



ISSN 0869-5733

Институт
металлургии и материаловедения
им. А. А. Байкова

МЕТАЛЛЫ

2023 3



МЕТАЛЛЫ

№3

МАЙ—ИЮНЬ • 2023

Журнал основан

в январе 1959 года.

Выходит 6 раз в год

Москва • „ЭЛИЗ“

Москва • ООО „Объединенная редакция“

СОДЕРЖАНИЕ

- Окулов Р.А., Крашанинин В.А., Гельчинский Б.Р., Ремпель А.А. Влияние силы тяжести на движение частиц титанового порошка в плазменном потоке 3
- Тамбовский И.В., Кусманов С.А., Мухачева Т.Л., Крит Б.Л., Суминов И.В., Хмыров Р.С., Палёнов И.Р., Вдовиченко Р.А., Морозов В.И. Повышение твердости и износостойкости технического титана анодной электролитно-плазменной цементацией 11
- Кусманов С.А., Тамбовский И.В., Мухачева Т.Л., Белов Р.Д., Горохов И.С., Никифоров Р.В., Кораблева С.С., Кусманова И.А. Электролитно-плазменное модифицирование стальной и титановой поверхностей комбинированием катодного азотирования и анодного полирования 18
- Манашев И.Р., Манашева Э.М. Изучение возможности переработки отсеков феррованадия в режиме горения 28
- Пумпянский Д.А., Пышминцев И.Ю., Хаткевич В.М., Худнев А.А. Водородное охрупчивание трубных сталей 36
- Лукин А.С., Феоктистова А.С., Ворожева Е.Л., Сметанин К.С., Шифрин И.Н., Мурысёв В.А., Сомов С.А. Содержание общего кислорода в жидкой стали, как критерий оценки неметаллических включений в трубных сталях 47
- Пенкин А.Г., Банных И.О., Минина Н.А., Теплов А.О. Исследование механизмов разрушения стали 09Г2С методом акустической эмиссии 54
- Бабенко А.А., Шартдинов Р.Р., Сметанников А.Н., Лобанов Д.А., Уполовникова А.Г. Построение диаграмм вязкости шлаков, содержащих оксиды хрома и бора, методом симплексных решений 61
- Ковалев И.А., Кочанов Г.П., Львов Л.О., Зуфман В.Ю., Огарков А.И., Шорников Д.П., Тарасов Б.А., Коновалов А.А., Шокодько А.В., Стрельникова С.С., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Кинетика высокотемпературной нитридации сплавов на основе Zr-U 66
- Сказочкин А.В., Бондаренко Г.Г., Балаш П.В. Метод локальной маркировки металлической поверхности с помощью ультрадисперсных частиц минералов 73
- Мартыненко Н.С., Темралиева Д.Р., Лукьянова Е.А., Рыбальченко О.В., Рыбальченко Г.В., Огарков А.И., Тарытина И.Е., Юсупов В.С., Добаткин С.В. Влияние ротационнойковки на структуру, механические и коррозионные свойства сплава Mg-1,1% Zn-1,7% Dy 81

От редакции

Авторы статей, вошедших в этот номер журнала МЕТАЛЛЫ, — участники Международной научной конференции «Физико-химические основы металлургических процессов» имени академика А.М. Самарина (ФХОМП), которая была проведена 10—14 октября 2022 года в городе Выкса Нижегородской области. Организаторы конференции: Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, АО «Выксунский металлургический завод», Научный совет РАН по металлургии и металловедению, Выксунский филиал НИТУ МИСИС.

Выксунский завод Объединенной металлургической компании (ОМК) входит в число старейших центров российской металлургии, основан в 1757 году и сейчас является одним из ведущих производителей стали, проката и стальных сварных труб в стране. Конференция была посвящена нескольким знаменательным датам: 265-летию со дня основания Выксунского металлургического завода, 120-летию со дня рождения основателя конференции — академика АН СССР Александра Михайловича Самарина, выдающегося ученого-металлурга, уроженца села Саконы Ардатовского уезда Нижегородской губернии, и 20-летию Выксунского филиала НИТУ МИСИС. В работе конференции приняли участие 145 специалистов из металлургических предприятий, организаций науки и высшего образования разных регионов Российской Федерации, Республики Казахстан и Республики Беларусь. На пленарном заседании, в ходе работы семи научных секций и пяти круглых столов было заслушано 105 научных докладов. Тематика конференции включала вопросы, посвященные физико-химическим исследованиям металлических расплавов, процессам производства стали и сплавов, применению ферросплавов, легирующих материалов, шлаковых смесей и огнеупоров, экологическим аспектам металлургического производства, вопросам импортозамещения, процессам прямого восстановления железа и др. Приведенные статьи отражают тематику научных докладов, представленных авторами на конференции.

УДК 621.7:669.056.9

ВЛИЯНИЕ СИЛЫ ТЯЖЕСТИ НА ДВИЖЕНИЕ ЧАСТИЦ ТИТАНОВОГО ПОРОШКА В ПЛАЗМЕННОМ ПОТОКЕ¹

©2023 г. Р.А. Окулов^{1*,2*}, В.А. Крашанинин^{1*}, Б.Р. Гельчинский^{1*}, А.А. Ремпель^{1*}^{1*}Институт металлургии Уральского отделения РАН (ИМЕТ УрО РАН), Екатеринбург^{2*}Институт фундаментального образования, ФГАОУ ВО Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

E-mail: okulov.roman@gmail.com

Поступила в редакцию 29 декабря 2022 г.

После доработки 10 февраля 2023 г. принята к публикации 22 февраля 2023 г.

Представлена попытка определить влияние направления распыления на движение частиц в плазменном потоке с целью оценить влияние силы тяжести. Выбраны три направления распыления: вниз, вверх и горизонтально. Рассматривался титановый порошок ПТМ-1 ТУ 14-22-57-92. Для каждого из рассматриваемых направлений распыления выполнен расчет движения частиц титанового порошка разной дисперсности в плазменном потоке методом конечных элементов с использованием программного пакета SolidWorks. В качестве распыляемого порошкового материала выбраны частицы размерами 1, 50 и 90 мкм. Изучено изменение температуры частиц порошка при движении в плазменном потоке в зависимости от направления распыления. Проведен сравнительный анализ для рассматриваемых направлений распыления, по результатам которого описаны достоинства и недостатки и даны рекомендации по ведению процессов получения порошка и нанесения покрытий. Представленные данные могут быть полезными при выборе положения подложки для нанесения функциональных покрытий. Продемонстрировано влияние силы тяжести на сепарацию получаемых порошков и на распределение температуры плазменного потока в исследуемой зоне. Для верификации результатов расчета проведен натурный эксперимент в плазменной установке, собранной на базе ИМЕТ УрО РАН, которая применяется для получения порошка и нанесения покрытий, с учетом ее конструктивных особенностей. Результаты имеют практическую пользу для разработчиков и потребителей технологического оборудования.

Ключевые слова: направление распыления; сила тяжести; траектория движения частиц; плазменный метод; получение порошков; нанесение покрытий.

Плазменный метод нашел широкое применение для производства порошкового материала, в том числе нанодисперсной фракции [1]. Описание преимуществ и недостатков плазменного метода и предполагаемого развития технологии приведено в обзорной статье [2]. Метод позволяет получать порошки дисперсностью от 20 до 100 мкм из широкого круга металлов, в том числе тугоплавких, нержавеющей сталей, титановых сплавов и др. [3]. Обзор применения плазмотронов в аддитивных технологиях и анализ существующих технологий и конструкций представлен в работе [4].

¹Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-21-00063) и в рамках госзадания ИМЕТ УрО РАН (тема № 122020100287-1 ЕГИСУ НИ-ОКТР).

Также плазменный метод используется для нанесения функциональных покрытий. Например, плазмотроны нашли широкое применение для нанесения защитных покрытий [5]. Плазменное напыление покрытий зарекомендовало себя благодаря ряду преимуществ: высокая интенсивность, непосредственное воздействие источника энергии, локализованная зона воздействия, быстрота, эффективность и производительность [6—9].

Для расчета движения частиц при напылении в производственной практике зарекомендовал себя метод конечных элементов. Известны работы на тему формообразования частиц порошков методом конечных элементов [10]. В работе [11] описано применение численного метода, использованного для определения механизмов роста и влияния

фракции кремния в порошковом материале для двойных систем металл—кремний. В работе [12] рассмотрены особенности конструкции плазмотронов. В работе [13] решалась задача моделирования системы газовых реверной стабилизации плазменной дуги электродуговых плазмотронов прецизионной резки металла. Численный метод применяется для изучения формирования функциональных покрытий из высокоэнтропийных сплавов, например, Gd-Tb-Dy-Ho-Sc и Gd-Tb-Dy-Ho-Y [14].

На свойства нанесенных покрытий и полученных порошков плазменным методом влияют параметры плазменного потока. В свою очередь, параметры плазменного потока зависят от ряда воздействующих факторов, например, от направления распыления. Описание конструкции плазмотронов, в которых плазменный поток ориентирован вертикально вниз, приведено в работах [15—18], данные о плазмотронах с горизонтальным направлением плазменного потока — в работах [19—21]. В литературе значительно меньше статей с описанием конструкции плазмотронов, в которых реализована схема распыления вертикально вверх [22, 23].

Несмотря на то, что в литературных источниках описаны конструкции с разными вариантами направления распыления, есть ряд практически значимых проблем, которые можно считать недостаточно изученными. В частности это относится к роли силы тяжести, проявление которой зависит от направления распыления. Проведение сравнительного анализа движения частиц порошка и определение их параметров, например температуры, в зависимости от направления распыления весьма актуально.

Данная работа выполнена с целью выявления влияния силы тяжести при работе экспериментальной плазменной установки (собрана на базе ИМЕТ УрО РАН в лаборатории порошковых и композиционных материалов, применяется для получения порошка и нанесения функциональных покрытий) для проведения сравнительного анализа и определения температуры частиц при движении в плазменном потоке, ориентированном вверх, вниз и горизонтально. Данное исследование имеет практическую ценность, поскольку позволяет выработать рекомендации, которые могут быть полезны производителям и потребителям технологического обо-

рудования при прогнозировании результатов на стадии проектирования.

Материалы и методика эксперимента. Для решения поставленной задачи использовали метод конечных элементов с последующей верификацией путем проведения натурального эксперимента. При проведении расчета исходными данными служили параметры экспериментальной установки, которая включает плазмотрон, источник питания, узлы водяного охлаждения, подвода плазмобразующего и транспортного газа для ввода порошкового материала, подачи сырья в анодный узел плазменной головки. При проведении эксперимента применен плазмотрон косвенного действия: напряжение 26 В, сила тока 250 А. Более подробное описание лабораторной установки и входящих в ее состав узлов представлено в работе [24].

При подаче порошкового материала в плазменный поток образуется светящийся факел разогретых частиц. В зависимости от материала распыляемого порошка можно наблюдать разный характер свечения факела. Порошок титана характеризуется особенно интенсивным свечением частиц за счет окисления при контакте с воздухом. По этой причине, для наглядности, при проведении натурального эксперимента применен титановый порошок ПТМ-1 (ТУ 14-22-57-92) с насыпной плотностью 1,02 г/см³. Плотность титана составляет 4,5 г/см³. Гранулометрический анализ примененного в эксперименте порошка проведен с помощью анализатора размеров CAMSIZER-XT (Германия). Анализ показал, что на 90% порошок состоит из частиц <91 мкм, 50% частиц порошка имеет размер <50 мкм. Фракции порошка имели разброс частиц по крупности в диапазоне от 1 до 106 мкм.

Для определения влияния силы тяжести на параметры плазменного потока, движение частиц распыляемого порошка в нем и их температуру проведено сравнение процессов распыления в трех характерных направлениях плазменного потока: вниз (действие силы тяжести по направлению плазменного потока), вверх (действие силы тяжести в направлении, противоположном плазменному потоку) и горизонтально (действие силы тяжести в направлении, перпендикулярном плазменному потоку). Рассматривались длина и ширина поперечного сечения факела светящихся частиц, расположенного в плос-

кости, лежащей вдоль оси плазменного потока. Исследовано влияние силы тяжести на распределение теплового поля и на сепарацию разных фракций распыляемого порошка при направлении плазменного потока вверх.

В качестве программного пакета, реализующего метод конечных элементов, использован SolidWorks. При проведении расчета размер частиц выбран по результатам проведенного гранулометрического анализа порошка в натурном эксперименте. Выбраны частицы размерами 1, 50 и 90 мкм. Программный пакет позволяет исследовать движение в плазменном потоке частиц порошка как отдельно для каждой из выбранных фракций, так и одновременно для всех трех. Для каждой из рассматриваемых фракций расчет проведен для 100 частиц.

Принято, что температура, при которой происходит свечение титанового порошка и видны яркие искры, выше 1573 К. При определении температур руководствовались справочными данными о цветах калия титана (ярко-красный — 900 °С, желтый — 1200 °С, белый — 1300 °С) [25].

В качестве плазмообразующего газа использован аргон чистотой 99,993% (ГОСТ 10157—2016). Использовали объемный расход плазмообразующего газа 7 л/мин, массовый расход порошкового материала 1 г/с.

Для каждого из рассматриваемых случаев направления плазменного потока проведены пять параллельных экспериментов. С целью получения надежных результатов при замерах провели статистическую обработку итогов эксперимента. В качестве наиболее подходящего метода статистического анализа выбран метод точечных диаграмм размахов и их средних значений [26, 27].

Для дополнительной верификации результатов расчета провели натурный эксперимент. Целью дополнительного натурального эксперимента являлось определение температуры плазменного потока на его оси при холостом функционировании установки (без распыления порошка) и сравнение ее значения с данными, полученными в результате расчета. Температуру плазменного потока определяли путем поочередного расположения по его оси прутков. Для этого выбраны три набора прутков диаметром 3 мм с заведомо известной температурой плавления:

медь М1 (ГОСТ 859—2014), сталь 10 (ГОСТ 1050—2013) и вольфрам лантанированный (ТУ 48-19-27-88). Каждый из трех наборов прутков состоял из пяти образцов одинакового материала, чтобы была возможность проведения пяти параллельных экспериментов. Для учета теплообменных процессов (теплопроводность и излучение) при проведении натурального эксперимента определяли фактическую температуру на поверхности прутков в момент начала плавления с помощью оптического пирометра ЭОП-66 № 240 (ГОСТ 5.278). Прутки поочередно располагали по оси плазменного потока таким образом, чтобы один конец прутка был зафиксирован в зажиме, а другой (свободный) конец прутка был направлен в сторону плазмотрона и располагался от него на расстоянии 0,5 м. Оптический пирометр был направлен на свободный конец прутка, чтобы фиксировать температуру на его поверхности. Головная часть плазмотрона крепилась в манипуляторе, который обеспечивал его равномерное перемещение вдоль оси по направлению к прутку со скоростью 10 мм/мин. Расстояние от свободного конца прутка до торцевой плоскости анода головной части плазмотрона регистрировалось. В момент, когда на поверхности прутка начинался процесс плавления, фиксировали расстояние от прутка до плазмотрона и фактическую температуру поверхности прутка. Полученные в результате натурального эксперимента данные показали, что плавление каждого из прутков начинается при температуре, соответствующей справочным данным для каждого материала прутка (незначительное отклонение не превышало 22 К). Подробное описание натурального эксперимента представлено в работах [28—30], а результаты приведены в табл. 1. Сравнительный анализ итогов расчета и натурального эксперимента показал, что их расхождение не превышает 5%.

Результаты исследования и их обсуждение. Для каждого из рассматриваемых случаев направления плазменного потока усредненные данные натурального эксперимента (по результатам пяти параллельных опытов) и итоги расчета для трех фракций представлены в табл. 2.

Как видно из представленных данных, направление плазменного потока оказывает существенное влияние на движение частиц в нем и на их температуру, что подтвержда-

Таблица 1

**Расстояние L по оси плазменного потока от среза сопла
плазмотрона до положения прутка,
при котором начинается плавление на поверхности**

Материал	Расстояние L , мм		Отклонение, %
	по расчету	в натурном эксперименте	
Медь М1	141	135	4,4
Сталь 10	82	85	3,5
Лантанированный вольфрам	19	20	5,0

Таблица 2

**Размеры факела светящегося порошка в плазменном потоке
(l — длина факела; b — его ширина)**

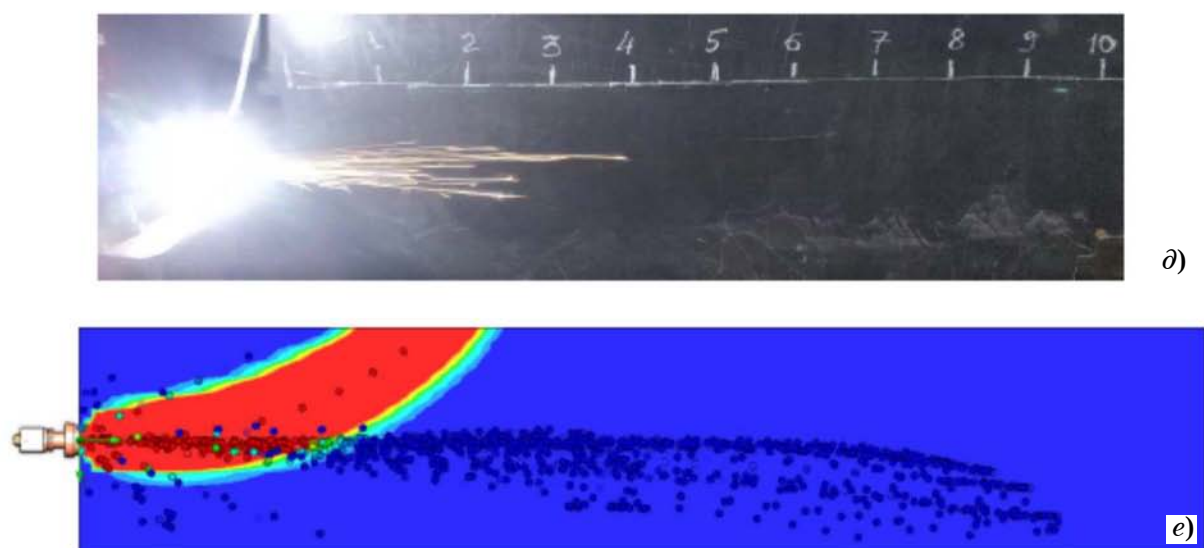
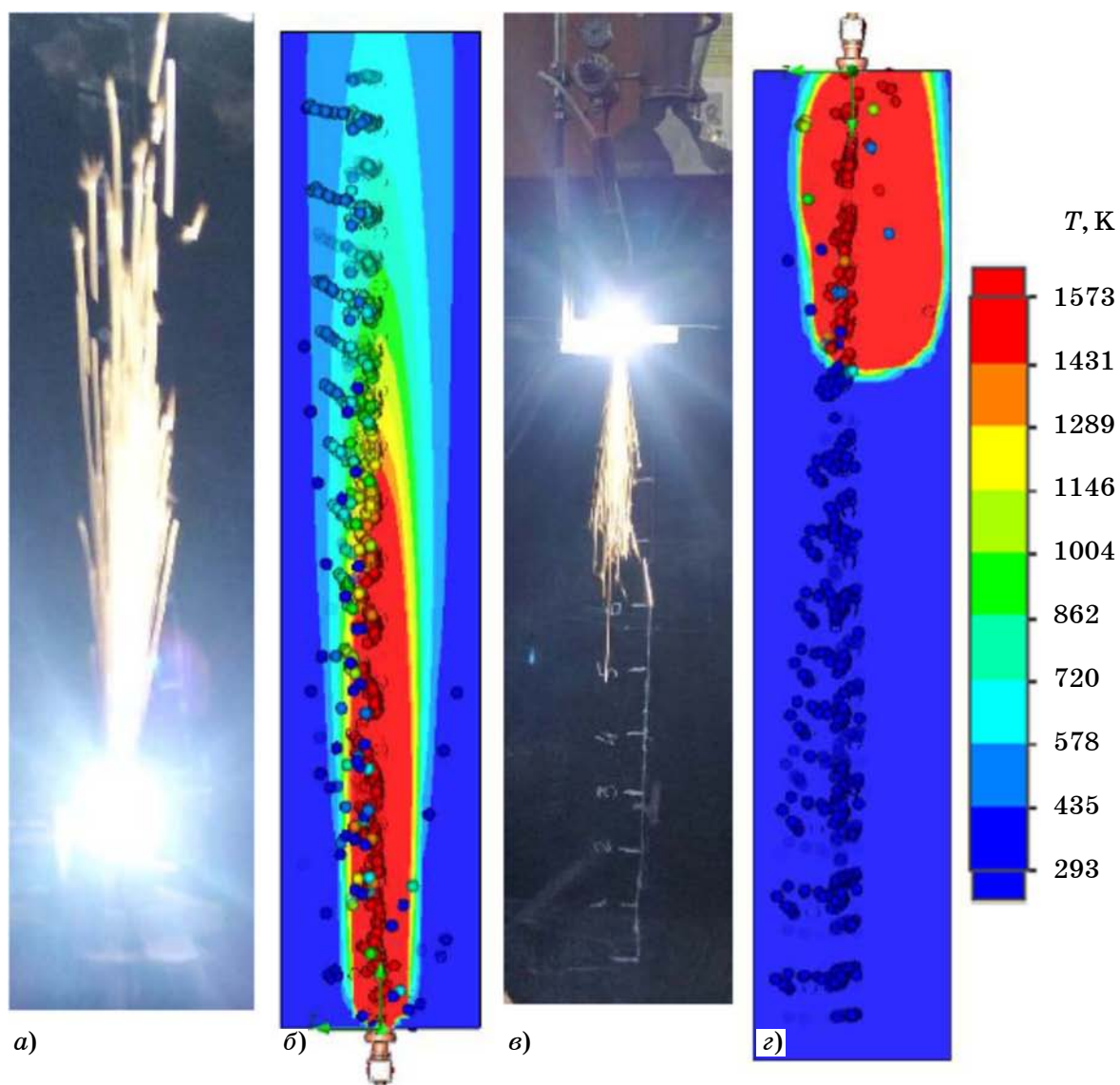
Направление распыления	Натурный эксперимент		Расчет для фракции, мкм					
			1		50		90	
	l , мм	b , мм	l , мм	b , мм	l , мм	b , мм	l , мм	b , мм
Вверх	750	110	712	96	762	105	802	115
Горизонтально	250	60	199	52	212	55	248	57
Вниз	350	150	301	119	321	138	345	146

ет важность выбора направления плазменного потока в процессах нанесения покрытий и получения порошка. По итогам выполненного расчета получены картины распределения температуры плазменного потока в плоскости, расположенной в сечении вдоль оси потока, а также определены траектории частиц порошка с указанием их температуры для каждого из рассматриваемых направлений. Данные проведенного расчета на фигурах $a—e$ соотнесены с результатами натурного эксперимента. Размер частиц в расчетах показан условно. Результаты расчета согласуются с данными, полученными при проведении натурного эксперимента.

Видно, что области с температурой >1573 К имеют разную форму, их длина и ширина в рассматриваемых случаях зависят от выбора направлений распыления. При направлении потока вверх наблюдается наибольшая длина факела со светящейся фракцией порошка. Это объясняется тем, что при повышении температуры газа его давление понижается, газ перемещается вверх относительно слоев с более низким давлением. Таким

образом проявляется сила тяжести, воздействуя на распределение температуры. Частицы порошка находятся в данной области в течение большего времени по сравнению с другими вариантами распыления и прогреваются лучше, что положительно влияет на их сфероидизацию. Этот эффект является достоинством варианта распыления вверх по сравнению с другими рассмотренными направлениями распыления. Представленные данные согласуются с описанными в литературе [31].

При направлении плазменного потока вверх происходит естественная сепарация распыляемого порошка по фракциям: радиус разброса частиц более мелкой фракции наибольший, тогда как частицы более крупной фракции распределяются ближе к оси плазменного потока. Это объясняется тем, что частицы порошка меньшего размера, обладая меньшей массой, увлекаются потоком легче, чем более крупные частицы. Расчетom получены значения радиусов разбросов частиц разных фракций. Частицы размером 1 мкм оседали на расстоянии от оси плазменного



Итоги натурного эксперимента (а, в, д) и проведенного расчета (б, г, е) для направлений распыления: вверх (а, б); вниз (в, г) и горизонтально (д, е)

потока, не превышающем 1,6 м, а частицы размером 90 мкм — на расстоянии, не превышающем 0,9 м. Представленные данные согласуются с приведенными в литературе [32]. Описанный эффект естественной сепарации частиц можно использовать для совершенствования технологического оборудования, например конструкции камеры приема порошкового материала. Предлагается в камере приема порошка предусмотреть бункеры, расположенные на разном удалении от оси плазменного потока, что позволит собирать получаемый порошок разных фракций, устранить сложности, возникающие при использовании циклонов [33] или конструкции плазменных установок с двумя параллельными камерами [34].

При проведении натурного эксперимента с распылением вверх не был выполнен детальный анализ распределения распыляемого порошка в зависимости от его размера, тем не менее невооруженным глазом можно было наблюдать, что частицы с меньшим размером оседали на более значительном расстоянии от оси плазменного потока, чем более крупные частицы.

При получении порошка в камере с водоохлаждаемыми стенками и реализацией направления распыления вниз верхняя часть камеры нагревалась более интенсивно, чем нижняя, по сравнению с процессом распыления вверх, при котором происходит более равномерное нагревание по всей поверхности камеры. При недостаточно эффективном охлаждении можно предположить ограничение времени непрерывного функционирования установки с направлением распыления вниз из-за возможного отказа оборудования вследствие прогорания стенки камеры. В этом преимущество варианта распыления с направлением вверх. При реализации процесса получения порошка с горизонтальным распылением из-за свойства теплоты распространяться вверх нагрев камеры приема порошка также неравномерный.

Представленные данные полезны при выборе места положения подложки, на которую наносится покрытие, и позволяют учитывать форму плазменного потока при определении положения подложки относительно его, особенность движения частиц распыляемого порошка в потоке, нагрев подложки в зависимости от удаления от плазмотрона. Среди достоинств распыления вверх важно

отметить, что данное направление не ведет к нежелательному нагреванию плазмотрона и коммуникаций в отличие от случая распыления с направлением вниз. Данное преимущество подчеркнуто в статье [35], в которой для решения проблемы перегрева предлагается конструкция плазмотрона, обеспечивающая направление плазменного потока под углом 45° к горизонту.

Практика эксплуатации лабораторной экспериментальной плазменной установки при нанесении покрытий показала, что при реализации распыления вниз из-за свойства теплоты распространяться вверх плазменная головка и коммуникации нагреваются более интенсивно, приводя к снижению эффективности охлаждения и сокращению длительности непрерывной работы до наступления отказа из-за прогорания стенки анода. Определили время непрерывной работы для рассмотренных вариантов направления распыления до наступления отказа. При направлении плазменного потока вверх лабораторная установка может функционировать не более 30 мин, а при направлении вниз — не более 10 мин. Ограничение во времени непрерывного функционирования лабораторной установки связано с ее конструктивными особенностями (например, потому что подводящие коммуникации расположены в непосредственной близости к плазменной головке и находятся сверху). Сопутствующее нагревание воды в подводящих трубках системы водного охлаждения снижает эффективность теплосъема.

Выводы. 1. Практическая значимость проведенного исследования состоит в разработке рекомендаций для процессов производства порошка и нанесения покрытий при совершенствовании технологического оборудования, в том числе на стадии проектирования. Предлагается для прогнозирования результатов использовать описанный расчет.

2. Для процесса производства порошка рекомендуется применять вариант конфигурации установки с распылением, направленным вверх, поскольку у данного варианта самая длинная область плазменного потока с высокой температурой по сравнению с остальными направлениями распыления. Благодаря форме плазменного потока частицы порошка дольше находятся в зоне высокой температуры, что позитивно сказывается на процессе сфероидизации. При совершенство-

вании конструкции камеры приема порошка следует учесть естественную сепарацию и предусмотреть узел, позволяющий сортировать получаемый порошок. Направленный вверх плазменный поток обеспечивает достижение более равномерного распределения нагревания поверхности камеры приема порошка, позволяя предотвратить нежелательный перегрев и прогорание стенок камеры в случае неэффективного охлаждения, увеличивая длительность непрерывного функционирования.

3. При нанесении покрытий с реализацией направления распыления вверх предотвращается нежелательный перегрев плазмотрона, отсутствует воздействие температуры на коммуникации, подводимые к плазменной головке, что позволяет предотвратить отказ оборудования.

4. Полученные данные можно использовать для определения оптимального положения подложки, на которую наносится покрытие (учесть параметры распределения температуры в потоке, определить рациональное положение подложки относительно плазмотрона, ее прогрев). Представленные результаты согласуются с описанными в литературе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ноздрин, И.В. Разработка научных основ и технологий плазмометаллургического производства нанопорошков борида и карбида хрома : дис. ... докт. техн. наук : 05.16.06 / Ноздрин Игорь Васильевич ; Сиб. федер. ун-т. — Красноярск, 2015. 323 с.
2. Sneha, S. Thermal plasma technology : the prospective future in material processing / S. Sneha // J. Cleaner Production. 2017. V.142. №4. P.3131—3150.
3. Струков, Н.Н. Разработка технологии плазменного распыления прутковых материалов в камере с противотоком : дис. ... канд. техн. наук : 05.02.10 / Струков Николай Николаевич ; Пермский нац. исследоват. политех. ун-т. Пермь, 2012. 126 с.
4. Sunpreet, S. Material issues in additive manufacturing : a review / S. Sunpreet, R. Seeram, S. Rupinder // J. Manufact. Proc. 2017. V.25. P.185—200.
5. Фролов, В.А. Технологические особенности методов сверхзвукового газотермического напыления (обзор) / В.А. Фролов, В.А. Поклад, Б.В. Рябенко, Д.В. Викторенков // Сварочное производство. 2006. №11. С.38—47.
6. Денисова, Ю.А. Эволюция структуры поверхностного слоя стали, подвергнутой электронно-ионно-плазменным методам обработки / Ю.А. Денисова, Ю.Ф. Иванов, О.В. Иванова [и др.]. — Томск : Изд-во научно-технической литературы, 2016. 303 с.
7. Neikov, O. Non-ferrous powder production : manufacturing methods and properties of copper, aluminium, titanium and nickel powders / O. Neikov // Powder Metallurgy Review. 2014. Summer. P.65—87.
8. Leyens, C. Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications / C. Leyens, M. Peters. — Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. 513 p.
9. Anakhov, S.V. Gas vortex stabilization in plasma torches : new solutions / S.V. Anakhov, Yu.A. Pykin, A.V. Matushkin // Welding International. 2016. V.30. Is.5. P.408—412.
10. Bora, B. Numerical investigation of nanoparticle synthesis in supersonic thermal plasma expansion / B. Bora, B.J. Saikia, C. Borgohain, M. Kakati, A.K. Das // Vacuum. 2010. V.85. Is.2. P.283—289.
11. Masaya, S. Effect of precursor fraction on silicide nanopowder growth under thermal plasma conditions : a computational study / S. Masaya, W. Takayuki // Powder Technology. 2016. V.288. P.191—201.
12. Клименко, А.А. Конструкции электродуговых плазмотронов / А.А. Клименко, Г.К. Ляпин. — М. : Изд-во МГТУ им. Баумана, 2010. 56 с.
13. Матушкин, А.В. Совершенствование системы газовой вихревой стабилизации электродуговых плазмотронов для резки металлов : дис. ... канд. техн. наук : 05.02.10 / Матушкин Анатолий Владимирович ; Ур. федер. ун-т им. первого Президента России Б.Н. Ельцина. — Екатеринбург, 2017. 132 с.
14. Gelchinski, B.R. High-entropy alloys : properties and prospects of application as protective coatings / B.R. Gelchinski, I.A. Balyakin, A.A. Yuryev, A.A. Rempel // Russian Chemical Rev. 2022. V.91. Is.6. Art.RCR5023.
15. Hong, F. Synthesis and characterization of silicon oxide nanoparticles using an atmospheric DC plasma torch / F. Chau-Nan Hong, C.-J. Yan // Advanced Powder Technol. 2018. V.29. P.220—229.
16. He, J. Simulation and experimental observation of silicon particles vaporization in RF thermal plasma reactor for preparing Si nano-powder / J. He, L. Bai, H. Jin, Z. Jia, G. Hou, F. Yuan // Powder Technology. 2017. V.313. P.27—35.
17. Quesnel, F. Nanowires and nanostructures of lithium titanate synthesized in a continuous thermal plasma reactor / F. Quesnel, G. Soucy, J. Veilleux, P. Hovington, W. Zhu, K. Zaghbi // Chem. Eng. J. 2016. V.306. P.640—645.
18. Hou, H. Spheroidizing mechanisms and simulation of spherical silica in oxygen-acetylene flame / H. Hou, Z. Ji, Z. Xie, H. Jin // Advanced Powder Technol. 2018. V.29. P.789—795.
19. Anupam, A. Understanding the microstructural evolution of high entropy alloy coatings manufactured by atmospheric plasma spray processing / A. Anupam, R.S. Kottada, S. Kashyap, A. Meghwal, B.S. Murty, C.C. Berndt, A.S.M. Ang // Applied Surface Science. 2020. V.505. Art.144117.
20. Dalir, E. Modeling of suspension plasma spraying process including arc movement inside the torch / E. Dalir, A. Dolatabadi, J. Mostaghimi // J. Thermal Spray Technol. 2019. V.28. P.1105—1125.
21. Subbiah, R. Experimental study of wear behaviour on Al-2014 alloy coated with thermal spray HVOF (high velocity oxy-fuel) and plasma spray process : a review / R. Subbiah, A. Arun, A. A. Lakshmi, A.N.S. Harika, N. Ram, N. Sateesh // Materials Today : Proceedings. 2019. V.18. P.5151—5157.
22. Li, S.Q. Flame aerosol synthesis of nanostructured materials and functional devices: Processing, mode-

- ling, and diagnostics / S.Q. Li, Y. Ren, P. Biswas, S.D. Tse // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2016. V.55. P.1—59.
23. *Torabmostaedi, H.* Process control for the synthesis of ZrO_2 nanoparticles using FSP at high production rate / H. Torabmostaedi, T. Zhang, P. Foot, S. Dembele, C. Fernandez // *Powder Technology*. 2013. V.246. P.419—433.
24. *Okulov, R.A.* Influence of the plasmatron anode length in the processes of powder production and coating / R.A. Okulov, V.A. Krashaninin, E.V. Popov // *AIP Conf. Proceed.* 2022. V.2456. Art.020035.
25. *Волф, У.* Справочник по инфракрасной технике / У. Волф, Б. Герман, Э. Ла Рокка, Г. Сьюте, Р. Тернер. Р. Хуфнагел. — М. : Мир, 1995. 606 с.
26. *Солонин, И.С.* Математическая статистика в технологии машиностроения / И.С. Солонин. — М. : Машиностроение, 1972. 215 с.
27. *Кравченко, Н.С.* Методы обработки результатов измерений и оценки погрешностей в учебном лабораторном практикуме : учеб. пособие / Н.С. Кравченко, О.Г. Ревинская. — Томск : Изд-во Томского политех. ун-та, 2011. 88 с.
28. *Okulov, R.A.* Effect of the plasma-forming gas consumption on processes of plasma spray coating and metal powder production / R.A. Okulov, K.I. Sarsadskikh, S.A. Ilinykh, M.N. Zakharov // *J. Physics : Conf. Ser.* 2019. V.1281. Art.012058.
29. *Okulov, R.A.* Development of the computer model of the plasma installation / R.A. Okulov, E.V. Popov, B.R. Gelchinsky, A.A. Rempel // *J. Physics : Conf. Ser.* 2021. V.2064. Art.012044.
30. *Okulov, R.A.* Plasma jet stream simulation for formation coating and powder manufacturing processes / R.A. Okulov, V.A. Krashaninin, E.V. Popov // *J. Physics : Conf. Ser.* 2021. V.1954. Art.012033.
31. *Madler, L.* Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis / L. Madler, H.K. Kammler, R. Mueller, S.E. Pratsinis // *Aerosol Science*. 2002. V.33. P.369—389.
32. *He, J.* Optimization of tungsten particles spheroidization with different size in thermal plasma reactor based on numerical simulation / J. He, L. Bai, H. Jin, F. Yuan // *Powder Technology*. 2016. V. 302. P.288—297.
33. *Neikov, O.D.* Nanopowders / O.D. Neikov, N.A. Yefimov // *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders*. — [S.l.] : Elsevier, 2019. Chapter 9. P.271—311.
34. *Zhu, H.* Study on behaviors of tungsten powders in radio frequency thermal plasma / H. Zhu, H. Tong, C. Cheng, N. Liu // *Intern. J. Refractory Metals and Hard Materials*. 2017. V.66. P.76—82.
35. *Chazelas, C.* Synthesis of nanometer alumina particles by plasma transferred arc alternative / C. Chazelas, J.F. Coudert, J. Jarrige, P. Fauchais // *J. European Ceramic Soc.* 2007. V.27. P.947—950.

УДК 669.295:539.536/538

ПОВЫШЕНИЕ ТВЕРДОСТИ И ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ТЕХНИЧЕСКОГО ТИТАНА АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ЦЕМЕНТАЦИЕЙ¹

© 2023 г. И.В. Тамбовский^{1*,2*}, С.А. Кусманов^{2*}, Т.Л. Мухачева^{1*,2*}, Б.Л. Крит^{1*,3*}, И.В. Суминов^{1*}, Р.С. Хмыров^{1*}, И.Р. Палёнов^{1*}, Р.А. Вдовиченко^{1*}, В.И. Морозов^{1*}

^{1*}ФГБОУ ВО Московский государственный технологический университет (МГТУ) «СТАНКИН», Москва

E-mail: ramstobiliti@gmail.com

^{2*}ФГБОУ ВО Костромской государственный университет, Кострома

^{3*}ФГБОУ ВО Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), Москва

Поступила в редакцию 20 января 2023 г.

После доработки 10 февраля 2023 г. принята к публикации 20 февраля 2023 г.

Рассмотрена возможность использования технологии анодной электролитно-плазменной цементации в нетоксичном электролите для повышения микротвердости и износостойкости технически чистого титана. Исследованы морфоструктура и шероховатость поверхности материала после насыщения, изучено распределение микротвердости в поверхностном слое и трибологическое поведение модифицированной поверхности. Испытания на износостойкость проводились в условиях сухого трения с использованием инструментальной легированной закаленной стали в качестве контртела. Установлено, что электролитно-плазменная цементация в водном электролите, содержащем хлорид аммония и глицерин, в 3,5 раза повышает поверхностную твердость, до 900 $HV_{0,01}$, за счет образования диффузионного слоя. На трибологическое поведение влияют высоко-температурное окисление поверхности, приводящее к образованию наружного оксидного слоя, формирование модифицированного слоя и поверхностный рельеф титана. Коэффициент трения после обработки увеличивается в 1,2 раза, а массовый износ снижается в 3,4 раза по сравнению с необработанной поверхностью деталей из титана.

Ключевые слова: инженерия поверхности; электролитно-плазменная цементация; технический титан; шероховатость поверхности; микротвердость; износостойкость.

Сплавы на основе титана обладают уникальным сочетанием химических, физических, механических и технологических характеристик, что обуславливает их широкое применение в ядерной энергетике, авиации, ракетостроении, космической технике, судостроении, машиностроении, черной и цветной металлургии, целлюлозно-бумажной, пищевой и химической промышленности, медицине, приборостроении, электронике [1, 2]. Однако активное использование титановых сплавов во многих случаях сдерживается свойственной им недостаточной износостойкостью, поэтому изделия из них необходимо подвергать

поверхностному модифицированию [1—6]. По данным ряда работ повышение износостойкости достигается в результате азотирования [1, 7], цементации [4, 6], борирования [5, 8]. Наиболее целесообразным и перспективным видом инженерии поверхности в данном контексте большинство исследователей считают химико-термическую, в частности электролитно-плазменную обработку [5, 8, 9]. В нашей работе изучена возможность повышения твердости и износостойкости титановой поверхности анодной электролитно-плазменной цементацией в электролите, содержащем хлорид аммония и глицерин.

Материалы и методика эксперимента. Цилиндрические образцы из технически чистого титана ВТ1-0 диаметром 11 и высотой 15 мм шлифовали наждачной бумагой до шероховатости поверхности $R_a = 1,00 \pm 0,10$ мкм и

¹Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-79-30058) с использованием оборудования Центра коллективного пользования МГТУ «СТАНКИН».

очищали ацетоном в ультразвуковой ванне. Анодную электролитно-плазменную цементацию (АЭПЦ) проводили в водном растворе электролита, содержащем хлорид аммония (10—15 мас.%) и глицерин (10 мас.%), при температурах 800—900 °С с использованием цилиндрического электролизера при обеспечении продольного обтекания образца электролитом. Образцы подключались к положительному выводу источника питания. В верхней части камеры-катода электролит переливался через край в поддон и далее прокачивался через теплообменник со скоростью потока 2,5 л/мин. Температура электролита, охлаждаемого водопроводной водой, поддерживалась равной 25 ± 2 °С на входе в электролизер. После подачи напряжения 220 В от источника постоянного тока образцы погружались в электролит с последующей коррекцией напряжения до 150—190 В, обеспечивающих достижение указанных температур цементации при силе тока 7 ± 1 А.

Температуру образцов измеряли с точностью до 2% хромель-алюмелевой термопарой М89-К1, подключенной к мультиметру МС-8221. Термопара устанавливалась в отверстие на оси внутри образца на расстоянии 2 мм от нагреваемой поверхности. Диффузионное насыщение проводили в течение 5 мин (по три образца на каждую точку), после чего образцы охлаждали в электролите (закалка от температуры насыщения при отключении напряжения). Затем образцы промывали водой и сушили.

Фазовый состав поверхностных слоев исследовали на дифрактометре с CoK_α -излучением и сканированием в режиме $\theta/2\theta$ с шагом 0,026 град. и скоростью 4,5 град/мин.

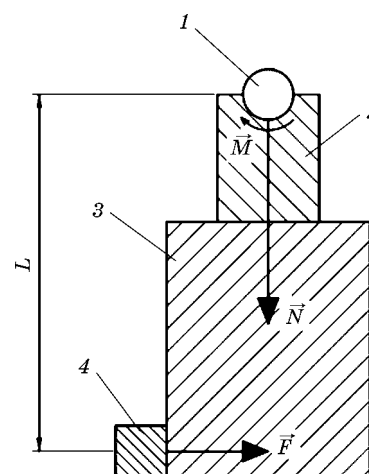
Структуру поверхностного слоя образцов после цементации и травления в водном растворе плавиковой и азотной кислот в течение 30—60 с изучали с использованием оптического металлографического микроскопа Micromed MET с цифровой визуализацией изображений. Элементный микроанализ диффузионных слоев проводился методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX-анализ) с использованием растрового электронного микроскопа Phenom ProX с системой Phenom ProSuit.

Микротвердость поперечных сечений обработанных образцов измеряли на микротвердомере Falcon 503 по Виккерсу при нагрузке 0,1 Н. На каждом образце выполня-

ли семь отпечатков, величину твердости $HV_{0,01}$ определяли как среднее значение по пяти пунктам, за исключением максимального и минимального значений.

Морфологический анализ поверхности проводился с использованием также растрового электронного микроскопа Phenom ProX. Шероховатость поверхности измеряли профилометром TR-200. Изменение массы образцов определяли на электронных аналитических весах CitizonCY224C с точностью $\pm 0,0001$ г после промывки образцов дистиллированной водой (для удаления следов солей) и последующей сушки.

В испытаниях на трение использовалась схема трения вал—втулка (фиг. 1). Контроль изготавливалось из инструментальной легированной стали (содержание элементов, мас. %: Cr 0,9—1,2; W 1,2—1,6; Mn 0,8—1,1; C 0,9—1,05) в виде пластины с полукруглой выемкой диаметром 11 мм, охватывающей поверхность образца. Образец крепился на валу, приводимом в движение электродвигателем. Тензодатчик, измеряющий прижимающее усилие, устанавливался на платформе, скользящей по цилиндрическим направляющим. Перемещение платформы и нагружение пары трения обеспечивалось с помощью пневматического цилиндра. Цилиндр, направляющие и платформа закреплены на кривошипе, ось вращения которого совпадала с осью вращения образца. Враще-



Фиг. 1. Схема трения вал—втулка: 1 — образец; 2 — контроллер; 3 — маятник; 4 — тензодатчик; M — момент силы трения; N — сила, действующая на контроллер и маятник со стороны образца, F — сила, действующая на маятник со стороны тензодатчика, L — расстояние от оси вращения до оси симметрии (датчик деформации)

ние кривошипа ограничивалось его соединением со вторым тензодатчиком, предназначенным для измерения момента M силы трения. Такая схема позволяет сохранить общую ось вращения образца и контртела по мере их изнашивания. Испытания на трение проводились в режиме сухого трения при нагрузке 10 Н. Скорость скольжения образца по контртелу составила 1,555 м/с. Путь трения 1000 м. Для изучения морфоструктуры поверхности дорожек трения использовался многофункциональный растровый электронный микроскоп Phenom ProX.

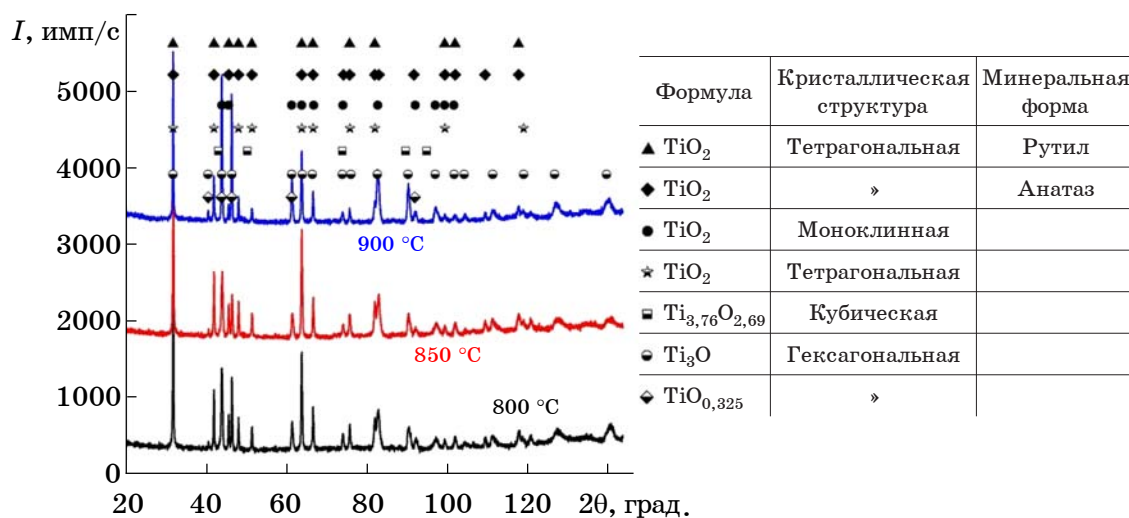
Результаты эксперимента и их обсуждение. Необходимое напряжение для нагрева образца до 800—900 °С зависит от концентрации хлорида аммония в рабочем растворе. При цементации в растворе электролита с глицерином, в котором содержится 10 мас.% хлорида аммония, устойчивая температура нагрева детали не превышает 850 °С. После повышения концентрации хлорида аммония до 15 мас.% возможно проведение цементации при 900 °С. В этих условиях плотность тока равна 1,0—1,2 А/см².

