



ISSN 0869-5733

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

МЕТАЛЛЫ

2024 6



НАУКА
— 1727 —

МЕТАЛЛЫ

научно - технический журнал

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Зав. редакцией Л.А.Левченкова

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

МЕТАЛЛЫ

№6

НОЯБРЬ—ДЕКАБРЬ • 2024

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

СОДЕРЖАНИЕ

Агафонов Д.Г., Садыхов Г.Б., Олюнина Т.В., Михайлова А.Б., Румянцева С.Б. Изучение фазового состава редкометального шлака, полученного при восстановительном обжиге руды Чуктуконского месторождения	3
Локшин Э.П., Тареева О.А. О разложении бадделеитового концентрата фторсодержащими растворами	11
Ковалев И.А., Дробаха Г.С., Кочанов Г.П., Рогова А.Н., Ситников А.И., Шокодько А.В., Шевцов С.В., Дёмин К.Ю., Ашмарин А.А., Огарков А.И., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Нитридизация металлической пары Ti-Zr и оценка термоЭДС синтезированного керамического образца.....	18
Румянцев Б.А., Григорович К.В., Андреева Н.А., Володько С.С., Касимцев А.В., Юдин С.Н., Гурьянов А.М., Евстратов Е.В. Исследование форм присутствия кислорода в порошковом интерметаллиде Cr_2Ta , синтезированном гидридно-кальциевым методом	31
Жемков А.А., Ем А.Ю., Морозов А.О., Румянцева С.Б., Демин К.Ю., Комолова О.А., Григорович К.В., Тимохин А.С., Зырянов А.О., Дагман А.И. Анализ образования и модифицирования неметаллических включений при производстве динамной стали	41
Винтайкин Б.Е., Черенков Я.В., Смирнов А.Е. Особенности формирования фазового состояния и структуры быстрорежущей стали Р18 при вакуумном азотировании	49
Зеер Г.М., Зеленкова Е.Г., Шубин А.А., Королёва Ю.П., Кучинский М.Ю. Исследование диффузионного соединения твердого сплава ВК6 и стали 45 через порошковые слои Ni/Co	57
Басков Ф.А., Логачев И.А., Бычкова М.Я., Логинов П.А., Левашов Е.А. Особенности структуры и свойств жаропрочного никелевого сплава АЖК, полученного методом селективного лазерного сплавления.....	67
Ботвина Л.Р., Болотников А.И., Левин В.П., Демина Ю.А., Тютин М.Р., Белецкий Е.Н., Синев И.О. Особенности деформации и разрушения нержавеющей стали с разным размером зерен	75
Батталов Т.Х., Галкин В.И. Изучение напряженно-деформированного состояния в технологическом подпоре при гибке алюминиевого профиля двутаврового сечения на трехвалковой машине	87
Спивак Л.В., Щепина Н.Е. Мультиплетный характер аустенитизации стали 07Х3ГНМ и явление термической наследственности	95
Дудоров М.В., Дрозин А.Д., Рошин В.Е., Жеребцов Д.А., Морозов Р.С., Вяткин Г.П. Рост кристаллов в переохлажденных эвтектических расплавах на базе системы Fe-V	101
Алфавитный указатель.....	107

УДК 622.349.3

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА РЕДКОМЕТАЛЬНОГО ШЛАКА, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ ОБЖИГЕ РУДЫ ЧУКТУКОНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ¹

©2024 г. Д.Г. Агафонов, Г.Б. Садыхов, Т.В. Олюнина, А.Б. Михайлова, С.Б. Румянцева

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
E-mail: agafonov-1802@mail.ru

Поступила в редакцию 26 июня 2024 г.

После доработки 16 сентября 2024 г. принята к публикации 25 сентября 2024 г.

Исследован фазовый состав ниобий-редкоземельного шлака при восстановительном обжиге высокожелезистой редкометальной руды Чуктуконского месторождения — одного из самых богатых источников ниобия и редкоземельных металлов (РЗМ) в России. Установлено, что при восстановительном обжиге (1400 °С) образуются четыре основные фазы: бетафит $\text{Ca}_2(\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{O}_8$, брито-лит $\text{Ca}_4(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr})(\text{Si}, \text{P})_6\text{O}_{26}$, шпинель с общей формулой $(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Mg})(\text{Al}, \text{V})_2\text{O}_4$ и стекловидная матрица. С увеличением расхода твердого восстановителя (кокса) с 11 до 17% массы руды меняется количественное соотношение фаз редкометального шлака, в то время как фазовый состав остается неизменным. По мере увеличения добавки кокса количество марганцевой шпинели и бритолита в шлаке (без учета стекловидной фазы) уменьшается соответственно с 46 до 27 и с 42 до 34%, а количество бетафита, наоборот, увеличивается с 12 до 39%. По данным микронного анализа ниобий и титан сосредоточены в бетафите и стекловидной матрице. Редкоземельные элементы распределяются по всем фазам кроме шпинели, которая не разлагается минеральными кислотами даже при высоких температурах в автоклавных условиях. Показано, что в результате удаления железа и фосфора в составе чугуна шлак, получающийся при восстановлении руды, становится в 5—6 раз более богатым редкими и редкоземельными элементами по сравнению с рудой. Это приводит к снижению материальных потоков при дальнейшем сернокислотном выщелачивании шлака с извлечением РЗМ в раствор и концентрированием ниобия и титана в остатке.

Ключевые слова: редкоземельные металлы; ниобий; Чуктуконское месторождение; восстановительный обжиг; ниобий-редкоземельный шлак; фазовый состав.

Чуктуконское месторождение (Красноярский край, Россия) — уникальный источник ниобия и редкоземельных металлов (РЗМ), потребление которых в высокотехнологичных материалах неуклонно растет [1, 2]. Руды этого месторождения содержат до 1,5% Nb_2O_5 и 7% $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$, что сопоставимо с рудами богатого ниобиевого месторождения Араша (Бразилия) и крупнейшего редкоземельного месторождения Баюнь-Обо (Китай) [3]. Однако простота добычи и низкая себестоимость переработки бразильского и китайского редкометального сырья привели к монополизации Бразилией и Китаем рынка ниобия и РЗМ [4]. При ужесточении условий

импорта в РФ возникла реальная угроза для развития многих гражданских и военных отраслей промышленности. Принимаемые в связи с этим меры направлены на увеличение внутреннего потребления РЗМ и развитие собственной редкометальной промышленности — от добычи сырья до получения готовой продукции для перспективных технологий [5].

Сложный минеральный состав и отсутствие эффективных технологических решений по обогащению высокожелезистых руд Чуктуконского месторождения требуют нового технологического подхода к разработке комплексной схемы их переработки [6—8]. Для этого в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (ИМЕТ РАН) разрабатывается новая технология

¹Работа выполнена по государственному заданию №075-00320-24-00.

Таблица 1

**Химический состав исследованной пробы руды
Чуктуконского месторождения, %**

Компонент	%	Компонент	%
Al ₂ O ₃	2,64	ThO ₂	<0,05
BaO	0,20	TiO ₂	0,42
CaO	0,28	V ₂ O ₅	0,11
Fe ₂ O ₃	66,97	ZnO	0,92
MgO	0,20	ZrO ₂	0,03
MnO	2,44	CeO ₂	1,89
Na ₂ O	0,22	Gd ₂ O ₃	0,06
Nb ₂ O ₅	1,03	La ₂ O ₃	0,99
P ₂ O ₅	3,55	Nd ₂ O ₃	0,79
SiO ₂	1,63	Pr ₂ O ₃	0,15
SrO	0,27	Y ₂ O ₃	0,13

Таблица 2

Химический состав золы кокса, %

Компонент	%	Компонент	%
SiO ₂	57,89	SrO	0,15
Al ₂ O ₃	23,65	V ₂ O ₅	0,07
Fe ₂ O ₃	7,12	MnO	0,067
CaO	2,87	ZrO ₂	0,06
MgO	1,72	Cr ₂ O ₃	0,02
K ₂ O	1,55	S	<0,02
Na ₂ O	1,19	Nb ₂ O ₅	<0,01
TiO ₂	1,13	Y ₂ O ₃	0,009
P ₂ O ₃	0,27	П.п.п.	0,76
BaO	0,19		

комплексной переработки руд Чуктуконского месторождения, направленная на получение ниобиевого, редкоземельного и марганцевого концентратов, а также высокофосфористого чугуна. Ранее в работе [9] были проведены исследования по восстановительному обжигу чуктуконской руды твердым восстановителем (коксом) с получением редкометалльного шлака и фосфористого чугуна. Проба этой руды имела следующий состав², %: Fe₂O₃ 64,80; MnO 7,10; Al₂O₃ 3,06; P₂O₅ 4,14; CaO 2,42; ΣTR₂O₃ 3,66; Nb₂O₅ 1,54; TiO₂ 1,20. Основными фазами шлака после восстановительного обжига при 1400 °С были фазы со структурой лопарита и перовскита, марганцевая шпинель и стекловидная фаза. В лопарите и перовските концентрируется основное количество ниобия и титана, а редкие земли распределены по всем образующимся фазам кроме марганцевой шпинели. Однако при ином содержании некоторых элементов в руде, например кальция и титана, при тех же условиях восстановительного обжига в ниобий-редкоземельном шлаке возможно образование других фаз. Формирование нового фазового состава может повлиять на технологические показатели при дальнейшей гидрометаллургической переработке шлака, в частности на извлечение РЗМ, ниобия и марганца в конечные продукты.

В связи с этим целью данной работы было изучение фазового состава шлака, полученного при восстановительном обжиге пробы высокожелезистой чуктуконской руды с разным количеством углеродного восстановителя, в сравнении с данными [9].

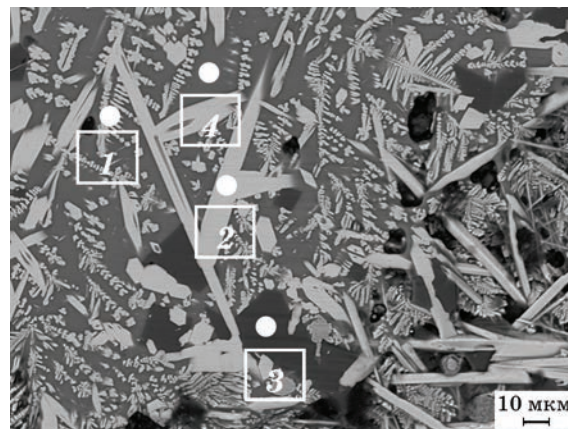
Материалы и методика исследований. Исследования проводились на пробе руды, химический состав которой представлен в табл. 1. Основными железосодержащими минералами этой пробы являются гётит (FeOOH) и гематит (Fe₂O₃). Марганец и ниобий находятся соответственно в Ва-псиломелане (BaMn₅O₁₀·H₂O) и Ва-Sr-пирохлоре ((Ba,Sr)Nb₂O₆(OH)), РЗМ входят в состав фосфатов — флоренсита (LaAl₃(PO₄)₂(OH)₆) и монацита ((Ce,La,...)PO₄). В отличие от пробы руды, использованной в работе [9], данная проба имеет более низкое содержание кальция, марганца и титана (см. табл. 1).

²Здесь и далее по тексту статьи содержание компонентов и фаз в мас. %.

В исследованиях в качестве твердого восстановителя использовали кокс крупностью –0,1 мм и зольностью 11% (табл. 2). Добавляемый кокс смешивали с измельченной РЗМ-рудой в количестве от 11 до 17% ее массы. Полученную шихту брикетировали на гидравлическом прессе при давлении пресования 550 МПа с получением брикета массой 14 г. Образец помещали в алундовый тигель на угольную подложку и подвергали восстановительному обжигу в вертикальной трубчатой электропечи при температуре 1400 °С. Длительность нагрева с 1000 до 1400 °С составляла 10 мин с последующей выдержкой при заданной температуре 10 мин для лучшего разделения металла и шлака. Полученные образцы шлака измельчали и исследовали методами оптического, РФА, микрозондового и химического анализов. Оптический и микрозондовый анализы проводили с помощью электронного микроскопа Joel JXA-iSP 100. Для проведения РФА использовали дифрактометр Tongda 3700. Количественный химический состав шлака

определяли методом рентгенофлуоресцентного спектрального анализа (спектрометр MagiX PRO PANalytical).

Результаты исследований и их обсуждение. Шлак, полученный при восстановительном обжиге чукуконских руд, представляет собой искусственное редкометальное сырье. Согласно оптическому анализу образцов все шлаки имеют практически одинаковый фазовый состав. Они состоят из трех кристаллических фаз: бетафита, бритолита и шпинели, находящихся в стекле. Их содержание меняется в зависимости от количества добавленного восстановителя. На фиг. 1 представлена микроструктура шлака, полученного при восстановительном обжиге. Так, по данным РФА количество шпинели в шлаке уменьшается с 46 до 27% с увеличением количества восстановителя от 11 до 17% (табл. 3). При расходе кокса 13—17% основной кристаллической фазой является бетафит. Шлак, полученный при минимальном расходе кокса (11% массы руды), содержит около 10% монацита, который остается в руде. Это связано с недостаточным количеством углерода, необходимого для восстановления рудных фаз (фиг. 2).

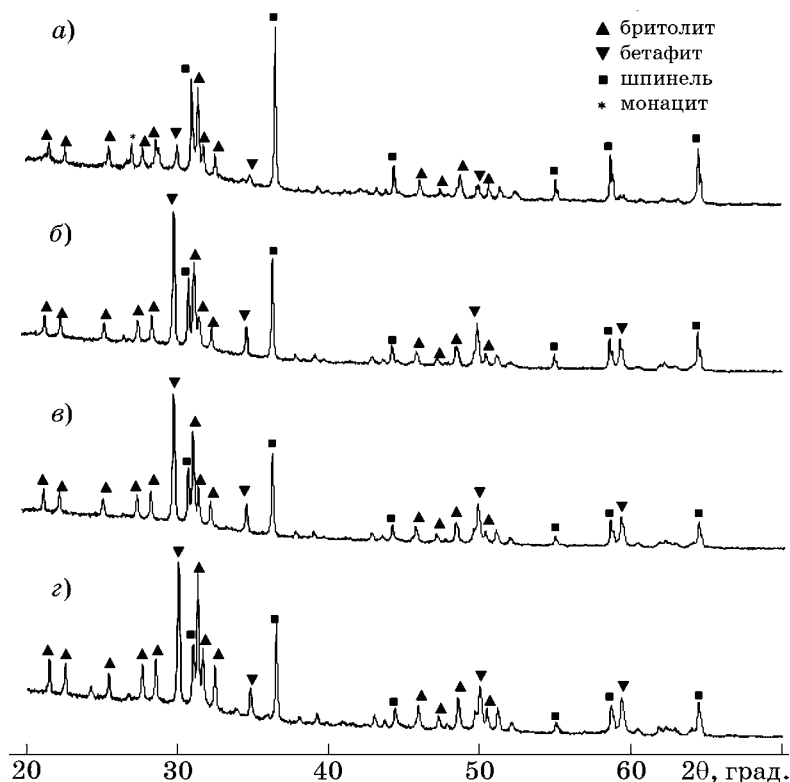


Фиг. 1. Микроструктура шлака: 1 — бетафит; 2 — бритолит; 3 — шпинель; 4 — стекло

Таблица 3

Содержание фаз в шлаках, полученных при 1400 °С с выдержкой 10 мин (без учета стекловидной фазы)

Расход кокса, % массы руды	Содержание фазы, %			
	бетафит	бритолит	шпинель	монацит
11	12	42	46	10
13	50	25	25	—
15	42	31	27	—
17	39	34	27	—



Фиг. 2. Дифрактограммы шлаков, полученных восстановительным обжигом (1400 °С, 10 мин) при расходе кокса от массы руды 11 (а), 13 (б), 15 (в) и 17% (г)

Таблица 4

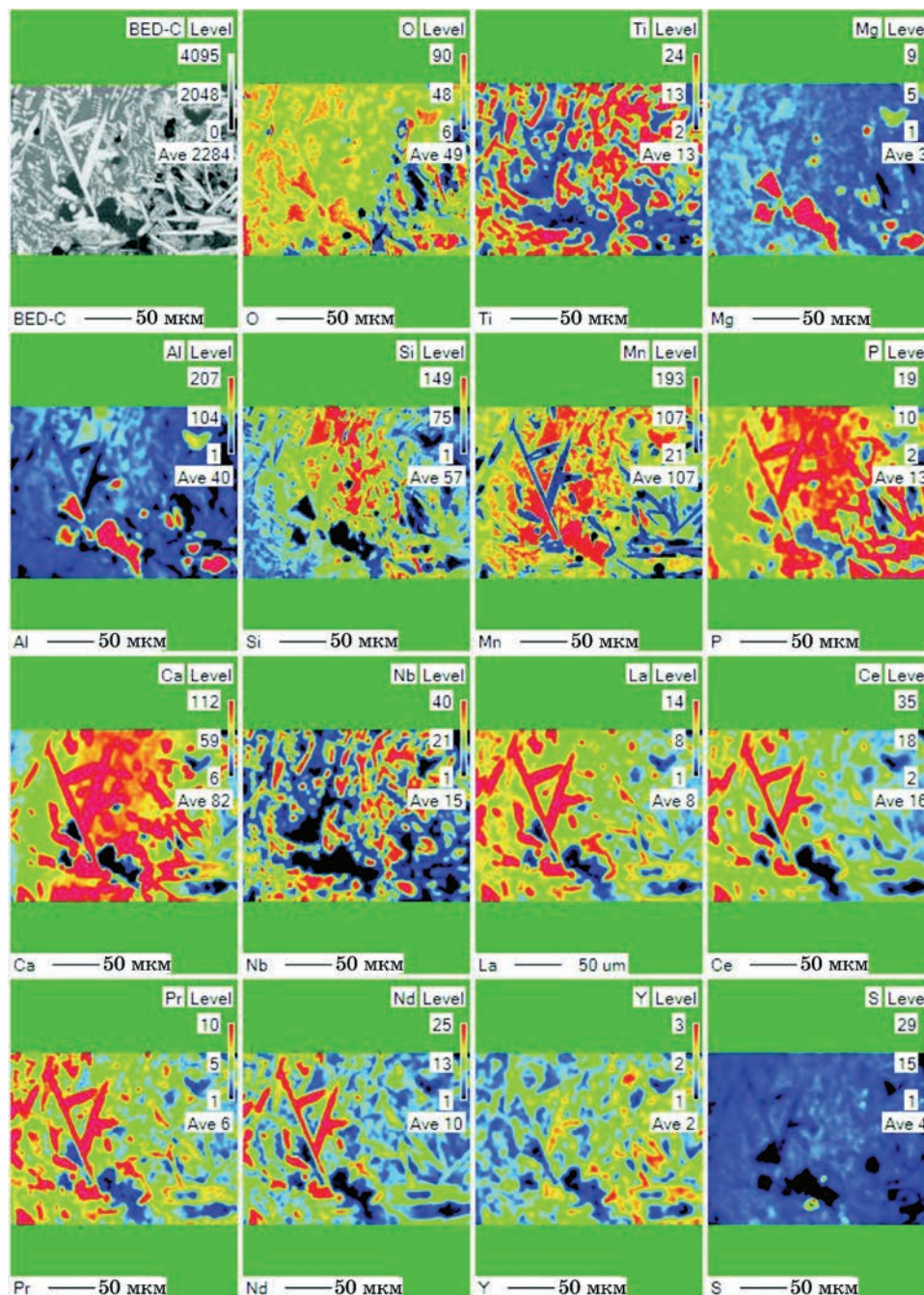
Химический состав, %, фаз шлака в зависимости от расхода кокса при восстановительном обжиге чулунконской руды

Расход кокса, %	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	MnO	FeO	BaO	SrO	Nb ₂ O ₅	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃
Стекло																	
11	0,58	9,12	23,52	4,55	3,52	2,82	—	16,05	8,15	3,53	2,52	7,67	—	5,67	9,62	1,62	4,44
13	0,37	15,58	28,57	2,58	3,04	—	—	18,83	8,03	4,16	3,81	—	—	4,75	5,21	1,28	1,07
15	0,12	16,86	25,94	0,52	3,70	1,23	—	16,06	3,67	4,48	3,38	6,05	—	4,84	7,70	2,39	4,61
17	0,43	18,24	24,74	—	3,72	2,10	—	17,61	1,10	3,72	2,95	7,14	—	5,24	8,16	0,65	1,77
Шпинель																	
11	4,62	52,90	—	—	—	0,56	3,23	15,33	24,62	—	—	—	—	—	—	—	—
13	5,28	53,54	—	—	—	0,42	1,78	23,52	15,45	—	—	—	—	—	—	—	—
15	8,34	53,89	—	—	—	—	3,79	24,78	9,21	—	—	—	—	—	—	—	—
17	7,92	56,22	—	—	—	0,73	1,98	28,07	5,10	—	—	—	—	—	—	—	—
Бритолит																	
11	—	0,04	16,94	6,64	8,26	—	—	2,83	0,31	—	—	—	0,82	15,29	31,59	4,15	12,46
13	—	—	19,35	3,19	6,58	—	0,47	1,39	—	—	0,42	—	1,40	16,61	33,38	4,41	12,62
15	—	—	20,63	1,44	5,80	—	—	0,97	—	—	1,98	—	2,21	16,77	33,83	4,31	11,96
17	—	—	22,01	0,40	5,81	—	—	0,80	—	—	1,21	0,10	1,47	17,38	34,35	4,63	11,78
Бетафит																	
11	—	—	—	—	3,18	12,07	—	13,63	4,43	—	—	28,89	0,30	7,58	19,00	2,48	8,32
13	—	—	—	—	2,54	12,16	—	11,52	3,09	—	—	30,89	1,31	8,18	19,23	2,64	8,45
15	—	—	—	—	4,30	10,99	—	17,41	3,06	—	—	25,88	0,54	8,54	19,01	2,87	7,44
17	—	—	—	—	2,90	12,22	—	10,56	—	—	—	32,29	1,00	7,25	20,48	2,40	10,93

По результатам микронзондового анализа *стекловидная фаза* имеет очень богатый химический состав, представленный практически всеми элементами, которые находятся в руде (табл. 4). С увеличением расхода восстановителя содержание FeO в стекле уменьшается с 8,15 до 1,10%, а содержание P_2O_5 — с 4,55 до 0,52%, что связано с восстановлением этих элементов до металла. Содержание других элементов остается примерно одинаковым вне зависимости от количества восстановителя.

Шпинель представлена черными в оптике кристаллами кубического габитуса разного размера. Ее состав можно выразить формулой $(Mn,Fe,Mg)(Al,V)_2O_4$. Содержание FeO в шпинели уменьшается с 24,62 до 5,1% из-за восстановления железа в чугун, а содержание MgO и MnO возрастает с увеличением расхода кокса, содержание Al_2O_3 , V_2O_5 и TiO_2 остается практически неизменным (табл. 4).

Фаза *бритолита* относится к силикофосфатам редкоземельных элементов — редкий



Фиг. 3. Результаты элементного картирования по площади шлифа образца шлака

Химический состав шлака, %

Компонент	%	Компонент	%
Al ₂ O ₃	16,79	ThO ₂	<0,01
BaO	1,10	TiO ₂	2,37
CaO	1,82	V ₂ O ₅	0,48
Fe _{ТВ}	4,56	ZnO	0,04
MgO	1,26	ZrO ₂	0,16
MnO	13,20	CeO ₂	10,16
Na ₂ O	1,29	La ₂ O ₃	5,32
Nb ₂ O ₅	5,26	Nd ₂ O ₃	4,25
P ₂ O ₅	0,47	Pr ₂ O ₃	0,81
SiO ₂	15,13	Y ₂ O ₃	0,70
SrO	1,47		

тип соединений, относящийся к группе апатита [10,11]. Состав бритолита, образующегося в шлаках при восстановлении руды, можно представить формулой $\text{Ca}_4(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr})(\text{Si}, \text{P})_6\text{O}_{26}$. В основном выделения бритолита представляют собой длиннопризматические кристаллы разных размеров. Химический состав бритолита практически одинаковый для всех образцов за исключением содержания кремния и фосфора (см. табл. 4). Содержание SiO₂ возрастает с 16,94 до 22,01%, а содержание P₂O₅ снижается с 6,64 до 0,4% вследствие увеличения степени восстановления фосфора и его перехода в чугун.

Бетафит относится к группе пироклора с общей формулой $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$, где А — Са, TR; В — Nb, Ti, Fe, Mn [12]. В условиях высокотемпературного обжига образуются редкоземельные бетафиты, но без добавочных анионов OH⁻ и F⁻ с формулой $\text{A}_2\text{B}_3\text{O}_8$. По данным микроскопического анализа в шлифах бетафит представлен в основном очень мелкими дендритными кристаллами. Они могут образовывать выделения в стекле в виде «облаков», состоящих из мелких (~1 мкм) дендритов. Химический состав бетафита с увеличением расхода кокса практически не изменяется (см. табл. 4). Основными его элементами являются ниобий (28—32% Nb₂O₅), титан (11—12% TiO₂), марганец (10—17% MnO) и церий (19—20% CeO₂).

Монацит представляет собой фосфат РЗМ с формулой $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr})\text{PO}_4$ и содержит примерно 29% P₂O₅, 38% CeO₂, 22% La₂O₃. Данная фаза присутствует только в шлаке, полученном при минимальной добавке восстановителя (11%).

Для визуальной оценки распределения элементов по фазам шлака было проведено элементное картирование по площади шлифа образца шлака, полученного при восстановительном обжиге руды с расходом кокса 13% (фиг. 3). Результаты картирования подтверждают, что основное количество РЗМ сосредоточено в стекле, бритолите и бетафите. Ниобий и титан в основном связаны с бетафитом и стеклом. Недовосстановленный фосфор распределен между стеклом и бритолитом. Марганец находится практически во всех присутствующих фазах.

Таким образом, увеличение расхода кокса на восстановительный обжиг руды практически не влияет на фазовый состав нио-

бий-редкоземельного шлака. Однако при этом уменьшается количество шпинели из-за восстановления железа, присутствующего в данной фазе. Ниобий, титан и РЗМ распределены между всеми фазами кроме шпинельной, которая не разлагается минеральными кислотами при любых условиях. В табл. 5 представлен химический состав шлака, полученного при восстановительном обжиге руды при 1400 °С с расходом кокса 15% массы руды. Его сравнение с химическим составом исходной руды показывает, что содержание ниобия, РЗМ и марганца в шлаке увеличилось в 5—6 раз, что заметно упрощает дальнейшую обработку шлака соляной кислотой. Стоит отметить, что в отличие от результатов работы [9] в шлаке вместо фаз лопарита и перовскита в стекловидной матрице образуются фазы бритолита и бетафита. Стекловидная матрица и бритолит легко разлагаются в разбавленных растворах соляной кислоты уже при атмосферных условиях. Однако бетафит, в котором концентрируется основное количество ниобия, титана и РЗМ, вскрывается только при более высоких давлениях и температурах (выше 200 °С) [13]. Аналогичное поведение наблюдается при разложении лопарита и перовскита [14].

После солянокислотной обработки измельченного шлака в раствор переходят РЗМ и марганец, которые в дальнейшем методом дробного осаждения извлекаются в виде карбонатов [15]. Ниобий-титановый остаток направляется на обескремнивание разбавленным раствором NaOH для удаления выпавшего аморфного кремнезема при солянокислотном выщелачивании шлака. После ще-

лочного выщелачивания остатков в основном состоит из оксидов ниобия и титана, а также неразлагаемой минеральными кислотами марганцевой шпинели. С учетом того, что шпинель проявляет слабомагнитные свойства, одним из вариантов ее удаления из обескремненного остатка может стать мокрая магнитная сепарация с выделением шпинели в магнитную, а оксидов ниобия и титана в немагнитную фракции. Применение данного процесса позволит выделить оксидный ниобий-титановый концентрат, пригодный для хлорирования по известной технологии и дальнейшего получения из хлоридов металлических ниобия и титана. Для доизвлечения марганца и алюминия выделенную марганцевую шпинель можно направить на переработку по способу спекания с содой.

Выводы. 1. Исследован процесс восстановительного обжига высокожелезистой ниобий-редкоземельной руды Чуктуконского месторождения при температуре 1400 °С и длительности выдержки 10 мин с разным расходом твердого восстановителя (кокса). Установлено, что основными фазами образующегося при этом ниобий-редкоземельного шлака являются бетафит, бритолизит, стекло и марганцевая шпинель.

2. Выявлено, что расход кокса практически не влияет на фазовый состав редкометалльного шлака, но при этом оказывает влияние на количественное соотношение фаз в нем. С увеличением расхода кокса с 11 до 17% массы руды содержание шпинели в шлаке уменьшается с 45 до 27%, а количество бетафита, наоборот, растет с 12 до 39%.

3. Редкоземельные элементы присутствуют во всех фазах за исключением марганцевой шпинели. Ниобий и титан в шпинели также не обнаружены, что исключает дальнейшие потери этих элементов при солянокислотном выщелачивании шлака с извлечением РЗМ и марганца в раствор при концентрировании ниобия и титана в остатке.

4. В результате восстановления железа и фосфора руды с образованием фосфористого чугуна содержание РЗМ, ниобия и других элементов в шлаке, отделенном от чугуна, повышается в 5—6 раз, что во столько же раз уменьшит материальные потоки при дальнейшей гидрометаллургической переработке шлака с получением ниобий-титанового, марганцевого и РЗМ-концентратов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никулин, А.А. Металлы для высоких технологий: тенденции мирового рынка редкоземельных металлов / А.А. Никулин // Проблемы национальной стратегии. 2014. №1 (22). С.134—152.
2. Машковцев, Г.А. Минеральное сырье для металлов высоких технологий / Г.А. Машковцев, Л.З. Быховский, Т.Д. Онтеева // Разведка и охрана недр. 2020. №2. С.10—24.
3. Яценко, В.А. Особенности мирового рынка редкоземельных металлов / В.А. Яценко, Н.Ю. Самсонов, Я.В. Крюков // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2018. №6. С.68—72.
4. U.S. Geological Survey: Mineral Commodity Summaries 2023. 210 p.
5. Государственная программа Российской Федерации «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности». Подпрограмма 15. Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов. URL: <https://sudact.ru/law/rasporiazhenie-pravitelstva-rf-ot-29082013-n-1535-r/gosudarstvennaia-programma-rossiiskoi-federatsii-razvitie/podprogramma-15/> (дата обращения 05.04.24).
6. Кузьмин, В.И. Состав и структурные особенности редкометалльных руд Чуктуконского месторождения / В.И. Кузьмин, Н.В. Гудкова, Д.В. Кузьмин, А.М. Жижаев, Г.Н. Бондаренко, М.А. Мулагалеева, А.С. Романченко // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. №18. С.157—166.
7. Лихникевич, Е.Г. Минералогические критерии выбора технологии переработки руд редких металлов / Е.Г. Лихникевич, Е.Г. Ожогина, А.С. Фатов // Вестн. ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2019. №4. С.42—48.
8. Лихникевич, Е.Г. Опережающие минералогические исследования руд редких металлов — основа для прогнозирования технологических свойств и выбора оптимальных технологических решений: дис. ... докт. геол.- минерал. наук / Е.Г. Лихникевич. — М.: Всерос. науч.-исслед. ин-т мин. сырья им. Н.М. Федоровского. ФГБУ ВИМС. 2020. 180 с.
9. Садыхов, Г.Б. Исследования по восстановительному обжигу ниобий-редкоземельных руд Чуктуконского месторождения с получением фосфористого чугуна и ниобий-редкоземельного шлака / Г.Б. Садыхов, Д.Ю. Копьев, Д.Г. Агафонов, Т.В. Олюнина, К.Г. Анисонян, Е.Н. Левченко // Металлы. 2020. №3. С.3—13. — (G.B. Sadykhov, D.Yu. Kop'ev, D.G. Agafonov, T.V. Olyunina, K.G. Anisonyan, E.N. Levchenko, «Reducing Roasting of the Niobium-REM Ores of the Chuktukon Deposit with the Production of Phosphorus Cast Iron and Niobium-REM Slag». Russian Metallurgy (Metally). 2020. №5. P.507—516.)
10. Куприянова, И.И. Минералы группы бритолизита / И.И. Куприянова, Г.А. Сидоренко, М.А. Кудрина // Геология месторождений редких элементов. Редкоземельные силикаты. 1966. Вып.26. С.23—66.
11. Li, J. Innovative methodology to enrich britholite ($\text{Ca}_3\text{Ce}_2[(\text{Si},\text{P})\text{O}_4]_3\text{F}$) phase from rare-earth-rich slag by super gravity / J. Li, Z. Guo // Met. Mater. Trans. 2014. V.45. P.1272—1280.
12. Зеликман, А.Н. Ниобий и тантал / А.Н. Зеликман, Б.Г. Коршунов, А.В. Елютин, А.М. Захаров. — М.: Металлургия, 1990. 296 с.

13. *Агафонов, Д.Г.* Фазовое разложение при двустадийном солянокислотном выщелачивании ниобий-редкоземельного шлака, полученного при восстановительном обжиге редкометально-редкоземельной руды Чуктуконского месторождения / Д.Г. Агафонов, Д.Ю. Копьев, Г.Б. Садыхов // Редкие металлы и материалы на их основе : технологии, свойства и применение : Сб. тезисов 2-й Международной научно-практической конференции, посвященной памяти академика Н.П. Сажина. Москва. 2022. С.278, 279.
14. *Садыхов, Г.Б.* Особенности солянокислотного разложения ниобий-редкоземельного шлака, полученного при восстановительном обжиге редкоземельной руды Чуктуконского месторождения / Г.Б. Садыхов, Д.Ю. Копьев, Д.Г. Агафонов, Т.В. Олюнина, К.Г. Анисонян // Металлы. 2021. №4. С.3—10. — (G.B. Sadykhov, D.Yu. Kop'ev, D.G. Agafonov, T.V. Olyunina, K.G. Anisonyan, «Hydrochloric Acid Decomposition of the Niobium-Rare-Earth Slag Produced by Reducing Roasting of the Rare-Earth Ore from the Chuktukon Deposit». Russian Metallurgy (Metally). 2021. №7. P.809—815.)
15. *Агафонов, Д.Г.* Некоторые особенности дробного осаждения редкоземельных металлов и марганца из солянокислотных растворов карбонатом аммония / Д.Г. Агафонов, Г.Б. Садыхов, Т.В. Олюнина // Металлы. 2023. №6. С.3—8. — (D.G. Agafonov, G.B. Sadykhov, T.V. Olyunina, «Fractional Precipitation of Rare-Earth Metals and Manganese from Hydrochloric Acid Solutions by Ammonium Carbonate». Russian Metallurgy (Metally). 2023. №11. P.1577—1582.)

УДК 542.06'549:514.91'661:482

О РАЗЛОЖЕНИИ БАДДЕЛЕИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ РАСТВОРАМИ

©2024 г. Э.П. Локшин, О.А. Тареева

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева — обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр
Российской академии наук», Апатиты
E.mail: Lokshin.ep@gmail.com*

Поступила в редакцию 28 февраля 2024 г.

После доработки 20 сентября 2024 г. принята к публикации 25 сентября 2024 г.

Исследовано разложение бадделеитового концентрата фторсодержащими растворами. Показано, что разложение бадделеитового концентрата методом сорбционной конверсии в присутствии сульфокатионита более эффективно проходит в растворе фторида аммония, чем в растворе фторида натрия. Цирконий распределяется между маточным раствором (основная часть) и сорбентом (меньшая часть), что затрудняет практическую реализацию метода. Показано, что более целесообразно проводить разложение бадделеитового концентрата фтористоводородной кислотой, нейтрализовать полученный раствор гидроксидом аммония с получением гидроксида циркония и раствора фторида аммония, из последнего регенерировать фтористоводородную кислоту методом сорбционной конверсии.

Ключевые слова: бадделеитовый концентрат; разложение; фториды аммония и натрия; фтористоводородная кислота.

Металлический цирконий, его сплавы и некоторые соединения циркония в России получают из импортируемого цирконового концентрата. Единственным промышленно освоенным сырьевым источником циркония в стране пока является бадделеитовый концентрат. В настоящее время он используется без глубокой химической переработки для производства огнеупорных изделий и глазурей, либо экспортируется.

Диоксид циркония в бадделеитовом концентрате дороже, чем в цирконовом. Однако содержание циркония в бадделеитовом концентрате значительно больше, что определяет возможность снижения удельного расхода реагентов и количества требующих захоронения отвальных продуктов. Кроме того, имеется возможность попутного выделения присутствующих в бадделеитовом концентрате редких элементов, так как в полученном из рядовых руд товарном концентрате содержится¹ 0,6—0,8% Nb₂O₅, 0,18—0,23% Ta₂O₅ и 0,045—0,055% Sc₂O₃. В concentra-

те, полученном из руд «аномальной» зоны месторождения, содержание редких металлов еще выше. Поэтому бадделеитовый концентрат — конкурентоспособное сырье для производства разнообразной циркониевой химической продукции.

Основные трудности переработки бадделеитового концентрата на циркониевую продукцию связаны с высокой химической устойчивостью бадделеита. Разложение бадделеитовых концентратов предлагалось проводить спеканием с соединениями щелочных и щелочно-земельных металлов с получением легко растворяющихся в кислотах цирконатов, сплавлением с сульфатом аммония, серноокислотным вскрытием, хлорированием [1—9.]. Эти процессы требуют повышенных температур, большого расхода реагентов, коррозионно-стойких конструкционных материалов, приводят к образованию большого количества требующих захоронения отходов.

Для разложения бадделеитового концентрата исследовалось применение фторирующих реагентов [10—14]. Хотя в большинстве разрабатывавшихся процессов температуру удавалось снизить, существовали трудно ре-

¹Здесь и далее в статье содержание компонентов в мас.%. .

шаемые экономические, аппаратные и экологические проблемы. Среди них — разработка практически целесообразных методов регенерации фторирующих реагентов.

Цель данного исследования — разработка более эффективного способа разложения бадделеитового концентрата фторсодержащими реагентами.

Материалы и методика исследований. Объектом исследования служил бадделеитовый концентрат ПБ-ХОМ (порошок бадделеитовый химически очищенный, микронизированный) производства ОАО Ковдорского ГОКа по ТУ 1762-003-001.86759—2000. Концентрат представлял собой порошок с размером частиц 5—7 мкм, в его составе, %: $ZrO_2 + HfO_2$ не менее 99,3, а также не более: SiO_2 0,4; Fe_2O_3 0,09; TiO_2 0,1; P_2O_5 0,05; Al_2O_3 0,015; CaO 0,1; MgO 0,1; SO_3 0,07. Удельная эффективная радиоактивность $A_{эф}$ концентрата может достигать 2,6 кБк/кг, т.е. он относится к III классу материалов с повышенным содержанием природных радионуклидов [15].

При реализации метода сорбционной конверсии использовали сульфокатионит КУ-2-8чС (ГОСТ 20298—74), NH_4F (ГОСТ 4518—75, ч.д.а.), NaF (ГОСТ 4463—76, ч.), $KF \cdot 2H_2O$ (ГОСТ 20848—75, ч.д.а.), HF (ГОСТ 10484—78, х.ч.).

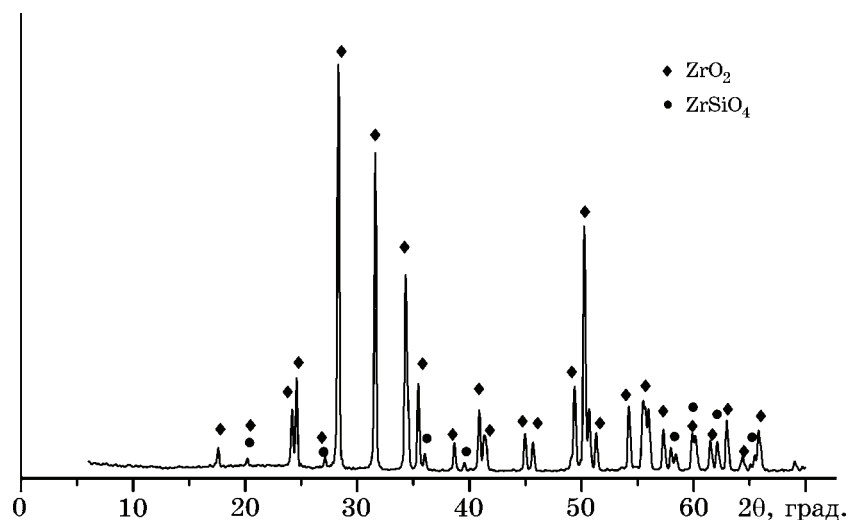
Эффективность разложения бадделеитового концентрата оценивали по величине убыли массы:

$$\Delta m = \frac{m_1 - m_2}{m_1} 100, \quad (1)$$

где m_1 , m_2 — массы соответственно исходного концентрата и полученного твердого остатка.

В отдельных опытах контролировали концентрацию в растворе циркония C_{ZrO_2} (в пересчете на оксид).

Растворы и твердые продукты анализировали на содержание катионов аттестованным² масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой (масс-спек-



Фиг. 1. Рентгенограмма бадделеитового концентрата

По данным рентгенофазового анализа (фиг. 1) в бадделеитовом концентрате содержится циркон.

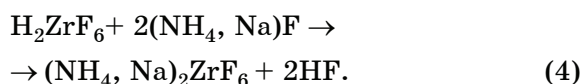
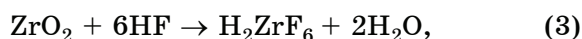
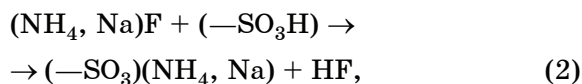
Для разложения бадделеитового концентрата использовали методы сорбционной конверсии в водных растворах фторидов натрия и аммония, растворения во фтористоводородной кислоте. Также проведена оценка возможности регенерации фтористоводородной кислоты из фторидов аммония и натрия методом сорбционной конверсии. Методика проведения экспериментов по сорбционной конверсии изложена в работе авторов [16].

рометр ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer)). Концентрацию фтора и свободных ионов водорода (pH) определяли потенциометрически (иономер лабораторный И-160МИ с измерительным фторид-селективным электродом CI-6728 производства PASCO scientific

²Свидетельство об аттестации методики измерений № 537/242-(01.00250)-2014 «Методика определения содержания редкоземельных элементов (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), натрия, калия, магния, кальция, алюминия, титана, железа, тория и урана методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой».

и измерительным электродом рН-201). Концентрацию SiO₂ определяли фотоколориметрическим методом.

Результаты исследования и их обсуждение. Предполагали, что в процессе сорбционной конверсии в водных растворах фторидов натрия и аммония разложение бадделеита возможно по следующим реакциям:



Теоретически необходимый расход сорбента определяется реакцией (2), фторирующего реагента — реакцией (4). Сорбент практически нужен только для сорбции катионов, содержащихся в используемых в процессе фторидах, так как в концентрате содержание щелочно- и редкоземельных металлов мало, а остальные в процессе разложения образуют фторсодержащие анионные комплексы.

Условия и результаты опытов приведены в табл. 1.

По данным рентгенофазового анализа остатки состояли только из бадделеита. Количество кремнезема в маточных растворах также указывало, что акцессорный циркон разлагался не хуже бадделеита. В составе полученных цирконийсодержащих растворов были гексафторциркониевая кислота и ее соли. Судя по величине рН, наличие значительных количеств фторгидроксильных соединений циркония маловероятно, так как даже при рН 4,35 в растворе с концентрацией 0,09 ммоль ZrF₆²⁻ доля «свободного» фтора составляла всего 36% [17].

При использовании в качестве фторирующего реагента NaF экспериментально найденная концентрация циркония в маточном растворе оказалась в 3 раза меньше расчетного значения, соответствующего полученной величине Δ*m* (опыт 8). Это определялось образованием малорастворимого Na₅Zr₂F₁₃ [18]. Одновременно в маточном растворе снижалось и содержание фтора с ожидаемой величины 23,1 до 10,0 г/л. При увеличении расхода сорбента возрастала эффективность разложения, повышая полноту сорбции натрия и тем препятствуя образованию Na₅Zr₂F₁₃.

При использовании в качестве фторирующего реагента NH₄F при прочих равных

Таблица 1

Зависимость степени разложения бадделеитового концентрата от условий проведения процесса (отношение объема раствора к массе концентрата Ж:Т = 40, температура 100 °С, длительность процесса 6 ч)

Опыт	Расход, %		Δm , %	C_{ZrO_2} , г/л		рН
	фтора	сорбента		эксперимент	расчет	
Фторирующий реагент NH_4F						
1	100	111	53,7	9,46	13,02	Н.а.
2	100	148	56,9	Н.а.	13,79	Н.а.
3	144	102	56,5	Н.а.	13,70	Н.а.
4	144	102	75,2	Н.а.	18,24	Н.а.
5	144	154	68,6	10.95	16,64	2,76
6	167	156	76,0	11.86	18,43	2,85
7*	167	156	70,9	Н.а.	17,72	3,1
Фторирующий реагент NaF						
8	100	111	31,3	2.43	7,58	Н.а.
9	100	185	56,0	Н.а.	13,58	2,57

*Остатки опытов 1—3. Н.а. — нет анализа.

условиях разложение бадделеитового концентрата проходило эффективнее, так как катион аммония сорбируется лучше катиона натрия, что определяет увеличение количества и концентрации HF, образующейся по реакции (2). Кроме того, растворимость в воде $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ значительно больше растворимости Na_2ZrF_6 . Однако в начале исследований (опыты 1—3) степень разложения не превышала 56,9%, при этом увеличение расходов фторирующего реагента и сорбента практически на результат не влияло.

Проверены две гипотезы о причинах недостаточного разложения концентрата. Первая гипотеза основывалась на том, что концентрат мог содержать различающиеся по составу и химической устойчивости формации бадделеита, полученные из основной части месторождения и из «аномальной» зоны [19]. Однако при сходных условиях проведения процесса остатки разлагались достаточно эффективно (опыт 7).

По второй гипотезе предположили, что загружавшийся на дно реактора тонкоизмельченный концентрат, плотность которого составляет до 6 г/см³, в условиях эксперимента перемешивался недостаточно полно. При изменении порядка загрузки, когда бадделеит загружался в середину сорбента (опыты 4—7), при прочих равных условиях эффективность разложения заметно возрастала (см. опыты 3 и 4). Таким образом, для проведения процесса необходимо использовать оборудование, обеспечивающее более эффективное перемешивание реагирующих компонентов.

Содержание в маточном растворе основных металлических компонентов приведено в табл. 2. Аналитически определенные концентрации циркония в маточных растворах были меньше рассчитанных по величинам Δm . Это относится и к содержанию фтора. Например, содержание фтора в маточном растворе опыта 1 составило 18,0 г/л, хотя, исходя из количества введенного реагента, должно было равняться 23,1 г/л. Это указывает на то, что часть циркония и фтора либо осаждалась на поверхности гранул сорбента в виде тонкодисперсной взвеси фторидов циркония, либо попадала в интермицеллярную жидкость гелевого сорбента. Малое содержание радионуклидов в растворе определялось низкой радиоактивностью использованной в экспериментах партии концентрата.

Таким образом, при использовании метода сорбционной конверсии возможно разложение бадделеитового концентрата с использованием растворов NH_4F . Основная часть циркония и сопутствующих ценных редких элементов (Sc, Nb, Ta) попадает в раствор. Сорбент переходит в NH_4^+ -форму. Из раствора цирконий, ниобий, тантал и большинство других металлов могут быть осаждены нейтрализацией аммиаком с получением раствора NH_4F , который годен для разложения бадделеитового концентрата. Однако сложность разделения содержащего цирконий раствора и сорбента снижает привлекательность этого подхода.

Исследовали разложение бадделеитового концентрата фтористоводородной кислотой.

Таблица 2

Содержание основных компонентов, мг/л, в маточных растворах разложения бадделеитового концентрата при использовании в качестве фторирующего реагента NH_4F

Компонент	Опыт*		Компонент	Опыт*	
	4	5		4	5
Na_2O	52	80	TiO_2	410	610
K_2O	38,3	39,3	ZrO_2	10056	9515
CaO	23,5	47,0	HfO_2	157,5	92
Al_2O_3	201,1	147,6	Nb_2O_5	67,9	49,5
Fe_2O_3	67,1	79,8	Ta_2O_5	7,86	7,44
Sc_2O_3	7,49	8,72	ThO_2	0,0005	0,0030
SiO_2	1330	820	UO_2	0,61	0,62

*Нумерация опытов соответствует приведенной в табл. 1.

