм, как и в работе [1], провели на участках фольг с характерной толщиной 100—200 нм на просвечивающем электронном микроскопе JEM-100СХ при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Плотность полученных холодной прокаткой листов сплава ЛМ2 экспериментально определили по методу Архимеда [27] для образцов диаметром около 25 и толщиной 0,17 мм — в соответствии с методикой, разработанной в ИФТТ РАН. Плотности измеряли на двух образцах, прошедших высокотемпературный отжиг после горячей прокатки, и на двух образцах без такого отжига. Для этого образцы взвешивали на аналитических весах при комнатных условиях и на воздухе; при погружении в дистиллированную воду использовали специальную подвеску, которую отдельно взвешивали на тех же аналитических весах.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Для случая холодной прокатки тонких листов малоподатливого в отношении пластической деформации металла в работе [1] предложен вариант модифицированной формулы Головина—Симса:

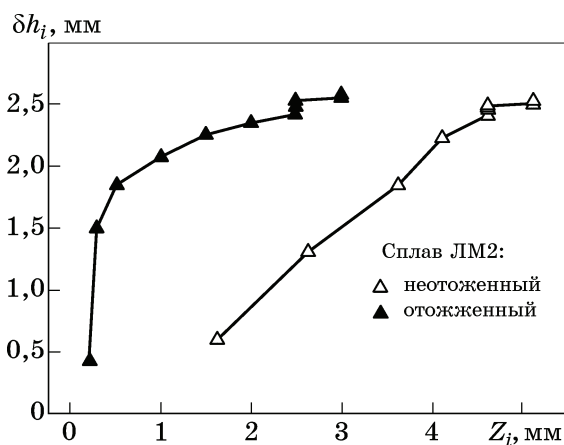
$$\delta h_i = Z_i - P_i/R^*, \quad (1)$$

где δh_i — изменение толщины в i -том проходе; Z_i — уменьшение межвалкового зазора в сравнении с положением перед началом холодной прокатки, когда достигается смыкание валков на прокатываемых листах (именно так проводили настройку стана на нулевое обжатие, $Z_0 = 0$); P_i — усилие прокатки в i -том проходе; R^* — эффективный модуль жесткости, зависящий не только от жесткости прокатного стана, но и от пластической податливости прокатываемого металла (см. [1]). Величина R^* может возрастать с увеличением степени деформации в связи с интенсивным деформационным упрочнением (наклепом) при холодной прокатке сплава ЛМ2.

При холодной прокатке листов из сплава ЛМ2 до толщины 0,17 мм, как в нашем случае, рабочие валки приходилось не только сжимать вплоть до их полного смыкания, но и переводить в положение, формально соответствующее отрицательной величине межвалкового зазора, как в случае прокатки листа, прошедшего высокотемпературный отжиг при толщине 2,8 мм не только в данном исследовании, но и в исследовании листов без такого отжига в работе [1] и в данной работе. В таких случаях прокатный стан работал подобно сжатой пружине, нагруженной за счет упругих деформаций в деталях клетки после выбора всех имевшихся зазоров.

Выражение (1) описывает реально наблюдаемый эффект: чтобы обжать прокатываемый лист на величину δh_i , зазор между валками необходимо уменьшить на величину большую, чем δh_i , и величина такого превышения зависит как от конструкции прокатного стана, так и от свойств деформируемого металла.

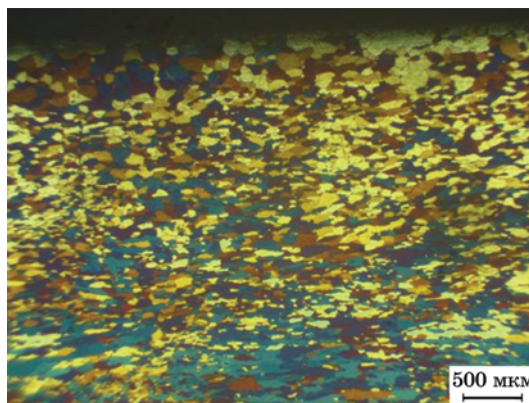
Результаты сопоставления усилий, требуемых для холодной прокатки листов сплава ЛМ2 с высокотемпературным отжигом и без него до толщины 0,17 мм, приведены на фиг. 2. Поскольку конечные толщины листов в этих случаях были одинаковы, к окончанию прокатки абсциссы точек, соответствующих толщине листов 0,7 мм на фиг. 2, совпали. Для получения листов толщиной 0,17 мм в случае прокатки листа, не прошедшего высокотемпературный отжиг, с толщины 2,8 мм к концу холодной прокатки валки, сомкнутые на исходном листе, пришлось дополнительно сжать еще на 3 мм. В случае прокатки листа с толщиной $2,80 \pm 0,05$ мм без высокотемпературного отжига рабочие вал-



Фиг. 2. Уменьшение толщины листов сплава ЛМ2 (δh_i) в зависимости от уменьшения межвалкового зазора Z_i (исходное положение $Z_0=0$) с увеличением числа проходов i вплоть до конечной толщины листов 0,17 мм. Приведены результаты для всех сделанных проходов листов сплава ЛМ2, полученных с промежуточным отжигом и без него

ки к концу холодной прокатки пришлось сжать на более чем 5 мм от исходного положения смыкания валков на образце (см. [1]). Этот факт наглядно иллюстрирует заметный рост пластической податливости сплава ЛМ2 в результате введения в технологию получения листов толщиной 0,17 мм промежуточного высокотемпературного отжига. Прокатка с подогревом листа ЛМ2 в жидкости ПФМС позволила избежать хрупкого разрушения полностью рекристаллизованного (как это видно из фиг. 3) по всей толщине листа сплава ЛМ2.

Методом ПЭМ выявлены заметные отличия в распределениях по размерам и по форме карбидов для прокатанных до 0,17 мм



Фиг. 3. Поперечный шлиф сплава ЛМ2 после высокотемпературного отжига на толщине 2,8 мм. Цветное травление получено по методике, применяемой в ИФТТ РАН. Лист рекристаллизован на всю толщину

листов, прошедших высокотемпературный отжиг, от случая, когда такого отжига не было (фиг. 4).

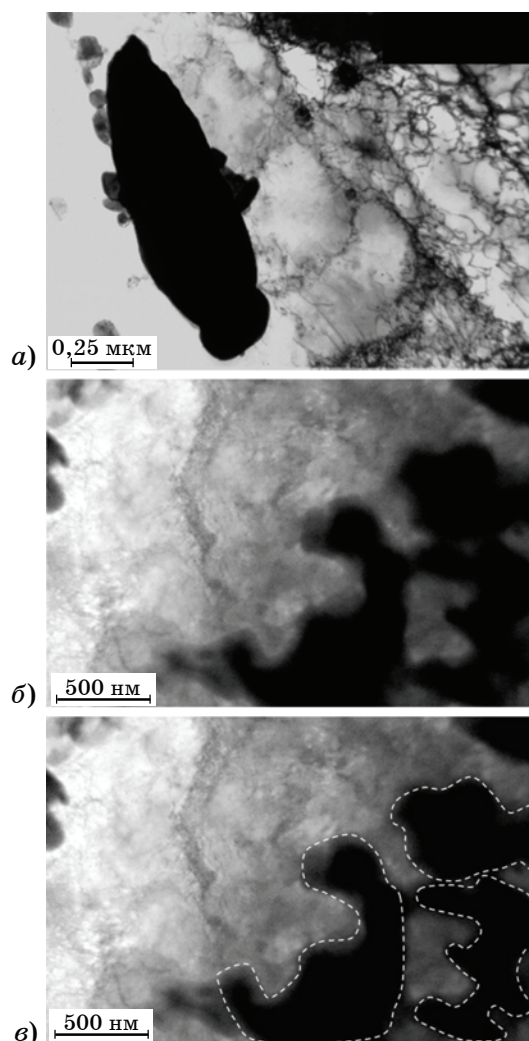
В работе [1] в образцах без высокотемпературного отжига на многих кадрах, из более чем 40 просмотренных, зафиксированы карбиды >1 мкм. Нередко они имели невыпуклую форму (фиг. 4, а, б). В случае образцов, прошедших высокотемпературный отжиг при толщине 2,8 мм, распределение карбидов по размерам существенно изменилось (фиг. 5). На более чем 40 просмотренных кадрах обнаружены многочисленные карбиды, преимущественно с характерными размерами 50—200 нм, причем размер карбида в 300 нм не был превышен ни в одном случае, и все обнаруженные карбиды после промежуточного высокотемпературного отжига имели выпуклую форму. В отношении фазового состава карбидов в образцах нельзя исключать возможность одновременного присутствия в листах толщиной 0,17 мм из сплава ЛМ2 карбидов, различающихся и по фазовому, и по химическому составу.

Результатом данного исследования является выявленное отсутствие карбидов с характерными размерами >1 мкм после проведенного высокотемпературного отжига.

В образце, прошедшем через высокотемпературный отжиг, наряду с карбидами Mo_2C обнаружен и кубический карбид, изоморфный кубическому HfC (фиг. 6, а), и гексагональный карбид $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (см. фиг. 2, а из работы [1] и фиг. 6, б), что соответствует диаграмме Mo-C по версии работы [14] для температуры 1500 °С и выше. На фиг. 6, в из данной работы представлен уже обнаруженный в данном исследовании орторомбический карбид $\beta''\text{-Mo}_2\text{C}$. Такая ситуация иллюстрирует сложный реальный фазовый состав наших образцов.

В состав карбида с кубической решеткой, изоморфной решетке HfC , могут входить легирующие сплав ЛМ2 добавки (Ti , Zr , Hf , Ta), а также и сам молибден. В составе гексагонального карбида $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ [14] могут быть элементы, введенные в сплав ЛМ2 при шихтовке перед плавкой (Ti , Zr , Hf и Ta).

Оценка объемной доли карбидов, наблюдаемых в листах толщиной 0,17 мм сплава ЛМ2, прошедшего высокотемпературный отжиг, проведена по шести микрофотографиям, на которых присутствовали как одиночные карбиды, так и их скопления (см. фиг.



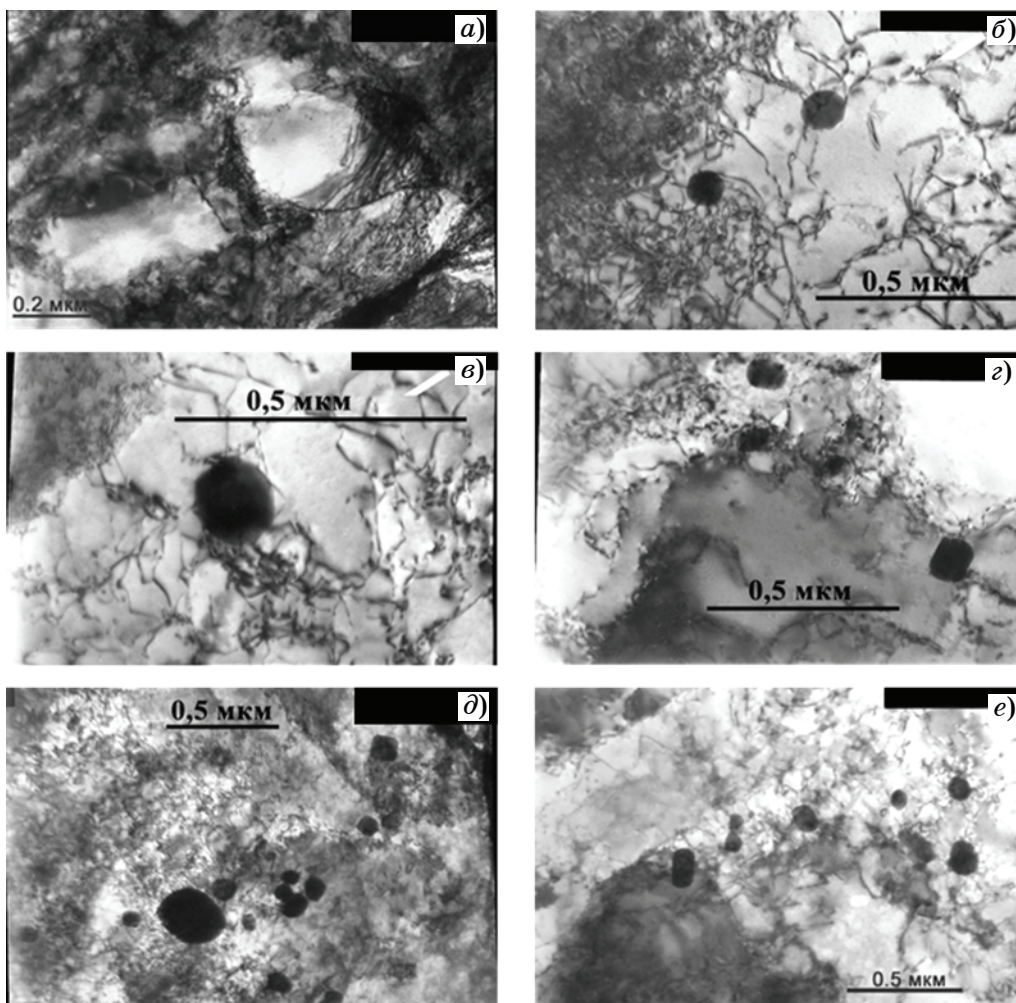
Фиг. 4. По данным работы [1] карбиды размером >1 мкм в листах толщиной 0,17 мм сплава ЛМ2 без высокотемпературного отжига: а — крупный в основном выпуклый карбид в окружении мелких; б, в — группа крупных невыпуклых карбидов, на в выделены контуры тонких карбидов

5, а—е). В поле зрения на фиг. 5, а не было обнаружено ни одного карбида.

Для определения объемной доли карбидов оценивали общую площадь, занятую проекциями всех карбидов в кадре на плоскость наблюдения; полученное значение делили на площадь всего поля зрения [28]. Это позволило получить оценки для объемной доли карбидов в образце.

Для последовательности кадров на фиг. 5, а—е получены следующие значения объемных долей карбидов, %: 0; 0,75; 0,92; 7,1; 2,5 и 2,6. Наибольшие последние два значения соответствуют полям зрения, содержащим 18 и 9 частиц карбидов соответственно.