Электролитно-плазменное насыщение в водном электролите сопровождается высокотемпературным окислением поверхности титана. Интенсивность окисления имеет прямую зависимость от температуры обработки. Сформированный на поверхности оксидный слой, являясь диэлектриком, занижает максимально возможную температуру цементации до 900 °С, так как электролитно-плазменный нагрев в других по составу электролитах возможен до 950—1000 °С [10—12]. Данный факт

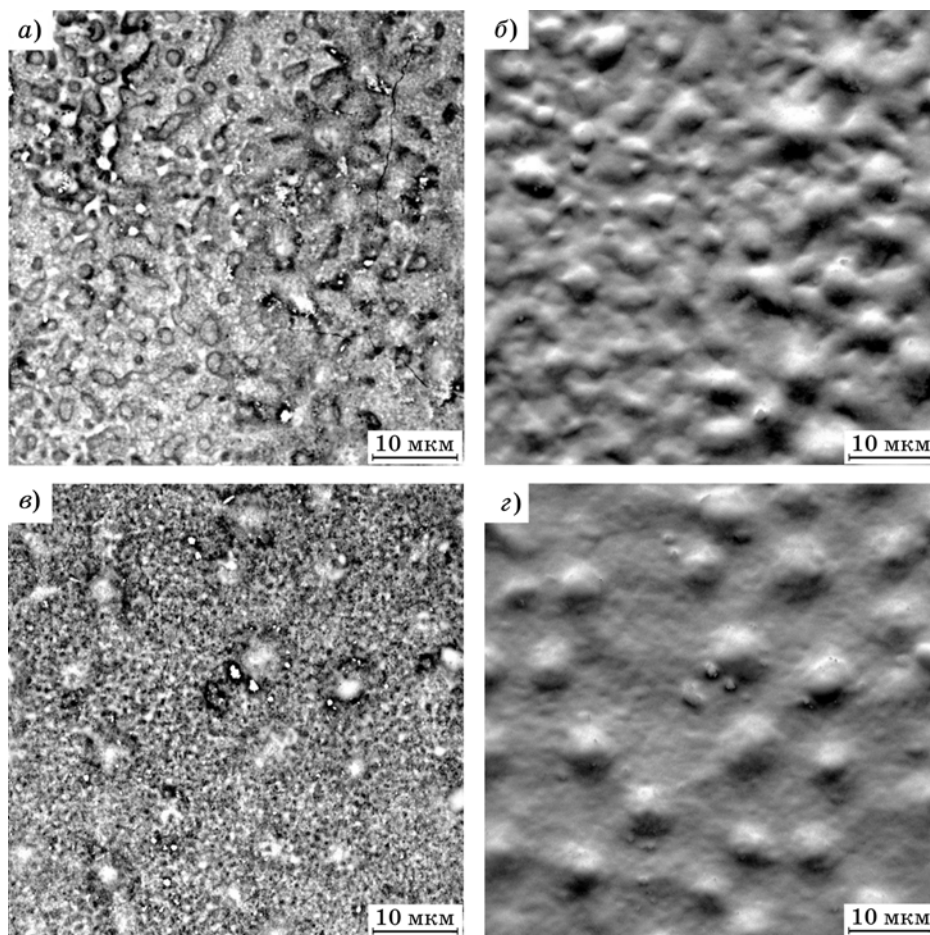
указывает на интенсивное окисление поверхности технического титана при обработке в электролите, содержащем глицерин.

Рентгеновский анализ поверхности после АЭПЦ в электролите, содержащем 15% хлорида аммония и 10% глицерина, показал, что обработка при 800 °С приводит к образованию в поверхностном слое преимущественно TiO_2 в виде рутила с тетрагональной кристаллической структурой (фиг. 2). Кроме того, рентгеноструктурно выявляется фаза TiO_2 с моноклинной сингонией и $\text{TiO}_{0,325}$ с гексагональной сингонией. С повышением температуры насыщения до 850—900 °С фазовый состав наружного оксидного слоя изменяется. После обработки при 850 °С преимущественно обнаруживается TiO_2 в виде анатаза тетрагональной структуры, а также $\text{Ti}_{3,76}\text{O}_{2,69}$ кубической и Ti_3O гексагональной сингонии. Процесс АЭПЦ при 900 °С обеспечивает формирование на поверхности оксидного слоя смешанного состава, представленного в виде TiO_2 и Ti_3O . При этом кристаллическая структура оксидов соответствует описанным ранее, полученным при других температурах насыщения. Методом EDX-анализа в поперечном сечении образца после цементации при 850 °С показано, что в оксидном слое содержится, мас.%: Ti 59,3; O 37,6; N 2,9; C 0,2.

На фиг. 3 приведена морфоструктура поверхности образца технического титана ВТ1-0 после цементации при 800 и 900 °С в электролите, содержащем 15 мас.% хлорида аммония и 5 мас.% аммиака. Наиболее развитый поверхностный рельеф характерен для



Фиг. 2. Рентгенограммы поверхности образца титана ВТ1-0 после АЭПЦ при температурах 800—900 °С в течение 5 мин в электролите, содержащем 15 мас.% хлорида аммония и 10 мас.% глицерина



Фиг. 3. Морфоструктура поверхности образца технического титана BT1-0 после цементации при 800 (а, б) и 900 °С (в, г) в электролите, содержащем 15 мас.% хлорида аммония и 5 мас.% аммиака

поверхности после цементации при 800 °С (фиг. 3, а, б). С повышением температуры насыщения до 900 °С интенсифицируется высокотемпературное окисление, изменяется фазовый состав наружного слоя, неровности и трещины заполняются оксидами и рельеф выравнивается.

В результате высокотемпературного окисления поверхности и конкурирующего с ним анодного растворения шероховатость R_a и R_z поверхности титана закономерно уменьшается (таблица). Максимальное снижение средней шероховатости R_a от исходного значения 1,0 до 0,6 мкм наблюдается после обработки титана в электролите, содержащем 15 мас.% хлорида аммония, при температуре 900 °С, что коррелирует с результатами морфологического анализа поверхности цементированных образцов.

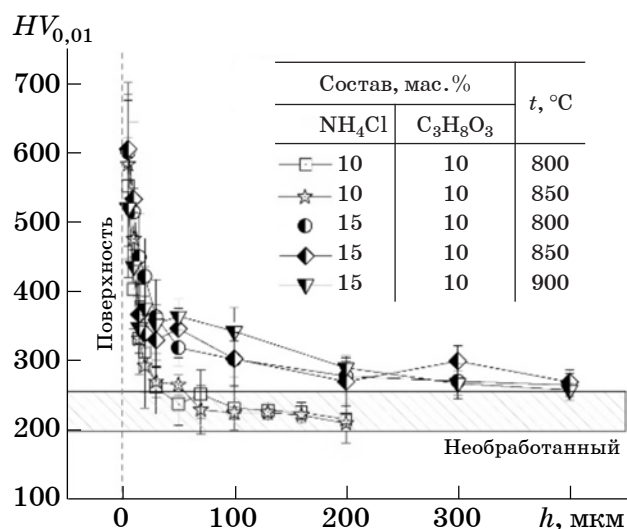
Изучение распределения микротвердости в поверхностном слое титана показало, что самые высокие ее значения наблюдаются в приповерхностном слое на глубине не более

5—6 мкм (фиг. 4). В этом случае после цементации при 850—900 °С в электролите, содержащем 15 мас.% хлорида аммония и 10 мас.% глицерина, значения микротвердости достигают $900 \pm 50 HV_{0,01}$, что в 3,5 раза выше, чем у необработанного материала. В среднем на глубине 10 мкм микротвердость слоя $600 \pm 100 HV_{0,01}$ достигается после цементации во всех исследуемых режимах обработки, однако толщина упрочненного слоя значительно выше у образцов, которые обрабатывались в электролите, содержащем 15 мас.% хлорида аммония.

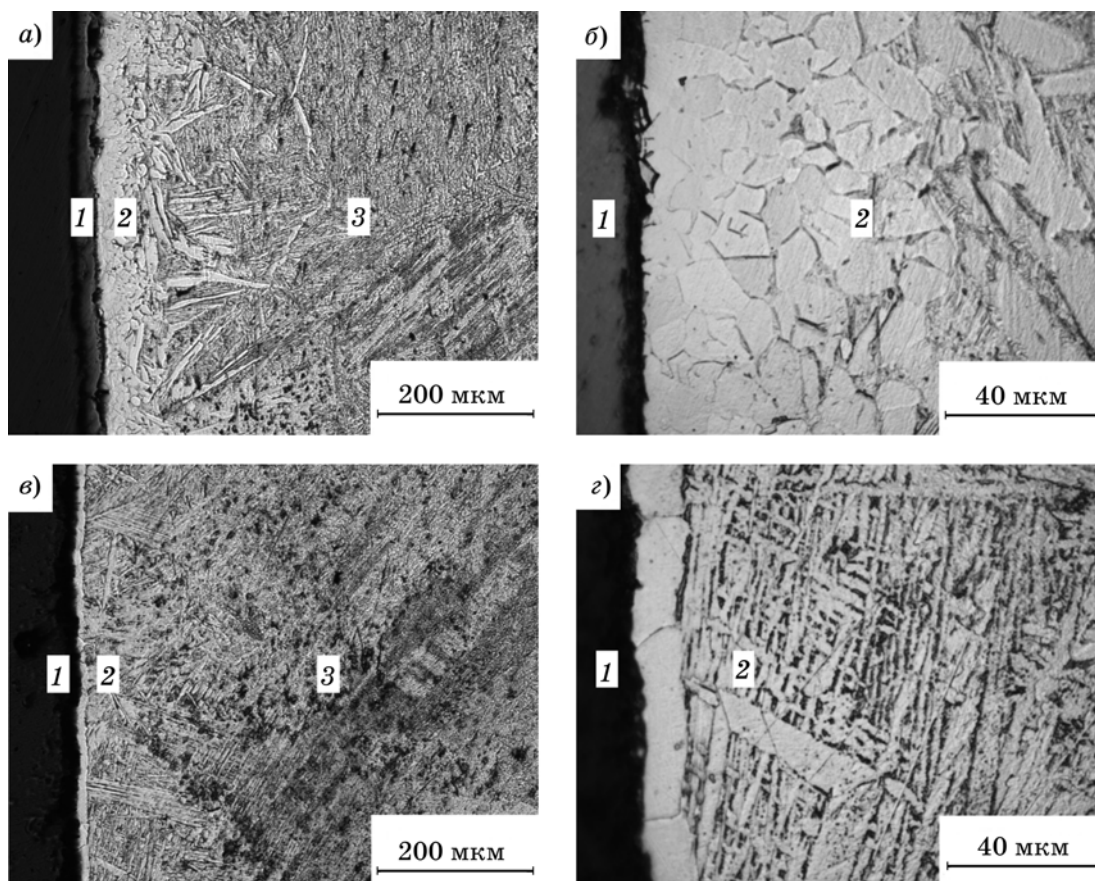
На фиг. 5 показано поперечное сечение образца из технического титана BT1-0 после АЭПЦ при температурах 800 и 900 °С в течение 5 мин в электролите, содержащем 15 мас.% хлорида аммония и 10 мас.% глицерина. Изменения в структуре титана и формирование модифицированного слоя указывают на диффузию углерода, что объясняет увеличение микротвердости в слое. Диффузия углерода подтверждается данными

**Шероховатость R_a и R_z поверхности,
коэффициент трения μ и убыль массы Δm
образцов технического титана при трении в
различных условиях до и после цементации**

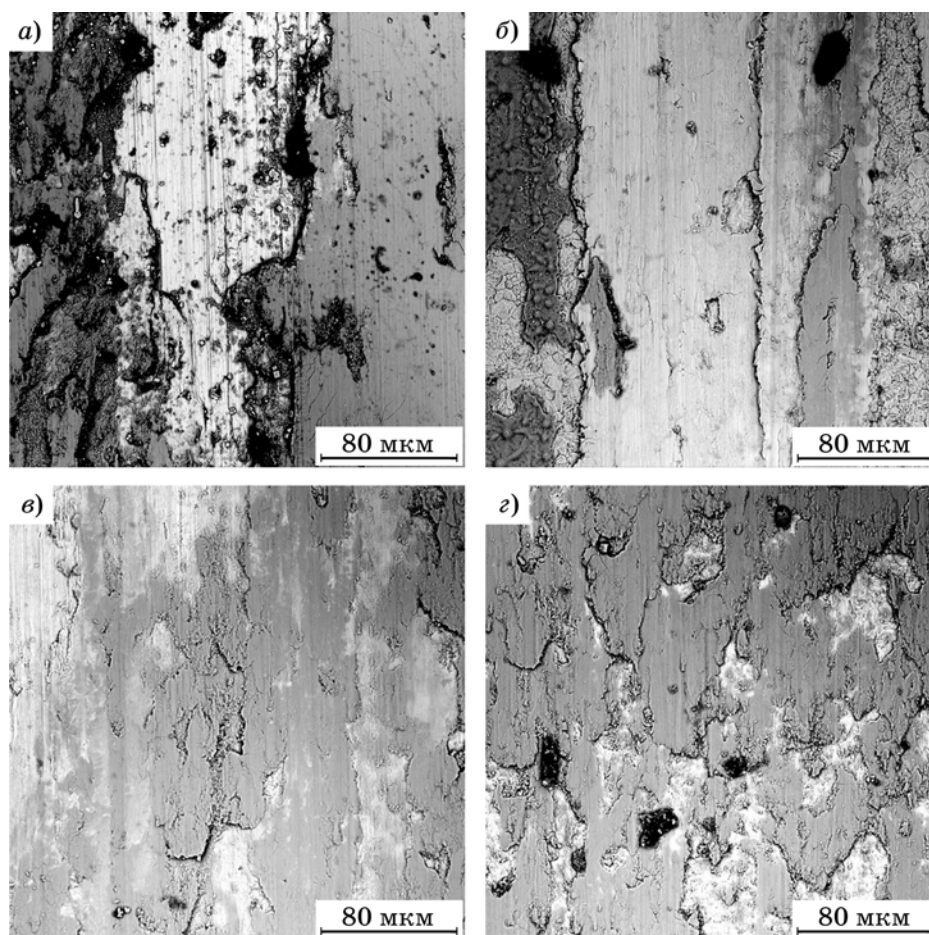
Состав электролита и температура АЭПЦ			Характеристики и свойства поверхности			
$C_3H_8O_3$	NH_4Cl	$t, ^\circ C$	R_a	R_z	μ	$\Delta m, \text{мг}$
мас. %			мкм			
10	10	800	$0,66 \pm 0,03$	$4,72 \pm 0,37$	0,539	1,4
10	10	850	$0,77 \pm 0,03$	$5,19 \pm 0,38$	0,564	1,1
10	15	800	$0,63 \pm 0,07$	$3,76 \pm 0,27$	0,564	1,2
10	15	850	$0,69 \pm 0,03$	$4,19 \pm 0,23$	0,658	2,0
10	15	900	$0,60 \pm 0,07$	$3,87 \pm 0,39$	0,658	2,2
Необработанный титан BT1-0			$1,00 \pm 0,10$	$6,98 \pm 0,54$	0,465	3,7



Фиг. 4. Распределение микротвердости в поверхностном слое толщиной h технического титана BT1-0 после АЭПЦ при разных условиях процесса



Фиг. 5. Поперечное сечение образца технического титана BT1-0 после АЭПЦ при температуре 800 °C (а, б) и 900 °C (в, г) в течение 5 мин в электролите, содержащем 15 мас.% хлорида аммония и 10 мас.% глицерина: 1 — оксидный слой; 2 — диффузионный слой; 3 — исходная структура



Фиг. 6. Морфоструктура поверхности дорожек трения на образце технического титана ВТ1-0 до (а) и после (б—з) цементации при разных температурах и варьировании концентрации хлорида аммония в электролите с глицерином (б — 850 °С, 10 мас.% хлорида аммония; в — 800 °С, 15 мас.% хлорида аммония; з — 850 °С, 15 мас.% хлорида аммония)

EDX-анализа. После цементации титана при 800 °С максимальное содержание углерода (0,43 мас.%) выявлено на расстоянии около 80 мкм от края поверхности. На расстоянии до 5 мкм отмечается содержание 3,4 мас.% азота и 8 мас.% кислорода, с увеличением расстояния содержание кислорода уменьшается, а азот не обнаруживается. С повышением температуры цементации содержание кислорода в модифицированном слое увеличивается, а углерода уменьшается, что можно объяснить интенсификацией высокотемпературного окисления, которое тормозит диффузию углерода и способствует диффузии кислорода в глубину образца.

Трибологические испытания образцов титана до и после цементации в разных условиях показали, что коэффициент трения μ поверхности после обработки всегда возрастает (см. таблицу). Минимальное значение коэффициента трения отмечено у образца

после обработки при 800 °С в электролите, содержащем 10 мас.% хлорида аммония, а максимальное — после обработки при 900 °С в электролите, содержащем 15 мас.% хлорида аммония. При температуре насыщения 800 °С оксидный слой достаточно прочно связан с нижележащим слоем (подложкой). Повышение температуры цементации приводит к ослаблению связи оксидного слоя с подложкой из-за влияния сжимающих напряжений. В результате наружный слой легко отслаивается и трение идет по нижележащему подслою, характеризующемуся более высоким коэффициентом трения. Минимальная интенсивность изнашивания наблюдается после цементации титана при 850 °С в электролите, содержащем 10 мас.% хлорида аммония, а также при 800 °С в электролите, содержащем 15 мас.% хлорида аммония. В этих условиях износостойкость поверхности модифицированного образца тита-

на в 3,4 раза выше, чем у необработанного образца. Незначительное повышение убыли массы при трении образцов после цементации при 850—900 °С в электролите, содержащем 15 мас.% хлорида аммония, связано с ослаблением связи оксидов с основным металлом, рыхлостью наружного оксидного слоя, который легко отслаивается от поверхности при трении. Результаты морфологического анализа поверхности дорожек трения до и после цементации в разных условиях (фиг. 6, а—г) коррелируют с испытаниями на износостойкость (см. таблицу). На фотографиях дорожек трения видны следы пластического деформирования, разрывы и отслаивания оксидного слоя (фиг. 6, б—г).

Выводы. 1. Анодная электролитно-плазменная цементация (АЭПЦ) позволяет сформировать диффузионный слой в структуре титана толщиной более 100 мкм, микротвердость которого более чем в 3,5 раза превышает микротвердость необработанного материала.

2. Показано, что в результате АЭПЦ образцов титана ВТ1-0 их трибологическое поведение существенно изменяется. Износостойкость деталей после модифицирования поверхности повышается в 3,4 раза. Обработка также позволяет снизить среднюю шероховатость поверхности и контролируемо изменять антифрикционные характеристики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дробов, А.Н. Влияние ионно-плазменного азотирования на износостойкость и характер изменения шероховатости поверхности титановых сплавов ВТ1-0, ВТ6 и ОТ4-1 / А.Н. Дробов, М.Н. Босяков, И.Л. Поболь // Литье и металлургия. 2022. №2. С.78—83.
2. Каталог продукции и услуг НПК «Титановые сплавы». — СПб. : НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей», 2019. 56 с.

3. Гриценко, Б.П. Повышение износостойкости технически чистого титана ВТ1-0 и сплава ВТ6 / Б.П. Гриценко, Н.Н. Коваль, Ю.Ф. Иванов, К.В. Круковский, Н.В. Гирсова, А.Д. Тересов // Изв. Самар. науч. центра РАН. 2011. Т.13. №4(3). С.1009—1013.
4. Спиридонов, М.А. Влияние цементации на структуру и свойства титанового сплава ВТ1-0 / М.А. Спиридонов, А.А. Куколев, Л.Е. Куц, Н.А. Вавилина // Сб. науч. статей 2-й Междунар. науч. конф. перспективных разработок молодых ученых : в 3 т. — Курск : [без изд.], 2021. С.177—180.
5. Czerwinski, F. Thermochemical treatment of metals / F. Czerwinski // Heat Treatment — Conventional and Novel Applications. — L. : IntechOpen, 2012. P.422.
6. Belkin, P.N. Plasma electrolytic carburising of metals and alloys / P.N. Belkin, S.A. Kusmanov // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2021. V.57. №1. P.19—50.
7. Рамазанов, К.Н. Ионное азотирование титанового сплава ВТ6 в тлеющем разряде с эффектом полого катода / К.Н. Рамазанов, И.С. Рамазанов // Вест. УГАТУ. 2014. №2. С.41—46.
8. Иванов, С.Г. Борирование титана ВТ1-0 из насыщающих обмазок / С.Г. Иванов, М.А. Гурьев, С.А. Иванова, И.А. Гармаева, А.М. Гурьев // Grand Altai Research & Education. 2016. №1. С.57—63.
9. Aliofkhazraei, M. Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications and limitations / M. Aliofkhazraei, D.D. Macdonald, E. Matykina, E.V. Parfenov, V.S. Egorkin, J.A. Curran, S.C. Troughton, S.L. Sinebryukhov, Gnedenkov S.V., T. Lampke, F. Simchen, H.F. Nabavi // Appl. Surf. Sci. Advances. 2021. V.5. Art.100121.
10. Kusmanov, S.A. Improving the wear resistance of VT22 titanium alloy by anodic plasma electrolytic boriding / S.A. Kusmanov, I.V. Tambovskii, I.A. Kusmanova, P.N. Belkin // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2021. V.57. №4. P.419—424.
11. Kusmanov, S.A. Anode plasma electrolytic borocarburing of alpha + beta-titanium alloy / S.A. Kusmanov, I.V. Tambovskiy, S.A. Silkin, I.A. Kusmanova, P.N. Belkin // Surf. Interfaces. 2020. V.21. Art.100717.
12. Kusmanov, S. Anodic plasma electrolytic nitrocarburing of Ti6Al4V alloy (SMT31) / S. Kusmanov, I. Kusmanova, I. Tambovskiy, P. Belkin, V. Parfenyuk // Surf. Eng. 2019. V.35. №3. P.199—204.

УДК 544.558+66.088

ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТАЛЬНОЙ И ТИТАНОВОЙ ПОВЕРХНОСТЕЙ КОМБИНИРОВАНИЕМ КАТОДНОГО АЗОТИРОВАНИЯ И АНОДНОГО ПОЛИРОВАНИЯ¹

©2023 г. С.А. Кусманов, И.В. Тамбовский, Т.Л. Мухачева, Р.Д. Белов,
И.С. Горохов, Р.В. Никифоров, С.С. Кораблева, И.А. Кусманова

ФГБОУВО Костромской государственный университет, Кострома
E-mail: sakusmanov@yandex.ru

Поступила в редакцию 1 декабря 2022 г.

После доработки 2 февраля 2023 г. принята к публикации 21 февраля 2023 г.

Показана возможность повышения износостойкости поверхностей стали 45 в 19,9 раза и титанового сплава ВТ6 в 3,6 раза после катодного электролитно-плазменного азотирования в растворе хлорида аммония и аммиака и последующего анодного электролитно-плазменного полирования в растворе сульфата аммония. Выявлено положительное влияние на износостойкость уменьшения шероховатости поверхности и удаления внешней части оксидного слоя с помощью анодного электролитно-плазменного полирования и повышения твердости поверхностного слоя в результате катодного азотирования. Механизм изнашивания определен как усталостный при пластическом контакте и граничном трении.

Ключевые слова: электролитно-плазменная обработка; азотирование; полирование; титановый сплав; сталь; шероховатость; микротвердость; износостойкость.

Модифицирование металлических поверхностей — одно из приоритетных направлений в машиностроении и металлостроении, предназначенное для повышения эксплуатационных свойств деталей машин, узлов и агрегатов при использовании распространенных и недорогих сплавов. В ряду технологичных поверхностной обработки одну из перспективных групп составляют методы электролитно-плазменного модифицирования металлов и сплавов, к числу которых относятся плазменно-электролитическое (микродуговое) оксидирование [1—4], электролитно-плазменное полирование [5—8] и электролитно-плазменное диффузионное насыщение [9, 10]. Данные технологии относятся к скоростным методам поверхностной обработки и в ряде случаев отличаются недорогими оборудованиями и расходными материалами. Кроме того, электролитно-плазменное диффузионное насыщение позволяет проводить

локальную обработку и совмещать насыщение с закалкой, что определяет преимущество данного метода перед альтернативными при получении качественного результата, в частности для увеличения сопротивления изнашиванию и коррозии.

Как показано в работе [11], при катодном азотировании литой стали S0050A или чугуна G3500 в растворе карбамида за 8 мин обработки образуется нитридная зона толщиной 45 мкм и диффузионный подслои 100 мкм, что позволяет, несмотря на повышение шероховатости поверхности, снизить интенсивность ее изнашивания в 3 раза при сухом трении с контртелом из карбида вольфрама. В работе [12] показана возможность повышения микротвердости поверхностного слоя до 1040 HV и снижения плотности тока коррозии в 1,5—2,4 раза при катодном азотировании стали 45 в электролите на основе хлорида аммония и аммиака. При этом выявлено конкурирующее влияние эрозии поверхности действиями разрядов и высокотемпературного окисления на морфоструктуру и шероховатость поверхности.

¹Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10094) Костромскому государственному университету.

Применение технологии электролитно-плазменного диффузионного насыщения для титановых сплавов показало, что с помощью катодного электролитно-плазменного насыщения азотом и углеродом можно увеличить твердость технического титана до 800 *HV* при использовании водного раствора карбамида и карбоната натрия [13] или до 1500 *HV* в растворе карбамида, триэтанол-амина и формамида [14]. Твердость сплава Ti6Al4V (BT6) достигает 2000 *HV* после нитроцементации в растворе нитрата аммония, этанола и глицерина [15] и 2369 *HV* — в растворе триэтанол-амина и формамида [16]. Такая обработка позволяет снизить массовый износ технического титана в 17 раз [13], а сплава Ti6Al4V в 3248 раза [16]. В работе [17] определено комплексное влияние шероховатости поверхности и твердости поверхностного слоя на износостойкость титанового сплава Ti6Al4V после катодного азотирования в электролите на основе хлорида аммония и аммиака. Установлено, что наибольшее снижение массового износа в 2,7 раза наблюдается у образцов с максимальной микротвердостью поверхностного слоя 820 *HV* и наименьшей шероховатостью поверхности. Также показано, что импульсное насыщение титана азотом и углеродом приводит к образованию нанокристаллических карбонитридов [18] и повышению коррозионной стойкости технического титана после нитроцементации в триэтанол-амине [19] или в смеси карбамида, триэтанол-амина и формамида [14].

Отмеченным недостатком катодного варианта электролитно-плазменного диффузионного насыщения является эрозия поверхности под действием электрических разрядов, приводящая к образованию кратеров и неровностей на поверхности и увеличению шероховатости последней [20]. Одно из решений данной проблемы — применение после диффузионного насыщения анодного электролитно-плазменного полирования, которое позволяет удалить часть поверхностного оксидного слоя с образовавшимися дефектами и снизить шероховатость поверхности. Данная работа проведена с целью изучения возможности повышения износостойкости стальной и титановой поверхностей комбинированной электролитно-плазменной обработкой, сочетающей катодное азотирование и анодное полирование.

Материалы и методика эксперимента.

Катодному электролитно-плазменному азотированию (КЭПА) и последующему анодному электролитно-плазменному полированию (АЭПП) подвергали цилиндрические образцы из стали 45 и титанового сплава BT6 диаметром 10 и длиной 15 мм после их зачистки наждачной бумагой до шероховатости поверхности $Ra = 1,0 \pm 0,1$ мкм и промывания ацетоном в ультразвуковой ванне. Обработка осуществлялась последовательно: сначала проводилось КЭПА, а затем эти же образцы подвергались АЭПП. Оба процесса реализованы в одном и том же электролизере [21] при разных условиях обработки и в разных электролитах. При КЭПА образец подключали к отрицательному полюсу источника постоянного тока, а рабочая камера — к положительному, при АЭПП — наоборот. В электролизере электролит циклично подавался снизу через патрубок и продольно обтекал образец, после чего переливался в поддон, из которого подавался насосом в теплообменник со скоростью 2,5 л/мин при КЭПА и 1,0 л/мин при АЭПП (контроль выполнялся ротаметром РМФ-0.16 ЖУЗ с точностью 2,5%). Температуру электролита измеряли термопарой, помещенной на дне электролизера: при КЭПА она поддерживалась равной 30 ± 2 °С, а при АЭПП варьировалась от 70 до 90 °С.

Для КЭПА использовали электролит на основе водного раствора аммиака (5%) и хлорида аммония (5%), а для АЭПП — на основе водного раствора хлорида аммония или сульфата аммония разной концентрации. Исходя из опыта полирования стальной поверхности, в том числе предварительно подвергнутой химико-термической обработке [22—28], авторы использовали следующие концентрации этих электролитов: 3%-ный раствор хлорида аммония и 5%-ный раствор сульфата аммония. Для обработки титанового сплава концентрации этих компонентов варьировали.

Обработку КЭПА проводили в течение 10 мин при температуре 750 °С, что соответствовало напряжению 100 В в случае стали и 107 В для титанового сплава. После КЭПА образцы закачивали в электролите (отключали напряжение). Полирование стальных образцов проводили при варьировании напряжения от 275 до 325 В и длительности от 1 до 5 мин. При полировании титановых

образцов напряжение составляло 300 В, температура электролита 80 °С, длительность процесса 3 мин. Температура образца в условиях АЭПП соответствовала температуре кипения электролита. Напряжение измерялось и контролировалось вольтметром DP6-DV. Температуру образцов измеряли термопарой МУ-К2 с мультиметром APPA109N (точность 3% в интервале температур 400—1000 °С). Термопару помещали в отверстие образца на расстоянии 2 мм от торца.

Морфоструктуру поверхности и структуру модифицированного поверхностного слоя исследовали с помощью оптического металлографического микроскопа Микромед МЕТ. Микротвердость образцов измеряли на микротвердомере Falcon 503 при нагрузке 0,5Н (50 гс). Шероховатость поверхности исследовали на приборе TR200. Изменение массы образцов определялось на электронных аналитических весах CitizonCY224C с точностью $\pm 0,0001$ г после промывания образцов дистиллированной водой для удаления следов солей.

Трибологические испытания проводили при сухом трении по схеме вал—колодка. Цилиндрический образец устанавливался на вал, приводимый во вращение электродвигателем. К боковой поверхности образца прижималось контртело, представляющее собой пластину толщиной 2 мм с полукруглой выемкой с одного из краев. Выемка, имеющая радиус 5 мм, плотно охватывает боковую поверхность образца. Таким образом, в процессе изнашивания пары трения площадь контакта пары трения практически не изменяется. Контртело, закрепленное на подвижном столике, прижималось к образцу под действием штока поршня пневматического цилиндра с силой 10 Н. Линейная скорость скольжения образца 1,555 м/с, путь трения 1 км. Коэффициент трения определяли для последних 100 м. Параметры микротопологии поверхности, в том числе для расчета объемного износа, измеряли с помощью прибора TR200. Температуру фрикционного контакта фиксировали на дорожке трения непосредственно на выходе из зоны контакта с помощью цифрового инфракрасного термометра MLX90614.

Результаты исследований и их обсуждение. Комбинированная электролитно-плазменная обработка стали 45. В результате КЭПА образцов стали 45 шероховатость

их поверхности увеличилась практически в 2 раза, что вызвано действием электрических разрядов и неравномерным образованием оксидного слоя, состоящего из FeO, Fe₂O₃ и Fe₃O₄, при высокотемпературном окислении в парах водного электролита [12]. Последующее АЭПП азотированных стальных образцов в 3%-ном растворе хлорида аммония в течение 2 мин приводит к снижению шероховатости, а при дальнейшем увеличении длительности АЭПП она повышается, что, вероятно, связано с неравномерным вытравливанием поверхности, сформированной при КЭПА (табл. 1). Средняя скорость убыли массы образцов при этом составила 30 мг/мин. В свою очередь, полирование азотированной стали в 5%-ном растворе сульфата аммония снижает шероховатость поверхности пропорционально длительности процесса, несмотря на меньшую среднюю скорость убыли массы образцов (15 мг/мин), что свидетельствует о преимущественном растворении рельефных участков (кратеров и изломов), образовавшихся под действием электрических разрядов при катодном процессе (фиг. 1).

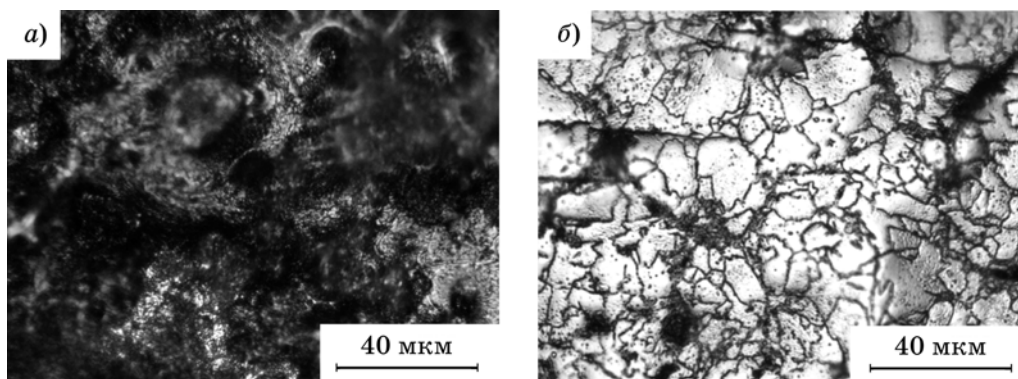
Измерение микротвердости поверхностного слоя азотированных образцов, представленного нитридами FeN, Fe₃N и Fe₄N, мартенситом и остаточным аустенитом [12], показало

Таблица 1

Убыль массы Δm образцов* стали 45 при полировании и шероховатость их поверхности Ra в ходе АЭПП в водных растворах 3%-ного хлорида аммония и 5%-ного сульфата аммония при температуре 80 °С и напряжении 300 В

$\tau_{\text{АЭПП}}$, мин	Электролит для АЭПП			
	хлорид аммония (3%)		сульфат аммония (5%)	
	Δm , мг	Ra , мкм	Δm , мг	Ra , мкм
1	21,0	1,89 $\pm$ 0,11	7,5	1,48 $\pm$ 0,09
2	78,5	1,72 $\pm$ 0,19	22,9	1,38 $\pm$ 0,11
4	100,9	2,42 $\pm$ 0,63	43,7	0,85 $\pm$ 0,08
6	155,1	4,01 $\pm$ 1,96	94,3	0,65 $\pm$ 0,05
8	275,4	8,97 $\pm$ 1,28	161,8	0,79 $\pm$ 0,06
10	343,3	10,28 $\pm$ 1,63	214,0	0,30 $\pm$ 0,03

*Шероховатость этих образцов до (числитель) и после (знаменатель) КЭПА составила, мкм: в 3%-ном растворе хлорида аммония 1,00 $\pm$ 0,10/1,95 $\pm$ 0,14; в 5%-ном растворе сульфата аммония 1,00 $\pm$ 0,10/1,88 $\pm$ 0,19; $\tau_{\text{АЭПП}}$ — длительность процесса полирования.

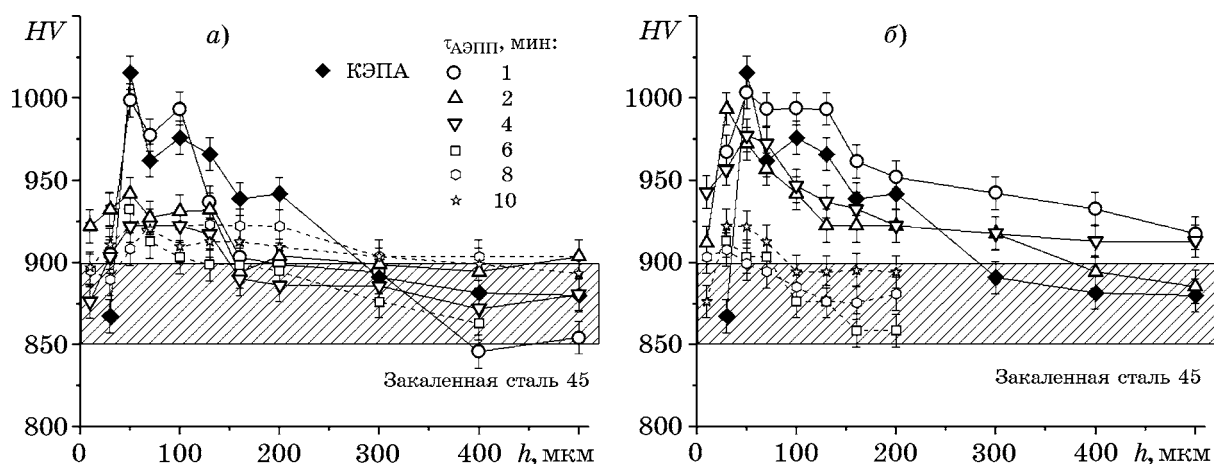


Фиг. 1. Морфоструктура поверхности азотированных образцов стали 45 до (а) и после (б) АЭПП в 5%-ном растворе сульфата аммония при температуре 80 °С и напряжении 300 В в течение 1 мин

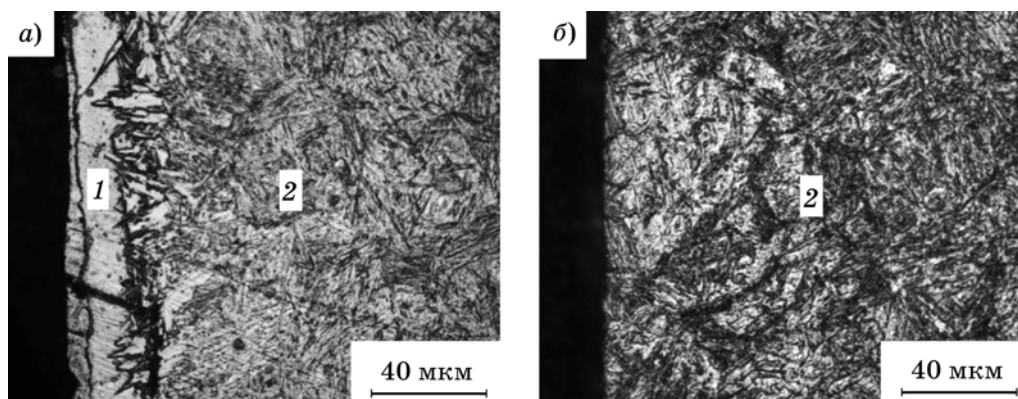
ло, что после АЭПП с использованием хлоридного электролита уже после 2 мин полирования микротвердость значительно снижается, что связано с растворением упрочненного азотированного слоя (фиг. 2, а) и дальнейшее использование хлоридного электролита для полирования поверхности стали после КЭПА не целесообразно. При исполь-

зовании сульфатного электролита упрочненный слой сохраняется до 4 мин полирования ввиду меньшего растворения (фиг. 2, б), но длительное АЭПП приводит к растворению упрочненного диффузионного слоя (фиг. 3).

При варьировании напряжения и температуры электролита наибольшее снижение шероховатости выявлено после АЭПП при



Фиг. 2. Распределение микротвердости в поверхностном слое h образца азотированной стали 45 после АЭПП в 3%-ном растворе хлорида аммония (а) и в 5%-ном растворе сульфата аммония (б) при температуре электролита 80 °С, напряжении 300 В и разной длительности АЭПП



Фиг. 3. Микроструктура поверхностного слоя на образце стали 45 после КЭПА и последующего АЭПП в 5%-ном растворе сульфата аммония с температурой 80 °С при напряжении 300 В в течение 1 (а) и 10 мин (б): 1 — наружный упрочненный диффузионный азотированный слой; 2 — плотная часть диффузионного слоя

Таблица 2

Убыль массы Δm при полировании, шероховатость поверхности Ra , средний коэффициент трения μ на последних 100 м пути и убыль массы при трении Δm_{fr} образцов* стали 45 в ходе АЭПП в 5%-ном растворе сульфата аммония при варьировании напряжения U , температуры электролита $t_{эл}$ и длительности полирования $\tau_{АЭПП}$

U , В	$t_{эл}$, °С	I , А	$\tau_{АЭПП}$, мин	Δm , мг	Ra , мкм	μ	Δm_{fr} , мг
300	90	1,3	1	14,4	$1,70 \pm 0,24$	$0,479 \pm 0,007$	$1,4 \pm 0,2$
	90	1,3	2	12,4	$1,22 \pm 0,14$	$0,449 \pm 0,011$	$5,8 \pm 0,3$
	80	1,6	1	7,5	$1,48 \pm 0,09$	$0,472 \pm 0,012$	$2,6 \pm 0,1$
	80	1,6	2	22,9	$1,38 \pm 0,11$	$0,658 \pm 0,017$	$7,7 \pm 0,3$
	80	1,6	4	43,7	$0,85 \pm 0,08$	$0,682 \pm 0,018$	$9,5 \pm 0,5$
	70	1,9	1	16,7	$1,55 \pm 0,20$	$0,502 \pm 0,008$	$1,0 \pm 0,1$
	70	1,9	2	27,5	$1,24 \pm 0,10$	$0,534 \pm 0,013$	$5,1 \pm 0,3$
325	70	2,1	1	6,7	$1,49 \pm 0,10$	$0,436 \pm 0,007$	$0,8 \pm 0,1$
	70	2,1	2	20,3	$1,08 \pm 0,11$	$0,489 \pm 0,012$	$1,7 \pm 0,1$
275	70	2,5	1	24,8	$1,33 \pm 0,14$	$0,571 \pm 0,009$	$0,9 \pm 0,1$
	70	2,5	2	29,6	$0,87 \pm 0,07$	$0,652 \pm 0,016$	$8,4 \pm 0,4$

*Данные для этих образцов до (числитель) и после (знаменатель)

КЭПА: Ra , мкм = $1,00 \pm 0,10 / 2,00 \pm 0,20$;

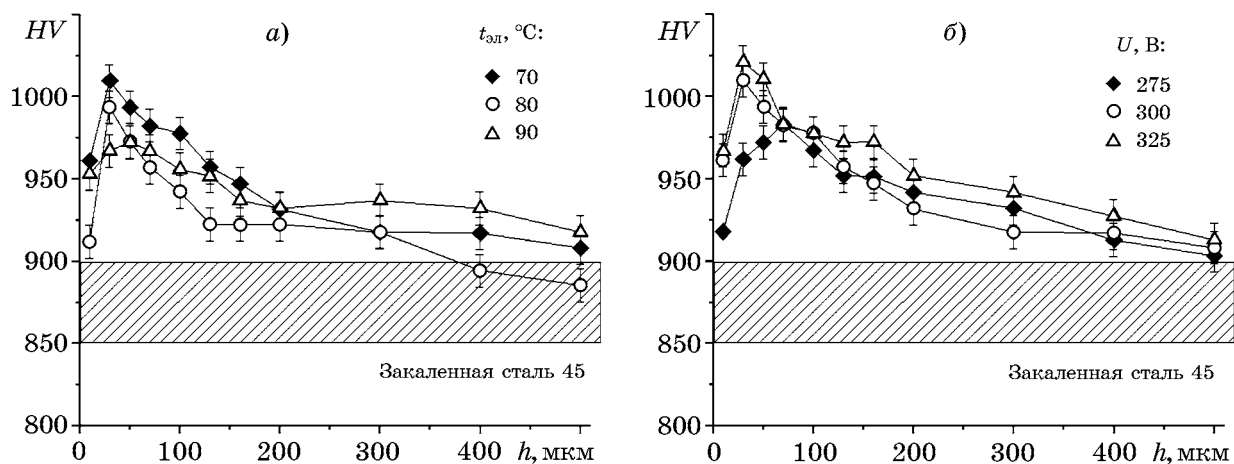
μ = $0,615 \pm 0,006 / 0,412 \pm 0,010$;

Δm_{fr} = $15,9 \pm 0,6 / 3,4 \pm 0,2$.

напряжении 275 и 325 В и температуре электролита 70 °С (табл. 2). В этих условиях шероховатость снизилась примерно в 2 раза после 2 мин полирования и достигла исходного значения до КЭПА. Измерение микротвердости показало, что изменение температуры электролита при полировании азотированных образцов в растворе сульфата аммония не влияет на ее распределение

(фиг. 4, а). В случае варьирования напряжения наблюдали снижение максимального значения микротвердости у края поверхности при АЭПП при 275 В (фиг. 4, б). Вероятно, материал подложки растворяется более интенсивно, чем оксидный слой.

Трибологические испытания показали снижение коэффициента трения в 1,5 раза и массового износа в 4,7 раза образцов из



Фиг. 4. Распределение микротвердости в поверхностном слое h образца азотированной стали 45 после АЭПП в 5%-ном растворе сульфата аммония в течение 2 мин при постоянном напряжении 300 В и разной температуре электролита (а), а также при постоянной температуре электролита 80 °С и разном напряжении (б)

стали 45 после КЭПА (см. табл. 2). Последующее АЭПП в сульфатном электролите при варьировании напряжения, длительности полирования и температуры электролита приводит к повышению коэффициента трения, несмотря на снижение шероховатости. Коэффициент трения повышается с увеличением длительности обработки и уменьшением напряжения, что коррелирует с ростом убыли массы образцов при АЭПП. В данном случае удаление неровностей на поверхности не способствует снижению коэффициента трения. Можно полагать, что в случае катодной обработки высокая рельефность поверхности сокращает контурную площадь контакта материала с контртелом и снижает коэффициент трения. Это можно объяснить тем, что рельефность поверхности при катодной обработке создается эрозией поверхности, включая сам сплав, а не только оксидный слой. Соответственно снижение шероховатости увеличивает контурную площадь контакта, способствуя повышению коэффициента трения. Снижение массового износа наблюдается после полирования в течение 1 мин для всех режимов АЭПП. Увеличение длительности обработки ухудшает данный показатель. Это может быть связано с тем, что при полировании >1 мин после удаления рыхлой внешней части оксидного слоя начинает удаляться плотная его часть, которая выполняет функцию смазки при фрикционном контакте. Наилучшие результаты для повышения износостойкости азотированных образцов получены после АЭПП в течение 1 мин в 5%-ном водном растворе сульфата аммония при температуре 70 °С и напряжении 325 В. В этом случае массовый износ уменьшается в 19,9 раза по сравнению с необработанной сталью 45 и в 4,2

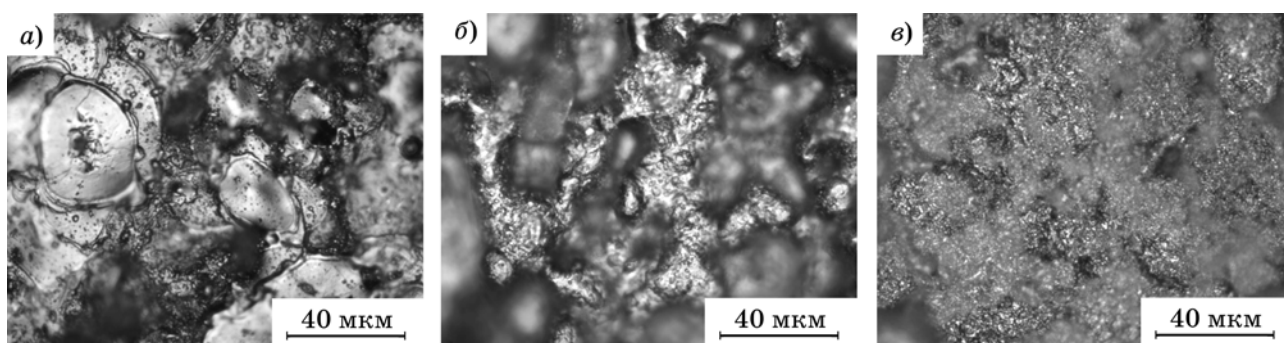
раза по сравнению с данной сталью после азотирования.

Комбинированная электролитно-плазменная обработка титанового сплава ВТ6. В результате КЭПА поверхности титанового сплава формируется упрочненный диффузионный слой (твердый раствор азота в исходной структуре) с микротвердостью до 820 HV, а также оксидный слой состава TiO_2 [17], который, как и при катодной обработке стали, неравномерно распределяется по поверхности, имеющей кратеры и изломы под действием разрядов (фиг. 5, а).

Последующее АЭПП в растворе хлорида аммония приводит к неравномерному удалению наружного оксидного слоя с поверхности азотированного сплава, способствуя развитию рельефа (фиг. 5, б) и росту шероховатости поверхности (табл. 3). При обработке в растворах, содержащих более 2% хлорида аммония, режим АЭПП изменяется на режим анодного электролитно-плазменного диффузионного насыщения и образец нагревается до 500—600 °С. Таким образом, применение хлорида аммония для АЭПП титанового сплава ВТ6 после КЭПА не целесообразно.

При использовании 4- и 5%-ного раствора сульфата аммония шероховатость поверхности уменьшается преимущественно из-за удаления ее неровностей, а также в результате дополнительной пассивации участков впадин (фиг. 5, в). Пассивация поверхности характерна для анодного полирования в электролитах с кислородсодержащими анионами [24]. При большей концентрации сульфата аммония режим АЭПП переходит в режим анодного электролитно-плазменного диффузионного насыщения.