Таблица 3

Влияние концентрации фтористоводородной кислоты на эффективность разложения бадделеитового концентрата и характеристики полученных растворов (температура 100 °С, длительность процесса 6 ч)

Показатель	Значение показателя при концентрации HF, мас. %					
	5	10	15	20	25	30
Δm , %	70,40	Н.а.	85,69	90,42	92,0	94,5
Содержание $H_2(Zr, HfF_6)$ в растворе: г/л	53,4	121,4	205,6	285,7	359,3	437,0
мас. %	5,65	—	19,82	25,99	33,62	40,07
Прореагировало HF, %	70,6	—	85,7	90,4	92,0	94,5

В табл. 3 приведены данные о степени растворения бадделеитового концентрата в стехиометрическом по реакции (3) количестве фтористоводородной кислоты разной концентрации. Опыты проводили при температуре 100 °С в течение 6 ч.

Согласно данным табл. 3 изменение концентрации HF от 5 до 30 мас. % привело к увеличению Δm , степени использования HF и концентрации в растворе фтористых кислот циркония (гафния).

Из фторидных растворов цирконий (гафний) может быть осажден аммиаком или его производными, гидроксидом натрия. В начале нейтрализации осаждаются основные фториды состава $KatZr(OH)_2F_3$, где Кат = NH_4 или Na. Не содержащий фтора гидроксид циркония образуется при pH12–13 [20].

Методом сорбционной конверсии оценили возможность регенерации фтористоводородной кислоты из фторидов аммония и натрия. Возможность эффективной сорбцион-

ной конверсии фторидов в достаточно концентрированные растворы фтористоводородной кислоты с использованием сульфокатионита определяется ее слабой диссоциацией (при комнатной температуре у HF константа диссоциации $K_a = 6,61 \cdot 10^{-4}$).

В водные растворы фторида аммония или натрия известной концентрации вводили заданное количество сульфокатионита КУ-2-8чС в H^+ -форме, выдерживали при комнатной температуре и перемешивании в течение 0,5 ч, фторсодержащий раствор отделяли. В полученном растворе анализировали остаточное содержание катионов NH_4^+ или Na^+ . Число молей образовавшегося в растворе фтористого водорода равнялось числу молей поглощенных сорбентом катионов NH_4^+ или Na^+ , поэтому степень конверсии рассчитывали как отношение количества поглощенных сорбентом катионов NH_4^+ или Na^+ к их исходному количеству. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

Эффективность сорбционной конверсии водных растворов фторидов аммония и натрия во фтористоводородную кислоту при комнатной температуре

Показатель	Фторид					
	NH_4F				NaF	
Концентрация, г/л: исходная	103	211	324	444	30,0	36,1*
конечная	6,52	6,66	7,26	20,76	2,39	0,73
Степень конверсии, %	93,7	96,8	97,8	95,3	92,0	98,0
Расход сорбента от стехиометрически необходимого, %	100,9	101	100,3	99,6	100,4	168
Степень заполнения сорбционной обменной емкости сорбента, %	92,6	95,8	97,4	95,7	91,6	59,7

*Длительность взаимодействия 1 ч.

Из данных табл. 4 следует, что даже при концентрациях фторидов, близких к их предельной растворимости в воде, и стехиометрическом расходе сорбента конверсия протекает эффективно. При этом эффективность конверсии NH_4F несколько выше, чем для NaF , поскольку катион NH_4^+ сорбируется сульфокатионитом лучше, чем катион Na^+ . Увеличение концентрации NH_4F в исходном растворе практически не влияло на степень конверсии и эффективность заполнения сорбционной обменной емкости сорбента

Найденные величины степени конверсии и эффективности заполнения сорбционной обменной емкости сорбента показывают, что при организации конверсии фторидов аммония и натрия в противоточном режиме возможно получение не содержащей аммония или натрия фтористоводородной кислоты при полном насыщении сульфокатионита катионами NH_4^+ или Na^+ .

Получение сульфокатионита КУ-2-8ЧС в H^+ -форме из сорбента в Na^+ -форме осуществимо обработкой раствором 10—5 мас. % HNO_3 [21]. Нами также показана возможность конверсии сорбента в NH_4^+ -форме в H^+ -форму.

На основании проведенных исследований и литературных данных предложена принципиальная технологическая схема разложения бадделеитового концентрата (фиг. 2).

По этой схеме бадделеитовый концентрат растворяют в HF при нагревании. Получен-

ный раствор нейтрализуют гидроксидом аммония. Нейтрализацию целесообразно проводить в две стадии (на фиг. 2 не показано): на первой при недостатке нейтрализующего реагента получают $\text{NH}_4\text{Zr}(\text{OH})_2\text{F}_3$ и направляемый на конверсию HF раствор NH_4F ; затем вводят остальное количество нейтрализующего реагента с получением гидроксида циркония и раствора, содержащего NH_4F и NH_4OH . Полученный на второй стадии нейтрализации раствор используют на первой стадии нейтрализации.

Принципиально возможен также вариант, при котором для осаждения гидроксида циркония используется гидроксид натрия.

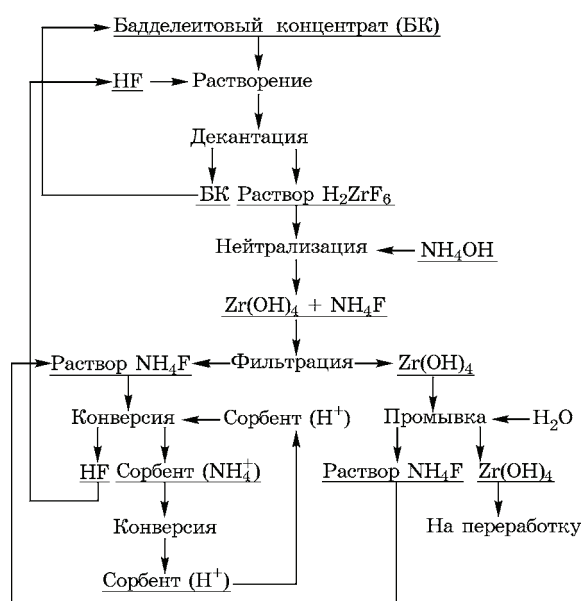
Отличительной особенностью регенерации HF являются проведение данной операции при комнатной температуре, что значительно упрощает аппаратное оформление этого процесса.

Осадок гидроксидов металлов может быть переработан на целевые продукты, например растворением в азотной кислоте и последующей жидкостной экстракцией [22].

Выводы. 1. Исследовано разложение бадделеитового концентрата фторсодержащими растворами. Найдено, что разложение бадделеитового концентрата методом сорбционной конверсии с использованием сульфокатионита и растворов фторидов натрия и аммония более эффективно протекает в растворах фторида аммония.

2. Особенностью сорбционной конверсии бадделеита в содержащих фтор растворах является попадание основной части ценных компонентов не в сорбент, а в маточный раствор, а также попадание части редких элементов (до 35,6%) в интермицеллярную жидкость сорбента. Это осложняет практическую реализацию метода, так как эффективное выделение перешедших в раствор редких элементов из мицеллярной жидкости сорбента достаточно труднорешаемая задача.

3. Предложен и обоснован новый подход, предусматривающий разложение бадделеитового концентрата фтористоводородной кислотой, осаждение гидроксидов циркония и сопутствующих редких металлов нейтрализацией гидроксидом аммония или натрия полученного фторидного раствора, регенерацию из растворов фторидов аммония или натрия фтористоводородной кислоты сорбцией катионов аммония или натрия сульфокатионита.



Фиг. 2. Принципиальная технологическая схема разложения бадделеитового концентрата

тионитом в H^+ -форме, регенерацию сорбентов в NH_4^+ - или Na^+ -формах в H^+ -форму.

4. Предложенная принципиальная технологическая схема обеспечивает разложение бадделеитового концентрата, простую регенерацию фторирующего реагента, практическое исключение образования жидких отходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коленкова, М.А.* Новое отечественное циркониевое сырье и способы его переработки / М.А. Коленкова, В.И. Шуменко, М.Н. Дорохина, Н.А. Сафуанова. — М. : ЦНИИцветмет экономики и информации, 1980. 47 с.
2. *Локшин, Э.П.* Взаимодействие бадделеита с нитратом и нитритом натрия / Э.П. Локшин, В.Н. Лебедев // ЖПХ. 2012. Т.85. №7. С.1033—1041. DOI : 10.1134/S1070427212070026.
3. *Колчин, И.В.* Исследование условий растворения и радиохимического выделения U и Th из бадделеита / И.В. Колчин, А.Д. Геденов, Ю.Г. Власов, А.К. Авениров // Радиохимия. 2012. Т.54. №4. С.324—327.
4. *Воскобойников, Н.Б.* Вскрытие бадделеита спеканием с оксидом кальция и модификаторами / Н.Б. Воскобойников, Г.С. Скиба, Л.А. Смирнова [и др.] // Технология минерального сырья и свойства соединений редких элементов. — Апатиты : КНЦ РАН, 1997. С.5—9.
5. Пат. СССР 735570 ; МПК C01G 25/06. Способ получения сульфата циркония / С.Г. Козин, И.Н. Паршин, А.М. Чекумарев, Г.А. Ягодин ; заявл. 26.03.1979 ; опубл. 25.05.1980. Б.И. №19.
6. Пат. СССР 1623958 ; МПК C 01 G 25/00. Способ вскрытия бадделеитового концентрата / М.М. Годнева, Д.Л. Мотов, Р.Ф. Охрименко [и др.] ; заявл. 27.02.1989 ; опубл. 30.01.1991. Б.И. №4.
7. *Мотов, Д.Л.* Технология бадделеита — природного ZrO_2 / Д.Л. Мотов, М.М. Годнева // Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов. Сырье, синтез, свойства : Докл. IV Всерос. конф. — Сыктывкар : Изд. УрО РАН, 2001. С.187, 188.
8. *Шуменко, В.Н.* Кинетика взаимодействия бадделеита с сульфатом аммония / В.Н. Шуменко, М.А. Коленкова, Л.В. Зверев // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1972. №4. С.68—71.
9. *Гаприндашвили, В.Н.* Хлорирование бадделеитового концентрата в расплаве солей щелочных металлов / В.Н. Гаприндашвили, Л.В. Багатурия, Ц.Г. Сулакадзе, Л.А. Цкалобадзе // Изв. АН Грузии. Сер. хим. 2003. Т.29. №1—2. С.111—115.
10. Пат. 2103400 РФ ; МПК C22B 34/14, 3/00. Способ переработки бадделеита / В.А. Томашов, Ю.А. Симонов, В.В. Челпанов, А.В. Елютин, Е.В. Голубев ; заявл. 03.04.1997 ; опубл. 27.01.1998. Бюл. №3.
11. Пат. 2116254 РФ ; МПК C01G 25/02. Способ получения диоксида циркония / Н.Б. Воскобойников, Г.С. Скиба, А.М. Калинин, Л.А. Носова ; заявл. 24.06.1997 ; опубл. 27.07.1998. Бюл. №21.
12. Пат. 2225361 РФ ; МПК C 01 G 25/00. Способ комплексной утилизации диоксида циркония и тетрафторида кремния / В.В. Гузев, А.Н. Дьяченко ; заявл. 08.07.2002 ; опубл. 10.03.2004. Бюл. 7.
13. Пат. 2297464 РФ ; МПК C 22 B 34/14; C 22 B 3/06. Способ переработки бадделеита / В.А. Патрушев ; заявл. 16.02.2005 ; опубл. 20.04.2007. Бюл. №11.
14. Пат. 2576710 РФ ; МПК C1. Способ бифторидной переработки редкого и редкоземельного минерального сырья / А.А. Гончаров, Ю.Д. Калашников, Е.И. Мельниченко, Д.В. Коваленко ; заявл. 08.10.2014 ; опубл. 10.03.2016. Бюл. №7.
15. Обращение с минеральным сырьем и материалами с повышенным содержанием природных радионуклидов. Санитарные правила и нормы СП-2.6.1.798-99. — М. : Минздрав России, 2000. 11 с.
16. *Локшин, Э.П.* Сорбционная конверсия эвдиалитового концентрата в азотнокислом растворе / Э.П. Локшин, О.А. Тареева // Металлы. 2020. №5. С.39—45. — (Lokshin E.P., Tareeva O.A. Decomposition of an eudialyte concentrate with nitric acid by sorption conversion // Russian Metallurgy (Metally), 2020. №9. P.964—970. DOI : 10/1134/S0036029520090086.)
17. *Локшин, Э.П.* Об очистке от фтора сточных вод, содержащих комплексные фториды алюминия и кремния / Э.П. Локшин, М.Л. Великов // ЖПХ. 2008. Т.81. №2. С.177—181.
18. *Тананаев, И.В.* Системы $\text{ZrF}_4\text{-Na(K, Rb, Cs)F-H}_2\text{O}$ / И.В. Тананаев, Л.С. Гузеева // Журн. неорганической химии. 1966. Т.11. №5. С.1096—1102.
19. *Левченко, Е.Н.* Минералогическая оценка аномальной зоны руд Ковдорского месторождения / Е.Н. Левченко, Г.И. Газалеева, И.А. Власов, Т.А. Бузунова // Разведка и охрана недр. 2018. №10. С.36—43.
20. *Шека, И.А.* Основные комплексные фториды циркония и гафния с калием / И.А. Шека, А.А. Ласточкина, Л.А. Малинко // Журн. неорганической химии. 1968. Т.13. №11. С.2974—2979.
21. *Локшин, Э.П.* Переработка апатитового концентрата методом сорбционной конверсии / Э.П. Локшин, О.А. Тареева, Т.А. Седнева. — Апатиты : Изд. ФИЦ КНЦ РАН, 2018. 64 с. DOI : 10.25702/KSC.978-5-91137-372-6.
22. *Лебедев, В.Н.* Получение цирконийсодержащих материалов для керамики и огнеупоров из бадделеитсодержащих продуктов АО «Ковдорский ГОК» / В.Н. Лебедев, Э.П. Локшин, В.П. Ляхов, Ф.Б. Кампель, В.Ф. Попович // Огнеупоры и техническая керамика. 2002. №11. С.34—40.

УДК 546.831+546.882

НИТРИДИЗАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПАРЫ Ti-Zr И ОЦЕНКА термоЭДС СИНТЕЗИРОВАННОГО КЕРАМИЧЕСКОГО ОБРАЗЦА¹

©2024 г. И.А. Ковалев, Г.С. Дробаха, Г.П. Кочанов, А.Н. Рогова, А.И. Ситников, А.В. Шокодько, С.В. Шевцов, К.Ю. Дёмин, А.А. Ашмарин, А.И. Огарков, А.С. Чернявский, К.А. Солнцев

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

Поступила в редакцию 28 декабря 2023 г.

После доработки 23 сентября 2024 г. принята к публикации 25 сентября 2024 г.

Контролируемой нитридизацией металлических пар Ti-Zr синтезированы керамические нитридные образцы заданных состава и формы. Установлены кинетические и вольт-амперные зависимости взаимодействия пар Ti-Zr с азотом. Взаимодействия индивидуальных металлов и области спая с азотом протекают по разным механизмам. Для чистых металлов формирование керамики, близкой к стехиометрическому составу, происходит через образование трех- и двухслойных градиентных структур. Нитридизация области спая, содержащего твердый раствор Ti-Zr, характеризуется параллельно протекающими процессами и определяется химическим сродством каждого металла к азоту. Скорость реакции циркония с азотом возрастает с уменьшением количества титана в твердом растворе. Образование нитрида титана приводит к распаду твердого раствора Ti-Zr, сопровождающемуся сепарацией металлического циркония на границах зерен в виде отдельной фазы с одновременным взаимным растворением образующихся твердых растворов азота в титане и цирконии, взаимным растворением нитридов и диффузией атомов азотированных металлов в противоположные «ветки» пары. Проведена оценка величины термоЭДС системы Ti-Zr разной степени азотирования в интервале температур от $-195,7$ до $+550$ °C. Установлены зависимости термоЭДС для градиентных и керамических структур. Нитридизованные пары Ti-Zr, содержащие разное количество азота, можно использовать в качестве керамических термоэлектрических преобразователей.

Ключевые слова: сплав; бинарные нитриды; термоэлектрические преобразователи; нитрид титана; нитрид циркония; окислительное конструирование; керамика.

Тугоплавкая керамика, обладающая хорошей электрической проводимостью, — перспективный материал для использования ее в качестве термоэлектрических преобразователей в источниках энергии и термометрии [1—4]. Принцип действия термоэлектрических преобразователей (термопар) основан на эффекте Зеебека, заключающемся в возникновении электрического тока в цепи, состоящей из двух разнородных материалов, контакты которых находятся при разных температурах. В настоящее время разработаны термопары с разнообразными характери-

стиками и в зависимости от свойств они широко используются в разных областях техники [1]. Наибольший интерес представляют термопары, работающие при сверхвысоких температурах (1300 — 2800 °C) [5].

Высокие коэффициенты электропроводности керамики на основе нитридов титана и циркония позволяют использовать материалы на их основе в качестве термоэлектрических преобразователей в области рабочей температуры вольфрам-рениевых термопар [6]. В литературных источниках представлены работы по использованию электропроводящей керамики на основе нитридов металлов подгрупп титана в качестве высокотемпературных проводников и материалов электродов [7—10], которые применяли в виде нановолокон, микросфер, пленок и напыленных на подложку покрытий. Информации о

¹Исследование выполнено за счет гранта Российского Научного Фонда (Проект № 23-13-00324) (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

термоэлектрических свойствах преобразователей на основе компактных керамических нитридов в доступной литературе не представлено, поэтому исследование термоэлектрических свойств керамических пар является важной научной задачей.

Нитриды титана и циркония характеризуются высокими температурой плавления и теплопроводностью, устойчивостью к коррозии и износу, стойкостью в агрессивных химических средах и высокой твердостью [7, 11–13]. Термодинамическое моделирование системы Ti-Zr-N, в том числе возможность неограниченного смешивания компонентов рассмотрены в статье [14]. Указанные свойства обуславливают востребованность нитридной керамики в машиностроении, металлообрабатывающей промышленности, энергетике, микроэлектронике и медицине, где нитридная керамика обычно используется в виде покрытий. Керамические изделия на основе нитридов создают методами компактирования порошков, которые вследствие сложности процесса спекания нитридов не позволяют получать массивные изделия сложной формы. Представленный ранее подход окислительного конструирования [15] дает возможность получать керамические изделия разной формы. Окислительным конструированием созданы керамические и композитные нитриды титана и циркония разной стехиометрии [16, 17].

В данной работе представлены результаты исследования материалов, которые могут быть использованы в качестве высокотемпературных преобразователей. Цель работы — синтез бинарных нитридов состава Ti-Zr и изучение их термоэлектрических характеристик.

Материалы и методика экспериментов. Для синтеза бинарных нитридов использовали прокат иодидного циркония и титана BT1-0 (ГОСТ 19807—91) в виде лент длиной 60 мм, сечением 3,0×0,3 мм, соединенных электродуговой сваркой неплавящимся электродом (TIG) в среде аргона особой чистоты марки 6,0. Для создания шва (спая) необходимой формы использовали легированные иттрием вольфрамовые электроды марки WY-20 с углами заточки от 60 до 90°.

Перед установкой заготовок в реактор образцы протравливали в растворе плавиковой кислоты и обезжиривали в ацетоне (ГОСТ 2603—79)

Нитридизацию образцов проводили в условиях резистивного быстрого (1000 °C/мин) нагрева в среде азота особой чистоты марки 6,0 (ГОСТ 10157—79) до 1900 °C. Образцы выдерживали при заданной температуре в течение 10, 50, 100, 150, 200, 250 и 300 мин. Температуру нитридизации спая и титана контролировали пирометром LumaSense IMPAC ISR 50-LO, а пирометром спектрального соотношения RXR PRO контролировали изменение температуры нитридизации циркония. Выбор температуры и контроля изотермичности процесса по титану обусловлен меньшей температурой плавления металлического титана и нитрида титана по сравнению с цирконием и его нитридом. В процессе синтеза контролировали изменение вольт-амперных характеристик.

Фазовый состав спав и порошковых проб нитридов определяли на вертикальном рентгеновском θ -2 θ дифрактометре XRD-6000 (фирма Shimadzu) в монохроматизированном медном излучении. Кристаллические фазы идентифицировали по банку данных [18].

Исследование морфологии поверхности поперечных сколов проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) LEO 1420 (Carl Zeiss).

Микроструктуру металлических и керамических образцов исследовали на оптическом инвертированном микроскопе Carl Zeiss Axio Observer 3 в белом поляризационном свете и дифференциально-интерференционном рельефном контрасте.

Состав фаз исследовали на электронном микроанализаторе Jeol JXA-iSP100, оснащенном детекторами вторичных (SE) и обратнорассеянных (BED-C) электронов, а также энергодисперсионным детектором характеристического рентгеновского излучения, возникающего при взаимодействии электронного пучка с образцом. Исследования проводили в режиме «точечный анализ» и «картирование», построением карты распределения концентраций элементов по поверхности образца.

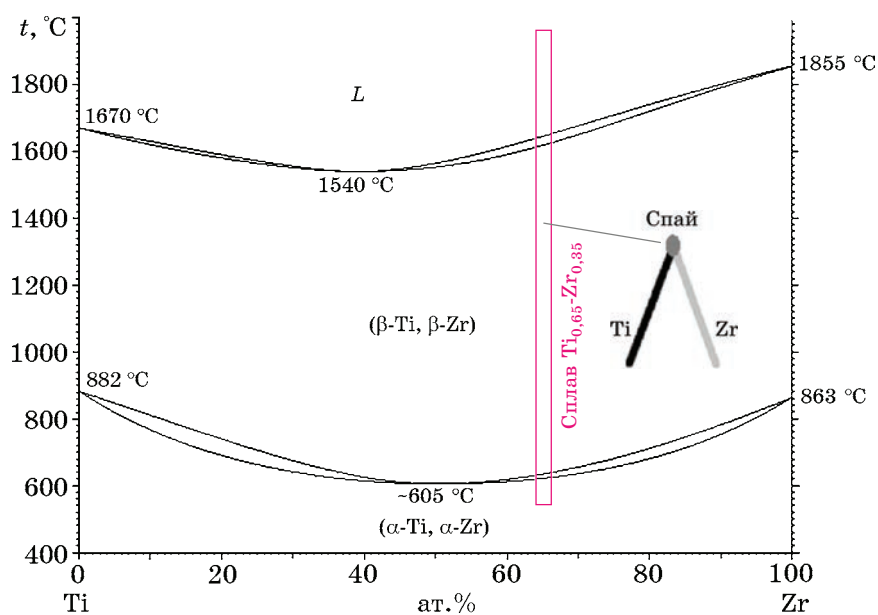
Испытания синтезированных материалов проводили в интервале температур от -195,7 до +550 °C. Для достижения нижнего предела температур исследуемые образцы состава Ti-Zr и Ti-Zr-N_{1-x} охлаждали в жидком азоте с последующим плавным нагревом среды до комнатной температуры; для достижения верхнего предела темпера-

туры образцы нагревали в трубчатой печи в среде аргона высокой частоты. Температуру среды при проведении испытаний контролировали хромель-алюмелевой термопарой типа ТХА.

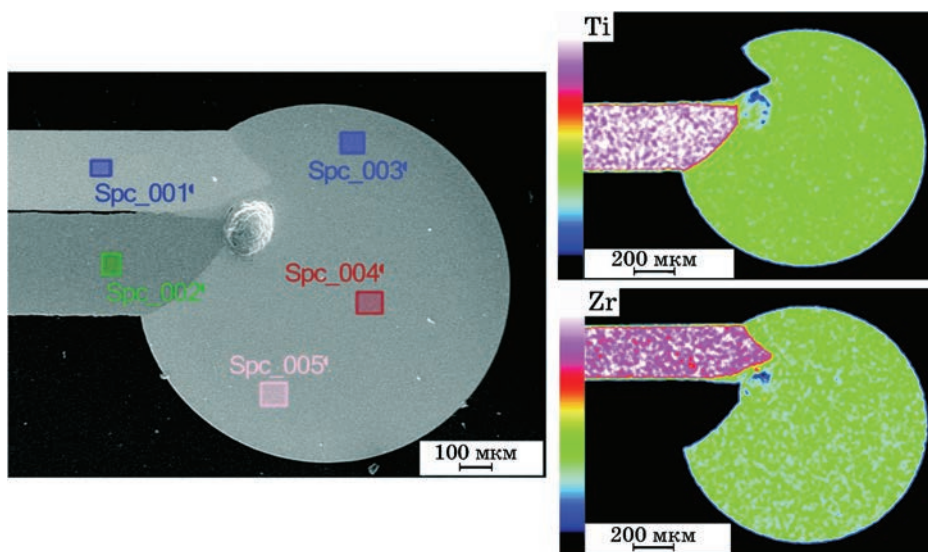
Результаты экспериментов и их обсуждение. В месте контакта лент титана и циркония электродуговой сваркой формировали спай в виде капли диаметром ~1 мм. Диаграмма состояния системы Ti-Zr и внешний вид образца после сварки представлены на фиг. 1.

В результате сварки в области спая образуется сплав состава ~65 ат.% Ti и ~35 ат.% Zr. Сплав равномерно распределен по объему в месте спая (фиг. 2), что соответствует области твердого раствора на диаграмме состояния Ti-Zr (см. фиг. 1) [14, 19]. Данные локального элементного анализа в спаях приведены в табл. 1.

Контроль температуры нитридации проводили двумя пирометрами: один для циркония, другой для титана. Строили зависимости изменения температурных (фиг. 3, а)



Фиг. 1. Диаграмма состояния системы Ti-Zr и форма исходного образца после аргоновой сварки



Фиг. 2. Оптическое изображение поверхности поперечного шлифа спая и карта распределения концентраций элементов (Ti, Zr) по его поверхности

Таблица 1

Локальный элементный анализ с спае, ат. %
(см. фиг. 2)

Спектр (см. фиг. 1)	Ti	Zr	Al
Spс. 1	—	100,00	—
Spс. 2	99,31	—	0,69
Spс. 3	64,19	35,26	0,55
Spс. 4	64,47	34,93	0,60
Spс. 5	64,75	34,66	0,59

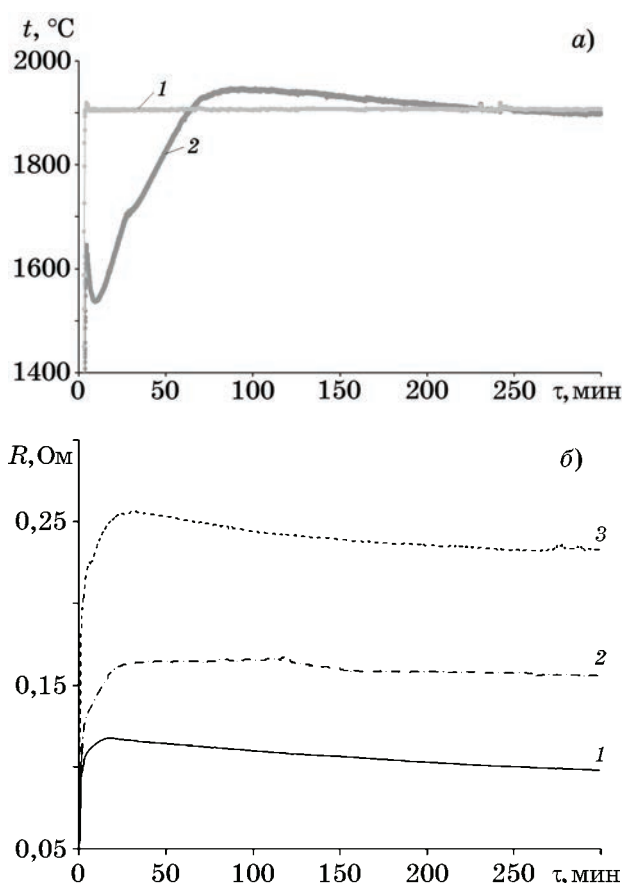
и вольт-амперных (фиг. 3, б) характеристик индивидуальных металлов и металлической пары Ti-Zr от длительности азотирования τ .

Зависимость изменения сопротивления R от длительности τ азотирования пары Ti-Zr характеризуется двустадийностью, но отличается от аналогичной зависимости для индивидуальных металлов более чем в 2 раза для Zr и в 3 раза для Ti. Начало нитридации характеризуется резким повышением сопротивления вследствие образования твердого раствора азота в металле, имеющего большее по сравнению с чистым металлом сопротивление. После 270 мин азотирования пары Ti-Zr изменение сопротивления замедляется, начинается выход на плато.

Установленные зависимости изменений вольт-амперных характеристик коррелируют с кинетикой насыщения азотом индивидуальных металлов, подробно исследованной для процесса азотирования титана и циркония в интервале температур 1300—2400 °C [20, 21]. Кривая 2 изменения температуры азотирования циркония (фиг. 3, а) на начальной стадии характеризуется снижением температуры, как и кривая 2 изменения вольт-амперных характеристик (фиг. 3, б).

Исследовали фазовый состав нитридов, синтезированных при 1900 °C в течение 10, 50, 100, 150, 200, 250, 300 мин. На фиг. 4 представлены дифрактограммы порошковой пробы пары нитридов титана и циркония после 50 мин азотирования. К этому моменту титан прореагировал с азотом (фиг. 4, а) с образованием трех фаз: $\text{TiN}_{0,3}$ (74 мас. %), $\text{TiN}_{0,76}$ (14 мас. %) и Ti_2N (12 мас. %).

В соответствии с кинетическими кривыми [20, 21] скорость нитридации титана при соответствующих температурах (см. фиг. 3, а) выше, чем скорость нитридации циркония, что подтверждается также данными



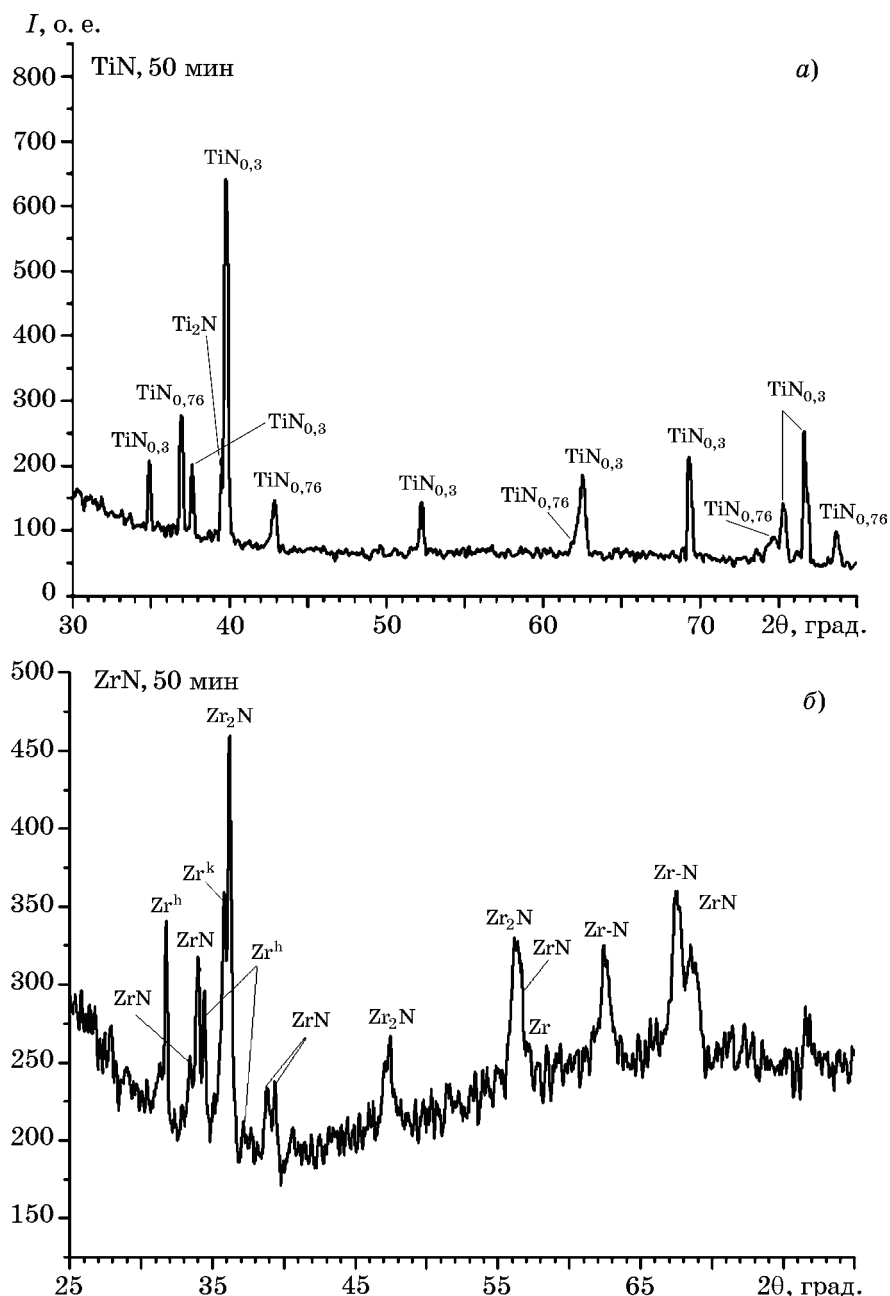
Фиг. 3. Температурные (а) и вольт-амперные (б) характеристики процесса нитридации Ti (1), Zr (2) и Ti-Zr (3)

РФА (фиг. 4, б). Для азотированного циркония зафиксированы ряд нитридов разного состава: основная фаза Zr_2N (карт. №46-1204) и две фазы ГЦК ZrN (параметры ZrN с ГЦК структурой 4,647 и 4,570 Å), твердый раствор азота в цирконии с гексагональным строением решетки (карт. №02-0821). Присутствие фазы кубического циркония указывает на низкое содержание азота в фазе или его отсутствие [22].

После 150 мин азотирования титан в спае Ti-Zr образует три нитридные фазы состава TiN_x с ГЦК структурой и содержанием азота: $x = 0,96$ (карт. №87-0627); $x = 0,90$ (карт. №31-1403); $x = 0,88$ (карт. №87-0630) со значениями параметра решетки 4,249; 4,242; 4,238 Å соответственно (фиг. 5, а).

Для циркония установлено три нитридные фазы ГЦК со значениями параметра решетки 4,595 4,578 и 4,574 Å, а также фиксируется твердый раствор азота в цирконии с гексагональной решеткой.

После 300 мин азотирования керамическая пара Ti-Zr состоит из нитридов с высо-

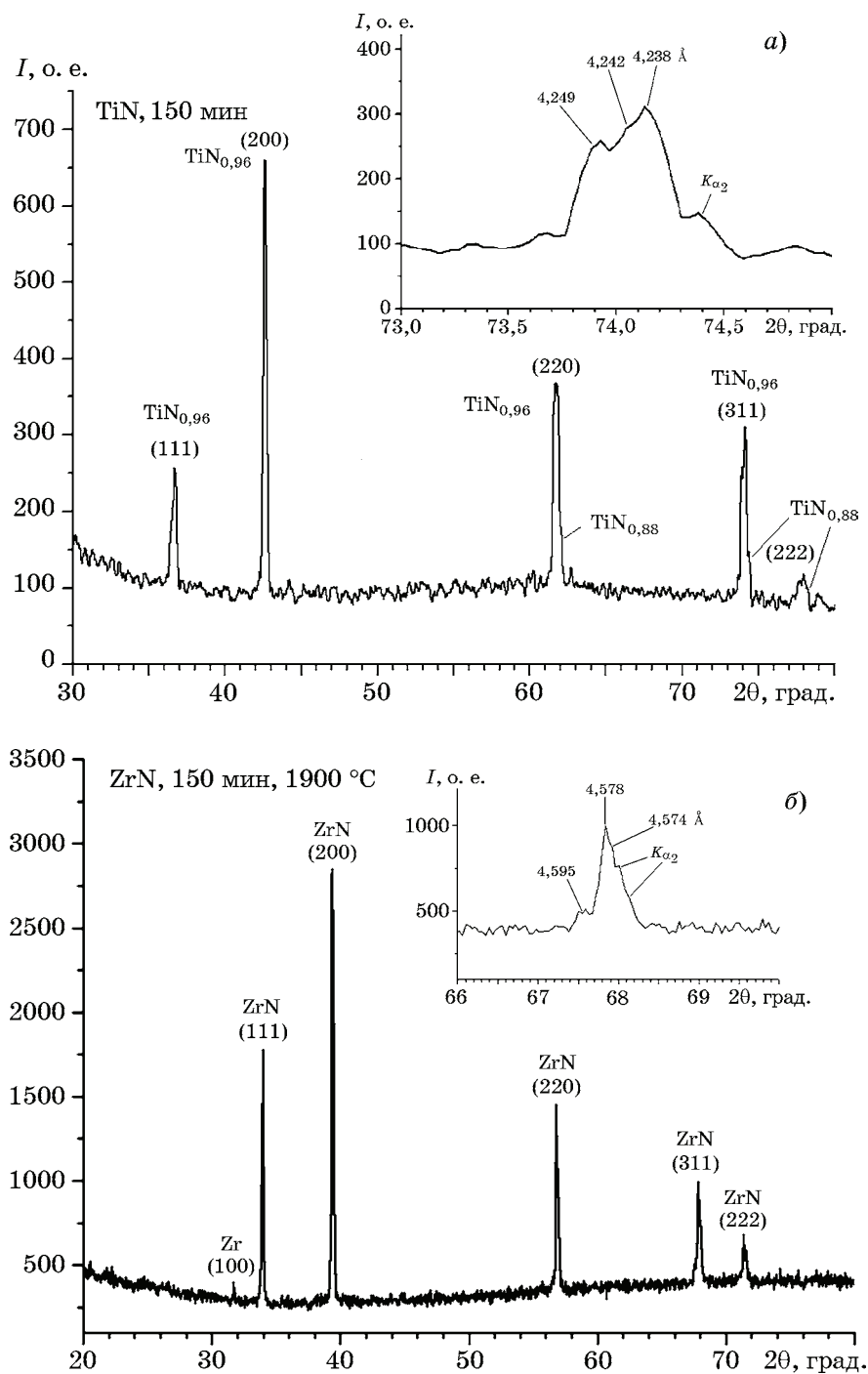


Фиг. 4. Рентгеновские дифрактограммы порошковой пробы пары нитридов титана (а) и циркония (б) после азотирования в течение 50 мин

ким содержанием азота (фиг. 6). Азотированный титан состоит из основной фазы TiN_x , $x = 0,90$ с параметром $4,242 \text{ \AA}$ (карт. №31-1403) и фазы с очень высоким параметром кристаллической решетки $4,282 \text{ \AA}$. В порошковой пробе циркония фиксируется ГЦК нитрид циркония с параметром решетки $4,581 \text{ \AA}$ (карт. №31-1493) и твердый раствор азота в цирконии с гексагональной решеткой состава $\text{ZrN}_{0,36}$ с параметрами решетки $a = 3,257 \text{ \AA}$, $c = 5,213 \text{ \AA}$. Из данных по РФА следует, что в паре Ti-Zr после азотирования в течение 300 мин цирконий образует гете-

роструктуру, содержащую в том числе твердый раствор азота в металле.

На фиг. 7 представлены микрофотографии (РЭМ) поверхности до и после травления поперечного шлифа керамики нитрида циркония, синтезированной азотированием пары Ti-Zr в течение 300 мин. Локальный элементный анализ (табл. 2) подтвердил наличие в образце нитрида с высоким содержанием азота, а в центре образца — присутствие мелкокристаллической фазы с содержанием азота до $x = 0,36—0,38$ и с твердым раствором азота в цирконии, что под-



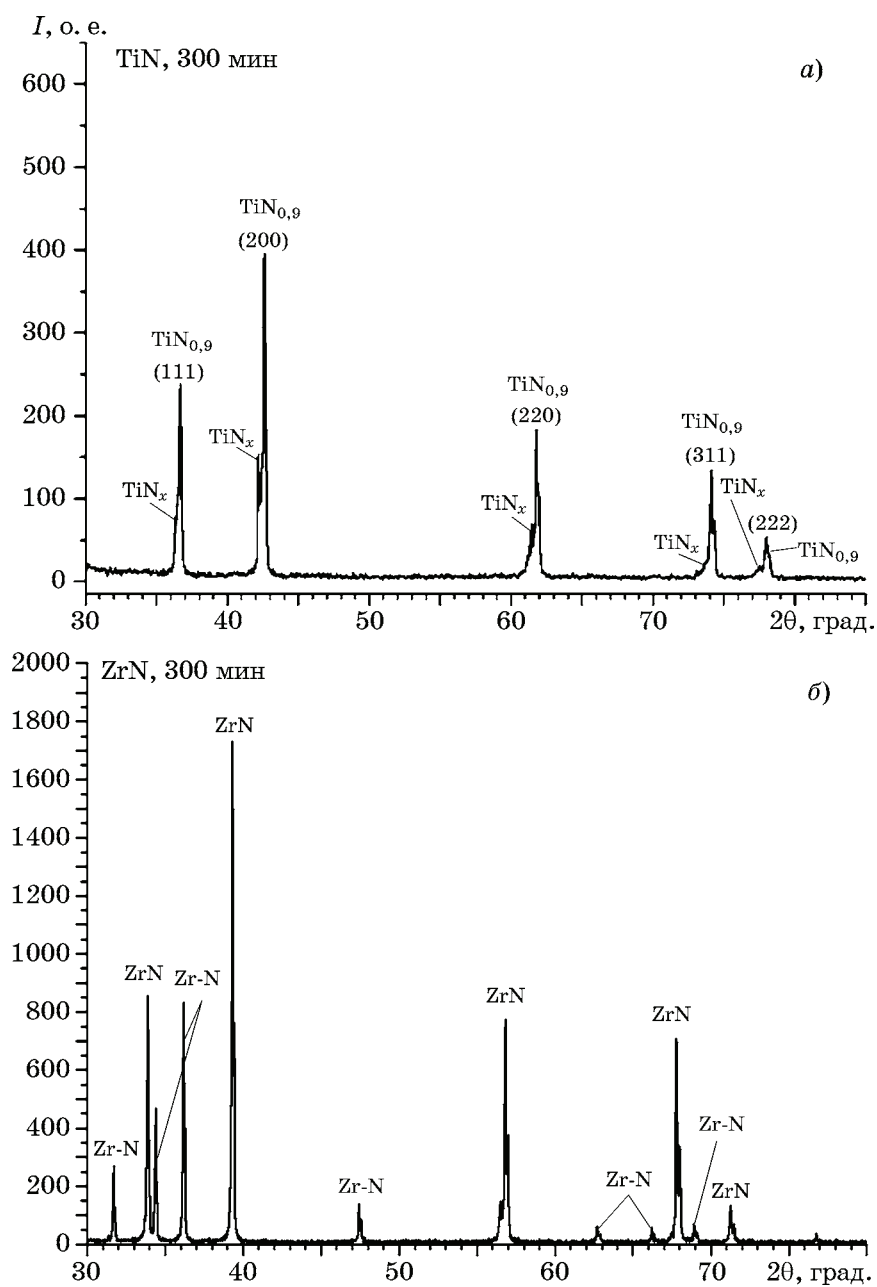
Фиг. 5. Рентгеновские дифрактограммы порошковой пробы пары нитридов титана (а) и циркония (б) после 150 мин азотирования

тверждается результатами РФА порошковой пробы.

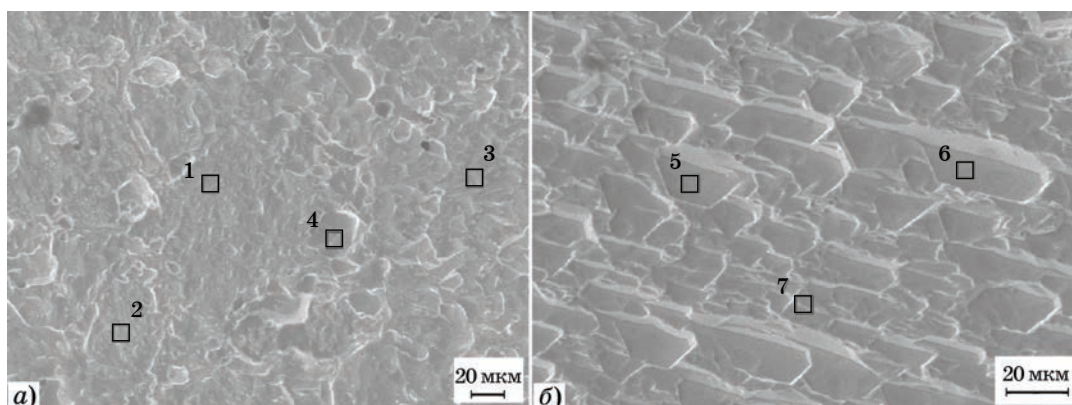
На фиг. 8 представлена рентгеновская дифрактограмма порошковой пробы области спая Ti-Zr после 300 мин азотирования при 1900 °С. Из анализа дифрактограммы следует, что степень нитридации спая ниже, чем индивидуальных металлов пары. На скорость нитридации спая оказывают влияние геометрия и размер спая (см. фиг. 2), а

также механизм процесса азотирования, зависящий от химического сродства к азоту каждого металла в твердом растворе. В образце фиксируются смесь нитридов титана и циркония с невысоким значением по содержанию азота и твердые растворы азота в обоих металлах.

Химическое сродство к азоту у титана выше, чем у циркония. Поэтому на начальной стадии азотирования в спаяе, состоящем



Фиг. 6. Рентгеновские дифрактограммы порошковой пробы пары нитридов титана (а) и циркония (б) после 300 мин азотирования



Фиг. 7. Микрофотографии (РЭМ) поверхности поперечного шлифа керамики нитрида циркония ($t = 1900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 300\text{ мин}$), до (а) и после (б) травления в растворе HF

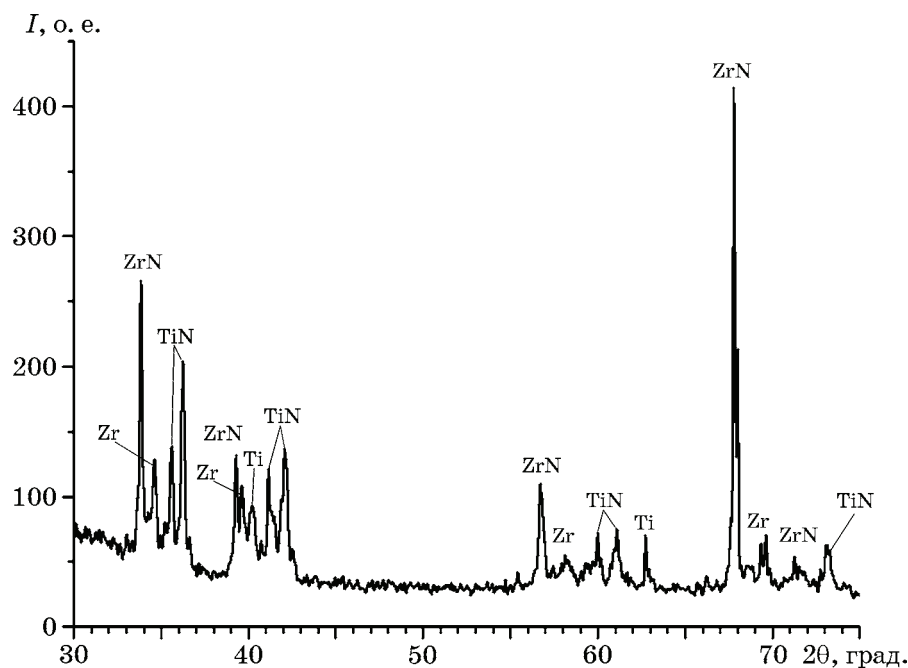
Таблица 2

Локальный элементный анализ, ат.%, керамики
нитрида циркония

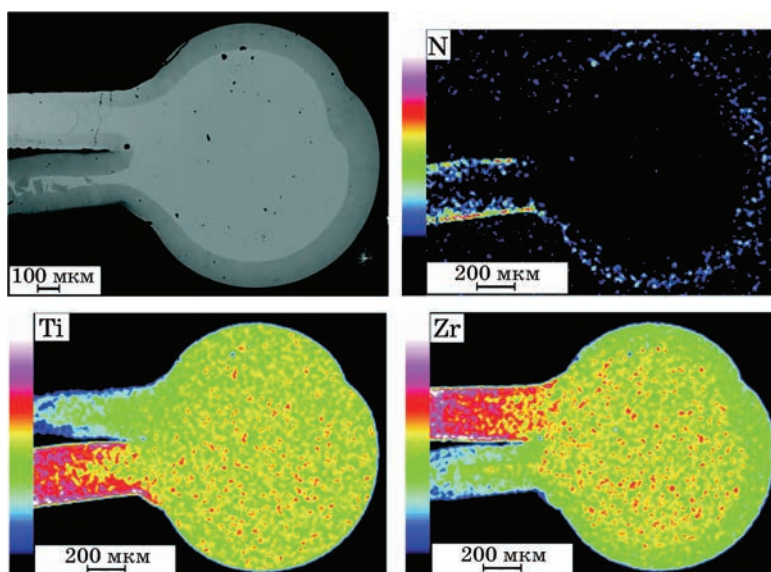
Спектр (см. фиг. 7)	N	Zr	$x(\text{ZrN}_x)$
1	27,70	72,30	0,38
2	28,71	71,29	0,40
3	27,99	72,99	0,38
4	35,63	64,37	0,55
5	47,61	52,39	0,91
6	46,30	53,73	0,86
7	38,93	61,07	0,63

из твердого раствора $\text{Ti}_{0,65}\text{Zr}_{0,35}$, в химическую реакцию с азотом преимущественно вступает титан. При этом цирконий тоже взаимодействует с азотом, но с гораздо меньшей скоростью (фиг. 9).