Такая же методика для оценки объемных долей карбидных фаз в листе толщиной 0,17



Фиг. 5. Микроснимки (а–е) карбидов в листах толщиной 0,17 мм из сплава ЛМ2 после высокотемпературного отжига при толщине 2,76 мм. Карбиды крупнее 300 нм не обнаружены. В поле зрения на а не обнаружено ни одного карбида

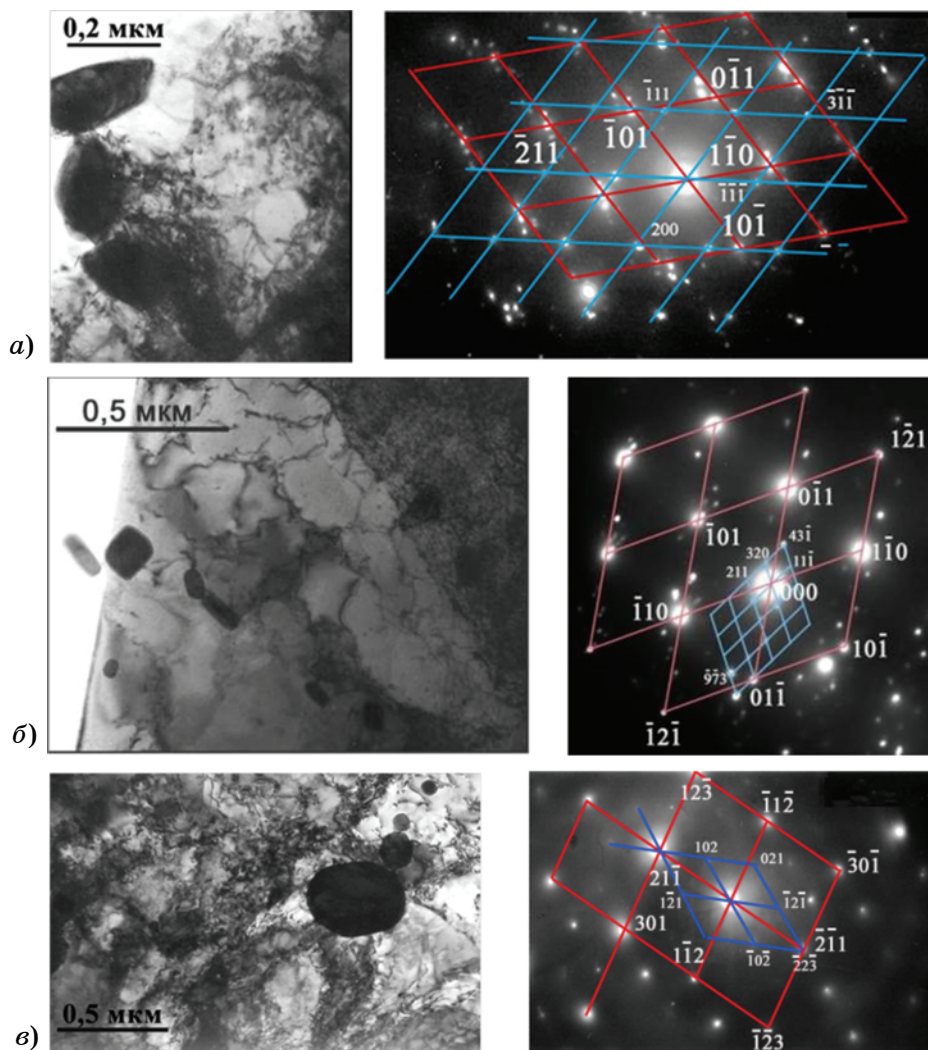
мм сплава ЛМ2, не подвергаемого высокотемпературному отжигу, применена тоже с использованием пяти микрофотографий, на которых присутствовали как одиночные карбиды, так и их скопления. Оценки дали следующие значения объемных долей карбидов: 1,5% (11 карбидов); 1,7% (11 карбидов); 2,1% (9 карбидов); 34,9% и 14,4%. Наибольшие последние два значения соответствуют полям зрения, на которых присутствовали карбиды с характерными размерами >1 мкм (см. фиг. 4, а, б).

По приведенным здесь оценкам нельзя уверенно сказать, выросла или уменьшилась объемная доля карбидов для листов толщиной 0,17 мм в результате применения высокотемпературного отжига. Но было установлено, что высокотемпературный отжиг изменил распределение карбидов по размерам: в сплаве ЛМ2, прокатанном в лист тол-

щиной 0,17 мм, после использования промежуточного высокотемпературного отжига не нашли ни одного карбида крупнее 300 нм.

Данные сканирующей микроскопии высокого разрешения показали (фиг. 7), что в результате проведенной для листов толщиной 2,8 мм ТО существенно улучшилось качество их поверхности в состоянии после прокатки до толщины 0,17 мм в сравнении с подобными листами без рекристаллизационного отжига. Резко сократилось количество и размеры дефектов типа расслоений и трещин, выходящих на поверхность тонких листов, как можно заключить из сравнения фиг. 7, а и б.

Возможность изменить распределение по размерам карбидов в сплаве ЛМ2 путем проведения перед холодной прокаткой высокотемпературного отжига свидетельствует в пользу варианта диаграммы состояния Mo-C

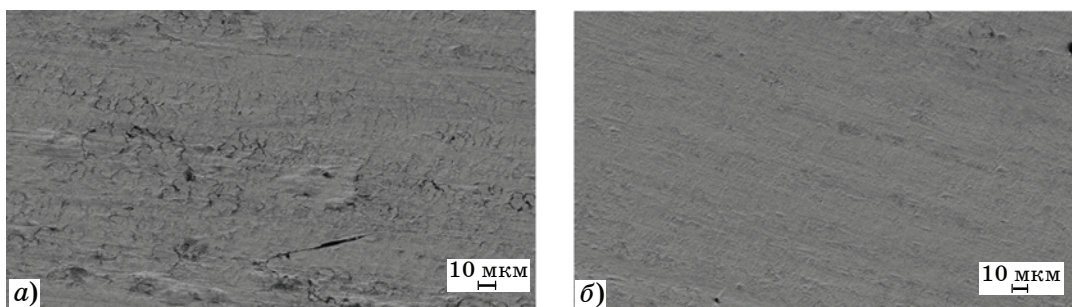


Фиг. 6. Результаты применения ПЭМ к исследованию листов сплава ЛМ2 после холодной прокатки до толщины 0,17 мм: *a* — светлопольное изображение и микродифракция от кубического HfC. Карточка ICDD для кубического HfC (39-1491). Ось зоны $[111]$ у Mo $\parallel [0\bar{2}2]$ у фазы HfC; ее схема: красным цветом обозначена решетка Mo, синим — решетка HfC. Рефлексы от решеток Mo и HfC обозначены соответственно крупными и мелкими символами; *b* — светлопольное изображение и микродифракция от гексагонального карбида. Ось зоны $[111]$ у Mo $\parallel [\bar{2}31]$ у фазы гексагонального β -Mo₂C; ее схема: крупные ромбы (обозначены красным цветом) — решетка Mo, мелкие (обозначены синим цветом) — решетка β -Mo₂C. Рефлексы от решеток Mo и гексагонального β -Mo₂C обозначены соответственно крупными и мелкими символами; *в* — светлопольное изображение и микродифракция от орторомбического кристалла β'' -Mo₂C. Карточка ICDD 31-0871. Ось зоны $[1\bar{5}\bar{3}]$ у Mo $\parallel [41\bar{2}]$ у фазы β'' -Mo₂C; ее схема: крупные ячейки (обозначены красным цветом) — решетка Mo, мелкие (обозначены синим цветом) — решетка β'' -Mo₂C. Рефлексы от решеток Mo и β'' -Mo₂C обозначены соответственно крупными и мелкими символами

из работы [14]. Если бы с повышением температуры не было существенного роста предела растворимости углерода в молибдене, устранение крупных карбидов за счет их растворения в Mo-матрице не было бы возможно. Также в пользу варианта диаграммы состояния Mo-C из работы [14] свидетельствует и обнаружение в данной работе гексагонального карбида β -Mo₂C (см. фиг. 6, б), образованного в результате высокотемпературного отжига в соответствии с диаграммой из работы [14].

Результаты измерений плотности листов толщиной 0,17 мм из сплава ЛМ2 без высокотемпературного отжига и после него (табл. 3) также показывают, что ТО листа толщиной 2,8 мм существенно снижает количество дефектов не только на поверхностях, но и в объеме тонких листов.

Данные табл. 3 для образцов площадью около 5 см² хорошо согласуются с ранее полученными в работе [1] данными о плотности образцов сплава ЛМ2 без высокотемпературного отжига на толщинах 2,8, 0,48 и 0,17



Фиг. 7. Дефекты на поверхности листов из сплава ЛМ2 толщиной 0,17 мм. Данные сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения: *а* — после прокатки без отжига; *б* — после применения высокотемпературного отжига

Таблица 3

Результаты измерения плотности холоднокатаных листов сплава ЛМ2

Образец	Масса, г			Плотность, г/см ³
	образца на воздухе	образца с подвеской в воде	подвески в воде	
Без отжига:				
1	0,9033	2,2973	1,393	10,0068
2	0,9032	2,2974	1,393	10,0078
С высокотемпературным отжигом:				
1	0,9033	2,2082	1,393	10,1239
2	0,9032	2,2084	1,393	10,1574

Примечание. Плотность сплава ЛМ2 толщиной 0,17 мм определяли гидростатическим взвешиванием двух образцов площадью 4,8—5,4 см², вырезанных из листов, полученных без высокотемпературного отжига, и на двух образцах после такого отжига.

мм. В работе [1] площадь образца была около 1 см². Для вышеуказанных толщин (2,8 и 0,17 мм) это были значения 10,18 и 10,00 г/см³ соответственно. Таким образом, можно заключить, что образование дефектов и потеря сплошности по причине образования при холодной прокатке расслоений и трещин после проведенной ТО оказались заметно ниже, чем в случае, когда такой ТО не было, не только на поверхности, но и по всей толщине тонких листов.

Выводы. 1. Высокотемпературный отжиг перед холодной прокаткой привел к заметному снижению усилий при холодной прокатке сплава ЛМ2 благодаря рекристаллизации и снижению уровня деформационного упрочнения.

2. Проведенная термическая обработка позволила устранить наиболее крупные карбиды при сохранении большого количества мелких (50—200 нм) карбидов, характерные размеры которых не превышали 300 нм.

3. Снижение уровня деформационного упрочнения и устранение крупных карбидов позволило существенно сократить количество дефектов в полученных холодной прокаткой листах сплава ЛМ2 толщиной 0,17 мм как на поверхности, так и в объеме.

4. Результаты данной работы свидетельствуют в пользу большей достоверности диаграммы Мо-С из работы Т.В. Massalski (1990 г.) по сравнению с вариантом той же диаграммы из работы В. Predel (1992 г.).

Авторы признательны Т.С. Строгановой и И.С. Желтяковой за помощь в оформлении материалов статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гнесин, Б.А. Эволюция дефектов при холодной прокатке малолегированных сплавов молибдена / Б.А. Гнесин, М.И. Карпов, И.М. Аристова, И.Б. Гнесин, Д.В. Прохоров, Е.Ю. Постнова, В.И. Внуков, И.С. Желтякова, Т.С. Строганова // *Металлы*. 2023. №5. С.60—70. DOI : 10.31857/S0869573323050075. — (B.A. Gnesin, M.I. Karpov, I.M. Aristova, I.B. Gnesin, D.V. Prokhorov, E.Yu. Postnova, V.I. Vnukov, I.S.

- Zheltyakova, T.S. Stroganov, «Evolution of defects during cold rolling of low-alloy molybdenum alloys». Russian Metallurgy (Metally). 2023. №9. P.1267—1275.)
2. Пат. 2774718 РФ ; МПК C22C 27/04. Жаропрочный сплав на основе молибдена / Прохоров Д.В., Карпов М.И., Внуков В.И., Гнесин Б.А., Гнесин И.Б., Желтякова И.С., Строганова Т.С., Логачёва А.И., Логачев И.А., Гусаков М.С., Григорович К.В. ; заявитель и патентообладатель ФГБУН Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна (ИФТТ) РАН. — №2021137306, заявл. 16.12.2021 ; опубл. 22.06.2022. Бюл. №18. 7 с.
 3. *Chakraborty, S.P.* The preparation of a molybdenum based high temperature refractory alloy by powder processing route/ S.P. Chakraborty, N. Krishnamurthy // *J. Powder Met. Mining*. 2013. V.2. №3. Art.1000113. DOI : 10.4172/2168-9806.1000113
 4. *Lang, D.* On the chemistry of the carbides in a molybdenum base Mo-Hf-C alloy produced by powder metallurgy / D. Lang, C. Pohl, D. Holec, J. Schatte, E. Povoden-Karadeniz, W. Knabl, H. Clemens, S. Primig // *J. Alloys Comp.* 2016. V.654. P.445—454. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.126>.
 5. *Моргунова, Н.Н.* Сплавы молибдена / Н.Н. Моргунова, Б.А. Кल्पин, В.А. Бояршинов, Л.А. Тараканов, Ю.В. Манегин. — М. : Metallurgia, 1975. 392 с.
 6. *Копецкий, Ч.В.* Структура и свойства тугоплавких металлов. Ч.В. Копецкий. — М. : Metallurgia, 1974. 360 с.
 7. *Савицкий, Е.М.* Metallovedenie сплавов тугоплавких и редких металлов / Е.М. Савицкий, Г.С. Бурханов. — М. : Наука, 1971. 356 с.
 8. *Семенов, В.Е.* Дисперсионное упрочнение сплавов Mo-Zr-C / В.Е. Семенов, Н.Н. Пилипенко // ВАИТ. Сер. : Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. 2008. Т.17. №1. С.205—210.
 9. *Semenko, V.E.* Influence of heat treatment on the strength of Mo-Zr-C alloys / V.E. Semenko, A.I. Ovcharenko, M.M. Pylypenko // *Problems of Atomic Sci. Techn.* 2014. №1(89). P.120.
 10. *Koserer, L.* Molybdenum alloy Mo-Ti-Zr-C adapted for laser powder bed fusion with refined isotropic microstructure and excellent high temperature strength / L. Kaserer, J. Braun, J. Stajkovic, K.-H. Leitz, P. Singer, I. Letofsky-Papst, H. Kestler, G. Leichtfried // *Intern. J. Refract. Metals Hard Mater.* 2023. V.113. Art.106174.
 11. *Neumann, G.* Self-diffusion and impurity diffusion in pure metals : handbook of experimental data / G. Neumann, C. Tuijn. — Oxford : Pergamon Press, 2009. 349 p.
 12. *Imai, J.* Diffusion of carbon in niobium and molybdenum / J. Imai, I. Jun-Ichi, T. Osamu, P.T. Gyandera, I. Yoshiaki // *Mater. Trans.* 2014. V.55. №12. P.1786—1791. DOI : 10.2320/matertrans.M2014277
 13. *Захаров, А.М.* Упрочнение сплавов молибдена карбидами титана и циркония / А.М. Захаров, И.И. Новиков, В.Г. Паршиков, В.К. Портной // *МиТОМ*. 1971. №6. С.48—50.
 14. *Massalski, T.B.* Binary alloy phase diagrams : 2-nd ed. / T.B. Massalski [et al.]. — [S.l.] : Materials Park, 1990.
 15. *Guardia-Valenzuela, J.* Development and properties of high thermal conductivity molybdenum carbide - graphite composites / J. Guardia-Valenzuela, A. Bertarelli, F. Carra, N. Mariani, S. Bizzaro, R. Arenal // *Carbon*. 2018. V.135. P.72—84. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.04.010>
 16. *Predel, B.* C-Mo (Carbon-Molybdenum): data sheet from Landolt-Börnstein — group IV physical chemistry / B. Predel // *Springer Materials*. 1992. V.5B : B-Ba — C-Zr. https://doi.org/10.1007/10040476_643
 17. *Fromm, E.* The high temperature terminal solubility of carbon in molybdenum, tungsten, and rhenium / E. Fromm, U. Roy // *Physica Status Solidi (b)*. 1965. V.9. №2. P.K83—K85. <https://doi.org/10.1002/pssb.19650090237>
 18. *Hugosson, H.W.* Theory of phase stabilities and bonding mechanisms in stoichiometric and substoichiometric molybdenum carbide / H.W. Hugosson, O. Eriksson, L. Nordstrom, U. Jansson, L. Fast, A. Delin, J.M. Wills, B. Johansson // *J. Appl. Phys.* 1999. V.86. №7. P.3758—3767. <https://doi.org/10.1063/1.371284>
 19. *Naher, M.I.* Possible applications of Mo₂C in the orthorhombic and hexagonal phases explored via ab-initio investigations of elastic, bonding, optoelectronic and thermophysical properties / M.I. Naher, S.H. Naqib // *Results in Physics*. 2022. V.37. P.1—23. Art.105505. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2022.105505>
 20. *Jing Guo.* Insight into point defects and complex defects in β-Mo₂C and carbide evolution from first principles / Jing Guo, Yunli Feng, Cong Tang, Li Wang, Xiaoliang Qing, Qingxiang Yang, Xuejun Ren // *Materials*. 2022. V.15. P.16. Art.4719. <https://doi.org/10.3390/ma15134719>
 21. *Santos Politi, J.R.* Atomic and electronic structure of molybdenum carbide phases : bulk and Miller index surfaces / J.R. Santos Politi, F. Vines, J.A. Rodriguez, F. Illas // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V.15. P.12617—12625. <https://doi.org/10.1039/C3CP51389K>
 22. *Castaneda, J.A.* Stacking fault energy determination in Fe-Mn-Al-C austenitic steels by X-ray diffraction / J.A. Castaneda, O.A. Zambrano, G.A. Alcázar, S.A. Rodríguez, J.J. Coronado // *Metals*. MDPI. 2021. V.11. P.20. Art.1701. <https://doi.org/10.3390/met11111701>
 23. *Лифшиц, Б.Г.* Metallografia / Б.Г. Лифшиц. — М. : Metallurgia, 1990 236 с.
 24. *Гофман, Ю.М.* О графитизации паропроводов из углеродистой стали / Ю.М. Гофман, Г.Г. Винокурова // *Теплоэнергетика*. 1988. №7. С.30—32.
 25. *Голенков, В.А.* Теория обработки металлов давлением : учеб. для вузов / В.А. Голенков, С.П. Яковлев, С.А. Головин, С.С. Яковлев, В.Д. Кухарь ; под ред. В.А. Голенкова, С.П. Яковлева. — М. : Машиностроение, 2009. 442 с.
 26. Пат. СССР 1730215 : МПК C25F 3/26. Электролит для струйного электрополирования / Тастенбеков Т.А., Мухтаров Р.Х., Касымов М.К., Колобов Ю.Р., А.С. — № 4820530 ; заявл. 28.04.1990 ; опубл. 30.04.1992. Бюл.№16. 2 с.
 27. *Гаузнер, С.И.* Измерение массы, объема и плотности / С.И. Гаузнер, С.С. Кивилис, А.П. Осокина, А.Н. Павловский. — М. : Изд-во стандартов, 1972. 623 с.
 28. *Салтыков, С.А.* Стереология металлических материалов / С.А. Салтыков. — М. : Metallurgia, 1976. 270 с.