Трибологические испытания показали положительное влияние КЭПА на снижение



Фиг. 5. Морфоструктура поверхности азотированных образцов титанового сплава ВТ6 до (а) и после (б, в) АЭПП при напряжении 300 В, температуре электролита 80 °С в течение 3 мин (б — 2%-ный раствор хлорида аммония; в — 4%-ный раствор сульфата аммония)

Таблица 3

Убыль массы Δm образцов титанового сплава ВТ6 при полировании, шероховатость поверхности Ra , средний коэффициент трения μ на последних 100 м пути, средняя температур t_{fr} в зоне фрикционного контакта на последних 100 м пути, убыль массы образцов при трении Δm_{fr} , убыль объема материала при трении ΔV_{fr} , абсолютное h и относительное h/r внедрения неровностей поверхностей и критерий Δ Крагельского—Комбалова до и после КЭПА, а также последующего АЭПП в течение 3 мин при напряжении 300 В, температуре электролита 80 °С в растворах хлорида (NH_4Cl) и сульфата ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) аммония разной концентрации C

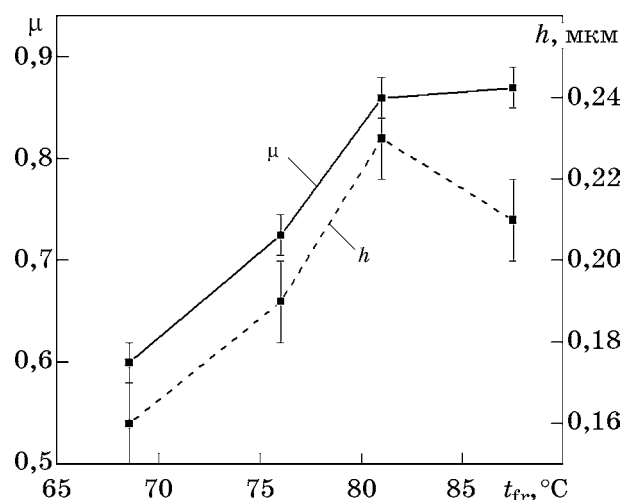
C	Δm , мг	Ra, мкм	μ	t_{fr} , °C	Δm_{fr} , мг	ΔV_{fr} , мм ³	h	h/r	Δ
							мкм		
— (до КЭПА)		1,00±0,10	0,859	59,28	2,88	3,69	0,256	0,097	1,12
— (после КЭПА)		1,92±0,08	0,858	80,81	1,08	1,41	0,217	0,081	0,74
1 % NH ₄ Cl	18,2	2,67±0,17	0,418	60,23	1,12	1,76	0,135	0,063	0,54
2 % NH ₄ Cl	22,7	4,45±0,39	0,436	60,86	1,60	1,80	0,142	0,066	0,59
1%(NH ₄) ₂ SO ₄	2,6	1,80±0,05	0,398	59,62	0,82	1,22	0,127	0,057	0,51
2%(NH ₄) ₂ SO ₄	3,3	1,89±0,03	0,405	60,42	0,80	1,03	0,142	0,060	0,51
3%(NH ₄) ₂ SO ₄	3,4	1,92±0,03	0,456	61,80	1,29	1,65	0,148	0,064	0,55
4%(NH ₄) ₂ SO ₄	3,3	1,61±0,05	0,438	58,05	1,50	2,03	0,140	0,059	0,57
5%(NH ₄) ₂ SO ₄	2,6	1,64±0,09	0,466	60,87	1,39	1,82	0,154	0,068	0,61

массового и объемного износов поверхности титанового сплава ВТ6 в 2,7 и 2,6 раза соответственно (см. табл. 3), что связано с формированием твердого поверхностного слоя.

Для изучения механизма изнашивания выполнены профилометрические расчеты глубины абсолютного (h) и относительного (h/r) внедрения неровностей поверхностей, комплексного критерия Крагельского—Комбалова (Δ), а также измерения температуры в зоне фрикционного контакта, для чего КЭПА титановых образцов проводили в течение 5, 10, 20 и 30 мин при постоянной температуре 750 °С.

На фиг. 6 видно влияние температуры фрикционного контакта на коэффициент трения и величину абсолютного внедрения неровностей поверхностей. Температура в зоне трения определяет основные параметры адсорбционных и диффузионных процессов, а также изменения структуры и свойств поверхностных слоев трущихся элементов. При повышении температуры поверхностей трения возрастают интенсивности диффузионных процессов и химической активности трущихся слоев металла, в результате чего увеличивается скорость окислительных процессов. Изменение рабочей температуры узла

трения влияет на деформационную составляющую коэффициента трения, так как изменяется твердость материала. При уменьшении твердости в зоне трения в результате повышения температуры возрастает величина внедрения неровностей, что приводит к росту деформационной составляющей коэффициента трения.



Фиг. 6. Зависимость коэффициента трения μ и абсолютного внедрения h от температуры в зоне фрикционного контакта при испытании образцов титанового сплава ВТ6 после КЭПА

Расчет относительного внедрения при трении (h/r , где r — средний радиус единичной микронеровности; h — глубина ее внедрения в поверхность контртела) [29] показывает, что фрикционные связи обработанных образцов нарушаются вследствие пластического оттеснения материала при пластическом обтекании ($h/r < 0,1$) деформирующего выступа (см. табл. 3). Поверхности трения характеризуются остаточной деформацией после прохода микровыступа. В поверхностном слое образца при данном виде напряженного состояния возникает малоцикловая фрикционная усталость. Характер взаимодействия поверхностей трибологического контакта при возникших значениях относительного внедрения механический, а не молекулярный. Как следствие, адгезионный (без переноса материала) и когезионный (с переносом материала) виды разрушения фрикционных связей не реализуются. В случае необработанного образца величина h/r имеет граничное значение ($h/r \approx 0,1$), что позволяет говорить о присутствии разрушения поверхностей трения микрорезанием ($h/r > 0,1$) [29].

Значительное влияние на процессы трения и изнашивания оказывают свойства фрикционного контакта. Для определения напряженно-деформированного состояния на контакте, а также механизма изнашивания находили относительное сближение трущихся поверхностей на основе анализа профилограмм дорожек трения. Для оценки качества модифицированного поверхностного слоя рассчитывали комплексный параметр Крагельского—Комбалова Δ :

$$\Delta = R_{\max}/rb^{1/\nu}, \quad (1)$$

где $R_{\max}$ — максимальная высота неровностей; r — радиус микронеровности, определяемый моделированием выступов телами двоякой кривизны:

$$r = 9R_a^2 S_m^2 / 128(5,5R_a - R_p)^3;$$

R_a — среднее арифметическое отклонение профиля; R_p — высота сглаживания или расстояние от линии выступов до средней линии в пределах базовой длины; ν , b — постоянные, определяемые экспериментально по результатам измерений профилограмм шероховатого тела [30]:

$$\nu = 2l_m(R_p/R_a) - 1;$$

$$b = l_m(R_{\max}/R_p)^\nu;$$

l_m — относительная опорная длина профиля на уровне средней линии.

Комплексный параметр (1) позволяет дать наиболее полную оценку шероховатости, включающую не только геометрические, но и статистические характеристики распределения выступов по высоте, а также средний радиус закругления микровыступов. Величина комплексного параметра Δ определяет несущую способность профиля шероховатости: чем меньше значение Δ , тем выше несущая способность шероховатости. Шероховатость на дорожках трения, оцениваемая комплексным критерием Крагельского—Комбалова, у азотированных образцов с пластическими деформациями в трибоконтакте ниже в 1,5 раз, чем у необработанных, разрушение поверхности трения которых характеризуется микрорезанием (см. табл. 3).

Таким образом, в результате трибологических испытаний образцов из титанового сплава ВТ6 после КЭПА механизм изнашивания определен как усталостный при пластическом контакте и граничном трении.

Последующее АЭПП азотированных образцов показало увеличение массового и объемного износов после полирования в сульфатных электролитах при их концентрации $>2\%$ и во всех хлоридных растворах при снижении коэффициента трения примерно в 2 раза, температуры в зоне фрикционного контакта и показателей микротопологии (см. табл. 3). Уменьшение массового и объемного износов наблюдается только после АЭПП в 1—2%-ном растворе сульфата аммония, что позволяет использовать растворы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ данной концентрации для повышения износостойкости изделий из титанового сплава ВТ6. Механизм изнашивания сохраняется как усталостный при пластическом контакте и граничном трении ($h/r < 0,1$).

Выводы. 1. Показаны принципиальные возможности удаления части наружного оксидного слоя с образующимися кратерами и изломами под действием электрических разрядов при катодной обработке и снижения шероховатости поверхности при реализации анодного электролитно-плазменного полирования.

2. Выявлено положительное влияние снижения шероховатости поверхности и удаления внешней части оксидного слоя с помощью анодного электролитно-плазменного полирования в электролитах на основе сульфата аммония и повышения твердости поверхностного слоя в результате катодного азотирования на износостойкость стали 45 и титанового сплава ВТ6. Использование хлоридных электролитов не приводит к желаемому эффекту из-за неравномерного вытравливания азотированной поверхности.

3. Наилучшие результаты по повышению износостойкости стальных образцов получены после катодного азотирования в водном растворе хлорида аммония (5%) и аммиака (5%) в течение 10 мин при температуре 750 °С и последующего анодного полирования в течение 1 мин в водном растворе сульфата аммония (5%) при температуре 70 °С, напряжении 325 В. В этом случае массовый износ уменьшается в 19,9 раза по сравнению с необработанной сталью 45, а полирование азотированных образцов приводит к снижению массового износа в 4,2 раза по сравнению с азотированной сталью.

4. Электролитно-плазменное полирование поверхности азотированного титанового сплава рекомендуется проводить в течение 3 мин при напряжении 300 В и температуре 80 °С в 2%-ном водном растворе сульфата аммония, что позволяет снизить массовый и объемный износы в 3,6 раза и коэффициент трения в 2 раза по сравнению с необработанной титановой поверхностью.

5. На примере азотированной титановой поверхности механизм изнашивания определен как усталостный при пластическом контакте и граничном трении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yerokhin, A.L. Plasma electrolysis for surface engineering / A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, J. Dowey // *Surf. Coat. Technol.* 1999. V.122. P.73—93.
2. Aliofkhazraei, M. Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications and limitations / M. Aliofkhazraei, D.D. Macdonald, E. Matykina, E.V. Parfenov, V.S. Egorkin, J.A. Curran, S.C. Troughton, S.L. Sinebryukhov, S.V. Gnedenkov, T. Lampke, F. Simchen, H.F. Nabavi // *Appl. Surf. Sci. Advances.* 2021. V.5. Art.100121.
3. Jin, S. Advances in micro-arc oxidation coatings on Mg-Li alloys / S. Jin, X. Ma, R. Wu, G. Wang, J. Zhang, B. Krit, S. Betsofen, B. Liu // *Appl. Surf. Sci. Advances.* 2021. V.8. Art.100219.

4. Bogdashkina, N.L. Influence of nickel sulfate additives to electrolytes subjected to microarc oxidation on the structure, composition, and properties of coatings formed on titanium / N.L. Bogdashkina, M.V. Gerasimov, R.K. Zalavutdinov, I. Kasatkina, B. Krit, V.B. Lyudin, I.L. Fedichkin, A. Shcherbakov, A. Apelfeld // *Surf. Eng. Appl. Electrochemistry.* 2018. V.54. P.331—337.
5. Belkin, P.N. Mechanism and technological opportunity of plasma electrolytic polishing of metals and alloys surfaces / P.N. Belkin, S.A. Kusmanov, E.V. Parfenov // *Appl. Surf. Sci. Advances.* 2020. V.1. Art.100016.
6. Parfenov, E.V. Electric field effect on surface layer removal during electrolytic plasma polishing / E.V. Parfenov, R.G. Farrakhov, V.R. Mukaev, A.V. Gusarov, R.R. Nevyantseva, A.L. Yerokhin // *Surf. Coat. Technol.* 2016. V.307. P.1329—1340.
7. Danilov, I. Process understanding of plasma electrolytic polishing through multiphysics simulation and inline metrology / I. Danilov, M. Hackert-Oschätzchen, M. Zinecker, G. Meichsner, J. Edelmann, A. Schubert // *Micromachines.* 2019. V.10. №3. P.214.
8. Duradji, V.N. Aluminum treatment in the electrolytic plasma during the anodic process / V.N. Duradji, D.E. Kaputkin, A.Y. Duradji // *J. Eng. Sci. Technol. Rev.* 2017. V.10. №3. P.81—84.
9. Belkin, P.N. Plasma electrolytic saturation of steels with nitrogen and carbon / P.N. Belkin, A. Yerokhin, S.A. Kusmanov // *Surf. Coat. Technol.* 2016. V.307. P.1194—1218.
10. Kusmanov, S.A. Possibilities of increasing wear resistance of steel surface by plasma electrolytic treatment / S.A. Kusmanov, S.A. Silkin, A.A. Smirnov, P.N. Belkin // *Wear.* 2017. V.386, 387. P.239—246.
11. Nie, X. Sliding wear behaviour of electrolytic plasma nitrided cast iron and steel / X. Nie, L. Wang, Z.C. Yao, L. Zhang, F. Cheng // *Surf. Coat. Technol.* 2005. V.200. №5, 6. P.1745—1750.
12. Kusmanov, S.A. Increase in hardness and corrosion resistance of a medium-carbon steel surface using cathodic plasma electrolytic nitriding / S.A. Kusmanov, I.V. Tambovskii, S.S. Korableva, S.A. Silkin, A.A. Smirnov, I.A. Kusmanova, I.S. Gorokhov // *Surf. Eng. Appl. Electrochemistry.* 2022. V.58. №4. P.323—329.
13. Aliofkhazraei, M. Study of nanocrystalline plasma electrolytic carbonitriding for CP-Ti / M. Aliofkhazraei, P. Taheri, A. Sabour Rouhaghdam, C. Dehghanian // *Mater. Sci.* 2007. V.43. №6. P.791—799.
14. Dong, Y.-X. Characterization and blood compatibility of TiC_xN_{1-x} hard coating prepared by plasma electrolytic carbonitriding / Y.-X. Dong, Y.-S. Chen, Q. Chen, B. Liu, Z.-X. Song // *Surf. Coat. Technol.* 2007. V.201. P.8789—8795.
15. Hu, Z. Study of plasma electrolytic nitrocarburizing on surface of titanium alloy / Z. Hu, F. Xie, Y. Liu, X. Wu // *Mater. Rev.* 2008. V.04. http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTOTAL-CLDB200804037.
16. Li, X.-M. Mechanical properties of $Ti(C_{0.7}N_{0.3})$ film produced by plasma electrolytic carbonitriding of Ti6Al4V alloy / X.-M. Li, Y. Han // *Appl. Surf. Sci.* 2008. V.254. P.6350—6357.
17. Kusmanov, S.A. Wear resistance increase in Ti6Al4V titanium alloy using a cathodic plasma electrolytic

- nitriding / S.A. Kusmanov, I.V. Tambovskii, S.S. Korableva, T.L. Mukhacheva, A.D. D'yakonova, R.V. Nikiforov, A.R. Naumov // *Surf. Eng. Appl. Electrochemistry*. 2022. V.58. №5. P.451—455.
18. *Aliofkhazraei, M.* Study of bipolar pulsed nanocrystalline plasma electrolytic carbonitriding on nanostructure of compound layer for CP-Ti / M. Aliofkhazraei, A. S. Rouhaghdam, A. Denshmaslak, H. R. Jafarian, M. Sabouri // *J. Coat. Technol. Res.* 2008. V.5. №4. P.497—503.
 19. *Aliev, M.Kh.* Corrosion protection study of nanocrystalline plasma-electrolytic carbonitriding process for CP-Ti / M.Kh. Aliev, A. Sabour, P. Taheri // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2008. V.44. №6. P.618—623.
 20. *Kong, J.H.* Surface modification of SCM420 steel by plasma electrolytic treatment / J.H. Kong, M. Okumiya, Y. Tsunekawa, T. Takeda, K.Y. Yun, M. Yoshida, S.G. Kim // *Surf. Coat. Technol.* 2013. V.232. P.275—282.
 21. *Smirnov, A.A.* Effect of electrolyte depletion on the characteristics of the anodic plasma electrolytic nitriding of a VT22 titanium alloy / A.A. Smirnov, S.A. Kusmanov, I.A. Kusmanova, P.N. Belkin // *Surf. Eng. Appl. Electrochemistry*. 2017. V.53. №5. P.413—418.
 22. *Kusmanov, S.* Modification of steel surface by anodic plasma electrolytic boriding and polishing / S. Kusmanov, I. Tambovskiy, S. Korableva, S. Silkin, A. Naumov // *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2022. V.75. №12. P.3185—3192.
 23. *Kusmanov, S.A.* Plasma electrolytic polishing of steels after its cathodic saturation with nitrogen and carbon in other electrolytes / S.A. Kusmanov, I.V. Tambovskiy, I.S. Gorokhov, P.N. Belkin // *Surf. Eng. Appl. Electrochemistry*. 2021. V.57. №5. P.513—518.
 24. *Apelfeld, A.* Enhancement of medium-carbon steel corrosion and wear resistance by plasma electrolytic nitriding and polishing / A. Apelfeld, A. Borisov, I. Dyakov, S. Grigoriev, B. Krit, S. Kusmanov, S. Silkin, I. Suminov, I. Tambovskiy // *Metals*. 2021. V.11. P.1599.
 25. *Belkin, P.N.* Influence of plasma electrolytic polishing conditions on surface roughness of steel / P.N. Belkin, S.A. Silkin, I.G. Dyakov, S.V. Burov, S.A. Kusmanov // *Surf. Eng. Appl. Electrochemistry*. 2020. V.56. №1. P.55—62.
 26. *Kusmanov, S.A.* Enhancement of wear and corrosion resistance in medium carbon steel by plasma electrolytic nitriding and polishing / S.A. Kusmanov, I.V. Tambovskiy, S.S. Korableva, I.G. Dyakov, S.V. Burov, P.N. Belkin // *J. Mater. Eng. Perform.* 2019. V.28. №9. P.5425—5432.
 27. *Kusmanov, S.A.* Effect of plasma-electrolytic polishing on the corrosion resistance of structural steels after their anodic saturation with nitrogen, boron, and carbon / S.A. Kusmanov, S.A. Silkin, P.N. Belkin // *Russ. J. Electrochemistry*. 2020. V.56. №4. P.356—364.
 28. *Kusmanov, S.A.* Steel surface modification by cathodic carburizing and anodic polishing under conditions of electrolytic plasma / S.A. Kusmanov, I.V. Tambovskiy, S.S. Korableva, P.N. Belkin // *Surf. Eng. Appl. Electrochemistry*. 2020. V.56. №5. P.553—560.
 29. Friction and wear calculation methods by I.V. Kragelsky, M.N. Dobychin, V.S. Kombarov. — [S.l.] : Pergamon press, 1982.
 30. National standard of the Russian Federation. Geometrical Product Specifications (GPS). — M. : Standartinform, 2015. <http://docs.cntd.ru/document/1200116337>.

УДК 669.168

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТСЕВОВ ФЕРРОВАНАДИЯ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

©2023 г. И.Р. Манашев

ООО «Научно-техническая производственная фирма «Эталон», Магнитогорск
E-mail: mir@ntpf-etalon.ru

Поступила в редакцию 24 ноября 2022 г.

После доработки 31 января 2023 г. принята к публикации 15 февраля 2023 г.

Показана возможность утилизации дисперсных ферросплавов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) на примере синтеза композиционного нитрида феррованадия при переработке отсевов феррованадия марок FeV50 и FeV80. Установлено, что для получения в продуктах синтеза максимального содержания азота необходимо использовать неформованные образцы с пористостью шихты более 50%, а процесс азотирования осуществлять при давлении реагирующего газа 6—8 МПа.

Ключевые слова: переработка мелких фракций ферросплавов; самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС); циклонные пыли ферросплавов; продукт улавливания от дробления (ПУД); азотированные ферросплавы; отсевики феррованадия; синтез горением; композиционный нитрид феррованадия.

Ферросплавы играют незаменимую роль в современном сталеплавильном производстве, однако их выпуск сопровождается образованием большого количества техногенных отходов: пылей, шламов, шлаков и прочих материалов, требующих утилизации. Так, при производстве ферросилиция суммарное количество образующихся отходов втрое превышает количество товарного сплава [1]. Актуальной задачей для отечественных ферросплавных заводов остается эффективная переработка ферросплавных пылей и мелких фракций в виде отсевов, просыпей, счинок и пр. Традиционные способы утилизации таких материалов путем окускования и последующего переплава или непосредственного применения брикетов в плавке стали отличаются довольно низкой эффективностью. Как показывает практика, при этом значительная часть материала сгорает или теряется со шлаком [2].

Перспективным способом переработки пылей и отсевов ферросплавов является отечественный метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Продукты СВС в отличие от материалов, получаемых в традиционных печах, имеют уникальную композиционную структуру и от-

личаются чистотой по вредным примесям. Использование метода СВС для переработки дисперсных ферросплавов открывает возможности для получения новых композиционных легирующих и огнеупорных материалов [3].

Выплавка стали невозможна без использования ферросплавов, раскисляющих и легирующих материалов. Ежегодный выпуск ферросплавов в России составляет более 1,6 млн. т [4]. Образующиеся при их производстве дисперсные некондиционные ферросплавы в виде циклонных и аспирационных пылей и разных порошкообразных материалов зачастую не находят потребителей и трудно поддаются утилизации. В то же время ежегодный объем образования таких материалов исчисляется десятками тысяч тонн. Так, при производстве крупнотоннажных ферросплавов на каждую 1 т товарного сплава образуется до 50—80 кг субмикронной аспирационной пыли, известной как продукт улавливания от дробления и фракционирования (ПУД). Ежегодно на отечественных предприятиях образуется до 50 тыс. т ПУД разных ферросплавов, а также до 400 тыс. т других порошкообразных фракций в виде отсевов, счинок, просыпей и пр. Утилизируют мел-

кофракционные ферросплавы обычно путем окомкования и переплава. В то же время отсеиваются малотоннажных ферросплавы, в частности феррованадия, зачастую используют непосредственно для легирования стали в виде порошковой проволоки.

Также известны технологии утилизации мелкодисперсных ферросплавов путем их азотирования вакуумно-термическим способом. В СССР вакуумно-термическая технология использовалась довольно продолжительное время для получения азотированных металлов и ферросплавов: FeCr-N, FeV-N, Mn-N и др. В частности нитрид феррованадия получали в вакуумных печах сопротивления ОКБ-616 путем азотирования порошкообразных фракций силикотермического феррованадия (40—50% V) [5]. Способ позволял получать за один цикл до 9 т азотированного продукта с максимальным содержанием азота 11%. При этом содержание азота в одной садке продукта не было однородным и могло изменяться более чем вдвое по причине температурного градиента в различных зонах печи. К другим недостаткам указанного способа относятся: большая длительность процесса (66 ч), довольно высокий удельный расход электроэнергии (1100—1200 кВт·ч/т продукта), невысокая прочность спеков и, как следствие, значительное количество мелкой фракции при измельчении, упаковке и транспортировке. Все это по совокупности затрудняло выплавку азотсодержащих сталей с узкорегламентированным содержанием азота и по причине повышенного расхода легирующего материала увеличивало себестоимость выплавляемого металла.

За рубежом печная вакуумно-термическая технология используется в настоящее время для получения карбонитрид-ванадиевых сплавов, известных по торговой марке Nitrovan [6]. Технология производства таких лигатур заключается в углетермическом восстановлении оксидов ванадия в вакуумной печи сопротивления с последующим насыщением полупродукта газообразным азотом. В результате азотирования получают карбонитридный сплав (VCN), который в зависимости от состава исходной шихты и условий синтеза может содержать от 10 до 19% азота и до 10% углерода (табл. 1). Продукт отличается высокой гигроскопичностью, поэтому поставляется в герметичных пакетах массой по 10 кг ванадия. Сложности примене-

Таблица 1

Химический состав, %, сплава Nitrovan
(в числителе — спецификация;
в знаменателе — типичный состав)

R	Nitrovan 12	Nitrovan 16
V	76—81/78	76—81/78
N	10—14/12	14—19/16
C	До 10/7	До 6/3,5
S	—/0,15	—/0,15
P	—/0,025	—/0,025
Al	—/0,15	—/0,15
Fe	—/0,4	—/0,4
O	До 1,5/0,75	До 1,5/1,25

ния сплавов Nitrovan на практике также связаны с высокой температурой их плавления (≥ 2400 °C) и низкой плотностью брикетов (2,5—3,0 г/см³). В процессе выплавки стали это снижает усвоение ванадия и азота и приводит к нестабильному их поглощению расплавом от плавки к плавке.

Перспективным способом переработки мелкофракционных ферросплавов является метод СВС, который был предложен для получения тугоплавких неорганических соединений путем сжигания смеси металлов или неметаллов в инертной или реагирующей среде [7]. Процесс СВС — разновидность горения с целью получения не теплоты, выделяемой в ходе синтеза, а конечного продукта. К технологически привлекательным сторонам метода СВС относятся скоротечность процесса и, как следствие, высокая производительность, отсутствие отходов и затрат электроэнергии, конструктивная простота установок СВС в отличие от сложного и энергоемкого печного оборудования.

В зависимости от ведущей реакции синтеза и агрегатного состояния реагентов выделяют четыре основных класса систем СВС: фильтрационные, безгазовые, газовыделяющие и металлотермические. Для утилизации дисперсных некондиционных ферросплавов перспективным представляется применение фильтрационной и безгазовой технологий синтеза. Первая может быть применена для получения азотсодержащих ферросплавов и лигатур, востребованных при производстве сталей, легированных азотом. Безгазовый тип СВС может использоваться для получения комплексных лигатур и композиционных материалов на основе боридов, карбидов и других тугоплавких соединений для стале-

плавильного производства и огнеупорной промышленности.

Прежний опыт использования некоторых ферросплавов и лигатур в качестве шихтовых материалов в фильтрационных и безгазовых процессах СВС показывает принципиальную возможность их осуществления. В отличие от реакций прямого синтеза СВС с участием ферросплавов становится возможным в результате обменных экзотермических реакций [8—10]. Впервые способ получения азотированных ферросплавов синтезом горением был разработан М.Х. Зиятдиновым с коллегами [11]. По предложенному способу один или несколько исходных компонентов (сплавов) измельчали в порошок и помещали в азотсодержащую среду с избыточным давлением, затем инициировали горение шихты путем ее локального нагрева и поддерживали избыточное давление азота до окончания реакции. В результате реакции азотирования получали такие азотсодержащие сплавы, как Nb-Ta-Fe-N, Ti-Co-N, V-Mo-Fe-N и др., обладающие следующими характеристиками: прочность на раздавливание 50—3000 МПа, плотность 5—8 г/см³, пористость от 1 до 30%, содержание азота 5—17%. Синтезируемые продукты имели доволь-

но высокую неравномерность содержания азота в объеме каждого спека, которая могла достигать 10%, что усложняло выплавку азотсодержащих сталей и сплавов с узкими концентрационными пределами по азоту.

Цель настоящей работы — исследование возможности переработки отсеков феррованадия методом СВС и применения синтезированного нитрида феррованадия для выплавки азотсодержащих сталей. В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи: исследование химического и фазового составов отсеков феррованадия; изучение возможности применения метода СВС для утилизации порошкообразных фракций феррованадия; экспериментальные исследования в лабораторных СВС-реакторах закономерностей фильтрационного горения в азоте отсеков феррованадия; промышленное опробование применения синтезированного нитрида феррованадия для микролегирования азотсодержащей рельсовой стали.

Материалы и методика эксперимента. В настоящей работе продемонстрирована возможность получения композиционного нитрида феррованадия при переработке промышленных отсеков феррованадия марок FeV50 и FeV80. Состав исходных материа-

Таблица 2

Химический, фазовый и гранулометрический составы отсеков феррованадия марок FeV50 и FeV80

Показатель	FeV50	FeV80
Химический состав, %	V 49,5; Si 2,5; C 0,4; O 1,5; Ca 0,3; S 0,03; P 0,04	V 80,5; Si 0,9; C 0,16; O 1,5; Ca 0,2; S 0,012; P 0,03
Фазовый состав по данным РФА*	σ -VFe	(V, Fe)
Гранулометрический состав, мм	0—2	0—2

*Рентгенофазовый анализ.



Фиг. 1. Лабораторные СВС-реакторы: а — объемом 3 дм³ (БПД-3); б — 15 дм³ (БПД-15)

лов, использованных в экспериментах, представлен в табл. 2. Из приведенных данных следует, что химический состав материалов полностью соответствует составу стандартного феррованадия по ГОСТ 27130—94. Эксперименты проводили в лабораторных СВС-реакторах БПД («Бомба постоянного давления») объемом 3 и 15 дм³ (фиг. 1). Для проведения опытов в БПД-3 использовали цилиндрические образцы диаметром 30—40 мм и высотой $h = 60—80$ мм, а в БПД-15 — образцы диаметром 60—80 мм и $h = 120—160$ мм. Образцы были как формованные, так и неформованные: в первом случае их получали прессованием на двухосном прессе, а во втором — шихтовая смесь засыпалась в газопроницаемый цилиндрический стакан из стальной сетки. Пористость Π , %, исходных образцов вычисляли по относительной плотности:

$$\Pi = (1 - \rho_n/\rho_{\text{и}})100, \quad (1)$$

где ρ_n , $\rho_{\text{и}}$ — соответственно насыпная и истинная плотность материала, г/см³.

Для измерения скорости горения применены средства фотовидеоосъемки процесса через штатные окна реакторов. Температуру горения $t_{\text{г}}$ измеряли с помощью микро-термопар ВР-5/ВР-20. Спай термопары помещался в нижний торец образца на глубину 15—20 мм. В качестве реагирующего газа использовали газообразный азот чистотой 99,95%.

Отсевы феррованадия использовали в опытах как в исходном состоянии, так и после доизмельчения и классификации. Помол осуществляли в лабораторной вибромельнице с

твердосплавной гарнитурой «Эталон 0,5 × 6», а порошки требуемой дисперсности выделяли на ситовом виброрассеивателе «Литмаш-прибор». Гранулометрический состав материалов контролировали с использованием анализатора частиц Fritsch Analysette 22, а для контроля влажности служил анализатор влажности ОНАУС МВ-35.

Для инициирования процесса горения использовали запальную смесь, изготовленную из порошков титана (ТПП-8) и кремния (КР0) в массовом соотношении 75:25. Зажигание смеси осуществляли при помощи нихромовой спирали. Продукты синтеза анализировали с использованием следующего аналитического оборудования: для проведения химического анализа — ретгенофлуоресцентный анализатор ARL Advant'x, газоанализатор LECO TCH 600 и анализатор серы и углерода LECO CS230; для рентгенофазового анализа синтезированных материалов — дифрактометр Shimadzu XRD 6000 и микрондальный анализатор Camebax-Microbeam.

Результаты исследования и их обсуждение. При фильтрационном горении сплавов на их реакцию способность большее влияние оказывает размер частиц. В исходном состоянии (крупность частиц 0—2 мм) горение в азоте отсевов FeV осуществить не удалось, в связи с чем провели их доизмельчение и рассев с получением на выходе трех фракций каждой марки: 0—0,05; 0,05—0,16 и 0,16—0,4 мм. Проведенные эксперименты показали возможность азотирования в условиях естественной фильтрации порошков феррованадия крупностью 0—0,05 и 0,05—0,16 мм (табл. 3). Горение более крупных

Таблица 3

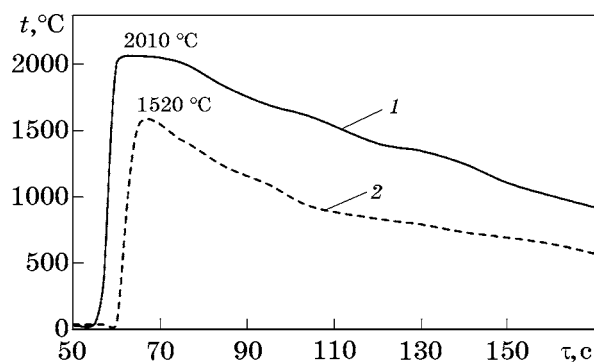
Физико-химические параметры* азотирования фракционированных порошков феррованадия марок FeV80 и FeV50 (давление азота 3 МПа)

Показатель	Фракция порошка, мм					
	0—0,05		0,05—0,16		0,16—0,4	
	FeV80	FeV50	FeV80	FeV50	FeV80	FeV50
$t_{\text{г}}$, °C	2013	1521	2091	1588	Горения нет	
$v_{\text{г}}$, мм/с	3,3	4,3	0,9	1,4	»	»
N, %	10,6	9,2	13,2	10,2	»	»
Степень азотирования, %	60	84	75	93	»	»

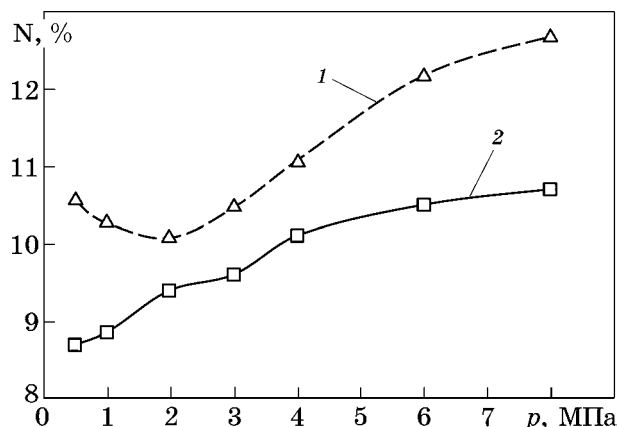
* $t_{\text{г}}$ — температура горения; $v_{\text{г}}$ — скорость горения; N — содержание азота; степень азотирования (V→VN).

порошков исходных сплавов (фракция 0,16—0,4 мм) реализовать не удалось даже при максимальном давлении реагирующего газа в реакторе (8 МПа). Как видно из данных табл. 3, с увеличением размера частиц скорость горения сплавов уменьшается, но при этом содержание азота в продуктах возрастает. Связано это с тем, что при более низкой скорости горения крупных порошков увеличивается время пребывания реагирующего компонента в высокотемпературной зоне горения, что повышает степень насыщения его азотом. Кроме того, более низкая скорость тепловыделения при горении крупного порошка уменьшает оплавление продукта. Более низкая степень азотирования высокопроцентного феррованадия FeV80 в сравнении с FeV50 связана с различием их кристаллического строения [12]. В результате проведенного послойного РФА образцов с принудительно остановленным фронтом горения (путем резкого сброса давления в реакторе) было обнаружено, что реакции горения порошка FeV50+N₂ предшествует фазовый переход $\gamma \rightarrow \alpha$. Перестройка кристаллической решетки интенсифицирует диффузионные процессы, что способствует максимальному поглощению азота реагирующим сплавом в зоне горения. В процессе азотирования феррованадия FeV80 часть исходного материала «догорает» уже после прохождения волны горения, о чем свидетельствуют температурные профили азотирования материалов (фиг. 2). Из-за интенсивного плавления и коагуляции частиц исходного порошка в волне горения часть сплава остается непрореагировавшей.

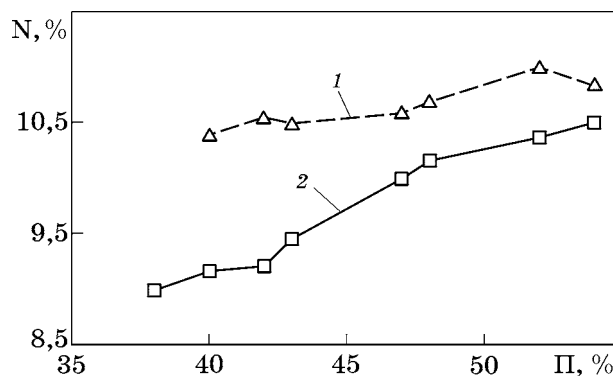
В экспериментах установлено, что порошки феррованадия фракции 0—160 мкм азотируются в широком интервале давлений реагирующего газа (фиг. 3). С увеличением давления азота в реакторе скорость горения и содержание азота в продуктах возрастают, что характерно для фильтрационных процессов СВС [13, 14]. При увеличении давления азота в реакторе с 0,5 до 8,0 МПа скорость горения образцов FeV80 и FeV50 увеличивается соответственно с 0,9 до 4,9 и с 0,8 до 6,1 мм/с, а содержание азота достигает соответственно 12,7 и 10,7%. Эксперименты с образцами разной пористости показали, что содержание азота в продуктах горения снижается при уменьшении пористости исходных образцов (фиг. 4). Главным образом это



Фиг. 2. Термограммы азотирования порошков FeV80 (1) и FeV50 (2) фракции 0—50 мкм (реактор БПД-15, $p_{N_2} = 6$ МПа; диаметр образцов $d = 60$ мм)



Фиг. 3. Содержание азота в нитриде феррованадия FeV80 (1) и FeV50 (2) в зависимости от давления в реакторе. Фракция исходных порошков 0—160 мкм



Фиг. 4. Содержания азота в нитриде феррованадия FeV80 (1) и FeV50 (2) в зависимости от пористости исходных образцов ($p_{N_2} = 6$ МПа; $d = 70$ мм)

связано с ухудшением фильтрации реагирующего газа к фронту горения. По этой причине азотирование высокоплотных образцов ($\Pi < 40\%$) в режиме горения реализовать не удастся. Таким образом, с целью достижения максимального содержания азота в продукте необходимо использовать неформованные образцы с пористостью исходной ших-



Фиг. 5. Макроструктура и фазовый состав СВС-нитрида феррованадия и сплава типа Nitrovan

Таблица 4

Химический состав, %, нитрида феррованадия
FERVANIT® ТУ 24.10.12-054-21600649—2021

Марка	N	V	C	Si	S	P	Al	Mn
			не более					
ФВ65Н13	11—14	60—70	0,75	5,0	0,04	0,05	1,5	4,0
ФВ45Н9	8—11	40—50	0,75	6,0	0,04	0,05	1,5	4,5

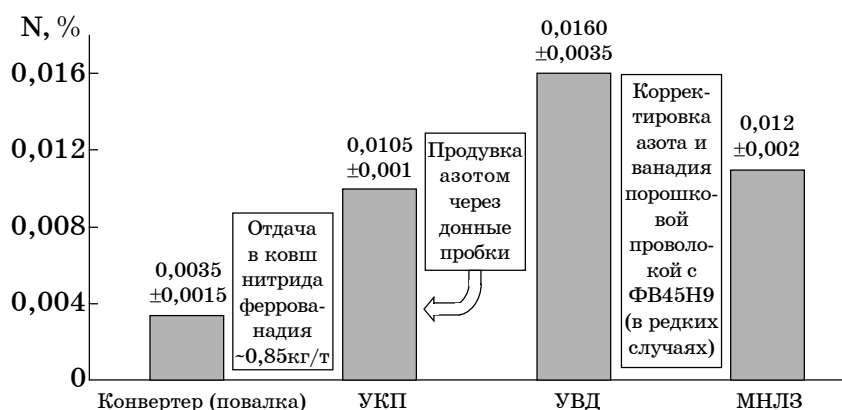
ты более 50%. Выявленные зависимости (см. фиг. 3, 4) хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными в работе [15] при исследовании закономерностей горения в азоте порошков модельных и товарных FeV-сплавов, что, вероятно, связано с близким химическим составом исходных материалов одинаковых марок (FeV50 и FeV80).

Нитрид феррованадия, полученный из FeV50, представляет собой высокоплотный ($\rho \approx 6,4 \text{ г/см}^3$) практически беспористый сплав ($\Pi \approx 2\%$) с литой структурой (фиг. 5). Такой продукт является двухфазным и содержит моонитрид ванадия ($\delta\text{-VN}$) и альфа-железо ($\alpha\text{-Fe}$). Азотированный сплав, полученный из феррованадия FeV80, имеет спеченную структуру, основными фазами которой являются полунитрид и нитрид ванадия и альфа-железо. Коагуляция частиц исходного FeV80 в волне горения препятствует полному доазотированию сплава после прохождения фронта, в результате чего степень его азотирования ($\sim 75\%$) значительно ниже степени азотирования феррованадия FeV50 ($> 90\%$). Плотность нитрида феррованадия FeV80 составляет $\sim 4,9 \text{ г/см}^3$ при пористости $\sim 40\%$. В табл. 4 представлен химический состав синтезированных сплавов в соответствии с разработанными ТУ 24.10.12-054-21600649—

2021. Синтезированный нитрид феррованадия испытывали на предприятии АО «ЕВРАЗ-НТМК» при выплавке рельсовой стали К76ХФ, используемой для изготовления рельсов низкотемпературной надежности и рельсов для скоростного совмещенного и высокоскоростного пассажирского движения



Фиг. 6. Технологическая схема выплавки рельсовой стали К76ХФ дуплекс-процессом в конвертерном цехе АО «ЕВРАЗ-НТМК»



Фиг. 7. Среднее содержание азота в пробах рельсового металла К76ХФ, выплавленного с использованием нитрида феррованадия ФВ45Н9 (УКП — установка ковш-печь; УВД — установка вакуумной дегазации; МНЛЗ — машина непрерывного литья заготовок)

[16]. Для микролегирования металла азотом и ванадием использовался легирующий материал марки ФВ45Н9 (43—44% V и 9—9,5% N), изготовленный в промышленных СВС-реакторах объемом 0,15 м³. Выплавка металла осуществлялась в конвертерах емкостью 160 т дуплекс-процессом (фиг. 6). Содержание азота в металлическом полупродукте на выпуске из конвертера в большинстве случаев составляло 0,003—0,004%. Довольно низкий предел содержания азота объясняется отсутствием «передувов» металла и ведением плавки исключительно на углеродистом полупродукте. Присадка кускового нитрида феррованадия осуществлялась во время выпуска плавки в ковш при расходе лигатуры на плавку 120—130 кг. В процессе ковшовой доводки металла усреднительные продувки расплава через донные пробки сталеразливочного ковша осуществляли азотом вместо аргона. По окончании ковшовой обработки металла (перед вакуумированием) общее содержание азота в металле составляло 0,016±0,0035 % (фиг. 7). После вакуумной обработки металла в течение не менее 20 мин при остаточном давлении в вакуум-камере не более 1,33 кПа (10 мм рт. ст.) степень деазотации металла составляла 25—38%, что обеспечивало содержание азота в стальном продукте на уровне 0,012±0,002%. Во время разливки увеличения содержания азота в металле не наблюдалось, во всех опытных плавках было обеспечено марочное содержание азота и ванадия (0,010—0,014% N, 0,04—0,05% V).

Выводы. 1. Определено, что для получения композиционного нитрида феррованадия

возможно использование отсевов стандартного феррованадия марок FeV50 и FeV80 при условии домолла порошков из исходного состояния до фракции 0—0,16 мм.

2. Синтезированный нитрид феррованадия FERVANIT имеет высокие плотность (4,9—6,5 г/см³) и прочность (≥100 МПа), низкую пористость (~2% у плавленного сплава ФВ45Н9) и значительно превосходит по техническим характеристикам известные зарубежные сплавы типа Nitrovan. В результате проведенных промышленных испытаний композиционного нитрида феррованадия марки ФВ45Н9 при проведении 158 плавок рельсовой стали К76ХФ в конвертерном цехе АО «ЕВРАЗ-НТМК» достигнуто высокое усвоение ванадия и азота (не менее 91 и 84% соответственно) при введении на выпуск плавки кусковой лигатуры в ковш со средним удельным расходом ~0,85 кг/т.

3. По результатам испытаний легирующий материал FERVANIT одобрен для серийного использования при выплавке рельсовой стали, а также других азотсодержащих сталей транспортного и конструкционного назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pavlov, S.V. Wastes and emissions in production of ferrosilicon / S.V. Pavlov, Yu.P. Snitko, S.B. Plyukhin // *Elektrometallurgiya*. 2001. №4. P.22—28.
2. Теслев, С.А. Способ переработки мелких фракций ферросилиция / С.А. Теслев, Е.П. Теслева // *Инновационные технологии и экономика в машиностроении* : сб. трудов V Междунар. науч.-практ. конф. : в 2 т. (Юргинский технологический институт). — Томск : Изд-во Томского политехнич. ун-та. Т.1. 2014. С.407—409.

3. Манашев, И.Р. Утилизация дисперсных отходов ферросплавного производства на базе металлургического СВС-процесса / И.Р. Манашев, Т.О. Гаврилова, И.М. Шатохин, М.Х. Зиятдинов, Л.И. Леонтьев // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2020. №63(8). С.591—599.
4. Павлов, А.В. Текущее состояние производства ферросплавов в России и странах СНГ / А.В. Павлов, Д.Я. Островский, В.В. Аксенова, С.А. Бишенов // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2020. №63(8). С.600—605.
5. Зайко, В.П. Технология ванадийсодержащих ферросплавов / В.П. Зайко, В.И. Жучков, Л.И. Леонтьев [и др.]. — М. : ИКЦ «Академкнига». 2004. 515 с.
6. Фофанов, А.А. Перспективы применения сплавов Нитрован для микролегирования стали ванадием и азотом / А.А. Фофанов, Л.А. Смирнов, А.Ю. Кузнецов, О.В. Заякин // Новые технологии и материалы в металлургии : сб. науч. тр. — Екатеринбург : МИЦ, 2021. С.150—167.
7. Мержанов, А.Г. Твердопламенное горение / А.Г. Мержанов, А.С. Мукасян. — М. : ТОРУС ПРЕСС, 2007. 336 с.
8. Зиятдинов, М.Х. Опыт разработки, производства и применения СВС-материалов для металлургии / М.Х. Зиятдинов, И.М. Шатохин // Металлург. 2008. №12. С.50—55.
9. Манашев, И.Р. Технология производства азотированных ферросплавов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / И.Р. Манашев, Т.О. Гаврилова, И.М. Шатохин, М.Х. Зиятдинов // Теория и технология металлургического производства. 2019. №4(31). С.4—11.
10. Shaymardanov, K.R. Self-propagating high-temperature synthesis of Ferro silico titanium / K.R. Shaymardanov, I.M. Shatokhin, I.R. Manashev // Proceed. INFACON XIII (13th Intern. Ferroalloys Congress : Efficient Technologies in Ferroalloy Industry). — [S.l. : s.n.]. 2013. P.781—786.
11. Pat. 2080785 GB. Int. cl. C22C 1/04, B22F 3/12. Production of metallic composition / M.Kh. Ziatdinov, J.M. Maksimov, A.D. Kolmakov [et al.]. — Publ. 24.04.1985.
12. Зиятдинов, М.Х. Производство СВС-нитрида феррованадия для выплавки высокопрочных низколегированных сталей / М.Х. Зиятдинов, И.М. Шатохин // Сталь. 2009. №11. С.39—46.
13. Питюлин, А.Н. О закономерностях и механизме послыйного фильтрационного горения металлов / А.Н. Питюлин, В.А. Щербаков, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов // Физика горения и взрыва. 1979. Т.15. №4. С.9—17.
14. Боровинская, И.П. Горение гафния в азоте / И.П. Боровинская, А.Н. Питюлин // Физика горения и взрыва. 1978. Т.14. №1. С.137—140.
15. Зиятдинов, М.Х. Развитие теоретических и технологических основ самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) при разработке промышленной технологии производства материалов для сталеплавильного и доменного производств : дис. ... д-ра техн. наук : 05.16.02 / Зиятдинов Мансур Хузиахметович ; Магнитогорский гос. техн. ун-т им. Г.И. Носова. — Томск, 2016. 270 с.
16. Зажигаев, П.А. Современная технология и показатели переработки ванадийсодержащих чугунов кислородно-конвертерным дуплекс-процессом на АО «ЕВРАЗ-НТМК» / П.А. Зажигаев, Л.А. Смирнов, Е.В. Шеховцов, А.Д. Белокуров, С.А. Спирин // Новые технологии и материалы в металлургии : сб. науч. тр. — Екатеринбург : МИЦ, 2021. С.73—86.

УДК 669-63:669.788

ВОДОРОДНОЕ ОХРУПЧИВАНИЕ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ

©2023 г. Д.А. Пумпянский^{1*}, И.Ю. Пышминцев^{2*}, В.М. Хаткевич^{2*}, А.А. Худнев^{2*}^{1*}ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург^{2*}ООО «Научно-технический центр ТМК» (ООО «ТМК НТЦ»), Москва
E-mail: KhatkevichVM@tmk-group.com

Поступила в редакцию 19 января 2023 г.

После доработки 3 февраля 2023 г. принята к публикации 20 февраля 2023 г.