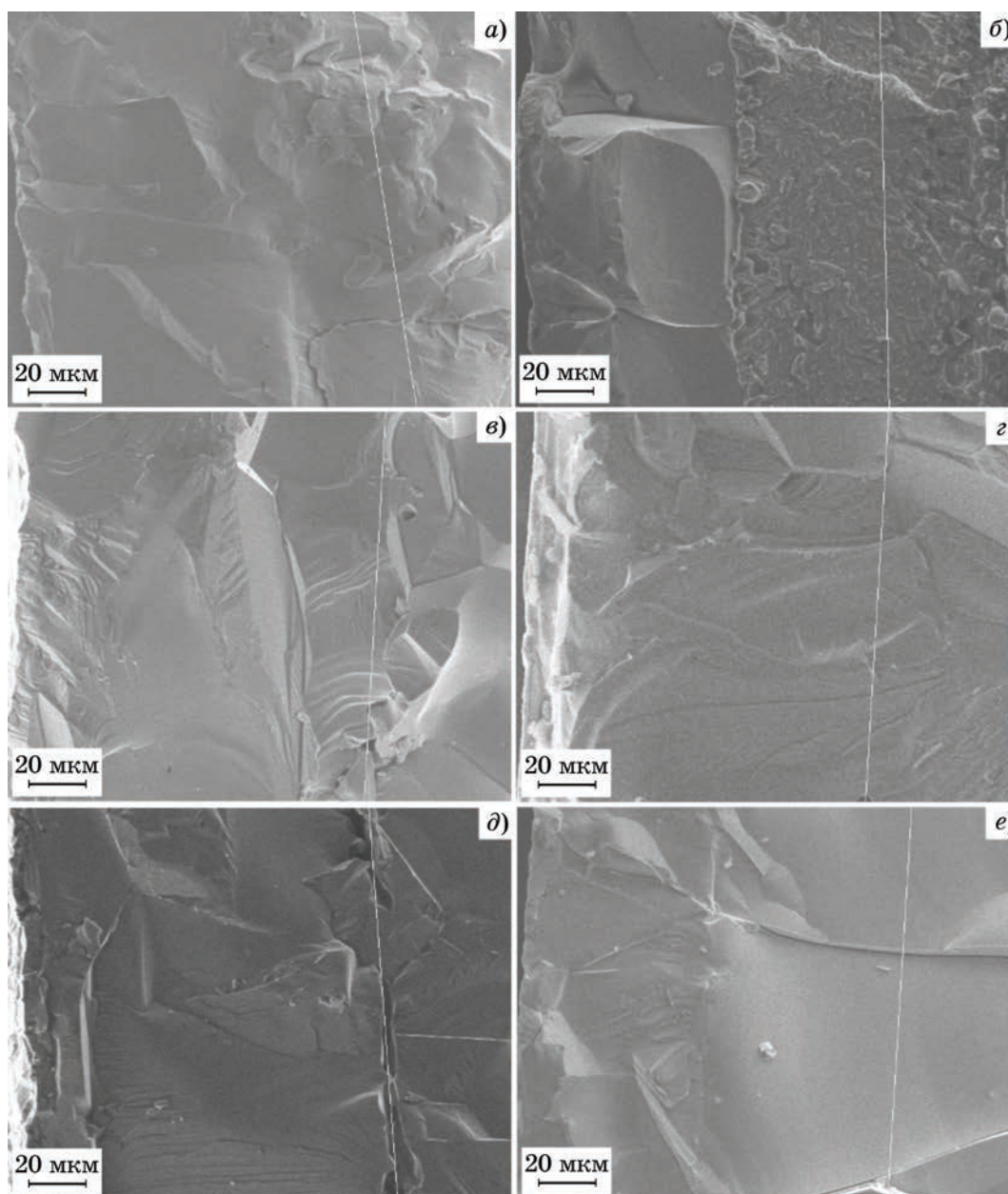
Из литературных данных известно, что скорости взаимного растворения нитридных фаз обоих металлов близки между собой [14]. В нашем случае это проявляется в виде диффузии атомов азотированных металлов в противоположные «ветки» пары, приводящей к плавному уменьшению гради-



Фиг. 8. Рентгеновская дифрактограмма в области сая пары Ti-Zr после 300 мин азотирования при 1900 °C



Фиг. 9. Оптическое изображение поверхности поперечного шлифа азотированного сая ($t = 1900\text{ °C}$, $\tau = 50\text{ мин}$) и карта распределения концентраций элементов (N, Ti, Zr) по его поверхности



Фиг. 10. РЭМ-изображения поверхности поперечных сколов керамики пары нитрида титана TiN_x ($\tau = 50$ (а), 150 (б) и 300 мин (в)) и нитрида циркония ZrN_x ($\tau = 50$ (б), 150 (з) и 300 мин (е))

ента концентраций, что в итоге повышает устойчивость системы к термоудару.

На фиг. 10 представлена морфология поверхности поперечных сколов нитридов каждого металла пары Ti-Zr: TiN_x ($\tau = 50, 150$ и 300 мин); ZrN_x ($\tau = 50, 150$ и 300 мин).

Синтез керамики прямой нитридизацией металлов протекает через образование слоистых градиентных структур. Трехслойная градиентная структура керамики на основе титана сохраняется до 50 мин с начала азотирования (см. фиг. 4, а). Внешний слой — композит состава $\text{TiN}_{0,76}$ толщиной ~20 мкм, далее слой $\text{TiN}_{0,5}$. В центре наблюдали об-

ласть состава $\text{TiN}_{0,3}$ твердого раствора азота в титане. В объеме нитрида видна центральная область ~70 мкм без явных очертаний границ, но с характерным расположением в их пределах пор размером в несколько микрометров. Вблизи свободной поверхности образца граница внешнего слоя может терять морфологическую четкость (см. фиг. 10, а). Керамика на основе нитрида циркония также имеет слоистую структуру, центральная область которой — фаза твердого раствора исходного металла с низким содержанием азота. Внешний слой нитрида ZrN имеет толщину до 10 мкм, внутренний — Zr_2N , толщи-

на 70—80 мкм, в центре — твердый раствор азота в цирконии (фиг. 10, б).

После 150 мин азотирования титана металлическая фаза (фаза твердого раствора азота в титане) исчезает (фиг. 10, в). Границы слоев неоднородны, толщина внешнего слоя меняется в пределах от 30 до 100 мкм. Размер зерен нитридной фазы во внешнем слое меньше, чем в слоях, расположенных глубже. В центральной части керамической структуры присутствует свободный объем в виде вытянутых полостей с размерами в сотни микрометров. Характер огранки зерен, проявившихся при формировании скола, указывает на протекание процессов собирательной рекристаллизации и стабилизации состава внешнего слоя. В керамике на основе циркония фаза твердого раствора отсутствует, нет четкой границы между нитридными слоями, толщина внешнего слоя нитрида не постоянна, колеблется в интервале 20—30 мкм. Основной объем нитрида однороден, в геометрическом центре образца прослеживается граница, ломаный характер которой также указывает на начало перекристаллизации. По линии этой границы локализованы поры, а также видны полости размерами 10—20 мкм (см. фиг. 10, г).

Нитридизацией титана в течение 300 мин синтезирована керамика, внешний слой которой толщиной 20—100 мкм представлен нитридом с составом, близким к стехиометрическому. В центральной части внутреннего слоя имеется расположенная вдоль геометрического центра образца пористость с размером до десятков микрометров, которая формирует образ границы встречи диффузионных потоков (фиг. 10, д). В керамике на основе циркония в образце фаза твердого раствора также отсутствует, морфологически четко различается двухслойная структура. Внешний слой толщиной 30—70 мкм имеет мелкую зеренную структуру, размер зерна во внутреннем слое достигает его толщины (фиг. 10, е).

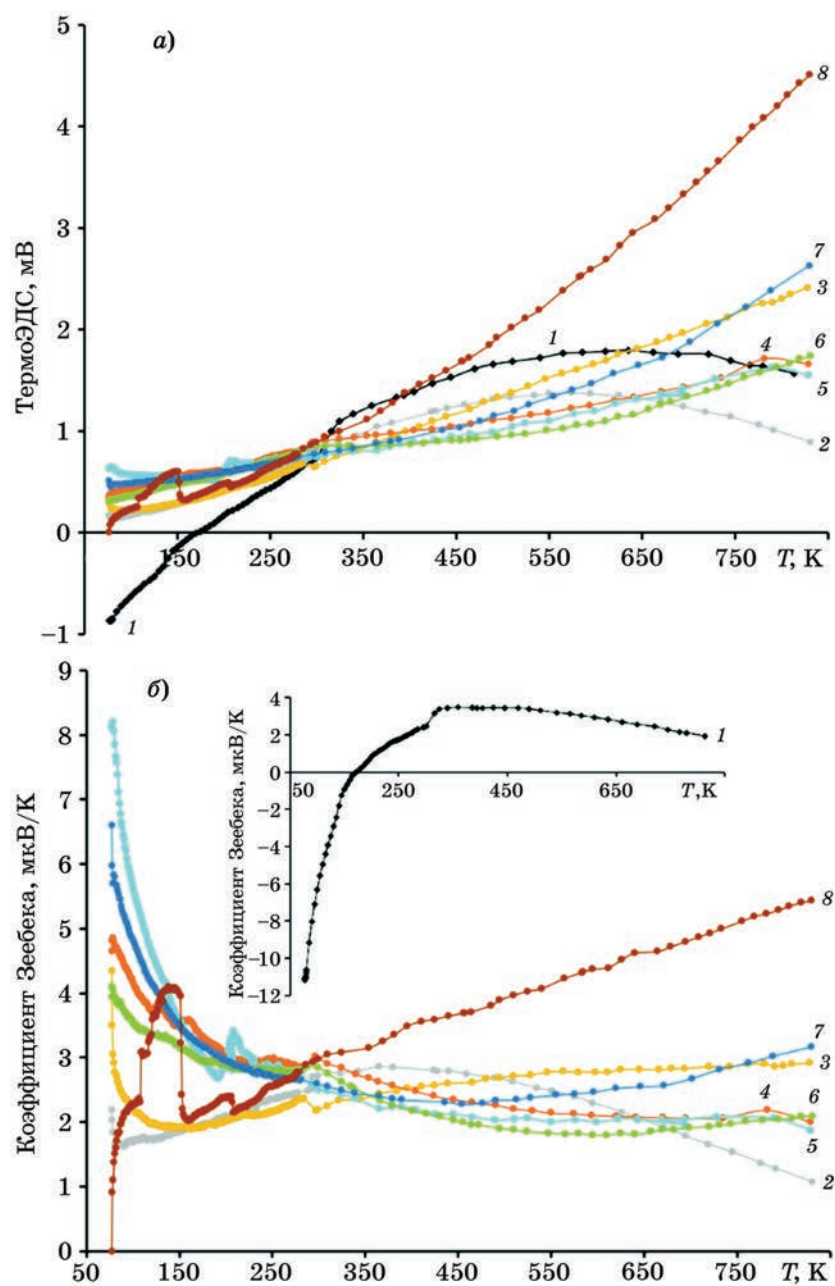
Распределение концентраций элементов в азотированном сплаве пары Ti-Zr подтверждает данные РФА о незавершенности процесса нитридизации. Согласно данным анализа взаимодействие твердого раствора с азотом в паре Ti-Zr происходит в две стадии. На первой стадии с ним взаимодействует титан, обладающий большим сродством к азоту. Металлический цирконий частично

концентрируется на границах зерен нитрида титана с образованием сплава с высоким содержанием циркония в виде локальных включений, а частично вытесняется в центр спая, увеличивая концентрацию циркония в металлическом остатке (см. фиг. 9). В процессе взаимодействия с азотом образующиеся твердые растворы азота в металлах взаимно растворяются один в другом.

Для синтезированных материалов провели оценку величины термоЭДС в интервале температур от $-195,7$ до $+550$ °С. На фиг. 11 представлены зависимости термоЭДС от температуры для разной длительности нитридации пары Ti-Zr.

Из анализа полученных зависимостей следует, что характер поведения коэффициента Зеебека для систем, нитридизованных в течение от 50 до 250 мин, изменяется относительно металлической системы на противоположный [23]. Для систем с длительностью нитридации 300 мин характер зависимости снова приближается к металлической системе в интервале температур от температуры жидкого азота до 300 К. В температурном интервале от 300 до 800 К в отличие от металлической системы наблюдали линейный рост коэффициента Зеебека, значительно превосходящий характеристики коэффициента Зеебека для систем с низким насыщением по азоту. На кривой зависимости термоЭДС от температуры для системы Zr-Ti-N с длительностью нитридации 300 мин наблюдали перегиб (фиг. 11, а). В табл. 3 приведены значения коэффициента Зеебека при разных температурах для значений длительности нитридации системы Ti-Zr от 10 до 300 мин.

Выводы. 1. Резистивным нагревом металлических пар Ti-Zr в среде азота при температуре 1900 °С в течение 10, 50, 100, 150, 200, 250 и 300 мин синтезированы градиентные и керамические нитридные образцы заданной формы. Процесс азотирования отдельных частей пары характеризуется разными механизмами. Установлены кинетические и вольт-амперные зависимости, описывающие процесс азотирования металлических пар Ti-Zr. Изменение вольт-амперных характеристик в процессе нитридации чистых металлов определяется электрической проводимостью образующихся фаз. На первой стадии происходит образование трехслойных градиентных структур, которые в процессе взаи-



Фиг. 11. Температурные зависимости термоЭДС (а) и коэффициента Зеебека (б) для металлической пары Zr-Ti до (1) и после нитридации в течение 10 (2), 50 (3), 100 (4), 150 (5), 200 (6), 250 (7) и 300 мин (8)

Таблица 3

Значения коэффициента Зеебека при разных температурах и длительностях нитридации τ системы Zr-Ti

τ , мин	Коэффициент Зеебека, мкВ/К, при температуре T , К							
	100	200	300	400	500	600	700	800
0	-6,32	0,83	2,46	2,43	3,28	2,97	2,49	1,99
10	1,70	2,09	2,71	2,80	2,64	2,29	1,76	1,26
50	2,21	2,01	2,19	2,53	2,70	2,77	2,83	2,87
100	4,19	3,06	3,02	2,48	2,23	2,10	2,06	2,07
150	5,65	2,88	2,49	2,20	2,03	2,00	2,03	2,03
200	3,56	2,88	2,85	2,18	1,89	1,80	1,92	2,05
250	4,82	0,47	2,60	2,33	2,34	2,46	2,68	3,03
300	2,25	2,37	3,00	3,49	3,92	4,37	4,82	5,34

модействия с азотом превращаются в керамические нитриды. Скорость химической реакции азотирования титана значительно выше, чем иодидного циркония.

2. Нитридизация области спая характеризуется наличием в объеме образца твердого раствора Ti-Zr, взаимодействие которого с азотом определяется химическим сродством к азоту титана и циркония. Быстрое формирование нитрида титана приводит к распаду твердого раствора азота Ti-Zr, сопровождающемуся двумя параллельно протекающими процессами: сепарацией металлического циркония в центре спая и его реакцией с азотом, протекающей с меньшей скоростью. Одновременно с распадом сплава происходит взаимное растворение образующихся твердых растворов азота в титане и азота в цирконии, а также образующихся нитридов обоих металлов.

3. Длительность процесса азотирования металлической пары определяется временем нитридизации области спая. Это объясняется шарообразной формой этой части образца и ступенчатым механизмом нитридизации сплава, из которого он состоит.

4. Оценка величины термоЭДС синтезированных нитридов системы Ti-Zr проведена в интервале температур от $-195,7$ до $+550$ °C. Характер зависимости термоЭДС определяется составом и структурой керамики. Для всех азотированных пар характерно монотонное увеличение термоЭДС во всем температурном интервале.

5. Для систем, нитридизованных в течение 10—250 мин, коэффициент Зеебека относительно металлической системы изменяется на противоположный. Для систем с длительностью нитридизации 300 мин характер зависимости в интервале от 50 до 300 К подобен зависимости, установленной для металлической системы, однако в температурном интервале от 300 до 800 К уменьшения коэффициента Зеебека не происходит.

6. Нитридизованные металлические пары Ti-Zr заданного состава можно использовать в качестве керамических термоэлектрических преобразователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куритный, И.П. Материалы высокотемпературной термометрии / И.П. Куритный, Г.С. Бурханов, Б.И. Стадник. — М. : Металлургия, 1986. 207 с.
2. Weiss, J.D. Pressure dependence of the thermoelectric power of sodium between 5 and 14 K / J.D. Weiss, D. Lazarus // Phys. Rev. B. 1974. V.10. №2. P.456—473. DOI : 10.1103/PhysRevB.10.456
3. Mott, N.F. The resistance and thermoelectric properties of the transition metals / N.F. Mott // Proc. R. Soc. Lond. 1936. A156. P.368—382 <http://doi.org/10.1098/rspa.1936.0154>
4. Cusack, N. The absolute scale of thermoelectric power at high temperature / N. Cusack, P. Kendall // Proceed. Phys. Soc. 1958. V.72. №5. P.898—901. DOI : 10.1088/0370-1328/72/5/429
5. Блатт, Ф.Дж. Термоэлектродвижущая сила металлов / Ф.Дж. Блатт, П.А. Шредер, К.Л. Фойлз, Д. Грейг ; пер. с англ. ; под ред. Д.К. Белащенко. — М. : Металлургия, 1980. 248 с.
6. Пат. RU 2759827 : МПК C1. Способ получения высокотемпературных керамических термоэлектрических преобразователей для высокотемпературной термометрии из нитридов элементов подгрупп титана и ванадия методом окислительного конструирования / И.А. Ковалев, Г.П. Кочанов, И.Д. Рубцов, А.В. Шокодько, А.С. Чернявский, К.А. Солнцев. Оpubл. 12.02.2021.
7. Chernyavskii, A.S. Synthesis of ceramics based on titanium, zirconium, and hafnium nitrides / A.S. Chernyavskii // Inorg. Mater. 2019. V.55. №13. P.1303—1327. DOI : 10.1134/S0020168519130016
8. Achour, A. Titanium, vanadium nitride electrode for micro-supercapacitors / A. Achour, R. Lucio-Porto, M. Chaker, A. Arman, A. Ahmadpourian, M.A. Soussou, M. Boujtita, L. Le Brizoual, M.A. Djouadi, T. Brousse // Electrochem. Commun. 2017. V.77. P.40—43. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.02.011>
9. Adachi, J. Thermal and electrical properties of zirconium nitride / J. Adachi, K. Kurosaki, M. Uno, Sh. Yamanaka // J. Alloys Comp. 2005. V.399. P.242—244. DOI : 10.1016/j.jallcom.2005.03.005
10. Gregory, O.J. Preparation and characterization of ceramic thin film thermocouples / O.J. Gregory, E. Busch, G.C. Fralick, X. Chen // Thin Solid Films. 2010. V.518. Is.21. P.6093—6098. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.05.102>
11. Ghailane, A. Titanium nitride, $Ti_xN_{(1-x)}$, coatings deposited by HiPIMS for corrosion resistance and wear protection properties / A. Ghailane, A.O. Oluwatosin, H. Larhlimi, C. Hejjaj, M. Makha, H. Busch, C.B. Fischer, J. Alami // Applied Surf. Sci. 2022. V.574. Art.151635. DOI : 10.1016/j.apsusc.2021.151635
12. Qi, R. Evolution of chemical, structural, and mechanical properties of titanium nitride thin films deposited under different nitrogen partial pressure / Qi R., Pan L., Feng Y., Wu J., Li W., Wang Z. // Results in Physics. 2020. V.19. Art.103416. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103416>
13. Shirvani, F. An ab-initio study of structure and mechanical properties of rocksalt ZrN and its bilayers / F. Shirvani, A. Shokri, B.A. Ravan // Solid State Communications. 2021. V.328. Art.114218. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114218>
14. Sridar, S. Thermodynamic modelling of Ti-Zr-N system / S. Sridar, R. Kumar, K.C.H. Kumar // CALPHAD : Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2017. V.56. P.102—107. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.12.003>
15. Солнцев, К.А. Окислительное конструирование тонкопленочной керамики / К.А. Солнцев, Е.М. Шусторович, Ю.А. Буслаев // ДАН. 2001. Т.378. №4. С.492—499.

16. Кузнецов, К.Б. Получение монокристаллического нитрида титана / К.Б. Кузнецов, А.П. Стецовский, А.С. Чернявский, К.А. Солнцев // Перспективные материалы. 2008. №1. С.56—59.
17. Пат. RU 2337058C2 : МПК С 01821/76. Способ получения нитрида тугоплавкого металла, изделия из него, полученные этим способом, и их применение / К.Б. Кузнецов, К.А. Солнцев, А.С. Чернявский ; заявитель и патентообладатель ИМЕТ РАН ; заявлено 04.12.2006 ; опубликовано 27.10. 2008.
18. Powder Diffraction File. Alphabetical Index Inorganic Compounds. — Pensilvania : ICPDS. 1997.
19. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем ; справочник / Н.П. Лякишев. — М. : Машиностроение, 1996. С.397—399.
20. Ковалев, И.А. Кинетика высокотемпературной нитридации титана / И.А. Ковалев, К.Б. Кузнецов, В.Ю. Зуфман, А.И. Огарков, С.В. Шевцов, С.В. Канныкин, А.С. Чернявский, К.А. Солнцев // Неорган. матер. 2016. Т.25. №12. С.1306—1310. DOI : 10.1134/S0002337X19070091. — (Kovalev, I.A. High-temperature titanium nitridation kinetics / I.A. Kovalev, K.B. Kuznetsov, V.Y. Zufman, A.I. Ogarkov, S.V. Shevtsov, S.V. Kannykin, A.S. Chernyavskii, K.A. Solntsev // Inorg. Mater. 2016. V.52. №12. P.1230—1234. DOI : 10.1134/s0020168516120050)
21. 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.
22. Gribaudo, L. The N-Zr (nitrogen-zirconium) system / L. Gribaudo, D. Arias, J. Abriata // J. Phase Equilibria. 1994. V.15. P.441—449.
23. Burkov A.T. Thermoelectric power of metals at high temperatures / A.T. Burkov // Module in Materials Science and Materials Engineering : Reference 2016. December. P.1—8. DOI : 10.1016/B978-0-12-803581-8.02768-5

УДК 621.792.3:669-492

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМ ПРИСУТСТВИЯ КИСЛОРОДА В ПОРОШКОВОМ ИНТЕРМЕТАЛЛИДЕ Cr_2Ta , СИНТЕЗИРОВАННОМ ГИДРИДНО-КАЛЬЦИЕВЫМ МЕТОДОМ¹

©2024 г. Б.А. Румянцев^{1*}, К.В. Григорович^{1*}, Н.А. Андреева^{1*}, С.С. Володько^{2*},
А.В. Касимцев^{2*}, С.Н. Юдин^{2*}, А.М. Гурьянов^{2*}, Е.В. Евстратов^{1*}

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

E-mail: brumyantsev@imet.ac.ru

²ООО «Метсинтез», Тула

Поступила в редакцию 24 июня 2024 г.

После доработки 31 июля 2024 г. принята к публикации 22 августа 2024 г.

Содержание примесей в порошковых материалах — один из ключевых параметров, который необходимо контролировать в процессе производства для обеспечения их высоких эксплуатационных характеристик. В работе проведены исследования форм присутствия кислорода в порошке интерметаллида Cr_2Ta , полученного методом гидридно-кальциевого синтеза. Установлено, что при общем содержании в порошке 0,63 мас.% кислорода основная его доля (около 0,41 мас.%) находится в форме простых оксидов Cr_2O_3 и Ta_2O_5 . Термодинамические расчеты показали присутствие комплексных оксидов $\text{Ta}_x\text{Ca}_y\text{O}_z$, доля которых около 0,17 мас.%, при этом лишь малая доля (около 0,08 мас.%) содержится в виде адсорбированных газов, органических соединений и влаги. Наличие большого количества Cr_2O_3 и Ta_2O_5 говорит о необходимости оптимизации гидрометаллургической обработки в растворах кислот, что позволит удалить CaO из продуктов реакции.

Ключевые слова: гидридно-кальциевый синтез; Cr_2Ta ; фракционный газовый анализ; кислород; свойства.

На современном этапе развития аэрокосмической и энергетической отраслей перед материаловедцами встает вопрос разработки новых жаропрочных и жаростойких материалов, работоспособных при температуре выше 1200 °С. Обеспечить столь высокие рабочие температуры могут только сплавы на основе тугоплавких металлов [1]. Единственным одновременно жаропрочным и жаростойким металлом является хром, однако его применение в чистом виде имеет ряд недостатков, связанных с высокой хрупкостью [1]. Более того, возможность дальнейшего повышения жаропрочности подобных конструкционных материалов связана с использованием интерметаллидов хрома с тугоплавкими металлами. Так, интерметаллид стехиометрического состава Cr_2Ta (фаза Лавеса) является наиболее жаростойким в продук-

тах сгорания топлива при рабочих температурах 1100—1300 °С [2, 3]. В то же время выплавка подобного сплава связана с определенными трудностями, в их числе сложности попадания в заданный химический состав, подбора футеровки для столь высоких температур процесса и высокая цена чистых шихтовых материалов. С этой точки зрения перспективным является развитие порошкового направления получения интерметаллида Cr_2Ta и композитов на его основе типа $\text{Cr-Cr}_2\text{Ta}$.

В настоящей работе разрабатывается альтернативный подход синтеза тугоплавкого интерметаллида Cr_2Ta , основанный на совместном восстановлении оксидов соответствующих металлов гидридом кальция. Особенностью процесса является то, что в качестве исходных компонентов шихты выступают относительно дешевые оксиды, а температура их восстановления, как правило, не превышает 1200 °С. Ранее было показано [4], что гидридно-кальциевый метод позволяет полу-

¹Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 24-23-20104 и гранта Комитета Тульской области по науке и инноватике региона №10 от 10.04.2024.

чать порошок Cr_2Ta с содержанием основной фазы не менее 95%.

Меерсон Г.А. установил [5], что восстановителем в данном методе выступает кальций, а не газообразный H_2 . При этом кальций обладает большой восстановительной способностью, позволяющей восстановить, например, оксиды TiO_2 , ZrO_2 и Nb_2O_5 практически до чистых металлов со следующим остаточным содержанием кислорода, мас. %: до 0,07 в твердом растворе титана [6], до 0,04 в твердом растворе циркония [7] и до 0,01 мас. % Nb_2O_5 [8]. Соответственно есть все основания полагать, что после гидридно-кальциевого восстановления содержание кислорода в Cr_2Ta будет невысоким. Однако на практике показано, что порошковый материал содержит не менее 0,2 мас. % O [9]. В настоящей работе решалась задача определения форм присутствия кислорода в гидридно-кальциевом порошке Cr_2Ta с целью дальнейшей оптимизации технологии синтеза для повышения чистоты материала.

Материалы и методика исследования.
Гидридно-кальциевое восстановление. Для получения порошков интерметаллида Cr_2Ta использовали реакционную смесь, состоящую из оксида Cr_2O_3 (марка ОПХ-1, ≥ 99 мас. %, ГОСТ 2912—79, средний геометрический размер частиц 2,54 мкм), оксида Ta_2O_5 (марка 2, $\geq 99,8$ мас. %, ТУ 1764-348-00545484—95, средний геометрический размер частиц 2,80 мкм) и гидрида CaH_2 (> 93 мас. %, ТУ 14-1737—76). Гидрид кальция использовали с 20%-ным избытком относительно теоретически необходимого для полного восстановления исходного оксидного сырья. Исходную шихту смешивали в течение 30 мин в барабанном смесителе до однородного состояния. Состав шихты отвечал получению 50 г сплава 35,30 Cr-64,70 Ta (мас. %), соответствующего середине области гомогенности Cr_2Ta [10].

Подготовленную шихту засыпали в капсулу из углеродистой стали с внутренним диаметром 36 мм, уплотняли, после чего капсулу помещали в контейнер из жаростойкой хромоникелевой стали с внутренним диаметром 110 мм. Контейнер герметично закрывали крышкой и создавали вакуум до уровня остаточного давления газов $\sim 10^{-2}$ мм рт. ст. ($\sim 1,33$ Па). Далее подавали аргон (чистота 99,996 об. %, ГОСТ 10157—79) до избыточного давления. Синтез проводили в шахтной

электропечи по режиму: нагрев со скоростью 10—15 °C/мин до температуры 1200 °C, длительность выдержки 6 ч. После выдержки контейнер охлаждался вместе с печью до температуры 900 °C со средней скоростью 20—25 °C/мин, затем — на воздухе. Температуру контролировали по термопаре, установленной рядом с внешней стенкой контейнера.

Для удаления оксида кальция и кальция из продуктов реакции восстановления ($\text{Cr}_2\text{Ta} + \text{CaO} + \text{Ca}$) проводили гидрометаллургическую обработку. Для этого полученные продукты реакции (спек) измельчали и загружали в емкость с водой. После завершения гашения в раствор добавляли соляную кислоту. Кислотную обработку проводили при pH не более 2—3 в течение 1 ч. Далее отмытый от оксида кальция продукт промывали водой до pH7 (нейтральная среда). Затем порошок сушили в вакуумном шкафу при температуре 60 °C и просеивали.

Методы исследования. Определение общего содержания кислорода и азота проводили на газоанализаторе фирмы LECO TC-600 методом восстановительного плавления в никелевой капсуле в графитовом тигле в токе инертного газа-носителя — гелия. Общее содержание углерода и серы определяли на газоанализаторе фирмы LECO CS-600 методом окислительного плавления в керамическом тигле в индукционной печи в присутствии плавня — смеси металлических вольфрама, железа и олова. Содержание водорода в полученных порошках интерметаллида оценивали на газоанализаторе фирмы LECO RHEN-602 методом восстановительного плавления в никелевой капсуле с оловянным флюсом в графитовом тигле в токе инертного газа-носителя — аргона. Фракционный газовый анализ (ФГА) на содержание кислорода проводили на газоанализаторе фирмы LECO TC-600 методом восстановительного плавления образца в никелевой капсуле в графитовом тигле с заданным линейным режимом нагрева в токе инертного газа-носителя — гелия.

Исследование химического состава проводили на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Plasma 3500 (NCS Testing Technology Co., Ltd). Для растворения образцов в стеклогуглеродных тиглях использовали смесь концентрированных фтороводородной и азотной

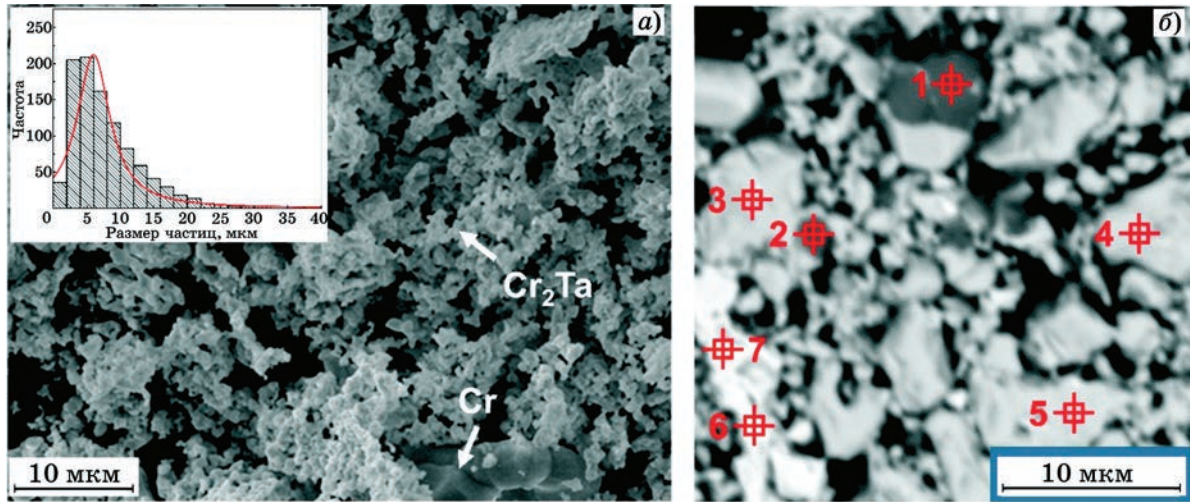
кислот. Удаление фтор-ионов проводили выпариванием раствора с концентрированной серной кислотой. Растворы охлаждали, переводили в мерные колбы и концентрированной серной кислотой доводили объем растворов до метки. Перед проведением замеров растворы разбавляли. В полученных растворах определяли содержание примесных элементов. Калибровку прибора выполняли по растворам проб, имитирующих матричный и кислотный составы.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с использованием монохроматического CuK_α -излучения. Для обработки спектров использовали пакет программ [11], где реализован упрощенный (reduced) метод Ритвельда [12], позволивший определить объемные доли фаз и периоды их решеток (абсолютные ошибки определения массовых долей фаз — 3%, периодов решетки Δa — $\pm 0,004 \text{ \AA}$). Морфологию порошков и локальный химический состав частиц изучали на сканирующем электронном микроскопе JSM7600F (JEOL, Japan), оснащенный приставкой для рентгеноспектрального микроанализа (EDX, Oxford Instruments). Химический состав частиц оценивали на металлогра-

фических шлифах порошков. Для этого соответствующий порошок смешивали с графитами токопроводящей смолы и консолидировали с образованием прочной шайбы. Далее на установках MD-Piano (шлифование) и MD-Allegro (полирование) фирмы Struers (Дания) выполняли операции шлифования и полирования шайбы до формирования ровной и гладкой поверхности частиц порошка.

Результаты исследования и их обсуждение. *Исходное состояние гидридно-кальциевого порошка Cr_2Ta .* На фиг. 1 демонстрируются результаты электронно-микроскопического исследования порошка Cr_2Ta , изготовленного гидридно-кальциевым методом. Видно, что порошок отличается сложным мелкодисперсным строением (фиг. 1, а). Наблюдаются губчатые агломераты, образованные мелкими спекшимися частичками. Порошок характеризуется малым размером частиц: основная фракция порошка находится в диапазоне 0—15 мкм с центром при ~5,8 мкм.

По данным рентгеноспектрального микроанализа состав губчатых частиц отвечает интерметаллиду Cr_2Ta . В небольших количествах встречаются почти глобулярные частицы, принадлежащие хрому (см. фиг. 1, а).



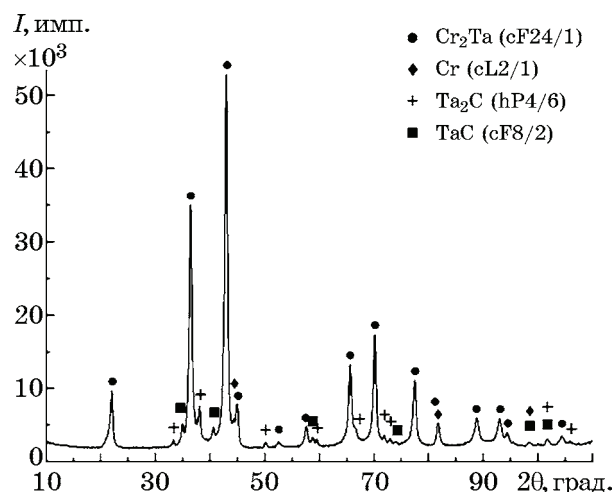
Фиг. 1. Морфология (а) и шлиф (б) частиц порошка Cr_2Ta , синтезированного гидридно-кальциевым методом

Спектр	Состав, ат. %		Фаза
	Cr	Ta	
1	99,4	0,6	Cr
2	99,2	0,8	
3	67,0	33,0	
4	65,8	34,2	Cr_2Ta
5	67,6	32,4	
6	2,0	98,0	
7	1,5	98,5	Ta (содержит углерод)

Более тонкое исследование химического состава частиц проведено на шлифе синтезированного порошка Cr_2Ta (фиг. 1, б). Показано, что подавляющая доля частиц содержит 32—34 ат.% Ta, что отвечает соединению Cr_2Ta . Темно-серые частицы на фиг. 1, б соответствуют почти чистому хрому, в котором растворено <1 ат.% Ta. Согласно бинарной диаграмме состояния Cr-Ta [10] максимальная растворимость тантала в хrome составляет ~4 ат.% при температуре 1760 °C. С понижением температуры растворимость тантала в хrome падает практически до нуля. Также наблюдаются светлые частицы на основе тантала с растворенным углеродом (количественная оценка содержания углерода методом рентгеноспектрального микроанализа весьма ненадежная). Исходя из данных электронной микроскопии (фиг. 1, б), можно считать, что гидридно-кальциевый порошок состоит из интерметаллида Cr_2Ta и небольшого количества непрореагировавших металлов (Cr и Ta).

На фиг. 2 показана рентгенограмма гидридно-кальциевого порошка Cr_2Ta , а в табл. 1 приведены результаты количественного РФА.

Структура порошка представлена в основном низкотемпературной модификацией фазы Cr_2Ta с кубической структурой типа C15 [13]. Однако на рентгенограмме (фиг. 2) наблюдается система рефлексов низкой интенсивности от фаз Cr, Ta_2C и TaC. Наличие карбидов тантала хорошо сходится с данными электронной микроскопии (см. фиг. 1, б), где были обнаружены частицы тантала с повышенным сигналом от атомов углерода. Формирование карбидных фаз может быть связано с взаимодействием частиц восстановленного тантала с углеродом из стальной капсулы, в которую загружается исходная шихта $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{CaH}_2$, как это было показано в работе [14]. Поскольку часть тантала израсходована на взаимодействие с углеродом, то, очевидно, в структуре порошка должен был остаться свободный хром, что и фиксируется на рентгенограмме (см. фиг. 2). Несмотря на то, что металлический хром также является карбидообразующим элементом [15], его карбидов в порошке не наблюдалось. Такой эффект можно попытаться объяснить с позиций термодинамики карбидов тантала и хрома. В работе [16] представлены температурные зависимости свободной энергии Гиббса ΔG для Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , TaC и



Фиг. 2. Рентгенограмма порошка Cr_2Ta , синтезированного гидридно-кальциевым методом

Таблица 1

Результат количественного РФА порошка Cr_2Ta , синтезированного гидридно-кальциевым методом

Фаза	Содержание, мас. %	Период **, Å
Cr_2Ta (тип C15)	93	$a = 6,963$
Cr (тип A2)	2*	$a = 2,880$
Ta_2C (тип L'3)	3*	$a = 3,102; c = 4,911$
TaC (тип B1)	2*	$a = 4,435$

*Содержание фазы на уровне чувствительности рентгеновского метода.

**Абсолютная погрешность оценки $\pm 0,004$ Å.

Ta_2C . Если рассчитать ΔG_T° образования искоемых карбидов при температуре гидридно-кальциевого восстановления 1473 К, то она составит соответственно –5,4; –4,6; –67,5 и –143,0 кДж/моль. Видно, что для системы Cr-Ta-C формирование именно карбидов тантала термодинамически более выгодно, чем для хрома, поскольку оно сопровождается большей убылью свободной энергии.

Согласно результатам количественного РФА (см. табл. 1) в порошке содержится 93 мас.% соединения Cr_2Ta , остальное приходится на фазы Cr, Ta_2C и TaC.

Значение параметра решетки интерметаллида Cr_2Ta полностью отвечает литературным данным (6,961 Å [17]). Стоит отметить, что, судя по значению периода решетки карбида TaC, он является нестехиометрическим и описывается формулой $\text{TaC}_{-0,87}$ [18]. Параметры решетки карбида Ta_2C сопоставимы с литературным аналогом ($a = 3,103$; $c = 4,938$ Å [19]).

Таблица 2

Химический состав порошка Cr_2Ta ,
полученного гидридно-кальциевым методом

Элемент	Содержание, мас. %
Ta	Основа
Cr	$35,16 \pm 0,30^*$
Примеси:	
Ca	$0,10 \pm 0,03$
Hf	} $\leq 0,01$
Zr	
V	
Ti	
W	
O	$0,63 \pm 0,03$
N	$0,035 \pm 0,005$
C	$0,12 \pm 0,01$
H	$0,002 \pm 0,001$
S	$0,0066 \pm 0,0001$

*По шихте содержание Cr — $35,30$ мас. %.

Результаты оценки химического состава синтезированного интерметаллида и содержания в нем примесей приведены в табл. 2.

В соответствии с данными табл. 1 химический состав сплава по основным элементам полностью отвечает желаемому (шихтовому) составу. Суммарное содержание примесей тяжелых элементов ($\text{Ca} + \text{Hf} + \text{Zr} + \text{V} + \text{Ti} + \text{W}$) не превышает $0,15$ мас. %, что является типичным значением для кальциетермических (гидридно-кальциевых) порошков [4]. Материал отличается низким содержанием примеси азота как одного из самых вредных элементов в сплавах на основе хрома. Известно, что некоторые фазы Лавеса, например Cr_2Ti , в больших количествах поглощают водород [20—22], что позволяет их рассматривать в качестве сплавов-накопителей водорода [23, 24]. Однако в научно-технической литературе сведения, касающиеся взаимодействия искомой фазы Лавеса Cr_2Ta с водородом, отсутствуют. Вероятно, это связано с низкой растворимостью водорода в ней (см. табл. 2). Высокое содержание углерода ($0,12$ мас. %) в настоящем порошке хорошо коррелирует с наличием фаз TaC и Ta_2C в структуре материала (см. табл. 1). Обращает на себя внимание довольно значительное содержание кислорода ($0,63$ мас. %) в гидридно-кальциевом порошке Cr_2Ta . Маловероятно, что интерметаллидная фаза, имеющая слож-

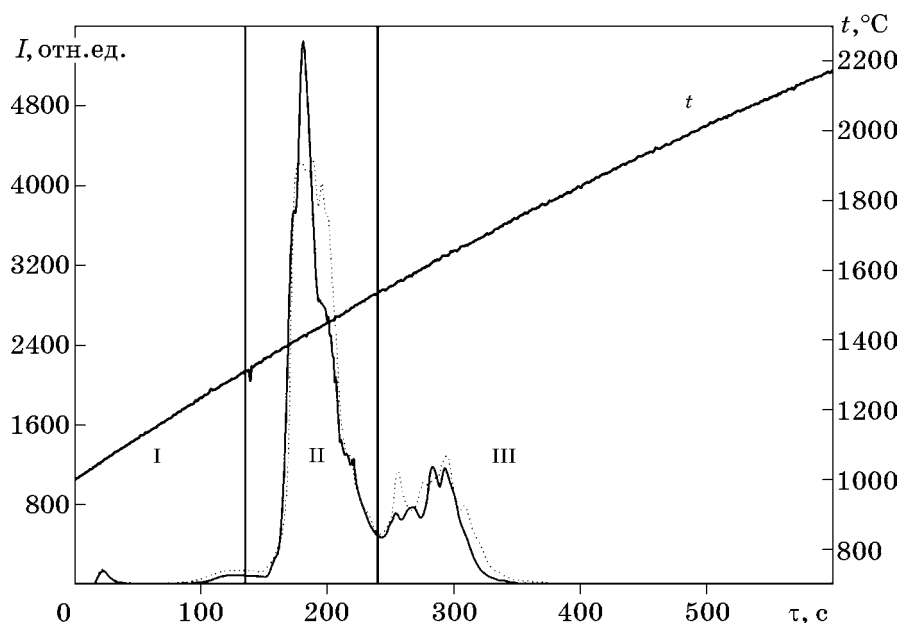
ную кубическую решетку, состоящую из 24 атомов [25], растворила в себе такое большое количество кислорода. Скорее всего, он присутствует в форме определенных оксидов. Чтобы установить природу этих оксидов, был проведен фракционный газовый анализ (ФГА) гидридно-кальциевого порошка Cr_2Ta .

Формы присутствия кислорода в порошке Cr_2Ta . Определение наличия воды в порошке, равно как и выделение различных форм присутствия в них кислорода, возможно с применением метода ФГА. Метод ранее уже был опробован при анализе мелкодисперсных порошков карбидов и интерметаллидов [6, 7].

В работах [6, 8] было установлено, что во время проведения ФГА порошков при линейном нагреве образца в восстановительных условиях в графитовом тигле в токе инертного газа-носителя (гелий) пары воды экстрагируются из образца вплоть до температуры 1127°C (в это время порошок, находящийся в никелевой капсуле, не взаимодействует с углеродом тигля) и улавливаются системой газоочистки прибора. Таким образом, сравнивая результаты ФГА и общего анализа кислорода, можно получить содержание воды в порошке [11].

На фиг. 3 приведены эвалогаммы экстракции кислорода в форме CO_2 из образцов порошка Cr_2Ta при заданном их линейном нагреве от 1000 до 2200°C со скоростью нагрева $120^\circ\text{C}/\text{мин}$. Процесс выделения кислорода из образцов порошка Cr_2Ta условно можно разделить на три области (I—III на фиг. 3).

В области I при температурах до 1330 — 1340°C (температура плавления эвтектики Ni-C , красная штрихпунктирная линия на фиг. 3) наблюдается группа из двух небольших пиков экстракции кислорода. Первый пик показывает максимум газовыделения кислорода в форме CO при температурах 1040 — 1050°C . Второй пик выделения кислорода демонстрирует максимум при 1330°C , после чего кривая выходит на «плато» вплоть до расплавления капсулы и начала интенсивного выделения кислорода в жидкой фазе. Наиболее вероятно, что области I выделения кислорода соответствует процесс улетучивания соединений (органических), легко десорбирующихся на поверхности частиц порошка. Это вполне верное предположение, если учесть, что гидридно-кальциевый

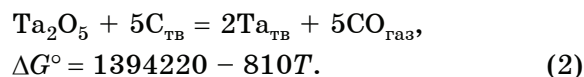
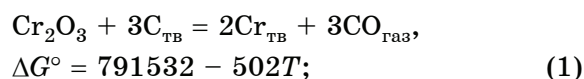


Фиг. 3. Результаты ФГА образца порошка интерметаллида Cr_2Ta по экстракции кислорода в форме CO_2

порошок Cr_2Ta характеризуется достаточно малым размером частиц сильно разветвленной формы (см. фиг. 1, а). Похожая картина наблюдалась также и на других порошках, полученных гидридно-кальциевым методом [6, 7]. Однако в тех работах выделение кислорода происходило при более низких температурах. Скорее всего, это связано с тем, что в данном случае улетучивание таких соединений не зависит от температуры (она достаточна как при 700, так и при 1000 °C). Выделение начинается сразу после попадания образца в тигель и начала анализа, а регистрация пика происходит с задержкой, равной времени пролета кислорода по газовому тракту прибора.

Появление второго пика экстракции кислорода в области I (см. фиг. 3) может быть обусловлено взаимодействием углерода, содержащегося в порошке, с окисленной поверхностью порошка. Данная гипотеза имеет под собой основание, так как в порошке присутствует «внутренний» углерод в форме карбидов Ta_2C и TaC (см. табл. 1). При этом по методике ФГА порошков проба находится в никелевой капсуле, следовательно вплоть до ее плавления контакт углерода тигля и поверхности интерметаллида отсутствует [6].