УДК 543.423:625.871

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ БИМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ¹

©2024 г. **В.А. Волченкова^{1*,2*}, Е.О. Насакина^{1*}, М.А.Сударчикова^{1*}, Я.А. Морозова^{1*},
Н.Е. Тихомиров^{3*}, С.В. Конушкин^{1*}, М.Е. Тарнопольская^{2*},
Е.К. Казенас^{1*}, М.А. Севостьянов^{1*}, А.Г. Колмаков^{1*}**

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

^{2*}Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии
РАН, Москва

^{3*}Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии, Московская
область, Одинцовский район, р.п. Большие Вяземы

Поступила в редакцию 23 апреля 2024 г.

После доработки 28 июня 2024 г. принята к публикации 5 июля 2024 г.

Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) разработаны методики количественного определения концентрации элементов (Ag, Nb, Ta, Ti, Zr) в широком диапазоне концентраций (от $n \cdot 10^{-3}$ до $n \cdot 10$ мг/л) в сложных солевых растворах, полученных при проведении иммерсионных коррозионных испытаний композиционных материалов биомедицинского назначения. Подобран состав кислотного раствора (1М HCl) для получения устойчивых во времени растворов легко гидролизующихся аналитов. Оптимизированы условия определения концентрации элементов. Изучено влияние компонентов растворов на аналитические сигналы элементов и способы их учета. Правильность результатов определения концентраций элементов контролировали сопоставлением с данными, полученными другими методами анализа: масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) и пламенным вариантом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Предлагаемые методики аналитического контроля позволят обеспечить исследования по созданию новых материалов на основе титанового сплава системы Ti-Nb-Zr с поверхностными слоями из титана, тантала и серебра, что особенно важно в условиях импортозамещения композиционных материалов биомедицинского назначения.

Ключевые слова: композиты; концентрация элементов — Ag, Nb, Ta, Ti, Zr; атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой; анализ.

Выбор биомедицинского материала имеет решающее значение для его функционирования. Сплавы тугоплавких металлов, используемые в качестве имплантатов, должны обладать рядом необходимых комбинированных механических свойств: низким модулем упругости, высокой прочностью, сверхэластичностью, эффектом памяти формы, чтобы отвечать высоким требованиям стандартов на свойства материалов для имплантологии, выдерживать длительный срок эксплуатации во избежание повторных операций [1, 2].

В настоящее время среди всех титановых сплавов коммерчески чистый титан (CP-Ti),

TiNi, Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb широко используются в имплантируемых медицинских устройствах в качестве биосовместимых материалов, но они обладают рядом недостатков. Например, низкая прочность CP-Ti сильно ограничивает его применение [3]. Несовместимость между модулями упругости металлических имплантатов и натуральной кости вызывает серьезную озабоченность, поскольку происходит экранирование окружающей кости от напряжений, что впоследствии ослабляет находящуюся в контакте с имплантатом костную ткань и приводит к резорбции кости и преждевременному разрушению имплантатов [4, 5]. Кроме того, важными свойствами для биомедицинских материалов являются указанные выше сверхэластич-

¹Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 21-79-10256.

ность и эффект памяти формы, позволяющие применять их в качестве материалов стентов и кава-фильтров в малоинвазивной хирургии [6, 7]. Несмотря на превосходные механические свойства никелида титана (TiNi), наличие в составе сплава большого количества никеля приводит к выходу его ионов в жидкую среду организма, что вызывает воспаление, т.е. это фактор, ограничивающий применение изделий из данного материала [8].

Титановые сплавы β -типа характеризуются более низким модулем упругости и некоторые из них обладают сверхэластичностью и эффектом памяти формы [9, 10]. Следовательно, изучение титановых сплавов β -типа в качестве материалов биомедицинских изделий имеет большой потенциал. По данным [11] перспективными заменителями материалов первого поколения являются сплавы Ti-Nb-Zr, поскольку эти материалы обладают низким модулем упругости и состоят из нетоксичных элементов.

Одним из ключевых свойств для биомедицинских материалов является их коррозионная стойкость. Если в живой организм имплантируются материалы, обладающие низкой коррозионной стойкостью, вероятны их раннее разрушение и неблагоприятные последствия для здоровья [12]. По литературным данным некоторые сплавы системы Ti-Nb-Zr относят к коррозионно-стойким материалам, однако сделать однозначный вывод о коррозионной стойкости всей системы не представляется возможным, так как выявляется ее зависимость от соотношения содержаний легирующих элементов при проведении исследований методом потенциодинамической поляризации [13–16]. Увеличение содержания ниобия приводит сначала к снижению коррозионной стойкости, а затем к ее увеличению. Однако сделать однозначный вывод о коррозионной стойкости сплава на основе титана с конкретным содержанием легирующих элементов (Nb и Zr) не представляется возможным, для этого требуются дополнительные исследования.

Кроме того, все больше исследований направлено на получение антибактериальных свойств имплантата, так как возросло число случаев разрастания патогенных мультирезистентных бактерий с множественной лекарственной устойчивостью на поверхности имплантатов, что требует в свою оче-

редь повторных хирургических вмешательств [17, 18].

Модификация поверхности имплантата путем формирования тонких пленок и функциональных поверхностных слоев позволяет получать объекты комплексного назначения с наилучшими свойствами и при этом необходимого компактного размера или сложной геометрической конфигурации. Выбранные в данном исследовании рабочие компоненты тантал и титан обладают рядом интересных эксплуатационных свойств, например, крайне высокой коррозионной и износостойкостью, биосовместимостью, рентгеноконтрастностью, тепло- и электропроводностью и многими другими. Компонент серебро является известным неорганическим противомикробным средством, которое имеет несколько таких преимуществ по сравнению с традиционными органическими агентами, как химическая стабильность, термостойкость и длительное действие [19, 20].

Распространенным методом исследования коррозионной стойкости служит прямое определение степени растворения материала, при котором образцы помещают в определенные растворы и через некоторые промежутки времени либо отбирают пробы жидкости для измерения концентрации растворенных элементов («выход» ионов из материала), либо рассчитывают потери массы самого металлического образца [21, 22].

Для проведения исследований коррозионной стойкости при создании новых материалов на основе титанового сплава системы Ti-Nb-Zr с поверхностными слоями из титана, тантала и серебра необходимо аналитическое обеспечение.

Классические химические методы анализа и метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) являются одноэлементными трудоемкими и не позволяют анализировать ограниченные объемы испытуемого материала [23].

Наиболее перспективным методом, позволяющим определять одновременно большой набор элементов в широком концентрационном диапазоне из ограниченного объема раствора, является метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Такие достоинства метода, как широкий линейный динамический диапазон, высокая стабильность источника возбуждения спектра, низкие пределы обнаруже-

Состав растворов, использованных для иммерсионных испытаний

Раствор	Состав раствора	Концентрация соли, г/л
H ₂ O	H ₂ O	0
1М HCl	HCl	0
pH 1,68	Тетраоксалат калия KН ₃ C ₄ O ₈ ·2H ₂ O, 0,05 М	11г KН ₃ C ₄ O ₈
pH 7,34	Раствор Рингера	6,5 г NaCl, 0,42 г KCl и 0,25 г CaCl ₂
pH 9,18	Тетраборат натрия Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O, 0,05 М	11,1г Na ₂ B ₄ O ₇

ния, простота градуировки, позволяют экспрессно и с высокой точностью одновременно определять макро- и микрокомпоненты [24].

Данные по определению концентраций компонентов (Ag, Nb, Ta, Ti, Zr) методом АЭС-ИСП в разнообразных материалах представлены в многочисленных публикациях [25—29]. Однако в них отсутствуют сведения о систематическом исследовании аналитических и метрологических характеристик при определении компонентов (Ag, Nb, Ta, Ti, Zr) указанным методом в сложных системах, моделирующих реальные физиологические.

Так как в отдельных средах органов человека возможны значения pH от ~1 до 9 (например, pH 1,05 в язве двенадцатиперстной кишки, 1,53—1,67 в желудочной кислоте, 3,8—4 вблизи стенки кишечного канала, 7,34—7,43 в крови и 8,5—9 в толстой кишке), коррозионные испытания целесообразно проводить при нескольких значениях pH. Поддержание значения pH на заданном уровне в течение долгосрочных иммерсионных испытаний возможно при использовании в качестве испытательной среды соответствующих буферных систем.

Цель настоящей работы — разработка методики определения концентрации отдельных компонентов (Ag, Nb, Ta, Ti, Zr) в широком диапазоне ее значений (от $n \cdot 10^{-3}$ до $n \cdot 10$ мг/л, здесь n — любое неизвестное количество вещества) в буферных системах сложного солевого состава, полученных при проведении иммерсионных коррозионных испытаний композиционных материалов биомедицинского назначения.

Материалы и методика эксперимента. Исследования проводили: на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой PlasmaQuant 9100 фирмы Analytik Jena (Германия); масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой SUPEC 7000

(Focused Photonics Inc., PRC) и на атомно-абсорбционном спектрометре фирмы Varian (USA), модель SpectrAA 220FS.

Анализировали пробы растворов после долгосрочных иммерсионных коррозионных испытаний проволоочных образцов композиционных материалов из сплава Ti-Nb-Zr с поверхностными слоями из титана, тантала и серебра, полученными методом магнетронного распыления, и образцов сравнения в средах, моделирующих физиологические. Использовали стандартные буферные растворы (pH 1,68 и 9,18) и раствор Рингера (pH 7,34, табл. 1). Все используемые реактивы имели классификацию ос.ч. В работе использовали воду двойной дистилляции. Стандартные растворы элементов готовили из металлов высокой степени чистоты (99,9%) [30] или из аттестованных стандартных растворов фирмы Merck.

По истечении выбранного срока выдержки образцов в среде из колб отбирали пробы для анализа (объем 2 мл, пятикратное разведение 1М HCl — средой, обеспечивающей устойчивость аналитов в растворе [31], или бидистиллированной водой). Исходные буферные растворы использовали в качестве растворов сравнения.

Результаты исследований и их обсуждение. Оптимизация условий анализа. Исследованы возможности метода АЭС-ИСП для определения элементов (Ag, Nb, Ta, Ti, Zr) в буферных смесях без отделения матричных компонентов. Найдены оптимальные параметры метода АЭС-ИСП определения элементов. При выборе аналитических линий, обладающих наибольшей чувствительностью и свободных от спектральных наложений, принимали во внимание наличие фона со стороны матрицы, возможные спектральные наложения линий сопутствующих элементов и влияние компонентов буферных растворов.

Характеристики аналитических линий при определении концентрации элементов методом АЭС-ИСП

Элемент	Длина волны λ , нм	Предел обнаружения, мкг/л (3σ)						
		в 1М HCl	на фоне буфера рН 1,68 в 1М HCl	на фоне 1/5 буфера рН 1,68 в 1М HCl	на фоне буфера рН 7,45 в 1М HCl	на фоне 1/5 буфера рН 7,45 в 1М HCl	на фоне буфера рН 9,18 в 1М HCl	на фоне 1/5 буфера рН 9,18 в 1М HCl
Ag	328,068	1,0	3,5	1,5	4,0	1,0	4,0	1,5
Nb	295,088	5,6	10,1	5,2	10,2	5,0	9,1	5,0
Ta	263,558	5,2	10,4	4,2	9,7	4,0	9,1	3,9
Ti	334,941	0,5	2,1	0,8	2,2	0,9	2,9	0,8
Zr	343,823	0,5	2,1	0,9	2,0	0,9	2,1	0,6

Измеряли интенсивности спектральных линий эмиссии аналитов в одноэлементных и многокомпонентных растворах в 1М HCl, а также растворах, содержащих буферы и исследуемые элементы. Характеристики наиболее чувствительных аналитических линий Ag, Nb, Ta, Ti и Zr, свободных от наложения, представлены в табл. 2. Оптимизированы операционные условия спектрометра. Экспериментально установлены следующие компромиссные режимы плазменного спектрометра для одновременного определения исследуемых элементов в растворе: мощность разряда — 1,2 кВт; охлаждающий поток аргона — 14 л/мин, транспортирующий — 0,50 л/мин, плазмообразующий — 0,5 л/мин; высота наблюдения — 14 мм над верхним витком индукционной катушки; скорость подачи образцов — 1,0 мл/мин. Для повышения чувствительности определения элементов использовали аксиальное положение горелки [32]. Оптимизация параметров плазмы обеспечила ее стабильность и воспроизводимость получаемых результатов.

Изучено изменение величин аналитических сигналов элементов, полученных методом АЭС-ИСП, в зависимости от изменения природы и концентрации буферных растворов. Калибровочные графики для определения элементов (Ag, Nb, Ta, Ti, Zr) одинаковы для растворов: чистых (1М HCl) и содержащих буферные растворы, разведенные в пять раз 1М HCl. В табл. 2 представлены рассчитанные концентрационные пределы обнаружения элементов. Видно, что пределы обнаружения аналитов на фоне буферов значительно отличаются от таковых в 1М HCl и не в лучшую сторону. Пределы обнаружения

элементов на фоне буферных растворов, разбавленных в пять раз 1М HCl, совпадают с данными для чистого раствора 1М HCl.