Представлен обзор литературных данных, посвященный вопросам взаимодействия водорода с металлическими материалами. Рассмотрены основные процессы повреждения, такие как высокотемпературная водородная коррозия и водородное охрупчивание (ВО). Описаны наиболее распространенные механизмы ВО. Обобщены известные закономерности, вопросы влияния химического состава, структуры, концентрации водорода, температуры и скорости деформации на развитие ВО, а также приведены результаты собственных исследований воздействия водорода на механические свойства трубных сталей.

Ключевые слова: трубные стали; материалы водородной энергетики; высокотемпературная водородная коррозия; водородное охрупчивание; механические свойства.

Декарбонизация становится общемировым трендом развития энергетики. При этом использование водорода в качестве энергоносителя позволяет решить важные задачи на пути достижения углеродной нейтральности. Развитые экономики мира запускают процесс создания комплекса водородной энергетики, включающего производство, транспортировку и средства хранения водорода. Для этого требуются существенные объемы специальных трубопроводов и баллонов с высокими эксплуатационными характеристиками, необходимыми для взаимодействия с водородом или водородсодержащей средой в широком диапазоне температур и давлений.

Как топливо, отличающееся высокой температурой горения и удельной теплотой сгорания, водород известен достаточно давно, однако применялся весьма ограниченно ввиду ряда особенностей, включая легкое воспламенение, быстрое распространение пламени и склонность к утечкам. Несмотря на то, что водород значительно превосходит традиционные жидкие и газообразные виды топлива по удельной теплоте сгорания в расчете на единицу массы (121 МДж/кг), его энергетическая «плотность» на единицу объема,

напротив, крайне мала. Если у метана она составляет 8,8 МДж/л при давлении 25 МПа, то у водорода близкие значения (8,5 МДж/л) достигаются только в сжиженном состоянии. В таком виде использование водорода как топлива наиболее удобно, однако температура его конденсации очень низкая (–253 °С), а сохранение в жидком состоянии сопряжено с большими затратами. Необходимость концентрировать энергию в объеме путем сжатия или сжижения для достижения экономической целесообразности использования водорода в качестве топлива обуславливает жесткие требования к прочностным характеристикам и специальным свойствам используемых при этом материалов.

Присутствие водорода в большинстве конструкционных сталей сопряжено с явлением водородного охрупчивания (ВО), что было предметом изучения нескольких поколений ученых. Малый размер атома водорода приводит к его активной сорбции металлическими материалами в результате взаимодействия с газообразным, жидким водородом или водородом, выделившимся в ходе коррозионных процессов. Коэффициент диффузии водорода в феррите α -Fe при комнатной температуре ($\sim 10^{-5}$ см²/с) на порядок превос-

ходит коэффициент диффузии таких элементов внедрения, как углерод или азот, даже при температуре 900 °С ($\sim 10^{-6}$ см²/с) [1]. Высокая подвижность обеспечивает его быстрое распространение по всей толщине рабочего сечения изделия (трубы или баллона). Хотя растворимость водорода в феррите и аустените невелика, его присутствие оказывает сильное влияние на свойства и сопротивление разрушению. Первыми публикациями по данному вопросу стали работы В. Джонсона в 1875 г. [2], в которых описано резкое снижение пластичности стали после кратковременного погружения в соляную или разбавленную серную кислоту (кислоты использовались для травления проката). Снижение пластичности имело временный характер и постепенно исчезало после нагрева или вылеживания в обычных условиях. Более поздние исследования показали, что и при выдержке на воздухе после воздействия газообразного водорода механические свойства постепенно восстанавливаются [3—5]. При этом кривая упрочнения в истинных координатах до наводороживания и после него в первом приближении может рассматриваться единой.

С воздействием водорода на металлы вызывают такие явления, как образование флокенов и флокеноподобных дефектов в изделиях крупного сечения, а также образование трещин в сварных швах, задержанное разрушение изделий из высокопрочных сталей и сплавов, водородное растрескивание и блистеринги при эксплуатации в ряде коррозионных сред. Допустимым содержанием водорода в жидкой стали обычно считается ≤ 2 ppm, однако образование флокенов современные исследователи отмечают и при существенно меньших содержаниях. В результате наводороживания в процессе эксплуатации в газовой среде и электролитах содержание растворенного водорода может возрасти до десятков миллионных долей (ppm). Его повышенное содержание приводит к ВО, механизмы и интенсивность действия которого зависят от химического состава и структурно-фазового состояния стали. Водородное охрупчивание может вызывать снижение пластичности, статической и циклической прочности, а также трещиностойкости.

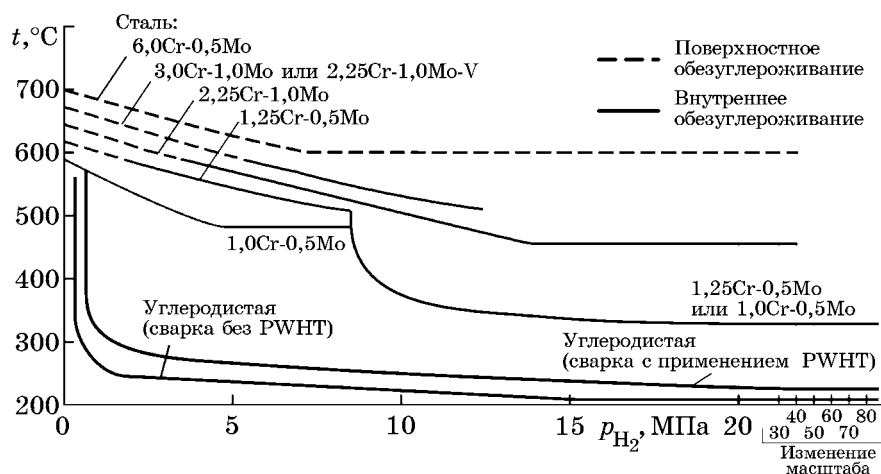
Цель данной работы — оценка степени влияния водорода на комплекс механических свойств основных групп сталей, приме-

няемых для изготовления труб и баллонов, для определения пределов их использования и формирования технических требований, необходимых для стандартизации труб и баллонов, предназначенных для транспорта и хранения газообразного водорода.

Основные процессы повреждения металлов водородом. Влияние водорода на свойства материалов проявляется, как правило, при совокупном его воздействии с приложенными или остаточными напряжениями, проявляющемся в виде растрескивания, образования гидридов (в материалах, склонных к их образованию, — Mg, Ta, Nb, V, U, Tr, Zr, Ti и их сплавы), блистерингов, потери пластичности, ВО. В литературе можно найти множество описаний основных явлений, которые наблюдаются при различных условиях (температура, давление, уровни напряжений, скорости деформации и пр.) в материалах разных классов [3—6]. В частности ВО заключается в снижении как пластичности, так и уровня прочности с хрупким разрушением высокопрочных материалов при напряжениях ниже предела текучести.

Водородной атаке подвержены углеродистые и низколегированные стали при высоких температурах и давлениях, в связи с чем явление обычно называют High Temperature Hydrogen Attack (НТНА). Водород, проникающий в сталь, взаимодействует с углеродом твердого раствора или карбидами, образуя метан и вызывая появление и развитие трещин, разрывов или снижение прочности вследствие обезуглероживания. Это явление стало предметом интереса исследователей после ряда катастроф в случаях применения водорода высокого давления на химических производствах в начале XX в. [7]. Вскоре были разработаны составы специальных сталей для работы в таких условиях, легированных хромом, вольфрамом и молибденом, получившие патентную защиту. Соотношение содержаний основных элементов определяет интервал рабочих давлений водорода и температур, в которых сталь может быть применена.

Обобщенные данные о границах безопасного использования сталей разных типов впервые опубликованы Дж. Нельсоном в 1959 [8], а затем в 1967 г. права на соответствующую диаграмму были переданы автором Американскому нефтяному институту (API), который неоднократно проводил ее



Фиг. 1. Предельные условия стойкости сталей в среде сжатого водорода по Дж. Нельсону

уточнение. Текущая версия диаграммы приведена в рекомендованной практике «Стали для эксплуатации с водородом при высоких температурах и давлениях на нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводах» [9]. Ее общий вид представлен на фиг. 1. Обезуглероживание поверхности имеет место обычно при высокой температуре и относительно невысоком давлении водорода. Внутреннее обезуглероживание, разрывы и разрушение из-за распространения трещин происходит при температурах выше 400 °F (204 °C) и давлении выше 15,2 МПа. При высоких давлении и температуре обычно протекают оба процесса. При превышении критических значений этих параметров после инкубационного периода в стали начинает образовываться не способный диффундировать метан, собирающийся на границах зерен, что приводит к разрушению и существенным потерям прочности металла.

В зависимости от давления и температуры внутреннее обезуглероживание развивается в несколько стадий. На протяжении инкубационного периода изменения не обнаруживаются металлографически или с использованием методов неразрушающего контроля. Последующие изменения можно определить металлографически либо способами неразрушающего контроля, отмечается некоторое снижение механических свойств. Далее изменения механических свойств становятся быстрыми с увеличением числа разрывов. На завершающей стадии внутреннего обезуглероживания уменьшенное содержание углерода приводит к такому снижению механических свойств, при котором металл не способен противостоять развитию трещин.

Водород может приводить к локальным разрушениям в объеме металла и при комнатной температуре. Блистеринг (blistering), или вздутие поверхности, характерен для сталей и сплавов с относительно невысоким уровнем прочности, в которых водород диффундирует к таким внутренним дефектам, как расслоения, цепочки неметаллических включений, а также одиночные неметаллические включения, особенно с острыми гранями. На данных включениях атомарный водород рекомбинирует в молекулярный, создающий высокое парциальное давление, достаточное для пластической деформации, вздутия поверхности и даже ее разрывов. Наиболее часто блистеринги наблюдаются в сталях низкой прочности, подвергнутых воздействию сероводородной среды или травлению кислотами.

Изменение свойств сталей при комнатной и отрицательных температурах, связанное с воздействием водорода, в значительной степени ассоциируют с ВО, которое является динамическим процессом. Даже при низком содержании водорода в среднем в объеме материала макро- и микронеоднородность поля упругих напряжений вызывает движущую силу диффузии, направленную в зоны, где преобладают растягивающие напряжения, образуя области повышенной концентрации водорода. При этом при условно малых концентрациях водорода движение дислокаций облегчается, что приводит к локальной деформации и вязкому разрушению по механизму HELP (hydrogen enhanced local plasticity, предложен С. Бишемом в 1972 г. [10]), а при условно высоких концентрациях происходит декогезия атомов в кристалли-

ческой решетке материала по механизму HEDE (hydrogen enhanced decohesion, предложен Л. Пфейлом в 1926 г. [11]), что приводит к хрупкому и квазихрупкому разрушению. Эти механизмы могут действовать совместно: доминирование механизма HEDE над HELP реализуется при достижении критической концентрации водорода [12], величина которой зависит от химического и структурно-фазового состава стали, а также от уровня прочности. Кроме того, интенсивность ВО связана со скоростью деформации и температурой (впервые показано Б. Гравилем в 1967 г. [13]), так как ограничена скоростью диффузионных процессов подобно динамическому деформационному старению [14]. Увеличение скорости деформации приводит к снижению влияния водорода на механизмы разрушения материала, в связи с чем наиболее часто испытания на растяжение в среде водорода или после наводороживания проводят при скорости порядка 10^{-5} с^{-1} .

В зависимости от уровня прочности и концентрации растворенного водорода развивается то или иное явление с соответствующим специфическим доминирующим механизмом разрушения [12]. При малых концентрациях и низком уровне прочности доминирование механизма HELP приводит к облегчению развития вязкого ямочного излома. При увеличении значений любого из указанных параметров в изломе могут появляться участки внутризеренного хрупкого разрушения сколом. Затем при дальнейшем увеличении концентраций или напряжений доля участков хрупких разрушений возрастает при сокращении доли вязких участков и, начиная с определенного уровня, появляются элементы межзеренных разрушений, которые становятся доминирующими в высокопрочных состояниях и при значительном насыщении водородом.

Склонность к ВО сильно зависит от водородной проницаемости материала. Уже в работах 70—80-х годов прошлого века показано, что аустенитные хром-никелевые стали отличаются высокой энергией активации диффузии водорода (0,52—0,57 эВ) по сравнению с α -Fe (~0,04 эВ), что обеспечивает их высокую стойкость в среде водорода. Тем не менее при высоких содержаниях водорода и аустенитные стали могут быть подвержены хрупкому разрушению. Наибольшая чувствительность к ВО распространенных марок

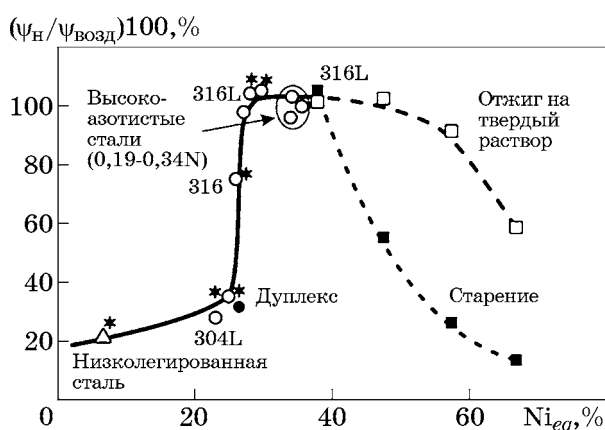
нержавеющих сталей аустенитного класса наблюдается при температуре -70°C , а после обработки, провоцирующей межкристаллитную коррозию (МКК), склонность к ВО заметно повышается [15]. Роль характеристик микроструктуры в определении чувствительности нержавеющих сталей аустенитного класса к ВО оказывается во многом подобной в отношении стойкости к общей коррозии и к коррозионному растрескиванию под напряжением.

Чувствительность сталей аустенитного класса к ВО в значительной степени зависит от стабильности аустенита против образования мартенсита деформации, которую в работе [16] предложено характеризовать величиной эквивалентного содержания никеля. Образование α' -мартенсита деформации интенсифицируется при снижении температуры и значения никелевого эквивалента:

$$\text{Ni}_{eq} = \text{Ni} + 0,65\text{Cr} + 0,98\text{Mo} + 1,05\text{Mn} + 0,35\text{Si} + 12,6(\text{C} + \text{N}). \quad (1)$$

Химическим элементам в уравнении (1) соответствуют их содержания в стали.

Водородное охрупчивание составов с эквивалентным содержанием никеля ниже 26—28% увеличивается при снижении температуры, достигая максимума при 200 К, а затем начинает уменьшаться [17]. Увеличение стойкости нержавеющих сталей к ВО при повышении уровня Ni_{eq} сохраняется вплоть до $\text{Ni}_{eq} \approx 50\%$. При дальнейшем увеличении Ni_{eq} (фиг. 2) чувствительность сталей к растрескиванию заметно возрастает.



Фиг. 2. Изменение поперечного сужения сталей разного класса при испытаниях в водородной среде под давлением 90 МПа в зависимости от уровня эквивалентного содержания никеля [17] (расчет по формуле $\text{Ni}_{eq} = \text{Ni} + 0,65\text{Cr} + 0,98\text{Mo} + 1,05\text{Mn} + 0,35\text{Si} + 12,6\text{C}$)

Важно отметить, что водород в твердом растворе в значительной степени повышает стабильность аустенита против превращения в мартенсит.

Известно, что максимальной из нержавеющей сталей чувствительностью к ВО обладают материалы мартенситного класса [18], особенно в высокопрочном состоянии. При растяжении со скоростью 10^{-5} с^{-1} в водороде под давлением 5—10 МПа (50—100 атм) степень удлинения образцов стали X4CrNiMo16.5.1 с пределом текучести около 900 МПа уменьшается практически вдвое. Стали класса супердуплекс и дуплекс чувствительны в заметно меньшей степени, чем мартенситные, снижение их пластичности становится заметным при электролитическом насыщении [19, 20]. Исследованиями методами дифракции нейтронов, фрактографии и микроскопии показано, что основной вклад в потерю пластичности вносит ферритная составляющая структуры.

Низколегированные и микролегированные стали массового сегмента, применяемые для изготовления труб разного назначения, проявляют чувствительность к ВО при наводороживании из сред, содержащих газообразный водород, а также из электролитов как при искусственной поляризации, так и при коррозионных процессах. Степень охрупчивания, в том числе потеря пластичности, в значительной степени зависит от содержания растворенного водорода и уровня прочностных характеристик, что известно из данных большого числа работ в этой области. Анализ кривых растяжения трубопроводных сталей в общем случае показывает незначительное изменение прочностных характеристик, используемых при проектировании и расчетах на прочность. Переход к действительно хрупким разрушениям отмечается при уровне прочностных характеристик не менее 800—950 МПа. В то же время для сталей даже с относительно невысокой прочностью, например для материала трубопроводов, даже при давлениях водорода в 5—10 МПа показатели пластичности (относительные удлинение и сужение) снижаются при медленном растяжении. Основные изменения соответствуют главным образом стадии сосредоточенной деформации [21—29]. Следует отметить, что среди значимых отличий механических характеристик выделяют снижение вязкости разрушения при испытаниях в сре-

де водорода под давлением и повышение в 30—40 раз скорости роста усталостных трещин. Вместе с тем влияние типа микроструктуры, количества, природы и морфологии неметаллических включений при разных уровнях прочностных характеристик сталей при их наводороживании в процессе эксплуатации на комплекс рабочих свойств изучено пока недостаточно подробно.

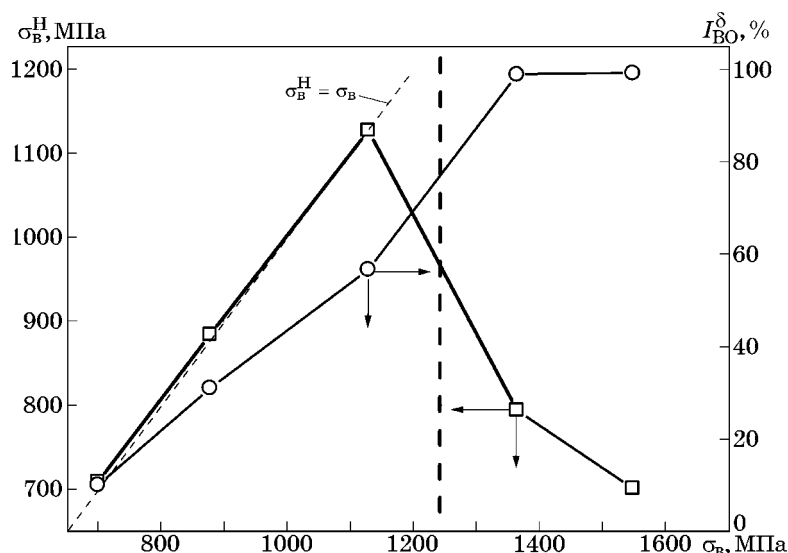
Экспериментальная оценка влияния наводороживания на механические свойства сталей массового назначения. При проведении собственных исследований анализировали изменение механических свойств сталей характерных марок, используемых для производства труб разного назначения. Наводороживание проводили при комнатной температуре разными способами: воздействием газообразного водорода высокого давления на образец; электролитическим насыщением в 5%-ном растворе серной кислоты с добавлением 3 г/л тиомочевины при плотности тока 100 мА/см² в течение 24 ч; выдержкой в стандартном водном растворе 5% NaCl и 0,5% CH₃COOH с непрерывной продувкой сероводородом в течение 96 ч.

Склонность к охрупчиванию образцов стали 32ХГА оценивали после их электролитического насыщения. Определяли индекс охрупчивания $I_{\text{ВО}}$, %, который представляет собой относительную потерю той или иной характеристики A материала при испытании в среде водорода:

$$I_{\text{ВО}} = 100(A_{\text{ВОЗД}} - A_{\text{Н}})/A_{\text{ВОЗД}} \quad (2)$$

В уравнении (2) $A_{\text{ВОЗД}}$ — значение характеристики материала при испытании без водорода; $A_{\text{Н}}$ — значение той же характеристики при испытании под воздействием водорода. Значения $I_{\text{ВО}}$ относительного удлинения в зависимости от значений временного сопротивления, варьируемого за счет режима отпуска закаленных на преимущественно мартенсит образцов при разных температурах от 300 до 700 °С, обобщены и приведены на фиг. 3.

С увеличением прочности (при снижении температуры отпуска) степень охрупчивания, определенная при испытании гладких образцов на растяжение со скоростью $8,3 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, закономерно растет. Анализ результатов испытаний демонстрирует выраженную зависимость временного сопротивления наводоро-

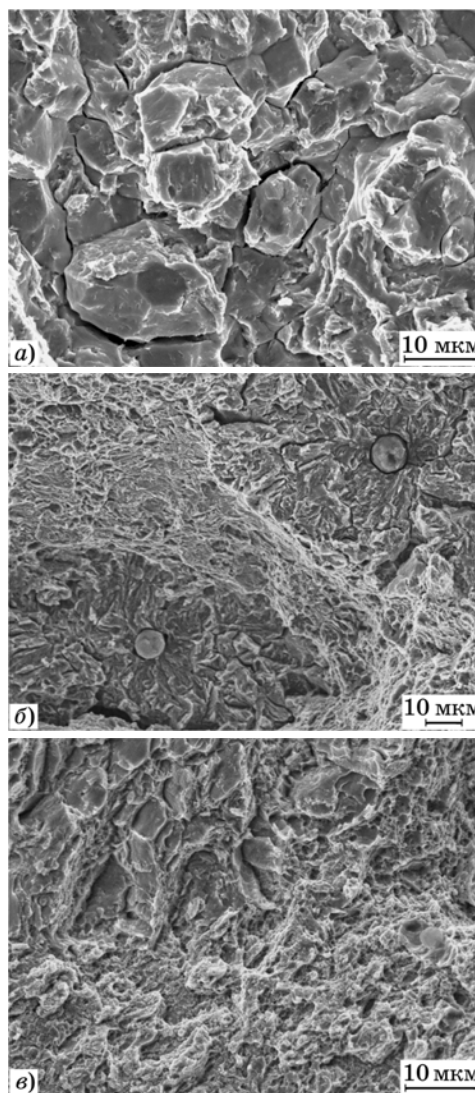


Фиг. 3. Влияние прочности образцов стали 32ХГА на интенсивность ВО

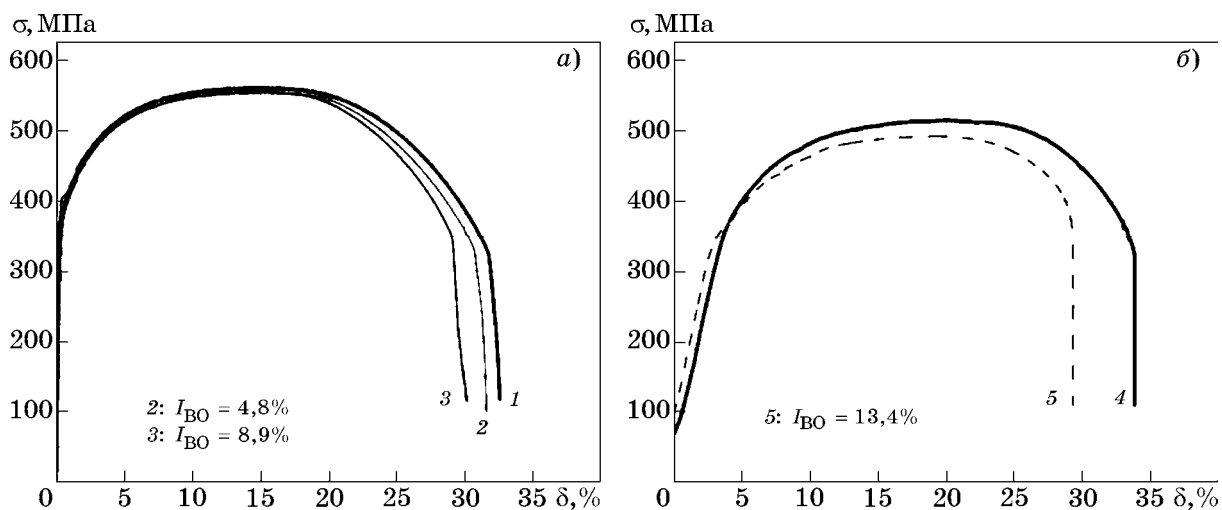
рожденных образцов от уровня прочности с «переломом» при достижении критического значения, составляющего около 1250 МПа, после которого ресурс пластичности исчерпывается полностью и разрушение по хрупкому механизму происходит еще непосредственно в упругой области. Важно отметить, что при прочности ниже критической насыщение водородом не влияет на временное сопротивление, которое до наводороживания и после него практически равны, но снижает пластичность тем в большей степени, чем прочнее сталь.

Поверхности разрушения ненаводороженных образцов, отпущенных на разные уровни прочности, имели вязкий ямочный микрорельеф. Характер разрушения принципиально меняется после насыщения водородом. В наиболее прочных образцах ярко выражено межзеренное хрупкое разрушение (фиг. 4, а), по мере снижения уровня прочности более выраженными становятся внутризеренный скол и квазисколы (фиг. 4, б, в), начинают формироваться участки ямок. Очевидна определяющая роль неметаллических включений как концентраторов напряжений в инициации трещин. После разупрочнения до $\sigma_B \approx 700$ МПа и далее излом становится полностью ямочным.

Исследования влияния водорода высокого давления на свойства основного металла сварных труб (0,11% С-1,46% Мн-0,49% Si) класса прочности Х52 (предел текучести не менее 360 МПа) с характерной феррито-перлитной микроструктурой проведены совместно со специалистами СПбПУ им. Петра Ве-



Фиг. 4. Поверхности разрушения наводороженных образцов стали 32ХГА. Временное сопротивление в исходном состоянии, МПа: а — 1365; б — 1129; в — 880

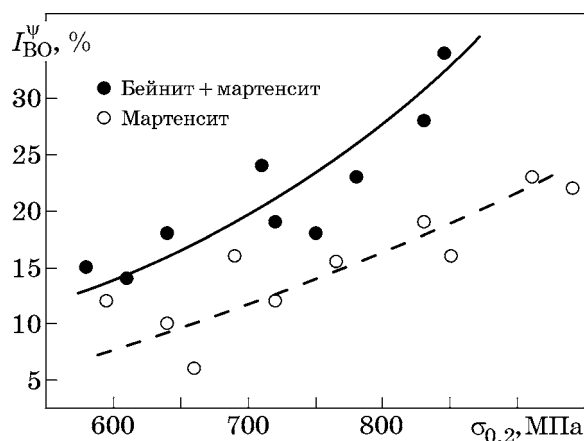


Фиг. 5. Диаграммы растяжения образцов, наводороженных при давлении $p_{H_2} = 10$ МПа со скоростью 10^{-2} с^{-1} (а) и 10^{-6} с^{-1} (б): 1 — контрольные испытания; 2, 3 — испытания после предварительной выдержки в водороде в течение 72 и 144 ч; 4 — SSRT испытание в среде азота; 5 — то же, в среде газообразного водорода

ликого¹. Показано, что при испытаниях на растяжение с обычной скоростью для металла данного относительно невысокого уровня прочности выдержка образцов в среде водорода высокого давления оказывает слабое влияние на прочностные и пластические характеристики. На диаграмме напряжение σ —деформация δ (фиг. 5) видно, что увеличение выдержки с 72 до 144 ч приводит к некоторому снижению пластичности, но дальнейшее увеличение длительности нахождения образцов в водороде высокого давления не приводит к заметным изменениям пластических характеристик. Большой эффект наблюдается при растяжении непосредственно в камере высокого давления с малой скоростью, однако относительное снижение пластичности не превышает 15%, что позволяет относить такие материалы к стойким.

Наводороживание металла в результате коррозии в сероводородсодержащей среде сопровождаются специфические процессы коррозионного растрескивания, приводящие к заметной деградации ряда свойств. Поскольку стойкость к коррозионному растрескиванию — структурно-чувствительное свойство [30], была поставлена задача оценки влияния характеристик микроструктуры на степень ВО. Известно, что сложно обеспечить стойкость против ВО в высокопрочных состояниях, достигаемых после закалки и отпуска, поэтому исследовали влияние типа микроструктуры, формируемой после разной

термической обработки. Исследования проводили на хром-молибденовой стали 26ХМФА с ограниченной прокаливаемостью, обеспечивающей преимущественно мартенситную структуру после закалки в воду и значительное количество бейнита при охлаждении в масле. Предел текучести варьировали изменением температуры отпуска. Степень охрупчивания оценивали по изменению поперечного сужения при растяжении образцов со скоростью порядка 10^{-3} с^{-1} после выдержки 96 ч в насыщенной сероводородом среде А по NACE TM 0177-96. Результаты, полученные совместно с И.Н. Веселовым и М.А. Рыжковым [31, 32], показывают зависимость величины эффекта не только от уровня прочности, но и от типа микроструктуры (фиг. 6).



Фиг. 6. Влияние уровня прочности и типа микроструктуры в закаленном состоянии перед отпуском стали 26ХМФА на относительное снижение пластичности по изменению поперечного сужения [31]

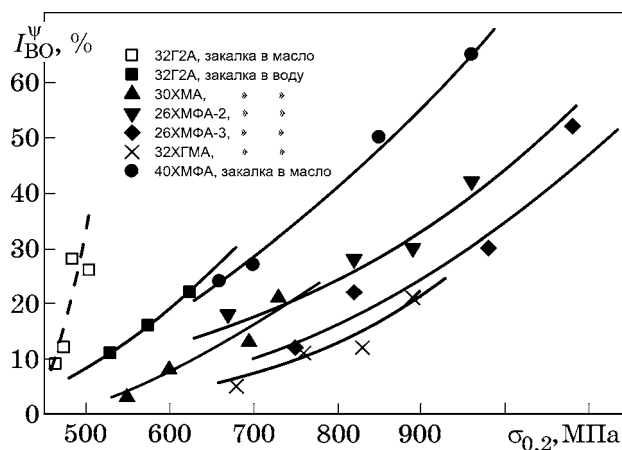
¹Санкт-Петербургский политехнический университет им. Петра Великого.

Аналогичная работа, проведенная на образцах ряда сталей распространенных трубных марок, продемонстрировала преимущества хром-молибденовых композиций в состоянии после закалки на мартенсит и отпуска на заданный уровень прочности, традиционно применяемых для сероводородсодержащих сред [33]. Видно, что формирование в марганцовистой стали 32Г2А с минимальной устойчивостью переохлажденного аустенита при закалке в масло микроструктуры смешанного типа с минимальным содержанием мартенсита не позволяет достичь после отпуска высокой прочности, а также приводит к максимально интенсивной деградации пластичности. Закалка с более высокой скоростью в воду приводит к большей доле мартенситных продуктов в микроструктуре, что обеспечивает повышение прочностных характеристик и снижение чувствительности к воздействию водорода (фиг. 7).

Применение хром-молибденовой композиции в стали 30ХМА (0,15—0,25% Мо) позволяет повысить прокаливаемость и, соответственно, достичь более высоких прочностных характеристик, снизив чувствительность к наводороживанию. Сталь 40ХМФА с более высоким содержанием углерода и 0,12% V после закалки и отпуска имеет высокие прочностные характеристики, однако при этом резко возрастает деградация пластичности. Следует отметить, что дополнительную потерю пластичности в данном случае не следует связывать с понижением интенсивности закалочного охлаждения в масле, поскольку сталь данной марки обладает достаточной прокаливаемостью, а закалка в воду для нее не применима из-за высокой склонности к образованию закалочных трещин.

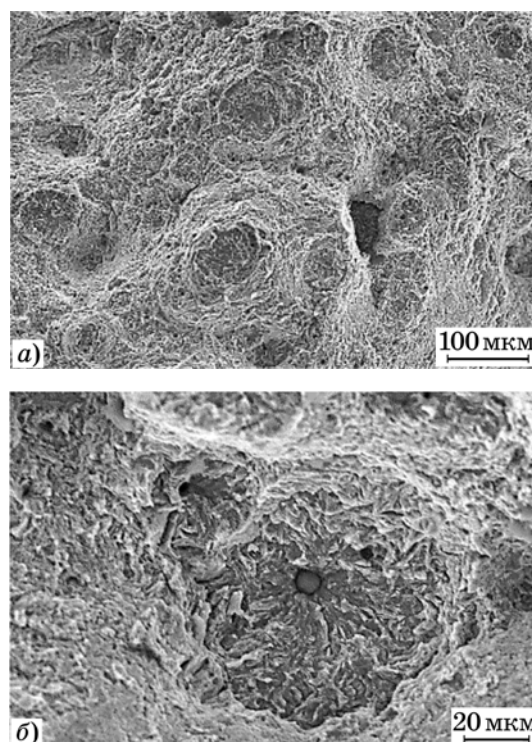
Важно отметить, что лучшие свойства после воздействия сероводорода демонстрируют специальные стали с высоким содержанием молибдена (фиг. 7)². Хром-марганец-молибденовая сталь 32ХГМА (~0,45% Мо) обладает хорошей прокаливаемостью, высокими прочностью и стойкостью к воздействию сероводорода. Еще более высокую прочность можно получить при комплексном легировании молибденом и ванадием в сталях типа 26ХМФА-2 (~0,55% Мо) и 26ХМФА-3 (~0,65% Мо).

²По совместным данным с результатами И.В. Костицыной.

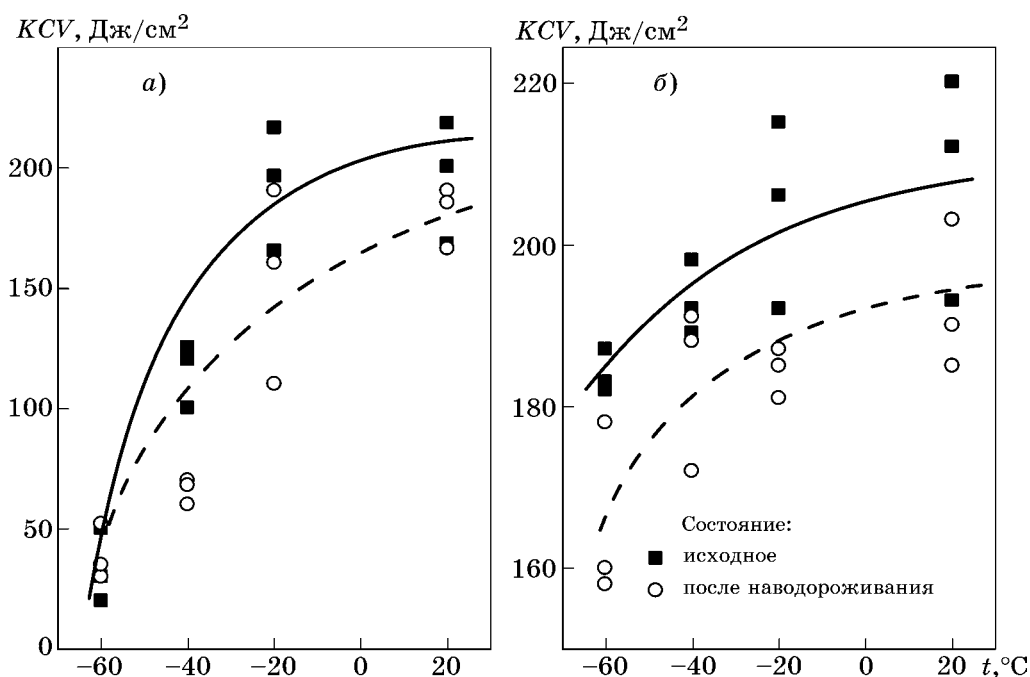


Фиг. 7. Влияние марки стали и термической обработки на относительное снижение пластичности по изменению поперечного сужения образцов после выдержки в сероводородсодержащей среде

По данным фрактографических исследований насыщение стали водородом приводит к существенному изменению вида очага разрушения. В сталях всех марок характер разрушения становится выражено ямочным, однако образование ямок происходит при меньших, чем до наводороживания, степенях деформации, наиболее крупные ямки обра-



Фиг. 8. Микрорельеф (а — $\times 200$; б — $\times 800$) поверхности разрушения образца хром-молибденовой стали, подвергнутого растяжению после насыщения сероводородом в среде А по NACE TM 0177-96



Фиг. 9. Влияние наводороживания в сероводородсодержащей среде на ударную вязкость после закалки с 900 °С и отпуска в течение 1,5 ч образцов сталей 32Г2А (а) и 26ХМФА-3 (б)

зуются на отдельных включениях (фиг. 8). Ямки, образующиеся в металлической матрице, как правило, мелкие, неглубокие. В отношении образования ямок можно принять, что на частицах вторых фаз, границах зерен и вблизи ловушек водород существенно облегчает зарождение и рост микропоры, приводя к соответствующему изменению вида поверхности разрушения. Вокруг крупных включений могут образовываться области скола, называемые «рыбий глаз».

При изучении влияния наводороживания в среде сероводорода на ударную вязкость исследовали образцы сталей 32Г2А и 26ХМФА после закалки с 900 °С и отпуска при 675 °С в течение 1,5 ч. Отмечено некоторое снижение работы разрушения в диапазоне температур от –40 до 20 °С для обеих сталей (фиг. 9)².

Выводы. 1. В свете изложенного для развития комплекса водородной энергетики требуется создание новых видов трубной продукции со специальными эксплуатационными свойствами. В специализированных центрах трубной металлургической компании ТМК (АО «РусНИТИ», ООО «ТМК НТЦ») ведутся работы по исследованию поведения материалов при их взаимодействии с водородсодержащей средой, направленные на развитие продукции для водородной энергетиче-

ки. Показана высокая стойкость к ВО основного металла труб большого диаметра класса прочности Х52 с феррито-перлитной структурой при давлении водорода 10 МПа. Исследовано влияния наводороживания при сероводородной коррозии на механические свойства среднеуглеродистых трубных сталей разного химического состава после разных режимов термической обработки. Установлена зависимость степени деградации механических свойств стали 32ХГА от уровня прочности при интенсивном электролитическом наводороживании.

2. Полученные результаты и результаты анализа современных представлений об особенностях водородного охрупчивания применительно к трубным сталям по совокупности будут использованы при разработке стандартов, начатой в техническом комитете по стандартизации ТК357 «Стальные и чугунные трубы и баллоны». Разработка ведется с учетом общих требований, изложенных в стандартах на трубопроводы ASME 31.12 «Hydrogen piping and pipelines», IGC DOC 121/14 «Hydrogen pipeline systems» и ряде других. На первом этапе работа по созданию стандартов, не имеющих прямых аналогов в мире, охватывает стальные бесшовные и стальные сварные трубы, а также стальные баллоны для транспортировки и

хранения водорода. К основным требованиям можно отнести повышенную чистоту металла по примесям и неметаллическим включениям, ограничения по максимальным значениям прочностных характеристик, ограничению максимальной твердости основного металла и сварных швов.

Авторы выражают искреннюю благодарность всем коллегам, принимавшим участие в постановке отдельных экспериментов и обсуждениях результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bhadeshia, H. Prevention of hydrogen embrittlement in steels / H. Bhadeshia // Mater. Sci. Metallurgy. 2016. V.56(1). P.24—36.
2. Johnson, W. On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids / W. Johnson // Proceedings of the Royal Soc. London. 1874. V.23. P.169—178.
3. Мороз, Л.С. Водородная хрупкость металлов / Л.С. Мороз, Б.Б. Чечулин. — М.: Металлургия, 1967. 256 с.
4. Колачев, Б.А. Водородная хрупкость металлов / Б.А. Колачев. — М.: Металлургия, 1985. 245 с.
5. Гельд, П.В. Водород в металлах и сплавах / П.В. Гельд, Р.А. Рябов. — М.: Металлургия, 1974. 272 с.
6. ASM : handbook. — Ohio : ASM Int. 2003. V13A, Corrosion : Fundamentals, Testing and Protection. 1135 p.
7. Janiche, W. Werkstoffkunde Stahl / W. Janiche, W. Dahl, H.-F. Klarner, W. Pitsch, D. Schauwinhold, W. Schluter, H. Schmitz. — Dusseldorf : Springer-Verlag, 1985. Band 2. Anwendung. 398 s.
8. Nelson, G.A. // Transactions of Amer. Soc. Mechan. Eng. 1959. V.73. P.205—219.
9. Steels for hydrogen service at elevated temperatures and pressures in petroleum refineries and petrochemical plants // API Recommended Practice 941. 2016. 8th ed.
10. Beachem, C.D. A new model for hydrogen assisted cracking (hydrogen embrittlement) / C.D. Beachem // Metall. Trans. 1972. V.3A. P.437—451.
11. Pfeil, L.B. The effect of occluded hydrogen on the tensile strength of iron / L.B. Pfeil // Proceedings of the Royal Soc. of London. Series A. Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. 1926. V.112(760). P.182—195.
12. Djukic, M.B. The synergistic action and interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron : Localized plasticity and decohesion / M.B. Djukic, G.M. Bakic, V.S. Zeravcic [et al.] // Eng. Fracture Mechanics. 2019. V.216. Art.106528.
13. Graville, B.A. Effect of temperature and strain rate on hydrogen embrittlement of steel / B.A. Graville, R.G. Baker, F. Watkinson // British Welding J. 1967. V.14(6). June.
14. Пумпянский, Д.А. Особенности деформационного упрочнения стали 09Г2С при повышенных температурах / Д.А. Пумпянский, И.Ю. Пышминцев, А.Н. Мальцева, В.М. Хаткевич, А.М. Арсенкин // Металлы. 2021. №5. С.102—108. — (D. A. Pumpyanskiy, I. Yu. Pyshmintsev, A. N. Maltseva, V. M. Khatkevich, A. M. Arsenkin, «Strain Hardening of 09G2S Steel at Elevated Temperatures». Russian Metallurgy (Metally). 2021. №9. P.1128—1134.)
15. Han, G. Effect of strain-induced martensite on hydrogen environment embrittlement of sensitized austenitic stainless steels at low temperatures / G. Han, J. He, S. Fukuyama, K. Yokogawa // Acta Materialia. 1998. V.46. №13. P.4559—4570.
16. Hirayama, T. [S.n.] / T. Hirayama, M. Ogirima // J. Jpn. Inst. Met. 1970. V.34. P.507—510.
17. Omura, T. Effect of surface hydrogen concentration on hydrogen embrittlement properties of stainless steels and Ni based alloys / T. Omura, J. Nakamura, H. Hirata, K. Jotoku, M. Ueyama, T. Osuki [et al.] // ISIJ Intern. 2016. V.56. P.405—412.
18. Пумпянский, Д.А. Особенности фазовых превращений в сталях мартенситного класса для высокопрочных коррозионноустойчивых труб нефтяного сортамента / Д.А. Пумпянский, И.Ю. Пышминцев, С.М. Битюков, Е.С. Алиева, А.А. Гусев, С.Б. Михайлов, М.Л. Лобанов // Металлург. 2021. №11. С.35—42.
19. Briottet, L. Study of the hydrogen embrittlement sensitivity of an X4CrNiMo16.5.1 stainless steel and the associated electron beam weld / L. Briottet, S. Ringeval, S. Tiebaut [et al.] // Proc. ASME Pressure Vessels & Piping Conference (Boston, 2015.). — [S.l.] : PVP, 2015. Art.45283.
20. Lianga, X.Z. Hydrogen embrittlement in super duplex stainless steels / X.Z. Lianga, G.-H. Zhao, M.F. Dodge, T.L. Lee [et al.] // Acta Materialia. 2019. <https://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3446899>.
21. Nanninga, N.E. Comparison of hydrogen embrittlement in three pipeline steels in high pressure gaseous hydrogen environments / N.E. Nanninga, Y.S. Levy, E.S. Drexler // Corrosion Science. 2012. V.59. P.1—9.
22. Jewett, R.P. Hydrogen environment embrittlement of metals, prepared by rocketdyne, division of North American Rockwell, Canoga Park, CA for National Aeronautics and Space Administration Washington, DC / R.P. Jewett, R.J. Walter, W.T. Chandler, R.P. Frohberg // NASA Contractor Report NASA CR-2163. 1973.
23. Lam, P.S. Literature survey of gaseous hydrogen effects on the mechanical properties of carbon and low alloyed steels / P.S. Lam, R.L. Sindelar, T.M. Adams // ASME Pressure Vessels and Piping Division Conf. 2007. Paper 26730.
24. Moody, N.R. Hydrogen effects on material behavior / N.R. Moody, A. W. Thompson [eds.] // Warrendale, PA. The Minerals, Metals, and Materials Soc. 1990. P.991—1002.
25. Boukourt, H. Hydrogen embrittlement effect on the structural integrity of API 5L X52 steel pipeline / H. Boukourt // Intern. J. Hydrogen Energy. 2018. V.43. P.19615—19624.
26. Xue, H.B. Characterization of inclusions of X80 pipeline steel and its correlation with hydrogen-induced cracking / H.B. Xue, Y.F. Cheng // Corrosion Science. 2011. V.53. P.1201—1208.
27. Dong, C.F. Hydrogen-induced cracking and healing behavior of X70 steel / C.F. Dong, X.G. Li, Z.Y. Liu, Y.R. Zhang // J. Alloys and Compounds. 2009. V.484. №1—2. P.966—972.
28. Dong, C.F. Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen-induced cracking / C.F. Dong, Z.Y. Liu, X.G. Li, Y.F. Cheng // Intern. J. Hydrogen Energy. 2009. V.34. №24. P.9879—9884.

29. *Lam, P.S.* Literature survey of gaseous hydrogen effects on the mechanical properties of carbon and low alloy steels / P.S. Lam, R.L. Sindelar, A.J. Duncan, T.M. Adams // *J. Pressure Vessel Technol.* 2009. V.131. №4. Art. 041408.
30. *Пумпянский, Д.А.* Структура и свойства стали для производства высокопрочных труб нефтегазового сортамента в сероводородостойком исполнении / Д.А. Пумпянский, И.Ю. Пышминцев, А.Н. Мальцева, Д.П. Усков, М.А. Смирнов, А.М. Арсенкин // *Металлург.* 2022. №10. С.8—13.
31. *Пышминцев, И.Ю.* Разработка коррозионно-стойких труб для сред, содержащих сероводород / И.Ю. Пышминцев, И.Н. Веселов, А.Г. Ширяев, Б.А. Ере-
хинский, В.И. Чернухин, А.Б. Арабей // *Территория Нефтегаз.* 2016. №7—8. С.62—71.
32. *Рыжков, М.А.* Особенности фазовых и структурных превращений в рационально легированных сталях для производства высокопрочных труб, стойких к воздействию сред, содержащих сероводород : дис. ... канд. техн. наук / Рыжков Максим Александрович ; науч. рук. И.Ю. Пышминцев ; УрФУ. — Екатеринбург, 2009. 206 с.
33. ANSI/NACE-MR-0175-ISO-15156-2015. Petroleum, Petrochemical, and Natural Gas Industries : Material for Use in H₂S Environments in Oil and Gas Production. — ANSI/NACE/ISO, 2015. 84 p.

УДК 669.18

СОДЕРЖАНИЕ ОБЩЕГО КИСЛОРОДА В ЖИДКОЙ СТАЛИ КАК КРИТЕРИЙ ОЦЕНКИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ТРУБНЫХ СТАЛЯХ

@2023 г. А.С. Лукин, А.С. Феоктистова, Е.Л. Ворожева, К.С. Сметанин,
И.Н. Шифрин, В.А. Мурысёв, С.А. Сомов

АО «Выксунский металлургический завод» (АО «ВМЗ»), Выкса
E-mail: lukin_as1@omk.ru

Поступила в редакцию 29 ноября 2022 г.

После доработки 21 февраля 2023 г. принята к публикации 10 марта 2023 г.

Проведен статистический анализ содержания общего кислорода в пробах трубных сталей на этапе непрерывной разливки на МНРС литейно-прокатного комплекса (ЛПК) АО «ВМЗ». Исследованы микроструктуры проб проката, а также определен химический состав неметаллических включений методом рентгеноспектрального микроанализа. Выполнен лабораторный анализ проб жидкой стали и горячекатаного проката ЛПК методом восстановительного плавления в потоке инертного газа. Построены зависимости между длительностью нахождения металла в сталеразливочном ковше и содержанием магния в неметаллических включениях, а также между средним баллом неметаллических включений в металлопрокате и содержанием общего кислорода в жидкой стали на этапе непрерывной разливки стали.

Ключевые слова: содержание общего кислорода; неметаллические включения.