Гетерогенное восстановление оксидов хрома и тантала твердым углеродом проходит по реакциям [9]:



Расчет температуры начала восстановления твердым углеродом хрома и тантала (реакции (1) и (2)) осуществляется по формуле:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{MeC}} p_{\text{CO}}}{a_{\text{C}} a_{\text{Me}_x\text{O}_y}}, \quad (3)$$

где a_{MeC} , a_{C} , $a_{\text{Me}_x\text{O}_y}$ — активность веществ в твердом состоянии; R — газовая постоянная; T — температура, К; p_{CO} — парциальное давление оксида углерода.

Поскольку в формуле (3) все вещества являются твердыми, их активность равна единице. В этом случае формула (3) приобретает вид

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln p_{\text{CO}}. \quad (4)$$

Температура начала восстановления

$$T_{\text{н.в}} = \Delta H^\circ / (\Delta S^\circ - 2R \ln p_{\text{CO}}), \quad (5)$$

где ΔH° , ΔS° — энтальпия и энтропия процесса.

Численным решением уравнения (5) для оксидов указанных типов получены значения температуры начала их восстановления (табл. 3).

Результат расчета показывает, что в указанном температурном интервале термодинамически возможно восстановление оксида хрома, для оксида тантала температура

Таблица 3

Температура начала восстановления оксидов «внутренним» углеродом в твердой фазе

Оксид	$t_{н.в.}, ^\circ\text{C}$
Cr_2O_3	1303
Ta_2O_5	1448

слишком низкая. Более того, рассчитанные температуры хорошо коррелируют с реальными результатами экспериментов. Выделение кислорода со стабильной интенсивностью продолжается вплоть до расплавления никелевой капсулы и начала реакций в жидкой фазе.

Следует отметить, что содержание кислорода в области I эвалограммы составляет всего 3,5% общего его содержания, что достаточно мало. Особый интерес представляет интерпретация пиков газовой выделения в жидкой фазе (области II и III на эвалограмме). Первый пик в области II начинается при температурах 1350–1470 °C и заканчивается при 1620–1650 °C. Сразу следует вторая группа пиков (область III), выделение кислорода заканчивается при температуре 1800–1850 °C. Экстракция кислорода в виде СО при температурах выше 1320 °C осуществляется из частиц порошка, находящихся в насыщенном углеродом (графитовый тигель) расплаве никеля (никелевая капсула). В этом случае взаимодействие углерода, растворенного в жидком никеле, в общем виде можно описать следующим образом:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{[\text{Me}]1\% \text{Ni}}^x p_{\text{CO}}^y}{a_{\text{C}}^y a_{\text{Me}_x\text{O}_y}}, \quad (6)$$

где $a_{\text{Me}_x\text{O}_y}$ — активность оксида металла; a_{C} — активность углерода, растворенного в жидком никеле; ΔG — изменение энергии Гиббса реакции восстановления.

Если за стандартное состояние принять чистый твердый углерод, то его активность (a_{C}) будет равна единице, а поскольку восстанавливается чистый оксид металла, то и его активность ($a_{\text{Me}_x\text{O}_y}$) будет равна единице. В этом случае уравнение (6) преобразуется к виду:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + xRT \ln [\text{Me}] + + 2RT \ln f_{\text{Me}} + yRT \ln p_{\text{CO}}, \quad (7)$$

где f_{Me} — коэффициент активности металла в жидком никеле. Активность рассчитывается с использованием массовых параметров взаимодействия (Σe_{Me}^i), в данном случае рассматривается расплав Ni-Cr-Ta. При этом не учитывается влияние растворенного углерода на коэффициенты активности хрома и тантала. Температурная зависимость параметров взаимодействия в рамках модели регулярного раствора [10] приведена ниже:

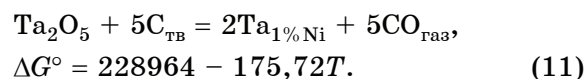
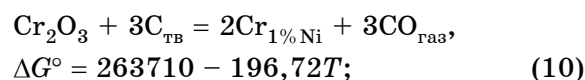
$$\lg f_{\text{Cr}_{\text{Me}}} = \frac{1873}{T} (\Sigma e_{\text{Me}}^i [i]). \quad (8)$$

Таким образом, при совместном решении уравнений (7) и (8) можно получить выражение для температуры начала восстановления конкретного оксида:

$$T_{н.в.}^{\text{Me}_x\text{O}_y} = \frac{\Delta H^\circ + \frac{x}{y} R \cdot 2,3 \cdot 1873 \cdot (\Sigma e_{\text{Me}}^i [i])}{\Delta S^\circ - R \ln p_{\text{CO}} - \frac{x}{y} R \ln [\text{Me}]}, \quad (9)$$

здесь 2,3 — коэффициент перехода от десятичного логарифма к натуральному.

Поскольку основными элементами порошка являются хром и тантал, расчет проведен для этих оксидов с использованием термодинамических данных из работы [9]:



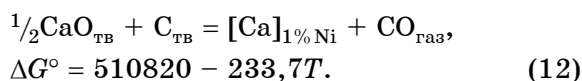
Парциальное давление СО принимали равным 0,185 МПа (1,85 атм), на основе работы [11], авторами которой было установлено, что парциальное давление СО при ФГА стабильно и продиктовано особенностями газовой системы оборудования и не зависит от содержания углерода в образце. Наконец, при расчете параметров взаимодействия исходили из условия, что масса никелевой капсулы постоянна и составляет 0,5 г. Тогда с использованием данных химического анализа (см. табл. 2) можно оценить содержание хрома и тантала в расплаве. В работе анализировались навески порошков ~0,1 г и использованы данные по параметрам взаимодействия из источника [9]. Результат расчета показал, что восстановление оксида хрома может начаться уже при 1157 °C, а оксида тантала — при 1153 °C, т.е. по окончании

эвтектического расплавления никелевой капсулы в присутствии углерода. Таким образом, восстановление оксидов начинается сразу после расплавления никелевой капсулы, что наблюдается на эвалограмме в виде большого пика (область II на фиг. 3).

Задержка пика на эвалограмме обусловлена тем, что начало регистрации сигнала ячейкой прибора происходит с задержкой 10—15 с, что связано с преодолением газом-носителем тракта прибора, включающего разные системы фильтрации газа. Следовательно, при условии нагрева со скоростью 2—2,5 °C/с наблюдаемый график будет давать завышение по температуре начала восстановления 25—30 °C.

Идентификация пика III в температурном интервале выше 1600 °C вызывает затруднения, так как порошок согласно сертификату имеет стехиометрический состав. Однако, исходя из данных работ [6, 7], при получении порошков гидридно-кальциевым методом возможно сохранение в его составе остаточного кальция (см. табл. 2), который может не только присутствовать в материале в виде самостоятельного оксида CaO, но и образовывать комплексные оксиды типа $Ta_xCa_yO_z$, $Cr_xCa_yO_z$. Соответственно задача идентификации форм присутствия кислорода в области III на эвалограмме (см. фиг. 3) сводится к поиску суммарной энергии Гиббса реакции восстановления комплексного оксида и CaO твердым углеродом. При этом для оптимизации оценок сделано допущение, что в порошке могут наблюдаться только оксиды систем Cr-Ca-O и Ta-Ca-O. Кроме того, проверяли вероятность высокотемпературной экстракции кислорода, находящегося в форме тугоплавкого оксида CaO.

На основании полученных данных провели расчет по формуле (9) температуры начала восстановления CaO. При этом использовали следующие параметры взаимодействия для случая 1%-го раствора никеля, принято за стандартный: $e_{Ca}^{Ca} = 0,155$; $e_{Ca}^{Cr} = 0,083$; $e_{Ca}^{Ta} = 0,047$ [9]. Восстановление идет по реакции:

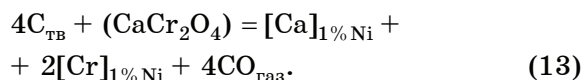


Расчет температуры начала восстановления CaO показал, что оксид кальция начинает восстанавливаться при слишком высокой температуре 2205 °C, которая не соответ-

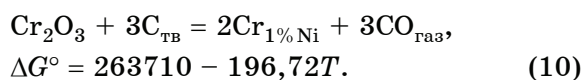
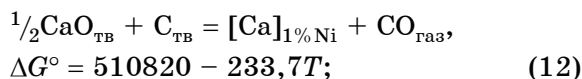
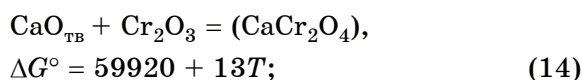
ствует наблюдаемому интервалу выделения кислорода (область III на фиг. 3).

Были проведены расчеты температуры начала образования комплексных хром-кальциевых и тантал-кальциевых оксидов. При этом исходили из предположения, что в составе порошка нет других компонентов, способных образовать оксиды в сколь бы то ни было значимых количествах (см. табл. 2).

Для установления термодинамических зависимостей необходимо вычислить энергию Гиббса реакции:



Для этого необходимо сложить энергии Гиббса следующих реакций (данные по образованию комплексного оксида опубликованы в источнике [12]):



Просуммировав три данные уравнения, получаем суммарную энергию Гиббса, Дж/моль:

$$\Delta G^\circ = 834450 - 409,69T. \quad (15)$$

Дальнейший расчет ведется по преобразованной формуле (9) с учетом добавления еще одного легирующего элемента:

$$\Delta H^\circ + (2R \cdot 2,3 \cdot 1873) (\sum e_{Cr}^i [i]) +$$

$$+ (2,3 \cdot 1873) (\sum e_{Ca}^i [i])$$

$$T_{н.в}^{Me_xO_y} = \frac{\Delta S^\circ - R \ln p_{CO} - 2R \ln [Cr] - 2R \ln [Ca]}{\Delta S^\circ - R \ln p_{CO} - 2R \ln [Cr] - 2R \ln [Ca]}. \quad (16)$$

По результатам расчета температура начала восстановления $CaCr_2O_4$ составила 2010 °C, данная температура является слишком высокой.

В случае с системой Ta-Ca-O возможно образование нескольких комплексных оксидов с разной стехиометрией [13]. Метод расчета в дальнейшем аналогичен таковому для комплексного оксида хрома. Величины изобарно-изотермического потенциала образования сложных оксидов типа $Ca_xTa_yO_z$ приведены в табл. 4.

Таблица 4

Свободные энергии образования оксидов в системе Та-Са-О

Комплексный оксид	ΔG° , Дж/моль
$\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$	$-58\,644 + 21,497T$ (17)
CaTa_2O_6	$-55\,122 + 21,893T$ (18)
$\text{Ca}_2\text{Ta}_4\text{O}_7$	$-82\,562 + 31,843T$ (19)
$\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$	$-126\,598 + 48,859T$ (20)

В первом приближении можно отметить, что они могли образоваться в результате окисления готового порошка Cr_2Ta на этапе гидрометаллургической обработки. Гашение продуктов гидридно-кальциевой реакции $\text{CaO} + \text{Cr}_2\text{Ta} + \text{Ca}$ сопровождается большим тепловыделением. При этом в локальных объемах вода может сильно разогреваться и вызывать окисление частичек Cr_2Ta до оксидов Cr_2O_3 и Ta_2O_5 . Реальные условия образования этих оксидов требуют дополнительного исследования.

Таблица 5

Изменение энергии Гиббса и температуры начала восстановления комплексных оксидов в системе Та-Са-О при их взаимодействии с углеродом

Уравнение	ΔG° , Дж/моль	$t_{\text{н.в.}}$, °C
$6\text{C} + (\text{CaTa}_2\text{O}_6) = [\text{Ca}]_{1\% \text{Ni}} + 2[\text{Ta}]_{1\% \text{Ni}} + 6\text{CO}_{\text{газ}}$	$680838 - 379,34T$	1732
$11\text{C} + (\text{CaTa}_4\text{O}_{11}) = [\text{Ca}]_{1\% \text{Ni}} + 4[\text{Ta}]_{1\% \text{Ni}} + 11\text{CO}_{\text{газ}}$	$684662 - 379,74T$	1702
$7\text{C} + (\text{Ca}_2\text{Ta}_4\text{O}_7) = 2[\text{Ca}]_{1\% \text{Ni}} + 2[\text{Ta}]_{1\% \text{Ni}} + 7\text{CO}_{\text{газ}}$	$657222 - 369,798T$	1715
$9\text{C} + (\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9) = 4[\text{Ca}]_{1\% \text{Ni}} + 2[\text{Ta}]_{1\% \text{Ni}} + 9\text{CO}_{\text{газ}}$	$613186 - 352,83T$	1684

Таблица 6

Формы присутствия кислорода в гидридно-кальциевом порошке Cr_2Ta

Содержание кислорода, мас. % (относительная доля, %)				
пик I (адсорбированные газы + органика)	пик II ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5$)	пик III ($\text{Ta}_x\text{Ca}_y\text{O}_z$)	влага*	общее
0,022 (3,5)	0,41 (65,1)	0,17 (27,0)	0,028 (4,4)	0,63 (100)

*Разность концентраций кислорода, определенных в режиме ФГА (пики I, II, III) и общим анализом на кислород.

Дальнейшее вычисление представляет собой суммирование температурных зависимостей свободных энергии образования комплексных оксидов из табл. 4 (уравнения (17)–(20)) с уравнениями (11) и (12). Результаты вычислений представлены в табл. 5.

Полученные результаты хорошо коррелируют с экспериментальными данными. Это указывает на то, в порошке присутствует некоторое количество комплексных кальций-танталовых оксидов, что согласуется с полимодальным профилем пика экстракции кислорода (область III на фиг. 3).

Обобщенные результаты исследования приведены в табл. 6. Из приведенных данных следует, что более 90% общего количества кислорода сосредоточено в форме оксидов. Причем основная их доля соответствует простым бинарным оксидам $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5$.

Выводы. 1. Исследованием порошков Cr_2Ta на содержание легких элементов (O, N, H, C, S) показано, что основными примесями порошков являются кислород, водород и кальций, что обусловлено техническими особенностями изготовления.

2. Методом фракционного газового анализа установлено, что основная доля кислорода в порошках присутствует в составе оксидов тантала и хрома (0,41 мас. %). Выявлен высокотемпературный пик газовой выделения (до 0,17 мас. %). Также установлено незначительное количество кислорода в виде органических соединений.

3. Термодинамическим расчетом получено, что высокотемпературный пик представляет собой набор сложных комплексных оксидов системы Та-Са со сложной стехиометрией.

4. Установлено, что небольшая часть суммарного содержания кислорода присутствует в порошках в составе воды (0,028 мас. %), что обусловлено мелкодисперсным строением частиц порошка, на поверхности которых может адсорбироваться влага.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rumyantseva, S.B.* Optimum deoxidation of a Kh65NVFT chromium-nickel alloy containing refractory metals / S.B. Rumyantseva, B.A. Rumyantsev, V.N. Simonov, G.S. Sprygin, V.N. Kashirtsev // Russian Metallurgy (Metally), 2020. №12. P.1—6.
2. *Brady, M.P.* Correlation of alloy microstructure with oxidation behavior in chromia-forming intermetallic-reinforced Cr alloys / M.P. Brady, P.F. Tortorelli, L.R. Walker // Mater. High Temp. 2000. V.17. №2. P.235—241.
3. *Brady, M.P.* Oxidation resistance and mechanical properties of Laves phase reinforced Cr in situ composites / M.P. Brady, J.H. Zhu, C.T. Liu, P.F. Tortorelli, L.R. Walker // Intermetallics. 2000. V.8. P.1111—1118.
4. *Kasimtsev, A.V.* Calciotermic powders of rare metals and intermetallic compounds / A. V. Kasimtsev, S.N. Yudin, Yu.V. Levinsky // Non-ferrous Metals. 2020. №2. P.31—50.
5. *Meerson, G.A.* Mechanism of the reduction of zirconium and titanium oxides by calcium hydride / G.A. Meerson, O.P. Kolchin // Soviet J. Atomic Energy. 1957. V.2. P.305—312.
6. *Kubaschewski, O.* The free-energy diagram of the system titanium-oxygen / O. Kubaschewski, W.A. Dench // J. Inst. Met. 1954. V.82. P.87—91.
7. *Kubaschewski, O.* The dissociation pressures in the zirconium-oxygen system at 1000 °C / O. Kubaschewski, W.A. Dench // J. Inst. Met. 1956. V.84. P.440—444.
8. *Liu, S.* Solid state deoxidation of niobium by calcium and magnesium / S. Liu, R.O. Suzuki, K. Ono // J. Alloys Compd. 1998. V.266. P.247—254.
9. *Volodko, S.* Synthesis of nano- and ultra-fine refractory carbide powders by low-temperature calcium-carbothermic process and their grain growth during sintering / S. Volodko, D. Moskovskikh, S. Yudin, K. Kuskov, A. Kuzmin, A. Guryanov, I. Alimov, A. Kasimtsev // Ceram. Intern. 2024. V.50. №12. P.22141—22148.
10. *Venkatraman, M.* The Ca-Cr (Calcium-Chromium) system / M. Venkatraman, J.P. Neumann // Alloy Phase Diagr. 1985. V.6. №4. P.335.
11. *Shelekhov, E.V.* Programs for X-ray analysis of polycrystals / E.V. Shelekhov, T.A. Sviridova // Metal Sci. Heat Treatment. 2000. V.42. P.309—313.
12. *Scardi, P.* Diffraction line profiles in the rietveld method / P. Scardi // Cryst. Growth Des. Cryst. Growth Des. 2020. V.20. №10. P.6903—6916.
13. *Feschotte, P.* Thermochemical properties of the Laves phase, Cr₂Ta / P. Feschotte, O. Kubaschewski // Trans. Faraday Soc. 1964. V.67. P.1941—1946.
14. *Yudin, S.* Fabrication of refractory intermetallic Cr₂Ta by reducing metal oxides with calcium hydride / S. Yudin, S. Volodko, A. Guryanov, A. Kasimtsev, T. Sviridova, I. Alimov, S. Kuzovchikov, A. Kondratiev, A. Korotitskiy, D. Moskovskikh, // Met. Mater. Trans. B. 2024. V.55. P.1261—1276.
15. *Pierson, H.O.* Handbook of refractory carbides and nitrides : properties, characteristics, processing, and applications / H.O. Pierson. — Westwood, New Jersey, USA : Noyes Publications, 1996.
16. *Гольдштейн, М.И.* Растворимость фаз внедрения при термической обработке стали / М.И., Гольдштейн, В.В. Попов. — М. : Металлургия, 1989. 199 с.
17. *Bhowmik, A.* Microstructure and mechanical properties of two-phase Cr-Cr₂Ta alloys / A. Bhowmik, H.J. Stone // Met. Mater. Trans. A. 2012. V.43. P.3283—3292.
18. *Hackett, K.* Phase constitution and mechanical properties of carbides in the Ta-C system / K. Hackett, S. Verhoef, R.A. Cutler, D.K. Shetty // J. Amer. Ceram. Soc. 2009. V.92. №10. P.2404—2407.
19. *Bowman, A.L.* The crystal structures of V₂C and Ta₂C / A.L. Bowman, T.C. Wallace, J.L. Yarnell, R.G. Wenzel, E.K. Storms // Acta Crystallogr. 1965. V.19. №1. P.6—9.
20. *Kandavel, M.* Improvement of hydrogen storage properties of the AB₂ Laves phase alloys for automotive application / M. Kandavel, V.V. Bhat, A. Rougier, L. Aymard, G.A. Nazri, J.M. Tarascon // Intern. J. Hydrogen Energy. 2008. V.33. №14. P.3754—3761.
21. *Iba, H.* The relation between microstructure and hydrogen absorbing property in Laves phase-solid solution multiphase alloys / H. Iba, E. Akiba // J. Alloys Compd. 1995. V.231. P.508—512.
22. *Akiba, E.* Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution / E. Akiba, H. Iba // Intermetallics. 1998. V.6. P.461—470.
23. *Shen, H.* AB₂-type rare earth-based compounds with C15 structure : Looking for reversible hydrogen storage materials / H. Shen, J. Zhang, V. Paul-Boncour, P. Li, Z. Li, Y. Wu, L. Jiang // J. Rare Earths. 2024. V.42. №5. P.803—816.
24. *Yartys, V.A.* Laves type intermetallic compounds as hydrogen storage materials : a review / V.A. Yartys, M.V. Lototskiy // J. Alloys Compd. 2022. V.916. Art.165219.
25. *Takeyama, M.* Microstructure and mechanical properties of Laves-phase alloys based on Cr₂Nb / M. Takeyama, C.T. Liu // Mater. Sci. Eng. A. 1991. V.132. P.61—66.

УДК 669.14.018.583

АНАЛИЗ ОБРАЗОВАНИЯ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ДИНАМНОЙ СТАЛИ

©2024 г. А.А. Жемков^{1*}, А.Ю. Ем^{1*}, А.О. Морозов^{1*}, С.Б. Румянцева^{1*}, К.Ю. Демин^{1*},
О.А. Комолова^{1*}, К.В. Григорович^{1*}, А.С. Тимохин^{2*}, А.О. Зырянов^{2*}, А.И. Дагман^{2*}

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

E-mail: zhemkov96@mail.ru

^{2*}ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», Липецк

Поступила в редакцию 26 июня 2024 г.

После доработки 27 августа 2024 г. принята к публикации 5 сентября 2024 г.

Динамную (изотропную) сталь применяют в качестве основного материала в двигателях и генераторах, работающих во вращающемся магнитном поле. Легирование кремнием, а также алюминием повышает магнитную проницаемость в слабых и средних магнитных полях, уменьшает коэрцитивную силу, потери на гистерезис и вихревые токи. Сильное влияние на магнитные свойства динамной стали оказывают неметаллические включения. Они препятствуют движению границ доменов при перемагничивании стали, а также могут служить очагами разрушения металла в результате создаваемых вокруг них напряжений. Неметаллические включения образуются в процессах рафинирования, затвердевания и охлаждения металла. В работе проведен анализ технологии производства динамной стали. Методами фракционного газового анализа и электронной микроскопии исследованы пробы металла, отобранные на основных этапах внепечной обработки, из промежуточного ковша, от непрерывно литых заготовок и горячекатаных листов для шести промышленных плавок.

Ключевые слова: динамная сталь; технология производства; ковшовая обработка; раскисление; неметаллические включения; фракционный газовый анализ (ФГА); эрозия футеровки.

Электротехнические стали, представляющие собой сплав железа с кремнием (до 6,5%), являются наиболее значительной по потреблению в области электроэнергетики группой магнитомягких материалов. Легирование кремнием повышает магнитную проницаемость в слабых и средних магнитных полях, уменьшает коэрцитивную силу, потери на гистерезис и вихревые токи. Действие алюминия во многом аналогично действию кремния, так как он увеличивает электросопротивление и снижает индукцию насыщения почти до той же степени [1].

В зависимости от технологии производства электротехнические стали разделяют на холоднокатаные (изотропные или анизотропные; содержание кремния до 3,3%) и горячекатаные (изотропные; содержание кремния до 4,5%). Электротехнические стали также условно разделяют по нормируемым характеристикам магнитных свойств на виды:

трансформаторная (анизотропная), динамная (изотропная), релейная (изотропная, нелегированная). Анизотропная сталь имеет высокие магнитные свойства (высокую магнитную индукцию и низкие удельные магнитные потери) в одном направлении — вдоль направления прокатки; в поперечном направлении прокатки магнитные свойства существенно ниже. Изотропная сталь обладает примерно одинаковыми магнитными свойствами во всех направлениях [2].

Изотропные стали широко используются в качестве основных материалов в двигателях и генераторах, работающих во вращающемся магнитном поле. Магнитная анизотропия в изотропной электротехнической стали весьма нежелательна. Она вызывает более или менее сильную пульсацию магнитного потока прежде всего во вращающихся сердечниках электрических машин, что приводит к неравномерному ходу машины и до-

полнительным потерям электроэнергии, а также отрицательно влияет на эксплуатацию электродвигателей. При изготовлении стали не всегда удается устранить магнитную анизотропию, поэтому в стандартах устанавливают допустимые пределы магнитной анизотропии для изотропных электротехнических сталей [3, 4].

На магнитные свойства электротехнических сталей оказывают влияние: химический состав стали, размер зерна, текстура металла и содержание неметаллических включений (НВ) [5]. Степень влияния НВ на магнитные свойства электротехнической стали зависит от числа НВ, их размеров, состава, формы и создаваемых ими напряжений. При перемагничивании стали НВ препятствуют движению доменных границ, увеличивая магнито-статическую энергию [6, 7].

Основным источником внутренних напряжений в стали является пластическая деформация, приводящая к резкому увеличению степени дефектности решетки. Влияние формы НВ на магнитные свойства стали проявляется в степени и характере искажения кристаллической решетки металла [8]. Включения, имеющие неправильную, остроугольную форму, вызывают сильное локальное искажение матрицы, большие микронапряжения. Пластичные включения глобулярной формы меньше искажают микроструктуру близлежащих объемов и потому слабее воздействуют на магнитные свойства, чем иглообразные и твердые частицы [9, 10].

Неметаллические включения (оксиды, нитриды, сульфиды и сложные комплексные включения) образуются в процессах рафинирования, затвердевания и охлаждения металла. Источниками образования НВ в стали могут служить процессы раскисления стали, вторичное (повторное) окисление расплава и адсорбция азота из воздуха, а также попадание в металл частичек шлака, эрозия огнеупорных материалов и т.д. [11]. Существенное влияние на содержание и морфологию НВ в электротехнических сталях оказывает процесс раскисления металла [12, 13].

При производстве сталей, раскисленных алюминием, широко применяется обработка металла кальцием для модифицирования твердых недеформируемых включений Al_2O_3 . Это способствует формированию жидких включений, их коалесценции и укрупнению с последующим удалением из металла. В то

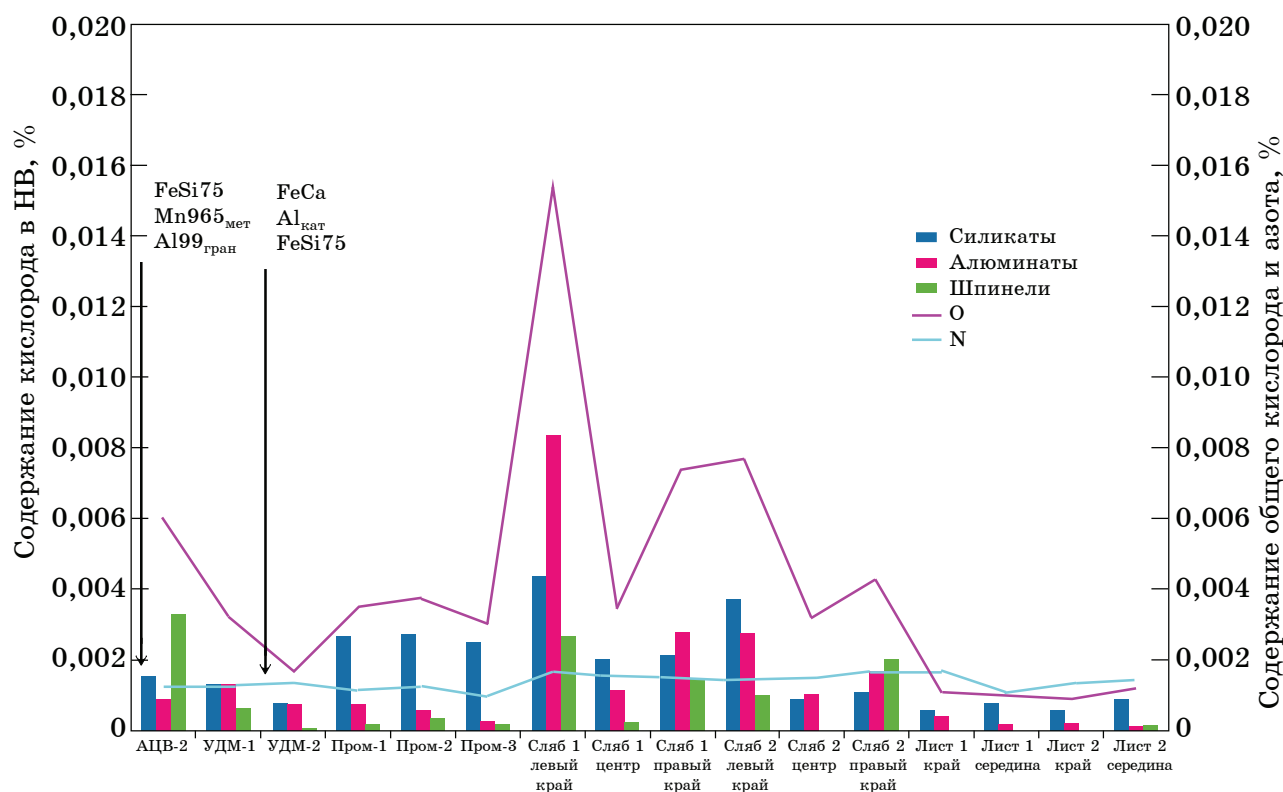
же время включения алюминатов — основная причина «зарастания» сталеразливочной оснастки [14, 15]. Уменьшению содержания НВ и переводу их в шлаковую фазу способствует перемешивание расплава инертным газом (аргоном) через специальные пробки, расположенные в донной части сталеразливочного ковша [16]. Отрицательно влияют на свойства стали и ухудшают качество поверхности проката включения магниевого шпинели. Присутствие магния в составе НВ связано с эрозией огнеупорной футеровки сталеразливочного ковша и с наличием его в составе добавочных материалов [17—19].

Материалы и методы исследования. Технологическая цепочка производства динамной стали включает в себя следующие этапы: 1) выплавка полупродукта в кислородном конвертере (КК); 2) обработка металла на установке печь-ковш (УПК); 3) обработка металла в агрегате циркуляционного вакууматора (АЦВ); 4) обработка на установке доводки металла (УДМ); 5) разливка на машине непрерывной разливки стали (МНРС).

В работе проведен анализ технологии производства динамной стали. Исследованы пробы металла шести промышленных плавок, отобранные на основных этапах внепечной обработки стали (пробы АЦВ-1, АЦВ-2, УДМ-1, УДМ-2), из промежуточного ковша (Пром-1—Пром-3), от непрерывно литых заготовок (Сляб 1, Сляб 2) и горячекатаных листов (Лист 1, Лист 2).

Исследование содержания НВ разного типа в пробах проводили методом фракционного газового анализа (ФГА). Фракционный газовый анализ позволяет определить общее содержание кислорода и азота в пробах металла, содержание кислорода в оксидных НВ разного типа. В основе ФГА лежит метод восстановительного плавления в тигле из графита в потоке несущего газа при заданной линейной скорости нагрева образца [20, 21]. Содержания кислорода в разного типа оксидных НВ, полученные методом ФГА, после пересчета соответствуют объемной доле оксидов данного типа в металле.

Для оценки состава основных типов НВ в пробах металла исследования проводили на электронном микроанализаторе Jeol JXA-iSP100, оснащенном детекторами вторичных (SED) и обратнорассеянных (BED-C) электронов для наблюдения внешнего вида образ-



Фиг. 1. Результаты ФГА проб динамной стали

Средние значения X_{cp} , %, результатов определения содержаний кислорода в разных группах НВ, общего кислорода, общего азота, а также значения СКО, %

Проба (см.фиг.1)	Силикаты			Алюминаты			Шпинели			Общий кислород			Общий азот		
	X_{cp}	СКО	Z	X_{cp}	СКО	Z	X_{cp}	СКО	Z	X_{cp}	СКО	Z	X_{cp}	СКО	Z
АЦВ-2	0,0015	0,0003	0,2	0,0009	0,0002	0,3	0,0033	0,0023	0,7	0,0060	0,0026	0,4	0,0012	0,0003	0,3
УДМ-1	0,0013	0,0007	0,5	0,0012	0,0012	0,9	0,0007	0,0004	0,6	0,0032	0,0015	0,5	0,0013	0,0003	0,2
УДМ-2	0,0008	0,0003	0,4	0,0007	0,0002	0,2	0,0001	0,0000	0,8	0,0017	0,0005	0,3	0,0013	0,0002	0,1
Пром-1	0,0027	0,0008	0,3	0,0007	0,0005	0,6	0,0002	0,0001	0,3	0,0035	0,0012	0,4	0,0011	0,0002	0,1
Пром-2	0,0027	0,0013	0,5	0,0005	0,0004	0,7	0,0003	0,0003	0,8	0,0037	0,0018	0,5	0,0012	0,0002	0,2
Пром-3	0,0025	0,0002	0,1	0,0003	0,0001	0,4	0,0002	0,0001	0,5	0,0030	0,0003	0,1	0,0010	0,0003	0,3
Сляб 1 левый край	0,0044	0,0035	0,8	0,0083	0,0072	0,9	0,0027	0,0011	0,4	0,0154	0,0128	0,8	0,0016	0,0001	0,1
Сляб 1 центр	0,0020	0,0002	0,1	0,0011	0,0012	1,1	0,0002	0,0001	0,6	0,0035	0,0016	0,4	0,0016	0,0001	0,1
Сляб 1 правый край	0,0021	0,0008	0,4	0,0028	0,0039	1,4	0,0015	0,0020	1,4	0,0074	0,0078	1,1	0,0015	0,0001	0,1
Сляб 2 левый край	0,0037	0,0014	0,4	0,0027	0,0021	0,8	0,0010	0,0012	1,2	0,0077	0,0044	0,6	0,0014	0,0001	0,1
Сляб 2 центр	0,0009	0,0003	0,3	0,0010	0,0016	1,6	0,0000	0,0000	—	0,0032	0,0035	1,1	0,0015	0,0001	0,1
Сляб 2 правый край	0,0011	0,0003	0,3	0,0016	0,0018	1,1	0,0021	0,0026	1,3	0,0043	0,0035	0,8	0,0017	0,0002	0,1
Лист 1 край	0,0006	0,0002	0,3	0,0004	0,0001	0,3	0,0000	0,0000	—	0,0010	0,0001	0,1	0,0017	0,0003	0,2
Лист 1 середина	0,0008	0,0002	0,3	0,0002	0,0001	0,4	0,0000	0,0000	—	0,0010	0,0002	0,2	0,0011	0,0003	0,3
Лист 2 край	0,0006	0,0001	0,2	0,0002	0,0001	0,6	0,0000	0,0000	—	0,0009	0,0003	0,3	0,0013	0,0001	0,1
Лист 2 середина	0,0009	0,0003	0,4	0,0001	0,0001	0,1	0,0001	0,0001	0,5	0,0012	0,0004	0,3	0,0014	0,0002	0,2

цов, а также детекторами характеристического рентгеновского излучения: энергодисперсионным (ЭДС) и волнодисперсионным (ВДС) спектрометрами, предназначенными для получения данных о химическом составе образца в точке наблюдения.

Результаты исследования и их обсуждение. На фиг. 1 представлены данные для одной из плавов по изменению содержания общего кислорода и азота, а также содержания кислорода в выделенных группах оксидных НВ. Стрелки указывают на моменты ввода присадок, влияющих на распределение кислорода между оксидными НВ разного типа на этапах внепечной обработки и разлива стали. По результатам ФГА выявлено, что практически весь кислород содержится во включениях силикатов, алюминатов и шпинели.

В таблице приведены средние значения (X_{cp}) результатов определения содержания кислорода в разных группах НВ (силикаты, алюминаты, шпинели), общего кислорода и общего азота, а также значения среднеквадратических отклонений (СКО). Видно, что значения СКО иногда превышают значения средней величины. Для упрощения анализа полученных данных была введена величина Z , равная отношению СКО к среднему значению содержания кислорода ($Z = СКО/X_{cp}$). Высокие значения Z свидетельствуют о неравномерном распределении НВ в исследуемом металле, о большом числе НВ или о наличии большого включения в образце.

Данные фиг. 1 и таблицы показывают, что после ввода в сталеразливочный ковш на этапе вакуумирования раскислителей и шлакообразующих добавок, содержащих кремний, марганец и алюминий, в пробе АЦВ-2 наблюдали определенное количество силикатов, алюминатов и шпинелей (шлаковые включения в данной пробе преобладали над силикатами и алюминатами). Высокое значение величины Z для шпинелей (см. таблицу) говорит о сильной загрязненности пробы металла НВ и о неравномерном их распределении в металле.

В пробе УДМ-1 отмечено снижение содержания общего кислорода. Неметаллические включения в данной пробе перераспределились по сравнению с предыдущей. Высокое значение величины Z для алюминатов (см. таблицу) говорит о неравномерном загрязнении пробы металла включениями.

Перед взятием пробы УДМ-2 была проведена присадка: в расплав вводили FeCa, алюминиевую катанку ($Al_{кат}$) и FeSi75. В пробе УДМ-2 наблюдали снижение содержания общего кислорода и НВ. Однако в пробах Пром-1—Пром-3 всех плавов отмечено повышение содержания кислорода по сравнению с предыдущей пробой УДМ-2. Повышение содержания кислорода и НВ в пробах свидетельствует о возможном влиянии процессов вторичного окисления расплава в промежуточном ковше. Содержание азота в пробах при этом практически не изменилось. В пробах Пром-2 и Пром-3 не наблюдали значительного прироста содержания кислорода и азота по сравнению с предыдущей пробой. Высокое значение величины Z для алюминатов и шпинелей (см. таблицу) говорит о существенной неравномерности распределения НВ в расплаве. В пробе Пром-3 выявлено некоторое снижение содержания общего кислорода и включений.

Для подавляющего большинства проб, отобранных от слэбов, отмечен высокий разброс данных по содержанию кислорода между параллельными определениями. Это свидетельствует о неравномерном распределении НВ в металле слэбов. Для всех проб металла, отобранных от слэбов, получено высокое значение величин Z для алюминатов, для нескольких проб значение Z было высоким и для шпинелей (см. таблицу).

Во всех пробах, отобранных от горячекатаных листов, наблюдалось снижение содержания общего кислорода и числа НВ. В данных пробах обнаружены включения силикатов, отмечается значительно более низкое в сравнении с указанными выше содержание алюминатов; при этом шпинели либо отсутствуют, либо их количество незначительно. Источником обнаруженных в пробах металла шпинелей, алюминатов и силикатов могли быть футеровка или шлак.

Для подтверждения влияния разрушения футеровки была разработана математическая модель, основанная на расчетах материального баланса, т.е. использующая информацию о химическом составе металла, шлака и присадок. По результатам расчетов математической модели действительно происходит разрушение футеровки сталеразливочного ковша во время всей обработки металла, так как при его обработке на УПК даже для тех плавов, на которых не вводили материалы,

содержащие Al_2O_3 , отмечалось увеличение содержания оксида алюминия в шлаке. При содержании Al_2O_3 в конвертерном шлаке на уровне 1—1,5% после ввода извести на УПК содержание Al_2O_3 в шлаке возросло до уровня 6—9%, что может быть вызвано влиянием эрозии футеровки.

Также был проведен анализ изменения содержания углерода на этапах внепечной обработки металла. При обработке стали на АЦВ вакуумно-кислородное обезуглероживание проводили с последующим процессом раскисления-легирования в камере циркуляционного вакууматора. Проба АЦВ-1 была отобрана после процесса обезуглероживания, а проба АЦВ-2 — после раскисления и легирования. В период между этими двумя пробами для всех плавов отмечен прирост содержания углерода в расплаве на 12—17 *ppm*. Исходя из оценки содержания углерода в материалах, введенных при раскислении и легировании, было рассчитано общее количество углерода, которое должно перейти из этих материалов в металл (около 0,8 кг). При пересчете на массовую долю углерода в расплаве этот прирост составил 5 *ppm*. Был сделан вывод, что поступление остальных 7—12 *ppm* углерода (1,05—1,8 кг) в металл вероятнее всего обусловлено разрушением футеровки ковша. С учетом оценки содержания углерода в составе торкретирующей массы было рассчитано, что для увеличения содержания углерода в металле на 7—12 *ppm* должно разрушиться 847—1452 кг торкретирующей массы.

По результатам металлографического анализа проб динамной стали установлен типичный характер загрязненности стали по НВ вне зависимости от плавки, он соответствует этапу, на котором были взяты пробы.

В пробах металла, отобранных на АЦВ, характерно наличие большого количества крупных (до 2 мм) оксидных НВ и протяженных оксидных плен. Состав включений сложный и, как правило, представляет собой комбинацию нескольких оксидных фаз на основе Al, Si, Zr, Ca и Mg. Изображение типичного оксидного НВ в пробе металла, отобранной из АЦВ, во вторичных (SED) электронах, полученное на электронном микроанализаторе Jeol JXA-iSP100 с помощью ВДС, и его элементный состав в точках анализа представлены на фиг. 2, а.

В образцах стали, отобранных на этапе УДМ, присутствует большое количество разнообразных оксидных НВ разного состава на основе системы Al-Mg-Ca-O и плён на основе Al_2O_3 . Электронно-микроскопическое изображение типичного оксидного НВ в пробе металла, отобранной на этапе УДМ, и его элементный состав представлены на фиг. 2, б.

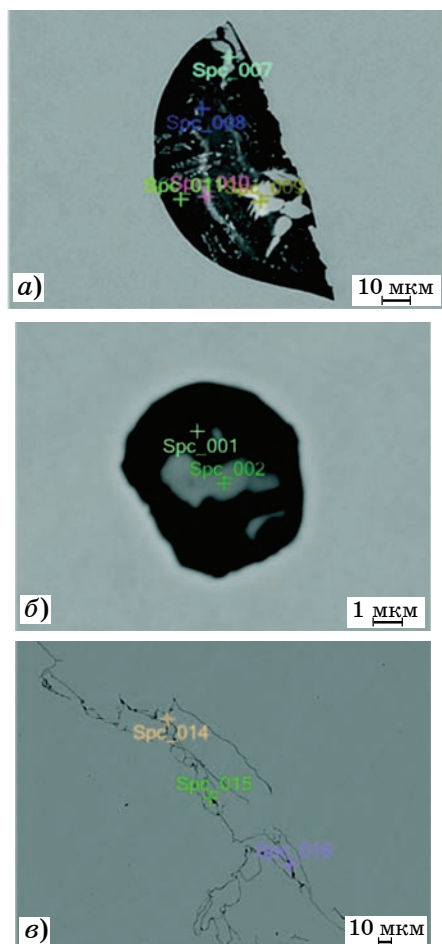
В пробах металла, отобранных из промежуточного ковша, обнаружено большое количество разнообразных оксидных НВ, в том числе крупных (≥ 60 мкм), а также обнаружены плёны размером до 2 мм. Электронно-микроскопическое изображение плёны и ее элементный состав приведены на фиг. 2, в.

Неметаллические включения в образцах, отобранных из слябов, представлены нитридами алюминия AlN и сложными нитридами на основе системы Al-Mg-N. Также выявлено значительное количество сульфидов и оксисульфидов на основе CaS. Как правило, и нитриды, и оксисульфиды являлись многофазными включениями, имеющими оксидное «ядро» на основе Mg-Al-O. Также обнаружены отдельные глобулярные оксиды диаметром до 25 мкм на основе системы Al-Mg-Ca-O. Электронно-микроскопическое изображение НВ в виде сложного агломерата из оксида на основе Al-Mg-N, нитрида AlN и сульфида CaS в образце, отобранном от сляба, и его элементный состав представлены на фиг. 3.

В образцах, отобранных из горячекатаных листов, а именно из центральной части листов, крупные НВ не выявлены. Обнаруженные НВ в основном представлены нитридами алюминия AlN и сложными нитридами на основе системы Al-Mg-N. Изображения типичных НВ во вторичных (SED) электронах нитрида и оксисульфида и их элементный состав в образце, отобранном из толщи горячекатаного листа, представлены на фиг. 4.

В приповерхностном слое горячекатаных листов, непосредственно под окалиной, обнаружены крупные до 100 мкм и более включения Al_2O_3 . Изображение типичного НВ оксида алюминия во вторичных (SED) электронах и его элементный состав в образце, отобранном из приповерхностного слоя горячекатаного листа, приведены на фиг. 5.

Выводы. 1. Проанализированы пробы металла, отобранные на разных этапах ковшовой обработки, из промежуточного ковша,

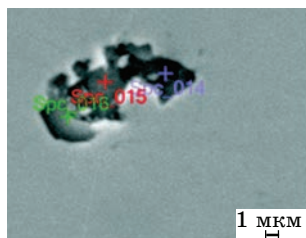


Фиг. 2. Изображения типичных оксидных НВ во вторичных (SED) электронах и их элементный состав в образцах из проб, отобранных на этапах АЦВ (а), УДМ (б) и из промежуточного ковша (в)

Точка	Содержание элемента, мас. %						
	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe	Zr
Sps_007	29,30	0,39	0,54	—	20,59	0,93	48,24
Sps_008	38,81	3,35	17,29	9,44	24,40	—	6,71
Sps_009	29,03	0,26	1,12	—	21,58	0,47	47,54
Sps_010	38,25	9,44	11,05	10,91	21,63	0,37	8,36
Sps_011	38,76	7,79	16,35	10,14	19,63	0,62	6,70

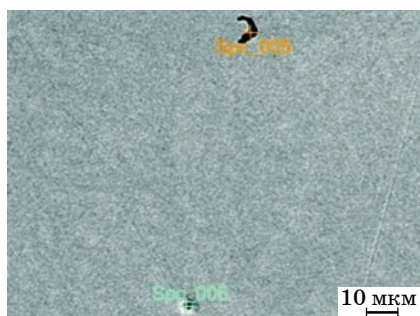
Точка	Содержание элемента, мас. %						
	O	Mg	Al	Si	Ti	Mn	Fe
Sps_001	33,97	4,20	33,21	8,85	—	13,83	5,95
Sps_002	9,68	0,57	8,82	31,07	0,85	40,86	8,14

Точка	Содержание элемента, мас. %					
	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe
Sps_014	22,08	—	23,65	0,78	0,24	53,24
Sps_015	21,11	1,08	20,67	1,54	1,27	54,32
Sps_016	33,84	0,78	30,91	0,70	4,27	29,51



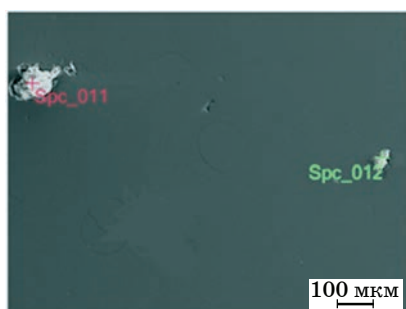
Фиг. 3. Изображение типичного НВ во вторичных (SED) электронах в виде сложного агломерата из оксида на основе системы Al-Mg-N, нитрида AlN и сульфида CaS и его элементный состав в образце, отобранном от слэба

Точка	Содержание элемента, мас. %							
	N	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe
Sps_014	3,94	3,63	0,87	13,22	0,66	16,04	29,86	31,77
Sps_015	—	1,9	0,36	2,54	0,30	39,39	45,70	9,81
Sps_016	34,17	2,06	1,91	41,22	—	6,34	8,09	6,16



Фиг. 4. Изображение типичных НВ нитрида и оксисульфида во вторичных (SED) электронах и их элементный состав в образце, отобранном из горячекатаного листа

Точка	Содержание элемента, мас. %							
	N	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe
Sps_005	32,27	—	0,98	58,65	2,02	—	—	6,08
Sps_006	—	4,96	8,27	1,85	0,81	4,58	3,21	76,33



Фиг. 5. Изображение типичных НВ оксида алюминия во вторичных (SED) электронах и их элементный состав в образце, отобранном из приповерхностного слоя горячекатаного листа

Точка	Содержание элемента, мас. %	
	O	Al
Spс_011	54,05	45,95
Spс_012	45,05	54,95

от сляба и горячекатаного листа для шести промышленных плавов динамной стали. При исследовании проб металла методами фракционного газового анализа (ФГА) и растровой электронной микроскопией получено следующее. При определении содержания разного типа оксидных неметаллических включений (НВ) в металле методом ФГА установлено, что величина среднеквадратического отклонения (СКО) свидетельствует о значительной неоднородности распределения НВ в металле. По результатам ФГА кислород содержится в НВ типа: силикаты, алюминаты и шпинели. Часть шпинелей, обнаруженных в пробах НВ, образованы за счет циркония, находящегося в составе футеровки (при ее разрушении) и присутствующего в пробоотборнике (в качестве раскислителя); алюминаты и силикаты могли попасть в металл из футеровки или шлака. Результаты анализа проб металла методами ФГА и электронной микроскопии показали значительную загрязненность слябов крупными оксидными НВ.