Изучение устойчивости элементов в исследуемых буферных системах. Исследуемые материалы являются достаточно сложными объектами изучения. Анализируемые растворы ограничены по объему (2 мл) из-за большого числа отборов проб за длительный промежуток времени испытаний. Такого количества раствора недостаточно для проведения анализа и перед выполнением замеров их необходимо развести. При разбавлении растворов снижается высокий солевой фон изучаемых буферных систем (см. табл. 1) и сокращается их влияние на аналитические сигналы определяемых элементов. Главное требование при разбавлении: получение устойчивых растворов легко гидролизующихся аналитов (Ag, Nb, Ta, Ti, Zr), обеспечение их стабильности во времени. Для удержания в растворе ниобия, тантала, титана и циркония можно применять H_2O_2 , лимонную кислоту, фторид-ионы и другие комплексоны [33—35]. Стабильность серебра достигается в растворах с большим избытком хлорид-ионов [36].

Изучена устойчивость элементов при разведении (в пять раз) отбираемых проб в зависимости от состава исследуемых буферных систем и природы разбавителя (H_2O , HCl). Как следует из полученных результатов, представленных в табл. 3, все аналиты ожидаемо не стабильны в H_2O . Значительная часть серебра выпадает в осадок во всех изучаемых буферных системах, разведенных в пять раз водой. Растворы ниобия, тантала, титана и циркония устойчивы во всех буфер-

**Влияние состава раствора на устойчивость элементов
(введенная концентрация элементов 500 мкг/л)**

Состав раствора	Определенная концентрация элемента, мкг/л				
	Ag	Ti	Nb	Ta	Zr
H ₂ O	3,2	402	109	68	420
1М HCl	495	506	502	504	508
1/5 буфера pH 1,68 в H ₂ O	245	482	490	485	500
1/5 буфера pH 1,68 в 1М HCl	490	508	506	501	505
1/5 буфера pH 7,45 в H ₂ O	270	488	492	488	494
1/5 буфера pH 7,45 в 1М HCl	489	506	502	504	508
1/5 буфера pH 9,18 в H ₂ O	257	491	492	487	501
1/5 буфера pH 9,18 в 1М HCl	492	506	502	504	508

ных системах, разведенных в пять раз водой. Для предотвращения гидролиза серебра раствор разбавляли 1—2М HCl. Устойчивость элемента в соляной кислоте по данным [36] объясняется образованием прочного анионного комплекса [AgCl₂]⁻. Все исследуемые элементы при содержании каждого не более 5000 мкг/л устойчивы в 1М HCl.

Для получения устойчивых растворов всех аналитов и обеспечения их стабильности во времени отбираемые на анализ аликваты разводили 1—2 М HCl.

Изучено влияние изменения концентрации разных кислот (H₃PO₄, H₂SO₄, HCl, HNO₃) на аналитические сигналы всех определяемых элементов. Существенное влияние на

Таблица 4

Полученные разными методами ($n = 10$, $P = 0,95$) результаты определения концентрации элементов (Ag, Nb, Ta, Ti, Zr) в пробах иммерсионных коррозионных испытаний, проводимых в разных буферных системах

Состав буфера	Элемент	АЭС-ИСП		МС-ИСП		ААС	
		концентрация, мкг/л	S_r	концентрация, мкг/л	S_r	Концентрация, мкг/л	S_r
pH 1,68	Ag	<1	0,18	0,21	0,10	<2	0,20
	Nb	<2	0,19	1,5	0,11	—	—
	Ta	<2	0,20	1,6	0,13	—	—
	Ti	3,3	0,08	3,8	0,06	—	—
	Zr	3,0	0,08	2,6	0,05	—	—
pH 7,34	Ag	3,4	0,09	3,0	0,07	3,6	0,08
	Nb	7,4	0,05	7,8	0,04	—	—
	Ta	8,6	0,07	8,1	0,07	—	—
	Ti	17,0	0,03	17,8	0,02	—	—
	Zr	13,9	0,03	13,0	0,02	—	—
pH 9,18	Ag	40,8	0,01	40,2	0,008	40,0	0,11
	Nb	40,3	0,02	40,8	0,02	—	—
	Ta	120	0,02	122	0,02	—	—
	Ti	973	0,006	963	0,007	—	—
	Zr	252	0,008	246	0,008	—	—

Примечание: S_r — относительное стандартное отклонение определяемой величины; n — число измерений; P — доверительная вероятность.

аналитические сигналы элементов оказывают изменения концентраций серной и фосфорной кислот [37]. Наилучшей аналитической средой является азотная или хлороводородная кислота. Использовали 1М HCl для получения устойчивых растворов легко гидролизующихся аналитов. Необходимо строго соблюдать соответствие проб и градуировочных растворов по типу и концентрации кислоты.

По разработанным методикам были проанализированы серии экспериментальных проб разнообразного солевого состава. Измерение аналитических сигналов осуществлялось при найденных оптимальных условиях, указанных выше. Для градуировки спектрометра готовили стандартные растворы элементов, моделирующие полные химический и концентрационный составы кислот анализируемых проб. Результат определения элементов представляется как среднее из нескольких (не менее трех) измерений анализируемого раствора. В табл. 4 показаны результаты определения концентрации элементов (Ag, Nb, Ta, Ti, Zr) в пробах иммерсионных коррозионных испытаний, проводимых в разных буферных системах. Из-за отсутствия адекватных стандартных растворов для подтверждения правильности полученных результатов определения концентрации элементов сравнение проводили с данными, полученными разными методами анализа (АЭС-ИСП, МС-ИСП и ААС). Выявлена хорошая сходимость результатов определения разными методами. Относительное стандартное отклонение S_r составляет 0,01—0,005 при концентрации элементов от 1 до 20 мг/л и не превышает 0,20 при концентрациях элементов от 1 до $n \cdot 10$ мкг/л.

Выводы. 1. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) разработаны методики количественного определения концентрации элементов (Ag, Nb, Ta, Ti, Zr) в широком диапазоне ее значений (от $n \cdot 10^{-3}$ до $n \cdot 10$ мг/л) в сложных солевых растворах, полученных при проведении иммерсионных коррозионных испытаний композиционных материалов биомедицинского назначения.

2. Подбран состав кислот (1М HCl) для получения устойчивых во времени растворов легко гидролизующихся аналитов. Оптимизированы условия определения концентрации элементов. Изучено влияние компонен-

тов растворов на аналитические сигналы элементов и способы их учета.

3. Правильность результатов определения концентрации элементов контролировали сопоставлением с данными, полученными другими методами анализа: масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) и пламенным вариантом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС).

4. Предлагаемые методики позволяют проводить анализ на ограниченном количестве раствора без предварительного отделения элементов от матрицы и без использования сертифицированных стандартных растворов с хорошими метрологическими характеристиками. Относительное стандартное отклонение составляет 0,01—0,005 при концентрации каждого элемента от 1 до 20 мг/л и не превышает 0,20 при концентрации элемента от 1 до $n \cdot 10$ мкг/л.

5. Аналитическое обеспечение позволит проводить исследования иммерсионных коррозионных испытаний композиционных материалов биомедицинского назначения.

6. Разработанные методики аналитического контроля обеспечили исследования по созданию нового поколения композиционных материалов на основе титанового сплава системы Ti-Nb-Zr с поверхностными слоями из титана, тантала и серебра, что особенно важно в условиях импортозамещения материалов биомедицинского назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dolukhanyan, S.K. Production of alloys based on Ti-Nb-Zr, promising for the production of implants / S.K. Dolukhanyan [et al.] // Russian J. Physical Chemistry B. 2021. V.15. P.740—747.
2. Feng, Y. Intestinal stents : Structure, functionalization and advanced engineering innovation / Y. Feng [et al.] // Biomater. Advanced. 2022. V.137. Art.212810.
3. Zhang, G. Oxide ceramic coatings with amorphous/nano-crystalline dual-structures prepared by micro-arc oxidation on Ti-Nb-Zr medium entropy alloy surfaces for biomedical applications / G. Zhang [et al.] // Ceramics Intern. 2023. V.49. №11. P.18114—18124.
4. Munir, K. Mechanical, corrosion, nanotribological, and biocompatibility properties of equal channel angular pressed Ti-28Nb-35,4Zr alloys for biomedical applications / K. Munir [et al.] // Acta Biomaterialia. 2022. V.149. P.387—398.
5. Biesiekierski, A. A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys / A. Biesiekierski [et al.] // Acta Biomaterialia. 2012. V.8. №5. P.1661—1669.
6. Alferi, D. Influence of the manufacturing process on the corrosion and mechanical behavior of Esophageal stents / D. Alferi [et al.] // Metals. 2023. V.13. №9. Art.1542.

7. *Elsisy, M.* Materials properties and manufacturing processes of nitinol endovascular devices / M. Elsisy, Y. Chun // *Bio-Materials Prototyping Applications in Medicine*. 2021. P.59—79.
8. *Nasakina, E.O.* Ion release and surface characterization of nanostructured nitinol during long-term testing / E.O. Nasakina [et al.] // *Nanomaterials*. 2019. V.9. №11. Art.1569.
9. *Li, S.* Effect of thermo-mechanical treatment on microstructural evolution and mechanical properties of a superelastic Ti–Zr-based shape memory alloy / S. Li, M. Choi, T. Nam // *Mater. Sci. Eng. A*. 2020. V.789. Art.139664.
10. *Chen, L.Y.* Recent development in beta titanium alloys for biomedical applications / L.Y. Chen, Y.W. Cui, L.C. Zhang // *Metals*. 2020. V.10. №9. Art.1139.
11. *Abdel-Hady M.* Phase stability change with Zr content in β -type Ti-Nb alloys / M. Abdel-Hady [et al.] // *Scripta Materialia*. 2007. V.57. №11. P.1000—1003.
12. *Chui, P.* Mechanical properties and corrosion behavior of β -type Ti-Zr-Nb-Mo alloys for biomedical application / P. Chui [et al.] // *J. Alloys and Compounds*. 2020. V.842. Art.155693.
13. *Ji, P.F.* Effect of Nb addition on the stability and biological corrosion resistance of Ti-Zr alloy passivation films / P.F. Ji [et al.] // *Corros. Sci.* 2020. V.170. Art.108696.
14. *Fellah, M.* Investigating the effect of Zr content on electrochemical and tribological properties of newly developed near β -type Ti-alloys (Ti-25Nb-xZr) for biomedical applications / M. Fellah [et al.] // *J. Sci. : Advanced Mater. and Devices*. 2024. Art.100695.
15. *Martins, D.Q.* Effects of Zr content on microstructure and corrosion resistance of Ti-30Nb-Zr casting alloys for biomedical applications / D.Q. Martins [et al.] // *Electrochimica Acta*. 2008. V.53. №6. P.2809—2817.
16. *Hoppe, V.* Assessment of mechanical, chemical, and biological properties of Ti-Nb-Zr alloy for medical applications / V. Hoppe [et al.] // *Materials*. 2020. V.14. №1. P.126.
17. *Josephs-Spauldin, J.* Medical device sterilization and reprocessing in the era of Multidrug-Resistant (MDR) bacteria : issues and regulatory concepts / J. Josephs-Spauldin, O.V. Singh // *Frontiers in Medical Technol.* 2021. V.2. Art.587352.
18. *Amankwah, S.* Assessment of phage-mediated inhibition and removal of multidrug-resistant *Pseudomonas aeruginosa* biofilm on medical implants // S. Amankwah [et al.] // *Infection and Drug Resistance*. 2022. P.2797—2811.
19. *Fabritius, M.* Antimicrobial silver multilayer coating for prevention of bacterial colonization of orthopedic implants / M. Fabritius [et al.] // *Materials*. 2020. V.13. №6. Art.1415.
20. *El-Telbany, M.* Antibacterial and anti-biofilm activity of silver nanoparticles on multi-drug resistance *pseudomonas aeruginosa* isolated from dental-implant / M. el-Telbany, A. el-Sharaki // *J. Oral Biology and Craniofacial Research*. 2022. V.12. №1. P.199—203.
21. *Sui, J.H.* Effect of diamond-like carbon (DLC) on the properties of the NiTi alloys / J.H. Sui, W. Cai // *Diamond and Related Materials*. 2006. V.15. №10. P.1720—1726.
22. *Shabalovskaya, S.A.* The influence of surface oxides on the distribution and release of nickel from Nitinol wires / S.A. Shabalovskaya [et al.] // *Biomaterials*. 2009. V.30. №4. P.468—477.
23. *Бусев, А.И.* Руководство по аналитической химии редких элементов / А.И. Бусев, В.Г. Типцова, В.М. Иванов. — М. : Химия, 1978. 432 с.
24. *Thompson, M.P.* Handbook of inductively coupled plasma spectrometry / M.P. Thompson, J.N. Walsh. — N.-Y. : Blackie, 1989. 316 p.
25. *Седых, Э.М.* Определение титана, циркония и кремния методом АЭС-ИСП в экспериментальных геохимических растворах / Э.М. Седых, Н.П. Старшинова, Л.С. Медведева // *Зав. Лаб. Диагностика материалов*. 2013. Т.79. №2. С.19—22.
26. *Шалыгина, Л.В.* Определение тантала в сталях методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Л.В. Шалыгина, Г.Н. Попкова // *Зав. лаб. Диагностика материалов*. 2023. Т.89. №2 (II). С.65—69.
27. *Черникова, И.И.* Разработка методики анализа железорудного сырья методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / И.И. Черникова [и др.] // *Зав. Лаб. Диагностика материалов*. 2022. Т.88. №2. С.21—29.
28. *Романова, Н.Б.* Определение вольфрама, титана, молибдена, ниобия, ванадия в сталях и сплавах на никелевой основе методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Н.Б. Романова [и др.] // *Зав. лаб. Диагностика материалов*. 2013. Т.79. №3. С.3—7.
29. ГОСТ Р ИСО 22033—2014. Сплавы никелевые. Определение содержания ниобия. Спектрометрический метод атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой. — М. : Стандартинформ, 2015. 115 с.
30. *Лазарев, А.И.* Справочник химика-аналитика / А.И. Лазарев, И.П. Харламов, П.Я. Яковлев. — М. : Металлургия, 1976. С.121—125.
31. *Van de Wiel, H.J.* Determination of elements by ICP-AES and ICP-MS / H.J. van de Wiel // *National Institute of Public Health and the Environment (RIVM) (Bilthoven, The Netherlands)*. 2003. P.1—19.
32. *Чудинов, Э.Г.* Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой / Э.Г. Чудинов // *Итоги науки и техники. Сер. : Аналитическая химия*. — М. : ВИНТИ, 1990. Т.2. 253 с.
33. *Гибало, И.М.* Аналитическая химия ниобия и тантала / И.М. Гибало. — М. : Наука, 1967. 354 с.
34. *Елинсон, С.В.* Аналитическая химия циркония и гафния / С.В. Елинсон, К.И. Петров. — М. : Наука, 1965. 242 с.
35. *Лучинский, Г.П.* Химия титана / Г.П. Лучинский. — М. : Химия, 1971. 471 с.
36. *Пятницкий, И.В.* Аналитическая химия серебра / И.В. Пятницкий, В.В. Сухан. — М. : Наука, 1975. 264 с.
37. *Полякова, Е.В.* Влияние матричного элемента и кислоты на аналитические сигналы в атомно-эмиссионной спектроскопии с азотной микроволновой плазмой / Е.В. Полякова, Ю.Н. Номероцкая, А.И. Сапрыкин // *Журн. аналитической химии*. 2020. Т.75. №4. С.333—337.