Несмотря на накопленный многолетний опыт металлургов и модернизированное технологическое оборудование, современные способы производства не обеспечивают получение стали, не содержащей неметаллических включений (НВ). В любой стали присутствует некоторое количество НВ, определяемое ее составом и условиями производства [1—4]. Понятие «чистая сталь» по оксидным включениям сформировано еще в 2001 г. в Бельгии в Технологическом комитете («TechCo»), основанном Международным институтом стали и чугуна (IISI) [5]. Общий принцип этого понятия сводится к контролю технологического процесса и непрерывному мониторингу ключевых технологических параметров в цехе. Для реализации такого контроля необходимо применение автоматических средств мониторинга технологии и статистических средств обработки информации.

Кислород — основная составляющая НВ в готовой металлопродукции, источниками его поступления являются шихтовые материалы, окружающая среда, атмосфера плавильного агрегата, используемый для плав-

ки газообразный кислород, ферросплавы, шлакообразующая смесь и др. Основные пути решения проблемы получения стали, не содержащей НВ, заключаются в оптимизации химического состава стали и технологических режимов ее получения, оценке влияния структурных и металлургических факторов, а также влияния степени чистоты по НВ [6]. В материалах TechCo сформулировано, что оксидными НВ может управлять человек, т.е. низкое содержание в стали оксидов — это успех в технологии производства стали и подтверждение высокой культуры производства [5]. Для обеспечения необходимого уровня свойств одним из условий является снижение содержания общего кислорода (и прочих примесей) в стали. Конечное содержание общего кислорода может зависеть как от способа выплавки, внепечной обработки и разливки, так и от технологических особенностей данных процессов.

Известно, что содержание общего кислорода $O_{\text{общ}}$ складывается из содержаний кислорода, растворенного в металле, и кислорода, связанного в оксидных НВ [7]:

$$O_{\text{общ}} = [O]_{\text{р}} + |O|_{\text{НВ}}.$$

В ряде научно-исследовательских работ выявлена зависимость между содержанием общего кислорода в металле и уровнем загрязненности металла оксидными НВ. Например, в работах [8—10] показана зависимость между плотностью оксидных включений в пробах и общим содержанием кислорода на этапе обработки металла в агрегате ковш—печь. Даже без учета продукции низкого качества степень чистоты стальной продукции значительно варьируется. Так, содержание общего кислорода в низкоуглеродистой стали, раскисленной алюминием, около 40 ppm, тогда как для подшипниковых сталей содержание общего кислорода около 5 ppm в настоящее время является обычным уровнем [11].

При проведении статистического анализа производственных данных литейно-прокатного комплекса (ЛПК) АО «ВМЗ» для более 400 плавов за период январь—май 2022 г. получено, что в 20% случаев содержание общего кислорода на участке машины непрерывной разливки стали (МНРС) составляло >30 ppm (фиг. 1) [12, 13]. Окисленность металла в конце внепечной обработки в среднем 1—2 ppm. Следовательно, наиболее вероятно, что >28 ppm кислорода содержалось в НВ. Это негативный фактор, приводящий к неблагоприятным последствиям.

В данной части исследовательской работы ставилась задача выявления причин повышенного содержания общего кислорода с оценкой влияния данного фактора на загрязненность по НВ металлопроката ЛПК АО «ВМЗ» на примере выбранной серии плавов стали 09Г2С с возможностью формирования предпосылок для последующей корректировки технологической схемы производства.

Для достижения поставленной цели на данном этапе работы было необходимо решить ряд задач, в числе которых:

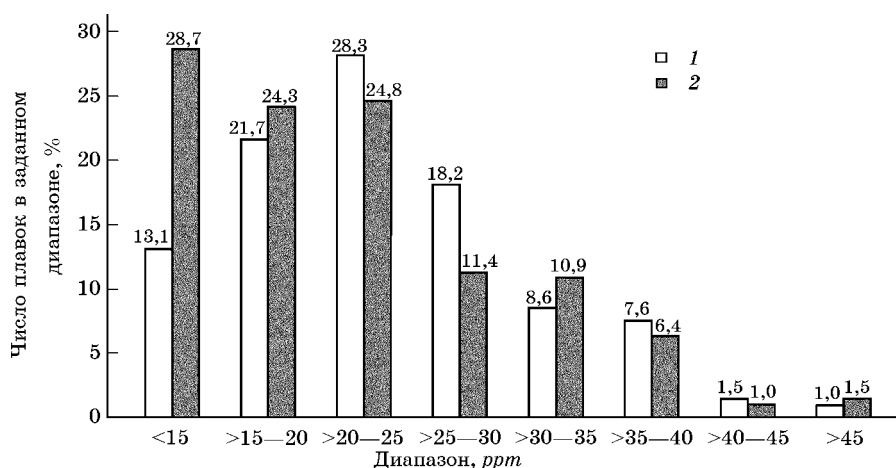
— проведение статистического анализа производственных данных плавов ЛПК по содержанию общего кислорода в жидком металле;

— отбор проб серии плавов стали 09Г2С на следующих этапах: обработка металла в агрегате ковш—печь; разливка на МНРС; а также отбор проб горячекатаного проката ЛПК;

— оценка уровня загрязненности НВ и изучение микроструктуры образцов горячекатаного проката стали, изготовленных из непрерывнолитого сляба толщиной 105 мм;

— проведение рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) образцов стали с внепечной обработки и металлопроката;

— проведение анализа общего кислорода в рассматриваемых пробах на специализированном оборудовании;

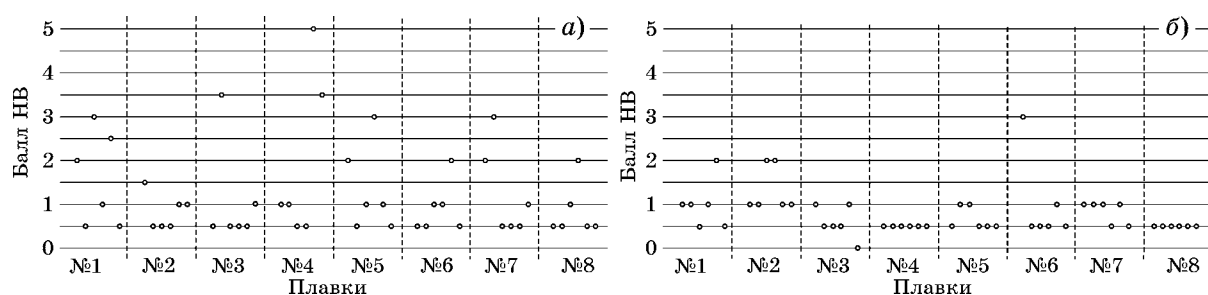


Фиг. 1. Частотное распределение массива плавов в зависимости от содержания общего кислорода в стали (МНРС, январь—май 2022 г.): 1 — массив плавов стали низкоуглеродистого сортамента; 2 — то же, среднеуглеродистого сортамента

Таблица 1

Химический состав стали 09Г2С, мас.% (остальное — Fe)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Nb	N	Pb	Sn	Sb	Zn
0,06	0,52	1,32	0,010	0,005	0,15	0,30	0,30	0,025	0,011	0,011	0,002	0,020	0,005	0,020



Фиг. 2. Баллы НВ: а — строчечные НВ (шесть шлифов); б — глобулярные НВ (шесть шлифов)

— построение графических зависимостей между содержанием общего кислорода и средним баллом НВ в листовом металлопрокате.

Для решения поставленных задач исследовали выбранную серию из 11 плавки стали 09Г2С. Химический состав стали 09Г2С по ГОСТ 19281—2014 приведен в табл. 1.

Пробы отбирали по следующей схеме: до введения силикокальциевой проволоки СК40—после введения силикокальциевой проволоки СК40—промежуточный ковш МНРС—горячекатаный прокат¹. Толщина проката составляла 5,8—9,6 мм. Из проб изготовлены образцы для анализа содержания общего кислорода $O_{\text{общ}}$, оценки загрязненности проб проката на металлографическом микроскопе и проведения РСМА в условиях АО «ВМЗ».

Микроструктуру анализировали на металлографических шлифах металлопроката данной серии, изготовленных на полуавтоматическом пробоподготовительном оборудовании. Контрольная плоскость шлифов подготовлена в продольном направлении относительно направления прокатки. Исследование выполнялось на металлографическом микроскопе Axio Observer.D1m, оснащенный моторизованным предметным столом и автоматическим анализатором изображения Thixomet Pro. Включения оценивались по наиболее загрязненному месту шлифа (максимальный балл) на нетравленной полированной поверхности с использованием автоматизированной методики ГОСТ 1778—70. Общая площадь шлифов для каждой плавки согласно требованиям ГОСТ 1778—70 составляла не менее 160 мм².

Микроструктуру выявляли травлением шлифов в 4%-ном спиртовом растворе азот-

ной кислоты. Изучение микроструктуры и измерение размеров зерен феррита также выполняли с использованием оптического микроскопа Zeiss Axio Observer.D1m и автоматического анализатора изображения Thixomet Pro.

Проведенное металлографическое исследование проб проката показало, что в металле встречаются преимущественно строчечные включения, оцениваемые по ГОСТ 1778 как силикаты хрупкие, а также включения глобулярной формы, оцениваемые по ГОСТ 1778 как силикаты недеформирующиеся и оксиды точечные (фиг. 2).

Из графиков видно, что почти в каждой плавке встречаются довольно крупные строчечные включения (балл 2 и выше). Глобулярные включения выявлены преимущественно до балла 1, включения балла 2 наблюдаются только в первых двух плавках серии, единичное включение балла 3 выявлено в плавке №6 (серия 6).

Химический состав НВ в пробах металлопроката определяли методом РСМА на сканирующем электронном микроскопе Ultra-55, оснащенный спектрометром энергетической дисперсии INCA Energy 450X-MAX. Проанализировано три-четыре образца от каждой пробы металлопроката ЛПК (табл. 2).

В большинстве случаев в пробах МНРС выявлены силикаты, что может быть связано с использованием шлакообразующей смеси, в составе которой ~45% SiO_2 .

К наиболее распространенным типам НВ, обнаруженным в листовом прокате при проведении РСМА, можно отнести сульфиды и алюминаты кальция, алюмомагниевого шпинель. На фиг. 3 представлены примеры таких НВ.

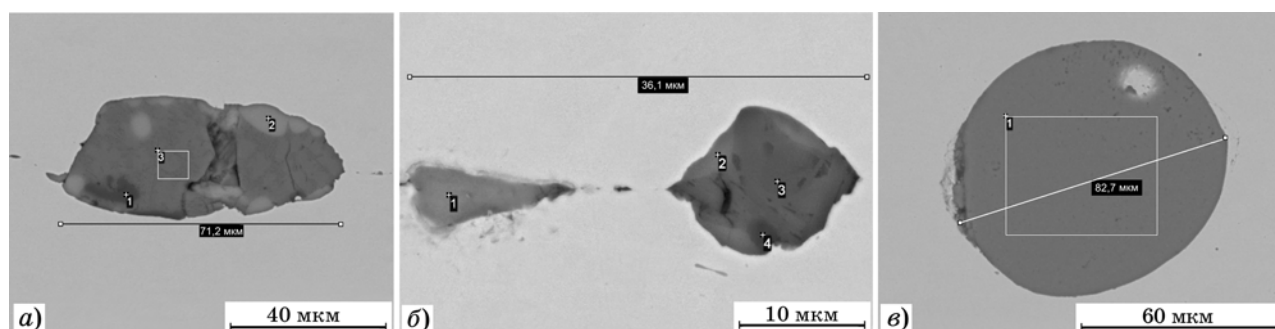
Известно, что основным источником магния в составе НВ являются огнеупорные материалы сталеразливочного ковша. Ре-

¹Далее при обработке данных используется следующая сокращенная форма описания этапа отбора проб: до СК10; после СК40; МНРС; прокат.

Таблица 2

Обозначение образцов для проведения РСМА

Плавка	Номер рулона	Образцы в пробе	Число проб	Образцы для анализа
№1	1	1, 2, 3, 4, 5, 6	2	1, 3, 5
№2	1	1, 2, 3, 4, 5, 6	2	1, 3, 5
№3	1	1, 2, 3, 4, 5, 6	2	1, 3, 5
№4	4, 6	1, 2, 3 (рулон 4), 4, 5, 6 (рулон 6)	2	1, 3, 4, 6
№5	1	1, 2, 3, 4, 5, 6	2	1, 3, 5
№6	1	1, 2, 3, 4, 5, 6	2	1, 3, 5
№7	1, 6	1, 2, 3 (рулон 1), 4, 5, 6 (рулон 6)	2	1, 3, 4, 6
№8	5, 6	1, 2, 3 (рулон 5), 4, 5, 6 (рулон 6)	2	1, 3, 4, 6



Фиг. 3. Примеры выявленных крупных НВ (>30 мкм) в листовом прокате: а — CaS, MgO; б — CaS, $x(\text{CaO}) \cdot y(\text{Al}_2\text{O}_3)$; в — $x(\text{CaO}) \cdot y(\text{Al}_2\text{O}_3)$, Na, K; 1–4 — точки анализа

результатом взаимодействия алюминия и магния является алюмомагниева шпинель MgAl_2O_4 [12].

В табл. 3 представлены данные по среднему содержанию магния в НВ в отобранных пробах ($\text{Mg}_{\text{НВ}}^{\text{сред}}$, %), а также по суммарной длительности нахождения металла в сталеразливочном ковше ($\tau_{\text{к}}$, мин) в рассматриваемой серии плавов. По этим данным построен график взаимной зависимости этих параметров (фиг. 4).

Согласно полученным результатам длительность процесса внепечной обработки и суммарное время нахождения металла в сталеразливочном ковше влияют на содержание магния в НВ. Авторы работы [14, 15] подтверждают этот вывод, приводя сведения о преимущественном влиянии длительности контакта металла с футеровкой, а также о практической независимости состава включений от содержания оксида магния (MgO) в шлаковой фазе. В работе [16] отмечено влияние длительности кампании сталеразливочного ковша на загрязненность металла НВ.

Определение содержания кислорода в пробах металла проводилось методом восста-

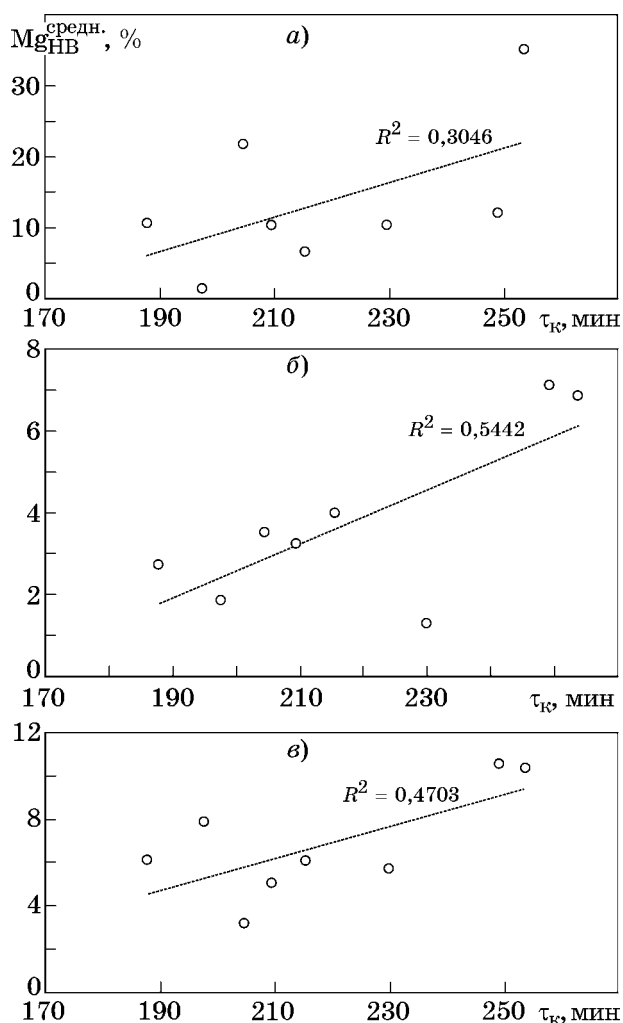
Таблица 3

Среднее содержание магния в НВ и суммарная длительность нахождения металла в сталеразливочном ковше по плавкам

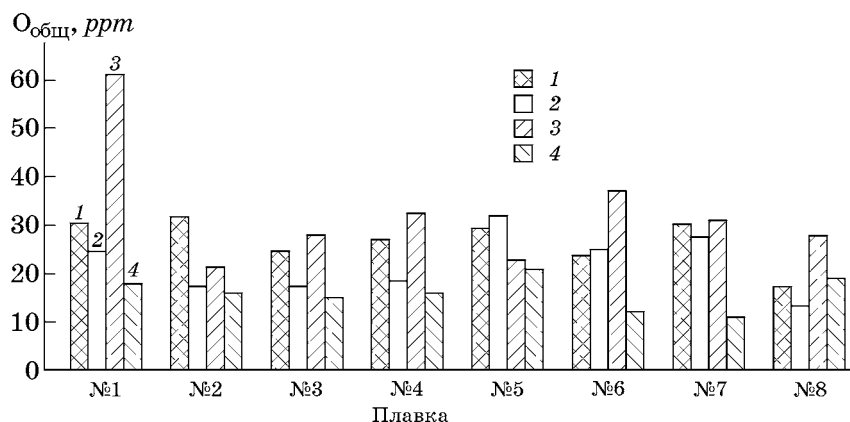
Плавка	Содержание магния, %				$\tau_{\text{к}}$, мин
	до СК40	после СК40	МНРС	прокат	
№1	10	10,38	2,69	6,1	188
№2	4,36	1,28	1,84	7,8	197,7
№3	15,21	21,58	3,49	3,1	204,7
№4	11,76	10,12	3,25	5	209,6
№5	6,8	6,47	3,96	6	215,6
№6	10,25	10,26	1,27	5,65	230
№7	9,48	11,87	7,1	10,5	249,2
№8	14,32	34,9	6,84	10,3	253,7

новительного плавления в потоке инертного газа по ГОСТ 17745—90 «Стали и сплавы» с использованием оборудования ЛЕСО в ЦЗЛ ЛПК.

Результаты, представленные на фиг. 5, показывают, что практически во всех случа-



Фиг. 4. Зависимость содержания магния в НВ от длительности нахождения металла в сталеразливочном ковше (τ_k): а — сталеразливочный ковш (после введения силикокальциевой проволоки СК40). Коэффициент $R^2 = 0,3046$, коэффициент парной корреляции 0,552; б — промежуточный ковш МНРС. Коэффициент $R^2 = 0,5442$, коэффициент парной корреляции 0,738; в — металлопрокат. Коэффициент $R^2 = 0,4703$, коэффициент парной корреляции 0,686



Фиг. 5. Результаты анализа проб жидкой стали (УКП и МНРС) и горячекатаного проката стали 09Г2С на содержание общего кислорода: 1, 2 — пробы соответственно до и после введения проволоки СК40; 3 — проба из промежуточного ковша МНРС; 4 — проба проката

ях, за исключением плавки №5, в период разливки содержание кислорода в металле возрастает по сравнению с данными для внепечной обработки. Это может свидетельствовать о взаимодействии металла с атмосферным воздухом в ходе выпуска из сталеразливочного ковша в промежуточный ковш.

Согласно результатам, представленным на фиг. 5, среднее содержание $O_{\text{общ}}$ в пробах жидкого металла на участке МНРС составило 33 ppm, в прокате — 16 ppm. Разница в 17 ppm может быть обусловлена относительно низкой растворимостью кислорода в твердом металле, а также частичным всплытием НВ.

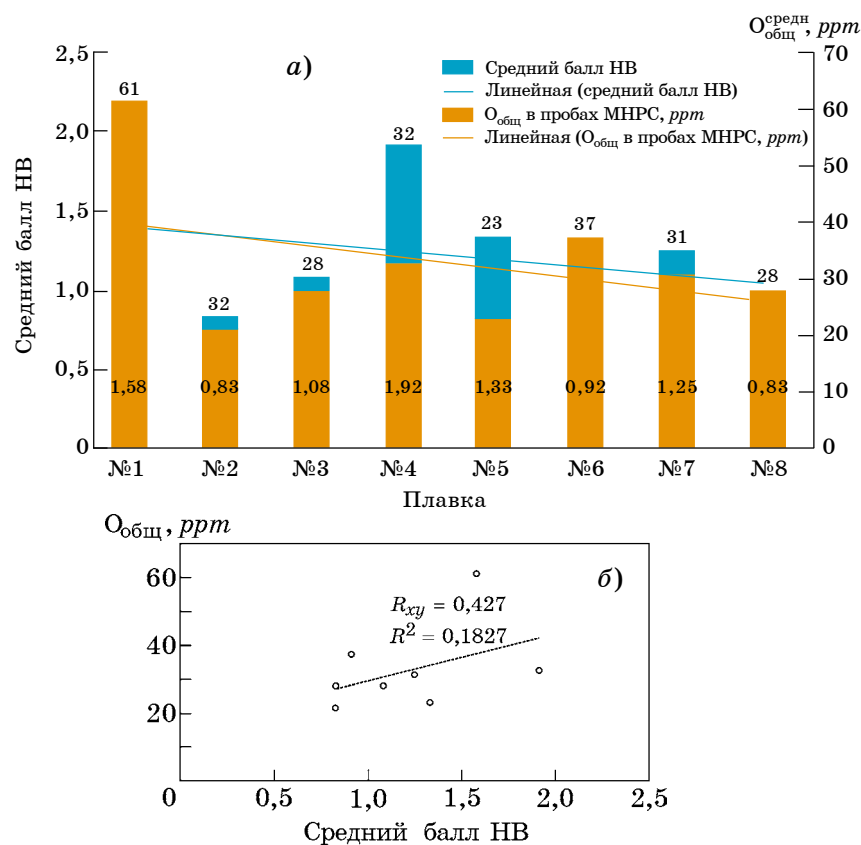
При сопоставлении данных со значениями содержания общего кислорода в исследуемых пробах (см. фиг. 5) и средним баллом строчечных НВ (табл. 4) в прокате рассчитан коэффициент парной корреляции, который составил 0,427 при коэффициенте достоверности аппроксимации, равном 0,182. Ограниченный объем данных (всего восемь плавков) и обнаруженные внутренние дефекты образцов проб для анализа оказали влияние на рассчитанные величины статистической обработки. Результаты отображены на фиг. 6.

Таким образом, современная металлургия располагает инструментами и методиками для комплексного изучения мест и причин образования НВ. Данные о содержании общего кислорода в жидкой стали могут служить критерием оценки чистоты трубной стали по НВ.

Выводы. 1. При проведении статистической обработки данных выявлено, что в жидком металле в период разливки около 20% плавков содержание общего кислорода составляло >30 ppm.

**Среднее значение балла строчечных НВ
и содержание общего кислорода в пробах на этапе МНРС**

Параметр	Проба проката металла плавков							
	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8
Балл НВ	3	1,5	3,5	5	3	2	3	2
	2,5	1	1	3,5	2	1	2	1
	2	1	0,5	1	1	1	1	0,5
	1	0,5	0,5	1	1	0,5	0,5	0,5
	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Средний балл НВ	1,58	0,83	1,08	1,92	1,33	0,92	1,25	0,83
$O_{\text{общ}}, \%$	0,0061	0,0032	0,0028	0,0032	0,0023	0,0037	0,0031	0,0028



Фиг. 6. Зависимость между содержанием общего кислорода в пробах из промежуточного ковша МНРС и средним баллом строчечных НВ (а). На б — коэффициенты парной корреляции R_{xy} и аппроксимации R^2 зависимости на а

2. Проведен анализ содержания общего кислорода в жидкой стали и горячекатаном прокате литейно-прокатного комплекса АО «Выксунский металлургический завод». Среднее содержание общего кислорода в промежуточном ковше МНРС по результатам исследований проб составило 33 ppm, в прокате — 16 ppm.

3. Выполнена оценка загрязненности включениями горячекатаного проката стали 09Г2С серии плавков №1—№8. Выявлены включения преимущественно строчечной и глобулярной морфологии. Уровень загрязненности в плавках: 0,5—5 баллов (плавка №4) — варьирование строчечных включений; недеформирующиеся включения — до

3 баллов. Характер микроструктуры исследуемых образцов идентичный: смесь феррита, перлита и бейнита. Размер зерна феррита в серии плавок различается незначительно.

4. К наиболее распространенным типам неметаллических включений, выявленным в листовом прокате, можно отнести сульфиды и алюминаты кальция, алюмомагниеую шпинель.

5. Длительность процесса внепечной обработки и длительность нахождения металла в сталеразливочном ковше оказывают влияние на состав неметаллических включений, в частности, возможны повышенная эрозия футеровки и увеличение содержания магния в неметаллических включениях.

6. Построенные графики зависимостей и результаты анализа научной литературы сигнализируют о возможном существовании корреляции между содержанием общего кислорода в жидкой стали в промежуточном ковше МНРС и загрязненностью металлопроката неметаллическими включениями. Полученные первичные результаты выявили необходимость проведения дальнейшего более детального изучения вопросов, связанных с данными параметрами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Штремель, М.А. Проблемы металлургического качества стали (неметаллические включения) / М.А. Штремель // Металлургия. 1974. №2. С.67—74.
2. Штремель, М.А. Перспективы качества стали / М.А. Штремель // Черная металлургия России и стран СНГ в XXI в. : Матер. междунар. конф. 6—8 июня 1994 г., Москва. — М. : Металлургия, 1994. Т.5. С.159—162.
3. Дюдкин, Д.А. Современная технология производства стали / Д.А. Дюдкин, В.В. Кисиленко. — М. : Теплотехник, 2007. 528 с.
4. Полецков, П.П. Влияние способа выплавки на качество трубной стали северного исполнения / П.П. Полецков, О.А. Никитенко, М.В. Мишуков, А.С. Кузнецова, Е.В. Лопатина // Чер. металлургия. Бюлл. НТИЭИ. 2020. Т.76. №8.
5. Wunnenberg, K. IISI study on clean steel / K. Wunnenberg // 5th European Continuous Casting Conf. 2005.
6. Полецков, П.П. Исследование влияния многостадийной термической обработки на особенности формирования микроструктуры криогенной конструкционной стали / П.П. Полецков, С.В. Денисов, О.А. Никитенко [и др.] // Вестн. МГТУ им. Г.И. Носова. 2018. Т.16. №2. С.29—40.
7. Кудрин, В.А. Теория и технология производства стали : учеб. для вузов / В.А. Кудрин. — М. : «Мир», ООО «Изд-во АСТ», 2003. 528.
8. Kaushik, P. Inclusion characterization ; tool for measurement of steel cleanliness and process control: Pt.2 / P. Kaushik, H. Pielet, H. Yin // Ironmak. Steelmak. 2009. V.36(8). P.572—582.
9. Costa e Silva, A. Liquid iron deoxidation by aluminum: a brief review of experimental data and thermodynamic description / A. Costa e Silva, F. Beneduce, R.R. Avillez // Tecnol. Metal Mater. Min. 2015. V.12(4). P.267—273.
10. Miyashita, Y. Change of the dissolved oxygen content in the process of silicon deoxidation / Y. Miyashita // Tetsu Hagane — J. Iron Steel Inst. Jpn. 1966. V.52(7). P.1049—1057.
11. Costa e Silva, A.L.V. Non-metallic inclusions in steels — origin and control / A.L.V. Costa e Silva // J. Mater. Res. Technol. 2018.
12. Лукин, А.С. Анализ содержания кислорода в жидком металле. Влияние кислорода на свойства и качество готовой продукции / А.С. Лукин, С.А. Сомов, В.А. Мурысёв, М.Р. Ярмухаметов, К.В. Григорьевич, О.А. Комолова, В.А. Тумаков // XVI Междунар. конгресс сталеплавыльщиков и производителей металла — ISCON 2021 : Тезисы докладов. Екатеринбург. : [без изд.]. 2021.
13. Лукин, А.С. Содержание общего кислорода в жидкой стали как критерий оценки неметаллических включений в трубных марках стали ЛПК / А.С. Лукин, А.С. Феоктистова, К.С. Сметанин, Е.Л. Ворожева, В.А. Мурысёв, С.А. Сомов // Междунар. науч. конф. «Физико-химические основы металлургических процессов им. акад. А.М. Самарина (ФХОМП)» : Тезисы докладов. — М. : Изд. ИМЕТ РАН, 2022.
14. Дуб, В.С. Анализ взаимодействия экзогенных и эндогенных включений и условий их укрупнения / В.С. Дуб, А.А. Сафронов, Л.В. Ронков, А.Н. Мальгинов, В.А. Новиков // Статьи. 2020. №8. С.14—20.
15. Mendez, J. Effect of process conditions on the evolution of MgO content of inclusions during the production of calcium treated, aluminum killed steels. / J. Mendez, A. Gomez, C. Capurro [et al.] // 8th Intern. Conf. on CLEAN STEEL. — Budapest : Conference Paper. 2012. P.13.
16. Beskov, K. Impact of slag-refractory lining reactions on the formation of inclusions in steel / K. Beskov, N.N. Tripathi, M. Nzotta [et al.] // Ironmaking Steelmaking. 2004. №31. P.514—518.

УДК 539.385

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ РАЗРУШЕНИЯ СТАЛИ 09Г2С МЕТОДОМ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ

©2023 г. А.Г. Пенкин, И.О. Банных, Н.А. Минина, А.О. Теплов

*ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
E-mail: minina1951@rambler.ru**Поступила в редакцию 27 декабря 2022 г.**После доработки 16 января 2023 г. принята к публикации 21 февраля 2023 г.*

Исследованы механизмы разрушения при статическом растяжении плоских образцов конструкционной стали 09Г2С в бездефектном состоянии и с искусственным дефектом в виде усталостной трещины с применением метода акустической эмиссии и фрактографического анализа поверхности разрушения.

Ключевые слова: конструкционная сталь; статическое растяжение; усталость металлов; искусственные дефекты; усталостная трещина; акустическая эмиссия; фрактография разрушения.

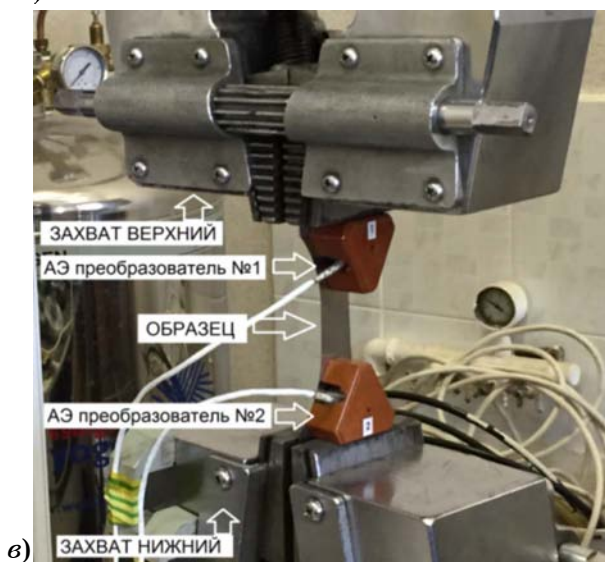
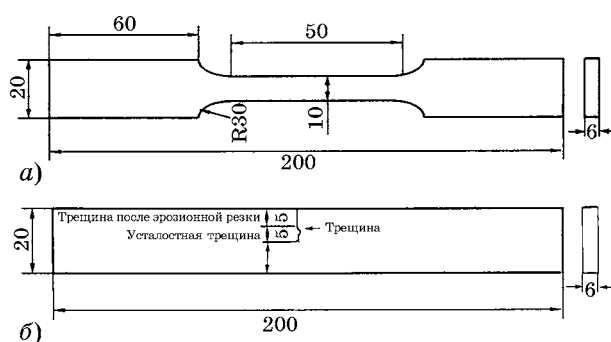
В процессе пластической деформации металлических материалов происходит постепенное накопление дефектов кристаллической решетки (вакансии, межузельные атомы, дислокации и дисклинации, двойники, границы блоков и зерен и др.), а также их взаимодействие. Вследствие этого на определенной стадии деформации в материале зарождаются и растут микротрещины. Достигнув критического размера, они приводят к необратимой повреждаемости материала и в конечном итоге вызывают его катастрофическое разрушение.

Выявление степени критической повреждаемости в ответственных металлических конструкциях — одно из важнейших направлений в настоящее время в науке о прочности материалов. Особенно это важно для металлических конструкционных материалов, работающих в условиях циклических нагрузок, поскольку критический размер дефекта в этом случае чрезвычайно мал, а высокая частота нагружения может привести к быстрому его развитию и катастрофическому разрушению конструкции. В условиях циклического деформирования микротрещины чаще всего зарождаются при напряжениях ниже статического предела текучести за счет интенсивных процессов микропластической деформации на протяжении многих циклов

нагружения в отдельных соответствующих образом ориентированных зернах поликристаллических материалов [1].

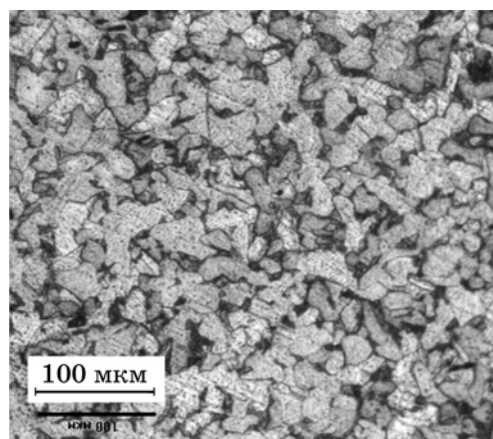
В настоящее время оперативный контроль деградации структуры и возникновения микро- и макротрещин критического размера в условиях статического и циклического деформирования возможен благодаря современным методам неразрушающего контроля. Примером является метод акустической эмиссии (АЭ) [2—6], который позволяет получать в реальном времени количественные характеристики изменения структурного состояния и остаточного ресурса работоспособности металла. В настоящей работе метод АЭ использован для изучения процессов пластической деформации, деградации структуры и разрушения конструкционной стали 09Г2С в условиях ее статического растяжения и циклического нагружения.

Материал и методика эксперимента. Исследовали конструкционную сталь 09Г2С (по ГОСТ 19281—89 состав мас. %: С <0,12; Si 0,17—0,37; Mn 1,4—1,8; Cr <0,30; Ni <0,30; Cu <0,30) в состоянии поставки. Экспериментальное исследование механизмов разрушения с применением метода АЭ проведено на плоских образцах без концентратора напряжений (фиг. 1, а) и образцах с концентратором напряжений в виде трещины



Фиг. 1. Форма образцов для испытания на статическое растяжение: *a* — образец без концентратора напряжений; *б* — образец с заранее выращенной трещиной; *в* — образец в захватах испытательной машины с установленными преобразователями АЭ

(фиг. 1, *б*). Концентратор напряжения в виде усталостной трещины создавали первичным электроэрозионным надрезом с последующим циклическим нагружением на 10-т гидравлической машине Instron 8801 с частотой 30 Гц. Статические испытания на растяжение проводили на 10-т механической машине Instron 3382, обладающей низким уровнем механических шумов, при скорости растяжения $\dot{\epsilon} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Скорость траверсы испытательной машины составляла 5 мм/мин для образцов без дефектов и 0,5 мм/мин для образцов с концентратором напряжения в виде усталостной трещины. Измерение акустико-эмиссионных параметров в процессе статического растяжения образцов осуществлялось посредством диагностической системы СДС1008 [2], обеспечивающей широкополосную регистрацию, обработку и анализ амплитудных, энергетических и спектральных характеристик сигналов АЭ в реальном времени.



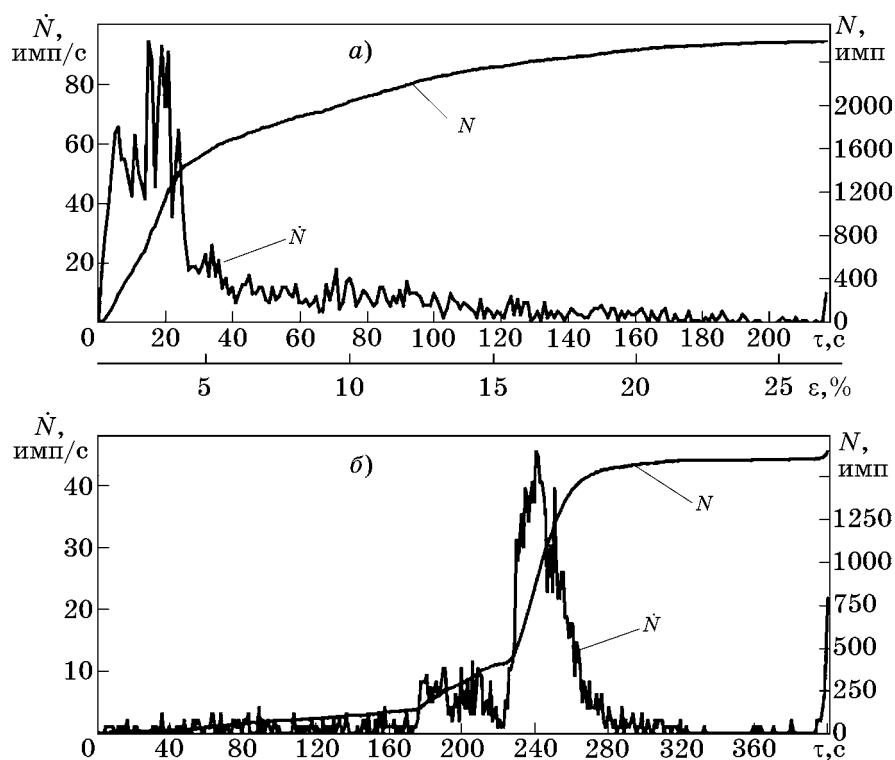
Фиг. 2. Микроструктура стали 09Г2С

Результаты исследования и их анализ. Исходная микроструктура стали 09Г2С (фиг. 2) состояла преимущественно из зерен феррита со средним размером зерна ~30 мкм и перлитных колоний значительно меньшего размера.

Полученные при статическом растяжении механические свойства образцов без концентратора напряжений составляли: $\sigma_B = 476 \text{ МПа}$, $\sigma_T = 281 \text{ МПа}$, $\delta = 29\%$.

На фиг. 3 представлены диаграммы изменения активности АЭ и суммарного числа сигналов АЭ образцов стали 09Г2С в процессе статического растяжения. Изменение параметров АЭ в процессе деформации образцов коррелирует с основными стадиями на диаграмме растяжения. В работе [1] предложено процесс пластической деформации до момента образования шейки в поликристаллических металлических металлах при статическом растяжении рассматривать как последовательность следующих стадий: микротекучести (макроупругая область), текучести (деформация Людерса—Чернова) и деформационного упрочнения.

Первый максимум $\dot{N}$ активности АЭ образца без концентратора напряжения (фиг. 3, *a*) регистрируется в области микротекучести (ниже предела текучести), а второй имеет наивысший пик интенсивности в районе предела текучести, при этом амплитудный спектр импульсов АЭ характеризуется преимущественно низкочастотными сигналами (фиг. 4, *a*) высокочастотными сигналами (фиг. 5, *a*). В целом в частотном спектре сигналов АЭ на стадии микротекучести (в области макроупругой деформации) и на площадке текучести преобладают частотные компоненты выше 400 кГц. По данным [7, 8] в же-

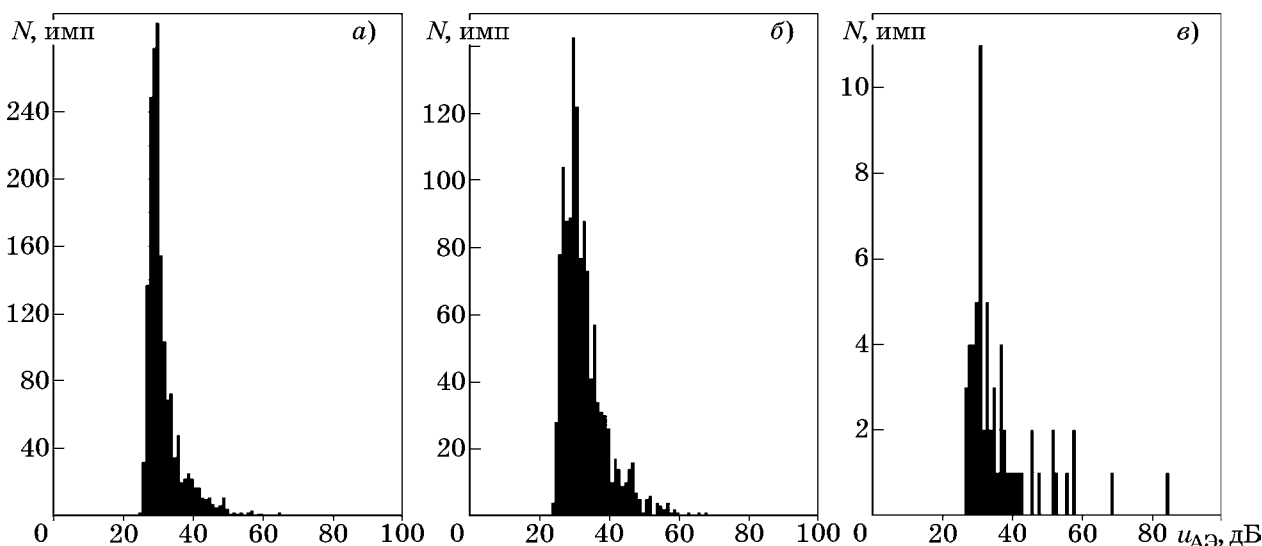


Фиг. 3. Диаграммы изменения активности АЭ: $\dot{N}$ — число событий в секунду; N — суммарное число событий АЭ при растяжении образцов стали 09Г2С без концентратора напряжения (*а*) и с усталостной трещиной (*б*); ϵ — степень деформации; τ — время

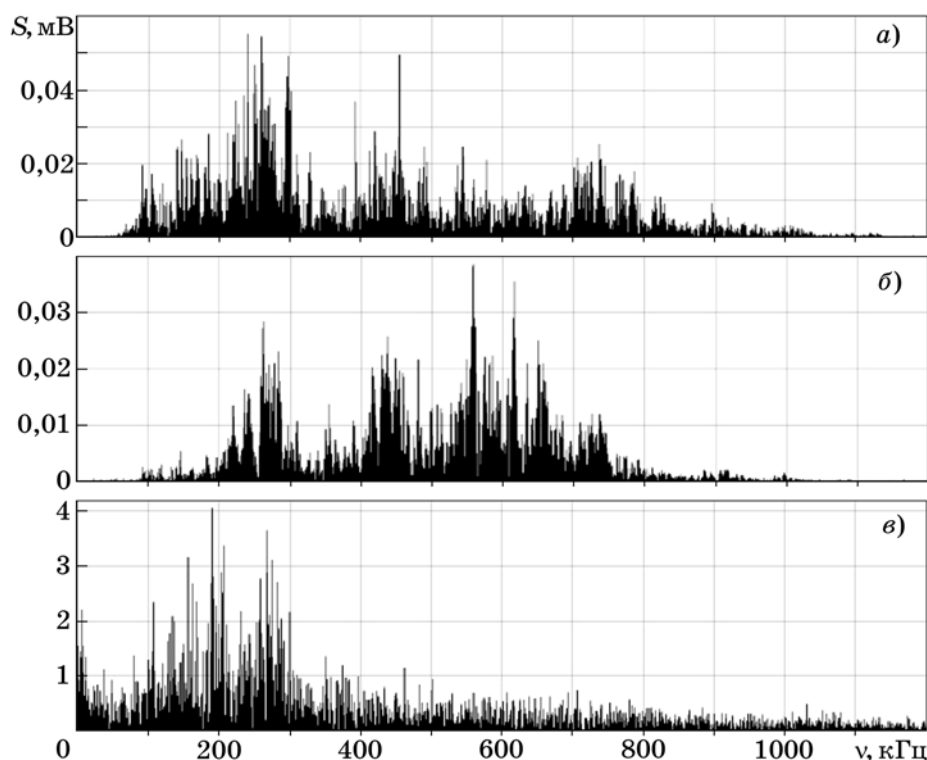
лезе, углеродистых и низколегированных сталях АЭ резко возрастает при напряжении меньше предела текучести (примерно при $0,7\sigma_T$). Отмечается, что в макроупругой области у этих материалов наблюдается преимущественное пластическое течение поверхностных слоев металла с прохождением

фронтов полос Людерса—Чернова в поверхностных зернах поликристалла [1, 8].

Таким образом, с учетом отмеченных факторов, первый пик АЭ на стадии микротекучести можно связать с коллективным движением и размножением дислокаций в области границ зерен преимущественно по-



Фиг. 4. Гистограммы амплитудных спектров сигналов АЭ при статическом растяжении образца стали 09Г2С без искусственного дефекта на стадии: *а* — микротекучести (в области макроупругой деформации) и на площадке текучести; *б* — деформационного упрочнения и пластического течения материала; *в* — локализации деформации (образование «шейки») и разрушения образца; $u_{\text{АЭ}}$ — амплитуда сигнала



Фиг. 5. Распределение спектральной плотности S сигналов АЭ при статическом растяжении образца стали 09Г2С, не имеющего искусственного дефекта, на стадии: *а* — микротекучести (в области макроупругой деформации) и на площадке текучести; *б* — локализации деформации (образование «шейки»); *в* — при разрушении образца

верхностного слоя, а также выходом их на поверхность. Отмечается, что подвижные дислокации зарождаются в основном на границах зерен, а микроконцентраторы напряжений — непосредственно на поверхности металла. Импульсы АЭ высокой амплитуды (40—50 дБ, фиг. 4, *а*) на площадке текучести связаны с процессами прорыва дислокационных лавин во всем объеме металла и прохождением деформации Людерса—Чернова на линии фронта текучести. При этом преобладающими факторами являются процессы выхода дислокаций на поверхность и преимущественного увеличения плотности подвижных дислокаций у границ зерен. Стадия деформационного упрочнения является наиболее важной для процессов, приводящих к изменению структуры металла. На этой стадии отмечается значительное увеличение плотности дислокаций с выходом дислокационных скоплений на границы зерен и когерентные границы фазовых включений, формированием дислокационной ячеистой структуры с критической плотностью дислокаций и образованием субмикротрещин. Стадия деформационного упрочнения и пластического течения образца стали 09Г2С без

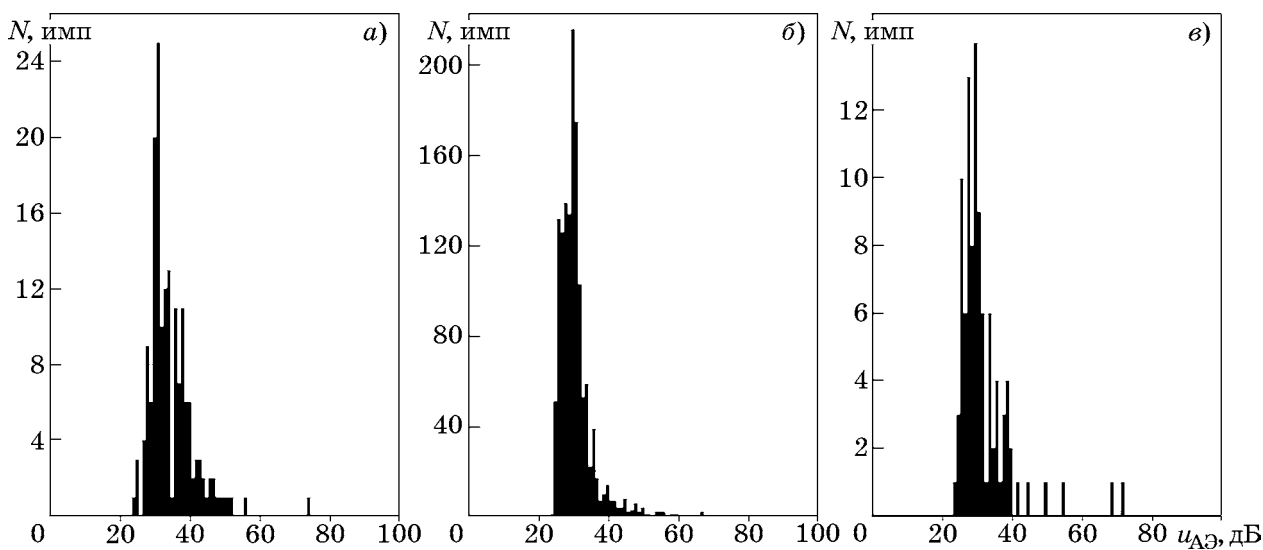
дефекта охватывает временной интервал 25—180 с. На этой стадии снижается и активность, и средняя амплитуда АЭ сигналов. В спектре преобладают импульсы АЭ амплитудой 30—35 дБ (фиг. 4, *б*), при этом по мере увеличения степени деформации прослеживается рост максимальной амплитуды одиночных АЭ сигналов, что связано с началом процесса зарождения и развития микротрещин. Как показано ранее [9], на стадии деформационного упрочнения существует критическое напряжение, при котором на поверхности металлов зарождаются субмикротрещины длиной порядка 1—5 мкм. Для железа это критическое напряжение при комнатной температуре соответствует пластической деформации 7—9%, и в этот момент (примерно 65—68 с) в данном эксперименте (см. фиг. 3, *а*) наблюдается заметный рост активности АЭ. Указанные процессы сопровождаются АЭ, характеризуемой значительными амплитудой и энергией. В распределении спектральной плотности импульсов АЭ на стадии деформационного упрочнения (фиг. 5, *б*) можно выделить два максимума: первый в диапазоне 100—400 кГц, а второй в диапазоне 400—800 кГц. При этом в спектре присут-

ствуют и высокочастотные компоненты малой интенсивности с частотой 800—1200 кГц. Среднечастотная область спектра сигналов АЭ (400—800 кГц) может быть связана с релаксацией упругой энергии посредством увеличения плотности скоплений подвижных дислокаций, а низкочастотная (100—400 кГц) — с релаксацией упругой энергии при выходе дислокационных скоплений на межзеренные или межфазные границы и в момент образования микротрещин. По мере роста степени деформации происходит увеличение плотности дислокаций, что приводит к уменьшению длины свободного пробега подвижных дислокаций и соответственно снижению амплитуды, энергии и числа регистрируемых сигналов АЭ, а сокращение активно деформируемого объема обуславливает постепенное снижение активности АЭ, которая достигает своего минимума в момент локализации деформации и образования шейки.