2. По результатам металлографического анализа проб динамной стали установлено, что вне зависимости от плавки загрязненность стали НВ имеет типичный характер, зависящий от этапа, на котором был проведен отбор проб. В пробах металла, отобранных из АЦВ, характерно наличие большого количества крупных (до 2 мм) оксидных НВ и плён. Состав включений сложный и, как правило, представляет собой комбинацию нескольких оксидных фаз на основе системы Al-Si-Zr-Ca-Mg. В образцах стали, отобранных на этапе УДМ, присутствует большое количество разнообразных оксидных НВ разного состава на основе системы Al-Mg-Ca-O и плён на основе Al_2O_3 . В пробах металла, отобранных из промежуточного ковша, выявлены большое количество разнообразных ок-

сидных НВ, в том числе крупных (≥ 60 мкм), и плёны размером до 2 мм. В образцах, отобранных из слябов, выявленные НВ представлены нитридами алюминия AlN и сложными нитридами на основе системы Al-Mg-N. Также присутствуют в значительном количестве сульфиды и оксисульфиды на основе CaS. Как правило, нитриды и оксисульфиды являются многофазными включениями, имеющими оксидное «ядро» на основе системы Mg-Al-O. Содержатся отдельные глобулярные оксиды диаметром до 25 мкм на основе системы Al-Mg-Ca-O. В образцах, отобранных из горячекатаных листов, а именно из толщи листов, крупные НВ не выявлены. Обнаруженные НВ представлены в основном нитридами алюминия AlN и сложными нитридами на основе системы Al-Mg-N. В приповерхностном слое горячекатаных листов, непосредственно под окалиной отмечено наличие крупных (до 100 мкм и более) включений Al_2O_3 .

3. Разработана математическая модель, основанная на уравнениях материального баланса, результаты расчетов которой указывают на значительное увеличение содержания Al_2O_3 в шлаке на УПК даже на тех плавках, на которых не использовались добавки материалов, содержащих алюминий. По результатам расчета показано, что увеличение содержания Al_2O_3 в шлаке может быть связано с разрушением футеровки сталеразливочного ковша. Наличие крупных алюминатов в центральной части сляба, обнаруженных при металлографических исследованиях, может служить дополнительным подтверждением разрушения футеровки во время разливки. Присутствие в пробах включений, не модифицированных кальцием, указывает на то, что их образование в жидкой стали произошло позже обработки металла кальцием.

4. Отмечен прирост содержания углерода между пробами АЦВ-1 и АЦВ-2 на 12—17 ppm. Исходя из оценки содержания углерода в составе легирующих и раскислителей, вычислена массовая доля углерода, вносимого этими материалами; она составила 5 ppm. В результате сделан вывод, что остальные 7—12 ppm углерода (1,05—1,8 кг) вероятнее всего — результат его перехода в металл футеровки при ее разрушении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Казаджан, Л.Б.* Магнитные свойства электротехнических сталей и сплавов / Л.Б. Казаджан ; под. ред. В.Д. Дурнева. — М. : ООО «Наука и технологии», 2000. 224 с.
2. *Дружинин В.В.* Магнитные свойства электротехнической стали / В.В. Дружинин ; изд. 2-е, перераб. — М. : Энергия, 1974. 240 с.
3. *Moses, A.J.* Electrical steels : past, present and future developments / A.J. Moses // IEE Proceed. 1990. V.137. №5. P.233—245.
4. *Миндлин, Б.И.* Изотропная электротехническая сталь / Б.И. Миндлин, В.П. Настич, А.Е. Чеглов. — М. : Интермет Инжиниринг, 2006. 240 с.
5. *Ying Ren.* Deformation of non-metallic inclusions in steel during rolling process : A review / Ying Ren, Wen Yang, Lifeng Zhang // ISIJ Intern. 2022. V.62. №11. P.2159—2171.
6. *Jose Carlos Santos Pires.* Study of the nature of non-metallic inclusions in samples of aluminum and silicon killed low carbon steels, collected in the refining treatment and continuous casting stages / Jose Carlos Santos Pires, Amauri Garcia // Mater. Res. 2004. V.7. №4. P.517—521.
7. *Yan Luo.* Effect of superheat, cooling rate, and refractory composition on the formation of non-metallic inclusions in non-oriented electrical steels / Yan Luo, Alberto Nava Conejo, Lifeng Zhang, Lingfeng Chen, Lin Cheng // Met. Mater. Trans. B. 2015. V.46. P.2348—2360.
8. *Zhen Li.* Effect of deoxidation process on distribution characteristics of inclusions in silicon steel slabs / Zhen Li, Cheng-Jun Liu, Qun Sun, Mao-Fa Jiang // J. Iron Steel Res. Intern. 2015. №22. P.104—110.
9. *Jiayi Wang.* Effect of non-metallic precipitates and grain size on core loss of non-oriented electrical silicon steels / Jiayi Wang, Qiang Ren, Yan Luo, Lifeng Zhang // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V.451. P.454—462.
10. *Zinngrebe, E.* Analysis and significance of non-metallic inclusions in non grain-oriented electrical steel / E. Zinngrebe, P. Šeda, C. van Hoek, B. van Arendonk // ISIJ Intern. 2013. V.53. №11. P.1913—1922.
11. *Qiang Ren.* Effect of oxide inclusions on the magnetic properties of non-oriented electrical steel / Qiang Ren, Lifeng Zhang, Wen Yang // Steel Res. Intern. 2018. V.89. №12. P.1—10.
12. *Shibaev, S.S.* Solubility of oxygen in iron-silicon melts in equilibrium with silica at 1873 K / S.S. Shibaev, P.V. Krasovskii, K.V. Grigorovitch // ISIJ Intern. 2005. V.45. №9. P.1243—1247.
13. *Шубаев, С.С.* Раскисление кремнием и контроль оксидных включений в электротехнических сталях / С.С. Шубаев, П.В. Красовский, К.В. Григорович // Металлы. 2006. №2. С.14—27.
14. *Xingle Fan.* The effect of aluminum addition on the evolution of inclusions in an aluminum-killed calcium-treated steel / Xingle Fan, Lifeng Zhang, Ying Ren, Wen Yang, Songjie Wu // J. Magn. Magn. Mater. Metals. 2022. V.12. №181. P.1—11.
15. *Qiang Ren.* Effect of calcium treatment on magnetic properties of non-oriented electrical steels / Qiang Ren, Wen Yang, Lin Cheng, Zhiyuan Hu, Lifeng Zhang // J. Magn. Magn. Mater. 2020. №494. P.1—8.
16. *Экхардт, Г.* Механизм очистки стали от неметаллических включений в раскисленных алюминием сталях / Г. Экхардт // Новые огнеупоры. 2013. №4. С.16—23.
17. *Pretorius, E.* The effective modification of spinel inclusions by Ca treatment in LCAK steel / E. Pretorius, H. Oltmann, T. Cash // Iron and Steel Techn. 2010. V.7. №7. P.31—44.
18. *Steiner Petrovic, D.* Magnesium non-metallic inclusions in non-oriented electrical steel sheets / D. Steiner Petrovic, B. Arh, F. Tehovnik, M. Pirnat // ISIJ Intern. 2011. V.51. №12. P.2069—2075.
19. *Yan-Hui Sun.* Formation mechanism and control of MgO·Al₂O₃ inclusions in non-oriented silicon steel / Yan-Hui Sun, Ya-Nan Zeng, Rui Xu, Kai-Ke Cai // Intern. J. Miner. Met. Mater. 2014. V.21. №11. P.1068—1076.
20. *Григорович, К.В.* Фракционный газовый анализ — новое направление в контроле качества материалов / К.В. Григорович // Аналитика и контроль. 2000. Т.4. №3. С.244—251.
21. *Григорович, К.В.* Фракционный анализ кислорода в металлах — особенности и возможности метода / К.В. Григорович // Аналитика и контроль. 2002. Т.6. №2. С.151—159.

УДК 538.91

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И СТРУКТУРЫ БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ P18 ПРИ ВАКУУМНОМ АЗОТИРОВАНИИ

©2024 г. Б.Е. Винтайкин, Я.В. Черенков, А.Е. Смирнов

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва
E-mail: vintaikb@bmstu.ru

Поступила в редакцию 25 марта 2024 г.

После доработки 26 сентября 2024 г. принята к публикации 30 сентября 2024 г.

Методами рентгеновской дифрактометрии с использованием математических методов для улучшения разрешения рентгенограмм и последующего анализа полученного профиля распределения интенсивности по методике Ритвельда исследованы закономерности изменения фазового состояния и параметров решетки фаз Me_6C и Fe быстрорежущей стали P18 в результате вакуумного азотирования при 540 °С в течение 8, 16 и 24 ч. Удалось разрешить следующие сложные максимумы, связанные с наложением отражений фаз: $\text{Cr}_2\text{N-CrWN}_2\text{-Mn}_2\text{N-Mn}_4\text{N}$, $(\text{Fe,Cr})_3\text{W}_3\text{C-Cr}_7\text{C}_3\text{-Mn}_2\text{N-(Fe,Cr)}_3\text{W}_3\text{N}$, $\text{Fe}_4\text{N-Fe}_3\text{N}$, $\text{Fe}_3\text{N-Fe}_4\text{N-Cr}_7\text{C}_3\text{-(Fe,Cr)}_3\text{W}_3\text{C}$. Использовали съемки на CoK_α - и CuK_α -излучении с разной глубиной проникновения для выяснения особенностей процессов в поверхностных слоях разной глубины. Получено, что в результате азотирования в течение 8—16 ч уменьшаются параметры элементарной ячейки фазы на основе ОЦК железа как в поверхностном (расстояние от поверхности 2—6 мкм), так и в приповерхностном слое (расстояние от поверхности 6—18 мкм). Однако после 24 ч азотирования процесс уменьшения параметров решетки замедляется, отмечено меньшее изменение параметров решетки в слое 2—6 мкм по сравнению со слоем 6—18 мкм. Получены закономерности изменения параметров решетки фаз $(\text{Fe,Cr})_3\text{W}_3\text{C}$ и $(\text{Fe,Cr})_3\text{W}_3\text{N}$ для разных значений длительности азотирования и глубины проникновения излучения.

Ключевые слова: химико-термическая обработка; азотирование; метод Ритвельда; рентгенофазовый анализ; структура поверхностных слоев; быстрорежущая сталь P18.

Сплавы системы Fe-W-C являются основой быстрорежущих сталей P18 [1], свойства которых связаны с формированием карбидов Me_6C в матрице на основе твердого раствора на основе $\alpha\text{-Fe}$ (далее твердый раствор $\alpha\text{-Fe+}$) [2]. Азотирование поверхности быстрорежущих сталей приводит к улучшению механических и физико-химических свойств, повышению твердости, износостойкости, предела усталости [3].

Образующиеся нитриды металлов оказывают значимое влияние на свойства поверхностного диффузионного слоя после азотирования [3]. Формирование нитридов осложнено наличием специальных карбидов, устойчивых к растворению, а также из-за переменной концентрации легирующих элементов в твердом растворе, растворимость которых изменяется в зависимости от температуры обработки. Нитриды с расположением атомов, близким к таковому в $\alpha\text{-Fe+}$ и карбидах,

обеспечивают оптимальное соотношение прочности и вязкости стали [4—6].

Рентгеновские исследования фазовых состояний карбидных и нитридных фаз в быстрорежущих сталях сильно осложнены близостью дифракционных максимумов фаз Me_6C , Me_7C_3 , Me_{23}C_6 , MeN , Me_{2-3}N , Me_4N . Кроме того, образование карбонитридов и твердых растворов внедрения приводят к деформациям кристаллической решетки и смещению дифракционных отражений в зависимости от насыщения азотом [7, 8]. Как следствие, дифракционные максимумы этих фаз оказываются близко расположенными по углу дифракции и формируют линии сложной формы, по которым трудно сделать выводы об изменении фазового состояния и структуры упрочняющих фаз в процессе азотирования.

Для получения данных о структуре сплава по трудноразделимым дифракционным

максимумам в работах [9, 10] использовано разделение вклада аппаратных уширений и K_{α_2} -составляющей K_{α} -дублета путем решения интегральных уравнений Фредгольма методом регуляризации акад. А.Н. Тихонова [11].

Настоящая работа выполнена с целью получения данных об особенностях фазового состава и структуры стали P18 по дифрактограммам с наложением дифракционных максимумов фаз с близкими межплоскостными расстояниями с использованием математических методов улучшения разрешения рентгенограмм и последующего анализа улучшенных профилей рентгенограмм методом Ритвельда.

Материал и методика исследования. Объектом исследования служили два образца стали P18 состава, мас. %: W 18; Cr 4; Mo до 1,0; V 1,2; C 0,8; Ni до 0,6; Co до 0,5; Cu 0,25; Mn до 0,5; Si до 0,5; P до 0,003; S до 0,003; Fe — основа. Образец 1 (контрольный) подвергнут упрочняющей термической обработке (ТО) по режиму: закалка в масле от температуры нагрева 1270—1290 °C + трехкратный отпуск (при 560—570 °C по 1 ч) [2]. Образец 2 исследовали после дополнительного вакуумного азотирования (ВА) в течение 24 ч при температуре 540 °C в среде NH_3 при давлении 10 кПа.

При анализе использованы данные авторов из работы [10], полученные при использовании CoK_{α} -излучения для образцов быстрорежущей стали после упрочняющей ТО, дополненной ВА при температуре 540 °C в течение 8, 16 и 24 ч.

Образец, подвергнутый ТО, далее готовили к азотированию, для чего была очищена его поверхность и проведена шлифовка мелкой абразивной шкуркой.

Толщину азотированного слоя контролировали с применением оптической микроскопии шлифа испытуемого образца, перпендикулярного поверхности (она составляла 70—150 мкм при длительности азотирования 8—24 ч и превышала глубину проникновения рентгеновского излучения для образцов после азотирования для двух видов излучения).

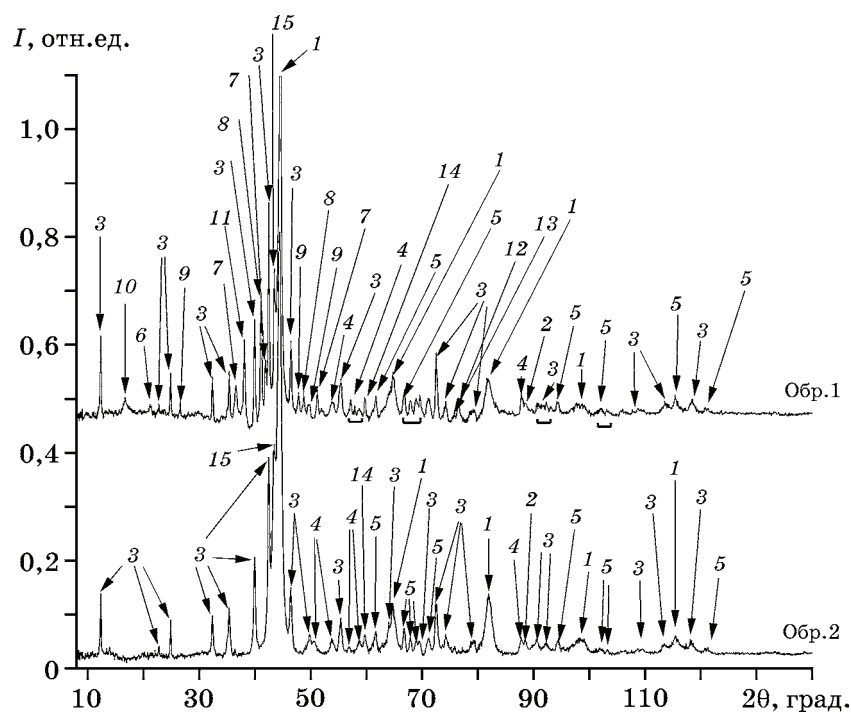
Рентгенофазовый анализ образцов осуществляли на рентгеновском дифрактометре XPert Pan Analytica. Использовали CuK_{α} -излучение при регистрации числа импульсов детектора по точкам с шагом 0,05° по 2 θ в режиме $\theta/2\theta$ сканирования в диапазоне

углов 10—120° с применением схемы фокусировки по Бреггу—Брентано и монохроматора, установленного между образцом и детектором.

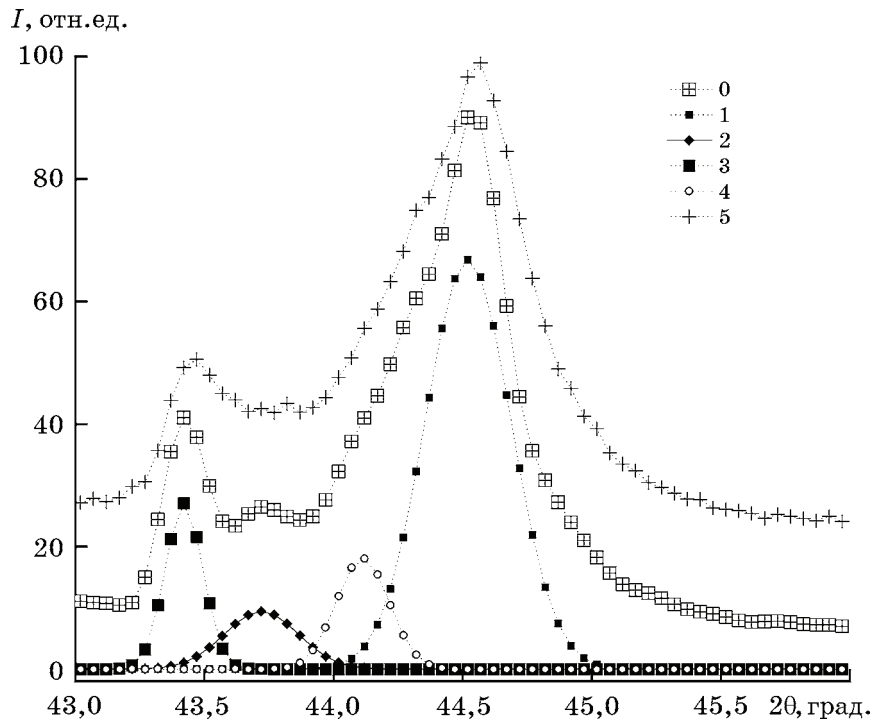
Эффективная глубина проникновения излучения в сплав для исследуемого диапазона углов составляла 2—6 мкм для CuK_{α} -и 6—18 мкм для CoK_{α} -излучения. Слой приблизительно такой толщины исследовали в данной работе.

Полученные дифрактограммы были обработаны следующим образом: проведено отделение фона, после чего дифрактограммы нормировали на общую интегральную интенсивность всех пиков с учетом отделенного фона. В случаях наложения максимумов фаз, расположенных близко по углу дифракции, обработку проводили по схеме, описанной в работах [9, 10]: применяли методику улучшения разрешения (с одновременным отделением и K_{α} -компоненты K_{α} -дублета) путем решения обратной задачи восстановления профиля линии прямым вариационным методом с использованием метода регуляризации акад. А.Н. Тихонова [9, 10]. В результате получали дифрактограмму с более выраженными максимумами, по которым можно делать более точные выводы о параметрах этих максимумов. Улучшенные дифрактограммы обрабатывали методом Ритвельда [10] для получения уточненных значений интенсивностей и положения дифракционных отражений найденных фаз, связанных с содержанием фаз в исследуемых образцах и соответствующих их межплоскостным расстояниям. По всем выявленным отражениям фаз с отделенными аппаратными уширениями проводили уточнение параметров решетки. Для идентификации фазового состава и получения данных о структурах использовали базы данных ICDD PDF2 2011 и ICSD 2014.

Результаты исследований и их обсуждение. Дифрактограммы двух образцов быстрорежущей стали после математической обработки представлены на фиг. 1. В образце после ТО ожидалось выявление следующих фаз: $\alpha\text{-Fe}$, MeC , Me_2C , Me_3C и Me_6C . После проведения азотирования в течение 24 ч при температуре 540 °C предполагалось получить в поверхностном слое группу азотсодержащих фаз: MeN , Me_2N , Me_3N , Me_6N и изменение межплоскостных расстояний для фаз $\alpha\text{-Fe}$ и карбидов вследствие образова-



Фиг. 1. Дифрактограммы ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) с улучшенным разрешением образцов стали Р18 до (Обр. 1) и после (Обр. 2) азотирования при 540 °С. Отмечены отражения фаз: 1 — $\alpha\text{-Fe}$; 2 — $\gamma\text{-Fe}$; 3 — $(\text{Fe, Cr})_3\text{W}_3\text{C}$; 4 — $(\text{Fe, Cr})_{23}\text{C}_6$; 5 — $(\text{Fe, Cr})_7\text{C}_3$; 6 — Mn_4N ; 7 — Mn_2N ; 8 — Fe_3N ; 9 — $(\text{Fe, Cr})_3\text{W}_3\text{N}$; 10 — CrWN_2 ; 11 — Mo_2N ; 12 — Fe_4N ; 13 — CrN ; 14 — $(\text{Fe, Cr})_2\text{W}_2\text{C}$; 15 — Fe_3C ; скобочки объединяют несколько отражений одной фазы, расположенные на одном участке



Фиг. 2. Участок дифрактограммы ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) в окрестности отражения (110): 0 — экспериментально полученный; 5 — после улучшения разрешения; 1—4 — выделенные методом Ритвельда отражения фаз (1 — $\alpha\text{-Fe}$; 2 — Cr_7C_3 ; 3 — Fe_3C ; 4 — $\gamma\text{-Fe}$)

ния твердых растворов с азотом и карбонитридов.

Выявленные фазы отмечены на фиг. 1 на участках дифрактограмм после проведения комплексной математической обработки [10—12].

В результате проведенной математической обработки [9, 10] и фазового анализа образцов выявлены дифракционные максимумы, соответствующие по их углам фазам как карбидов, так и нитридов. Большая часть рентгеновских максимумов обнаруженных фаз перекрывается на многих участках исследуемого диапазона углов, в большей степени на средних и больших углах. Это объясняется сложной, многофазной структурой образцов, а также близостью значений межплоскостных расстояний фаз. Особо можно отметить следующие перекрывающиеся отражения: $\text{Cr}_2\text{N}(110)\text{-CrWN}_2(101)\text{-Mn}_2\text{N}(002\text{-}021)\text{-Mn}_4\text{N}(111)$ в области углов $2\theta = 35\text{—}39^\circ$; $(\text{Fe,Cr})_3\text{W}_3\text{C}(224)\text{-Cr}_7\text{C}_3(123)\text{-Mn}_2\text{N}(200)\text{-(Fe,Cr)}_3\text{W}_3\text{C}(224)$ в области углов $39,5\text{—}40,5^\circ$; $\text{Fe}_4\text{N}(111)\text{-Fe}_3\text{N}(002)$ в области углов $41,5\text{—}42,2^\circ$; $\text{Fe}_3\text{N}(021)\text{-Fe}_4\text{N}(012)\text{-Cr}_7\text{C}_3(026)\text{-(Fe,Cr)}_3\text{W}_3\text{C}(335)$ в области углов $54\text{—}56^\circ$ и другие.

Используя математическое улучшение разрешения [9, 10], установили истинные профили рентгеновских максимумов (фиг. 2). В диапазоне углов $2\theta = 43\text{—}46^\circ$ присутствуют профили сложной формы, состоящие из отражений фаз: $\alpha\text{-Fe}$, Cr_7C_3 , Fe_3C , твердого раствора азота в $\gamma\text{-Fe}$ (далее $\gamma\text{-Fe+}$).

Найденные параметры использовали как базовые параметры уточнения выявленных фаз методом Ритвельда, что позволило скорректировать исходную модель при полнопрофильном уточнении, обеспечить лучшее описание профилей найденных фаз и, как следствие, получить более полную информацию о структуре фаз в исследуемых образцах.

По результатам анализа уточненных параметров фаз в образцах можно отметить следующее:

- после проведения азотирования при 540°C пики карбида Cr_{23}C_6 уменьшаются до уровня фона, а пики Cr_7C_3 значительно снижаются по сравнению с исходным образцом, также снижается доля фаз $(\text{Fe,Cr})_3\text{W}_3\text{C}$ и $(\text{Fe,Cr})_2\text{W}_2\text{C}$;

- проведенная по методике Ритвельда оценка фазового состава после азотирования при 540°C позволила выявить следующие

варианты нитридов: Fe_3N , Fe_4N , Cr_2N , $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{N}$, CrWN_2 , Mn_4N , Mn_2N , Mo_2N и др. Основными нитридами являются Fe_3N , Cr_2N , Mn_2N , Mo_2N . Также в образцах выявлены фазы карбидов Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , Fe_3C (табл. 1).

Таблица 1

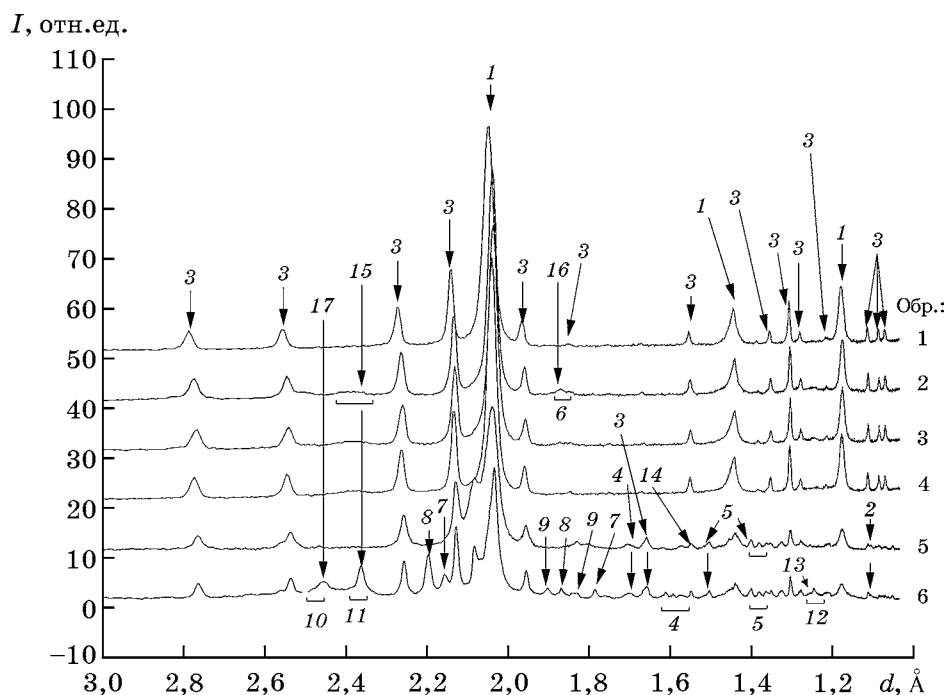
Оценки массовых долей выявленных фаз, полученные по рентгенограммам (см. фиг. 1) на медном излучении

Фаза*	Содержание фазы, мас. %, в образце стали	
	P18, TO	P18, BA, 540 °C, 24 ч
$\alpha\text{-Fe+}$, $Im\bar{3}\text{-}m$	55,4	55,8
$\gamma\text{-Fe+}$, $Fm\text{-}3m$	8,8	1,5
Cr_{23}C_6 , $Fm\text{-}3m$	11,0	< 0,1
Cr_7C_3 , $Pnma$	3,2	< 0,1
$(\text{Fe,Cr})_3\text{W}_3\text{C}$, $Fd\text{-}3m$	14,6	3,8
$(\text{Fe,Cr})_2\text{W}_2\text{C}$, $Fd\bar{3}\text{-}Z$	1	7,9
Cr_7C_3 , $Fm\text{-}3m$	1	< 0,1
Fe_3C	5	2,2
$\text{Fe}_3\text{W}_3\text{N}$, $Fd\text{-}3m$	—	4,0
Fe_4N	—	0,3
Mo_2N	—	4,3
Mn_2N	—	0,9
Mn_4N	—	0,9
CrWN	—	2,2
Cr_2N	—	7,1
Fe_3N	—	8,8
CrN	—	< 0,1
MoN	—	< 0,1
VN	—	2,0

*С указанием группы симметрии.

При увеличении длительности азотирования [10] заметно изменяются параметры решеток ряда карбидов. Так, параметры решетки Cr_7C_3 изменяются от $a = 4,5878 \text{ \AA}$; $b = 7,0293 \text{ \AA}$; $c = 11,718 \text{ \AA}$ соответственно до $4,6020$; $6,9876$ и $11,714 \text{ \AA}$. Также и параметр решетки ГЦК карбида Cr_7C_3 увеличивается от $10,909$ до $11,051 \text{ \AA}$, что может свидетельствовать о растворении в нем азота. Для $(\text{Fe,Cr})_3\text{W}_3\text{C}$ параметр решетки немного уменьшается с $11,055$ до $11,051 \text{ \AA}$, что косвенно может свидетельствовать об образовании карбонитрида $(\text{Fe,Cr})_3\text{W}_3(\text{CN})$.

Также были рассмотрены результаты, полученные в статье [10] на кобальтовом



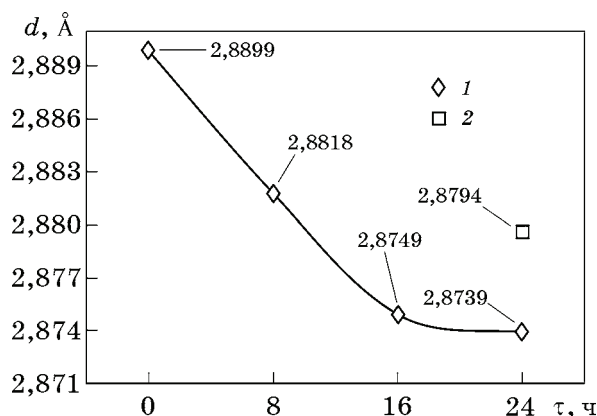
Фиг. 3. Сравнение исходных дифрактограмм образцов, полученных на кобальтовом (образцы 1—4) и медном (образцы 5, 6) излучении в пересчете на межплоскостные расстояния d (1, 5 — образцы быстрорежущей стали после ТО; 4 — образец после ТО + ВА при 540 °С в течение 8 ч; 3 — то же, через 16 ч; 2, 6 — через 24 ч). Отмечены отражения фаз: 1 — α -Fe+; 2 — γ -Fe+; 3 — $(\text{Fe,Cr})_3\text{W}_3\text{C}$; 4 — Cr_{23}C_6 ; 5 — Cr_7C_3 ; 6 — Mn_4N ; 7 — Mn_2N ; 8 — Fe_3N ; 9 — $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{N}$; 10 — CrWN_2 ; 11 — Mo_2N ; 12 — Fe_4N ; 13 — Cr_2N ; 14 — $(\text{Fe,Cr})_2\text{W}_2\text{C}$; 15 — CrN ; 16 — MoN ; 17 — VN

излучении с большей проникающей способностью. Проведено сравнение результатов, отвечающих разной глубине проникновения рентгеновского излучения. Рентгенограммы, полученные на медном и кобальтовом излучении, совместно представлены на фиг. 3.

Сравнение приведенных на фиг. 3 дифрактограмм показывает следующее. На участке 2,5—2,3 Å отражения фаз CrN , VN имеют существенные различия по форме и положению профилей, для отражений фаз $(\text{Fe,Cr})_3\text{W}_3\text{N}$, Fe_3N , Mn_2N на участке 1,9—1,5 Å также наблюдаются различия. Медное излучение (с меньшей глубиной проникновения) позволило отчетливее зафиксировать отражения данных фаз в сравнении с кобальтовым, что может свидетельствовать о более полном протекании формирования азотсодержащих фаз именно вблизи поверхности.

При увеличении длительности азотирования параметры решетки α -Fe+ резко уменьшаются относительно их значений для образца после ТО. Уменьшение параметра решетки замедляется с увеличением длительности азотирования свыше 16 ч (фиг. 4).

Сравнение графиков изменения значений параметров решетки α -Fe+ для двух серий



Фиг. 4. Кинетика изменения параметра решетки фазы на основе α -Fe+ в образцах стали Р18 в процессе ВА при 540 °С для данных, полученных из дифрактограмм на кобальтовом (1) и медном (2) излучении

дифрактограмм, полученных на медном и кобальтовом излучении, свидетельствует об уменьшении параметров элементарной ячейки при азотировании. Это связано с конкуренцией двух процессов: уход крупных атомов W из твердого раствора α -Fe+ в нитриды приводит к уменьшению параметров решетки, а насыщение α -Fe+ азотом вызывает увеличение параметров решетки. Стоит отметить, что через 16 ч азотирования изменение параметра решетки α -Fe+ замедляется,

Значения параметров ячеек железа, карбидов и сложного нитрида $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{N}$ после улучшения разрешения и уточнения положения пиков

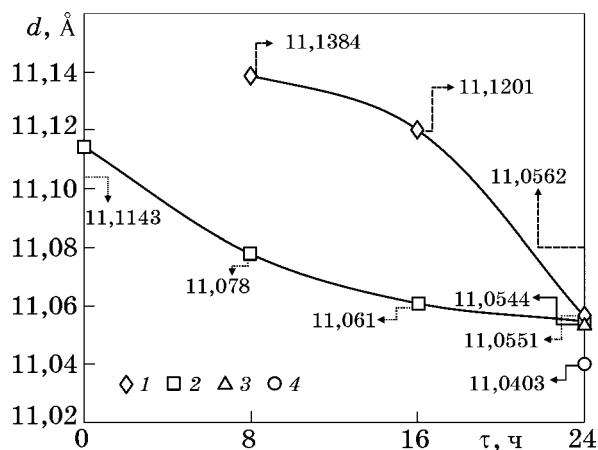
Фаза*	Полученные значения параметров решетки фаз, Å, в образце стали					
	P18, ТО, CuK_α	P18, БА, 540 °C, 24 ч, CuK_α	P18, БА, 540 °C, 24 ч, CoK_α	P18, БА, 540 °C, 16 ч, CoK_α	P18, БА, 540 °C, 8 ч, CoK_α	P18, ТО, CoK_α
$\text{Fe}_3\text{W}_3\text{N}$, $Fd-3m$	—	11,054	11,056	11,120	11,138	—
$\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$, $Fd-3m$	11,050	11,052	11,078	11,044	11,053	11,099
Fe , $Im-3m$	2,8860	2,8790	2,8790	2,8750	2,8770	2,8830
Cr_7C_3 , $Pnma$	4,5878	4,6020	—	—	—	4,5884
	7,0293	6,9876				7,0305
	11,718	11,714				11,718
Cr_7C_3 , $Fm-3m$	10,810	10,904	—	—	—	10,810
Fe_3C , $P6322$	4,7582	4,7576	—	—	—	—
	4,7582	4,7576				
	4,3123	4,3125				
Fe_4N , $Pm3-m$	—	3,8078	—	—	—	—
Fe_3N , $P312$	—	4,2839	—	—	—	—

*С указанием группы симметрии.

а на участке около 24 ч азотирования график изменения параметров решетки на фиг. 4 выходит на «плато». Также можно отметить меньшее изменение параметра ячейки, вычисленное по данным табл. 2, для медного излучения, чем для кобальтового излучения. Это может говорить о неоднородности структуры $\alpha\text{-Fe}+$ в зависимости от глубины исследуемого слоя, по-видимому, о большем содержании растворенного азота в этой фазе в наиболее приповерхностных слоях.

Аналогичным образом были рассмотрены изменения значений параметров ячеек $(\text{Fe,Cr})_3\text{W}_3\text{C}$ (фиг. 5 и табл. 2).

При рассмотрении изменения характеристик структур $(\text{Fe,Cr})_3\text{W}_3\text{C}$ и $(\text{Fe,Cr})_3\text{W}_3\text{N}$ от длительности азотирования, измеренных на кобальтовом излучении (см. фиг. 5), прослеживается уменьшение параметра решетки $(\text{Fe,Cr})_3\text{W}_3\text{C}$ при выдержке до 24 ч и сближение значения параметра решетки со значением, полученным для $(\text{Fe,Cr})_3\text{W}_3\text{N}$. Подобные изменения, по-видимому, указывают на выделение легирующих элементов из карбидов и формирование нитридов хрома и вольфрама, а также на замещение у части карбидов атомов углерода атомами азота в исследуемом слое с образованием карбонитрида $(\text{Fe,Cr})_3\text{W}_3\text{C}(\text{N})$. Известно [13, 14], что



Фиг. 5. Кинетика изменения параметров решеток карбидов $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ (1, 3) и нитридов $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{N}$ (2, 4) в образцах стали P18 после ВА по данным, полученным на кобальтовом (1, 2) и медном (3, 4) излучении

водород в составе технологической среды способствует уменьшению концентрации углерода на поверхности. В рассматриваемом случае водород в составе аммиака может захватывать и удалять углерод с насыщаемой поверхности, что будет дополнительно способствовать замещению углерода азотом в карбидах. Насыщение карбида азотом, вероятно, вызывает компенсацию сжатия структуры карбида на ранних стадиях азотирования [15]. Значения параметра решетки фазы

(Fe,Cr)₃W₃(C,N) образца, прошедшего азотирование в течение 24 ч, полученные на кобальтовом и медном излучениях, примерно одинаковы.

Схожие изменения значений параметров решетки для разного излучения могут свидетельствовать об одинаковых процессах фазовых превращений в слоях 2—6 мкм (регистрируются на CuK_α-излучении) и 6—18 мкм (на CoK_α-излучении). Различия в степени данных изменений можно объяснить неоднородным распределением азота по глубине в слоях 2—6 и 6—18 мкм при одном значении длительности азотирования, вследствие чего параметры решетки Fe₃W₃C в слоях 2—6 мкм меньше, чем в слоях 6—18 мкм.

Приведенные данные могут косвенно свидетельствовать о процессе образования карбонитридов на основе структур первичных карбидов с последующим формированием нитридных фаз при достижении необходимой концентрации азота, преимущественно в приповерхностных слоях.

Таким образом, в результате применения математических методов улучшения разрешения удалось разрешить связанные с наложением отражений фаз сложные максимумы: Cr₂N-CrWN₂-Mn₂N-Mn₄N, (Fe,Cr)₃W₃C-Cr₇C₃-Mn₂N-(Fe,Cr)₃W₃N, Fe₄N-Fe₃N, Fe₃N-Fe₄N-Cr₇C₃-(Fe,Cr)₃W₃C.

Проведена апробация подхода уточнения параметров фаз (Fe,Cr)₃W₃C, Cr₇C₃, Fe₃C и нитридов (Fe,Cr)₃W₃N, Fe₃N, Fe₄N в быстрорежущей стали P18 методом полнопрофильного анализа с применением в качестве входных данных рентгеновского профиля, полученного в результате улучшения разрешения математическими методами.

Выводы. 1. Установлены следующие закономерности формирования фазового состояния и структуры при азотировании стали P18. С увеличением длительности азотирования до 16 ч при температуре 540 °С прослеживается уменьшение параметров элементарной ячейки фазы на основе ОЦК железа как в поверхностном слое (до 2—6 мкм, при съемке на медном излучении), так и в приповерхностном (до 6—18 мкм, при съемке на кобальтовом излучении). Наблюдается замедление уменьшения параметров ячейки к 24 ч азотирования; отмечается меньшая степень уменьшения параметров элементарной ячейки твердого раствора на основе α-Fe (далее α-Fe+) в слое 2—6 мкм (CuK_α-излуче-

ние), чем в слоях 6—18 мкм (CoK_α-излучение). Уменьшение параметров ячейки α-Fe+ при длительности азотирования 8—16 ч и температуре 540 °С вызвано, по видимому, выделением из нее растворенных атомов (Cr, W).

2. Установлены на основе уточненных параметров решетки фаз (Fe,Cr)₃W₃C и (Fe,Cr)₃W₃N закономерности изменения параметров решетки для разных значений длительности азотирования и глубины проникновения 2—6 мкм для медного и 6—18 мкм для кобальтового излучения.

3. Отмечено, что уменьшение параметров ячейки карбида Cr₃W₃C при длительности азотирования 8—16 ч и температуре 540 °С вызвано, по видимому, выделением из карбида атомов растворенных металлов (Cr, W) с образованием нитридов и замещением в этом карбиде атомов углерода атомами азота вследствие диффузии азота.

4. На основе полученных данных об изменении параметров решетки карбида (Fe,Cr)₃W₃C в процессе азотирования от 0 до 24 ч можно говорить об образовании фазы (Fe,Cr)₃W₃(CN) на основании уменьшения параметров решетки при последующем увеличении длительности азотирования до 24 ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Таран, Ю.Н. Эвтектика в вольфраммолибденовых быстрорежущих сталях / Ю.Н. Таран [и др.] // МиТОМ. 1979. №4. С.45—47.
2. Коссович, Г.А. Структура и свойства быстрорежущих сталей, легированных молибденом / Г.А. Коссович [и др.] // МиТОМ. 1964. №5. С.3—9.
3. Лахтин, Ю.М. Теория и технология азотирования / Ю.М. Лахтин [и др.] // Металлургия. 1991. 320 с.
4. Нижниковская, П.Ф. Формирование структуры быстрорежущих сталей при кристаллизации / П.Ф. Нижниковская [и др.] // МиТОМ. 1982. №11. С.23—30.
5. Геллер, Ю.А. Повышение качества штампованной стали 3Х2В8Ф выбором оптимального режима термообработки / Ю.А. Геллер [и др.] // Кузнечно-штамповочное производство. 1961. №2. С.13—15.
6. Гахраманов, В.Ф. Азотирование инструментальной стали / В.Ф. Гахраманов // The scientific heritage. 2021. №62. Р.37—39.
7. Солнцев, Ю.П. Хладнотойкие стали и сплавы / Ю.П. Солнцев. — М. : Химиздат, 2017. 476 с.
8. Белый, А.В. Ионно-лучевое азотирование металлов, сплавов и керамических материалов / А.В. Белый. // Физ.-тех. ин-т НАН Белоруссии. — Минск : Наука, 2014. 411 с.
9. Винтайкин, Б.Е. Исследование фазового состояния поверхностных слоев быстрорежущих сталей на основе Fe-W-C после азотирования / Б.Е. Винтайкин, А.Е. Смирнов, Я.В. Черенков // Кристаллография. 2022. Т.67. №4. С.644—650.

10. *Винтайкин, Б.Е.* Исследование структуры поверхностных слоев быстрорежущих сталей на основе Fe-W-C после азотирования / Б.Е. Винтайкин, А.Е. Смирнов, Я.В. Черенков // Необратимые процессы в природе и технике : сб. XI Всерос. конф. — М. : Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2021. Т.2. С.49—52.
11. *Винтайкин, Б.Е.* Отделение аппаратурных уширений и K_{α_2} -составляющей и K_{α} -дублета на двухмерных картах распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей прямыми вариационными методами на ЭВМ / Б.Е. Винтайкин, Р.Н. Кузьмин // Кристаллография. 1986. Т.31. Вып.4. С.656—660.
12. *Александрова, Н.М.* Особенности структуры и свойств непрерывнолитой заготовки из стали / Н.М. Александрова [и др.] // МиТОМ. 2020. №11 (785). С.13—20.
13. *Сухотина, А.М.* Коррозия и защита химической аппаратуры / А.М. Сухотина. — Л. : [б.и.], 1972. 310 с.
14. *Рачев, Х.* Справочник по коррозии / Х. Рачев. — М. : Мир, 1982. 520 с.
15. *Янушкевич, Б.* Роль карбидов в образовании поверхностного слоя стали X153CrMoV12 при азотировании в атмосфере низкого давления (вакуумном азотировании) / Б. Янушкевич // МиТОМ. 2015. №1 (715). С.31—33.

УДК 621.791

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ ТВЕРДОГО СПЛАВА ВК6 И СТАЛИ 45 ЧЕРЕЗ ПОРОШКОВЫЕ СЛОИ Ni/Co

©2024 г. Г.М. Зеер, Е.Г. Зеленкова, А.А. Шубин, Ю.П. Королёва, М.Ю. Кучинский

*ФГАОУ ВО Сибирский федеральный университет, Красноярск
E-mail: g-zeer@mail.ru**Поступила в редакцию 20 марта 2024 г.**После доработки 31 сентября 2024 г. принята к публикации 2 октября 2024 г.*

Получены образцы слоистого композита сталь—порошковая прослойка—твердый сплав. Исследованы микроструктура и фазообразование в диффузионных соединениях. Определена ширина переходных зон диффузионных соединений сталь—порошковая прослойка и твердый сплав—порошковая прослойка, показана зависимость ширины переходной зоны от состава прослойки. Максимальная ширина переходной зоны наблюдается в диффузионных соединениях, полученных через никелевый порошковый слой. Выявлено, что переходные зоны формируются в основном твердыми растворами и незначительным количеством химических соединений.

Ключевые слова: слоистый композит; диффузионное соединение; твердый сплав; нанопорошки; переходная зона; диффузия; фазообразование.

В связи с расширяющимся использованием в современном производстве цифровых технологий, для которых стабильность, долговечность и надежность функционирования инструмента является одним из главных показателей, возрастает актуальность получения износостойких и особо точных инструментов с использованием твердых сплавов [1—4]. Наибольшее распространение получили твердосплавные сверла, фрезы, резцы, детали штампов, уплотнители, буровые коронки, износостойкие элементы измерительных устройств. Используются следующие методы соединения твердосплавных элементов с корпусом инструмента: механическое крепление, пайка, сварка плавлением, диффузионное соединение (ДС). При этом методы соединения в существенной степени влияют на прочность, надежность, коррозионную стойкость и герметичность соединения [5, 6].

Механическое крепление твердосплавных элементов не обеспечивает достаточной надежности и, кроме того, из-за использования дополнительных крепежных деталей приводит к увеличению размера конструкции инструмента [7]. Пайка низкотемпературными припоями повышает надежность крепления, но из-за разницы температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) и на-

личия в связи с этим напряжений в паяном шве прочность такого соединения мала. Кроме того, при пайке возможно появление микротрещин на поверхности твердого сплава, которые в период эксплуатации инициируют процесс разрушения инструмента [8, 9]. Сварка плавлением не может быть применена для соединения твердых сплавов со сталями ввиду металлургической несовместимости этих материалов. При электронно-лучевой сварке твердого сплава со сталью без промежуточного слоя максимальное остаточное напряжение возникает либо в сварном шве, либо в твердом сплаве [10]. Из перечисленных возможных методов соединения управлять скоростями нагрева и охлаждения соединяемых деталей позволяет технология ДС [11—15].

Инструмент с использованием твердосплавных пластин целесообразно изготавливать в виде слоистых композитов, например из твердого сплава на основе карбида вольфрама и термообрабатываемой стали, полученных методом ДС [16]. При этом композит твердый сплав—сталь образуется при температуре ниже температуры появления жидкой фазы, поэтому из-за разности ТКЛР соединяемых материалов в зоне соединения напряжения практически не возникают. Од-

нако осуществить ДС твердых сплавов одного с другим или со сталями при температурах, составляющих 0,7—0,9 температуры плавления наиболее легкоплавкого материала в соединении, практически невозможно, так как диффузионная активность компонентов при этих температурах минимальна. Поэтому при ДС твердых сплавов со сталями применяют прослойки из фольги, порошков, напыленных или химически осажденных металлов, активирующие диффузионные процессы на свариваемых поверхностях и обеспечивающие получение соединений высокого качества [17].

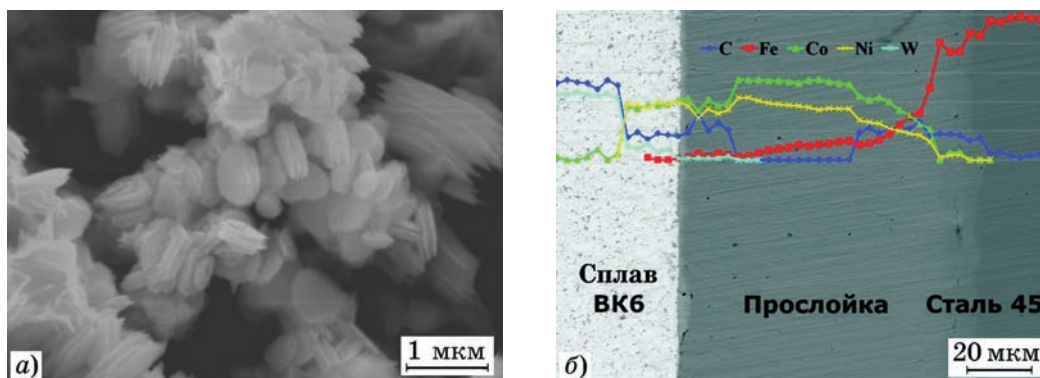
Авторами ранее проведены исследования влияния промежуточных слоев на снижение температуры, их активизирующего действия на механизмы формирования прочного ДС без пор и включений, была также уточнена классификация прослоек [18]. Исследования фазообразования в переходной зоне сталь—порошковая прослойка никеля позволили обосновать технологию изготовления ДС, подобрать оптимальные режимы температуры, давления и длительности выдержки. Методом ДС с применением порошковой прослойки никеля получено качественное соединение стальных образцов при температурах 0,6 температуры плавления более легкоплавкого из соединяемых компонентов; в исследуемых материалах таким компонентом выбрана сталь 45 [19]. Процессы спекания порошковой прослойки и формирования переходной зоны между ней и сталью идут одновременно, в результате чего формируется переходная зона [19, 20]. Математическое моделирование деформационных изменений в зоне ДС проведено для более полного представления о давлении, которое следует при-

ложить к соединяемым материалам в процессе ДС [21].