УДК 661.665:66.091:669.35.154

ВЛИЯНИЕ КОБАЛЬТА НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ WC-Cu, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ВИБРАЦИИ¹

©2024 г. Л.Е. Бодрова, А.Б. Шубин, Э.Ю. Гойда, О.М. Федорова

*ФГБУН Институт металлургии (ИМЕТ) УрО РАН, Екатеринбург
E-mail: bodrova-le@mail.ru**Поступила в редакцию 21 марта 2024 г.**После доработки 24 июня 2024 г. принята к публикации 9 июля 2024 г.*

Получены композиты WC-Cu-Co жидкофазной пропиткой разных композиций некомпактированных порошков с применением предкристаллизационной вибрации. Методами рентгеноструктурного анализа и рентгеноспектрального микроанализа исследованы структура, фазовый и химический составы. Измерены износостойкость и твердость композитов. Проанализировано влияние кобальта и способа его введения в расплав на структурообразование и свойства полученных композитов. Показана возможность упрочнения сплава кобальтом как в одностадийном процессе получения композитов WC-Cu-Co, так и при жидкофазной пропитке WC прекурсорным сплавом Cu-Co. Высказаны и обоснованы предположения о причинах улучшения смачиваемости WC в системе WC-Cu-Co и возможности подавления образования хрупкой η-фазы $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ без нарушения стехиометрии по углероду.

Ключевые слова: жидкофазное спекание; композит WC-Cu-Co; низкочастотная вибрация; смачиваемость; взаимодействие; двойные карбиды.

Композиты составов W-Cu и WC-Cu обладают высокими тепло- и электропроводностью, ударной вязкостью, хорошей износостойкостью, коррозионной и электроэрозионной стойкостью. Тенденция к частичной или полной замене вольфрама его карбидом WC обусловлена тем, что присутствие «скрытого» углерода обеспечивает композитам более высокие функциональные свойства [1—6].

В работе [4] композиты составов Cu-WC(5—30 об.%) для использования их в качестве износостойких покрытий на меди получали твердотельным спеканием при 1000 °С. Однако ожидаемые положительные результаты были занижены по причине высокой пористости межфазных границ, в том числе из-за недостаточно высокой смачиваемости WC/Cu.

Для повышения смачиваемости WC/Cu в работе [3] в Cu-связку добавляли частицы

нержавеющей стали. Возможность улучшения смачивания WC медью при ее легировании кобальтом была показана также в работе [5]. По данным обзорной статьи [7] вопросами повышения физико-механических свойств композитов Cu-WC при замене Cu-матрицы биметаллической системой Cu-Co с разным соотношением Cu:Co занимались многие исследователи. Для улучшения механических свойств цементированных карбидов на основе WC и замены кобальта более дешевыми и безопасными металлами и в настоящее время продолжают активные поиски связующих, альтернативных кобальту. В обзоре [8] сообщается, что для дальнейшего развития технологии твердых сплавов перспективным является замена кобальтовой связки высокоэнтропийными сплавами (ВЭС). Так, в работе [9] исследованы ВЭС-связки для WC, содержащие Cu и Co ($\text{Co}_x\text{FeNiCrCu}$), альтернативные кобальту.

Хорошая совместимость порошка WC-12Co и Cu-подложки выявлена в работе [10] при получении плотного покрытия толщиной 541 мкм на меди, обеспечивающего по-

¹Работа выполнена по государственному заданию ИМЕТ УрО РАН (тема в ЕГИСУ НИОКТР №122020100287-1). Результаты получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Урал-М».

вышение твердости медной пластины в 5,2 раза.

Актуальной на рынке производства композитов остается также проблема удешевления технологии получения металлокерамических композитов. Обзор большинства способов производства композитов представлен в работах [7, 11—13].

В ИМЕТ УрО РАН продолжается работа по развитию оригинального экспресс-метода жидкофазного спекания (ЖФС) некомпактированных порошков металлическим расплавом при использовании предкристаллизационной низкочастотной вибрации (НЧВ) их композиций.

В проведенных нами ранее исследованиях таким методом получены и исследованы композиты WC-Cu с однородной бескаркасной упаковкой карбидных частиц в меди [14]. Далее с целью повышения твердости Cu-матрицы в условиях, аналогичных получению композитов WC-Cu, изучалось взаимодействие дисперсного кобальта с расплавом меди [15]. Была показана эффективность дисперсионного упрочнения медной матрицы при разных вариантах подготовки и компоновки исходных материалов.

Данная работа — продолжение указанных исследований с целью изучения вариантов синтеза композитов WC-Cu-Co в условиях предкристаллизационной НЧВ для оптимизации структуры последних и улучшения их свойств.

Материалы и методики экспериментов.

Для получения сплавов использовали прутки меди М00 (производство ЗАО «Кыштымский медеэлектролитный завод»), порошки: карбида WC С1 (ОАО «Кировградский завод твердых сплавов»), меди МПС-1 и кобальта электролитического (ООО «НПП На-

ука» г. Екатеринбург, порошок получен из пластины кобальта К0 (ГОСТ 123—2018)). Исходные порошки не измельчали с целью визуализации химических процессов.

В тигель-изложницу из графита послойно загружали порошки и/или слитки меди, кобальта и карбида WC в разной последовательности. Тигель-изложницу с компонентами сплава помещали в печь сопротивления. В рабочее пространство печи подавался аргон. Печь нагревали до 1300—1350 °С и после выдержки 20 мин проводили НЧВ обработку (~80 Гц) тигля с композициями в течение 10 мин. Далее нагрев печи и вибрационное воздействие отключали, тигель извлекали из печи и охлаждали на воздухе.

Сплавы WC-Cu и WC-Cu-Co получали в виде цилиндрических слитков диаметром 8—10 и высотой 30—34 мм. Условия получения композитов приведены в таблице. Для образца сравнения, полученного по схеме сплава 1, виброобработка не проводилась.

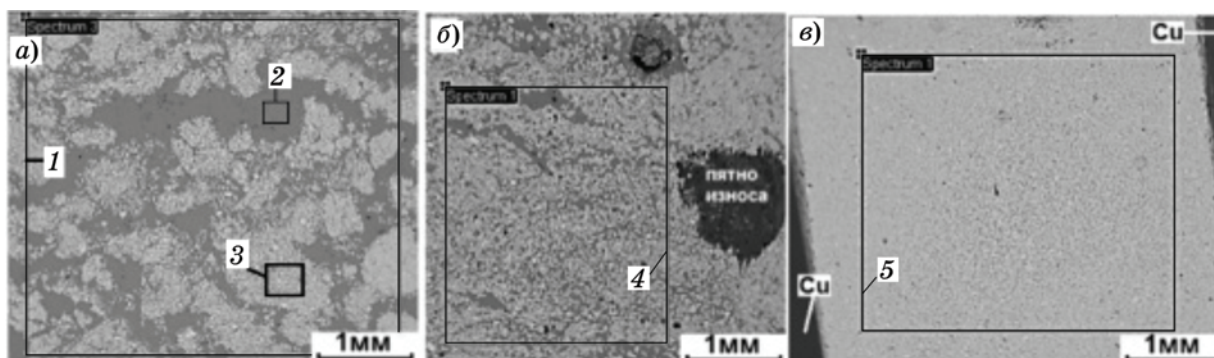
Шлифы готовили в продольном разрезе слитков с использованием комплекса пробоподготовки Tegramin-30 фирмы Struers. Структуру сплавов и элементный состав фаз исследовали методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Carl Zeiss EVO 40 XVP (с приставкой для химического микроанализа Oxford Instruments INCAX-Act) и на оптическом микроскопе Olympus GX-51 с программным обеспечением SIAMS-700.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) выполнен на дифрактометре XRD-7000 Shimadzu в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с использованием приставки для вращения шлифа в горизонтальной плоскости со скоростью 30 мин⁻¹ для снижения влияния текстуры.

Условия получения композитов и их характеристики

Сплав	Исходные компоненты в тигле сверху вниз (цифры — мас.%)	$t_{\text{НЧВ}}$, °С	Co, мас. % (ат. %)	WC, мас. % (ат. %)	ЭЯ(Cu), $\times 10^{-3}$ нм ³	НВ, МПа	Убыль массы при износе, $\times 10^{-3}$ г
1	WC/Co/Cu	1300	3,9 (4,6)	42 (32)	47,39	—	—
2	Cu/[90WC+3Co+7Cu] ^{с.п} /Cu	1350	1,2 (1,3)	58 (47)	47,33	—	5
3	(Cu,Co) /WC/ (Cu,Co)	1350	1,8 (2,6)	68 (58)	47,31	2400	5
4	Cu/[90WC+10Cu] ^{с.п} /Cu	1300	—	54 (44)	47,52	1400	30
5	Cu/WC/Cu	1300	—	69 (60)	47,52	2030	10

Примечания. Верхний индекс с.п — смесь порошков; ЭЯ — элементарная ячейка. Измерение твердости в композитах с неоднородным распределением карбидов не проводили.



Фиг. 1. Микроструктура композитов 1 (а), 2 (б) и 3 (в). Рамками 1–5 выделены площади, исследованные на элементный состав композита

Твердость композитов по Бринеллю ($HB_{187,5}$) измеряли на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z050 по ГОСТ 9012—59 при нагрузке 187,5 кг и диаметре шарика 2,5 мм.

Испытания на износостойкость проводили на модернизированной машине трения модели 2070 с цифровым блоком измерения параметров СМТ-1М по схеме неподвижная колодка (образец)—жесткий вращающийся диск (контртело) в соответствии с ГОСТ 23.208—79; 30479—97; 50740—95. Для сравнительного анализа степени износа образцов соблюдалось постоянство параметров, характеризующих работу машины трения: скорость вращения контртела 100 мин^{-1} , нагрузка на образец 50 Н. Для каждого из образцов были изготовлены контртела из однородной цилиндрической заготовки диаметром 52,97 мм (сталь ШХ15). Все диски были подвергнуты закалке с охлаждением в воде для получения твердости 62 HRC и последующему шлифованию торца контртела до шероховатости $Ra_{2,0-2,5} \text{ мкм}$ (ГОСТ 2789—73). Образцы истирались в течение 20 мин. До и после испытания образцы взвешивали на весах MWP-150 (класс точности II по ГОСТ 24104—2001). Погрешность измерений не превышает 5%.

Результаты экспериментов. Макроструктура слитков представлена слоями из медного сплава и слоя композиционного сплава WC-(Cu,Co). В работе исследованы слои, насыщенные карбидами (композиты). В композитах 1, 2 металлическая матрица заполнена разноразмерными скоплениями карбидов, в композитах 3—5 карбиды распределены в матрице равномерно и плотно (фиг. 1).

Структура композитов 1, 2 сформировалась при пропитке расплавом меди двух разнородных порошков WC и Co, а структура

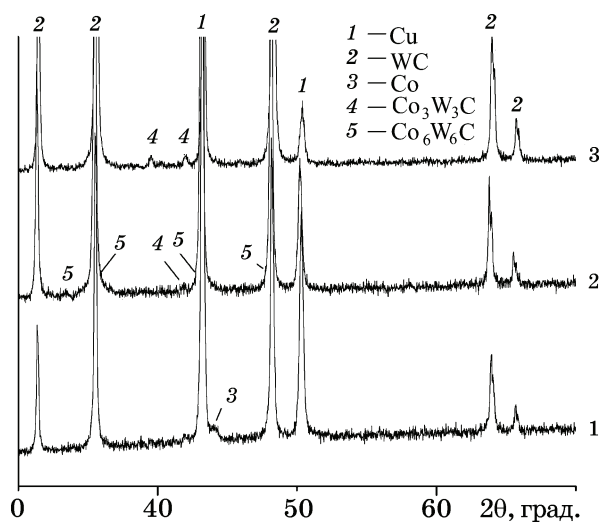
композитов 3—5 — при пропитке порошка WC расплавом меди или сплавом-прекурсором Cu(Co). Прекурсорный сплав получен переплавом медного прутка с порошком кобальта в течение 30 мин при $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ (в условиях механического перемешивания).

Все композиты, полученные с использованием НЧВ, имеют низкую пористость ($\leq 1-3\%$). Пористость композита сравнения, полученного без вибрации, высокая (5—8%), вследствие чего он был исключен из дальнейших исследований.

Исследование химического состава композитов проведено методом РСМА для относительно больших площадей анализа, показанных на фиг. 1. Содержание WC и Co в них представлено в таблице.

На фиг. 2 приведены дифрактограммы композитов 1—3, содержащих кобальт. На них присутствуют линии WC и Cu, а также слабые и очень слабые линии ГЦК-Co и двойных карбидов Me_6C и $Me_{12}C$ ($Me = W, Co$).

Объемы ЭЯ в композитах 4, 5 (Cu-WC) совпадают с объемом ЭЯ исходной литой



Фиг. 2. Дифрактограммы композитов 1—3

меди ($47,52 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$). При растворении кобальта в меди объем ее ЭЯ снижается (композиции 1—3), так как атомный радиус кобальта меньше, чем у меди (0,125 и 0,128 нм соответственно). Однако прямой связи объема ЭЯ с общим содержанием кобальта в сплавах не наблюдается.

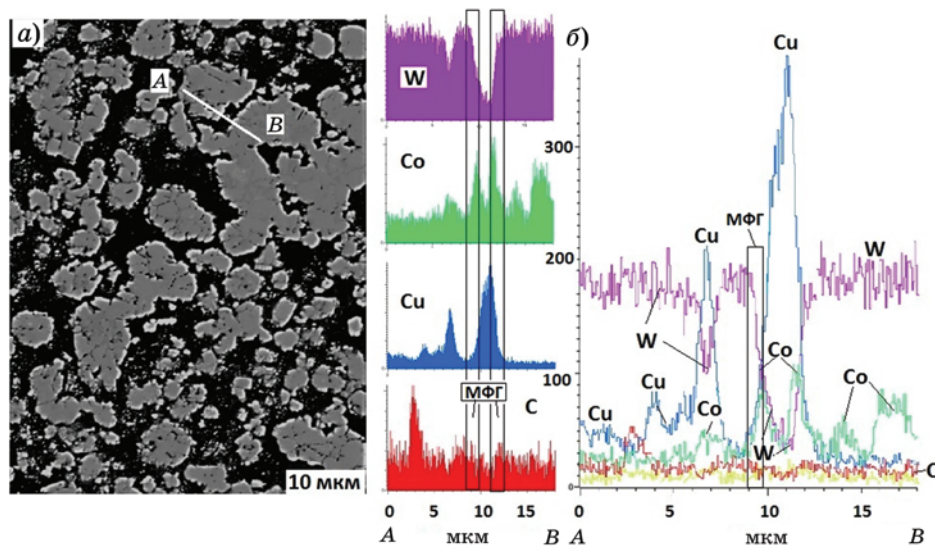
При значительном различии в макро-структуре микроструктура образцов однотипна: частицы карбидов разделены слоями матрицы и не образуют жесткого каркаса; видны отдельные спекшиеся между собой бесформенные образования.

Композит 1. По данным РСА и РСМА кобальт в композите 1 находится в составе твердых растворов $\text{Cu}(\text{Co})$ и $(\text{Co})^2$. На фиг. 3 показана микроструктура одного из скоплений WC в матрице Cu-Co (области 3 и 2 на фиг. 1, а). Распределение элементов вдоль линии сканирования AB, проходящей через две крупные карбидные частицы и матрицу между ними, показано на фиг. 3, б. Из кривых распределения элементов видно, что со-

структурные образования отмечены в работе [16] при исследовании взаимодействия в двойной псевдосистеме WC-Co.