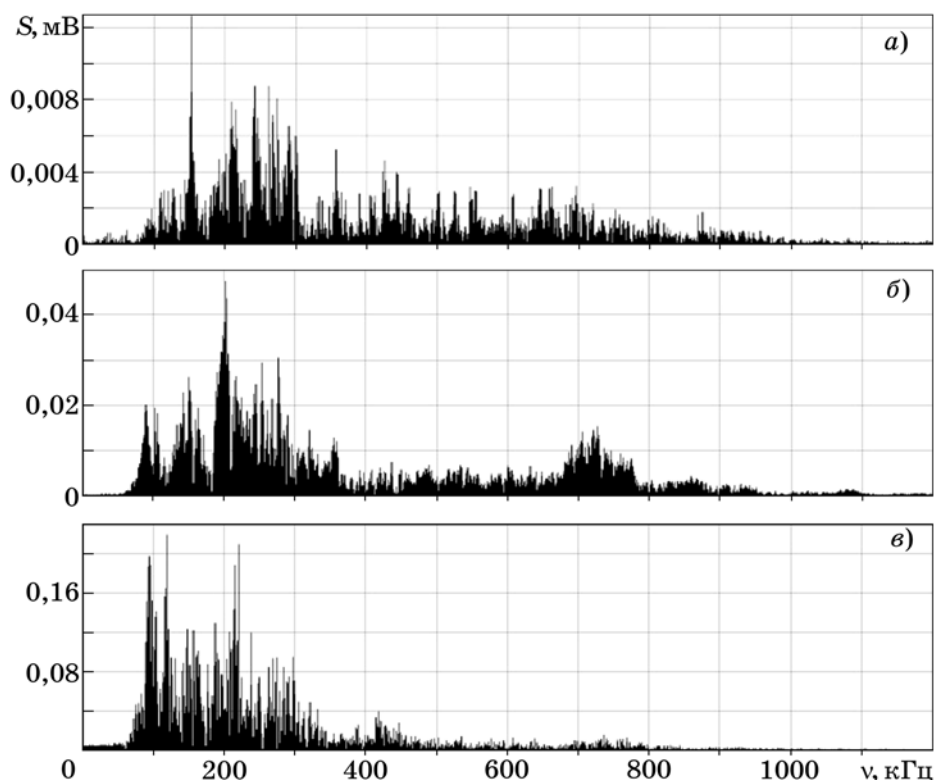
Для третьей стадии деформирования — стадия локализации деформации (образование «шейки») и разрушения образца (временной интервал 180—220 с) характерно небольшое число сигналов АЭ, но с предельно высокой амплитудой и энергией (фиг. 4, в). Локализация деформации (образование «шейки») приводит к резкому увеличению скорости пластического течения в зоне локализации, что сопровождается мощными высокочастотными сигналами АЭ, вызванными аннигиляцией больших скоплений дис-

локаций. В зоне локализации деформации ускоряются процессы образования и развития микротрещин, которые сопровождаются преимущественно сигналами АЭ с преобладанием в спектре среднечастотных компонент (400—800 кГц) (фиг. 5, б). Разрушение образца сопровождается одиночными мощными сигналами АЭ в низкочастотном диапазоне 100—400 кГц (фиг. 5, в) с максимальной амплитудой, достигающей 86 дБ (фиг. 4, в).

Процесс статического деформирования образца стали 09Г2С с надрезом и усталостной трещиной можно представить протекающим в три стадии [10] (фиг. 3, б): 1-я стадия — участок роста усталостной трещины (в эксперименте временной интервал $\tau = 0—180$ с), который завершается остановкой роста трещины; 2-я стадия — это период деформационного упрочнения и пластического течения материала в зоне надреза образца после остановки роста усталостной трещины (временной интервал $\tau = 180—280$ с); 3-я стадия — это время формирования магистральной трещины и разрушения образца ($\tau = 280—400$ с). На 1-й стадии АЭ обусловлена первичным продвижением трещины, сформированной в процессе циклического нагружения, и характеризуется низкой интенсивностью сигналов (регистрируются редко следующие одиночные импульсы АЭ), а кривая накопления N сигналов АЭ на этом участке имеет практически постоянный наклон, что отражает равномерное продвижение трещины.



Фиг. 6. Гистограммы амплитудных спектров сигналов АЭ при статическом растяжении образца стали 09Г2С с искусственным дефектом на участке роста усталостной трещины (а), на стадии деформационного упрочнения и пластического течения материала в зоне надреза образца (б), а также на стадии формирования магистральной трещины и разрушения образца (в)



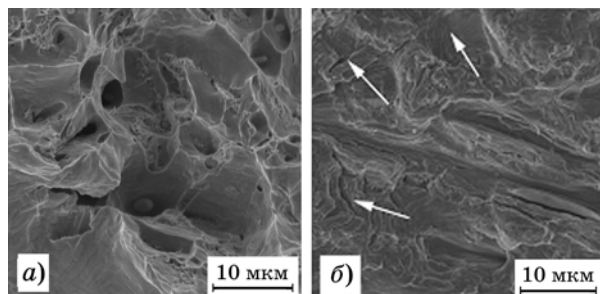
Фиг. 7. Распределение спектральной плотности мощности сигналов АЭ при статическом растяжении образца стали 09Г2С с искусственным дефектом на участке роста усталостной трещины (а), на стадии формирования магистральной трещины (б) и в момент разрушения образца (в)

Максимальная амплитуда АЭ импульсов, соответствующих скачкам трещины, достигает 72 дБ (фиг. 6, а). Для 2-й стадии деформирования образца с надрезом и усталостной трещиной характерны резкое увеличение активности АЭ и последующее после прохождения пика ее снижение. Эта стадия деформирования сопровождается акустической эмиссией, во многом аналогичной АЭ на 2-й стадии деформирования образца без концентратора напряжения. Число сигналов на этой стадии значительно больше, чем на 1-й стадии, однако их амплитуда не превышает 68 дБ (фиг. 6, б). При этом средняя амплитуда сигналов постепенно по мере увеличения степени деформации снижается. Наконец, 3-я стадия деформирования образца с усталостной трещиной (разрушение) подобна стадии разрушения образца без искусственного дефекта, имеет все признаки вязкого разрушения и сопровождается аналогичной по значению параметров АЭ с максимальной амплитудой сигналов до 73 дБ в момент разрушения (фиг. 6, в).

На фиг. 7 приведено распределение спектральной плотности мощности сигналов АЭ при статическом растяжении образца стали

09Г2С с искусственным дефектом на участке роста усталостной трещины (а), на стадии формирования магистральной трещины (б) и в момент разрушения образца (в).

На фиг. 8 представлены результаты фрактографического анализа поверхности разрушения образцов исследованной стали 09Г2С. При статическом разрушении образца без искусственного дефекта у исследованной стали наблюдается вязкое ямочное разрушение (фиг. 8, а) с неметаллическими включениями на дне отдельных ямок.



Фиг. 8. Фрактографии поверхности разрушения при статическом растяжении образцов стали 09Г2С без искусственного поверхностного дефекта (а) и с предварительно выращенной усталостной трещиной (б)

В образцах стали 09Г2С с концентратором напряжения в зоне усталостного распространения трещины рельеф поверхности разрушения относительно плоский с признаками расслоения вдоль направления распространения усталостной трещины (фиг. 8, б). Вдоль полосчатых образований отмечается растрескивание, при этом распространение усталостной трещины происходит по бороздчатому рельефу. Расслоение поверхности разрушения, по-видимому, обусловлено текстурой прокатки. Статический долом характеризуется, как и в случае образцов без концентратора напряжений, типичным ямочным разрушением.

Выводы. 1. Получены амплитудные и энергетические характеристики акустической эмиссии (АЭ) на отдельных стадиях статического растяжения и при разрушении образцов стали 09Г2С без концентратора и с концентратором напряжения в виде усталостной трещины. Отмечено, что метод АЭ позволяет контролировать кинетику процессов пластической деформации, деформационного упрочнения, зарождения и развития магистральной трещины.

2. Показано, что амплитудные и энергетические спектры и другие параметры АЭ позволяют выявлять трещины, зародившиеся в результате воздействия многократных циклических нагрузок, уровень которых значительно ниже предела прочности, и контролировать их развитие.

3. Зарегистрированы спектральные характеристики АЭ сигналов в процессе статического растяжения на стадиях текучести, деформационного упрочнения, пластического течения и разрушения образцов стали 09Г2С. Полученные спектральные характеристики АЭ образцов стали 09Г2С позволяют оптимизировать требования, предъявляемые к системам АЭ неразрушающего конт-

роля, при проведении технического освидетельствования промышленных объектов методом АЭ.

4. Проведен фрактографический анализ поверхности разрушения образцов без дефектов и с усталостной трещиной стали 09Г2С, установлена корреляция характера разрушения материала с параметрами АЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Терентьев, В.Ф. Усталость металлических материалов / В.Ф. Терентьев. — М. : Наука, 2003. 254 с.
2. Пенкин, А.Г. Оценка остаточного ресурса работоспособности трубных сталей с использованием методов акустической эмиссии и кинетической твердости / А.Г. Пенкин, В.Ф. Терентьев, Л.И. Маслов. — М. : Интерконтакт Наука, 2005. 69 с.
3. Семашко, Н.А. Акустическая эмиссия в экспериментальном материаловедении / Н.А. Семашко, В.И. Шпорт, Б.Н. Марьин [и др.] — М. : Машиностроение, 2002. 239 с.
4. Мерсон, Е.Д. Исследование стадийности процесса разрушения высокоуглеродистой стали, охрупченной водородом, с применением метода акустической эмиссии / Е.Д. Мерсон, М.М. Криштал, Д.Л. Мерсон, А.А. Еремичев, А.Ю. Виноградов // Деформация и разрушение материалов. 2012. №9. С.41—48.
5. Гусев, О.В. Акустическая эмиссия при деформировании монокристаллов тугоплавких металлов / О.В. Гусев. — М. : Наука, 1982. 106 с.
6. Muller, A. The Portevin-Le Chatelier effect in metastable austenitic stainless steel / A. Muller, C. Segel, M. Linderov, M. Vinogradov, A. Wiedner, H. Biermann // Met. Mater. Trans. 2016. V.47. P.59—74.
7. Bassim, M.N. Acoustic emission mechanisms in armco iron / M.N. Bassim, M. Veillette // Mater. Sci. Eng. 1981. V.50. P.285—287.
8. Sigel, E. Correlation of microyielding strain bursts and acoustic emission pulses in b.c.c. alloys exhibiting yield drops and serrated yielding / E. Sigel // Scripta Metallurgica. 1974. V.8. №6. P.617—620.
9. Одинг, И.А. Накопление дефектов и образование субмикроскопических трещин при статическом деформировании армко-железа / И.А. Одинг, Ю.П. Либеров // Изв. АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо, горное дело. 1964. №1. С.113—119.
10. Терентьев, В.Ф. Усталость металлов / В.Ф. Терентьев, С.А. Кораблева. — М. : Наука, 2015. 485 с.

УДК 669.187.28.539.55

ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ ВЯЗКОСТИ ШЛАКОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДЫ ХРОМА И БОРА, МЕТОДОМ СИМПЛЕКСНЫХ РЕШЕТОК¹

©2023 г. А.А. Бабенко, Р.Р. Шартдинов, А.Н. Сметанников,
Д.А. Лобанов, А.Г. Уполовникова

ФГБУН Институт металлургии (ИМЕТ) УрО РАН, Екатеринбург
E-mail: rr.shartdinov@gmail.com

Поступила в редакцию 1 декабря 2022 г.

После доработки 16 января 2023 г. принята к публикации 2 февраля 2023 г.

С использованием метода симплексных решеток планирования эксперимента исследована вязкость шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-3\% Al}_2\text{O}_3\text{-8\% MgO-6\% B}_2\text{O}_3$ в широком диапазоне их химического состава. Для каждого значения вязкости построены адекватные математические модели, описываемые приведенным полиномом третьей степени. Результаты математического моделирования представлены графически в виде диаграмм состав—вязкость. Отмечено, что шлаки в области составов с основностью 1,5—2,0 обладают высокой жидкоподвижностью в диапазоне температур 1600—1700 °С, их вязкость не превышает 0,3 Па·с.

Ключевые слова: вязкость; планирование эксперимента; шлаки производства нержавеющей стали; основность; оксид бора; оксид хрома; диаграмма состав—вязкость.

В настоящее время наиболее распространенным способом выплавки низкоуглеродистой нержавеющей стали является метод аргоноокислородного рафинирования (АКР-процесс). Метод позволяет в два этапа (окислительный и восстановительный) снизить содержание углерода с минимальными потерями хрома и восстановить хром из шлака в металл с десульфурацией нержавеющей стали [1]. Однако эффективность развития процессов восстановления хрома и глубокой десульфурации металла определяется не только химической активностью компонентов оксидной системы, но и возможностью обеспечения благоприятных кинетических условий протекающих процессов [1]. Для снижения вязкости шлаков восстановительного периода с высоким содержанием оксида хрома в качестве флюса-разжижителя обычно используют плавиковый шпат (CaF_2) [1—4], несмотря на множество сопутствующих негативных явлений, таких как его агрессивное воздействие на футеровку, непосредственно воздействия на свойства шлака

вследствие образования экологически вредных летучих фторидов, что со временем изменяет состав шлаков и их физико-химические свойства [5—7]. Одно из решений данной проблемы — замена плавикового шпата оксидом бора (B_2O_3) [8—10], поэтому исследования его влияния на физические свойства шлаков весьма актуальны. В данной работе рассматривалось влияние оксида бора в хромсодержащих шлаках на вязкость шлаков восстановительного периода АКР-процесса.

Материалы и методика эксперимента. Изучение зависимости вязкости шлаков от их химического состава и температуры проводили с использованием метода симплексных решеток. Данный метод планирования эксперимента позволяет построить математическую модель в виде полинома третьей степени [11], описывающую зависимость вязкости от состава и температуры. При построении матрицы эксперимента для системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-B}_2\text{O}_3$ на переменные составляющие были наложены следующие ограничения: основность шлака $V_{\text{шл}} = \text{CaO/SiO}_2 = 1,0\text{—}2,5$; содержание² Cr_2O_3

¹Работа выполнена в рамках исполнения государственного задания ИМЕТ УрО РАН (тема №ААА-А19-119020690017-0 НИОКТР).

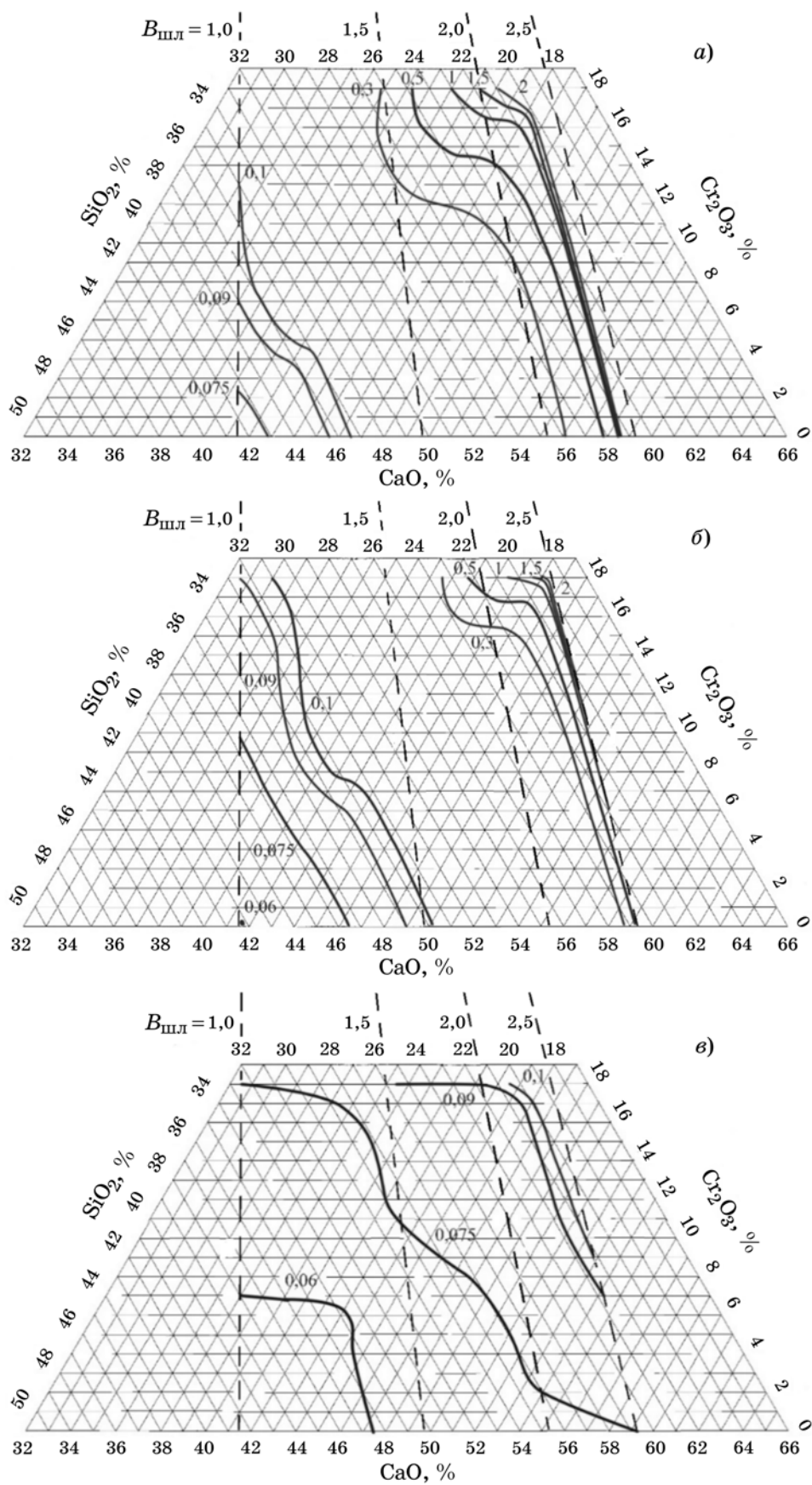
²Здесь и далее в статье содержание компонентов шлака в мас. %.



емой оксидной системы. Область варьирования составом шлака представлена двумя треугольниками с вершинами Y_1 - Y_2 - Y_3 и Y_1 - Y_4 - Y_3 , (фиг. 1).

Вязкость η шлаков измеряли в молибденовых тиглях электровибрационным вискозиметром в токе аргона при непрерывном охлаждении расплава. Температура t шлака фиксировалась с помощью термодомы ВР5/20. Результаты эксперимента приведены в таблице.

Образец	Индекс шлака	Содержание в шлаке, %			η , Па·с, при температуре t , °С		
		CaO	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	1600	1650	1700
1	Y_1	41,5	41,5	0	0,07	0,06	0,05
2	Y_2	59,29	23,71	0	7	0,7	0,08
3	Y_3	46,43	18,57	18	13	4,5	0,13
4	Y_4	32,5	32,5	18	0,11	0,09	0,075
5	Y_{13}	55,33	27,67	0	0,2	0,13	0,07
6	Y_{132}	47,33	23,67	12	0,36	0,19	0,08
7	Y_{22}	50,71	20,29	12	9	1,9	0,1
8	Y_{12}	49,8	33,2	0	0,11	0,08	0,06
9	Y_{121}	46,2	30,8	6	0,14	0,1	0,065
10	Y_{21}	55	22	6	8	1,1	0,09
11	Y_{131}	51,33	25,67	6	0,23	0,15	0,075
12	Y_{41}	35,5	35,5	12	0,1	0,08	0,065
13	Y_{31}	43,33	21,67	18	0,95	0,35	0,09
14	Y_{42}	38,5	38,5	6	0,09	0,07	0,06
15	Y_{32}	39	26	18	0,22	0,14	0,08
16	Y_{122}	42,6	28,4	12	0,2	0,13	0,07



Фиг. 2. Диаграмма состав шлага—вязкость при постоянной температуре: а — 1600 °С; б — 1650 °С; в — 1700 °С; сплошные линии — вязкость, Па·с; штриховые линии — основность

Для каждого значения вязкости построены математические модели в виде приведенного полинома третьей степени. Коэффициенты полиномов рассчитывали по формулам из работы [13]. Адекватность моделей проверена по t -критерию Стьюдента по трем контрольным точкам Y' , Y'' и Y''' , не входящим в план локального симплекса (см. фиг. 1).

Графическое изображение результатов математического моделирования получали в два этапа. На первом для каждого значения вязкости строили диаграммы состав—температура при заданной вязкости. Затем путем совмещения соответствующих изотерм, снимаемых со всех диаграмм постоянной вязкости, получали диаграммы состав—вязкость при заданной температуре (фиг. 2, $a—e$).

Результаты исследований и их обсуждение. Анализ построенных диаграмм состав—свойство (фиг. 2, $a—e$) позволяет количественно оценить влияние температуры и химического состава исследуемых шлаков на их вязкость.

При 1700 °C (фиг. 2, e) вся исследуемая область находится в зоне низких вязкостей. С понижением температуры постепенно появляются линии достаточно вязких шлаков ($>0,5$ Па·с): см. диаграммы на фиг. 2, $a, б$ при температурах 1600 и 1650 °C и основности $>2,0$. При этом отрицательное влияние оксида хрома на вязкость особенно заметно при значительном его содержании ($>15\%$). Однако даже при 1600 °C и содержании оксида хрома $<12\%$ на диаграмме на фиг. 2, a видна большая область низкой вязкости $\leq 0,3$ Па·с при повышенной основности 1,0—2,0.

В начале восстановительного периода АКР-процесса в шлаках отмечается высокое содержание оксида хрома и главная цель сводится к его восстановлению. Также известно, что высокая основность положительно сказывается на восстановлении хрома в металле, поэтому необходимо выбрать область химического состава шлаков, характеризующуюся по возможности максимально высокой основностью при сохранении низкой вязкости.

При 1700 °C шлаки в области основности 1,0—2,0, содержащие 18% Cr_2O_3 , отличаются высокой жидкоподвижностью 0,075—0,09 Па·с (см. фиг. 2, e). Постепенно, по мере восстановления оксида хрома, температура снижается, поэтому следует рассматривать также диаграмму для 1650 °C (см. фиг. 2, $б$). При

содержании $\leq 15\%$ Cr_2O_3 возможно сохранить высокую жидкоподвижность шлака $<0,3$ Па·с при основности не выше 2,0.

В конце периода, когда в шлаке остается не более 2% Cr_2O_3 , а температура снижается до 1600 °C (см. фиг. 2, a), проводится десульфурация шлака. В этом случае также необходимо поддерживать основность формируемых шлаков на уровне 1,5—2,0, что обеспечивает вязкость шлаков не более 0,3 Па·с.

Выводы. 1. Экспериментальные исследования в совокупности с математическим методом симплексных решеток планирования позволили с минимальными затратами (16 опытов) получить данные о вязкости шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-3\% Al}_2\text{O}_3\text{-8\% MgO-6\% B}_2\text{O}_3$ в широком диапазоне химического состава (составы в мас.%) и температур.

2. Оценка построенных диаграмм состав—вязкость позволила рекомендовать формирование шлаков восстановительного периода АКР-процесса в области основности 1,5—2,0. Вязкость в таком случае не превысит 0,3 Па·с в диапазоне температур 1600—1700 °C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Токовой, О.К. Аргоноокислородное рафинирование нержавеющей стали / О.К. Токовой. — Челябинск : Издат. центр ЮУрГУ, 2015. 250 с.
2. Visuri, V.-V. Mathematical model for the reduction stage of the AOD process. Pt. II. Model validation and results / V.-V. Visuri, M. Järvinen, J. Savolainen, P. Sulasalmi, E.-P. Heikkinen, T.A. Fabritius // ISIJ International. 2013. V.53. №4. P.613—612.
3. Kalicka, Z. Application of the Iida model for estimation of slag viscosity for $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaF}_2$ systems / Z. Kalicka, E. Kawecka-Cebula, K. Pytel // Arch. Metall. Mater. 2009. V.54. №1. P.179—187.
4. Магидсон, И.А. Вязкость хромистых шлаков / И.А. Магидсон, А.С. Морозов, М.Ф. Сидоренко, Л.К. Косырев, В.П. Колесников // Изв. вузов. Чер. металлургия. 1973. №11. С.61—64.
5. Дюдкин, Д.А. Внепечная металлургия стали : в 3 т. Т.3. / Д.А. Дюдкин, В.В. Кисиленко. — М. : Теплотехник, 2010. 544 с.
6. Hong, X.P. Fluorine and acid pollutant within soil around three coal-rich areas in China / X.P. Hong Ph.D. Thesis, China University Mining and Technology, Beijing, China, 2018. Available online: <http://cdmd.cnki.com.cn/Article/CDMD-11413-1018096977.htm> (accessed on 18 October 2022).
7. Zhao, Zh. Effect of the heating rate and premelting process on the melting point and volatilization of a fluorine-containing slag / Zh. Zhao, J. Zhao, Z. Tan, B. Qu, L. Lu, Ya. Cui // Scientific Reports. 2020. V.10. №1. Art.11254.
8. Zhang, L. Effect of basicity and B_2O_3 on the viscosity and structure of fluorine-free mold flux / L. Zhang, W. Wang, S. Xie, K. Zhang, I. Sohn // J. Non-Crystalline Solids. 2017. V.460. P.113—118.

9. Sun, Y. Effect of B_2O_3 on the structure and viscous behavior of Ti-bearing blast furnace slags / Y. Sun, J. Liao, K. Zheng, X. Wang, Z. Zhang // JOM. 2014. V.66. №10. P.2168—2175.
10. Babenko, A.A. Theoretical bases and technology of steel exhaustive metal desulfurization and direct microalloying with boron beneath basic boron-containing slags / A.A. Babenko, L.A. Smirnov, A.G. Upolovnikova, A.N. Smetannikov, A.V. Sychev // Metallurgist. 2020. V.63. №11, 12. С.1259—1265.
11. Ким, В.А. Планирование эксперимента при исследовании физико-химических свойств металлургических шлаков : методическое пособие / В.А. Ким, Э.И. Николай, А.А. Акбердин [и др.]. — Алма-Ата : Наука, 1989. 116 с.
12. Babenko, A.A. Изучение вязкости шлаков системы $CaO-SiO_2-B_2O_3-25\%Al_2O_3-8\%MgO$ / А.А. Бабенко, В.И. Жучков, А.Г. Уполовникова, И.Н. Кель // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2017. Т.60. №10. С.820—825.
13. Ким, В.А. Использование метода симплексных решеток для построения диаграмм типа состав—вязкость / В.А. Ким, А.А. Акбердин, И.С. Куликов [и др.] // Изв. вузов. Чер. металлургия. 1980. №9. С.167.

УДК 546.831

КИНЕТИКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НИТРИДИЗАЦИИ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Zr-U¹

©2023 г. И.А. Ковалев^{1*}, Г.П. Кочанов^{1*}, Л.О. Львов^{1*}, В.Ю. Зуфман^{1*}, А.И. Огарков^{1*}, Д.П. Шорников^{1*,2*}, Б.А. Тарасов^{1*,2*}, А.А. Коновалов^{1*}, А.В. Шокодько^{1*}, С.С. Стрельникова^{1*}, А.С. Чернявский^{1*}, К.А. Солнцев^{1*}

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

^{2*}Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (НИЯУ «МИФИ»), Москва

Поступила в редакцию 13 декабря 2022 г.

После доработки 16 января 2023 г. принята к публикации 22 февраля 2023 г.

Установлены кинетические закономерности образования нитридов и представлена последовательность структурных превращений, характеризующих высокотемпературную (при 1900 °С) нитридизацию сплавов Zr-U, содержащих 2 и 5 мас.% U, в интервале от 3,5 до 60 мин. В ходе высокотемпературного насыщения азотом для каждого состава происходит распад твердого раствора (Zr,U) с образованием композитных структур ZrN-(ZrN_{1-n}/U_xЭ_y/U)-ZrN (где Э — O, N; n, x, y — стехиометрические коэффициенты). При распаде твердого раствора образуется нитрид циркония и выделяется фаза металлического урана, аккумулирующего в центральной части образца содержащиеся в исходном твердом растворе примеси. Кинетические кривые для температуры 1900 °С аппроксимируются экспоненциальным законом и соответствуют нитридизации циркония. Скорость нитридации твердого раствора (Zr,U) возрастает с увеличением содержания урана. Для завершения процесса образования компактного нитрида твердого раствора (Zr,U)N стехиометрического состава необходимо повышать температуру и увеличивать длительность реакции.

Ключевые слова: нитрид циркония; керамика; твердый раствор (Zr,U); нитридизация; кинетика насыщения; окислительное конструирование.

Тугоплавкие материалы на основе нитридов переходных металлов с высокой жаропрочностью, твердостью, износостойкостью, устойчивые в агрессивных условиях, нашли широкое применение в микроэлектронике, медицине, при изготовлении обрабатываемого инструмента, в аэрокосмической промышленности [1—5]. Создание новых видов топлива и материалов на основе моонитрида урана и плутония с добавками минорных актиноидов (U,Pu,A)N, где актиноид А — Np, Am, Cm, и твердых растворов (Pu,A)N в инертных матрицах на основе ZrC, TiC, ZrN и TiN затруднено в связи со сложностью консолидации порошков нитридов, в том числе содержащих дополнительные компоненты, в высокоплотные материалы [6, 7]. Возросший интерес к

нитриднему ядерному топливу [8—10] заставляет исследователей совершенствовать уже известные технологии и искать принципиально новые подходы для получения керамических изделий сложных форм, которые затруднительно получать традиционными методами [11, 12]. Предложенный авторами работы подход, позволяющий синтезировать керамику заданной формы в процессе полной нитридации металлических заготовок [13], объединяет технологию керамических материалов с процессами, протекающими при высокотемпературной нитридации металлов и сплавов. Кинетика и закономерности формирования субструктуры компактных нитридов, образующихся при высокотемпературной нитридации твердых растворов урана в цирконии, мало представлены в доступной литературе и их исследование представляет значительный научный интерес.

¹Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 20-13-00392).

Цель работы — исследование кинетики и установление структурных превращений в процессе формирования компактных нитридов на основе твердых растворов (Zr,U)N.

Материалы и методика эксперимента. Исследование процесса нитридации проводили на образцах в виде лент длиной 60 мм, сечением $3,0 \times 0,3$ мм, изготовленных из проката сплава на основе твердого раствора урана в цирконии (2 и 5% U)². Шихту, состоящую из смеси урана-238 и иодидного циркония (ТУ 95.46-97) в заданных соотношениях, переплавляли в дуговой печи МИФИ 9.3 (Россия, НИЯУ «МИФИ») в слиток с равномерным составом. Для удаления оксидной пленки слиток травил в смеси (объемное отношение 1:1) азотной и плавиковой кислот и отжигали в вакуумной печи сопротивления при температуре 1000 °С в течение 1 ч, после чего запечатывали в медную тонкостенную трубу для предотвращения окисления, нагревали в индукторе до температуры 800—900 °С и проковывали в пластину толщины ~3 мм. Послековки образец прокатывали в несколько этапов до толщины 0,3 мм. После каждого этапа прокатываемый материал нагревали в вакуумной печи сопротивления до температуры 900 °С (выше температуры фазового перехода циркония).

Элементный состав исходных сплавов определяли и контролировали на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре последовательного типа Bruker S8 Tiger (серия 2) в вакууме по нестандартной методике с применением ПО QUANT-EXPRESSTM.

Нитридизацию проводили резистивным нагревом в среде азота особой чистоты марки 6,0 (ГОСТ 10157—79) при температуре 1900 °С. Для синтеза выбрана температура, близкая к температуре перитектической реакции [14], что наиболее интересно для рассмотрения кинетических реакций при изучении процесса получения керамического материала из сплава на основе твердого раствора урана в цирконии при содержании 2 и 5% U.

Изотермичность процесса контролировали пирометром LumaSense IMPAC ISR 50-LO (Германия) (погрешность 0,1%). Для глубокого понимания процессов, протекающих при

азотировании двойной системы, проведена нитридизация проката иодидного циркония.

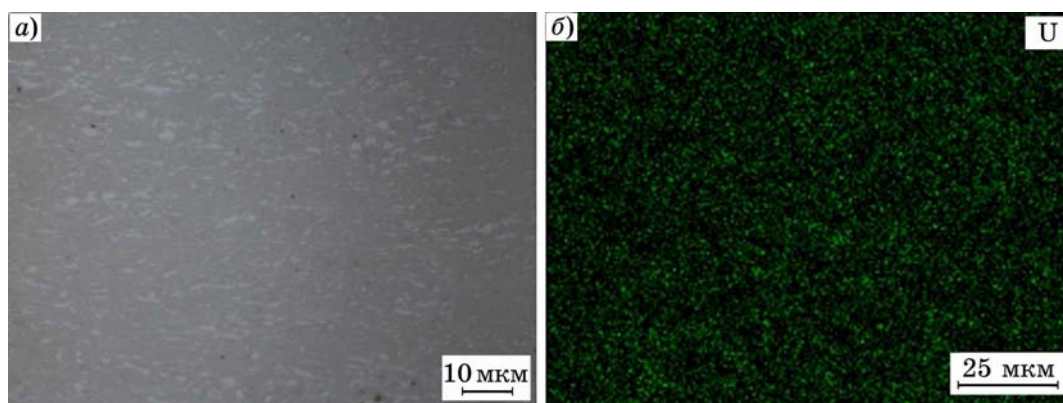
Кинетику насыщения циркония азотом экспериментально определяли по приросту массы образца в течение 60 мин. Погрешность измерения массы составляла $\pm 0,0001$ г. В процессе нагрева оценивали изменение электросопротивления образца.

Фазовый состав приповерхностного слоя (глубиной ~7 мкм) и порошковых проб образцов определяли на дифрактометрах: вертикальном рентгеновском XRD-6000 (θ — 2θ) фирмы Shimadzu и ARL X'TRA (θ — θ) в геометрии Брэгга—Брентанно. В качестве источника использовали рентгеновскую трубку с медным анодом (CuK_α). Приборы были откалиброваны по стандартному образцу NIST SRM-1976a, средняя погрешность положения рефлексов на оси 2θ относительно эталона не превышала $0,005^\circ$. Кристаллические фазы идентифицировали по Банку данных [15]. Параметр кристаллической решетки определяли методом экстраполяции к оси $\theta = 90^\circ$ функцией Нельсона—Райли с аппроксимацией прямой по методу наименьших квадратов; относительная погрешность в определении межплоскостных расстояний составляла $5 \cdot 10^{-5}$ нм.

Морфоструктуру поверхности поперечных сколов и шлифов исследовали на оптическом инвертированном микроскопе Axio Observer 3 (Carl Zeiss) в поляризационном и дифференциально-интерференционном рельефном контрасте. Для оценки состава фаз в образцах исследование проведено с помощью электронного микроанализатора Jeol JXA-iSP100, оснащенного детекторами вторичных (SE) и обратнорассеянных (BED-C) электронов для наблюдения внешнего вида образцов, а также энергодисперсионным детектором характеристического рентгеновского излучения, возникающего при взаимодействии электронного пучка с образцом. Исследования проводили в режимах «точечный анализ» и «картирование» (построение карты распределения концентраций элементов по поверхности образца).

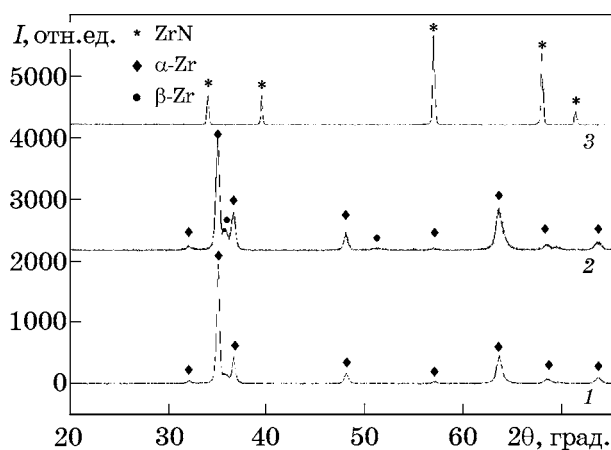
Результаты исследования и их обсуждение. На фиг. 1, а приведена морфоструктура поверхности образца исходного сплава Zr-U после селективного травления в разбавленном водном растворе $\text{HF-NH}_4\text{HF}_2$, а на фиг. 1, б — карта распределения урана по поверхности образца в матрице циркония.

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



Фиг. 1. Морфоструктура поверхности и карта распределения урана по поверхности образца исходного сплава Zr-5% U

Анализ образцов исходных сплавов подтверждает преимущественно равномерное распределение урана. Морфология поверхности шлифа на оптическом микроскопе показывает распределение включений параллельными слоями вдоль плоскости прокатки. В исходных образцах сплавов, содержащих 2 и 5% U (фиг. 2, дифрактограммы 1, 2), методом рентгенофазового анализа не фиксируется наличие отдельной фазы урана. При этом исходный сплав, содержащий 2% U, в основном однофазный: α -твердый раствор (Zr,U) (ГПУ, пр. гр. №194 — $P/63mmc$). В сплаве, содержащем 5% U, помимо фазы α -твердого раствора (Zr,U) отчетливо определяется пик при $2\theta = 35,6—35,9^\circ$ в сочетании с некоторой неровностью при $51,5^\circ$, что позволяет говорить о присутствии некоторого количества β -твердого раствора (Zr,U) (ОЦК, пр. гр. №229 — $Im\bar{3}m$) (см. фиг. 2, дифрактограмма 2). Так как на дифрактограмме 1 едва фик-



Фиг. 2. Рентгеновские дифрактограммы поверхности образцов: 1 — исходный сплав Zr-2% U; 2 — исходный сплав Zr-5% U; 3 — сплав Zr-2% U после нитридации при 1900°C в течение 11 мин

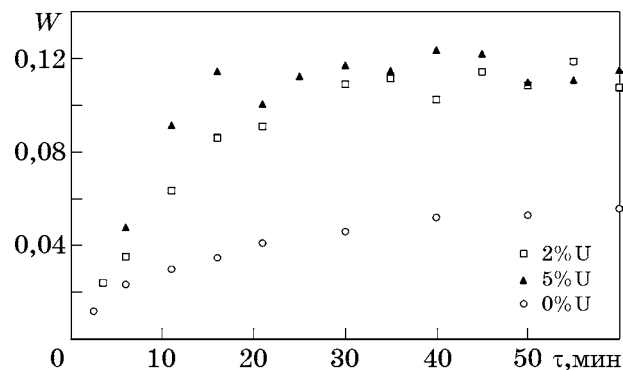
сируются следы, предположительно также относящиеся к фазе β -твердого раствора, можно предположить, что доля β -фазы возрастает с увеличением содержания урана в сплаве, что следует из роста относительной интенсивности соответствующих отражений. Наблюдаемое на дифрактограммах уширение рефлексов обеих фаз свидетельствует о микронапряжениях в исходных сплавах, возникших в результате проката.

На фиг. 3 приведены кинетические зависимости доли W поглощенного азота (отношение увеличения массы образца к исходному ее значению) от времени. Ошибка измерений не превышает 5%.

Анализ кривых показал, что кинетика нитридации твердых растворов, содержащих 2 и 5% U, аппроксимируется экспоненциальной зависимостью:

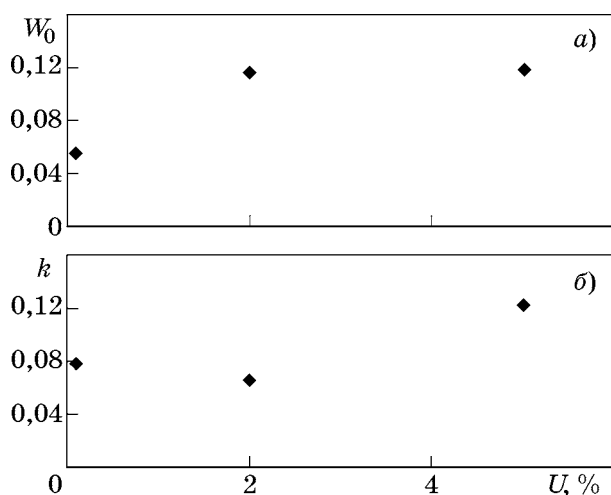
$$W = W_0[1 - \exp(-kT)],$$

где W_0 — предэкспоненциальный множитель; k — константа скорости, мин^{-1} ; T — температура, К.



Фиг. 3. Кинетика насыщения азотом сплавов Zr-U, содержащих 2 и 5% U, и иодида циркония при температуре нитридации 1900°C

В отличие от двустадийной кинетики нитридации чистого циркония [16] на кинетической кривой для твердого раствора (Zr,U) ($T = 2173$ К, $\tau = 3,5-60$ мин) второй участок не идентифицируется. Поглощение основного количества азота с образованием нитрида (Zr,U) $N_{0,8}$ происходит в течение 30 мин для состава, содержащего 2% U, и 16 мин для сплава с 5% U. При увеличении содержания урана возрастает константа скорости

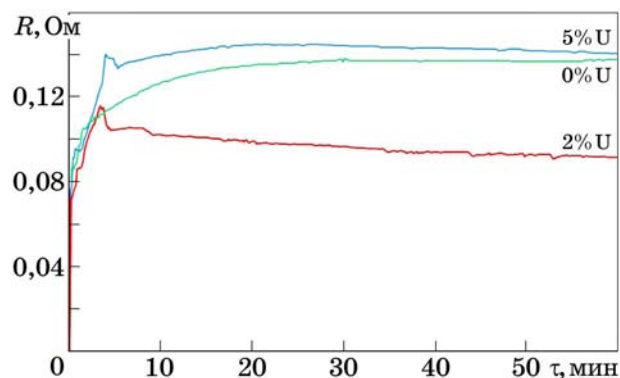


Фиг. 4. Влияние содержания урана в сплаве на предэкспоненциальный множитель (a) и константу скорости реакции нитридации сплава Zr-U (б)

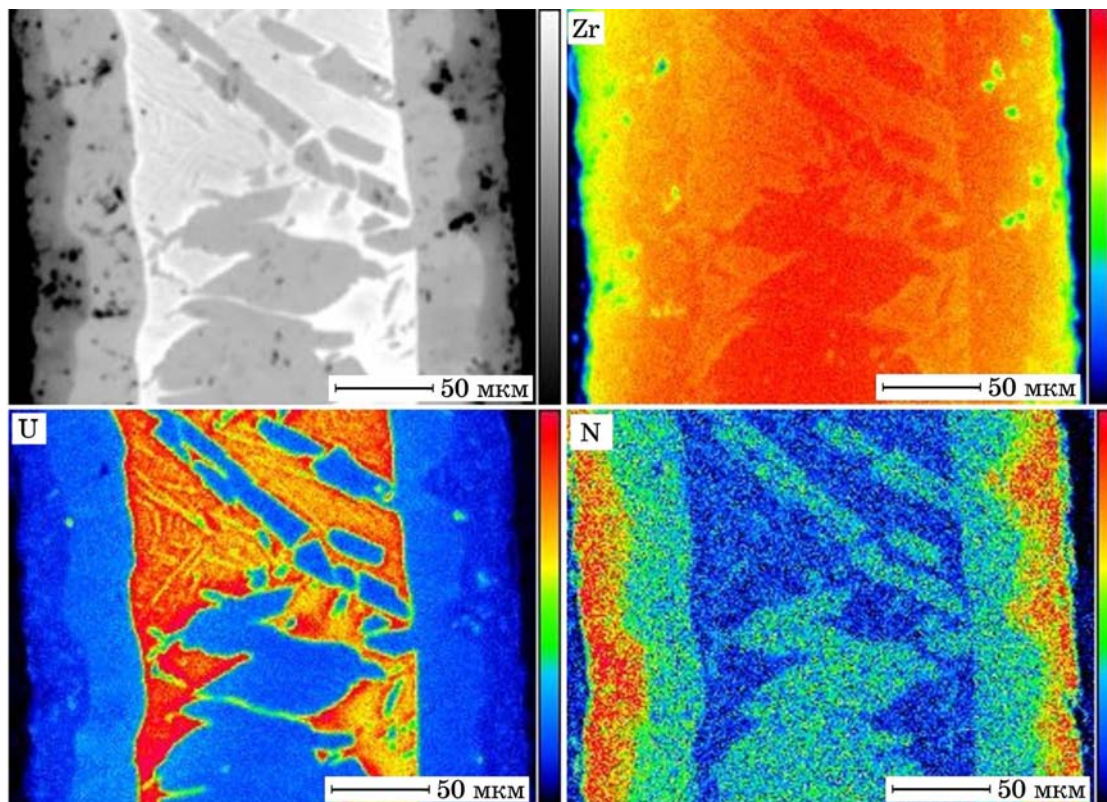
реакции и, следовательно, предельное значение прироста W_0 , одинакового для обоих сплавов, достигается быстрее.

Предэкспоненциальный множитель и константа скорости реакции нитридации в зависимости от содержания урана в сплаве Zr-U представлены на фиг. 4.

Электрическое сопротивление образцов зависит от длительности синтеза (фиг. 5). В начале нитридации сопротивление твердых растворов достигает максимума, далее наблюдается плавное снижение с увеличением доли поглощенного азота. Максимальное увеличение электрического сопротивления



Фиг. 5. Изменение электрического сопротивления образца от длительности синтеза разных составов



Фиг. 6. Элементное картирование поверхности шлифа образца сплава Zr-2%U после нитридации при 1900 °С в течение 6 мин

установлено для образца, содержащего 5% U, значения сопротивления для образца сплава с 2% U меньше, чем в случае нитридации чистого циркония. Форма кривых изменения сопротивления для твердых растворов более сложная по сравнению с плавной зависимостью в случае нитридации чистого циркония. Авторы объясняют это началом распада твердых растворов, сопровождающимся выделением металлической фазы в области протекания химической реакции.

Сепарация металлической фазы урана в области протекания химической реакции нитридации подтверждается данными элементного картирования (фиг. 6) поверхности поперечного шлифа образца сплава с 2% U (1900 °C, $\tau = 6$ мин).