Настоящая работа посвящена исследованию качества ДС слоистых композитов твердый сплав ВК6—сталь 45 с применением активирующих прессованных прослоек из порошков никеля, кобальта и их смеси.

Материалы и методика эксперимента. Для изготовления слоистых композитов использованы образцы стали 45, твердого сплава ВК6, в качестве прослоек — прессованные порошки и никелевая фольга. Элементный состав стали 45, %: С 0,45; Si 0,26; Mn 0,7; Cr 0,25; S 0,04; P 0,035; Fe — остальное. Состав твердого сплава ВК6, %: WC 94; Co 6. Порошковые прослойки выполнены из никеля, кобальта и их смеси. Размер частиц никеля 100 ± 20 нм, форма частиц близка к сферической (фиг. 1, а) [19]. Частицы кобальта в форме дисков диаметром 600 ± 20 нм и толщиной 20 ± 2 нм (фиг. 1, б). Количество кислорода, определенное методом энергодисперсионного микроанализа, в порошке никеля составило 13 ат.%, в порошке кобальта — 9 ат.%. Исследованы пять составов прослоек: 100% Co, 100% Ni (и порошковая прослойка, и фольга), смеси порошков 75% Co-25% Ni, 50% Co-50% Ni, 25% Co-75% Ni.

Образцы стали 45 получены чистовым точением, образцы сплава ВК6 — методом порошковой металлургии. Образцы стали 45 и сплава ВК6 изготовлены в виде цилиндров с размерами: $d = 10$ мм, $l = 10$ мм. Для создания необходимой площади физического контакта и удаления оксидной пленки соединяемые поверхности образцов стали и твердого сплава непосредственно перед сборкой шлифовали на абразивных бумагах с размером зерна 100—125 и 50—63 мкм. Акти-



Фиг. 1. СЭМ-изображения порошка кобальта (а) и типичного ДС твердый сплав ВК6—прослойка—сталь 45 (б)

вирующую прослойку получали прессованием на гидравлическом прессе порошка (навеска 300 мг) в жесткой матрице при давлении 300 МПа. Прослойки имели размеры: диаметр $d = 10$ мм, толщина фольги никеля 90 ± 1 мкм, прессованных порошковых прослоек 60 ± 2 мкм.

В процессе ДС для передачи сварочного давления сборка из стали, прослойки и твердого сплава помещалась в специальное приспособление. Оптимальные параметры процесса ДС образцов получены авторами ранее: сварочное давление 8 МПа [21], изотермическая выдержка 20 мин при температуре 850°C , что составляет 0,6 температуры плавления никеля [19]. Процесс ДС образцов осуществлен в муфельной печи ТА2-4-ТР (ТЕFIC BIOTECN) в вакууме.

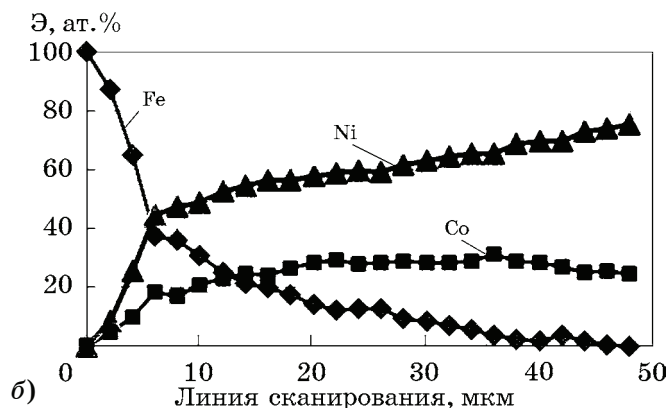
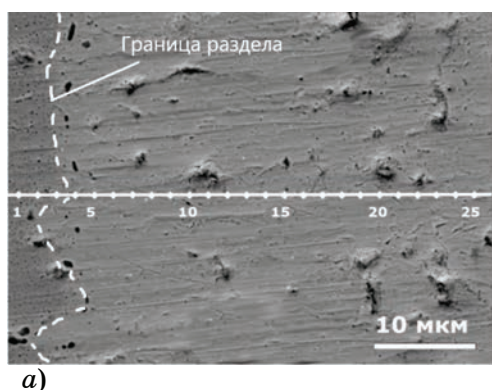
Для исследования микроструктуры ДС, определения ширины переходных зон (ПЗ) и элементного состава формирующих их фаз на образцах изготовлены поперечные шлифы. Исследование микроструктуры поперечных шлифов и определение химического состава порошковой прослойки и ДС проведены методами электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 7001F, укомплектованном спектрометром (Inca PentaFetx3). Микроструктуру ДС изучали с использованием композиционного контраста, концентрационное распределение элементов определяли набором точечных спектров с шагом 2 мкм и 0,3 мкм по линии, пересекающей ДС под углом 90° .

Результаты исследований и их обсуждение. Диффузионное соединение разнородных материалов с применением промежуточ-

ных порошковых прослоек при определенной шероховатости соединяемых поверхностей позволяет реализовать интенсификацию массопереноса и формирование качественного соединения в процессе твердофазного взаимодействия. Диффузионное соединение образцов стали и твердого сплава через прессованную порошковую прослойку и прослойку из фольги образуется вследствие формирования в процессах твердофазной реакции общих зерен в ПЗ между соединяемыми разнородными материалами и спекания самой порошковой прослойки. Все это приводит к перераспределению в ПЗ химических элементов и образованию новых фаз.

В данной работе рассмотрено два типа ДС: между сталью 45 и активирующей прослойкой, с одной стороны, и твердым сплавом ВК6 и активирующей прослойкой, с другой. Типичная микроструктура слоистого композита представлена на фиг. 1, б. Концентрационное распределение химических элементов, построенное под углом 90° к ДС, показывает, что слева расположен сплав ВК6, в середине — порошковая прослойка Co-Ni, а справа — сталь 45.

Типичная микроструктура диффузионного соединения сталь 45—порошковая прослойка (Ni-Co) и концентрационные кривые распределения химических элементов по линии сканирования состава приведены на фиг. 2. Вдоль границы соединения разнородных материалов наблюдается цепочка горизонтально вытянутых пор, максимальная длина которых составляет ~ 1 мкм, ширина $0,2\text{--}0,3$ мкм (фиг. 2, а). Переходные зоны в ДС сталь 45—Co, сталь 45—(xCo-yNi) формируются вследствие взаимодействия железа,



Фиг. 2. Микроструктура ДС сталь 45 (слева)—порошковая прослойка (75% Ni-25% Co) с выделенными областями анализа состава (а) и концентрационное распределение химических элементов (Э) по линии сканирования (б)

никеля и кобальта. В системе Fe-Ni в процессе сканирования по линии сканирования при кристаллизации возможно образование твердых растворов на основе α -Fe или γ -Fe и Ni. Кроме этого, со стороны Ni-содержащей прослойки возможно образование твердого раствора, близкого по составу к упорядоченной фазе FeNi_3 [22]. В свою очередь, в системе Fe-Co отмечается широкая область гомогенности фазы упорядочения FeCo [23]. Кобальт и никель взаимодействуют с образованием непрерывного ряда твердых растворов на основе α -Co, ε -Co и Ni. В системе Fe-Co-Ni показано присутствие следующих фаз: твердый раствор на основе α -Fe и упорядоченные твердые растворы α , близкие по составу к интерметаллидам FeNi_3 , FeCo [17, 19, 21].

Как видно из графиков распределения химических элементов по диффузионному соединению (см. фиг. 2, б), диффузия никеля и кобальта в сталь 45 происходит на глубину 10 мкм, а диффузия железа в прослойку состава 75% Ni-25% Co — на 36 мкм. Для данного ДС ширина переходной зоны составляет 46 мкм.

Ширина ПЗ остальных ДС стали 45 и прослоек определена по соответствующим концентрационным кривым и составляет: 34 мкм для прослойки из порошка никеля; 42 мкм для прослойки из фольги Ni; 46, 36 и 35 мкм для прослоек из смесей порошков соответственно 25% Co-75% Ni, 50% Co-50% Ni и 75% Co-25% Ni и, наконец, 45 мкм для прослойки из порошка кобальта. Диффузия никеля в сталь в процессе твердофазного взаимодействия происходит в основном по границам зерен стали, имеющих средний размер 8 ± 2 мкм [20], вследствие чего по их границам формируется слой, ширина которого составляет $2 \pm 0,5$ мкм. Различие в ширине ПЗ в зависимости от состава прослойки может быть связано с тем, что при определении состава по линии сканирования под анализ попадают области как границ зерен, содержащих никель, так и сами зерна, в которые никель не диффундировал.

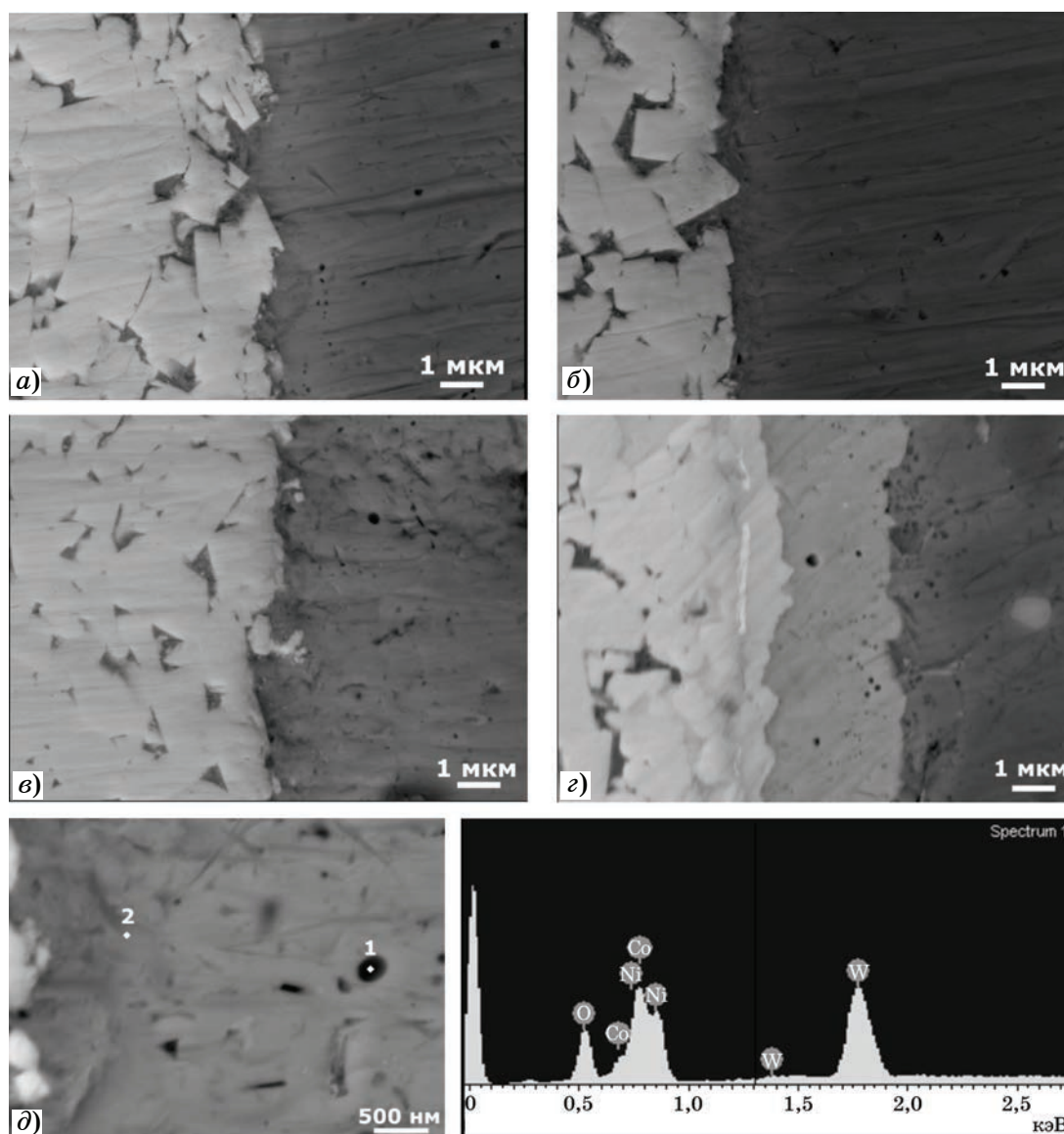
Изображения микроструктуры типичных ДС сплав ВК6—прослойка представлены на фиг. 3. Для слоистых композитов, полученных методом ДС, характерно наличие таких дефектов структуры, как несплошности и трещины в зоне соединения, поры и оксидные включения, образующиеся вдоль соединения [24—26].

Для всех соединений, полученных через порошковые прослойки и фольгу, характерно незначительное количество дефектов в виде включений, микротрещин и пор со средним размером $0,3 \pm 0,2$ мкм, что говорит об удовлетворительном качестве сформировавшейся в процессе твердофазного взаимодействия ПЗ. Несплошности и трещины в зоне соединения нами не обнаружены. Микроструктура ДС, полученного через порошковый слой Co, имеет некоторые отличия (см. фиг. 3, г и 4, е). Между твердым сплавом и порошковым слоем обнаружена прослойка.

В процессе формирования ДС в вакууме происходит восстановление оксидов, кислород частично удаляется из образца, возникают отдельные включения в ПЗ диффузионных соединений и в порошковой прослойке. Выявленные включения темно-серого цвета в ДС всех образцов, как правило, расположены в виде отдельных образований или коротких цепочек вдоль соединения разнородных материалов и имеют средний размер $0,3 \pm 0,1$ мкм (фиг. 3, д). Элементный состав такого типичного включения представлен в табл. 1. Спектр 1 показывает высокое содержание кислорода, наличие которого вероятно обусловлено адсорбированными молекулами воздуха и воды на соединяемых поверхностях разнородных материалов. Формальная оценка по соотношению элементов (в ат.%) позволяет предположить, что темно-серая фаза в ПЗ представляет собой NiWO_4 . Так как размер области, на которой проводится определение элементного состава, превышает размер включения, элементный состав, представленный в табл. 1 для спектра 1, дополняется вкладом порошковой прослойки Co-Ni. Спектр 2 показывает состав ПЗ в ДС сплав ВК6—порошковая прослойка Ni-Co и WC.

Изображения образцов ДС сплав ВК6—прослойка с областями анализа элементного состава, проведенного с шагом 2 мкм, и концентрационные кривые распределения химических элементов по линии сканирования представлены на фиг. 4.

Расстояние, на которое взаимно диффундируют W, Ni, Co, позволяет определить ширину ПЗ, формирующейся в процессе ДС твердого сплава ВК6 и порошковой прослойки. В ДС, полученных через прослойку, в составе которой есть никель, ширина ПЗ определена по глубине взаимной диффузии воль-



Фиг. 3. Микроструктура ДС сплав ВК6—прослойка (справа), $\times 10000$. Диффузионное соединение получено с прослойками разного состава: *a* — фольга Ni; *б* — порошок Ni; *в* — смесь порошков 75% Ni-25% Co; *г* — порошок Co; *д* — снимок с областями 1 и 2 анализа состава (табл. 1) и типичный спектр (справа), полученный на включении в ПЗ в соединении 75% Ni-25% Co

Таблица 1

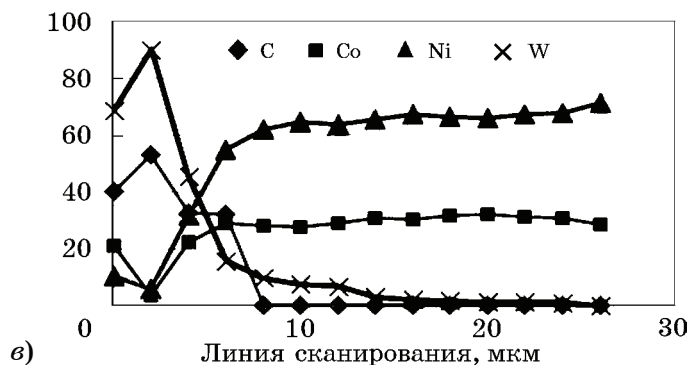
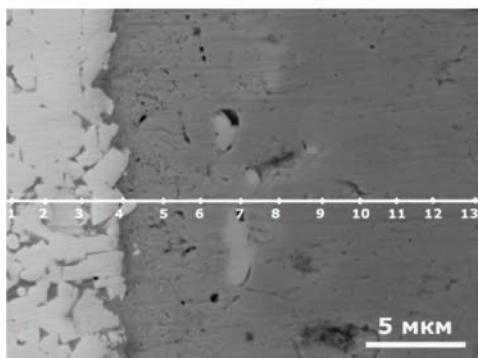
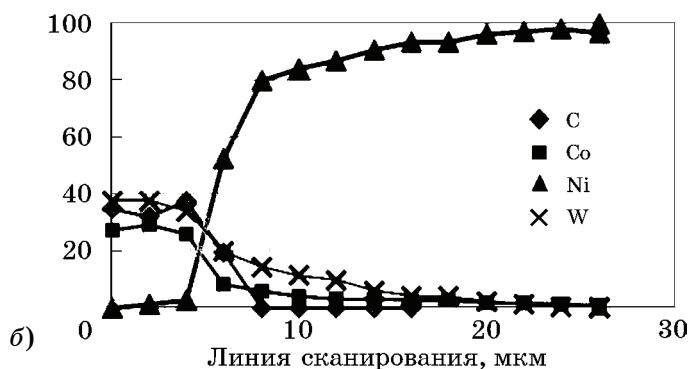
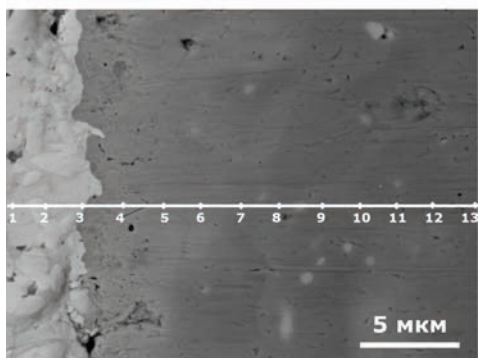
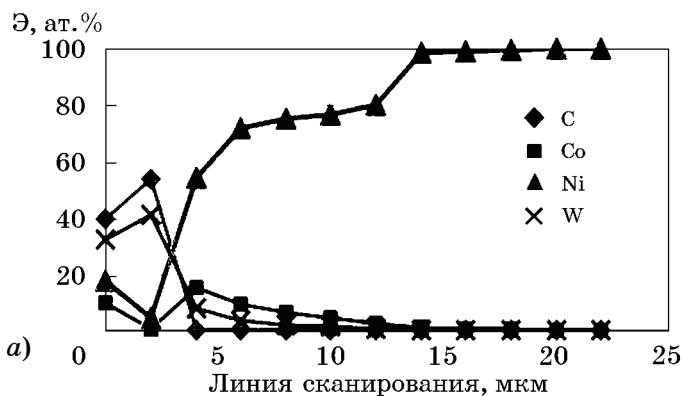
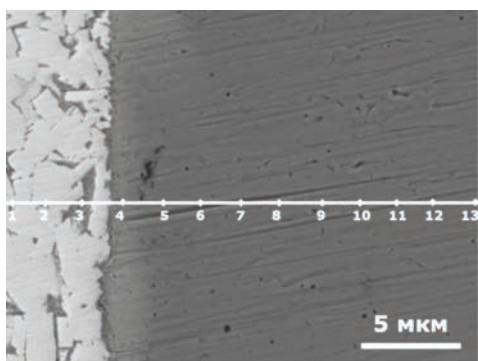
Химический состав (ат.%) фаз ДС
сталь 45—порошковая прослойка (75% Ni-25% Co)

Спектр (см. фиг. 3, <i>д</i>)	C	O	Co	Ni	W
1	—	24,06	28,42	40,20	7,32
2	10,71	—	31,34	49,58	8,37

фрама и никеля, а через прослойку из порошка Co — по диффузии вольфрама в кобальтовую прослойку.

Ширина ПЗ в ДС сплава ВК6 в зависимости от состава прослойки следующая: 18 мкм — фольга Ni (фиг. 4, *a*); 36 мкм — порошок

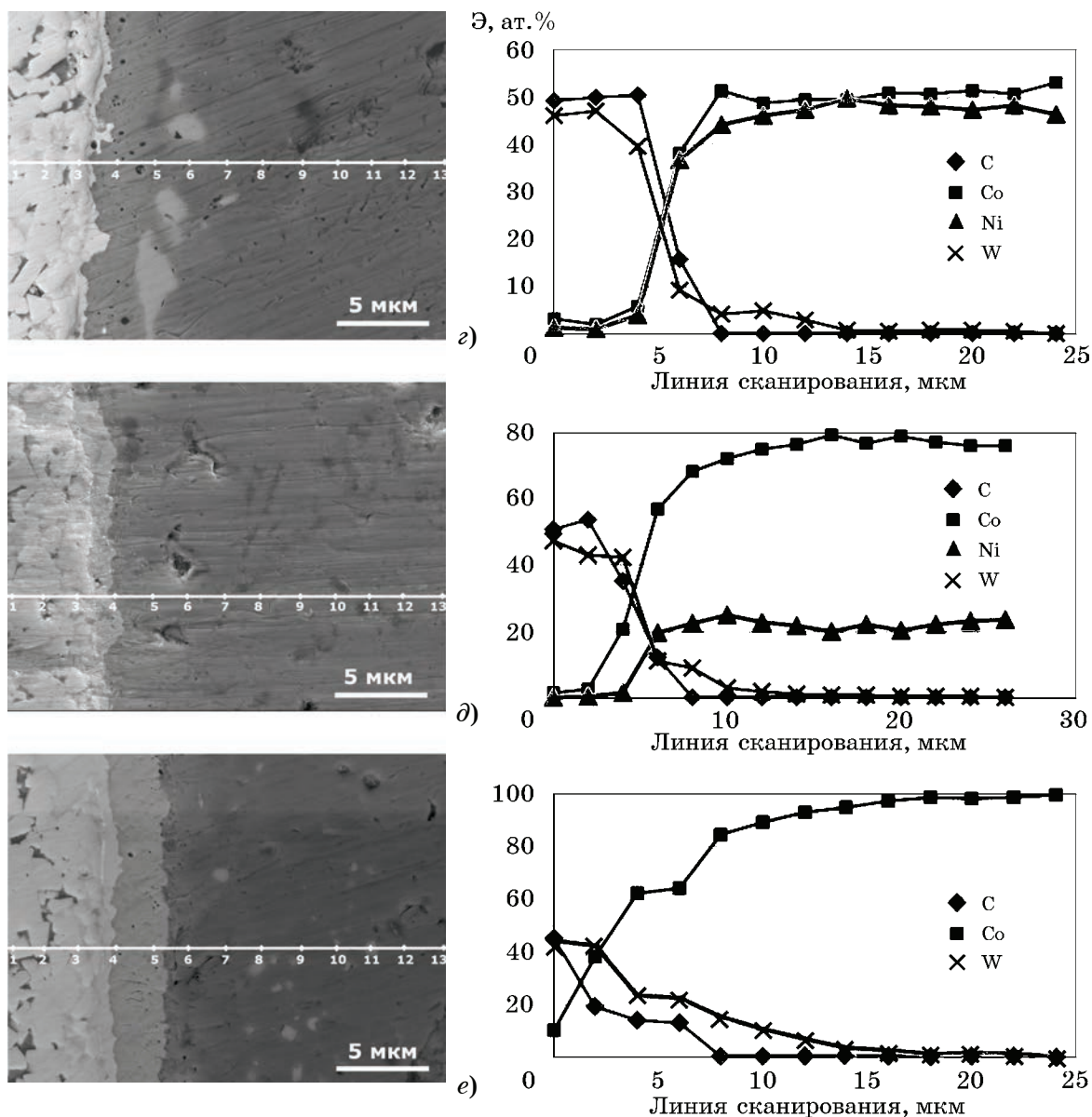
Ni (фиг. 4, *б*); 32 мкм — смесь порошков 25% Co-75% Ni (фиг. 4, *в*); 28 мкм — смесь 50% Co-50% Ni (фиг. 4, *г*); 35 мкм — смесь 75% Co-25% Ni (фиг. 4, *д*). Минимальная ширина ПЗ (22 мкм) получена в соединении сплав ВК6—прослойка Co (фиг. 4, *е*). Средняя ширина ПЗ в ДС сплав ВК6—порошковая прослойка равна 29 ± 6 мкм. Диффузия никеля в глубину твердого сплава ВК6 составляет 10—15 мкм, в свою очередь вольфрам диффундирует в прослойку состава Ni-Co на глубину до 26 мкм, а в прослойку Co — до 20 мкм. Более глубокое проникновение вольфрама в прослойку никеля по сравнению с Co-содержащими прослойками обус-



ловлено тем, что коэффициент диффузии вольфрама в никеле значительно выше, чем в кобальте [27].

Между твердым сплавом и порошковым слоем выявлена прослойка шириной 1–2 мкм с повышенным содержанием кобальта, что явно видно на фиг. 3, з, 4, д, е. Эти композиты получены через прослойку, в которой содержится соответственно 70 и 100% Co. Образование выявленной прослойки можно объяснить тем, что при повышенном содержании кобальта на границе раздела сплав ВК6—порошки (75% Co-25% Ni) она состоит из твердого раствора WC в Co и WC [27]. На изображении с применением композиционного контраста прослойка (см. фиг. 4, д) имеет серый цвет, в отличие от светло-серого цвета сплава ВК6 и темно-серого цвета порошковой смеси (75% Co-25% Ni).

Изменение ширины ПЗ в ДС в зависимости от состава прослойки графически показано на фиг. 5. Наибольшая ширина ПЗ получена в ДС сталь 45—прослойка и, независимо от состава прослойки, ее средняя величина составляет 40 ± 6 мкм. Средняя ширина ПЗ в соединениях сплав ВК6—прослойка составляет 33 ± 5 мкм, что достаточно для формирования качественных и вакуум-прочных ДС стали 45 и сплава ВК6. Качество ДС при такой ширине ПЗ подтверждается испытаниями на разрыв слоистых композитов, результаты которых получены А.В. Люшинским [17]. Предел прочности на разрыв слоистых композитов, полученных через пористую ленту состава 25% Co-75% Ni, составляет 735 МПа и разрушение происходит по твердому сплаву как более твердому и наименее прочному компоненту в композите.

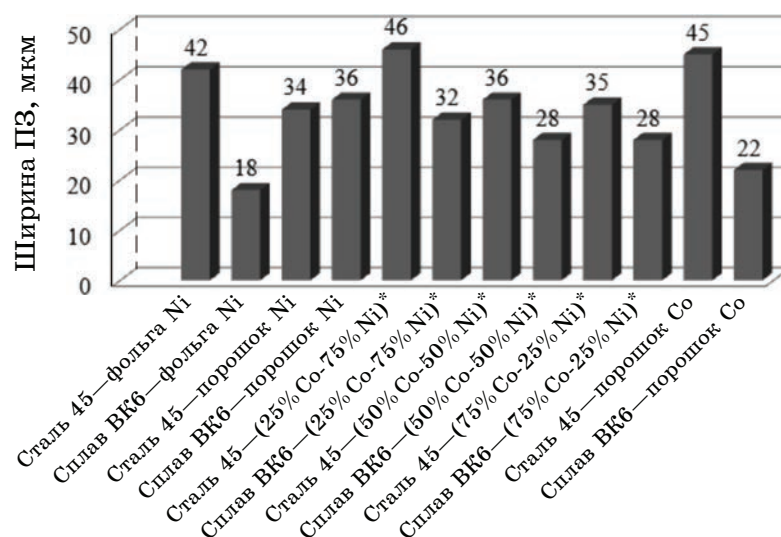


Фиг. 4. Микроструктура образцов с выделенными областями анализа состава и концентрационные кривые распределения химических элементов в ПЗ сплав ВК6—прослойка. Состав прослойки: *а* — фольга Ni; *б* — порошок Ni; *в*—*д* — смеси порошков соответственно 75% Ni-25% Co, 50% Ni-50% Co, 25% Ni-75% Co; *е* — порошок Co

Анализ фаз, формирующих ПЗ в ДС сплав ВК6—порошковая прослойка (25% Ni-75% Co), выполнен с учетом количественного состава 22 точечных спектров (в ат.%), полученных по линии сканирования с шагом 0,3 мкм (фиг. 6, *а*). Концентрационное распределение построено по усредненному количеству каждого элемента в четырех спектрах (фиг. 6, *б*, табл. 2). В ДС сплав ВК6—Co, сплав ВК6—(хCo-уNi) ПЗ формируются вследствие твердофазного взаимодействия вольфрама, углерода, никеля и кобальта с образованием общих зерен. Наличие общих зерен подтверждается полученным в области ПЗ спектром

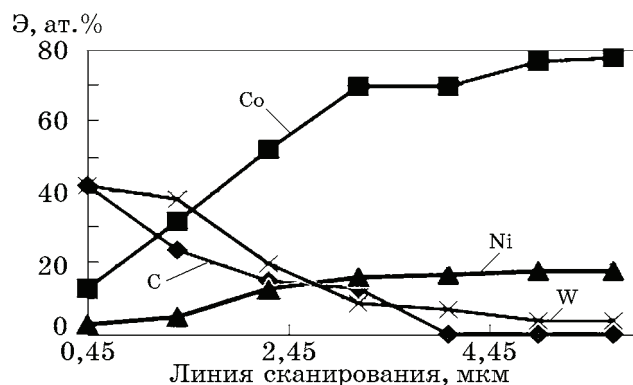
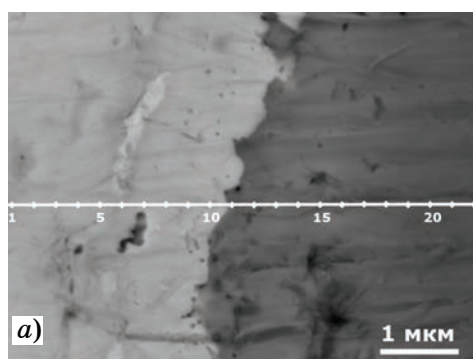
2 (см. табл. 1) и усредненным значением для спектров 10—13 (табл. 2). Присутствующие в составах спектров элементы (Co, Ni, W и C) входят в состав соединяемых материалов.

Элементный состав ПЗ показал, что в слой твердого сплава ВК6 частично диффундируют никель и кобальт. Как видно из табл. 2, в составе серий точечных спектров 1—4 и отчасти 4—7 сохраняется соотношение W/C, соответствующее соединению WC. Содержание кобальта обусловлено кобальтовой связкой и частично диффузией, а содержание никеля объясняется только диффузией из



Диффузионное соединение

Фиг. 5. Изменение ширины ПЗ в ДС сталь45—прослойка—сплав ВК6 в зависимости от состава прокладки (звездочкой помечены прослойки из смеси порошков)



Фиг. 6. СЭМ-изображение микроструктуры с выделенными областями анализа состава (а) и концентрационные кривые распределения химических элементов (б) в ПЗ, полученной в соединении сплав ВК6—порошковая прослойка (25% Ni-75% Co)

Таблица 2

Химический состав по линии сканирования 22 точечных спектров в ПЗ сплав ВК6—порошковая прослойка (25% Ni-75% Co)

Спектры	Линия сканирования состава, мкм	Содержание элемента, ат. %			
		C	Co	Ni	W
1—4	0,45	42	13	3	42
4—7	1,35	24	32	5	38
7—10	2,25	15	52	13	20
10—13	3,15	13	70	16	9
13—16	4,05	0	70	17	7
16—19	4,95	0	77	18	4
19—22	5,70	0	78	18	4

области порошкового слоя (25% Ni-75% Co) в кобальтовую связку в сплав ВК6. Кобальтовая связка, в свою очередь, в соответствии с диаграммой состояния W-C-Co [27] представляет собой γ -твердый раствор Co-W-C.

В области порошкового слоя (25% Ni-75% Co) следует отметить диффузию исключительно вольфрама; углерод при этом не обнаруживается (см. серии точечных спектров 13—22 в табл. 2). Как известно, вольфрам частично растворим не только в никеле (до 13 ат.% при 850 °C [28]), но и в кобальте (до 4 ат.% при 850 °C [23, 25]), что позволяет допустить растворимость вольфрама в порошковой прослойке (25% Ni-75% Co).

Таким образом, для ДС сплав ВК6—Co, сплав ВК6—(xCo-yNi) на примере соедине-

ния сплав ВК6—порошковый слой (25% Ni–75% Co) показано, что ПЗ формируется за счет взаимной диффузии вольфрама, никеля и кобальта с образованием твердых растворов Co–Ni (спектры 16—19 в табл. 2), Co–Ni–W (спектры 1—4).

Выводы. 1. Применение порошкового слоя в качестве активирующей порошковой прослойки позволяет получить качественное диффузионное соединение при температуре процесса диффузионного соединения 850 °С, что составляет 0,6 температуры плавления никеля ($t_{пл}^{Ni}$), тогда как диффузионное соединение образцов без порошковой прослойки следует проводить при температуре 1018—1164 °С, составляющей (0,7—0,8) $t_{пл}^{Ni}$.

2. Переходная зона (ПЗ) диффузионных соединений порошковая прослойка—твердый сплав ВК6 в основном формируется твердыми растворами Co–Ni, Co–W, Co–Ni–W, а также возможно незначительным количеством химических соединений Ni_4W , NiW , NiW_2 . В ПЗ диффузионных соединений сталь 45—порошковая прослойка образуются следующие фазы: твердые растворы Co–Ni на основе γ -Co и ε -Co, α -Fe, γ -Fe и упорядоченные α -твердые растворы на основе соединений $FeNi_3$ и $FeCo$.

3. На основе анализа микроструктуры диффузионных соединений и порошковой прослойки, концентрационного распределения химических элементов по диффузионным соединениям, микроструктуры и ширины ПЗ сделан вывод, что применение в качестве активирующей прослойки порошкового слоя обеспечивает получение качественного диффузионного соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stephenson, D.A.* Metal cutting theory and practice / D.A. Stephenson, J.S. Agapiou. — [S.l.] : CRC press, 2018. 969 p. DOI : 10.1201/9781315373119
2. *Fan, W.* A review on cutting tool technology in machining of Ni-based superalloys / Fan W., Ji W., Wang L., Zheng L., Wang Y. // Intern. J. Adv. Manufact. Techn. 2020. V.110. P.2863—2879. DOI : 10.1007/s00170-020-06052-9
3. *Rizzo, A.* The critical raw materials in cutting tools for machining applications : A review / A. Rizzo, S. Goel, M. Luisa Grilli, R. Iglesias, L. Jaworska, V. Lapkovskis [et al.] // Materials. 2020. V.13. №6. P.1377. DOI : 10.3390/ma13061377
4. *Krylov, E.* Development of multicriteria approach to cutting tools selection for automated manufacturing systems / E. Krylov, N. Fedorova, N. Kozlovteva // Intern. Russian Automation Conf. (RusAutoCon). IEEE. 2018. P.1—5. DOI : 10.1109/RUSAUTOCON.2018.8501730. EDN: NZIOZU

5. *Dwivedi, D.K.* Fundamentals of metal joining / D.K. Dwivedi. — Singapore : Springer, 2022. 451 p. DOI : 10.1007/978-981-16-4819-9
6. *Northrop, I.T.* The joining of tungsten carbide hardmetal to steel / I.T. Northrop // J. Southern Afr. Inst. Mining and Metallurgy. 1987. V.87. №5. P.125—135.
7. *Shalamov, V.G.* FEM analysis of carbide insert strength for milling application / V.G. Shalamov, S.D. Smetanin, I.S. Boldyrev // Proceed. 6th Intern. Conf. Industrial Eng. (ICIE 2020). — [S.l.] : Springer Intern. Publ., 2021. V.II. №6. P.180—188. DOI : 10.1007/978-3-030-54817-9_21. EDN: JOCKEB.
8. *Hasanabadi, M.* Interfacial microstructure and mechanical properties of tungsten carbide brazed joints using Ag–Cu–Zn+Ni/Mn filler alloy / M. Hasanabadi, A. Shamsipur, H.N. Sani, H. Omidvar, S. Sakhaei // Trans. Nonferrous Metals Soc. China. 2017. V.27. №12. P.2638—2646. DOI : 10.1016/S1003-6326(17)60292-9
9. *Sharma, N.K.* Progress in improving joint strength of brazed cemented carbides and steels / N.K. Sharma [et al.] // Sci. Techn. Welding and Joining. 2021. V.26. №5. P.420—437. DOI : 10.1080/13621718.2021.1931764
10. *Chen, G.* Electron beam welding—brazing of hard alloy to steel with Ni–Fe intermediate / Chen G., Zhang B., Wu Z., Mao W., Feng J. // Intern. J. Refract. Metals Hard Mater. 2013. V.40. P.58—63. DOI : 10.1016/j.jrmhm.2013.03.002
11. *Поварова, К.Б.* Изучение свойств и выбор сплавов для дисков с лопатками («блисков») и способа их соединения / К.Б. Поварова, В.А. Валитов, С.В. Овсепян, А.А. Дроздов, О.А. Базылева, Э.В. Валитова // Металлы. 2014. №5. P.61—70. EDN : SLQVRV.
12. *Коллеров, М.Ю.* Влияние режимов термической обработки и диффузионной сварки на структуру и свойства заготовок пористого материала из волокон титана / М.Ю. Коллеров // Металлы. 2015. №6. С.32—36. EDN : VDDFKH.
13. *Pan, Y.* Effect of Ni interlayer thickness on the welding morphology and mechanical properties of SPS diffusion-welded YG8/40Cr joints / Pan Y., Yang X., Fan Z., Liu D., Zhang J., Xie S., Du Y., Huang L. // J. Mater. Eng. Perform. 2024. V.33. P.7008—7019. DOI : 10.1007/s11665-023-08480-6
14. *Sun, H.* Microstructure and strength of diffusion bonding W alloy/304 stainless steel joint using a Cu interlayer / H. Sun, Y. Han, Y. Li // Intern. J. Refract. Metals Hard Mater. 2023. V.113. Art.106188. DOI : 10.1016/j.jrmhm.2023.106188
15. *Samiuddin, M.* Diffusion welding of CoCrNi medium-entropy alloy (MEA) and SUS 304 stainless steel using different interlayers / Samiuddin M., Li J., Sun X., Xiong J. // Met. Res. Techn. 2022. V.119. №3. P.312. DOI : 10.1051/metal/2022019
16. *Люшинский, А.В.* Изготовление инструмента различного назначения с применением диффузионной сварки / А.В. Люшинский // Сварочное производство. 2018. №10. С.30—33. EDN : YULCWT.
17. *Люшинский, А.В.* Сравнение некоторых методов интенсификации процесса диффузионной сварки / А.В. Люшинский // Сварочное производство. 2021. №12. С.22—29. EDN : JZWQSH.
18. *Зеер, Г.М.* Диффузионная сварка через промежуточные слои / Г.М. Зеер, Е.Г. Зеленкова, Ю.П. Коро-

- лева [и др.] // Сварочное производство. 2012. №7. С.17—22. EDN : PVVWOL.
19. Зеер, Г.М. Исследование микроструктуры, элементного и фазового составов диффузионного соединения стали 45 через порошковую прослойку / Г.М. Зеер, Е.Г. Зеленкова, О.В. Белоусов [и др.] // ЖТФ. 2015. Т.85. №4. С.46—51. DOI : 10.1134/S1063784215040313. EDN : UFTDGB.
 20. Михеев, А.А. Формирование микроструктуры и переходной зоны при диффузионной сварке стали 45 через порошковый слой / А.А. Михеев, Г.М. Зеер, Ю.П. Королева [и др.] // Сварочное производство. 2015. №9. С.18—21. EDN : VDACQH.
 21. Зеер, Г.М. Моделирование термдеформационного напряженного состояния в диффузионном соединении, полученном через порошковый слой / Г.М. Зеер, Е.Г. Зеленкова, Н.А. Колбасина, Ю.П. Королева, М.Ю. Кучинский // Металлы. 2022. №2. С.92—98. EDN : YSPQCR.
 22. Банных, О.А. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова [и др.]. — М. : Металлургия, 1986. 563 с.
 23. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : 3 т. Т.1 / под общ. ред. Н.П. Лякишева. — М. : Машиностроение, 1996. 992 с.
 24. Ustinov, A.I. Diffusion welding through vacuum-deposited porous interlayers / A.I. Ustinov [et al.] // J. Mater. Proc. Techn. 2017. V.247. P.268—279. DOI : 10.1016/j.jmatprotec.2017.04.029
 25. Guo, Y. Rapid diffusion bonding of WC-Co cemented carbide to 40Cr steel with Ni interlayer : effect of surface roughness and interlayer thickness / Y. Guo [et al.] // Ceramics Intern. 2016. V.42. №15. P.16729—16737. DOI : 10.1016/j.ceramint.2016.07.145
 26. Balasubramanian, M. Characterization of diffusion-bonded titanium alloy and 304 stainless steel with Ag as an interlayer / M. Balasubramanian // Intern. J. Adv. Manufact. Techn. 2016. V.82. №1. P.153—162. DOI : 10.1007/s00170-015-7376-8
 27. Холлек, Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов : справ. изд. / Х. Холлек; пер. с нем. ; под ред. Ю.В. Левинского. — М. : Металлургия, 1988. 319 с.
 28. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : 3 т. Т.2 / под общ. ред. Н.П. Лякишева. — М. : Машиностроение, 1997. 1024 с.

УДК 669.018.44

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЖАРОПРОЧНОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА АЖК, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ¹

©2024 г. Ф.А. Басков, И.А. Логачев, М.Я. Бычкова, П.А. Логинов, Е.А. Левашов

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва
E-mail: Baskov_fa@mail.ru*

Поступила в редакцию 24 июня 2024 г.

После доработки 27 сентября 2024 г. принята к публикации 30 сентября 2024 г.

Представлены результаты исследований структуры и свойств образцов, изготовленных из сплава АЖК по технологии селективного лазерного сплавления (СЛС). Структуру образцов исследовали методами оптической, растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что структура СЛС-образцов состоит из столбчатых зерен, сформированных в результате эпитаксиального роста, закристаллизовавшихся ванн расплава и дефектов структуры в виде микропор в количестве до 0,06%. Для модификации структуры СЛС-образцов и увеличения механических свойств на растяжение применяли комплексную постобработку, состоящую из горячего изостатического прессования (ГИП) и термической обработки (ТО). В результате проведения ГИП и ТО для СЛС-образцов отмечено двукратное уменьшение их пористости, выделение мелкодисперсной γ' -фазы в количестве до 57% и карбидов типа MC, Cr_{23}C_6 , что, в свою очередь, обеспечивает максимальный уровень прочности на растяжение ($\sigma_b = 1395$ МПа, $\sigma_{0,2} = 925$ МПа) в сочетании с высокой пластичностью ($\delta = 21,6\%$) при комнатной температуре.

Ключевые слова: селективное лазерное сплавление; жаропрочные никелевые сплавы; горячее изостатическое прессование; термическая обработка; микроструктура; механические свойства.

Селективное лазерное сплавление (СЛС) — одна из перспективных технологий изготовления деталей сложной формы из жаропрочных никелевых сплавов [1]. Это подтверждается большим количеством сплавов, адаптированных под технологию СЛС как в России (ЭП741НП, ЭП648, ВЖ159, АЖК и др.), так и за рубежом (Inconel 718, Inconel 625, Hastelloy X, K418, Rene 104, GH4099 и др.) [2—12]. Широкое применение технологии СЛС для жаропрочных никелевых сплавов обусловлено главным образом плохой обрабатываемостью сплавов данного класса, приводящей к увеличению материальных и трудовых затрат на изготовление конечного изделия при использовании традиционных методов финишной механической обработки [13—15]. Технология СЛС представляет со-

бой послойное избирательное сплавление порошкового материала на металлической подложке с помощью лазера по ранее сформированной 3D модели. Процесс послойного синтеза включает расплавление порошкового материала, образование ванны расплава и ее кристаллизацию со скоростью 10^7 К/с [16]. Данный процесс сопровождается образованием дефектов в виде пор, трещин и несплавлений, возникновение которых преимущественно связано с заданными режимами СЛС. Дефекты в виде газовых пор могут быть также унаследованы из порошкового материала [17, 18]. Особенностью СЛС-структуры является наличие столбчатых зерен, сформированных по механизму эпитаксиального роста, что приводит к анизотропии структуры и свойств. Также наблюдается подавление выделения упрочняющих фаз в жаропрочных никелевых сплавах из-за высоких скоростей охлаждения в процессе СЛС [19, 20]. Улучшить структуру СЛС-образцов можно путем оптимизации параметров процес-

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект государственного задания № 0718-2020-0034).

са (мощность и скорость лазера, стратегия сканирования, высота порошкового слоя и т.д.), что позволяет повысить механические свойства материала [21—23]. Однако при этом структура СЛС-образцов может по-прежнему иметь характерные особенности: лазерные треки, ванны расплава, в которых не произошло выделение упрочняющих фаз (γ' -фаза, карбиды) с необходимыми морфологией, дисперсностью и количественным содержанием. Для устранения особенностей СЛС-структуры, уменьшения количества дефектов и повышения свойств сплава служат операции постобработки. Так, горячее изостатическое прессование (ГИП) позволяет залечивать трещины и уменьшать пористость, а дополнительная термическая обработка (ТО), сочетающая закалку и старение, обеспечивает рекристаллизацию структуры и выделение избыточных фаз [24—31].

Настоящая работа проведена с целью исследования влияния ГИП и ТО на микроструктуру и механические свойства экспериментальных СЛС-образцов из жаропрочного никелевого сплава АЖК.

Материал и методика эксперимента. Жаропрочный никелевый сплав АЖК предназначен для изготовления тяжело нагруженных корпусных деталей с рабочей температурой до 800 °С. Фактический химический состав сплава представлен в табл. 1. Система легирования данного сплава обеспечивает высокий уровень его прочностных характеристик на растяжение. Сплав относится к классу свариваемых жаропрочных никелевых сплавов. Для процесса СЛС использовали сферический порошок сплава АЖК фракции 20—63 мкм, полученный методом плазменного центробежного распыления цилиндрической заготовки [32]. Квантили распределения d_{20} , d_{50} и d_{90} порошка составляли соответственно 30,1, 39,9 и 54,5 мкм. На сыпная плотность порошка 4,65 г/см³, текучесть 13,8 с.

Ранее проведены исследования СЛС-образцов сплава АЖК, полученных на лабораторном принтере фирмы Trumpf с рабочей

областью построения $\varnothing 100 \times 100$ мм при угле наклона 90° [4]. Для изготовления крупногабаритных изделий проведена работа по корректировке режимов СЛС применительно к промышленному оборудованию. В результате оптимизации параметров построения сплава АЖК на промышленном принтере выбран режим, обеспечивающий получение образцов с минимальным количеством дефектов. При переводе режимов построения на другое оборудование требуется проведение дополнительных работ по исследованию структуры и аттестации механических свойств образцов. В первую очередь это связано с тем, что оборудование разных производителей может существенно различаться по параметрам лазера. Кроме того, за счет больших размеров рабочей камеры может быть обеспечен больший теплоотвод в процессе послойного синтеза. В нижней области построения увеличение теплоотвода обеспечивается через массивную металлическую плиту построения, используемую в промышленном СЛС оборудовании. В верхних слоях построения теплоотвод осуществляется через массив порошкового материала.