Из данных на фиг. 3 следует, что на МФГ WC/Cu одновременно присутствуют все четыре элемента — W, Co, Cu и C. Сведений о химическом взаимодействии WC и Cu в литературе нами не обнаружено, что позволяет утверждать, что медь входит в поверхностные слои WC в составе твердых растворов $\text{Cu}(\text{Co})$. По-видимому, этот факт, отмечаемый в разных работах, и является причиной повышения смачиваемости карбида WC медью в результате легирования ее кобальтом.

Композит 2. Результаты химического взаимодействия компонентов композита 2 показаны на одной из крупных частиц (линия сканирования ~50 мкм) со сложной ячеистой структурой (фиг. 4). И само зерно, и каждая ячейка имеют субструктуру ядро/оболочка. Цвет всех оболочек более темный, чем у центров (ядра) ячеек, т.е. в оболочке содержится меньшее количество вольфрама.



Фиг. 3. Композит 1: а — микроструктура одного из макроскоплений WC в матрице Cu-Co (черная фаза); б — распределение элементов вдоль линии сканирования AB: МФГ — межфазная граница

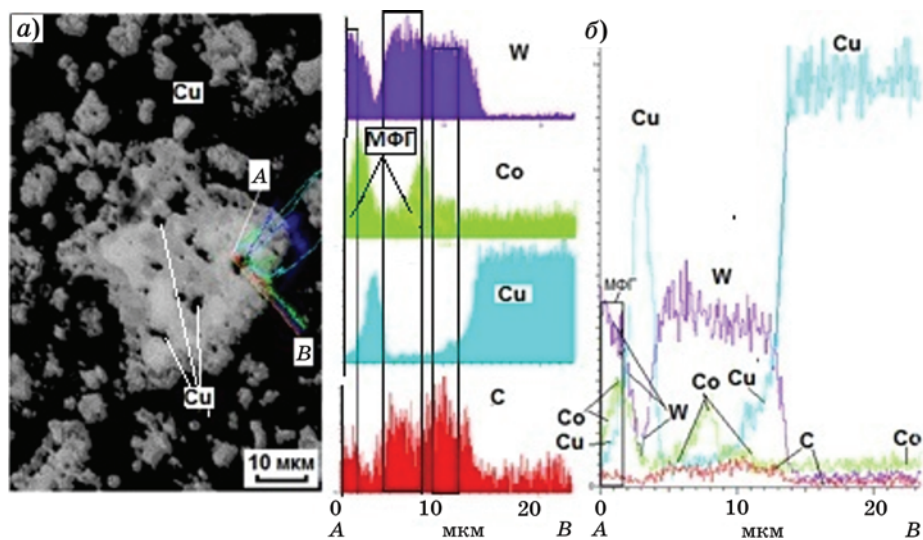
держание кобальта в меди равномерное и достаточно высокое, а в карбиде WC оно имеет несколько пиков. При этом максимальные значения содержания кобальта приходятся не на Cu-фазу, а на МФГ WC/Cu.

Максимумы интенсивности кобальта, находящиеся внутри зерен WC, указывают на несплошность крупных зерен и существование внутри них его прослоек. Подобные

$${}^2(\text{Co}) = \text{Co}(\text{Cu}) + \text{Co}(\text{WC}).$$

Локальные включения меди на площади всей карбидной частицы также указывают на ее неоднородность (ячеистость), так как находятся на границах ячеек.

Линия сканирования состава AB пересекает две ячейки и выходит на матрицу (см. фиг. 4). При переходе с одной ячейки на другую меняется характер распределения Co и W. Из кривых распределения элементов видно, что максимальное содержание кобальта находится на МФГ включение Cu/WC и на



Фиг. 4. Фрагмент микроструктуры в фазовом контрасте (BSD) композита 2 (а) и распределение элементов вдоль линии сканирования АВ (б)

границе ядро/оболочка. В отличие от композита 1 содержание кобальта в медной матрице ниже, чем в карбидах.

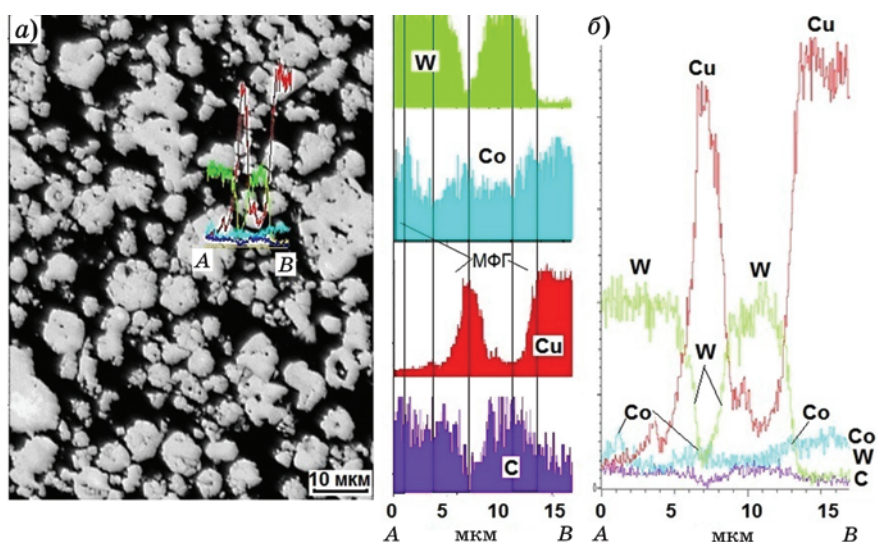
По трем всплескам содержания углерода и кобальта на линии сканирования по области WC можно предположить наличие двойных карбидов разного состава. На дифрактограмме композита 2 карбид W_6Co_6C обнаруживается по утолщениям нижней части пиков WC ($2\theta \approx 35,8$ и $47,5$ град.) и Cu ($2\theta \approx 43,3$ град.), а к карбиду W_3Co_3C относится очень слабый пик при $2\theta \approx 42,5$ град.

На МФГ карбид/матрица (аналогично композиту 1) спектры W, Co, Cu и C накладываются один на другой. Здесь могут на-

ходиться двойные карбиды в виде механической смеси с твердым раствором Cu(Co).

Композит 3. Микроструктура композита 3 отличается от микроструктур композитов 1, 2 однородным распределением WC по всему композиту (см. фиг. 1). По данным PCA кобальт находится в составе двойного карбида Co_3W_3C и в твердом растворе Cu(Co).

На фиг. 5 показано изменение состава фаз вдоль линии сканирования через два карбидных зерна разного размера и окружающую их матрицу. Анализ кривых интенсивности показывает, что содержание кобальта в меди и в WC различается не так значительно, как в композитах 1 и 2. На поверхности зерен



Фиг. 5. Микроструктура в фазовом контрасте (BSD) композита 3 (а) и распределение элементов вдоль линии сканирования АВ (б)

WC содержание кобальта (в отличие от композита 1) ниже, чем в меди, и ниже, чем в композитах 1 и 2. К двойному карбиду может относиться небольшой пик интенсивности кобальта на более крупном зерне WC.

Композиты 4 и 5. Структура этих композитов с однородным распределением карбида в металлической матрице аналогична композиту 3. Это позволяет корректно измерить их твердость. В отсутствие прекурсорного разбавления WC порошком меди формируется структура с более высоким содержанием WC (69 и 54 мас.% соответственно, см. таблицу).

Твердость и износостойкость. Для композитов 2—5 эти данные приведены в таблице. Видно, что в композитах без кобальта твердость и износостойкость коррелируют с содержанием карбида. При этом при одинаковой структуре и равном содержании WC в композитах 3 и 5 добавка 1,8 мас.% Co повысила твердость композита 3 на 18%, а износостойкость в 2 раза.

Из-за отсутствия жесткого карбидного каркаса твердость композитов с однородной упаковкой WC недостаточно высока для таких больших его содержаний. Однако она сопоставима с твердостью композитов с аналогичной структурой, полученных, например, в работе [17], где композит Cu-WC(62%) имеет твердость 241 HB.

Неожиданным результатом является высокая износостойкость композита 2, так как содержание в нем WC и Co ниже, чем в сплаве 3 с такой же износостойкостью, а распределение карбидов в структуре неоднородно.

Обсуждение результатов. Диаграмма состояния системы W-C-Cu-Co в настоящее время неизвестна. Достаточно хорошо изучены подсистема W-C-Co и псевдосистема WC-Co, а также Cu-Co. В температурном интервале 1300—1400 °C в системе W-Co-C при избытке углерода существует обширная область γ -твердых растворов Co(WC), области WC и свободного углерода. При недостатке углерода сплавы содержат интерметаллиды, полукарбид W_2C , двойные карбиды, стабильные и нестабильные двойные и тройные эвтектики.

Существование двойных карбидов Me_6C и $Me_{12}C$ отмечено в разных работах [3, 8, 16, 18]. В исследованиях было показано, что η -фаза Co_3W_3C нестабильна и ниже 1100—1200 °C распадается с образованием Co_6W_6C ,

WC и Co. На практике присутствие двойного η -карбида Co_3W_3C в сплавах считается нежелательным из-за его хрупкости.

В равновесных условиях в наших сплавах возможно образование только WC и твердых растворов γ -Co(WC) и Cu(Co). Обнаруженные нами двойные карбиды могут быть следствием высокой скорости охлаждения или потери части углерода. В процессе синтеза сплавов при нагреве исходных компонентов химические взаимодействия происходят в несколько стадий, частично перекрывающих одна другую.

На первой стадии нагрева происходит твердофазное взаимодействие частиц Cu+Co и WC+Co с образованием в зонах их контактов твердых растворов (Cu) и (Co). При дальнейшем нагреве последовательно появляются несколько жидких фаз: расплав Cu при $t > 1083$ °C → расплавы эвтектического состава Cu-Co и WC-Co при $t > 1112$ и > 1340 °C соответственно.

Действие вибрации при 1300 °C, так же как и появление жидких фаз, интенсифицирует все диффузионные перемещения и химические взаимодействия в системе. Жидкие непрерывные слои Cu и (Cu) не только смачивают частицы WC, но и выполняют роль диффузионных каналов для миграции атомов кобальта, активируя их взаимодействие с WC. Происходит металлизация поверхности частиц WC кобальтом с появлением твердых растворов и/или двойных карбидов.

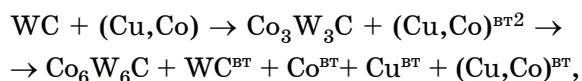
Наиболее интересным представляется различие в структурном состоянии кобальта в композите 1, полученном только за счет диффузии, и в композите 3, полученном с использованием связки-прекурсора со структурой твердого раствора (Cu,Co).

На наш взгляд, различие можно объяснить следующим образом. В композите 1 до появления жидких фаз взаимодействие частиц WC и Co происходило только в узкой зоне контакта их слоев, поэтому количество металлизированных частиц карбидов должно быть небольшим.

Появившийся расплав меди перемещается по капиллярным каналам между частицами WC и Co, обволакивает их и создает первые межфазные слои. В результате этого формируется барьерный слой из меди на поверхности частиц WC, тормозящий взаимодействие WC и Co.

Появившийся далее гомогенный расплав Cu(Co) также перемещается по капиллярным каналам, создавая следующие межфазные слои, обогащенные кобальтом, и инициирует этим начало жидко-твердого взаимодействия WC и Co с образованием твердого раствора Co(WC).

В процессе синтеза композита 3 твердофазного взаимодействия WC и Co не происходило. Расплавление связки Cu-Co и ее капиллярное перемещение между частицами карбида обеспечило их смачивание и взаимодействие через прямой контакт WC и атомарного Co из расплава Cu-Co. В результате химического взаимодействия первоначально должен образоваться двойной карбид состава Co_3W_3C , а при дальнейшем охлаждении ниже $1100\text{ }^\circ\text{C}$ — Co_6W_6C :



где верхний индекс «вт» — вторичная фаза.

На дифрактограмме композита 3 хорошо видны линии более высокотемпературного двойного карбида Co_3W_3C , т.е. композит 3 сохранился в более неравновесном состоянии, чем композит 1.

В композите 2 должны происходить твердофазные взаимодействия контактирующих частиц WC и Co, аналогичные протекающим в композите 1. В исходном состоянии проводилось механическое перемешивание порошков, в результате чего число твердофазных контактов WC и Co должно быть выше, чем в композите 1. Следовательно, двойных карбидов должно образоваться больше, чем в композите 1. И действительно, на дифрактограмме композита 2 есть линии двойных карбидов, несмотря на то, что отношение Co/WC в нем намного меньше, чем в композите 1. Это подтверждает предложенную выше версию причин различия в механизмах металлизации кобальтом поверхности WC.

Из представленных результатов видно, что при использованном способе легирования WC кобальтом имеется возможность управления как структурой композитов, так и последовательностью образования в них разных двойных карбидов. В этом направлении предполагается провести дальнейшие исследования по получению опытных образцов WC-Cu-Co с предварительным измельчением исходных порошков и соответствующей

термической обработкой полученных композитов с целью дальнейшего улучшения их свойств.

Выводы. 1. Получены модельные композиты Cu-WC(42-69%)-Co(1-4%) с бескаркасной упаковкой карбидов. Применение предкристаллизационной низкочастотной вибрации и отсутствие стадии получения жесткого каркаса из частиц WC обусловили отсутствие закрытых пор, низкую ($\leq 1-3\%$) общую пористость композитов и кратковременность их синтеза.

2. Отмечено, что кобальт в композитах распределен между матрицей, обеспечивая ее дисперсионное упрочнение, и поверхностным слоем частиц WC в виде механической смеси WC, Cu(Co) и двойных карбидов WC_3Co_3C или WC_6Co_6C . Высказано предположение, что присутствие кобальта в расплаве меди на межфазной границе карбид/матрица является причиной известного повышения смачиваемости частиц WC расплавом меди.

3. Присутствие двойных карбидов зависит от условий получения композитов. Равновесные процессы перехода $Me_{12}C \rightarrow Me_6C$ ускоряются при пропитке прекурсорным расплавом Cu-Co и тормозятся при пропитке порошков WC и Co расплавом меди. По давлению образования Co_3W_3C в одинаковых термовременных условиях может быть связано с первоначальным обволакиванием частиц WC расплавом меди, а затем расплавом Cu(Co). Сохранение в составе композита WC-Cu-Co хрупкого карбида Co_3W_3C приводит к снижению его износостойкости (выкрашивание при истирании).

4. Сочетание наиболее высоких значений износостойкости и твердости имеет композит состава (мас.%) 68WC-30Cu-2Co, полученный пропиткой порошка WC прекурсорным сплавом Cu-4Co в фазовом состоянии Cu(Co).

5. Все композиты WC-Cu-Co сохраняют потенциал дальнейшего упрочнения при измельчении исходных порошков WC и Co, повышении скорости охлаждения и соответствующей термической обработке полученных композитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang, Qiao. Microstructure and properties of W-Cu composites reinforced by in-situ synthesized WC particles in surface layer / Qiao Zhang, Bin Yang, Zheng Chen, Nan Deng, Baojiang Chen, Shuhua Liang // J. Mater. Res. Techn. 2024. V.29. P.2835—2842.