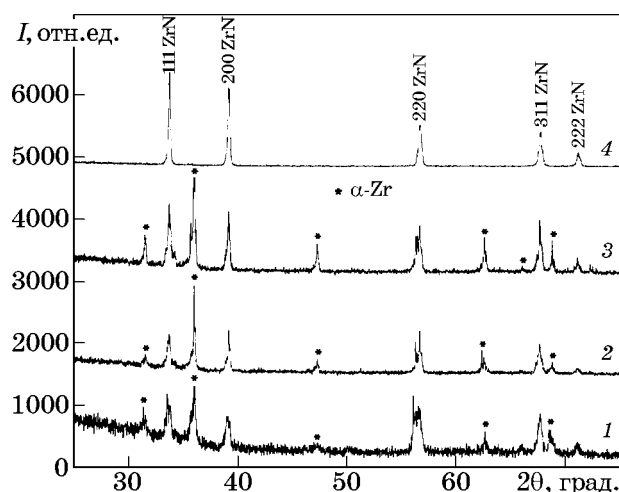
На приведенной на фиг. 2 дифрактограмме 3 представлен спектр для приповерхностного слоя образца в результате нитридации твердого раствора сплава с 2% U при 1900 °C в течение 11 мин. Видно, что уже в начальной стадии нитридации на поверхности образуется нитрид циркония исключительно стехиометричного состава с параметром кристаллической решетки 4,577(3) Å очень близким к параметру решетки нитрида циркония, полученного из иодидного циркония [17].

На фиг. 7, 8 приведены рентгеновские дифрактограммы в объеме нитридной керамики и металлокерамики на основе твердого раствора (Zr,U) с 2,0 и 5,0% U, синтезированной в течение 6—40 мин при температуре 1900 °C.

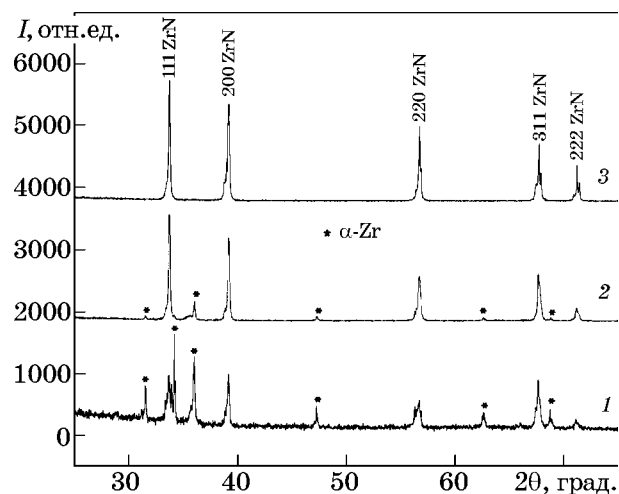
Установлено, что увеличение содержания урана в исходном сплаве приводит к росту скорости исчезновения фазы α -твердого раствора (Zr,U), что полностью согласуется с данными кинетических закономерностей нитридации этих сплавов.

На фиг. 9 представлено изменение параметра a кристаллической решетки ZrN в зависимости от длительности синтеза и состава сплава.

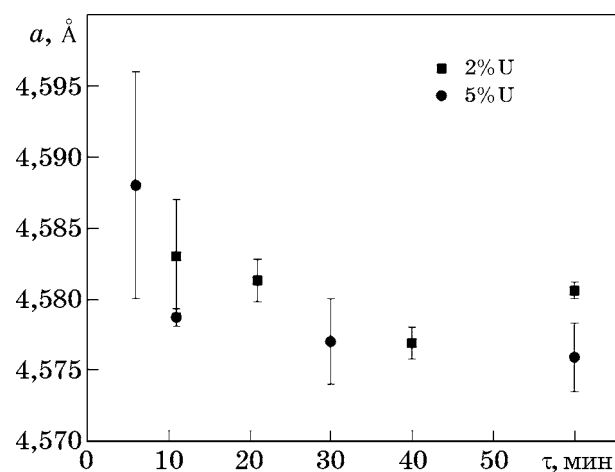
На начальной стадии формирования нитрида циркония уран не участвует в химической реакции с азотом. Параметр кристаллической решетки образовавшегося ZrN в объеме образца в момент выхода кинетики процесса нитридации на плато (см. фиг. 3) соответствует параметру решетки нитрида циркония, синтезированного из иодидного циркония ($a = 4,5783$ Å) [17], и не зависит от количества урана в исходном сплаве.



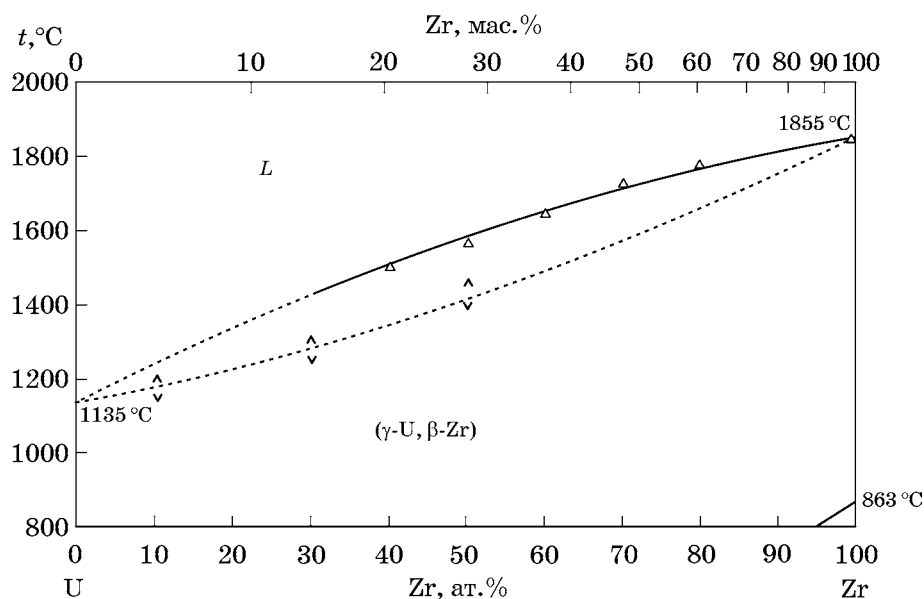
Фиг. 7. Рентгеновские дифрактограммы в объеме сплава на основе твердого раствора (Zr,U) с 2% U после нитридации при 1900 °C в течение 6 (1), 11 (2), 21 (3) и 40 мин (4)



Фиг. 8. Рентгеновские дифрактограммы в объеме сплава на основе твердого раствора (Zr,U) с 5% U после нитридации при 1900 °C в течение 6 (1), 11 (2) и 30 мин (3)



Фиг. 9. Изменение параметра a кристаллической решетки ZrN в нитридах твердого раствора (Zr,U)N в зависимости от содержания урана после нитридации при 1900 °C



Фиг. 10. Фрагмент диаграммы состояния Zr-U [14]

Из диаграммы состояния Zr-U (фиг. 10) следует, что в процессе концентрации урана в центре образца температура плавления металлического остатка снижается [14], что приводит к образованию нитрида из жидкой фазы. Протекание синтеза выше температуры перитектической реакции подтверждается анализом микроструктуры керамики и морфоструктурой поверхности поперечных шлифов (фиг. 11).

Несмотря на то, что уран в отличие от ниобия [17] на начальной стадии нитридации не участвует в образовании компактного нитрида циркония, формирование кера-



Фиг. 11. Морфоструктура поверхности шлифа нитридной керамики, синтезированной при температуре 1900 °C как пример формирования нитридной фазы из расплава твердого раствора (Zr,U)

мики протекает с более высокой скоростью. Внедрение в решетку циркония массивных атомов урана приводит к ее искажениям и образованию точечных дефектов, ускоряющих диффузию атомов азота. Увеличение доли урана в твердом растворе соответственно ускоряет процесс нитридации. Имеющий значительно меньшее, чем цирконий, сродство к азоту, уран выделяется в виде расплава, концентрируется в геометрическом центре образца и вступает в реакцию с азотом на завершающем (более 60 мин) этапе процесса.

Установлены кинетические закономерности образования нитридов и представлена последовательность структурных превращений, характеризующих высокотемпературную нитридацию сплавов на основе твердого раствора (Zr,U) с содержанием 2 и 5% U при температуре 1900 °C в интервале длительности синтеза от 3,5 до 60 мин. Для завершения процесса образования компактного нитрида твердого раствора (Zr,U)N стехиометрического состава необходимо повышать температуру и увеличивать длительность реакции.

Выводы. 1. Установлено, что кинетика нитридации твердых растворов (Zr,U) при температуре 1900 °C аппроксимируется экспоненциальным законом и соответствует кинетике нитридации циркония.

2. Обнаружено, что процесс нитридации сопровождается распадом твердого раствора (Zr,U) с образованием композитных

структур $\text{ZrN}-(\text{ZrN}_{1-n}/\text{U}_x\text{Э}_y/\text{U})-\text{ZrN}$ (где Э — О, N; n, x, y — стехиометрические коэффициенты).

3. Показано, что высокотемпературное азотирование твердого раствора (Zr,U) протекает с образованием нитрида циркония и сепарацией фазы металлического урана в центральной части образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wuchina, E. Designing for ultrahigh-temperature applications: The mechanical and thermal properties of HfB_2 , HfC_x , HfN_x and $\alpha\text{Hf(N)}$ / E. Wuchina, M. Opeka, S. Causey, K. Buesking, J. Spain, A. Cull, J. Routbort, F. Guitierrez-Mora // J. Mater. Sci. 2004. V.39. №19. P.5939—5949.
2. Dong, Sh. Facile preparation of mesoporous titanium nitride microspheres for electrochemical energy storage / Dong Sh., Chen X., Gu L., Zhou X., Xu H., Wang H., Liu Zh., Han P., Yao J., Wang L., Cui G., Chen L. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2011. V.3. №1. P.93—98. DOI : 10.1021/am100951h.
3. Bläß, U.W. Bulk titanium nitride ceramics-Significant enhancement of hardness by silicon nitride addition, nanostructuring and high pressure sintering / U.W. Bläß, T. Barsukova, M.R. Schwarz, A. Köhler, C. Schimpf, D. Rafaja, E.1. Kroke, U. Mühle, I.A. Petrushe // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V.35. №10. P.2733—2744. DOI : 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.04.005
4. Hollmer, T. Manufacturing methods for (U-Zr)N-fuels: student thesis / T. Hollmer. — Stockholm : AlbaNova University Centre. 2011. 80 p.
5. Li, J.Y. Zirconium nitride (ZrN) fibers prepared by carbothermal reduction and nitridation of electrospun PVP/zirconium oxychloride composite fibers / J.Y. Li, Y. Sun, Y. Tan, F.M. Xu, X.L. Shi, N. Ren // Chem. Eng. J. 2008. V.144. №1. P.149—152.
6. Xin, X. Photochemical synthesis of transition metal-stabilized uranium(VI) nitride complexes / Xin X., Douair I., Rajeshkumar T., Zhao Y., Wang S., Maron L., Zhu C. // Nature Communications. 2022. V.13(1). Art.3809.
7. Turner, J. UN-UB₂ composite fuel material ; improved water tolerance with integral burnable absorber / J. Turner, J. Buckley, R.N. Worth, M. Salata-Barnett, M.J.J. Schmidt, T.J. Abram // J. Nucl. Mater. 2022. V.559. Art.153471.
8. Zheng, L. Layer-structured Cr/Cr_xN coating via electroplating-based nitridation achieving high deuterium resistance as the hydrogen permeation barrier / Zheng L., Li H., Zhou J., Tian X., Zheng Z., Wang L., Wang X., Yan Y. // J. Advanc. Ceram. 2022. V.11(12). P.1944—1955.
9. Кривов, М.П. Влияние структурно-фазового состояния нитридного ядерного топлива на ресурс ТВЭЛА / М.П. Кривов, Г.А. Киреев, А.В. Тенишев // Атомная энергия. 2019. Т.127. №1. С.25—29.
10. Кинёв, Е.А. Методики материаловедческих исследований нитридного ядерного топлива / Е.А. Кинёв, А.В. Барыбин, В.Л. Панченко, В.А. Цыгвинцев // Вопр. атомн. науки и техники. Серия : Материаловедение и новые материалы. 2021. №3 (109). С.85—95.
11. Solntsev, K.A. Oxidative constructing of thin-walled ceramics (OCTWC) / K.A. Solntsev, E.M. Shustorovich, Y.A. Buslaev // Dokl. Chem. 2001. V.378. №4—6. P.143—149.
12. Солнцев, К.А. Окислительное конструирование тонкостенной керамики (ОКТК) выше температуры плавления металла: получение оксидных волокон из волокон Al и его сплава / К.А. Солнцев, Е.М. Шусторович, А.С. Чернявский, И.В. Дуденков // ДАН. 2002. Т.385. №3. С.372—377.
13. Кузнецов, К.Б. Структура и твердость керамики, полученной в процессе высокотемпературной нитридации циркониевой фольги / К.Б. Кузнецов, К.А. Шашкеев, С.В. Шевцов, А.И. Огарков, Н.Н. Третьяков, М.П. Саприна, А.В. Костюченко, А.С. Чернявский, В.М. Иевлев, К.А. Солнцев // Неорган. матер. 2015. Т.51. №8. С.893—900. DOI : 10.7868/S0002337X15080126 (Kuznetsov K.B., Shashkeev K.A., Shevtsov S.V., Ogarkov A.I., Tretyakov N.N., Saprina M.P., Kostyuchenko A.V., Chernyavskii A.S., Ievlev V.M., Solntsev K.A. Structure and hardness of ceramics produced through high-temperature nitridation of zirconium foil // Inorg. Mater. 2015. V.51. №8. P.820—827. <https://doi.org/10.1134/S0002168515080129>)
14. Sheldon, R.I. The U-Zr (uranium-zirconium) system / R.I. Sheldon, D.E. Peterson // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V.10. №2. P.165—171.
15. Powder diffraction file. Alphabetical index inorganic compounds. — Pensilvania : ICPDS, 1997.
16. Кузнецов, К.Б. Кинетика насыщения циркония азотом в процессе высокотемпературной нитридации / К.Б. Кузнецов, И.А. Ковалев, В.Ю. Зуфман, А.И. Огарков, С.В. Шевцов, А.А. Ашмарин, А.С. Чернявский, К.А. Солнцев // Неорган. матер. 2016. Т.52. №6. С.609—611. DOI : 10.7868/S0002337X16060075. — (Kuznetsov K.B., Kovalev I.A., Zufman V.Yu., Ogarkov A.I., Shevtsov S.V., Ashmarin A.A., Chernyavskii A.S., Solntsev K.A. Kinetics of zirconium saturation with nitrogen during high-temperature nitridation // Inorg. Mater. 2016. V.52. №6. P.558—560. DOI : 10.1134/S0002168516060078.)
17. Kovalev, I.A. Compositional evolution of zirconium and niobium in the process of high-temperature nitridation of Zr-Nb alloys / I.A. Kovalev, G.P. Kochanov, L.O. L'vov, S.V. Shevtsov, S.V. Kannikin, A.N. Sitnikov, S.S. Strel'nikova, A.S. Chernyavskii, K.A. Solntsev // Mendelev Communications. 2022. V.32. Is.4. P.498—500. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.07.022>.

УДК 621:622.023

МЕТОД ЛОКАЛЬНОЙ МАРКИРОВКИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ С ПОМОЩЬЮ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ МИНЕРАЛОВ

©2023 г. А.В. Сказочкин^{1*}, Г.Г. Бондаренко^{2*}, П.В. Балаш^{3*}^{1*}ООО «Криокон», Калуга

E-mail: avskaz@rambler.ru

^{2*}Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва

E-mail: bondarenko_gg@rambler.ru

^{3*}АО «Калужский завод энергетического машиностроения», Калуга

E-mail: info@kzaem.ru

Поступила в редакцию 21 декабря 2022 г.

После доработки 11 января 2023 г. принята к публикации 21 февраля 2023 г.

Предложен метод локальной маркировки металлической поверхности ультрадисперсными частицами минералов. Методами фотолюминесценции и электромагнитного акустического резонанса исследованы локальные метки, создаваемые минералами и их смесями при помощи технологии минеральных покрытий. Показано, что локальные области образцов из металла, содержащие микрочастицы минералов, создают четкие сигналы в виде пиков излучения люминесценции и параметров затухания электромагнитного акустического резонанса. Имея набор комбинаций из разных люминесцентных минералов и их смесей, а также из технологических приемов внедрения минералов и двух измерительных систем, можно построить локальную и достаточно просто определяемую маркировку с большим набором вариантов.

Ключевые слова: люминофоры; маркировка; частицы минералов; технология минеральных покрытий; фотолюминесценция; электромагнитный акустический резонанс.

Создание технологии надежной и недорогой маркировки металлических объектов для их идентификации — насущная научная и инженерная задача, интерес к решению которой сохраняется у исследователей многих стран. Разработка такой технологии маркировки металлических деталей поможет обезопасить многие виды металлических изделий, особенно выпускаемые массово. Это касается не только маркировки, например автомобильных и авиационных деталей [1, 2], но и защиты от подделки достаточно специальных объектов, таких как металлические денежные знаки [3—5]. Для последних использование многослойных металлических структур из особых сплавов является в настоящее время единственным массовым способом производства различных опознавательных знаков [4, 5], так как существующие современные средства защиты встроены в электромагнитную сигнатуру структуры монет [3, 6].

Однако некоторые виды подделки металлических изделий, в частности монет, имеют настолько схожие с подлинными монетами магнитные и электрические свойства, что даже автоматические приборы банков не способны их идентифицировать [6—8]. Из-за слишком несовершенных средств защиты некоторые виды и номиналы монет не были выпущены промышленностью некоторых стран [9]. Отчасти поэтому Директива 1210-2010 ЕС (обязательная для исполнения с 2014 г.), а также указания Европейского центрального банка (ECB Opinion CON/2012/15 от 29.02.2012 г.) обязывают центральные банки Европейского союза внедрять новые, более эффективные системы идентификации фальшивых монет. В соответствии с подобными рекомендациями выпущена экзотическая коллекционная монета, в которую с помощью инновационной технологии встроено пропускающее свет голубое полимерное кольцо, отделяющее внешний металлический круг

от внутреннего [9]. Отметим, что подобные инновационные решения не являются универсальными, их применение проблематично и дорого для масштабирования или маркировки других деталей или объектов. Также необходимо подчеркнуть, что по сравнению с банкнотами металлические монеты обладают несравнимо большей износостойкостью. Например, повреждение верхнего гальванического слоя делает монету ветхой, в то время как стирание краски на банкноте или выцветание приводят ее в неплатежеспособный вид.

Конечно, использование металлических монет зависит в том числе от ее номинала: монеты с небольшим номиналом при высокой стоимости их изготовления экономически не оправдывают свой функционал. Учитывая, что для современных средств защиты монет используются медь, никель, цинк и другие цветные металлы, цены на которые довольно волатильны, номинал монет оказывается достаточно высоким. Отчасти из-за роста стоимости металла Центральный Банк России решил возобновить выпуск десятирублевых купюр [10]. При этом если появится возможность интегрирования в структуру монеты новых менее дорогих и более безопасных средств защиты, стоимость изготовления монет с низким номиналом будет понижена при обеспечении средств защиты [3, 5, 9]. Также необходимо учесть, что если в старые монеты могут быть интегрированы новые средства защиты, то и монеты, находящиеся в обороте, могут быть адаптированы к новой системе проверки подлинности. Поэтому, как и ранее, в настоящее время делаются попытки использовать разные способы изменения свойств поверхности металлических объектов для идентификации.

Цель настоящей работы — исследование возможности использования технологии минеральных покрытий [11—16] для создания меток идентификации образцов из металла. Основным способом создания меток связан с попыткой внедрения ультрадисперсных частиц минералов, обладающих люминесцентными свойствами, в металл с использованием некоторых процедур технологии минеральных покрытий.

Промышленное применение минеральных материалов природного или искусственного происхождения в качестве маркировки металлических деталей основано на их свой-

ствах люминесценции под воздействием облучения видимым светом или светом определенной длины волны [17]. Анализ литературы показал наличие нескольких десятков вариантов маркировки металлических объектов люминофорами. Кратко охарактеризуем наиболее используемые методы маркировки люминофорами.

На основе патента РФ 2493192 возможно использование композита неорганических люминофоров, созданного способом технологии порошковой металлургии с температурой спекания в среде защитного газа не более 900 °С [18]. В результате можно обеспечить защиту ценных материальных объектов от подделок и хищений путем ввода скрытой идентификационной метки. Недостаток метода — использование высоких температур при создании композита.

Способ маркировки металлических изделий маркерами по металлу, в составе которых содержатся люминесцирующие компоненты. Авторы подчеркивают, что данный способ предполагает нанесение маркировки только на поверхность изделия, он достаточно трудоемок, так как маркировка каждого изделия осуществляется вручную [19].

Способ введения люминофорных частиц в пленкообразующую полимерную матрицу с последующим нанесением на металл или другой материал [20]. Недостатками данного способа являются использование токсичных растворителей и люминофоров одного цвета.

Способ создания люминесцирующего керамического порошкового материала, являющегося люминофором с зеленым излучением и представляющего собой смесь порошков: активированный металлами сульфид цинка, активированный иттербием борат индия, а также активированный марганцем виллемит [21]. Недостатки указанного материала заключаются в сложности его состава, использовании высоких температур (отжиг при температуре 1200 °С) и пониженной интенсивности излучения.

Очевидно, что во всех методах маркировки люминофорами обнаружение скрытого элемента защиты должно осуществляться путем облучения изделия или его части любым излучением в невидимых невооруженным глазом диапазонах спектра и последующей регистрации излучения люминофора. Также необходимо отметить, что в настоящее

время наибольшая часть промышленных люминофоров представляет собой активированные люминофоры, в том числе активированные редкоземельными элементами (РЗЭ) [22]. Комбинация малых размеров кристаллических частиц и наличие легирующих примесей — люминесцентных центров (ионов РЗЭ) обеспечивает высокую эффективность и стабильность люминесценции таких материалов, что способствует расширению потенциальных областей их применения [23—25].

Необходимо учитывать, что для широкого использования метки необходимо создавать на уже готовых изделиях и, следовательно, нельзя использовать высокие температуры как компонент технологии по внедрению минерала в объем или приповерхностный слой детали. Этот факт ограничивает возможности использования известных технических приемов и элементов технологии (прессование с последующим спеканием, отжиг и др.).

Также стоит отметить, что общеизвестные опознавательные средства, такие как цветопеременные типографические краски, голограммы, цветопеременные жидкие кристаллы, маркеры (отслеживаемые микроскопические частицы, встроенные в упаковку), не могут быть использованы при изготовлении и/или последующей маркировке, например, монет. Желательно, чтобы процесс маркировки был универсальным и адаптирован к используемым в настоящее время сплавам с разными металлургическими свойствами (в их числе объекты, изготовленные из железа, стали, латуни, сплавов с содержанием меди, никеля и др.).

Известно, что модифицированные ультрадисперсными частицами минералов пары трения из стали [11—13], титана [14], алюминия [16] хорошо себя зарекомендовали при эксплуатации в условиях абразива, при термocyклических нагрузках в широком интервале температур, в морской воде и других видах агрессивной среды [15]. Рабочие поверхности модифицировали в этом случае с использованием технологии минеральных покрытий, суть которой заключается в создании модифицированного поверхностного слоя толщиной 5—30 мкм в ходе пластического деформирования при электроискровом, ультразвуковом и механическом воздействии, обеспечивающим активное поступление ультрадисперсных частиц минералов в объем металла [11, 15].

Для разрабатываемого метода маркировки металлических изделий выбрана композиция на основе неорганических люминофоров, включающая люминофор и связующее-смазывающее вещество, в качестве которого использованы производные жирных кислот, минеральное масло М-8 и порошки синтетического воска и/или парафина. В качестве маркировочного компонента в композиции использованы неорганические люминофоры — минералы виллемит, гардистонит и оксид иттрия, легированный европием.

Образцы и методы измерения. Металлические образцы для создания меток изготовлены в виде дисков токарной обработкой прутков диаметром 30 и толщиной 2 мм из стали Ст35.

Для фиксации создаваемых на образцах металла меток использовали методы электромагнитного акустического резонанса (ЭМАР) и фотолюминесценции. Метод ЭМАР давно применяется для контроля напряжений и макродефектов (нарушения сплошности или однородности (образуются в металле вследствие несовершенства технологии), трещины и др.) в металлических деталях, изделиях, образцах [26]. При реализации метода ЭМАР внутри образца или на его поверхности создается механическая волна и далее ведется наблюдение за параметрами затухания волны. Основная часть системы фиксации, например макродефектов в металлическом образце, — электромагнитно-акустический преобразователь (ЭМАП — Electromagnetic acoustic transducers (EMATs)) широко используется в области неразрушающего контроля; его преимущество — отсутствие контакта с образцом [27, 28]. Изменения в анизотропных упругих постоянных, акустической нелинейности и определение коэффициента затухания волны в твердых телах позволяют обнаружить их макроструктурные различия. Эти параметры определяются с помощью системы измерения ЭМАР (см. например [26]). Подобные измерения не разрушают образец и могут быть использованы (при соответствующей модификации датчика и установки) для массовой проверки вносимой маркировки. В нашем исследовании использован модернизированный преобразователь, выпускаемый в базовом варианте компанией Starman's Electronics [29].

Метод фотолюминесценции также является неразрушающим образцом способом

фиксации меток. Именно таким образом осуществляется, например, проверка подлинности бумажных банкнот. Причем простота используемого при этом оборудования позволяет любому банку выполнять проверку легко и быстро. Принципиальная схема установки для измерения фотолюминесценции, при помощи которой в исследовании определялись спектры излучения образцов, представляла собой стандартный спектрально-измерительный комплекс (см., например, [30]): измерения спектров люминесценции проводилось на спектрометре HR2000 в диапазоне 500—750 нм, длина волны возбуждающего импульса 250 нм. Все измерения выполнены при комнатной температуре.

Результаты исследований и их обсуждение. Проведенные ранее работы показали, что ряд параметров модифицированного слоя, в частности его толщина, коэффициент трения, твердость слоев зависят как от состава минеральных смесей, порошков частиц, так и от режимов введения частиц в металл и свойств модифицируемой металлической поверхности [11—16].

Для создания меток для маркировки металлических деталей при помощи минералов-люминофоров использовали три вида материалов:

- порошок минерала виллемита — $\text{Zn}_2[\text{SiO}_4]$ (добывается в свинцово-цинковых месторождениях, а также в гранитах [31]);

- порошок минерала гардистонита — $\text{Ca}_2\text{Zn}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ (добывается в цинко-марганцевых месторождениях [32]);

- порошок оксида иттрия, легированный европием, — $(\text{Y}, \text{Eu})_2\text{O}_3$ (бесцветные кристаллы, созданные промышленным способом [33]).

При выборе минералов-люминофоров (виллемит и гардистонит) одним из критериев помимо свечения в видимом диапазоне света была возможность промышленной добычи минерального сырья (из отвалов неювелирного качества) и их помола. Размеры частиц порошков после нескольких видов помола составляли $D_{90} = -0,8$ мкм (электронная микроскопия, дисперсионный анализ). Используемые в экспериментах минералы являются люминофорами, т.е. обладают способностью преобразовывать поглощаемую ими энергию в световое излучение (люминесцировать) под воздействием светового или иного вида излучения. Свечение

неорганических люминофоров обусловлено в большинстве случаев присутствием посторонних катионов, содержащихся в малых количествах (от 2 до 0,0001%) [17, 22].

Метод формирования поверхностного слоя, содержащего микроструктурные включения минералов-люминофоров, заключался в процессе нанесения минерального слоя на поверхность детали с одновременным пластическим деформированием поверхностных слоев. В результате в поверхностном слое формировали микроструктурные зоны, содержащие минералы-люминофоры.

Формирование поверхностного слоя, содержащего микроструктурные включения минералов-люминофоров, осуществлялось с использованием ультразвуковой обработки и накатки. Влияние ультразвуковой обработки на материалы происходит по общим закономерностям деформации материала: создается эффект объемного сжатия основного металла и минерала в зоне пластической деформации, следствием которого является упрочнение данного объема [11, 12]. Использование накаток ограничивается величиной силы, которую можно приложить от инструмента. В связи с тем, что это усилие в качестве реакции целиком передается на механизмы станка, оно может рассматриваться как вспомогательный технологический процесс. Силы сцепления материала покрытия с материалом основы при этом ниже, чем при ультразвуковой обработке.

Подобный метод формирования покрытия можно использовать в случаях, когда силы сцепления покрытия с основой не являются критичными и когда под действием рабочего давления в паре трения происходит дополнительное упрочнение материала покрытия. Поэтому более мощным является ультразвуковой инструмент.

Материалом вдавливающего индентора служат твердые сплавы на основе карбидов вольфрама или титана. В результате получается беспорядочное распределение ямок/углублений, которые заполнялись композитом из минералов и разного типа связующе-смазывающих масел [11, 12]. Металлические поверхности образцов были модифицированы субмикронными частицами минералов: гардистонитом, виллемитом, оксидом иттрия и их смесями.

Предварительно готовилась суспензия из порошка минерала и масла. Масло является

средой-носителем для частиц, подлежащих внедрению, обеспечивающей их равномерное распределение. Обработываемый образец накрывали маской, инструмент смачивали суспензией. Индентор создает углубления (или ямки), заполненные частицами смеси. Таким образом, частицы, например виллемита, оказываются в этих углублениях [12]. В итоге такой «холодной» обработки создавался тонкий слой с включенными в металл минералами, в микроструктуре слоя произвольно распределены внедренные частицы. Был выбран диаметр маски 1 мм. Глубина модифицированного частицами минералов слоя, исходя из технологических параметров при его создании и результатов ранее проведенных экспериментов, была не более 5 мкм [11]. В процессе исследований изготовлены серии образцов, различающиеся технологическими параметрами, видом минералов и их смесями.

Измерения спектров люминесценции образцов, модифицированных минералами. Данные исследования образцов проводились с использованием спектрометра HR2000 при длине волны возбуждающего импульса 250 нм. На фиг. 1 представлен спектр излучения серии образцов, модифицированных $(Y, Eu)_2O_3$.

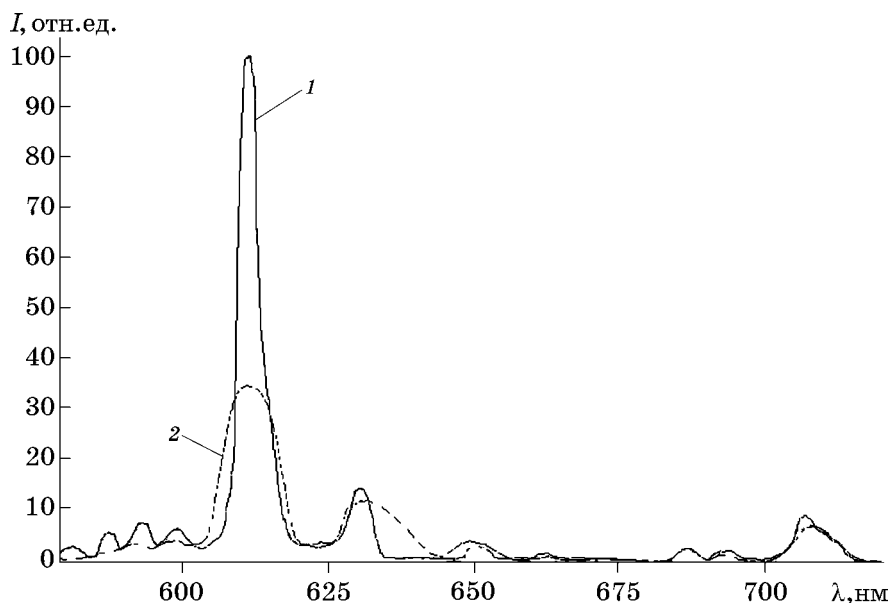
Небольшой сдвиг максимума кривой люминесценции и ее уширение, появляющиеся в неоптимизированных образцах с пониженной интенсивностью люминесценции, возможно, связаны с генерацией дефектов, созда-

ющих локальные электрические поля и соответствующие сдвиги энергетических уровней, а вместе с ними и частот атомных переходов (эффект Штарка). Небольшое уширение кривой люминесценции и понижение ее интенсивности появлялось при использовании избыточного локального давления при модификации образцов и поиске оптимальных режимов введения частиц минералов в объем образца.

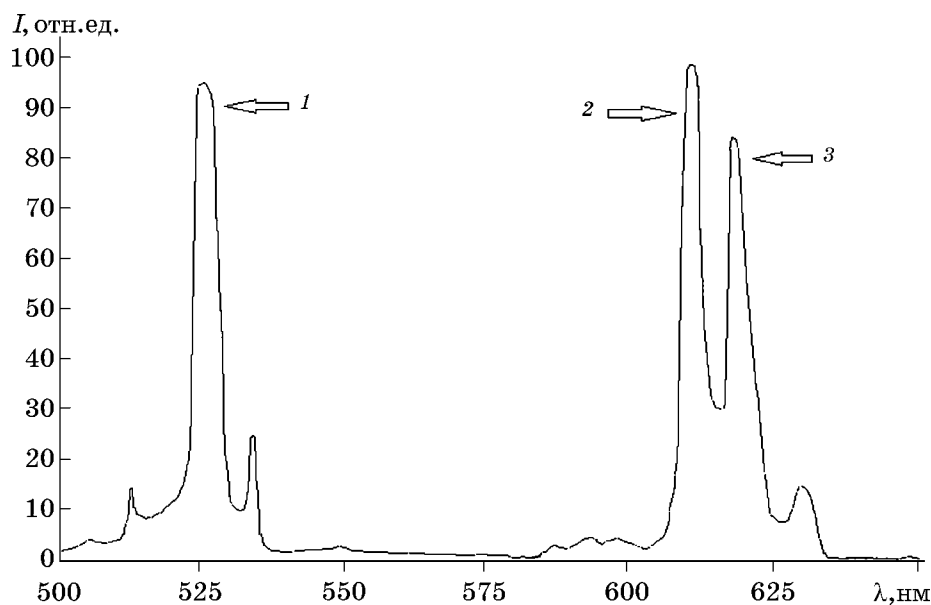
Аналогичные измерения выполняли для каждого образца (пять образцов одной серии после оптимизации), результаты трех серий с разными минералами для большей иллюстративности объединяли, что продемонстрировано на фиг. 2.

Объединенный спектр излучения на фиг. 2 является комбинированным: результаты всех измерений были отфильтрованы, выбросы усреднены и вычислено среднее значение. Наиболее интенсивные пики спектров излучения, которые можно использовать для регистрации меток, имеют следующие длины волн: пик 1 — 525 нм, на образцах с внедренным минералом виллемитом; пик 2 — 610 нм, на образцах, модифицированных легированным европием оксидом иттрия и пик 3 — 618 нм, на образцах с гардистонитом.

Вызывают практический интерес комбинации трех минералов и соответствующий спектр люминесценции, расширяющий варианты идентификации.



Фиг. 1. Спектр люминесценции образцов 1, 2 серии с метками, созданными порошком оксида иттрия, легированного европием, при разных технологических режимах: 1 — оптимальный режим; 2 — режим избыточного давления; I — интенсивность люминесценции; λ — длина волны



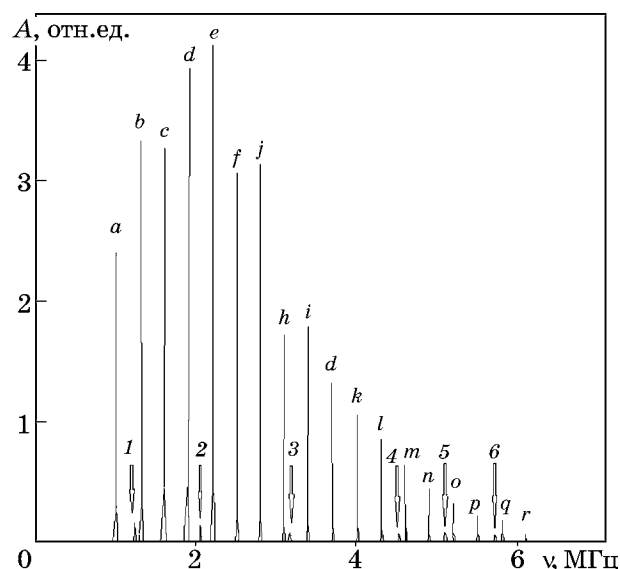
Фиг. 2. Объединенные спектры излучения образцов с метками из трех минералов: стрелки указывают на доминирующие пики для образцов: 1 — с виллемитом; 2 — с оксидом иттрия, легированным европием; 3 — с гардистонитом

Измерения образцов, модифицированных минералами, методом ЭМАР. Как отмечено при описании методов фиксации меток, создаваемых технологией минеральных покрытий, при использовании метода ЭМАР метки должны фиксироваться в виде неоднородностей, создаваемых или минералами и их смесями, или металлами, отличными от металла образца.

Принцип измерения с использованием системы ЭМАР основан на том, что ультразвуковые волны, распространяющиеся в образце, рассеиваются на зернах, границах раздела фаз и других образованиях в металлических образцах, что приводит к уменьшению амплитуды волны. Точки рассеивания одновременно являются центрами генерации дополнительных волн, что также вносит вклад в процесс затухания волн. Процессы поглощения и рассеяния волны приводят к затуханию ультразвуковой волны в металлическом образце. Поглощенная энергия преобразуется в тепловую и связана с наличием дислокаций и различных термоупругих эффектов. Имеются и другие факторы, которые можно не учитывать по причине их незначительности при комнатных температурах и ввиду использования частот порядка единиц мегагерц. Использование в эксперименте поперечных волн почти исключает также и термоупругий эффект [26], т.е. в итоге затухание волны — результат главным образом рассеивания на зернах, что может

быть использовано для оценки их размера в объеме образца. Это общий принцип исследования однородности металлических образцов и один из инструментов при выборе подходящих или не подходящих технологических операций для создания меток.

Частоту ν и амплитуду A ЭМАР (фиг. 3) измеряли на обработанном участке образца и на расположенном рядом на расстоянии не меньше 10 мм необработанном участке.



Фиг. 3. Частотные спектры ЭМАР на образцах с метками: резонансные пики $a-r$ фиксируются как на модифицированных, так и на немодифицированных минералами образцах; после модификации образцов появляются резонансные пики 1–6 (на них указывают стрелки)

Амплитуда A и частота ν резонансных пиков $a—r$ (см. фиг. 3) практически одинаковы для каждого образца из стали Ст35 и фиксируются как на необработанных, так и на обработанных минералами исходных образцах. Поэтому эти данные связаны с такими параметрами исходных образцов, как их геометрические размеры, внутренняя структура и др. Небольшие по амплитуде пики 1—6 отличаются от резонансных пиков $a—r$ исходных образцов и появляются после внедрения минералов и проведения сопутствующих технологических операций. Результатом внедрения микрочастиц минералов и легированного РЗЭ оксида иттрия являются пики 1—6 (в частности пик 1 — гардистонит, пик 2 — смесь (50+50%) гардистонита и виллемита, пики 3 и 4 — образец, модифицированный виллемитом при разных технологических операциях, пики 5 и 6 появляются на образцах с оксидом иттрия, легированным диспрозием, и различаются технологическими операциями).

Также наблюдается зависимость времени затухания амплитуды сигнала ЭМАР на резонансных частотах e , h , q (см. фиг. 3) в зависимости от вида внедренных минералов и технологических методов обработки поверхности при модификации. Наиболее длительное затухание амплитуды у образцов с гардистонитом (на частоте e спад до нуля (уровень шумов) занимает примерно 300 мкс), среднее по длительности — у образцов с виллемитом (на частоте h — около 150 мкс) и наиболее быстрый спад амплитуды наблюдается у образцов с $(Y, Eu)_2O_3$ (на частоте q — не более 100 мкс).

Дополнительно в тестовом режиме были проведены исследования по деградации меток при нагреве в кипящей воде (100 °С, 2 ч) и помещении образца с метками в стиральную машину (стиральный порошок, нагрев до 80 °С, горячая вода, 1 ч). В обоих случаях изменений результатов измеряемых параметров люминесценции и ЭМАР до нагрева или стирки и после этих экспериментов не обнаружено.

Выводы. 1. Результаты исследования спектров фотолюминесценции и электромагнитного акустического резонанса (ЭМАР) металлических образцов, различающихся по виду модифицирующих люминесцирующих минералов, а также по технологическим приемам внедрения люминесцирующих минералов и их смесей, показывают, что исполь-

зованные способы маркировки могут быть обнаружены, по меньшей мере, двумя видами измерительных систем. Локальные области металлических образцов, содержащие микрочастицы минералов, создают четкие сигналы в виде пиков спектров излучения люминесценции, особенно после фильтрации шумов. Выявлено, что уровень энергии и ширина пиков зависят как от совокупности технологических приемов, так и от вида минеральных материалов.

2. Локальные метки в виде неоднородностей, создаваемых при помощи технологии минеральных покрытий минералами и их смесями, можно также уверенно фиксировать, используя систему ЭМАР.

3. Имея набор разных люминесцирующих минералов и их смесей, а также технологических приемов их внедрения и двух измерительных систем, можно обеспечить точную, достаточно просто определяемую маркировку с большим набором комбинаций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимофеев, М.В. Совершенствование методов маркировки изделий машиностроения и приборостроения на основе применения лазерных технологий / М.В. Тимофеев, Н.С. Окунев // *Аэрокосмическая техника, высокие технологии и инновации*. 2019. Т.1. С.137—140.
2. Горбовец, М.А. Кодированная маркировка образцов для высокотемпературных испытаний / М.А. Горбовец, А.В. Славин // *Тр. ВИАМ*. 2019. №10(82). С.125—132. DOI : 10.18577/2307-6046-2019-0-10-125-132.
3. Инновации в обработке монет // *Банкноты стран мира*. 2012. №9. С.16, 17. URL : http://www.gamma-center.ru/data/file/obr_monet.pdf (дата обращения 18.12.2022).
4. Security Features. [Сайт]. URL: <http://www.euro.lv/en/what-are-euro-/security-features>.
5. Проблемы с обработкой монет можно решить // *Банковское обозрение*. 2012. Октябрь. С.114, 115. [Сайт]. URL : http://www.gamma-center.ru/data/file/201210_bo_baranov.pdf (дата обращения 18.12.2022).
6. Значительный рост фальшивых евромонет. 2020. 01.29. [Сайт]. URL : <https://bankomat24.uz/journal/znachitelnyj-rost-falshivyh-evromonet> (дата обращения 18.12.2022).
7. Фальшивые китайские монеты из Китая могут захлестнуть Европу. [Сайт]. URL : <https://news.euro-coins.info/2015/01/17944/> (дата обращения 18.12.2022).
8. Поддельные евро, распространенные на территории Эстонии. 2020. 31.05.[Сайт]. URL : https://www.ekei.ee/sites/www.ekei.ee/files/elfinder/dokumentid/falshivye_evro_31_05_2020.pdf (дата обращения 18.12.2022).
9. Германия впервые отчеканила монету номиналом 5 евро. [Сайт]. URL : <https://www.interfax.ru/business/503906> (дата обращения 18.12.2022).

10. ЦБ запланировал вернуть купюры >10 из-за «затратной» чеканки монет. 2022. 25.07. [Сайт]. URL : <https://www.rbc.ru/finances/25/07/2022/62ddcc699a7947a6f7bdb5fb> (дата обращения 18.12.2022).
11. *Кислов С.В.* Эффективные минеральные покрытия для упрочнения поверхности металлических материалов / С.В. Кислов, В.Г. Кислов, А.В. Сказочкин, Г.Г. Бондаренко, А.Н. Тихонов // *Металлы*. 2015. №4. С. 56—63. — (Kislov, S.V. Effective mineral coatings for hardening the surface of metallic materials / S.V. Kislov, V.G. Kislov, A.V. Skazochkin, G.G. Bondarenko, A.N. Tikhonov // *Russian Metallurgy (Metally)*, 2015. №7. P.558—564. DOI : 10.1134/S0036029515070095.)
12. *Kislov, S.V.* Wear resistance of a metal surface modified with minerals / *Materials Science Engineering / S.V. Kislov, V.G. Kislov, P.V. Balasch, A.V. Skazochkin, G.G. Bondarenko, A.N. Tikhonov / Mater. Sci. Eng. : IOP Conf. Series*. 2016. V.110. DOI : 10.1088/1757-899X/110/1/012096. [Сайт]. URL: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/110/1/012096/pdf> (дата обращения 18.12.2022).
13. *Skazochkin, A.V.* Abrasive wear of metal surface modified with mineral particles / *A.V. Skazochkin // Mater. Sci. Eng. : IOP Conf. Series*. 2020. V.996. Art.012023. DOI : 10.1088/1757-899X/996/1/012023. [Сайт]. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/996/1/012023#references> (дата обращения 18.12.2022).
14. *Skazochkin, A.V.* Surface hardening of titanium alloy by minerals / *A.V. Skazochkin, A.S. Useinov, S.V. Kislov // Letters on Materials*. 2018. №8(1). P.81—87. DOI : 10.22226/2410-3535-2018-1-81-87.
15. *Skazochkin, A.V.* Research of tribological features of steel surface by creating mineral coatings / *A.V. Skazochkin, G.G. Bondarenko, S.V. Kislov // J. Eng. Sci. Technol. Rev*. 2018. V.11(6). P.138—143. DOI : 10.25103/jestr.116.17.
16. *Skazochkin, A.V.* Research of surface wear resistance of aluminum alloy modified with minerals using sclerometry method / *A.V. Skazochkin, G.G. Bondarenko, P. Zukowski // Devices and Methods of Measurements*. 2019. V.10. №3. P.263—270. DOI : 10.21122/2220-9506-2019-10-3-263-270.
17. *Горобец, Б.С.* Спектры люминесценции минералов : справочник / Б.С. Горобец, А.А. Рогожин. — М. : Изд. ВИМС им. Н.М. Федоровского, 2001. 316 с.
18. Пат. RU 2493192. МПК С1. Маркирующая композиция на основе неорганических люминофоров, способ маркировки изделий из металла и изделие из металла. [Сайт]. URL : <http://www.freepatent.ru/patents/2493192> (дата обращения 18.12.2022).
19. Пат. W02010057649. Method for identifying laser sintering powders with markers consisting of salts of rare earth metals. [Сайт]. URL : <http://patentscope.wipo.int/search/en/WO2010057649> (дата обращения 18.12.2022).
20. Пат. RU 2434045. МПК С1. Термостойкий полимерный нанокомпозит, обладающий яркой фотолюминесценцией. [Сайт]. URL: <https://findpatent.ru/patent/243/2434045.html> (дата обращения 18.12.2022).
21. Пат. РФ №2383579. МПК С1. Способ получения люминесцентного наноструктурного композиционного керамического материала. [Сайт]. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2383579C1_20100310 (дата обращения 18.12.2022).
22. *Мурашкевич, А.Н.* Технология неорганических люминофоров : учеб. пособие для студентов специальности «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» : в 2 ч. / А.Н. Мурашкевич. — Минск : БГТУ, 2021. Ч.2. 131 с.
23. *Iso, Y.* Effects of annealing on the photoluminescence properties of citrate-capped $\text{YVO}_4 : \text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ nanophosphor / *Y. Iso, S. Takeshita, T. Isobe // J. Phys. Chem. C*. 2014. V.118. №20. P.11006—11013.
24. *Kolesnikov, I.E.* Eu^{3+} concentration effect on luminescence properties of YAG:Eu^{3+} nanoparticles / *I.E. Kolesnikov, D.V. Tolstikova, A.V. Kurochkin, A.A. Manshina, M.D. Mikhailov // Optical Materials*. 2014. V.37. P.306—310.
25. *Kido, J.* Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials / *J. Kido, Y. Okamoto // Chem. Rev*. 2002. V.102. №6. P.2357—2368.
26. *Hirao, M.* Electromagnetic acoustic transducers : noncontacting ultrasonic measurements using EMATs / *M. Hirao, H. Ogi*. — Tokyo : Springer, 2017. 380 p.
27. *Park, J.* Defects inspection in wires by nonlinear ultrasonic-guided wave generated by electromagnetic sensors / *J. Park, J. Lee, J. Min, Y. Cho // Appl. Sci*. 2020. №10. Art.34479. DOI : 10.3390/app10134479.
28. *Zhang, K.* A new method to evaluate surface defects with an electromagnetic acoustic transducer / *K. Zhang, P. Yi, Y. Li, B. Hui, X. Zhang // Sensors*. 2015. №15. P.17420—17432. DOI : 10.3390/s150717420.
29. Электромагнитно-акустический метод контроля. [Сайт]. URL: <https://starmans-ndt.ru/articles/elektromagnitno-akusticheskiy-metod-kontrolya/> (дата обращения 18.12.2022).
30. *Эпштейн, М.И.* Измерения оптического излучения в электронике / М.И. Эпштейн. — М. : Энергоатомиздат, 1990. 254 с.
31. Виллемит. [Сайт]. URL : <https://mineralcatalog.com.ua/villemite-willemite> (дата обращения 18.12.2022).
32. Гардистонит. [Сайт]. URL : <https://catalogmineralov.ru/mineral/hardystonite.html> (дата обращения 18.12.2022).
33. Оксид иттрия, легированный диспрозием. [Сайт]. URL : <https://himiya.pro/soedineniya-redkozemelnyh-metallov/oksid-ittriya/> (дата обращения 18.12.2022).