В данной работе процесс СЛС осуществляли на промышленной установке КМ300М (Россия) с габаритами зоны построения 305×305×400 мм, оснащенной иттербиевым волоконным лазером с максимальной выходной мощностью 500 Вт. В рамках эксперимента образцы $\varnothing 13 \times 75$ мм были изготовлены по коммерческому режиму СЛС под углом 90° относительно плиты построения. Особенности макроструктуры исследовались методом оптической микроскопии (ОМ) при увеличениях менее 1000 крат на металлографическом микроскопе отраженного света AXIO Imager A1 (фирма CarlZeiss, Германия), оснащенном комплексом программно-аппаратного анализа изображений Thixomet Pro. Исследование микроструктуры проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе S-3400N (Hitachi High-Technologies Corporation, Япония) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) на приборе JEM-2100 (фирма Jeol, Япония). Выполнен микроструктурный анализ верхних участков образцов в вертикальном сечении относительно плиты построения. Процесс ГИП осуществляли в газостате ABRA HIRP по коммерческому режиму для сплава АЖК. Пос-

Таблица 1

Химический состав, мас.%, сплава АЖК
(остальное — Fe)

Ni	Cr	Mo	Co	Al	Nb	Hf	C	O
64,4	15,5	7,3	5,6	4,2	2,7	0,25	0,03	0,005

ледующую ТО, включающую в себя закалку при температуре 1180 °С с выдержкой в течение 4 ч и последующее старение при температуре 820 °С с выдержкой в течение 16 ч, проводили в печи ПЛ-10/16 (Россия).

Механические свойства сплава (временное сопротивление σ_b , предел текучести $\sigma_{0,2}$, относительное удлинение δ) при комнатной температуре (20 °С) определяли в испытаниях на растяжение по ГОСТ 1497—84 на испытательной машине Schenk-Trebel RMC-100 (Германия).

Результаты эксперимента и их обсуждение. Микроструктура и свойства СЛС-образцов. На фиг. 1, а представлены результаты исследования методом ОМ структуры СЛС-образцов в вертикальном сечении (по направлению роста зерен). Видно, что в объеме СЛС-образцов имеются характерные для СЛС морфологические особенности в виде лазерных треков, столбчатых зерен размером от 40 до 300 мкм (отмечено красными линиями), а также единичные поры размером до 80 мкм, расположенные преимущественно на границе ванны расплава. При исследовании образцов методом ОМ дефектов в виде трещин не обнаружено. Объемная пористость исследованных образцов не превышает 0,06%.

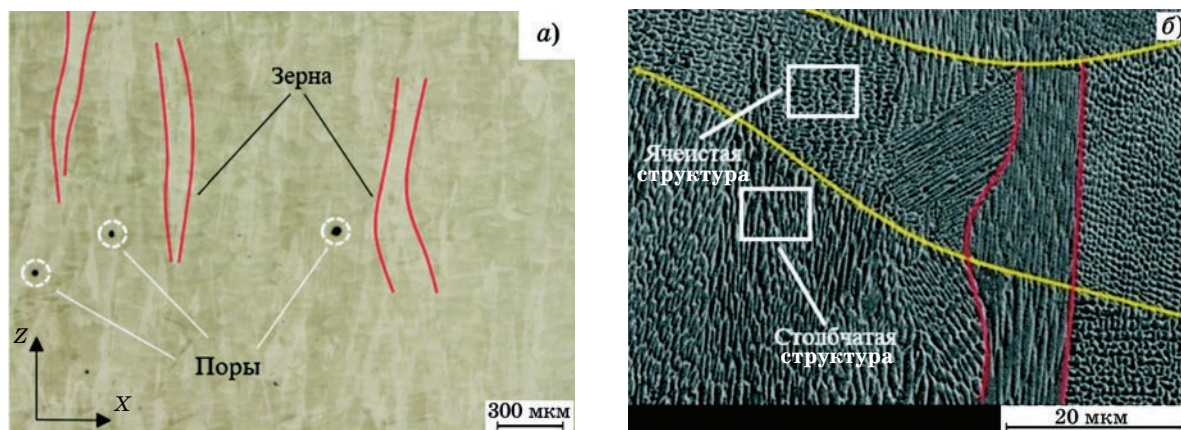
На фиг. 1, б представлен полученный методом СЭМ микроснимок структуры СЛС-образцов в горизонтальном сечении. Видно, что СЛС-образцы состоят из колоний столбчатых дендритов первого порядка, ориентированных в сторону оси Z. Из-за высоких скоростей охлаждения при СЛС (10^5 — 10^7 К/с) рост вторичных ветвей дендритов подавляется [16, 21]. По мере сплавления слоя колонии дендритов прорастают через границу ванны рас-

плава (отмечено красными линиями) по эпитаксиальному механизму (см. фиг. 1, б), формируя столбчатую структуру. На макроуровне данный механизм приводит к образованию столбчатых зерен (см. фиг. 1, а). Также можно наблюдать, что на границе ванны расплава (отмечено желтыми линиями) колонии столбчатых дендритов могут менять направление своего роста на 90°, что имеет вид ячеистой структуры на фиг. 1, б. В результате такого процесса происходит формирование зерен разного размера в зависимости от сечения, что приводит к анизотропии структуры.

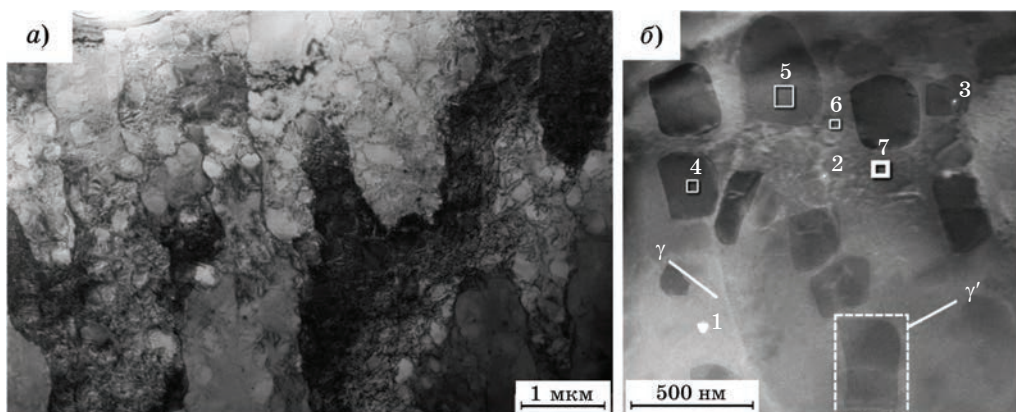
На фиг. 2, а представлены изображения микроструктуры СЛС-образца, полученные методом ПЭМ. С использованием функции Фурье-преобразования и метода локальной энергодисперсионной спектроскопии (локальный ЭДС-анализ, табл. 2) в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) на фиг. 2, б показано, что структура СЛС-образцов состоит из матричной γ -фазы и выделений γ' -фазы.

Результаты ЭДС-анализа в отмеченных на фиг. 2, б участках приведены в табл. 2. Матрице сплава соответствуют спектры 2, 6, 7, в которых наблюдается повышенное содержание Cr, Mo и Co, а спектры 3, 4, 5, в которых отмечено повышенное содержание Ni и Al, соответствуют γ' -фазе. Кроме того, в объеме образца обнаружена мелкодисперсная сферическая частица с высоким содержанием гафния (спектр 1), являющаяся предположительно фазой Лавеса Mo_2Hf , образование которой было зафиксировано ранее [4].

На структурообразование в СЛС-образцах оказывают влияние режимы синтеза, размеры камеры построения и габариты выращиваемых образцов, определяющие интенсив-



Фиг. 1. Микроснимки ОМ (а) и СЭМ (б) структуры СЛС-образцов сплава АЖК



Фиг. 2. Микроструктура СЛС-образцов сплава АЖК: а — ПЭМ-изображение; б — СПЭМ-изображение

Таблица 2

Результаты локального ЭДС-анализа СЛС-образцов сплава АЖК

Спектр (см. фиг. 2, б)	Содержание химического элемента, мас. %						
	Ni	Cr	Mo	Co	Al	Nb	Hf
1	47,1	22,5	8,1	7,1	1,2	—	14,0
2	54,0	27,4	11,4	7,2	—	—	—
3	80,2	2,9	—	—	8,4	8,5	—
4	79,6	7,3	—	4,4	8,7	—	—
5	84,1	3,1	—	3,4	9,4	—	—
6	54,8	21,5	13,3	8,2	2,2	—	—
7	57,0	22,2	10,4	7,7	2,7	—	—

ность теплоотвода в процессе послойного синтеза. В работах [2, 4] показано, что в СЛС-образцах выделение γ' -фазы подавляется вследствие высоких скоростей охлаждения в процессе синтеза. В данной работе появление выделений γ' -фазы, вероятно, обусловлено режимами СЛС, обеспечивающими более интенсивный подвод тепла, что, в свою очередь, приводит к повторному термическому воздействию на предыдущий слой и, как следствие, уменьшению скорости кристаллизации ванны расплава и выделению γ' -фазы. При этом содержание γ' -фазы не превышало 30%, что является недостаточным для данного сплава и должно составлять не менее 55—57%. Выделения γ' -фазы имели кубическую форму, а их размеры достигали 500 нм (см. фиг. 2). Для установления влияния γ' -фазы на механические свойства проведены испытания на растяжение образцов, выращенных под углом 90°. Результаты текущих испытаний сопоставлены с результатами, полученными ранее при испытании образцов, также выращенных под углом 90°,

но характеризующихся отсутствием выделений γ' -фазы в их объеме (табл. 3) [4]. Из представленных результатов видно, что наличие γ' -фазы обеспечивает прирост прочностных свойств на 33% с сохранением высокого показателя пластичности δ , равного 23%.

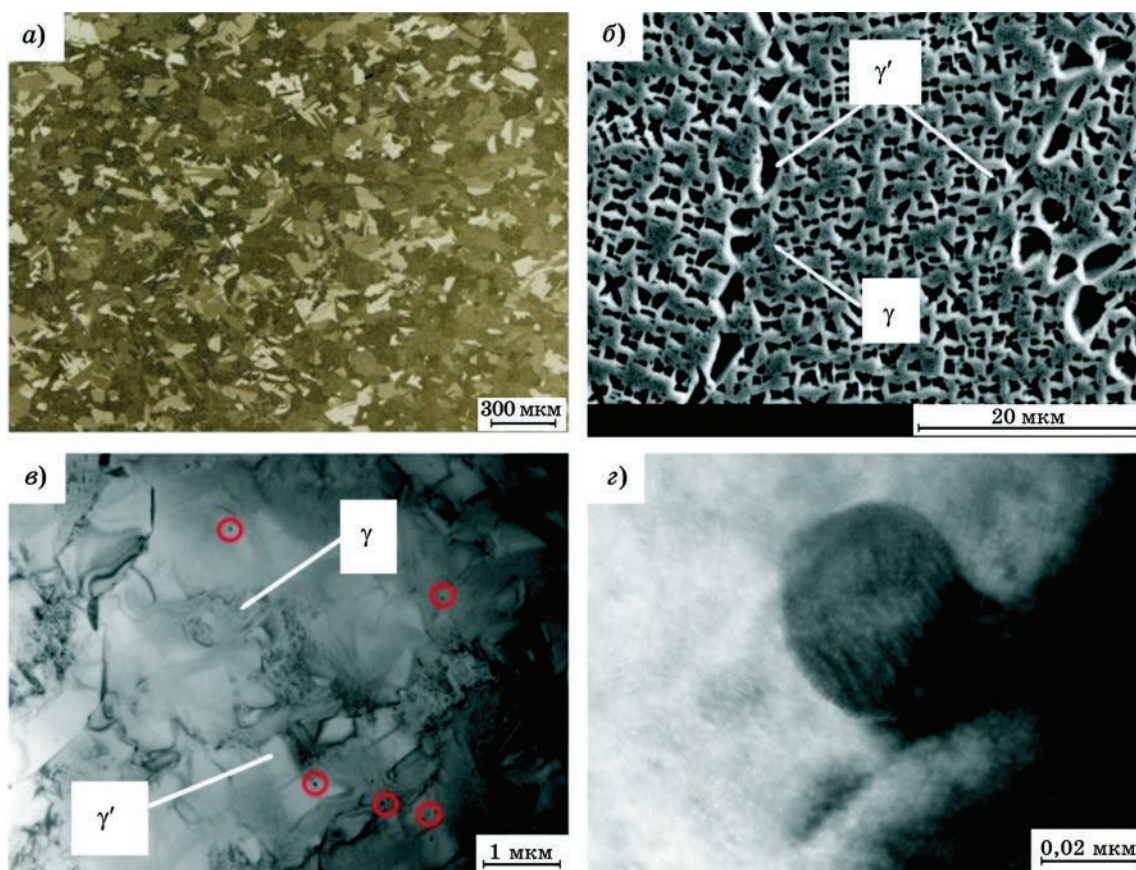
Таблица 3

Механические свойства СЛС-образцов сплава АЖК (угол наклона при построении 90°)

Состояние образца	σ_b	$\sigma_{0,2}$	δ , %
	МПа		
СЛС	1290±38	850±25	23,2±4,1
СЛС [4]	970±10	790±15	43,3±3,0

Микроструктура и свойства СЛС-образцов после ГИП и ТО. Для модификации структуры и повышения механических свойств СЛС-образцов проведена постобработка, состоящая из ГИП и ТО.

На фиг. 3 представлены результаты исследования структуры образцов после ГИП методами ОМ, СЭМ и ПЭМ. Видно, что в об-



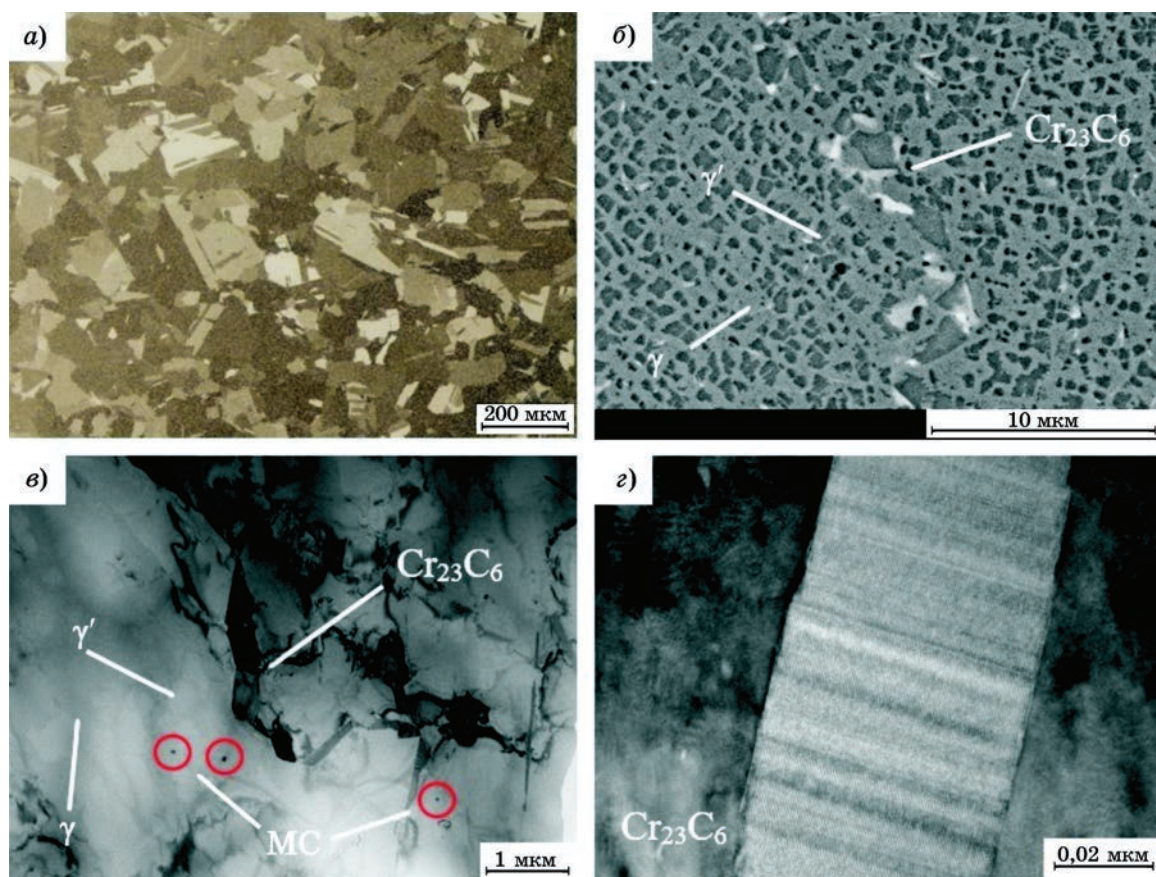
Фиг. 3. Микроструктура СЛС-образцов после проведения ГИП: а — ОМ-изображение; б — СЭМ-изображение; в — ПЭМ-изображение; г — частица (Mo, Hf)C

разцах больше не наблюдается характерная СЛС-структура (наличие ванн расплава, лазерных треков), при этом объемная пористость уменьшилась в 2 раза и составила 0,03% (фиг. 3, а). Методом СЭМ установлено, что в объеме образцов имеются выделения γ' -фазы кубической формы размером от 0,4 до 2 мкм (фиг. 3, б). Оценка объемной доли фаз проводилась по СЭМ-изображениям посредством определения отношения площади фазовых областей к площади всего снимка. Установлено, что содержание γ' -фазы в образцах после ГИП составляет 45%, что также является недостаточным для данного сплава. Форма и размер выделений γ' -фазы обусловлены низкой скоростью охлаждения образцов в газостате после проведения ГИП. При исследовании методом ПЭМ ВР в объеме зерен зафиксированы частицы сферической формы (отмечены красным цветом), которые идентифицированы как карбиды МС на основе Mo и Hf (фиг. 3, в, г).

Проведение ТО привело к формированию ярко выраженной зеренной структуры (фиг. 4, а) с выделением мелкодисперсной γ' -фазы

кубической формы с размером кристаллитов от 100 до 250 нм в объеме зерна и до 2 мкм на его границе (фиг. 4, б). Анализ СЭМ-изображений показал, что в результате проведения ТО происходит увеличение доли γ' -фазы до 57%. Кроме того, ТО способствовала дополнительному выделению карбидов типа Cr_{23}C_6 , идентифицированных методом ПЭМ ВР (фиг. 4, в, г).

Результаты механических испытаний СЛС-образцов после ГИП и ТО сопоставлены с результатами работы [4] (табл. 4). Видно, что ГИП для СЛС-образцов приводит к увеличению показателя пластичности материала δ до 29,4%, что главным образом связано с морфологией, размерами и количеством γ' -фазы. Максимальные прочностные свойства ($\sigma_{\text{в}}$ до 1395 МПа, $\sigma_{0,2}$ до 925 МПа) в сочетании с высоким показателем пластичности ($\delta = 21,6\%$) достигаются в СЛС-образцах за счет проведения ТО после ГИП, что связано с модификацией структуры, в результате которой формируется зеренная структура, выделяются мелкодисперсная γ' -фаза в количестве 57% и карбиды типа МС и Cr_{23}C_6 .



Фиг. 4. Микроструктура СЛС-образцов после проведения ГИП и ТО: а — ОМ-изображение; б — СЭМ-изображение; в — ПЭМ-изображение; г — частица Cr_{23}C_6

Таблица 4

Механические свойства СЛС-образцов сплава АЖК после ГИП и ТО (угол наклона при построении 90°)

Состояние образца	$\sigma_{\text{в}}$	$\sigma_{0,2}$	$\delta, \%$
	МПа		
СЛС+ГИП	1300±10	830±9	24±4,1
СЛС+ГИП [4]	1260±5	860±6	29,4±3,1
СЛС+ГИП+ТО	1395±20	925±18	21,6±3,9
СЛС+ГИП+ТО [4]	1410±22	1065±11	19,0±3,0

Сравнивая результаты табл. 4, можно отметить, что образцы характеризуются близкими значениями механических свойств. Небольшая разница в прочности и пластичности связана с размерами зерен, обусловленными режимами СЛС.

Выводы. 1. Структура СЛС-образцов сплава АЖК характеризуется столбчатыми зёрнами, состоящими из колоний дендритов первого порядка, ориентированными в направлении теплоотвода, и объемной пористостью до 0,06%. В структуре СЛС-образцов, синтезированных на промышленном прин-

тере, выявлены выделения γ' -фазы в количестве <30 об.%, способствующие росту механических свойств до значений $\sigma_B = 1290$ МПа, $\sigma_{0,2} = 850$ МПа, что выше на 33% по сравнению с образцами без γ' -фазы.

2. Постобработка СЛС-образцов, сочетающая ГИП и ТО (горячее изостатическое прессование и термическая обработка), позволила модифицировать структуру сплава: характерная для СЛС-образцов морфология преобразуется в равноосную зеренную структуру с упрочняющими мелкодисперсными выделениями γ' -фазы, карбидами МС, Cr_{23}C_6 и остаточной пористостью менее 0,03%. Комплексная постобработка позволила достичь максимального уровня прочностных свойств: $\sigma_B = 1395$ МПа, $\sigma_{0,2} = 925$ МПа в сочетании с высокой пластичностью $\delta = 21,6\%$.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mostafaei, A. Additive manufacturing of nickel-based superalloys : A state-of-the-art review on process-structure-defect-property relationship / A. Mostafaei, R. Ghiaasiaan, I.-T. Ho, S. Strayer, K. Chang, N. Shamsaei, S. Shao, S. Paul, A. Yeh, S. Tin, A.C. To // Progress in

- Mater. Sci. 2023. V.136. Art.101108. ISSN 0079-6425. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101108>
2. *Baskov, F.A.* The influence of post heat treatments on the evolution of microstructure and mechanical properties of EP741NP nickel alloy produced by laser powder bed fusion / F.A. Baskov, Zh.A. Sentyurina, Yu.Yu. Kaplanskii, I.A. Logachev, A.S. Semerich, E.A. Levashov // Mater. Sci. Eng. 2021. V.817. Art.141340. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141340>.
3. *Евгенов, А.Г.* Структура и механические свойства жаропрочных сплавов ВЖ159 и ЭП648, полученных методом селективного лазерного сплавления / А.Г. Евгенов, М.А. Горбовец, С.М. Прагер // Авиац. матер. и технол. 2016. V.43. №S1. С.8—15. DOI : 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-8-15
4. *Baskov, F.A.* Structure and properties evolution of AZhK superalloy prepared by laser powder bed fusion combined with hot isostatic pressing and heat treatment / F.A. Baskov, Z.A. Sentyurina, P.A. Loginov, M.Y. Bychkova, I.A. Logachev, E.A. Levashov // Metals. 2023. №13. Art.1397. <https://doi.org/10.3390/met13081397>.
5. *Sukhov, D.I.* Особенности получения высокохромистых сплавов на основе никеля методом селективного лазерного сплавления / D.I. Sukhov, Yu.Yu. Kaplanskii, A.M. Rogalev, S.E. Kurkin // Scientific and Techn. J. «Proceedings of VIAM». 2023. [dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2023-0-1-15-27](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2023-0-1-15-27).
6. *Sanchez, S.* Powder bed fusion of nickel-based superalloys : A review / S. Sanchez, P. Smith, Z. Xu, G. Gaspard, C.J. Hyde, W.W. Wits, I.A. Ashcroft, H. Chen, A.T. Clare // Intern. J. Machine Tools and Manufacture. 2021. V.165. Art.103729. ISSN 0890-6955. <https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2021.103729>.
7. *Lu, Y.* Effect of laser power on microstructure and mechanical properties of K418 nickel-based alloy prepared by selective laser melting / Y. Lu, Y. Zhou, P. Wen, F. Luo, J. Cao, Y. Xu, S. Wang, X. Li, X. Zhang, W. Li // J. Mater. Res. Techn. 2023. V.27. P.2964—2975. ISSN 2238-7854. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.10.189>.
8. *Wei, B.* Effect of heat treatments on the microstructure and mechanical properties of Reni 104 superalloy manufactured by selective laser melting / B. Wei, H. Ji, J. Guo // Mater. Characterization. 2023. V.200. Art.112838. ISSN 1044-5803. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2023.112838>.
9. *Chang, K.* Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of GH4099 superalloy fabricated by selective laser melting / K. Chang, L. Ma, P. Li, J. Lu, X. You, Y. Zhang, Y. Tan // J. Alloys Compounds. 2023. V.934. Art.167813. ISSN 0925-8388. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167813>.
10. *Liu, L.* Crack inhibition and mechanical property enhancement of a CM247LC alloy fabricated by laser powder bed fusion through remelting strategy / L. Liu, D. Wang, G. Deng, C. Han, H. Zhou, C. Tan, Y. Long, Z. Liu, M. Zhang, C. Yang, Y. Yang // Mater. Characterization. 2024. Art.114073. ISSN 1044-5803. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2024.114073>.
11. *Jiang, D.* Investigation of a novel laser powder bed fusion nickel-based superalloy with Hf, Y addition : Melt characteristic, microstructure and mechanical properties / D. Jiang, Y. Zhang, R. Zhou, Z. Liu // Mater. Sci. Eng. A. 2024. V.908. Art.146744. ISSN 0921-5093. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2024.146744>.
12. *Vražina, T.* Fatigue lifetime assessment and crack propagation of Ni-based VDM alloy 699 XA produced by additive manufacturing / T. Vražina, I. Šulak, B. Nowak, B. Verma, U. Krupp, T. Kruml // Procedia Structural Integrity. 2024. V.52. P.43—51. ISSN 2452-3216. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2023.12.005>.
13. *Attaran, M.* The rise of 3D printing : the advantages of additive manufacturing over traditional manufacturing / M. Attaran // Bus. Horiz. 2017. V.60. №5. P.677—688. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bushor.2017.05.011>.
14. *Gonçalves, A.* Environmental and economic sustainability impacts of metal additive manufacturing : A study in the industrial machinery and aeronautical sectors / A. Gonçalves, B. Ferreira, M. Leite, I. Ribeiro // Sustainable Production and Consumption. 2023. V.42. P.292—308. ISSN 2352-5509. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2023.10.004>.
15. *Despeisse, M.* Sustainability in additive manufacturing, encyclopedia of sustainable technologies ; 2 nd. ed. / M. Despeisse, T. Hajali, E. Hryha. — [S.l.] : Elsevier, 2024. P.533—547. ISBN 9780443222870. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90386-8.00123-6>.
16. *Li, X.* Effect of heat treatment on microstructure evolution of Inconel 718 alloy fabricated by selective laser melting / Li X., Shi J.J., Wang C.H., Gao G.H., Russell A.M., Zhou Z.J., Li C.P., Chen G.F. // J. Alloys Comp. 2018. V.764. P.639—649.
17. *Vaghefi, E.* Volumetric defect classification in nano-resolution X-ray computed tomography images of laser powder bed fusion via deep learning / E. Vaghefi, S. Hosseini, M. Azimi, A. Shmatok, R. Zhao, B. Prorok, E. Mirkoochi // J. Manufact. Proc. 2024. V.121 P.499—511. ISSN 1526-6125. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2024.05.030>.
18. *Chowdhury, S.* Laser powder bed fusion : a state-of-the-art review of the technology, materials, properties & defects, and numerical modeling / S. Chowdhury, N. Yadaiah, C. Prakash, S. Ramakrishna, S. Dixit, L.R. Gupta, D. Buddhi // J. Mater. Res. Techn. 2022. V.20. P.2109—2172. ISSN 2238-7854. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.07.121>.
19. *Cloots, M.* Investigations on the microstructure and crack formation of IN738LC samples processed by selective laser melting using Gaussian and doughnut profiles / M. Cloots, P.J. Uggowitzer, K. Wegener // Mater. Design. 2016. V.89. P.770—784. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.027>.
20. *Chen, Y.* Dendritic microstructure and hot cracking of laser additive manufactured Inconel 718 under improved base cooling / Chen Y., Lu F., Zhang K., Nie P., Hosseini S.R.E., Feng K., Li Zh. // J. Alloys Comp. 2016. V.670. P.312—321. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.250>.
21. *Moussaoui, K.* Effects of selective laser melting additive manufacturing parameters of Inconel 718 on porosity, microstructure and mechanical properties / K. Moussaoui, W. Rubio, M. Mousseigne, T. Sultan, F. Rezai // Mater. Sci. Eng. A. 2018. V.735. P.182—190.
22. *Zhang, H.* Enhancing microstructural control, tribological and electrochemical performances of laser powder bed fusion processed nickel superalloys through in situ remelting / H. Zhang, Y. Wang, Z. Wang, C. Wang, K. Luo, M. Guo, P. Zhang, J. Lu, W. Xue // J. Alloys Comp. 2024. V.980. Art.173608. ISSN 0925-8388. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.173608>.

23. *Rosenthal, I.* The influence of the melt pool structure on the mechanical properties of laser powder bed fusion nickel superalloy 625 / I. Rosenthal, J.S. Weaver, S. Moylan // *Mater. Today Communications*. 2023. V.36. Art.106810. ISSN 2352-4928. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106810>.
24. *Unocic, K.A.* High-temperature performance of N07718 processed by additive manufacturing / K.A. Unocic, L.M. Kolbus, R.R. Dehoff, S.N. Dryepont, B.A. Pint // *Corrosion NACE*. — Texas. 2014. March 9—13. Paper №4478.
25. *Gribbin, S.* Low cycle fatigue behavior of direct metal laser sintered Inconel alloy 718 / S. Gribbin, J. Bicknell, L. Jorgensen, I. Tsukrov, M. Knezevic // *Intern. J. Fatigue*. 2016. №08. P.156—167. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2016.08.019>.
26. *Aydinoz, M.E.* On the microstructural and mechanical properties of post-treated additively manufactured Inconel 718 superalloy under quasi-static and cyclic loading / M.E. Aydinoz, F. Brenne, M. Schaper, C. Schaak, W. Tillmann, J. Nellesen, T. Niendorf // *Mater. Sci. Eng. A*. 2016. V.669. P.246—258. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.05.089>.
27. *Логунов, А.В.* Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков газовых турбин / А.В. Логунов. — Рыбинск : ООО Издат. дом «Газотурбинные технологии», 2017. 854 с.
28. *Zhang, X.* Microstructure evolution and mechanical properties of additively manufactured Ni-based GH4099 superalloy via hot isostatic pressing and heat treatment / X. Zhang, S. Wang, H. Liu, Y. Liang, F. Yi, J. Lin // *Mater. Sci. Eng. A*. 2024. V.903. Art.146696. ISSN 0921-5093. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2024.146696>.
29. *Sun, C.* Effect of solution aging treatment on high and very high cycle fatigue properties of nickel-based alloy fabricated by laser powder bed fusion at 25 °C and 650 °C / C. Sun, W. Li, R. Sun, G. Liu, Z. Sun // *Intern. J. Fatigue*. 2024. V.187. Art.108431. ISSN 0142-1123. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2024.108431>.
30. *Xu, J.* Effect of heat treatment temperature on the microstructural evolution of CM247LC superalloy by laser powder bed fusion / J. Xu, H. Brodin, R.L. Peng, V. Luzin, J. Moverare // *Mater. Charact.* 2022. V.185. Art.111742. ISSN 1044-5803. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.111742>.
31. *Dwivedi, A.* Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties for laser powder bed fusion of nickel-based superalloy : A review / A. Dwivedi, M.K. Khurana, Y.G. Bala, R. Paraveen // *Mater. Today : Proceedings*. 2023. ISSN 2214-7853. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.09.093>.
32. *Liu, Y.* A novel model of calculating particle sizes in plasma rotating electrode process for superalloys / Y. Liu, S. Liang, Z. Han, J. Song, Q. Wang // *Powder Techn.* 2018. V.336. P.406—414. ISSN 0032-5910. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.06.002>.

УДК 539.372: 620.179.17

ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ С РАЗНЫМ РАЗМЕРОМ ЗЕРЕН¹

©2024 г. Л.Р. Ботвина, А.И. Болотников, В.П. Левин, Ю.А. Демина, М.Р. Тютин,
Е.Н. Белецкий, И.О. Синев

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

Поступила в редакцию 17 июня 2024 г.

После доработки 19 сентября 2024 г. принята к публикации 26 сентября 2024 г.

Приведены результаты анализа процесса разрушения в условиях растяжения образцов нержавеющей стали 12X18H10T с разным размером зерен. Использована комплексная методика исследования, включающая оценку механических характеристик, в которой предусмотрено определение методом корреляции цифровых изображений размеров пластических зон и значений главной деформации, а также физических свойств методами оценки акустической эмиссии, коэрцитивной силы, вихрекового параметра, доли ферритной фазы. Выполнен анализ структуры и механизмов разрушения с использованием оптической и растровой электронной микроскопии и с помощью компьютерной обработки оценена поврежденность материала. Предложенная комплексная методика анализа процесса разрушения использована на разных стадиях нагружения, границы которых определены по данным анализа формы кривых деформирования. Установлена взаимосвязь механических свойств и характеристик акустической эмиссии с кинетикой пластических свойств и размером зерен, при этом показано, что зависимости прочностных и некоторых акустических характеристик отвечают уравнению Холла—Петча. С увеличением размера зерен возрастают акустическая активность и суммарное число акустических сигналов. Продемонстрирована корреляция изменений деформационных зависимостей размера слабодеформированной пластической зоны с магнитными характеристиками стали и локальной деформацией в точке деструкции, оцененной по изменению второй производной напряжения по деформации.

Ключевые слова: разный размер зерна; акустическая эмиссия; корреляция цифровых изображений; вихрековый параметр; электросопротивление; поврежденность; неразрушающий контроль.

Широкое использование аустенитных нержавеющих сталей в разных отраслях промышленности делает необходимым развитие методов неразрушающего контроля, обеспечивающих надежность стальных изделий в процессе эксплуатации. Решению этой задачи посвящены многие исследования [1, 2], однако устойчивых соотношений, связывающих характеристики неразрушающего контроля со структурой стали и многими факторами, влияющими на такую взаимосвязь, не найдено. Вероятно, причина состоит в том, что многие аустенитные стали являются метастабильными, и в процессе нагружения проявляют так называемые TWIP- и TRIP-эффекты увеличения пластичности в резуль-

тате двойникования и фазового превращения [3], что значительно осложняет установление взаимосвязи структуры с параметрами неразрушающего контроля. Увеличение пластичности в результате TRIP-эффекта может быть следствием подавления образования шейки в процессе деформации из-за усиленного зарождения пустот, связанного с увеличением пластичности при фазовом превращении, и замедления их роста вследствие мартенситного упрочнения. Анализ изломов подтверждает это объяснение [4].

Наибольшее внимание при изучении нержавеющих аустенитных сталей уделяется акустическим [5, 6], а также магнитным [7, 8] характеристикам, отражающим появление мартенситной фазы.

Так, в работе [5] анализируются причины изменения характеристик акустической

¹Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-19-00784).

эмиссии (АЭ) при растяжении образцов нержавеющей стали AISI 316 с размером зерен 50—200 мкм (при разных скоростях нагружения). Авторы показали, что на всех стадиях нагружения число акустических событий возрастает при размерах зерен от 40 до 140 мкм и снижается при их изменении от 140 до 240 мкм. При этом отмечено, что возможная причина такого снижения может быть следствием увеличения зернограницных источников эмиссии дислокаций [9], а увеличение числа акустических событий — результат роста средней длины свободного пробега дислокаций между препятствиями [10]. Уменьшение акустических событий с уменьшением размера зерен (по крайней мере, для относительно мелких зерен) отмечено и авторами [11], которые показали, что параметры АЭ пропорциональны диаметру зерен, тогда как согласно работе [6] при испытании алюминиевых сплавов с разным средним размером зерен (d) параметры АЭ пропорциональны $1/d$, $(1/d)^{3/2}$, $(1/d)^2$.

По мнению авторов одной из последних работ по TRIP-эффекту в метастабильных аустенитных сталях [12] тенденции механического поведения таких сталей в зависимости от размера зерен, обусловленные образованием мартенсита, не ясны и требуют систематического исследования. Проведенное ими изучение механических свойств нержавеющей стали AISI 304L с размерами зерен от 0,5 до 192 мкм показало, что существует переходный диапазон размеров зерен (34—90 мкм), в котором происходит значимое изменение предела прочности, удлинения, вязкости и способности к наклепу: удлинение возрастет с увеличением среднего размера зерна до переходного диапазона, но уменьшается при растяжении стали с более крупным размером зерен; при этом предел текучести следует соотношению Холла—Петча для всего диапазона размеров зерен.

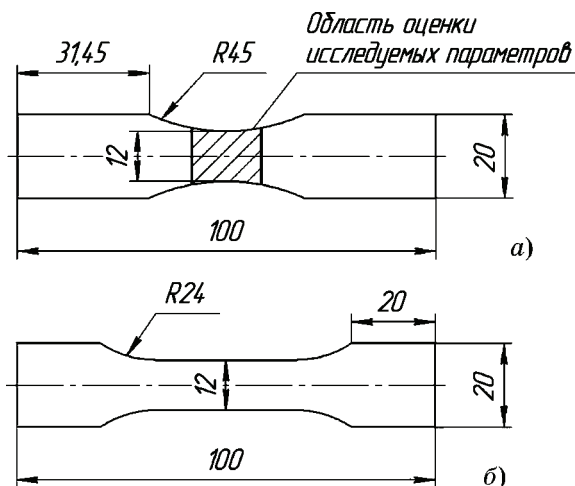
Настоящее исследование проведено с целью изучения влияния размера зерен на механическое поведение аустенитной нержавеющей стали 12X18H10T, стадийность ее разрушения, параметры АЭ, магнитные свойства, поврежденность и микрорельеф изломов.

Материал и методы исследования. Образцы нержавеющей стали 12X18H10T (химический состав, %: С 0,12; Si 0,35; Р 0,034; Mn 0,75; Cr 17,5; Ni 9,94; Ti 0,34; Cu 0,27; Fe — остальное) были подвергнуты терми-

ческой обработке: закалке в течение 30 мин при температурах $t_3 = 950, 1100$ и 1200 °С. Химический состав определен с использованием комплекса атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализатором МАЭС (производитель «ВМК-Оптоэлектроника», модель Гранд-Эксперт). Размер зерна определен по ГОСТ 5639—82.

Исследование влияния размера зерна на механические и физические свойства исследуемой стали проведено на корсетных образцах (фиг. 1, а). Испытания на растяжение до разрушения выполнены на установке Instron 3382 (максимальная нагрузка 100 кН) при скорости нагружения 1 мм/мин. Стандартные механические свойства, определенные при испытании плоских образцов (фиг. 1, б), приведены в таблице.

В процессе испытаний на растяжение в режиме реального времени регистрировали сигналы АЭ и фиксировали поля деформации методом корреляции цифровых изображений (КЦИ).



Фиг. 1. Геометрия образцов исследуемой стали, испытываемых для оценки ее поврежденности (а) и для определения стандартных механических свойств (б)

Механические свойства исследуемой стали 12X18H10T после закалки

$t_3, ^\circ\text{C}$	d, MKM	$\sigma_{0,2}$	σ_{B}	$\delta, \%$
		МПа		
950	21±5	178	581	76,8
1100	117±27	173	601	84,6
1200	280±57	168	591	85,1

Примечание: d — средний размер зерна.

Параметры АЭ оценивали с использованием системы Express-8 (Mistras, США) и пьезоэлектрических широкополосных датчиков Mini30S (Mistras, США) в диапазоне частот 270—970 кГц. Регистрировали следующие параметры АЭ: активность $\dot{N}_{\text{АЭ}}$; накопленное число сигналов АЭ $\Sigma N_{\text{АЭ}}$; RA — параметр, равный отношению времени нарастания сигнала к его амплитуде; среднюю частоту сигналов AF (отношение числа пересечений сигналом порога регистрации к длительности сигнала); частотный центроид FC (характеризует положение центра масс спектра сигнала); пиковую частоту PF (определяет частоту с наивысшей магнитудой в частотном распределении) и b -параметр, отражающий долю высокоамплитудных сигналов [13] и оцениваемый по соотношению:

$$20 \lg N_{\text{АЭ}} = \text{const} - bA_{\text{АЭ}},$$

где $A_{\text{АЭ}}$ — амплитуда сигнала АЭ, дБ.

Кроме того, исходя из гипотезы о том, что амплитуда сигнала АЭ пропорциональна длине трещины в третьей степени [14], уровень поврежденности материала при нагружении оценивали с помощью амплитудного критерия поврежденности D , рассчитываемого по формуле [15]:

$$D = \Sigma 10^{3m},$$

где m — амплитуда сигнала АЭ (дБ), деленная на 20.

Для удобства интерпретации результатов выполняли нормировку параметра D на его максимальное значение:

$$D = \Sigma_i^N 10^{3(A_{\text{АЭ}}/20)} / \Sigma_{\text{max}} 10^{3(A_{\text{АЭ}}/20)}.$$

Регистрацию полей деформации выполняли методом КЦИ с помощью цифровой видеокамеры DMK 33UX250 (разрешение 5 Мп), снабженной объективом TCL 3520, с частотой 2 кадр/с. Для обработки результатов использовали некоммерческий программный продукт с открытым исходным кодом Ncorr [16]. В результате анализа в процессе нагружения были оценены изменения главных деформаций ε_1 , рассчитанных по формуле:

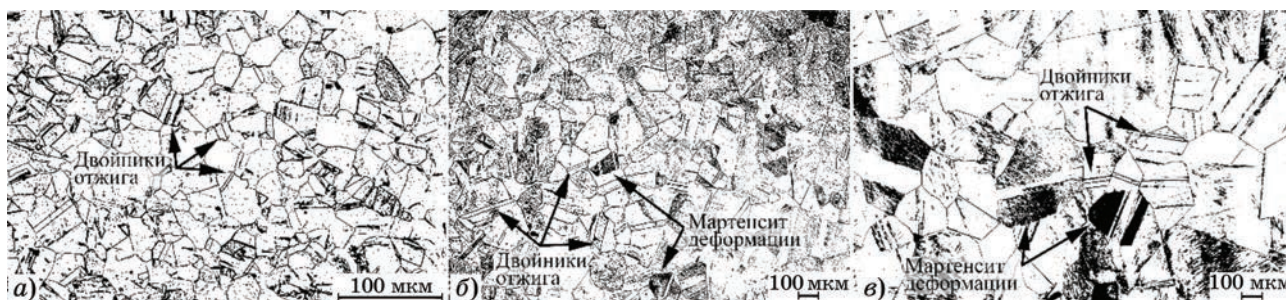
$$\varepsilon_1 = \frac{\varepsilon_x + \varepsilon_y}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(\varepsilon_x - \varepsilon_y)^2 + 4\varepsilon_{xy}^2},$$

где ε_x , ε_y , ε_{xy} — компоненты деформаций.

По полученным полям деформаций были определены площади слабodeформированной (S_L) и сильнодеформированной (S_H) пластических зон, формирующихся соответственно на ранней и более поздней стадиях разрушения [17, 18]. При этом за слабodeформированную зону принята пластическая зона в исследуемой стали, в пределах которой значения главных деформаций составляли $\varepsilon_1 > 0,045$, а за сильнодеформированную — зону с $\varepsilon_1 > 0,25$.

Для исследования поверхностной поврежденности при статическом нагружении выполнена полировка образцов в наиболее опасном сечении их рабочей части с использованием алмазной суспензии на водной основе с размером частиц 1 мкм. Это позволило получить зеркальную поверхность без следов от внешних воздействий. Картины поврежденности были получены при разных значениях относительной деформации ε^* (отношение текущей деформации к деформации разрушения). Наблюдение за развитием поврежденности на разных стадиях нагружения выполняли с использованием портативного микроскопа МИК-М и фотокамеры Canon EOS 450D. Полученные изображения при увеличениях от $\times 10$ до $\times 400$ обрабатывали с использованием компьютерных программ Image-Pro Plus 6.0, WIL-builder 3.0, а также языка программирования Python. Последовательность такой обработки включает в себя настройку яркости и контрастности, применение фильтров с разным числом итераций, а также подсчет оставшихся после обработки и фильтрации дефектов поверхности.

В результате компьютерной обработки указанных изображений получены характеристики поврежденности стали на каждом этапе растяжения, включающие число дефектов, двойников, дефектов упаковки и мартенсита деформации, а также площадь каждого из них, по которым рассчитывались относительная площадь «поврежденной» поверхности (S_Σ , %), равная отношению суммарной площади дефектов и перечисленных структурных составляющих к площади кадра, и их плотность (n , 1/мкм²). Максимальное число дефектов и указанных структурных составляющих, длиной от 5 до 1500 мкм, измеренных на каждом образце, составляло 1000 и зависело от степени поврежденности материала на данной стадии нагружения.



Фиг. 2. Микроструктура исследуемой стали после закалки при температуре 950 (а), 1100 (б) и 1200 °С (в)

Измерения коэрцитивной силы (H_c , А/см) в рабочей зоне образца проводили во время остановок нагружения исследуемых образцов с помощью магнитного структуроскопа МС-10 [19], а для измерения вихретокового параметра (ВТ) [20] использовали вихретоковый дефектоскоп ВД-90НП. Показания дефектоскопа представляют собой условные единицы $H_{ВТ}$, пропорциональные фазе вносимого напряжения вихретокового преобразователя. После разрушения образцов на разном расстоянии от излома с помощью локального ферритометра МФ-51НЦ определяли содержание ферритной фазы (F , %).

Все физические свойства материала были оценены на основании не менее десяти измерений в каждой точке с последующим усреднением результатов. Максимальная погрешность измерения параметров неразрушающего контроля не превышала 10%.

Структурные исследования проведены на оптическом микроскопе Neophot 32, оснащенном цифровой камерой; исследования профилей изломов образцов выполнены на оптическом микроскопе ЛОМО МСП-2, а макро- и микрорельефа изломов — с использованием электронно-зондового микроанализатора Jeol JXA-iSP 100.

Результаты исследований и их обсуждение. Исследование структуры стали. Для анализа микроструктуры полированные образцы травили в смеси соляной и азотной кислот в соотношении 3:1 (по объему) в течение 60 с. На фиг. 2 представлена микроструктура образцов после закалки. Видно, что при температурах закалки $t_3 < 1100$ °С микроструктура образцов состоит из равномерно распределенных равноосных зерен аустенита с четкими и регулярными границами, при $t_3 = 1200$ °С размеры зерен варьируются в более широком диапазоне. Двойники отжига, характерные для аустенитных сталей, наблюдаются во всем диапазоне температур

закалки, однако качественная оценка показывает наибольшее их количество при $t_3 = 1100$ °С. На фиг. 2 наблюдаются также зерна темного цвета, при большем увеличении которых выявляется игольчато-пластинчатая структура, характерная для мартенсита. По мнению авторов работ [21, 22] превращение нестабильного аустенита в мартенсит деформации в приповерхностном слое толщиной не более нескольких микрометров возможно при шлифовке и полировке образцов. С повышением t_3 размер зерен существенно увеличивается (см. таблицу). В таблице приведены средние значения размеров аустенитных зерен в зависимости от температуры закалки t_3 .

Оценка механических свойств и анализ диаграммы деформации. Физический подход к разрушению как кинетическому процессу, основан на идее многостадийности разрушения, проявляющейся на разных масштабных уровнях, отмеченной во многих работах, в том числе в исследовании [23]. Для оценки стадийности используются критические напряжения, выделенные на диаграмме деформации: пределы микротекучности ($\sigma_{\mu y}$), упругости (σ_y), текучести ($\sigma_{0.2}$), прочности (σ_B) и напряжение деструкции материала (σ_D) [24], соответствующее переходу от пластической стадии деформирования к стадии, с которой начинается массовое образование несплошностей в материале, определяемое по изменению угла наклона истинной кривой деформации, построенной в координатах $\sigma - \sqrt{\epsilon}$.