2. Zhang, Qiao. Microstructure and properties of W-25wt%Cu composites reinforced with tungsten carbide produced by an in situ reaction // Qiao, Zhang, Yu Cheng, Baojiang Chen, Shuhua Liang, Longchao Zhuo // *Vacuum*. 2020. V.177. Art.109423.
3. Cardoso, J.P. WC-Cu (AlSi304) composites processed from high energy ball milled powders / J.P. Cardoso, J. Puga, A.M. Ferro Rocha, C.M. Fernandes, A.M.R. Senos // *Intern. J. Refr. Metals & Hard Mater.* 2019. V.84. Art.104990. [https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.84\(2019\).104990](https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.84(2019).104990).
4. Cabezas-Villa, J.L. Constrained sintering and wear properties of Cu-WC composite coatings / J.L. Cabezas-Villa, L. Olmos, H.J. Vergara-Hernández, O. Jiménez, P. Garnica, D. Bouvard, M. Flores // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2017. P.2214—2224. DOI : 10.1016/S1003-6326(17)60247.
5. Silva, V.L. Copper wettability on tungsten carbide surfaces / V.L. Silva, C.M. Fernandes, A.M.R. Senos // *Ceramics Intern.* 2016. P.1191—1196. Available online at www.sciencedirect.com
6. Shinoda, i Yu. Development of creep-resistant tungsten carbide copper cemented carbide / Yu. Shinoda, Yu. Yanagisawa, T. Akatsu1, F. Wakai1, H. Fujii // *Mater. Trans.* 2009. V.50. №6. P.1250—1254. — (Special Issue on Joining Technology for New Metallic Glasses and Inorganic Materials). DOI : 10.2320/matertrans.ME20080.
7. Aramian, A. A review of additive manufacturing of cermets / A. Aramian, N. Razavi, Z. Sadeghian, F. Berto // *Additive Manufacturing*. 2020. V.33. Art.101130. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101130>. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).creativecommons.org/licenses/by/4.0).
8. Straumal, B. WC-Based cemented carbides / B. Straumal, I. Konyashin // *High Entropy Alloyed Binders : A review. Metals*. 2023. №13. P.171. <https://doi.org/10.3390/met13010171>. Academic Editor : Francisco Gil Coury.
9. Chen, R. Development of cemented carbide with Co_xFeNiCrCu high-entropy alloyed binder prepared by spark plasma sintering // Chen R., Zheng S., Zhou R., Wei B., Yang G., Chen P., Cheng J. // *Intern. J. Refr. Met. Hard Mater.* 2022. V.103. Art.105751.
10. Jojith, R. Characterization and wear behaviour of WC-Co coated copper under dry sliding conditions / R. Jojith, N. Radhika, R. Vigneshwar Raja // *Tribology in Industry*. 2020. V.42. №2. P.327—336. DOI : 10.24874/ti.771.09.19.03.
11. Левашов, Е.А. История отечественных твердых сплавов / Е.А. Левашов, В.С. Панов, И.Ю. Коняшин // *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2017. №3. С.14—21. DOI : [dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-14-21](https://doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-14-21).
12. Sree Manu, K.M. Liquid metal infiltration processing of metallic composites : A critical review // K.M. Sree Manu, L. Ajay Raag, T.P.D. Rajan, Manoj Gupta, B.C. Pai // *Met. Mater. Trans. B*. 2016. V.47B. October. DOI: 10.1007/s11663-016-0751-5.
13. Garcia, J. Cemented carbide microstructures : a review / J. Carcia, V. Collado Cipres, A. Blomqvist, B. Kaplan // *Intern. J. Refr. Metals & Hard Mater.* 2019. V.80. P.40—68.
14. Бодрова, Л.Е. Структура и свойства слоистых композитов WC-Cu, полученных в условиях вибрации / Л.Е. Бодрова, Э.Ю. Гойда, А.Б. Шубин, О.А. Королев // *Персп. матер.* 2023. №10. С. 68—77. DOI : 10.30791/1028-978X-2023-10.
15. Бодрова, Л.Е. Взаимодействие дисперсного кобальта с расплавом меди в условиях низкочастотной вибрации / Л.Е. Бодрова, Э.Ю. Гойда, А.Б. Шубин, О.М. Федорова // *Металлы*. 2023. №6. С.81—89. DOI : 10.31857/S0869573323060101. — (Л.Е. Bodrova, E.Yu. Goida, A.B. Shubin, O.M. Fedorova / Interaction of dispersed cobalt with molten copper under low-frequency vibration // ISSN 0036-0295, Russian Metallurgy (Metally). 2023. №11. P.1648—1656. DOI : 10.1134/S0036029523110034).
16. Konyashin, I. Wettability of tungsten carbide by liquid binders in WC-Co cemented carbides : Is it complete for all carbon contents ? / I. Konyashin, A.A. Zaitsev, D. Sidorenko, E.A. Levashov, B. Ries, S.N. Konischev, M. Sorokin, A.A. Mazilkin, M. Herrmann, A. Kaiser // *Intern. J. Refr. Metals and Hard Mater.* 2017. V.62. P.134—148.
17. Hong, E. Tribological properties of copper alloy-based composites reinforced with tungsten carbide particles / E. Hong, B. Kaplin, Taehoon You, Min-Soo Suh, Yong-Suk Kim, H. Choe // *Contents Lists Available at Science Direct Wear*. 2011. V.270. P.591—597.
18. Курлов, А.С. Влияние температуры спекания на фазовый состав и микротвердость твердого сплава WC с Co (8 мас.% Co) / А.С. Курлов, А.А. Ремпель // *Неорган. матер.* 2007. Т.43. №6. С.685—691.

УДК 669.294:621.762.242:621.762.32

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ИЗМЕНЕНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ КАЛЬЦИЕТЕРМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ТАНТАЛА

©2024 г. В.М. Орлов, Т.Ю. Прохорова

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева — обособленное подразделение ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Академгородок, Апатиты, Мурманская обл.
E-mail: t.prokhorova@ksc.ru*

Поступила в редакцию 22 апреля 2024 г.

После доработки 11 июля 2024 г. принята к публикации 11 июля 2024 г.

Приведены результаты исследований влияния условий термической обработки (ТО) на изменение пористой структуры кальциетермических порошков тантала. Рассмотрены два вида ТО: в присутствии металла-восстановителя (Са или Mg) и высокотемпературная ТО в вакууме. Показано, что ТО в присутствии металла-восстановителя (как Са, так и Mg) приводит к увеличению доли поверхности, обеспечиваемой площадью пор с размерами <10 нм. При ТО кальциетермических порошков в вакууме укрупнение частиц происходит при температурах выше 1000 °С.

Ключевые слова: кальциетермическое восстановление; тантал; порошок; термическая обработка; удельная поверхность; пористость.

Порошки тантала, полученные восстановлением его пентоксида щелочноземельными металлами, характеризуются большой удельной поверхностью и низким содержанием примесей [1, 2]. Благодаря этим качествам они нашли широкое применение как материал для анодов танталовых конденсаторов [3]. При этом основная часть исследований тантала посвящена получению его порошков с использованием в качестве восстановителя магния. Поскольку реакция восстановления сопровождается выделением большого количества теплоты и адиабатическая температура по разным данным составляет от 2590 до 2885 °С [4, 5], восстановление ведут в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [3, 5—8] или парами магния [9—15]. Скорость подачи паров в зону реакции может регулироваться как применением инертного газа-носителя, так и изменением температуры реактора и остаточного давления инертного газа в нем. Восстановление пентоксида тантала кальцием в основном осуществлялось в расплаве СаCl₂ при температуре 1223 К [16, 17]. При этом получали порошки тантала с удельной

поверхностью 0,72—1,39 м²/г. Восстановлением пентоксида парами кальция в интервале температур 750—850 °С получены порошки тантала с удельной поверхностью 8—21 м²/г, характеризующиеся мезопористой структурой [18]. Порошки тантала, полученные непосредственно после выщелачивания побочных продуктов восстановления, не обладают всеми параметрами, необходимыми для их применения в качестве материала для изготовления анодов танталовых конденсаторов. Поэтому их подвергают ряду последующих технологических операций, в том числе дополнительной термической обработке (ТО) [19, 20].

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния условий ТО кальциетермических порошков тантала на изменение их удельной поверхности и пористой структуры.

Материал, методика экспериментов. Объектом исследования служили порошки тантала, полученные восстановлением парами кальция пентоксида тантала производства ОАО «Соликамский магниевый завод» (СМЗ). Для улучшения газопроницаемости

слоя загрузки в процессе восстановления пентоксид подвергали дополнительной ТО на воздухе в высокотемпературной печи сопротивления производства ООО «Сикрон». Нагрев до температуры выдержки 1300 °С вели со скоростью 4 °С/мин. Длительность выдержки 2 ч. Такой режим позволил укрупнить частицы практически в два раза (медианный диаметр увеличился с 9,0 до 17,3 мкм) и соответственно увеличить размеры пор в слое загрузки.

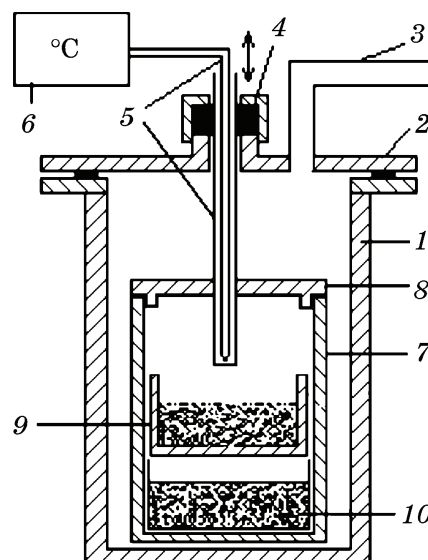
Принципиальная схема реактора восстановления объемом 9 л приведена на фиг. 1. Восстановление вели при температуре $t_{\text{восст}} = 850$ °С в динамическом режиме при постоянном вакуумировании реактора (остаточное давление 10 Па) в течение 3—7 ч. Для удаления оксида кальция реакционную массу в течение 1,5 ч обрабатывали 15%-ным раствором HNO_3 . Операцию осуществляли дважды, полученный порошок отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции раствора и сушили на воздухе при температуре 85 °С. Образовавшуюся после сушки плотную массу измельчали до крупности <400 мкм.

Режим ТО полученного танталового порошка осуществляли двумя способами: 1 — низкотемпературный в парах металла-восстановителя (раскисление), 2 — высокотемпературный в вакууме.

Низкотемпературную ТО проводили в реакторе восстановления. При использовании в качестве восстановителя кальция процесс вели в динамическом режиме при температуре 850 °С в течение 2 и 3 ч. Раскисление магнием проводили в статическом режиме при остаточном давлении аргона в реакторе 5 кПа, температуре 830 °С в течение 2 и 4 ч. Отмывку порошка от оксидов кальция и магния проводили так же, как и после восстановления. После сушки при температуре 85 °С порошок просеивали через сито с ячейкам 400 мкм.

Высокотемпературную ТО в вакуумной печи сопротивления вели в температурном диапазоне ($t_{\text{ТО}}$) от 900 до 1300 °С в течение 30 мин при остаточном давлении 1,5—3,0 мПа. Полученный спек измельчали до крупности 400 мкм.

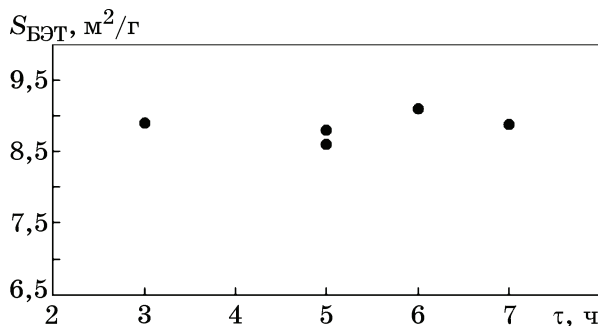
Определяли насыпную плотность порошков по ГОСТ 18318—94. Распределение частиц порошков по крупности анализировали на фотометрическом седиментометре ФСХ-



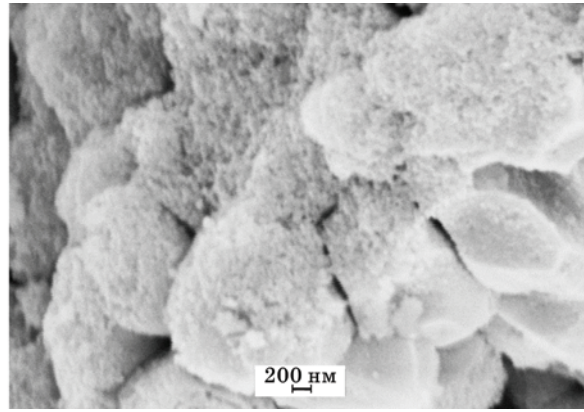
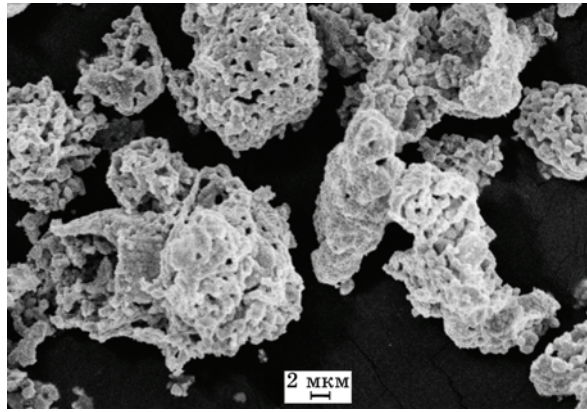
Фиг. 1. Принципиальная схема реактора для восстановления: 1 — реторта-реактор; 2 — крышка реторты с рубашкой водяного охлаждения; 3 — патрубок для вакуумирования и заполнения реактора аргоном; 4 — вакуумное уплотнение; 5 — термопара с чехлом; 6 — регулятор температуры ТЕРМОДАТ-13К5; 7 — реакционный стакан; 8 — крышка реакционного стакана; 9 — контейнер с восстанавливаемым материалом; 10 — контейнер с кальцием

6Ж производства ООО «ЛабНаучПрибор» (метод фотометрического седиментационного анализа (ФСА)). Величину удельной площади поверхности порошков измеряли адсорбционным статическим методом БЭТ (метод Брунауэра—Эммета—Теллера), параметры пористости — методом ВЖН (метод Barret—Joynner—Halenda (Баррет—Джойнер—Халенда)) на приборе Micromeritics TriStar II 3020. Особенности морфологии частиц порошков исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM LEO-420.

Результаты экспериментов и их обсуждение. Поскольку длительность выдержки в процессе кальциетермического восстановле-



Фиг. 2. Зависимость удельной поверхности порошков от длительности восстановления



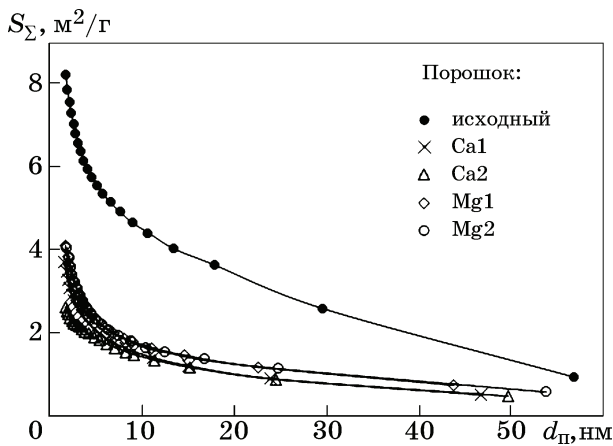
Фиг. 3. СЭМ-изображения кальциетермического порошка тантала с удельной поверхностью 8,5 м²/г

ния пентоксида тантала при температуре 850 °С практически не повлияла на удельную поверхность порошков (фиг. 2), для дальнейших исследований использовали порошок, полученный после 5 ч восстановления. В данном случае удельная поверхность порошка 8,6 м²/г, насыпная плотность 1,29 г/см³,

объем пор 0,0367 см³/г, средний размер пор 17,8 нм.