УДК 669.721.5

ВЛИЯНИЕ РОТАЦИОННОЙ КОВКИ НА СТРУКТУРУ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Mg-1,1% Zn-1,7% Dy¹

©2023 г. Н.С. Мартыненко^{1*}, Д.Р. Темралиева^{1*}, Е.А. Лукьянова^{1*},
О.В. Рыбальченко^{1*}, Г.В. Рыбальченко^{2*}, А.И. Огарков^{1*},
И.Е. Тарытина^{1*}, В.С. Юсупов^{1*}, С.В. Добаткин^{1*,3*}

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

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

^{3*}Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

Поступила в редакцию 2 февраля 2023 г.

После доработки 27 февраля 2023 г. принята к публикации 10 марта 2023 г.

Изучено влияние ротационнойковки (РК) со степенью деформации $\varepsilon = 1,28$ и $2,31$ на микроструктуру, коррозионную стойкость и механические свойства потенциального медицинского сплава Mg-1,1% Zn-1,7% Dy. Показано, что РК при $\varepsilon = 1,28$ приводит к измельчению зерна исследуемого сплава практически в 10 раз (с 300—400 до 30—40 мкм). Повышение степени деформации до $\varepsilon = 2,31$ приводит к формированию неоднородной микроструктуры с областями, содержащими зерна как размером 30—40 мкм, так и 5—10 мкм. Измельчение зерна после РК приводит к повышению стойкости к электрохимической коррозии (потенциал коррозии увеличивается от -1550 ± 9 мВ в закаленном состоянии до -1442 ± 23 и -1454 ± 35 мВ после РК соответственно при $\varepsilon = 1,28$ и $2,31$), но не вызывает изменения плотности тока коррозии. При этом скорость деградации сплава растет с увеличением степени деформации вплоть до $3,46 \pm 1,06$ мм/год. Измельчение структуры после РК при $\varepsilon = 1,28$ приводит к существенному росту прочности исследуемого сплава относительно закаленного состояния (предел прочности растет с 70 ± 13 до 273 ± 7 МПа) при снижении пластичности с $23,1 \pm 5,1$ до $14,0 \pm 2,9\%$. Повышение степени деформации до $\varepsilon = 2,31$ не приводит к росту прочности сплава ($\sigma_b = 267 \pm 4$ МПа), но вызывает увеличение пластичности ($\delta = 21,1 \pm 1,6\%$), по-видимому, в результате текстурных изменений, происходящих в сплаве.

Ключевые слова: биорезорбируемые материалы; магниевые сплавы; микроструктура; коррозионная стойкость; деградация сплавов; механические свойства.

Магний и его сплавы являются перспективными материалами в качестве основы для медицинских изделий разного назначения благодаря их биосовместимости и биodeградируемости [1—3]. В частности, на их основе могут разрабатываться биodeградируемые каркасы для остеосинтеза, устройства для доставки терапевтических агентов, коронарные стенты и др. Однако низкие прочность и коррозионная стойкость — основные не-

достатки магниевых сплавов медицинского применения. Повышение коррозионной стойкости магниевых сплавов достигается грамотным подбором системы легирования. Коррозионная стойкость магния возрастает при легировании, для чего широко используются Al [4], Zn [5], Mn [6], редкоземельные металлы [7—9] и др. Однако при выборе легирующих элементов для сплавов медицинского применения следует руководствоваться не только влиянием на коррозионные свойства, но в первую очередь на биосовместимость. Фейерабенд и др. показали, что лантан и церий имеют высокий уровень цитотоксичности по отношению к нормальным нетрансформируемым клеткам [10]. Также существуют исследования, показывающие,

¹Работа выполнена в соответствии с государственным заданием №075-01176-23-00. Исследования поверхности образцов после коррозионных испытаний проводились на исследовательском оборудовании Центра коллективного пользования Физического института им. П.Н. Лебедева РАН.

что накопление алюминия в организме может способствовать развитию деменции и болезни Альцгеймера [11—14]. В то же время цинк, марганец, кальций имеют хорошие показатели биосовместимости и даже самостоятельно применяются как медицинские материалы. Например, в работе [15] показано, что низколегированные сплавы на основе цинка имеют биосовместимость, схожую с уровнем биосовместимости титана, который является одним из основных материалов для создания ортопедических имплантатов. Хорошей биосовместимостью, а также остеоиндуктивностью обладают марганец [16], кальций [17] и серебро [18]. Также хорошую цитосовместимость *in vitro* имеет ряд редкоземельных металлов (РЗМ — Dy, Gd, Nd и Y [10]). Поэтому указанные элементы (Zn, Ca, Ag, Mn и некоторые РЗМ, такие как Dy, Nd, Gd и Y) являются наиболее распространенными для легирования медицинских магниевых сплавов.

Вторая проблема, которая ограничивает применение магниевых сплавов медицинского назначения, связана с их низкой прочностью в недеформированном состоянии. Легирование указанными выше металлами позволяет улучшать механические характеристики магния благодаря твердорастворному упрочнению и выделению упрочняющих фаз, однако достигаемого повышения прочности часто бывает недостаточно для использования в ортопедии. Поэтому целесообразно использовать пластическую деформацию, которая в результате измельчения зерна приводит к росту статической и циклической прочности магниевых сплавов. Однако при выборе методов и режимов деформации следует учитывать, что основным эксплуатационным свойством разрабатываемых сплавов является коррозионная стойкость, которая не должна сильно ухудшаться после обработки. Ранее было показано, что некоторые методы интенсивной пластической деформации позволяют одновременно повысить прочность и коррозионную стойкость сплавов на основе магния за счет формирования однородной ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры с равномерно распределенными в ней включениями [19—21]. Также было показано, что в результате ротационнойковки (РК) прочностные характеристики магниевых сплавов повышаются без увеличения скорости их деградации [19, 22, 23]. Кроме того, РК по-

зволяет повысить не только статическую прочность металлов и сплавов, но и их усталостную прочность, что особенно важно для ортопедии, так как имплантаты в процессе эксплуатации подвергаются циклическим нагрузкам [22, 24, 25]. Настоящая работа проведена с целью исследования влияния РК на структуру, механические характеристики и коррозионную стойкость перспективного медицинского сплава Mg-1,1% Zn-1,7% Dy. Диспрозий выбран в качестве легирующего элемента не только для повышения коррозионной стойкости сплава, но и для придания ему специфических биоактивных свойств, например противоопухолевой активности [26]. Данное свойство позволит использовать разрабатываемый сплав в качестве основы при создании погружных имплантатов и крепежных элементов для проведения остеореконструктивных операций у онкологических больных.

Материал и методики исследования. В данной работе материалом исследования послужил сплав с номинальным составом² Mg-1% Zn-1,5% Dy. Сплав выплавляли в печи сопротивления в тигле из стали Ст3. Для выплавки сплава использовали магний Мг95 (99,95% Mg), цинк Ц0 (99,975% Zn) и диспрозий ДиМ-1 (99,83% Dy). Выплавку сплава проводили под флюсом ВИ-2 (38—46% MgCl₂, 32—40% KCl, 3—5% CaF₂, 5—8% BaCl₂, 1,5% MgO, <8% (NaCl + CaCl₂)). Далее расплав разливали в кокиль из нержавеющей стали диаметром 12 мм. Химический состав сплава определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре последовательного типа Bruker S8 Tiger (серия 2). Исследования проводились по стандартной методике в вакууме с использованием программного обеспечения QUANT-EXPRESS. Номинальный и фактический составы сплава приведены в табл. 1.

Полученные слитки сплава гомогенизировали при температуре 525 °С в течение 8 ч с последующей закалкой в воду. Деформацию методом РК проводили при температуре 400 °С с постепенным уменьшением диаметра прутка от 19 до 6 мм. Процесс РК осуществляли на ротационно-ковочной машине

²Здесь и далее по тексту во всех не оговоренных особо случаях составы сплавов указаны в мас.%.

Таблица 1

Химический состав, %, сплава Mg-Zn-Dy
(в числителе — номинальный; в знаменателе — фактический)

Mg	Zn	Dy
Основа Основа	1 1,13±0,04	1,5 1,74±0,06

РКМ 2129.02. Исследовали сплав после РК при истинной степени деформации³ $\varepsilon = 1,28$ и 2,31. Микроструктуру сплава до и после РК исследовали на оптическом микроскопе М-24 фирмы Reichert (Австрия). Исследование микроструктуры сплава после РК вели в направлении, параллельном направлениюковки. Размер структурных элементов определяли с использованием программного обеспечения Image Expert Professional 3.

Коррозионную стойкость исследовали двумя способами: электрохимическим методом путем построения потенциодинамических кривых, а также с помощью испытаний на потерю массы (иммерсионные исследования). Испытания проводили в имитирующем кровь физиологическом растворе, содержащем 0,9% NaCl (рН7). При этом электрохимические исследования выполнялись при комнатной температуре, а испытания на потерю массы — при температуре $37 \pm 0,3$ °С. Для электрохимических исследований использовали потенциостат SP-300 (Bio-Logic SAS), включающий плоскую трехэлектродную ячейку PAR (рабочий электрод, электрод сравнения Ag/AgCl и противозлектрод из платиновой сетки). Исследования проводили на образцах с площадью поверхности от 0,45 до 0,8 см² в направлении, параллельном направлению РК. Определение потенциала разомкнутой цепи (ОСР) проводили в течение 10 мин. Скорость сканирования при съемке потенциодинамических кривых составляла 1 мВ/с. При этом нижняя граница сканирования была определена как ОСР – 150 мВ, а верхняя — как ОСР + 1000 мВ. Для каждого состояния сплава проведено не менее пяти сканирований.

В испытаниях на потерю массы образцы (число образцов $N = 3$) в виде пластин разме-

ром $14 \times 4,5 \times 1$ мм (длина $\times$ ширина $\times$ толщина) после предварительного взвешивания погружали в физиологический раствор (0,9% NaCl) на 7 сут. Для взвешивания использовали электронные весы Sartorius M2P Micro Balances Pro 11 (сертифицированы по стандарту ISO 9001). После испытаний образцы тщательно высушивали и далее исследовали их деградированную поверхность. Исследование поверхности проводили с использованием инструментального микроскопа ММИ-2. Дополнительно изучали состав продуктов деградации с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-7001F (JEOL, Япония), оборудованного энергодисперсионным спектрометром. После исследования деградированной поверхности образцы промывали в смеси, состоящей из Cr₂O₃, AgNO₃, Ba(NO₃)₂ и дистиллированной воды, в течение 1 мин для удаления продуктов деградации. Промытые образцы снова тщательно высушивали на воздухе и взвешивали. Скорость деградации (DR , мм/год) сплава рассчитывали по уравнению [27]:

$$DR = 8,76 \cdot 10^4 \Delta m / (A \tau \rho), \quad (1)$$

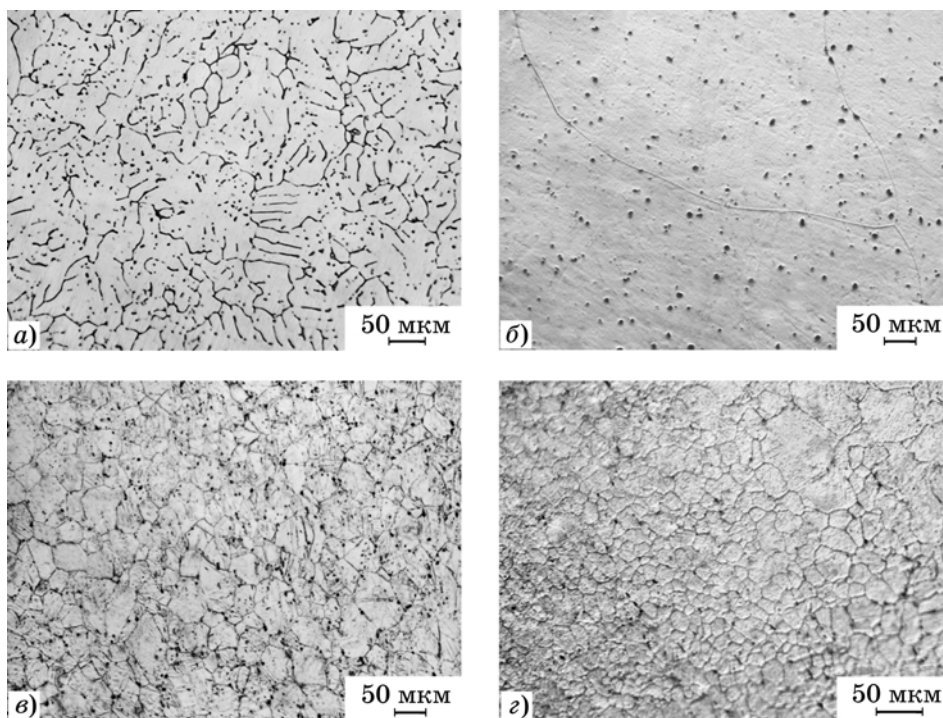
где Δm — потеря массы, г; τ — длительность погружения, ч; A — площадь поверхности образца, см²; ρ — плотность сплава, г/см³.

Механические свойства сплава определяли на испытательной машине Instron 3382 при комнатной температуре со скоростью деформирования 1 мм/мин. Испытания проводили на плоских образцах с площадью поперечного сечения 2 мм $\times$ 1 мм и рабочей длиной 5,75 мм.

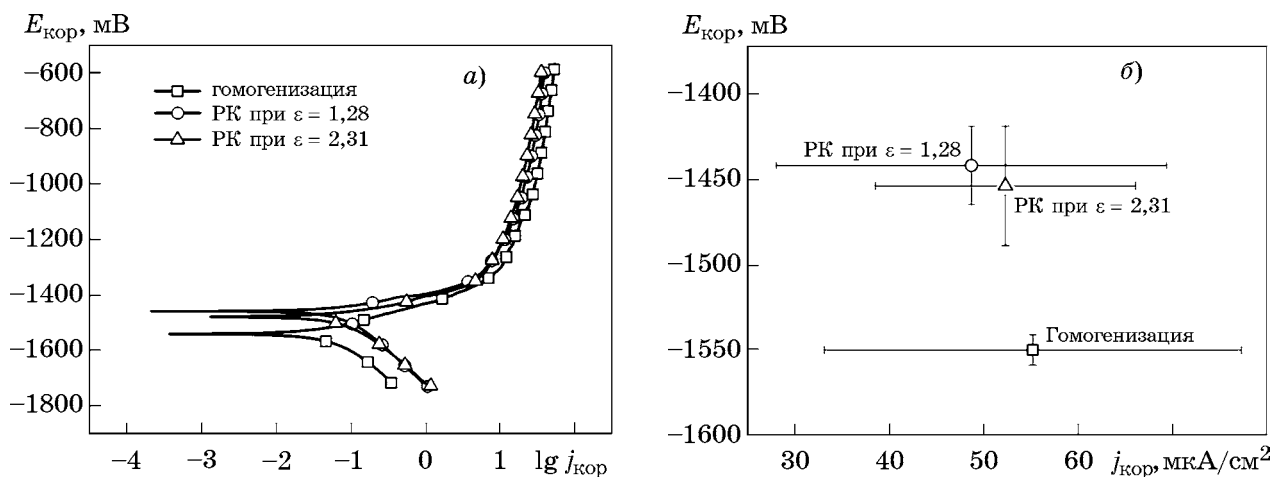
Результаты исследования и их обсуждение. На фиг. 1 представлена микроструктура сплава Mg-1,1% Zn-1,7% Dy в литом и гомогенизированном состояниях, а также после РК при $\varepsilon = 1,28$ и 2,31.

В литом состоянии структура сплава состоит из дендритов α -Mg размером 50—100 мкм и эвтектической фазы, расположенной преимущественно по границам дендритов (фиг. 1, а). По данным работы [28] данная фаза имеет стехиометрический состав Mg₈ZnDy. Кроме того, согласно диаграмме состояния Mg-Dy в сплаве может присутствовать фаза Mg₂₄Dy₅ [29]. В ходе гомогенизации эвтектическая фаза растворяется, формируется пересыщенный твердый раствор с размером зерна 300—400 мкм (фиг. 1, б).

³Истинная степень деформации рассчитана по формуле $\varepsilon = \ln(F_{\text{нач}}/F_{\text{кон}})$, где $F_{\text{нач}}$, $F_{\text{кон}}$ — начальная и конечная площади поперечного сечения прутка соответственно.



Фиг. 1. Микроструктура сплава Mg-1,1% Zn-1,7% Dy в литом состоянии (а), после гомогенизации (б) и после РК при $\varepsilon = 1,28$ (в) и $\varepsilon = 2,31$ (г)



Фиг. 2. Вольт-амперограммы (а) в тафельских координатах для сплава Mg-1,1% Zn-1,7% Dy в разных состояниях (электрод сравнения — Ag/AgCl) и сравнение результатов потенциодинамических испытаний (б): $E_{кор}$ — потенциал коррозии сплава; $j_{кор}$ — плотность тока коррозии

После РК при $\varepsilon = 1,28$ микроструктура сплава измельчается, внутри зерен формируются двойники деформации (фиг. 1, в). Средний размер зерна при этом составляет 30—40 мкм, а ширина двойников 2—5 мкм. Увеличение степени деформации ведет к дальнейшему измельчению микроструктуры (фиг. 1, г). После РК при $\varepsilon = 2,31$ формируется неоднородная по размеру микроструктура, в которой присутствуют как довольно крупные зерна (30—40 мкм), так и зоны с мелкими зернами размером 5—10 мкм.

На фиг. 2 и в табл. 2 представлены результаты исследования коррозионной стойкости сплава до и после РК.

Исследования электрохимической коррозии показали, что РК приводит к росту потенциала коррозии сплава ($E_{кор}$), что свидетельствует о повышении его стойкости к электрохимической коррозии. Так, в гомогенизированном состоянии потенциал коррозии сплава составлял -1550 ± 9 мВ. После РК при $\varepsilon = 1,28$ наблюдается снижение данного параметра до -1442 ± 23 мВ. Дальнейшее уве-

Таблица 2

Коррозионная стойкость* и скорость деградации
образцов сплава Mg-1,1% Zn-1,7% Dy в разных состояниях**

Обработка сплава	$E_{\text{кор}}$, мВ	$j_{\text{кор}}$, мкА/см ²	DR , мм/год
Гомогенизация	-1550±9	55,2±22,1	1,19±0,37
РК при $\varepsilon = 1,28$	-1442±23	48,7±20,7	2,23±0,41
РК при $\varepsilon = 2,31$	-1454±35	52,3±13,8	3,46±1,06

*Электрод сравнения — Ag/AgCl.

**См. формулу (1).

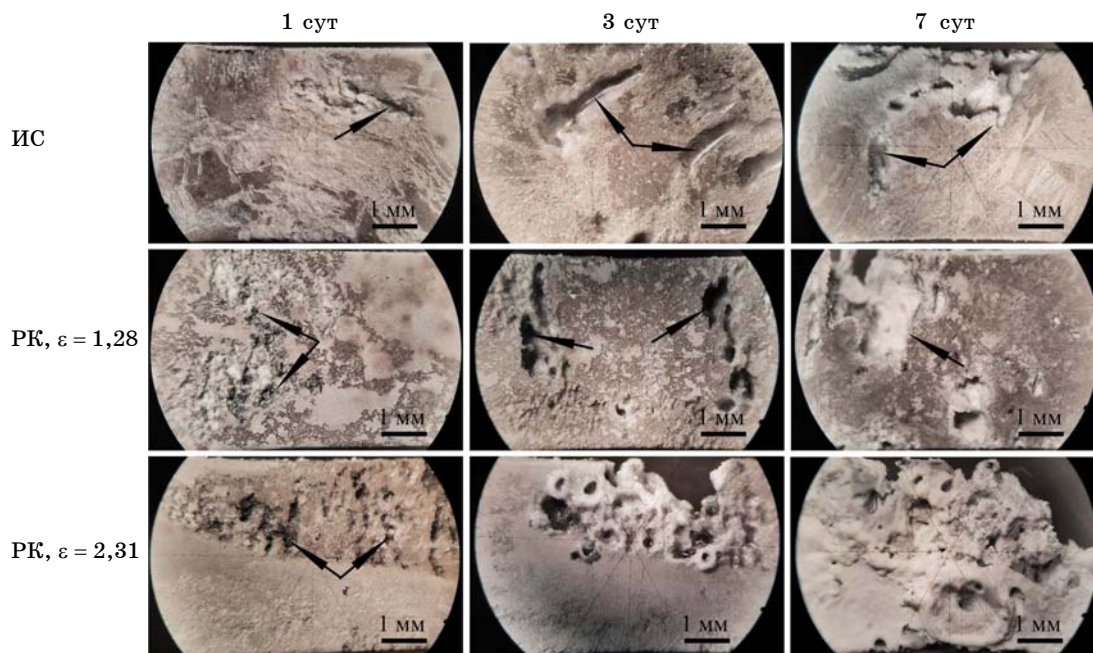
личение степени деформации при РК не оказывает влияния на потенциал коррозии сплава (-1454±35 мВ). При этом стоит отметить, что РК не оказывает влияния на плотность тока коррозии $j_{\text{кор}}$, отвечающую за скорость электрохимической коррозии. Для сплава в гомогенизированном состоянии плотность тока коррозии 55,2±22,1 мкА/см², после РК ее значения существенно не меняются и составляют 48,7±20,7 и 52,3±13,8 мкА/см² для $\varepsilon = 1,28$ и 2,31 соответственно.

Исследования стойкости сплава к химической коррозии показали несколько иной результат (см. табл. 2). В отличие от результатов исследования стойкости к электрохимической коррозии стойкость сплава к химической коррозии после РК снижается. В гомогенизированном состоянии скорость деградации $DR = 1,19 \pm 0,37$ мм/год, после РК при $\varepsilon = 1,28$ скорость деградации повышается до

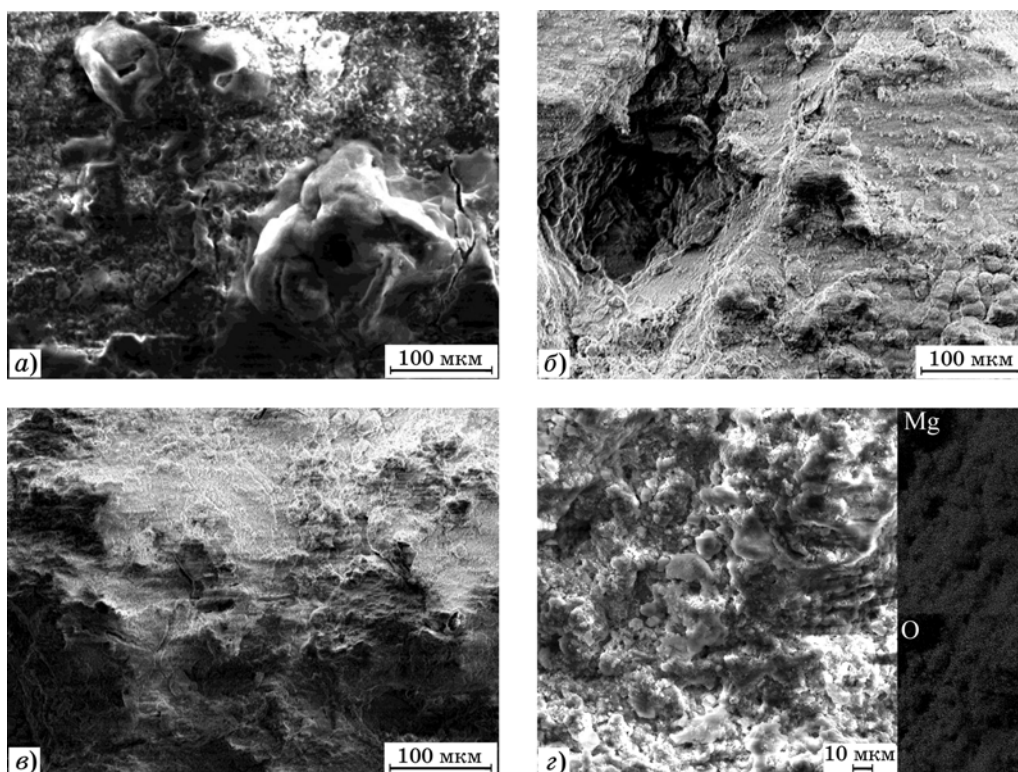
2,23±0,41 мм/год. В случае дальнейшего увеличения степени деформации до $\varepsilon = 2,31$ отмечен рост скорости деградации DR до 3,46±1,06 мм/год.

Вероятной причиной различия в результатах электрохимической и химической коррозии является длительность испытаний. Более долгосрочные иммерсионные испытания привели к сильной локализации коррозии, которая выражается в образовании питтинговых ям и дальнейшей ускоренной коррозии в этих местах. Схожую ситуацию наблюдали Роккала и др., которые показали, что в сплаве Mg-1% Zn-2% Dy, обработанном трением с перемешиванием, значения скорости деградации, измеренной электрохимическим и химическим методами, могут различаться на порядок [28].

На фиг. 3 приведены фотографии поверхности образцов сплава в разном состоянии



Фиг. 3. Поверхность образцов сплава до удаления продуктов коррозии после 1, 3 и 7 сут иммерсионного исследования на потерю массы. Стрелки указывают места локализации деградации сплава на образцах до (ИС — исходное состояние) и после РК



Фиг. 4. Внешний вид продуктов коррозии на образцах сплава в гомогенизированном состоянии (а) и после РК при $\varepsilon = 1,28$ (б) и $\varepsilon = 2,31$ (в) после 7 сут инкубации в растворе с 0,9% NaCl

после инкубации в растворе с 0,9% NaCl в течение 1, 3 и 7 сут. Можно заметить, что уже после 1 сут нахождения в растворе на поверхности образцов наблюдается локализация процесса коррозии, представленная питтингом. Стоит отметить, что наиболее выраженный питтинг наблюдается для образца сплава после РК при $\varepsilon = 2,31$. Увеличение длительности инкубации сплава приводит к росту очагов коррозии и их углублению. После 7 сут инкубации образцов сплава после РК при $\varepsilon = 1,28$ и $2,31$ наблюдалась потеря их целостности.

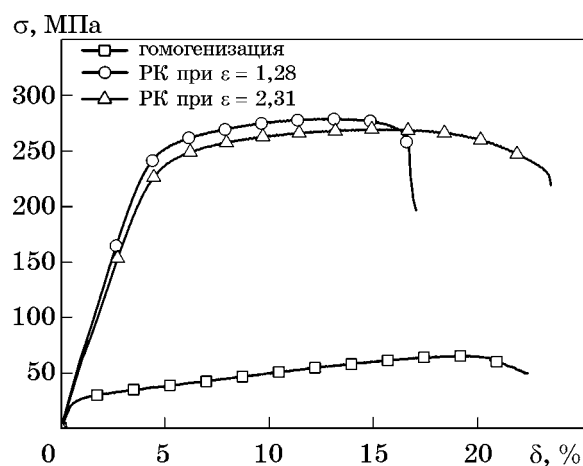
Исследования поверхности образцов после коррозионных испытаний методом сканирующей электронной микроскопии показали, что все образцы после инкубации в растворе покрыты плотной пленкой продуктов деградации (фиг. 4). В некоторых местах эта пленка имеет трещины и сколы. При исследовании состава этой пленки выявлено, что продуктами коррозии в основном являются магний и кислород (фиг. 4, з), т.е. пленка представляет собой главным образом оксид магния MgO.

Результаты исследования механических свойств сплава Mg-1,1% Zn-1,7% Dy до и после РК представлены в табл. 3 и на фиг. 5.

Таблица 3

Механические характеристики сплава
Mg-1,1% Zn-1,7% Dy в состояниях до и после РК

Обработка сплава	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %
Гомогенизация	25±3	70±13	23,1±5,1
РК при $\varepsilon = 1,28$	216±4	273±7	14,0±2,9
РК при $\varepsilon = 2,31$	219±1	267±4	21,1±1,6



Фиг. 5. Диаграммы растяжения образцов сплава Mg-1,1% Zn-1,7% Dy в состояниях после разных видов обработки. На осях: σ — напряжение; δ — деформация (относительное удлинение)

Механические свойства и скорость деградации сплавов на основе магния в разных состояниях

Сплав	Обработка сплава	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	DR, мм/год	Ссылка
Mg-1,1% Zn- 1,7% Dy	Гомогенизация	25±3	70±13	23,1±5,1	1,19±0,37	Текущее исследование » »
	РК при $\varepsilon = 1,28$	216±4	273±7	14,0±2,9	2,23±0,41	
	РК при $\varepsilon = 2,31$	219±1	267±4	21,1±1,6	3,46±1,06	
Mg-2,5% Zn- 0,5% Dy (ат.%)	Экструзия	300	338	19,5	—	[34]
Mg-10% Gd-2% Y-0,5% Zn-0,3% Zr	Ковка	210	308	7,5	—	[35]
	Ковка + 250 °С, 10 ч	253	356	7,2	—	[35]
Mg-5,7% Zn-0,5% Ca-0,5% Ce/La	Экструзия	270,2±6,0	311,1±7,0	14,8±0,8	1,23	[36]
Mg-2,8% Y-2,1% Zn-0,18% Zr	Экструзия	206±5,5	305±5,6	18,2±4	—	[37]
Mg-1% Zn- 2% Dy	Литое	—	—	—	5,41	[28]
	FSP*	—	—	—	1,88	
Mg-2Dy-0,5Zn (ат.%)	Экструзия	287	321	11,6	—	[38]
	Экструзия +100 °С	250	316	13	—	[38]

*FSP — Обработка трением с перемешиванием.

Измельчение микроструктуры после РК приводит к существенному упрочнению сплава Mg-1,1% Zn-1,7% Dy. В гомогенизированном состоянии условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ сплава составляет 25±3 МПа, предел прочности $\sigma_B = 70±13$ МПа, а относительное удлинение $\delta = 23,1±5,1\%$. После РК при $\varepsilon = 1,28$ отмечается рост $\sigma_{0,2}$ и σ_B до 216±4 и 273±7 МПа соответственно. Однако измельчение микроструктуры вызывает существенное падение пластичности сплава (до $\delta = 14,0±2,9\%$). Увеличение степени деформации до $\varepsilon = 2,31$ не вызывает дальнейшего роста прочности сплава ($\sigma_{0,2} = 219±1$ МПа, $\sigma_B = 267±4$ МПа), однако повышает его пластичность ($\delta = 21,1±1,6\%$). Вероятной причиной такого поведения могут служить изменения, происходящие в текстуре сплава в процессе РК. Ранее было показано, что формирование острой наклоненной базисной текстуры, сопровождающееся заметной активизацией призматического скольжения, приводит к росту пластичности сплава Mg-1,0% Zn-0,3% Ca после равноканального углового прессования [30]. Схожие результаты приведены в работе [19] для сплава Mg-1,03% Zn-0,66% Ca после РК. Такие же текстурные изменения могут служить причиной снижения прочностных характеристик магниевых сплавов, наиболее сильно отражаясь на пределе текучести [31—33].

В табл. 4 представлены данные, полученные в настоящей работе, в сравнении с результатами более ранних исследований. Сравнение показало, что РК — перспективный способ упрочнения сплавов на основе

магния. Полученные нами результаты в целом сопоставимы с уровнем свойств, достигнутых ранее на схожих сплавах. Так, экструзия сплава Mg-2,5% Zn-0,5% Dy (ат.%) с более высоким, чем у нас, содержанием цинка и диспрозия привела к росту его прочности до 338 МПа при схожем уровне пластичности [34]. Ковка с последующим старением высоколегированного сплава Mg-10% Gd-2% Y-0,5% Zn-0,3% Zr привела к росту прочности сплава до 356 МПа, но существенно снизила его пластичность [35]. Экструзия сплавов системы Mg-Zn-PЗЭ позволяет достичь прочности в районе 300—320 МПа [36—38].

Резюмируя полученные данные, можно заключить, что РК — многообещающий способ получения высокопрочного состояния медицинских магниевых сплавов. В случае сплава Mg-1,1% Zn-1,7% Dy РК при $\varepsilon = 1,28$ позволяет значительно повысить прочность без существенной потери стойкости как к электрохимической, так и к химической коррозии. При этом повышение степени деформации до $\varepsilon = 2,31$, несмотря на отсутствие влияния на прочность, приводит к росту пластичности сплава, что важно для дальнейшего использования сплава. Увеличение относительного удлинения позволит изготовить из сплава изделия разных конфигураций и назначения, требующие запаса прочности и пластичности, например, реберные скобы. Вариативность скорости деградации также позволит расширить направления использования сплава. Например, высокая скорость деградации, полученная для сплава Mg-1,1% Zn-

1,7% Dy после РК при $\varepsilon = 2,31$, позволит использовать его для создания устройств, предназначенных для отсроченного внесения терапевтических препаратов [3].

Выводы. 1. Ротационнаяковка (РК) при степени деформации $\varepsilon = 1,28$ приводит к уменьшению размера зерна в структуре сплава Mg-1,1% Zn- 1,7% Dy от 300—400 до 30—40 мкм. В результате повышения степени деформации до $\varepsilon = 2,31$ формируется неоднородная по размеру микроструктура, в которой присутствуют зерна размером как 30—40 мкм, так и 5—10 мкм.

2. Измельчение микроструктуры после РК способствует повышению стойкости к электрохимической коррозии изученного сплава, что выражается в снижении потенциала коррозии. При этом плотность тока коррозии не зависит от обработки.

3. После РК при $\varepsilon = 1,28$ скорость деградации сплава возрастает с $1,19 \pm 0,37$ до $2,23 \pm 0,41$ мм/год. Увеличение степени деформации до $\varepsilon = 2,31$ ведет к дальнейшему росту скорости деградации DR до $3,46 \pm 1,06$ мм/год.

4. В результате РК при $\varepsilon = 1,28$ существенно возрастает прочность сплава ($\sigma_{0,2}$ от 25 ± 3 до 216 ± 4 МПа; σ_b от 70 ± 13 до 273 ± 7 МПа) при снижении его пластичности (изменение δ от $23,1 \pm 5,1$ до $14,0 \pm 2,9\%$). При дальнейшем повышении степени деформации до $\varepsilon = 2,31$ прочность сплава не возрастает ($\sigma_{0,2} = 219 \pm 1$ МПа, $\sigma_b = 267 \pm 4$ МПа), но его пластичность повышается до значения в исходном состоянии ($\delta = 21,1 \pm 1,6\%$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zan, R. Research hotspots and trends of biodegradable magnesium and its alloys / R. Zan, S. Shen, Y. Huang, H. Yu, Y. Liu, S. Yang, B. Zheng, Z. Gong, W. Wang, X. Zhang, T. Suo, H. Liu // Smart Mater. Medicine. 2023. J. Pre-proof. <https://doi.org/10.1016/j.smaim.2023.01.002>
2. Zerankeshi, M.M. Effects of heat treatment on the corrosion behavior and mechanical properties of biodegradable Mg alloys / M.M. Zerankeshi, R. Alizadeh, E. Gerashi, M. Asadollahi, T.G. Langdon // J. Magnesium and Alloys. 2022. V.10. Is.7. P.1737—1785. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.04.010>
3. Yusop, A.H.M. Drug-device systems based on biodegradable metals for bone applications: Potential, development and challenges / A.H.M. Yusop, M.N. Sarfian, F.S. Januddi, H. Nur // Biocybernetics and Biomedical Eng. 2023. V.43. Is.1. P.42—57. <https://doi.org/10.1016/j.bbe.2022.11.002>
4. Grimm, M. Influence of the microstructure on the corrosion behaviour of cast Mg-Al alloys / M. Grimm, A. Lohmüller, R.F. Singer, S. Virtanen // Corros. Sci.

2019. V.155. P.195—208. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.04.024>
5. Romzi, M.A.F. Effect of zinc (Zn) on the microstructure and corrosion behaviour of magnesium (Mg) / M.A.F. Romzi, J. Alias, M.I.M. Ramli // Mater. Today : Proceed. 2022. V.48. Is.6. P.1873—1879. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.261>
6. Metalnikov, P. The relation between Mn additions, microstructure and corrosion behavior of new wrought Mg-5Al alloys / P. Metalnikov, G. Ben-Hamu, Y. Templeman, K.S. Shin, L. Meshi // Mater. Characterization. 2018. V.145. P.101—115. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.08.033>
7. Yang, L. Mechanical and corrosion properties of binary Mg-Dy alloys for medical applications / L. Yang, Y. Huang, Q. Peng, F. Feyerabend, K.U. Kainer, R. Willumeit, N. Hort // Mater. Sci. Eng. : B. 2011. V.176. Is.20. P.1827—1834. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.02.025>
8. Liu, X. Influence of yttrium element on the corrosion behaviors of Mg-Y binary magnesium alloy / X. Liu, D. Shan, Y. Song, E.-h. Han // J. Magnesium Alloys. 2017. V.5. Is.1. P.26—34. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2016.12.002>
9. Zhao, X. A Comparison of corrosion behavior in saline environment : rare earth metals (Y, Nd, Gd, Dy) for alloying of biodegradable magnesium alloys / X. Zhao, L.-l. Shi, J. Xu // J. Mater. Sci. Technol. 2013. V.29. Is.9. P.781—787. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.05.017>
10. Feyerabend, F. Evaluation of short-term effects of rare earth and other elements used in magnesium alloys on primary cells and cell lines / F. Feyerabend, J. Fischer, J. Holtz, F. Witte, R. Willumeit, H. Dröcker, C. Vogt, N. Hort // Acta Biomaterialia. 2010. V.6. Is.5. P.1834—1842. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.09.024>
11. Walker, J. Magnesium biomaterials for orthopedic application : A review from a biological perspective / J. Walker, S. Shadanbaz, T.B. Woodfield, M.P. Staiger, G.J. Dias // J. Biomedical Mater. Res. Pt. B : Applied Biomaterials. 2014. V.102. P.1316—1331. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33113>
12. Flaten, T. Geographical associations between aluminium in drinking water and death rates with dementia (including Alzheimer's disease), Parkinson's disease and amyotrophic lateral sclerosis in Norway / T. Flaten // Environ Geochem Health. 1990. V.12. P.152—167. <https://doi.org/10.1007/BF01734064>
13. Wills, M. Aluminium poisoning : Dialysis, encephalopathy, osteomalacia and anaemia / M. Wills, J. Savory // Lancet. 1983. V.2. P.29—34. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(83\)90014-4](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(83)90014-4)
14. Flaten, T. Aluminium as a risk factor in Alzheimer's disease, with emphasis on drinking water / T. Flaten // Brain Res. Bull. 2001. V.55. P.187—196. [https://doi.org/10.1016/S0361-9230\(01\)00459-2](https://doi.org/10.1016/S0361-9230(01)00459-2)
15. Yang, H. Alloying design of biodegradable zinc as promising bone implants for load-bearing applications / H. Yang, B. Jia, Z. Zhang, X. Qu, G. Li, W. Lin, D. Zhu, K. Dai, Y. Zheng // Nature Communications. 2020. V.11. Is.1. P.401. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-14153-7>
16. Mousavizadeh, S.M. Effect of Mn addition on corrosion and biocompatibility characteristics of a new biodegradable Mg-1Ca-2Zn-1RE alloy / S.M. Mousavizadeh, S.H. Tabaian // Metals Mater. Intern.

2021. V.27. P.5074—5081. <https://doi.org/10.1007/s12540-020-00885-5>
17. Li, Z. The development of binary Mg-Ca alloys for use as biodegradable materials within bone / Z. Li, X. Gu, S. Lou, Y. Zheng // *Biomaterials*. 2008. V.29. Is.10. P.1329—1344. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.12.021>
18. Straumal, B. The effect of equal-channel angular pressing on microstructure, mechanical properties, and biodegradation behavior of magnesium alloyed with silver and gadolinium / B. Straumal, N. Martynenko, D. Temralieva, V. Serebryany, N. Tabachkova, I. Shechtinin, N. Anisimova, M. Kiselevskiy, A. Kolyanova, G. Raab, R. Willumeit-Romer, S. Dobatkin, Y. Estrin // *Crystals*. 2020. V.10. Is.10. Art.918. <https://doi.org/10.3390/cryst10100918>
19. Martynenko, N. Improving the property profile of a bioresorbable Mg-Y-Nd-Zr alloy by deformation treatments / N. Martynenko, E. Lukyanova, N. Anisimova, M. Kiselevskiy, V. Serebryany, N. Yurchenko, G. Raab, N. Birbilis, G. Salishchev, S. Dobatkin, Y. Estrin // *Materialia*. 2020. V.13. Art.100841. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100841>
20. Gao, M. Enhancing mechanical property and corrosion resistance of Mg-Zn-Nd alloy wire by a combination of SPD techniques, extrusion and hot drawing / M. Gao, I.P. Etim, K. Yang, L. Tan, Z. Ma // *Mater. Sci. Eng. A*. 2022. V.829. Art.142058. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142058>
21. Horky, J. Improving mechanical properties of lean Mg-Zn-Ca alloy for absorbable implants via double equal channel angular pressing (D-ECAP) / J. Horky, K. Bryla, M. Krystian, G. Mozdzen, B. Mingler, L. Sajti // *Mater. Sci. Eng. A*. 2021. V.826. Art.142002. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142002>
22. Martynenko, N. Structure, mechanical characteristics, biodegradation, and in vitro cytotoxicity of magnesium alloy ZX11 processed by rotary swaging / N. Martynenko, N. Anisimova, M. Kiselevskiy, N. Tabachkova, D. Temralieva, D. Prosvirnin, V. Terentiev, A. Koltugin, V. Belov, M. Morosov, V. Yusupov, S. Dobatkin, Y. Estrin // *J. Magnesium and Alloys*. 2020. V.8. Is.4. P.1038—1046. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.08.008>
23. Fu, Q. Investigating the combined effects of wide stacking faults and grain size on the mechanical properties and corrosion resistance of high-purity Mg / Q. Fu, C. Wang, C. Wu, Y. Wu, X. Dai, W. Jin, B. Guo, M. Song, W. Li, Z. Yu // *J. Alloys and Compounds*. 2022. V.927. Art.167018. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167018>
24. Alkhazraji, H. Enhanced fatigue strength of commercially pure Ti processed by rotary swaging / H. Alkhazraji, E. El-Danaf, M. Wollmann, Lothar Wagner // *Advanc. Mater. Sci. Eng.* 2015. V.2015. Art.301837. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/301837>
25. Trojanova, Z. Fatigue in an AZ31 alloy subjected to rotary swaging / Z. Trojanova, Z. Drozd, K. Halmešová, J. Džugan, T. Hofrichterová, P. Palček, P. Minárik, T. Škraban, F. Nový // *Materials*. 2022. V.15(21). P.7541. <https://doi.org/10.3390/ma15217541>
26. Kostova, I. New samarium(iii), gadolinium(iii), and dysprosium(iii) complexes of coumarin-3-carboxylic acid as antiproliferative agents / I. Kostova, G. Momekov, P. Stancheva // *Metal-Based Drugs*. 2007. V.2007. P.15925. DOI : 10.1155/2007/15925.
27. ASTM G31-21; Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2004.
28. Rokkala, U. Tailoring surface characteristics of bioabsorbable Mg-Zn-Dy alloy using friction stir processing for improved wettability and degradation behavior / U. Rokkala, S. Bontha, M.R. Ramesh, V.K. Balla, A. Srinivasan, S. V. Kailas // *J. Mater. Res. Technol.* 2021. V.12. P.1530—1542. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.057>
29. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : в 3 т. Т.2 / Н.П. Лякишев. — М. : Машиностроение, 1997. 1023 с.
30. Martynenko, N. Effect of equal channel angular pressing on structure, texture, mechanical and in-service properties of a biodegradable magnesium alloy / N. Martynenko, E. Lukyanova, V. Serebryany, D. Prosvirnin, V. Terentiev, G. Raab, S. Dobatkin, Y. Estrin // *Mater. Letters*. 2019. V.238. P.218—221. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.12.024>
31. Estrin, Y. The effect of equal-channel angular pressing on the microstructure, the mechanical and corrosion properties and the anti-tumor activity of magnesium alloyed with silver / Y. Estrin, N. Martynenko, N. Anisimova, D. Temralieva, M. Kiselevskiy, V. Serebryany, G. Raab, B. Straumal, B. Wiese, R. Willumeit-Romer, S. Dobatkin // *Materials*. 2019. V.12. Is.23. Art.3832. <https://doi.org/10.3390/ma12233832>
32. Agnew, S.R. Enhanced ductility in strongly textured magnesium produced by equal channel angular processing / S.R. Agnew, J.A. Horton, T.M. Lillo, D.W. Brown // *Scripta Materialia*. 2004. V.50. Is.3. P.377—381. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2003.10.006>
33. Akbaripناه, F. Microstructural homogeneity, texture, tensile and shear behavior of AM60 magnesium alloy produced by extrusion and equal channel angular pressing / F. Akbaripناه, F. Fereshteh-Saniee, R. Mahmudi, H. Kim // *Mater. Design*. 2013. V.43. P.31—39. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.06.051>
34. Somekawa, H. High strength and fracture toughness balances in extruded Mg-Zn-Re alloys by dispersion of quasicrystalline phase particles / H. Somekawa, A. Singh, Y. Osawa, T. Mukai // *Mater. Trans.* 2008. V.49. Is.9. P.1947—1952. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MAW200804>
35. Xu, W.C. Precipitates formed in the as-forged Mg-Zn-RE alloy during ageing process at 250 °C / W.C. Xu, X.Z. Han, D.B. Shan // *Mater. Characterization*. 2013. V.75. P.176—183. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2012.09.009>
36. Tong, L.B. Microstructures, mechanical properties and corrosion resistances of extruded Mg-Zn-Ca-xCe/La alloys / L.B. Tong, Q.X. Zhang, Z.H. Jiang, J.B. Zhang, J. Meng, L.R. Cheng, H.J. Zhang // *J. Mechan. Behavior of Biomedical Mater.* 2016. V.62. P.57—70. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.04.038>
37. Zhang, Z. Microstructures, mechanical properties and corrosion behaviors of Mg-Y-Zn- Zr alloys with specific Y/Zn mole ratios / Z. Zhang, X. Liu, W. Hu, J. Li, Q. Le, L. Bao, Z. Zhu, J. Cui // *J. Alloys and Compounds*. 2015. V.624. P.116—125. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.177>
38. Bi, G. Microstructure and mechanical properties of an extruded Mg-2Dy-0.5Zn alloy / G. Bi, D. Fang, W. Zhang, J. Sudagar, Q. Zhang, J. Lian, Z. Jiang // *J. Mater. Sci. Technol.* 2012. V.28. Is.6. P.543—551. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(12\)60095-4](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(12)60095-4)



ДОРОГИЕ ЧИТАТЕЛИ!

Журнал «Металлы» (формат 60×88¹/₈, 3 выпуска в полугодие) в розничную продажу не поступает, распространяется на территории Российской Федерации и стран СНГ по объединенным каталогам «Пресса России» агентства «Книга-Сервис»:

- Газеты и журналы — индекс 70358;
- НОПИ — индекс 70358.

Подписка на журнал принимается в любом почтовом отделении. Подписку можно оформить и непосредственно через ООО НПП «ЭЛИЗ» (в редакции журнала) с любого очередного номера. В этом случае получить номер журнала «Металлы» можно в редакции сразу после выхода его из печати.

Телефон для справок: 8 (499) 135-96-78.

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*
Компьютерная верстка: *В.В. Березников, А.М. Трофименко*

Подписано к печати 12.05.2023 г. Дата выхода в свет 24.05.2023 г. Формат 60×88¹/₈
Усл.печ.л. 10,76 Уч.-изд.л. 11,0 Тираж 21 экз. Бесплатно Зак.26

Издатель: Российская академия наук, 119991, Москва, Ленинский проспект, 14.
Исполнитель по госконтракту №4У-ЭА-130-22 «Объединенная редакция», 109028, Москва, Подкопаевский пер., д. 5, каб. 6
Издательство ООО НПП «ЭЛИЗ», 119334, Москва, Ленинский проспект, 49.
Типография «Роликс», 117105, Москва, Нагорный проезд, 7.