На фиг. 3 приведено СЭМ-изображение порошка. При большом увеличении видно, что его крупные частицы представляют собой конгломераты более мелких частиц. Известно, что порошки тантала, полученные восстановлением его оксидов парами магния и кальция, характеризуются мезопористой структурой. Распределение пор по размерам в исследуемом порошке приведено на фиг. 4.

Характеристики порошков, полученных после ТО в парах металла-восстановителя (раскисление), приведены в табл. 1. Как и предполагалось, такая ТО привела к уменьшению удельной поверхности, некоторому повышению насыпной плотности и снижению содержания кислорода. Если бы в реакторе не присутствовал восстановитель, содержание кислорода в порошке после ТО увеличилось бы в результате растворения кислорода естественного поверхностного оксида в металле и последующего при контак-



Фиг. 4. Суммарная площадь пор (S_{Σ}) в порошке тантала в исходном состоянии и после ТО в парах восстановителя

Таблица 1

Характеристики порошка тантала в исходном состоянии и после ТО в парах восстановителя

Порошок	Условия обработки		S , м ² /г	γ , г/см ³	$V_{п} \cdot 10^2$, см ³ /г	C_O , мас. %	Доля поверхности пор, %, размером	
	восстановитель	$t_{ТО}/\tau$, °С/ч					<10 нм	<5 нм
Исходный	—	—	8,6	1,29	3,665	2,2	48,4	35,1
Ca1	Ca	850/2	4,1	1,35	1,401	1,1	61,4	48,0
Ca2	Ca	850/3	3,7	1,33	1,645	1,1	59,0	47,9
Mg1	Mg	830/2	4,8	1,46	1,332	1,3	62,2	49,3
Mg2	Mg	830/4	4,4	1,53	1,595	1,1	62,0	46,6

Примечание: $t_{ТО}$, τ — температура и длительность обработки; S , γ — удельная площадь поверхности и насыпная плотность порошка тантала; $V_{п}$ — объем пор; C_O — содержание кислорода в порошке.

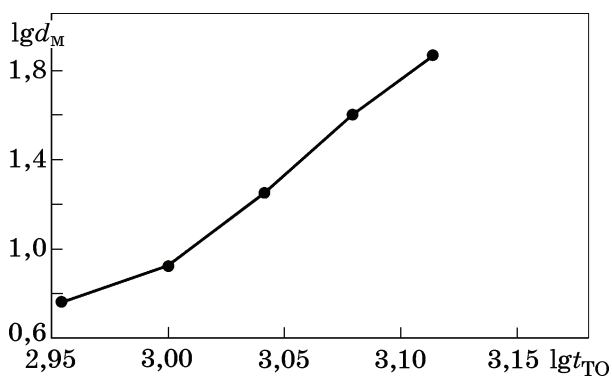
Характеристики порошков тантала после высокотемпературной ТО в вакууме

$t_{ТО}$, °С	C_O , мас. %	$S_{БЭТ}$, γ	$S_{ФСА}$, $\text{м}^2/\text{г}$	γ , $\text{г}/\text{см}^3$	d_m , $\mu\text{м}$	d_p , нм	$V_p \cdot 10^2$, $\text{см}^3/\text{г}$	Доля поверхности пор, %, размером	
								<10 нм	<5 нм
—	2,2	8,6	0,403	1,29	3,4	17,8	3,665	48,4	35,1
900	2,4	5,0	0,199	1,23	5,8	19,3	2,128	56,9	48,2
1000	2,3	2,9	0,104	1,40	8,4	12,7	1,076	64,1	54,4
1100	2,4	2,5	0,062	1,42	20,0	16,2	0,659	75,1	62,5
1200	2,1	1,6	0,029	1,47	39,9	21,0	0,622	62,4	54,9
1300	2,2	0,66	0,012	1,70	74,0	16,1	0,200	70,9	62,5

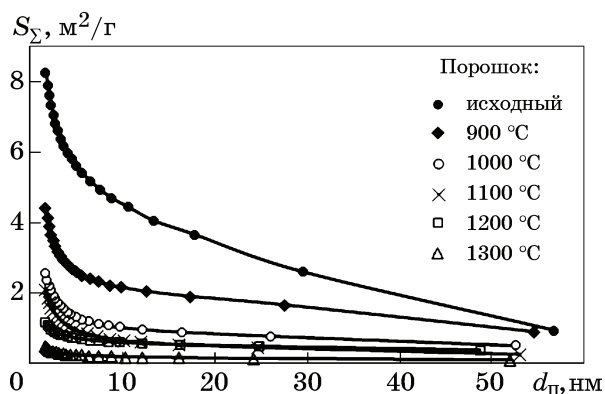
Примечание: $t_{ТО}$ — температура обработки; C_O — содержание кислорода; $S_{БЭТ}$, γ — полная удельная площадь поверхности и насыпная плотность порошка; $S_{ФСА}$, d_m — удельная площадь поверхности и медианный диаметр частиц по данным ФСА; d_p , V_p — средний диаметр и объем пор в частицах порошка.

те с атмосферой образования на поверхности металла нового оксида.

Такая ТО по данным ФСА практически не сказалась на увеличении частиц первичного порошка. Однако удельная поверхность уменьшилась практически вдвое (см. табл. 1). Это, как показывают данные исследования пористой структуры порошков (см.



Фиг. 5. Зависимость медианного диаметра частиц порошка от температуры ТО



Фиг. 6. Суммарная площадь пор (S_Σ) в порошке тантала в исходном состоянии и после высокотемпературной ТО в вакууме

фиг. 4), является результатом уменьшения количества и размеров пор в частицах порошка. При этом даже несколько выросла доля поверхности, обеспечиваемая порами <10 нм.

Результаты исследования характеристик порошков после ТО в вакууме приведены в табл. 2.

Существенное изменение в гранулометрическом составе порошков наблюдалось после ТО при температуре выше 1000 °С. Это наглядно видно на логарифмической зависимости медианного диаметра порошка (d_m), определенного по результатам исследования гранулометрического состава на фотоседиментометре ФСХ-6к, от температуры ТО (фиг. 5). Судя по приведенной зависимости, на первом этапе (до температуры 1000 °С, $\lg d_m = 2,74 \lg t_{ТО} - 7,32$) основные изменения происходят за счет изменения внутренней пористой структуры частиц порошка, что подтверждают данные, приведенные на фиг. 6. Следующий участок ($\lg d_m = 8,86 \lg t_{ТО} - 25,68$) соответствует укрупнению порошка за счет спекания его первичных частиц между собой с образованием более плотных агломератов. Формирование более плотных агломератов отражается и в увеличении насыпной плотности порошка (см. табл. 2).

В отношении пористой структуры частиц порошка отметим, что в интервале температур 1000—1200 °С происходит постепенное увеличение среднего размера пор при одновременном уменьшении их объема. После ТО

при температуре 1300 °С порошок практически теряет свою мезопористую структуру. Удельная поверхность порошка чуть меньше 8% исходной, а объем пор в частицах порошка составляет всего около 5% первоначального.

Выводы. 1. Исследованы характеристики кальциетермических порошков тантала после термической обработки (ТО): а) в парах металла-восстановителя при температуре 830—850 °С; б) в вакууме в интервале температур 900—1300 °С. При ТО как в парах восстановителя, так и в вакууме ниже температуры 1000 °С уменьшение удельной поверхности обусловлено в основном изменением мезопористой структуры частиц порошка (уменьшением объема пор).

2. При дальнейшем повышении температуры ТО в вакууме основным процессом, влияющим на изменение удельной поверхности, является спекание между собой первичных частиц порошка. Содержание кислорода в порошке с уменьшением поверхности не снижается и для дальнейшего применения порошка он нуждается в раскислении.

3. Более существенное уменьшение объема пор и соответственно удельной поверхности уже при температуре 830—850 °С в процессе ТО порошка тантала в парах металла-восстановителя — следствие более чистой поверхности тантала в результате поглощения кислорода восстановителем. Содержание кислорода в таком порошке соответствует количеству естественного оксида на его поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Haas, H. Challenge : Highest capacitance tantalum powders / H. Haas, C. Schnitter, N. Sato [et al.] // CARTS Symposium Proceedings (March 30 to April 2. 2009). — Jacksonville, Florida. 2009. P.209—212.
2. Freeman, Y. Tantalum and niobium-based capacitors. Science, technology, and applications / Y. Freeman. — [S.l.] : Springer Intern. Publ., 2018. 120 p. DOI : 10.1007/978-3-319-67870-2
3. Nersisyan, H. Tantalum network nanoparticles from a Ta₂O₅+kMg system by liquid magnesium controlled combustion / H. Nersisyan, H.S. Ryu, J.H. Lee, H. Suh, H.I. Won // Combust. Flame. 2020. V.219. P.136—146. DOI : 10.1016/j.combustflame.2020.05.019
4. Крыжанов, М.В. Термодинамическое моделирование магниетермического восстановления ниобия и тантала из пентаоксидов / М.В. Крыжанов, В.М. Орлов, В.В. Сухоруков // ЖПХ. 2010. Т.83. №3. С.381—385. — (Kryzhanov, M.V. Thermodynamic modeling of magnesiothermic reduction of niobium and tantalum from pentoxides / M.V. Kryzhanov, V.M. Orlov, V.V. Sukhorukov // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V.83. №3. P.379—383. DOI : 10.1134/S107042721003002X)
5. Nersisyan, H.H. The role of the reaction medium in the self-propagating high temperature synthesis of nanosized tantalum powder / H.H. Nersisyan, J.H. Lee, S.I. Lee, C.W. Won // Combust. Flame. 2003. V.135. №4. P.539—545. DOI : 10.1016/j.combustflame.2003.08.006
6. Орлов, В.М. Магниетермическое восстановление оксида тантала в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / В.М. Орлов, М.В. Крыжанов // Металлы. 2010. №3. С.18—23. — (Orlov, V.M. Magnesium-thermic reduction of tantalum oxide by self-propagating high-temperature synthesis / V.M. Orlov, M.V. Kryzhanov // Russ. Metall. 2010. №5. P.384—388. DOI : 10.1134/S0036029510050046)
7. Ryu, H.S. Porous tantalum network structures exhibiting high electrochemical performance as capacitors / H.S. Ryu, H.H. Nersisyan, K.T. Park, J.H. Lee // J. Energy Storage. 2021. V.34. Paper 102222. DOI : 10.1016/j.est.2020.102222
8. Lee, Y.-K. Production of high-purity tantalum metal powder for capacitors using self-propagating high-temperature synthesis / Y.-K. Lee, J.-J. Sim, J.-S. Byeon [et al.] // Arch. Met. Mater. 2021. V.66. №4. P.935—939. DOI : 10.24425/amm.2021.136400
9. Haas, H. Magnesium vapour reduced tantalum powders with very high capacitances / H. Haas // CARTS Europe 2004 : 18th Ann. Passive Components Conf. 2004. P.5—8.
10. Haas, H. Production of capacitor grade tantalum and niobium powders using the new magnesium vapour reduction process / H. Haas, Ch. Schnitter // Proceedings — European Met. Conf. EMC. 2005 — Dresden : [S.n.], 2005. V.2. P.903—910.
11. Орлов, В.М. Получение нанопорошков тантала магниетермическим восстановлением танталатов / В.М. Орлов, М.В. Крыжанов // Металлы. 2015. №4. С.93—97. — (Orlov, V.M. Production of tantalum powders by the magnesium reduction of tantalates / V.M. Orlov, M.V. Kryzhanov // Russ. Metall. 2015. №7. P.590—593. DOI : 10.1134/S0036029515070101)
12. Hwang, S.M. Extraction of tantalum powder via the magnesium reduction of tantalum pentoxide / S.M. Hwang, J.P. Wang, D.W. Lee // Metals. 2019. V.9. №2. Paper 205. DOI : 10.3390/MET9020205
13. Hwang, S.M. Preparation of tantalum metal powder by magnesium gas reduction of tantalum pentoxide with different initial particle size / S.M. Hwang, S.J. Park, J.P. Wang [et al.] // Intern. J. Refract. Met. Hard Mater. 2021. V.100. Paper 105620. DOI : 10.1016/j.ijrmhm.2021.105620
14. Okabe, T.H. Production of tantalum powder by magnesiothermic reduction of feed preform / T.H. Okabe, N. Sato, Y. Mitsuda, S. Ono // Mater. Trans. 2003. V.44. №12. P.2646—2653. DOI : 10.2320/mater-trans.44.2646
15. Yuan, B. Production of fine tantalum powder by preform reduction process using Mg-Ag alloy reductant / B. Yuan, T.H. Okabe // J. Alloys Compd. 2007. V.443. №1—2. P.71—80. DOI : 10.1016/j.jallcom.2006.10.004
16. Baba, M. Tantalum and niobium powder preparation from their oxides by calciothermic reduction in the

- molten CaCl_2 / M. Baba, Y. Ono, R.O. Suzuki // *J. Phys. Chem. Solids*. 2005. V.66. №2—4. P.466—470. DOI : 10.1016/j.jpcs.2004.07.026
17. Suzuki, R.O. Formation of broccoli-like morphology of tantalum powder / R.O. Suzuki, M. Baba, Y. Ono, K. Yamamoto // *J. Alloys Compd.* 2005. V.389. №1—2. P.310—316. DOI : 10.1016/j.jallcom.2004.08.016
18. Орлов, В.М. Восстановление оксидных соединений тантала парами кальция / В.М. Орлов, М.В. Крыжанов // *Неорган. матер.* 2023. Т.59. №5. С.501—507. DOI : 10.31857/S0002337X23050123. — (Orlov, V.M. Calcium vapor reduction of tantalum oxide compounds / V.M. Orlov, M.V. Kryzhanov // *Inorg. Mater.* 2023. V.59. №5. P.481—486. DOI : 10.1134/S0020168523050126)
19. Прохорова, Т.Ю. Влияние условий агломерации натриетермических танталовых порошков на их характеристики / Т.Ю. Прохорова, В.М. Орлов, М.Н. Мирошниченко, В.Н. Колосов // *Металлы*. 2014. №4. С.86—89. — (Prokhorova, T.Yu. Effect of the conditions of sintering of sodium-reduced tantalum powders on their characteristics / T.Yu. Prokhorova, V.M. Orlov, M.N. Miroshnichenko, V.N. Kolosov // *Russ. Metall.* 2014. №7. P.576—580. DOI : 10.1134/S0036029514070106)
20. Орлов, В.М. Термообработка танталовых и ниобиевых магнетермических порошков в вакууме / В.М. Орлов, Т.Ю. Прохорова // *Изв. СПбГТИ (ТУ)*. 2017. №38 (64). С.56—59.

Журнал зарегистрирован в Комитете РФ по печати, рег. № 0110135 от 04.02.93 г.

Адрес редакции: 119334, Москва, Ленинский проспект, 49, комн. 506

Редактор: *Л.А. Левченкова, Н.В. Подусовская*
Компьютерная верстка: *В.В. Березников, А.М. Трофименко*

Подписано к печати 16.09.2024 г. Дата выхода в свет 04.10.2024 г. Формат 60×88¹/₈
Усл.печ.л. 12,46 Уч.-изд.л. 12,75 Тираж 21 экз. Бесплатно Зак.

Издатель: Российская академия наук, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 14
Исполнитель по контракту № 4У-ЕП-038-24 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