О.В. Башков [25] при определении границ стадий изменения активности АЭ использовал предел микротекучности, предел текучести, предел прочности, а также напряжение перелома деформационной зависимости первой производной напряжения по деформации. В результате было выделено от четырех до шести стадий изменения параметров АЭ, включая: стадию микротекучес-

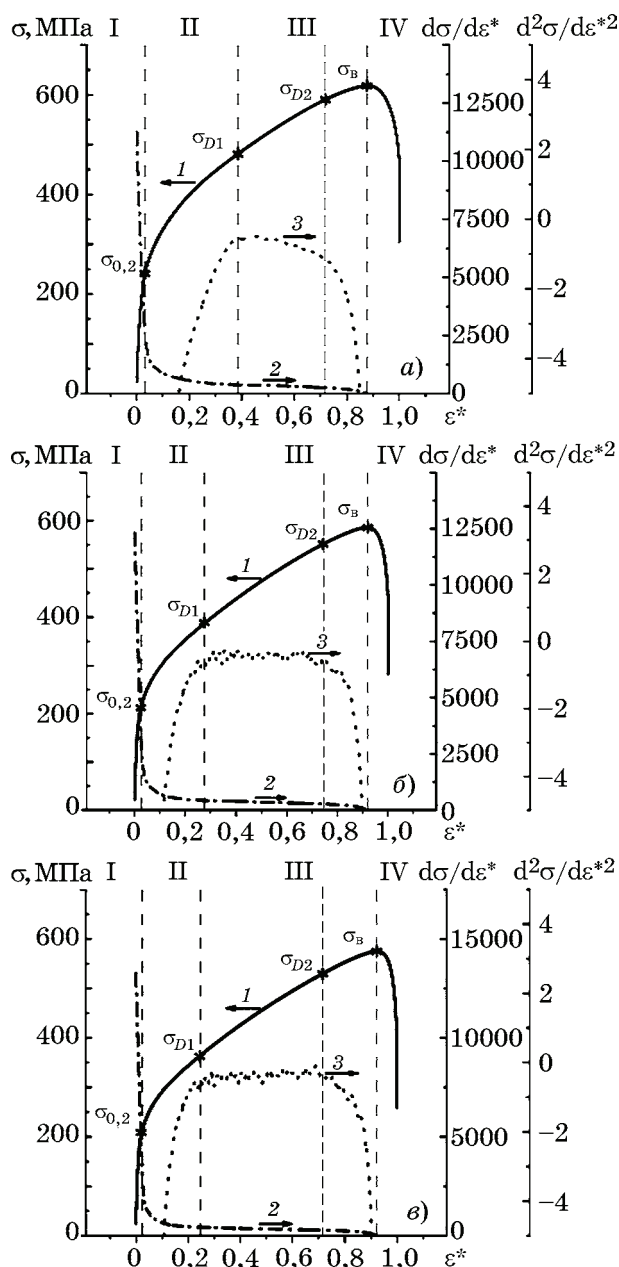
ти с высокой скоростью роста напряжений и с высокой активностью АЭ; стадию начала пластической деформации с характерным снижением активности АЭ и скорости роста напряжений; стадию деформационного упрочнения, на которой продолжается снижение активности АЭ и происходит слабое деформационное упрочнение; стадию локализации деформации и образования шейки.

В данной работе при анализе формы диаграммы деформации с целью определения стадийности разрушения использовали вторую производную напряжения по деформации. Результаты такого анализа показаны на фиг. 3.

Можно видеть, что вторая производная напряжения по деформации $d^2\sigma/d\varepsilon^{*2}$ (кривые 3 на фиг. 3) более определенно по сравнению с первой производной (кривые 2) отражает изменения углов наклона кривых деформации для всех трех размеров зерен; причем первая точка перелома соответствует точке деструкции материала σ_{D1} , а последняя — пределу прочности σ_B . Оценка второй производной $d^2\sigma/d\varepsilon^{*2}$ позволяет выделить еще одну точку на диаграмме (σ_{D2}), соответствующую окончанию плато на указанных кривых $d^2\sigma/d\varepsilon^{*2}$ и началу локализации разрушения с образованием сильнодеформированной зоны. Выделенные критические напряжения определяют стадии I—IV процесса разрушения, отражающие процесс накопления дефектов и их влияние на физические свойства.

Взаимосвязь характеристик акустической эмиссии, корреляции цифровых изображений и стадийности развития разрушения. Как видно из фиг. 4, а, выделенные стадии I—IV развития разрушения отвечают изменению картин деформации образца, полученных методом корреляции цифровых изображений. Так, при достижении значения максимальной главной деформации $\varepsilon_{1\max} \approx 0,5$, т.е. в начале стадии II, появляется слабodeформированная зона S_L , которая быстро растет до середины стадии II и достигает плато. Это связано с ограниченностью области интереса, в которой проводится анализ данных КЦИ, краем захвата и датчиком АЭ, что не позволяет фиксировать рост зоны пластической деформации на всей площади образца методом КЦИ.

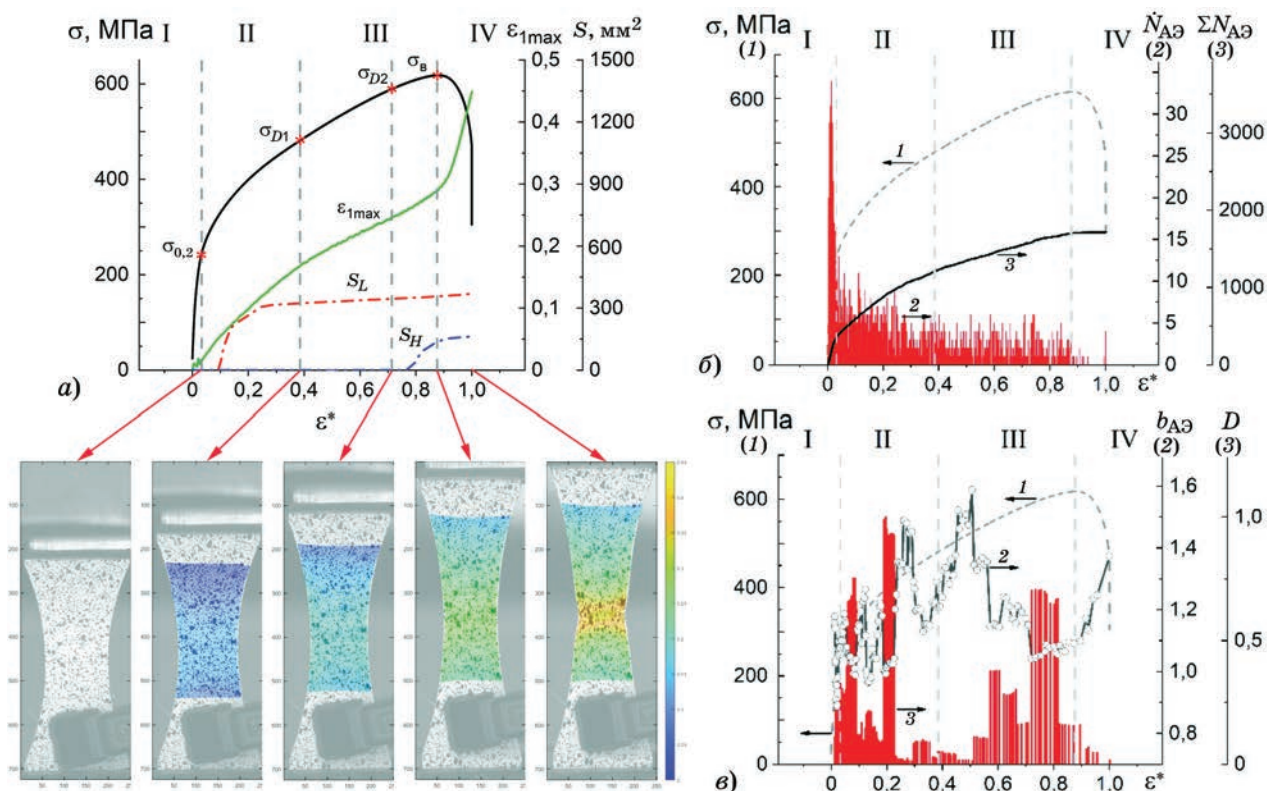
После достижения напряжения σ_{D2} на III стадии формируется сильнодеформированная



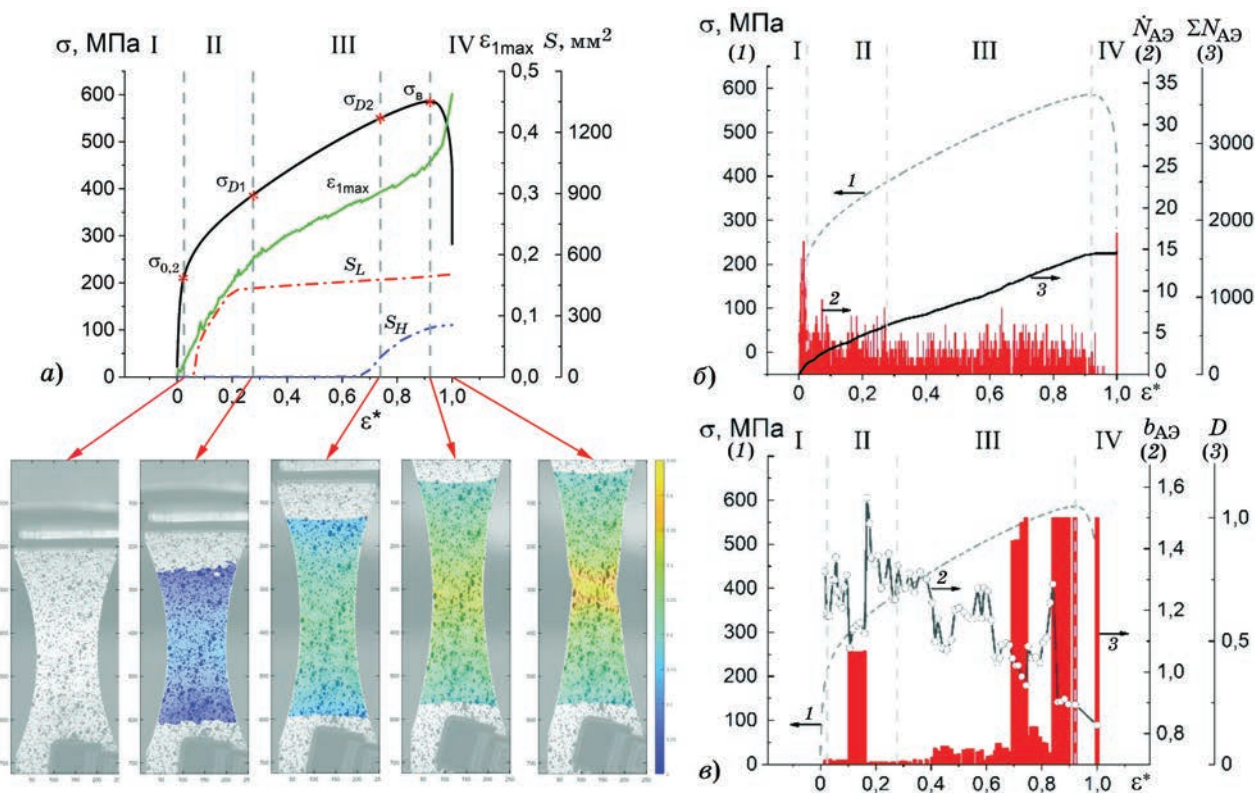
Фиг. 3. Зависимости напряжения (1), первой (2) и второй (3) производных напряжения по деформации от относительной деформации ε^* корсетных образцов исследуемой стали с размером зерна 21 (а), 117 (б) и 280 мкм (в)

зона S_H с максимальной главной деформацией $\varepsilon_{1\max} \approx 0,25$, что свидетельствует о начале процесса локализации деформации. На границе стадий III/IV при достижении предела прочности скорость ее роста снижается, и происходит очевидная локализация деформации, сопровождаемая резким ростом $\varepsilon_{1\max}$.

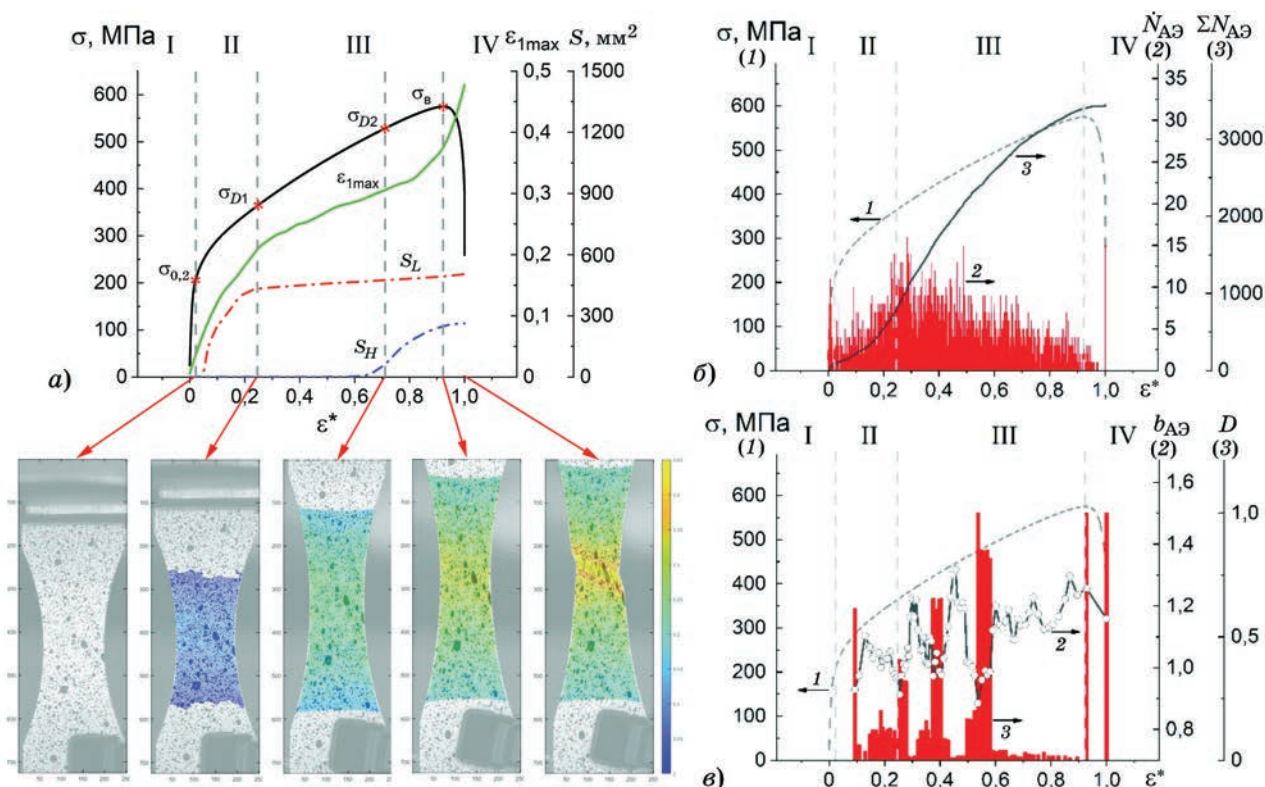
Кривые на фиг. 4, б, в демонстрируют изменения характеристик АЭ, являющихся откликом на события, описанные выше. Образованию слабodeформированной зоны при относительной деформации $\sim 0,1$ предшеству-



Фиг. 4. Взаимосвязь стадийности процесса разрушения образца стали с размером зерен 21 мкм с изменением площади пластических зон S_L , S_H , максимальной главной деформацией в зонах ϵ_{1max} (а) и характеристиками АЭ (\dot{N} , $\Sigma N_{AЭ}$, D , $b_{AЭ}$) (б, в)



Фиг. 5. Взаимосвязь стадийности процесса разрушения образца стали с размером зерен 117 мкм с изменением площади пластических зон S_L , S_H , максимальной главной деформацией в зонах ϵ_{1max} (а) и характеристиками АЭ (\dot{N} , $\Sigma N_{AЭ}$, D , $b_{AЭ}$) (б, в)



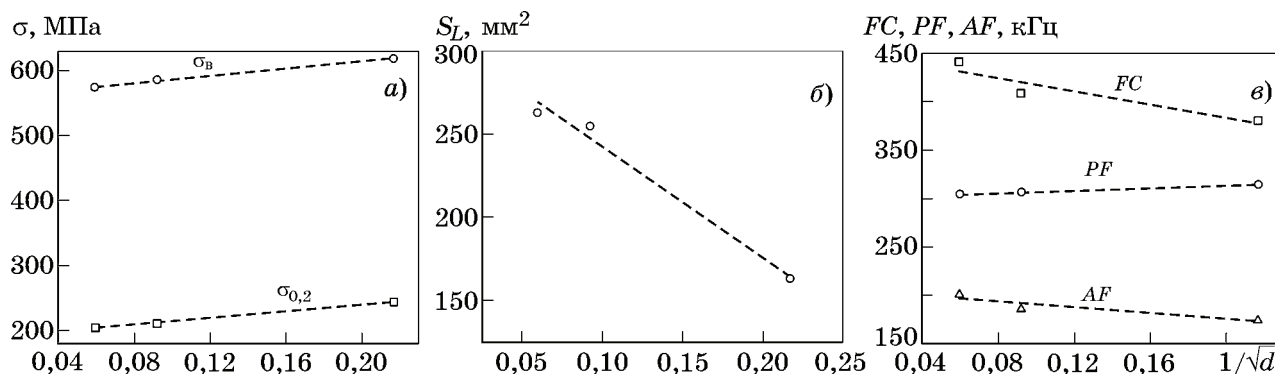
Фиг. 6. Взаимосвязь стадийности процесса разрушения образца стали с размером зерен 280 мкм с изменением площади пластических зон S_L , S_H , максимальной главной деформации в зонах $\varepsilon_{1\max}$ (а) и характеристиками АЭ (\dot{N} , ΣN_{AE} , D , b_{AE}) (б, в)

ют локальные пики D -параметра и падение b_{AE} -параметра. А выход кривой S_L на плато сопровождается снижением D -параметра, характеризующего амплитуду акустических событий, и последующим его увеличением при появлении зоны S_H .

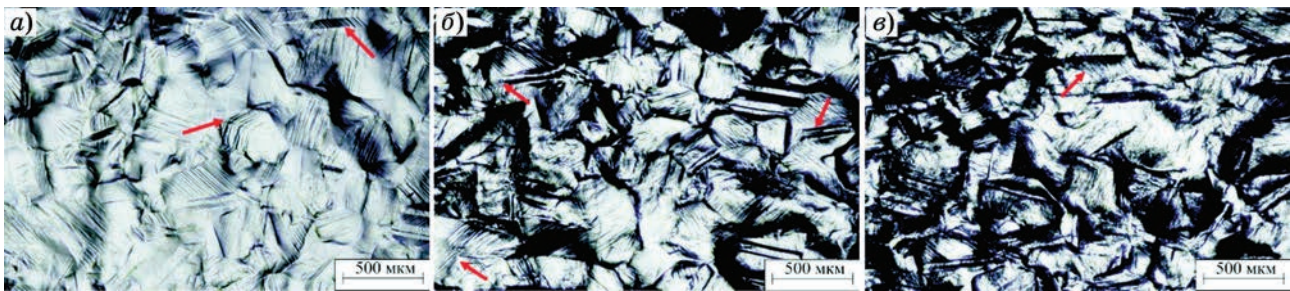
С увеличением размера зерна с 21 до 117 мкм выделенная ранее стадийность сохраняется, но сам вид деформационных зависимостей претерпевает некоторые изменения (фиг. 5). Отмечается значительное снижение активности АЭ на стадии I. Увеличиваются скорость роста максимального значения главной деформации $\varepsilon_{1\max}$, размер зон пластичес-

кой деформации, а максимум D -параметра смещается на стадию роста зоны S_L . При увеличении зерна до 280 мкм отмеченная на предыдущих графиках стадийность не меняется, активность АЭ на стадии I снижается еще больше, но наблюдаются резкий рост числа сигналов акустической эмиссии ΣN_{AE} , изменение деформационных зависимостей b_{AE} и D -параметров и рост площади сильнодеформированной пластической зоны (фиг. 6).

Влияние размера зерен на прочностные и акустические характеристики. На фиг. 7 представлены зависимости от размера зерен прочностных параметров ($\sigma_{0,2}$, σ_B), площади



Фиг. 7. Зависимости от размера зерен прочностных свойств σ_B и $\sigma_{0,2}$ (а), площади слабodeформированной пластической зоны S_L (б) и параметров АЭ — пиковой частоты сигналов АЭ PF , средней частоты AF , частотного центра FC (в)



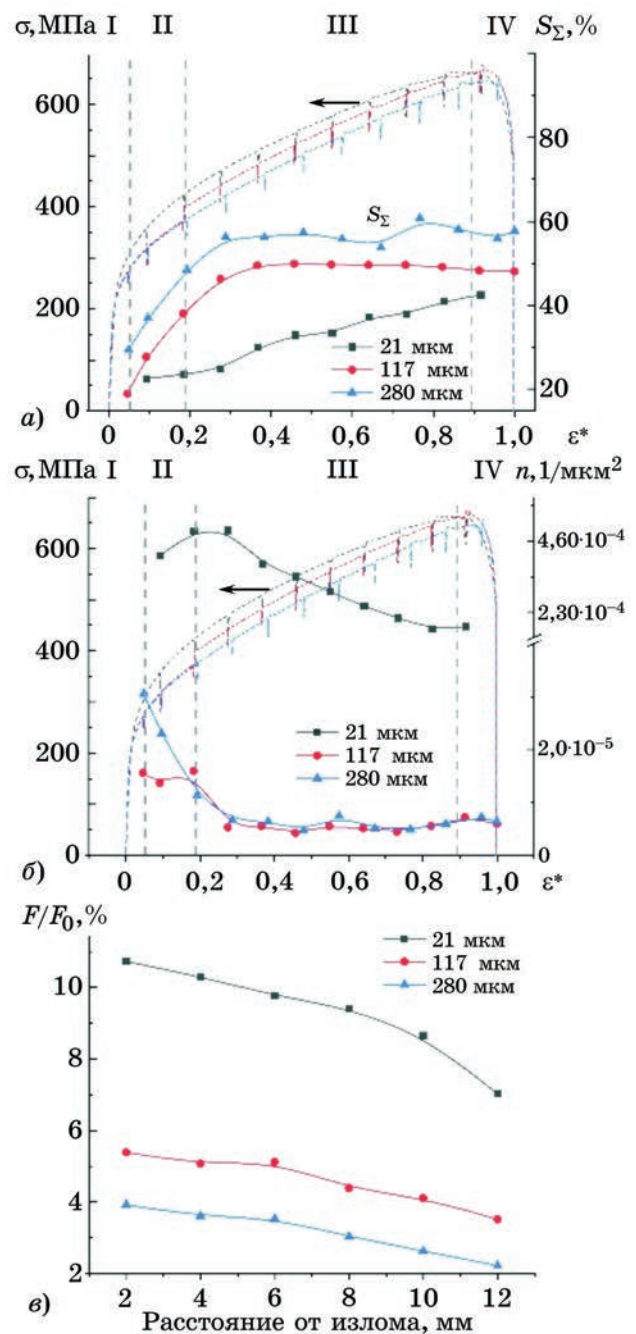
Фиг. 8. Картины поврежденности образца после закалки при температуре $t_3 = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и относительной деформации $\varepsilon^* = 0,05$ (а), $0,2$ (б) и $0,5$ (в)

слабдеформированной пластической зоны и акустических параметров (пиковой частоты, средней частоты и частотного центраида сигналов), характеризующих форму акустических сигналов, в значительной степени определяющей механизм развития поврежденности.

Из графиков следует, что все отмеченные зависимости акустических параметров, а также размера слабдеформированной зоны удовлетворяют соотношениям типа Холла—Петча ($\sigma_{0,2} = \sigma_0 + Kd^{-1/2}$), но большее влияние размер зерен оказывает на площадь слабдеформированной зоны, которая значительно возрастает с его увеличением.

Развитие поврежденности стали в процессе растяжения. Пример развития поврежденности полированной поверхности стали на разных стадиях нагружения (фиг. 8) демонстрирует сложную структуру, содержащую помимо пор и микротрещин по полосам скольжения другие элементы: двойники, дефекты упаковки и мартенсит деформации (показано стрелками) [17]. Поскольку используемая ранее методика оценки поврежденности [23] не позволяет разделить долю этих элементов структуры, оценивали комплексные характеристики, включающие в себя не только поврежденность в виде пор и микротрещин, но и площадь двойников, дефектов упаковки и мартенсита деформации (S_Σ) и их плотность (n) [3].

Как следует из фиг. 9, а, развитие поврежденности отвечает отмеченной выше стадийности разрушения, причем максимальные значения S_Σ после закалки от 1100 и $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ достигаются на границе стадий II/III, т.е. в первой точке деструкции материала σ_{D1} . Однако деформационная зависимость поврежденности после закалки от $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ иная, поврежденность продолжает расти вплоть до разрушения, и значения S_Σ в этом случае много ниже. Аномальную зависимость после такой закалки проявляет и плотность де-



Фиг. 9. Деформационные зависимости S_Σ - (а) и n - (б) параметров поврежденности и доля ферритной фазы (F/F_0) (в) после разрушения образцов в зависимости от расстояния от излома

фектов (фиг. 9, б), которая более чем на порядок выше в сравнении с n -параметром при других обработках.

Эти данные позволяют заключить, что при низкой температуре нагрева под закалку процесс накопления повреждений развивается в основном путем увеличения числа дефектов, а не их площади. На стадиях III, IV число дефектов сокращается в результате их слияния перед формированием магистральной трещины.

Возможно, отмеченная аномалия развития поврежденности стали с меньшим размером зерен связана с аномально высокой долей мартенситной фазы (фиг. 9, в).

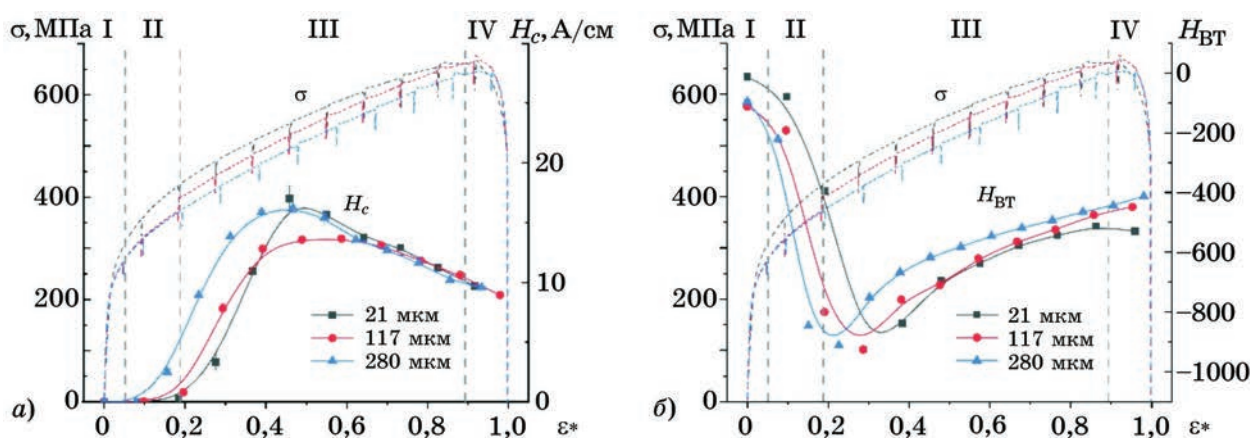
Магнитные свойства стали. Деформационные зависимости коэрцитивной силы H_c и вихретокового параметра H_{BT} , представленные на фиг. 10, отражают кинетику поврежденности стали, описанную выше. Так, увеличение H_c начинается при деформации, соответствующей появлению слабodeформированной зоны S_L (см. фиг. 4, а — 6, а), и достигает максимума при выходе площади этой зоны на плато вблизи первой точки деструкции материала (σ_{D1}). Согласно данным [26] увеличение коэрцитивной силы обусловлено ростом плотности дислокаций ρ , поскольку коэрцитивная сила H_c пропорциональна $\sqrt{\rho}$. Аналогичный рост коэрцитивной силы H_c с увеличением деформации образца стали 3 отмечен в работах [27, 28].

Сдвиг деформационных кривых H_c , соответствующих большему размеру зерен, в сторону меньшей деформации согласуется со сдвигом начальной деформации формирования слабodeформированной пластической зоны. Кроме того, такой сдвиг кривых

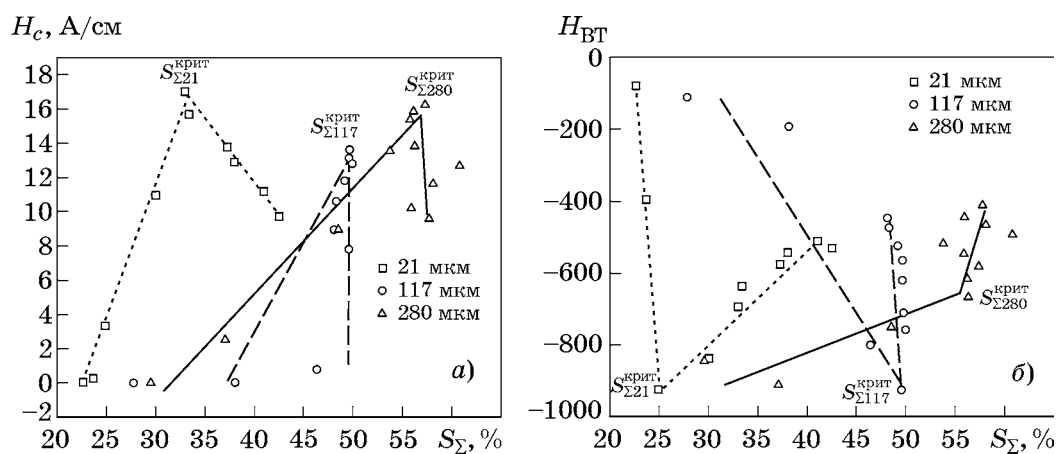
может быть связан с меньшей долей мартенситной фазы в стали с большим размером зерен.

Дальнейшее увеличение деформации, как следует из фиг. 10, а, приводит к снижению H_c , причем влияние размера зерен исчезает, что, возможно, связано с взаимодействием доменных стенок с препятствиями в виде игл мартенсита деформации и поверхностей микротрещин, поэтому размер зерна не имеет существенного значения. Подобный характер изменения H_c обнаружен при пластической деформации стали 70 [29]. На начальном этапе деформации увеличивается плотность дислокаций в перлите (α -Fe и Fe-C), что вызывает увеличение H_c , но с ростом деформации решетка цементитной фазы деформируется и H_c снижается.

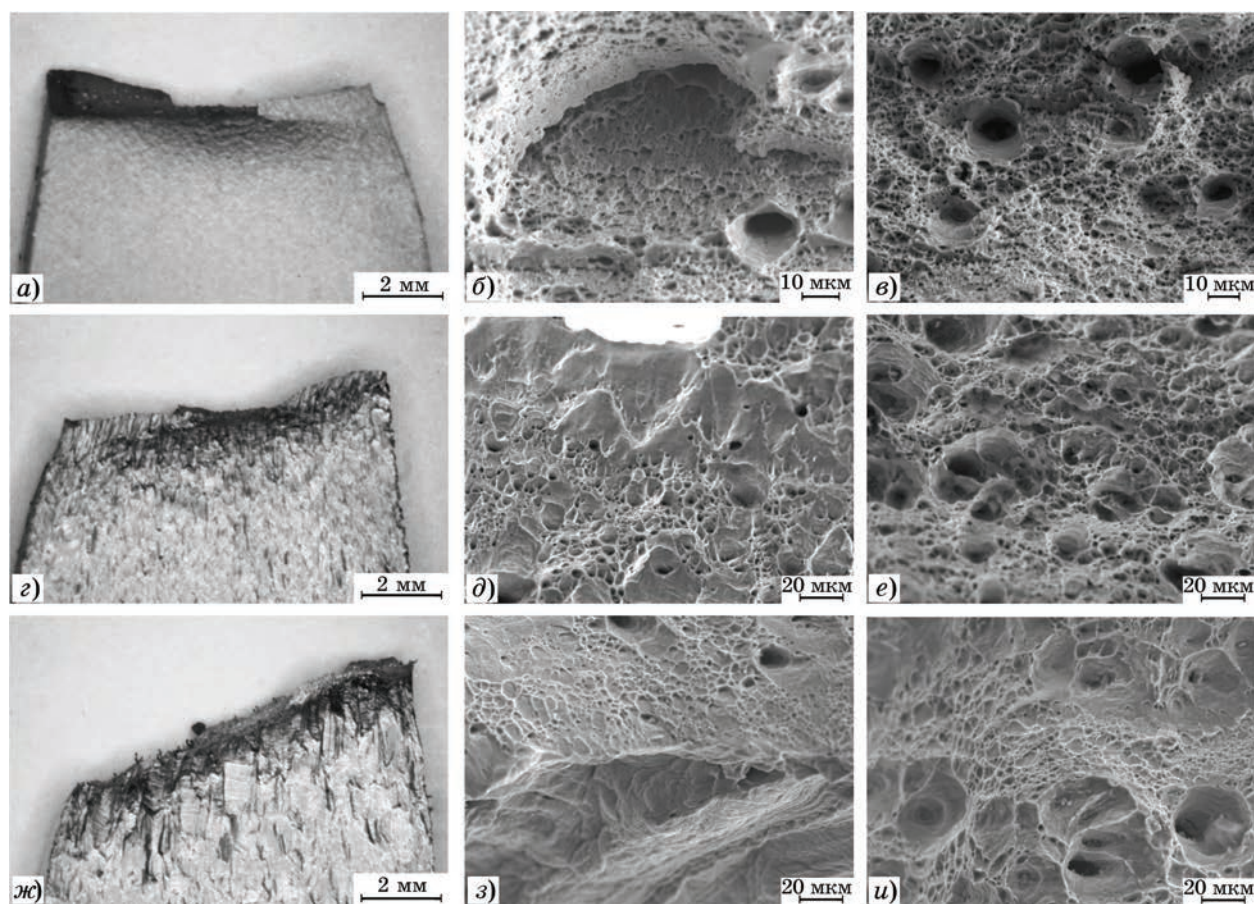
Подобная корреляция со стадийностью накопления поврежденности наблюдается и при оценке вихретокового параметра H_{BT} (фиг. 10, б), хотя в этом случае его деформационные кривые обратны кривым H_c . Изменение параметра начинается раньше, чем изменения H_c , поскольку вихретоковый параметр чувствителен к поверхностным микротрещинам, но его минимальное значение достигается вблизи точки деструкции материала, соответствующей несколько меньшей деформации в сравнении с деформацией максимума H_c . Снижение H_{BT} вызвано упрочнением материала в пределах слабodeформированной зоны, а его дальнейший рост связан с увеличением поврежденности и доли мартенситной фазы [30]. Анализ изменения значений H_c и H_{BT} с изменением суммарной площади дефектов показывает, что имеется критическое значение S_z , при котором зави-



Фиг. 10. Деформационные зависимости коэрцитивной силы H_c (а) и вихретокового параметра H_{BT} (б)



Фиг. 11. Зависимости коэрцитивной силы H_c (а) и вихретокового параметра H_{BT} (б) от суммарной площади дефектов S_Σ



Фиг. 12. Профили (а, г, ж) и микрорельеф (б, в, д, з, и) изломов образцов с размером зерна 21 (а—в), 117 (г—е) и 280 мкм (ж—и) в областях очага разрушения (б, д, з) и центральной зоны изломов (в, е, и)

симости $H_c—S_\Sigma$ и $H_{BT}—S_\Sigma$ меняются на обратные, причем это критическое значение растет с увеличением размера зерен (фиг. 11).

Анализ макро- и микрорельефа изломов. На фиг. 12 представлены результаты исследования профилей изломов, а также макро- и микрорельефа разрушения испытанных образцов. Видно, что повышение температуры нагрева под закалку приводит к

смене вида разрушения, т.е. разрушение в условиях отрыва при низкой температуре закалки сменяется сдвиговым разрушением при более высокой температуре (фиг. 12, а, г, ж). Именно смена вида разрушения является результатом увеличения размера зерен и пластичности стали. На поверхности образцов хорошо видны слабо- и сильнодеформированные зоны поврежденности, глубина ко-

торых, а также удлинение самих зерен возрастают с повышением температуры под закалку, что согласуется с результатами оценки характеристик пластичности стали (удлинения образцов), представленными в таблице.

Об увеличении пластичности исследуемой стали с повышением температуры нагрева под закалку свидетельствует и образование множественных полос скольжения на боковой поверхности образцов, развитие которых способствует формированию вторичных очагов зарождения трещин.

Микрорельеф разрушения для всех исследуемых образцов преимущественно ямочный с локальными участками сдвига. С образованием языков сдвига в очагах разрушения и связано начало формирования магистральной трещины (фиг. 12, б, д, з). В центральных областях и в зонах долома образцов наблюдается вязкий ямочный микрорельеф (фиг. 12, в, е, и).

Выводы. 1. Развита методика комплексного анализа процесса разрушения, позволяющая устанавливать взаимосвязь механических и физических свойств стали со структурой и стадийностью процесса развития поврежденности.

2. Выполнен анализ диаграмм деформации исследуемого материала с использованием второй производной напряжения по деформации и определены критические напряжения смены режима деформационного упрочнения материала, отвечающие стадийности развития разрушения. Показано, что напряжения деструкции материала σ_{D1} и σ_{D2} отвечают напряжениям появления соответственно слабо- и сильнодеформированных зон S_L , S_H .

3. Показано, что зависимости прочностных параметров материала ($\sigma_{0,2}$ и σ_B) и некоторых акустических характеристик, определяющих форму акустического сигнала (AF , PF и FC), отвечают уравнениям, подобным уравнению Холла—Петча.

4. На выделенных стадиях нагружения материала оценены характеристики полей деформации (главной деформации ε_1 , площади слабо- и сильнодеформированных зон S_L , S_H) и акустической эмиссии (суммарного числа событий ΣN_{AE} , активности \dot{N} , D - и b_{AE} -параметров). Установлена взаимосвязь оцененных характеристик с размером зерен.

5. Оценены физические свойства нержавеющей стали в процессе растяжения ее образцов (коэрцитивной силы H_c и вихретокового параметра H_{BT}); показано, что изменение указанных характеристик отвечает стадийности развития разрушения, причем экстремальные значения этих параметров достигаются в первой точке деструкции стали σ_{D1} .

6. Анализ изменения значений H_c и H_{BT} с изменением суммарной площади дефектов показал, что имеется критическое значение S_Σ , при котором зависимости $H_c—S_\Sigma$ и $H_{BT}—S_\Sigma$ меняются на обратные, причем это критическое значение растет с увеличением размера зерен.

7. Относительная площадь поврежденной поверхности S_Σ стали с меньшим размером зерен ниже значения S_Σ сталей с большими размерами зерен во всем диапазоне деформаций, однако плотность повреждений n выше.

8. Повышение температуры нагрева под закалку приводит к смене вида разрушения, т.е. разрушение в условиях отрыва при низкой температуре под закалку сменяется сдвиговым разрушением при более высокой температуре; преимущественным механизмом разрушения является образование вязких ямок с локальными участками сдвига.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sohrabi, M.J.* Deformation-induced martensite in austenitic stainless steels : A review / M.J. Sohrabi, M. Naghizadeh, H. Mirzadeh // Arch. Civil and Mechan. Eng. 2020. V.20. №4. P.124. DOI : 10.1007/s43452-020-00130-1.
2. *Weiβ, A.* Deformation induced martensite formation and its effect on transformation induced plasticity (TRIP) / A. Weiβ, H. Gutte, P.R. Scheller // Steel Res. Intern. 2006. V.77. №9—10. P.727—732. DOI : 10.1002/srin.200606454.
3. *Shen, Y.F.* Twinning and martensite in a 304 austenitic stainless steel / Y.F. Shen, X.X. Li, X. Sun, Y.D. Wang, L. Zuo // Mater. Sci. Eng. : A. 2012. V.552. P.514—522. DOI : 10.1016/j.msea.2012.05.080.
4. *Barat, K.* Low temperature tensile deformation and acoustic emission signal characteristics of AISI 304LN stainless steel / K. Barat, H.N. Bar, D. Mandal, H. Roy, S. Sivaprasad, S. Tarafder // Mater. Sci. Eng. : A. 2014. V.597. P.37—45. DOI : 10.1016/j.msea.2013.12.067.
5. *Raj, B.* Influence of grain size and strain rate on acoustic emission during deformation and fracture of a type 316 stainless steel — preliminary results / B. Raj, T. Jayakumar, D.K. Bhattacharya, P. Rodriguez // Fracture 84. — [S.l.] : Elsevier, 1984. P.3433—3439.

6. Gereberich, W.W. A review of acoustic emission from sources controlled by grain size and particle fracture / W.W. Gereberich, K. Vallabhula // Proc. Symp. NDE, Microstruct. Characterisation Reliab. TMS Fall Meet. — Pittsburg : [s.n.], 1980.
7. O'Sullivan, D. The characterisation of work-hardened austenitic stainless steel by NDT micro-magnetic techniques / D. O'Sullivan, M. Cotterell, I. Meszaros // NDT & E Intern. 2004. V.37. №4. P.265—269. DOI : 10.1016/j.ndteint.2003.10.001.
8. Klyushnikov, V.A. Measurement of the strain induced α' -martensite content by eddy current method in the presence of elastic stresses of austenitic stainless steels / V.A. Klyushnikov, A.V. Gonchar, V.V. Mishakin, K.V. Kurashkin // J. Phys. : Conf. Ser. 2020. V.1431. №1. Art.012028. DOI : 10.1088/1742-6596/1431/1/012028.
9. Kim, H.C. The grain size and flow stress dependence of acoustic emission energy release in polycrystalline aluminium / H.C. Kim, T. Kishi // Physica Status Solidi (a). 1979. V.55. №1. P.189—195. DOI : 10.1002/pssa.2210550121.
10. Wadley, H.N.G. Acoustic emission for physical examination of metals / H.N.G. Wadley, C.B. Scruby, J.H. Speake // Intern. Metals Rev. 1980. V.25. №1. P.41—64. DOI : 10.1179/imtr.1980.25.1.41.
11. Bill, R.C. An acoustic emission study of plastic deformation in polycrystalline aluminium / R.C. Bill, J.R. Frederick, D.K. Felbeck // J. Mater. Sci. 1979. V.14. №1. P.25—32. DOI : 10.1007/BF01028325.
12. Sohrabi, M.J. Grain size dependent mechanical behavior and TRIP effect in a metastable austenitic stainless steel / M.J. Sohrabi, H. Mirzadeh, S. Sadeghpour, R. Mahmudi // Intern. J. Plasticity. 2023. V.160. Art.103502. DOI : 10.1016/j.ijplas.2022.103502.
13. Ботвина, Л.Р. Оценка и анализ b -параметра акустической эмиссии / Л.Р. Ботвина, В.Б. Петерсен, М.Р. Тютин // Зав. лаб. Диагностика материалов. 2011. Т.77. №3. С.43—50.
14. Cox, S.J.D. Microcrack formation and material softening in rock measured by monitoring acoustic emissions / S.J.D. Cox, P.G. Meredith // Intern. J. Rock Mech. Mining. Abstr. 1993. V.30. №1. P.11—24. DOI : 10.1016/0148-9062(93)90172-A.
15. Colombo, Ing.S. Assessing damage of reinforced concrete beam using « b -value» analysis of acoustic emission signals / Ing.S. Colombo, I.G. Main, M.C. Forde // J. Mater. Civil Eng. 2003. V.15. №3. P.280—286. DOI : 10.1061/(ASCE)0899-1561(2003)15:3(280).
16. Blaber, J. Ncorr : open-source 2D digital image correlation matlab softwar / J. Blaber, B. Adair, A. Antoniou // Experimental Mechanics. 2015. V.55. №6. P.1105—1122.
17. Ботвина, Л.Р. Кинетика разрушения конструкционных материалов / Л.Р. Ботвина. — М. : Наука, 1989. 230 с.
18. Клевцов, Г.В. Пластические зоны и диагностика разрушения металлических материалов / Г.В. Клевцов. — М. : Изд-во МИСиС, 111 с.
19. Федосенко, Ю.К. Неразрушающий контроль. Справочник. Кн.2. Вихретоковый контроль / Ю.К. Федосенко, В.Г. Герасимов, А.Д. Покровский, Ю.Я. Останин : под ред. В.В. Ключева. — М. : Машиностроение, 2004. Т.3. 688 с.
20. Ермолов, Н.Н. Неразрушающий контроль. Справочник. Ультразвук / Н.Н. Ермолов, Ю.В. Ланге ; под ред. В.В. Ключева. — М. : Машиностроение, 2004. Т.3. 864 с.
21. Ковалёв, А. Влияние изотермического α' -мартенсита на механические свойства и коррозионную стойкость высоколегированных литых Cr-Mn-Ni-сталей / А. Ковалёв, А. Вейсс, П.Р. Шелер, К. Воробьёв, М. Кришер, Х.Е. Фридрих // Вестн. ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. 2011. Т.4. С.7—14.
22. Kubotsch, M. Impact of surface preparation on the formation of deformation-induced α' -martensite in a metastable austenitic steel / M. Kubotsch, R. Scheck, D. Willer, M. Speicher, E.A. Soppa // Practical Metallography. 2022. V.59. №2. P.75—91. DOI : 10.1515/pm-2022-0008.
23. Ботвина, Л.Р. Иерархия микротрещин при циклическом и статическом нагружении / Л.Р. Ботвина, А.И. Болотников, И.О. Синев // Физическая мезомеханика. 2019. Т.22. №6. С.24—36. DOI : 10.24411/1683-805X-2019-16003.
24. Рыбакова, Л.М. Механические закономерности деформации металла при объемном и поверхностном пластическом деформировании / Л.М. Рыбакова // Проблемы машиностроения и надежности машин. 1998. №5. С.113—123.
25. Башков, О.В. Анализ эволюции дефектной структуры поликристаллических материалов на различных стадиях нагружения методом акустической эмиссии / О.В. Башков. — Комсомольск-на-Амуре : Изд. ГТУ, 2011. 365 с.
26. Бабич, В.К. О природе изменения коэрцитивной силы при деформации отожженных углеродистых сталей / В.К. Бабич, В.А. Пирогов // ФММ. 1969. Т.28. №3. С.447—453.
27. Горкунов, Э.С. Влияние пластической деформации при гидростатическом давлении на поврежденность и магнитные характеристики низкоуглеродистой стали 3сп / Э.С. Горкунов, С.В. Смирнов, С.С. Родионова // Физическая мезомеханика. 2003. Т.6. №5. С.101—108.
28. Кулеев, В.Г. Особенности поведения коэрцитивной силы пластически деформированных малоуглеродистых сталей / В.Г. Кулеев, Т.П. Царькова, А.П. Ничипурук // Дефектоскопия. 2005. №5. С.24—37.
29. Ульянов, А.И. Влияние сильных пластических деформаций на структурное состояние и коэрцитивную силу патентованной проволоки стали 70 и порошков сплава Fe-5 ат.% С / А.И. Ульянов, Э.С. Горкунов, С.В. Смирнов, Е.П. Елсуков, Г.Н. Коныгин, А.В. Загайнов, Н.Б. Арсентьева, С.Ю. Митропольская // Физическая мезомеханика. 2005. Т.8. №2. С.81—88.
30. Горкунов, Э.С. Применение вихретокового метода для оценки накопленной пластической деформации остаточных механических свойств после циклического нагружения отожженной среднеуглеродистой стали / Э.С. Горкунов, Р.А. Саврай, А.В. Макаров, Л.Х. Коган, С.А. Роговая // Дефектоскопия. 2006. №5. С.25—36.

УДК 621.77.07

ИЗУЧЕНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ПОДПОРЕ ПРИ ГИБКЕ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОФИЛЯ ДВУТАВРОВОГО СЕЧЕНИЯ НА ТРЕХВАЛКОВОЙ МАШИНЕ¹

©2024 г. Т.Х. Батталов, В.И. Галкин

*Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет),
Москва**E-mail: battalov.tagir@yandex.ru**Поступила в редакцию 13 мая 2024 г.**После доработки 23 августа 2024 г. принята к публикации 30 сентября 2024 г.*

Представлены результаты математического моделирования процесса гибки алюминиевого профиля двутаврового сечения на трехвалковой машине. Изучено напряженно-деформированное состояние в технологическом подпоре, состоящем из набора упругих стальных полос, расположенном в межполочном пространстве профиля. Предложены принципы расчета рациональных параметров процесса гибки и технологической оснастки. Установлены значения толщины полос и межвалкового расстояния, при которых в процессе гибки во вставках не возникают пластические деформации.

Ключевые слова: гибка; программный комплекс ANSYS; потеря устойчивости; алюминиевый профиль; трехвалковая машина; технологический подпор.

Шпангоут наряду со стрингерами и лонжеронами относится к основным силовым элементам фюзеляжа самолета. Он представляет собой профиль в виде кольца или овала с сечением в виде швеллера или двутавра. В настоящее время шпангоуты выполняются из высокопрочных алюминиевых сплавов. Основным методом их изготовления является резка из алюминиевых плит на станках с числовым программным управлением. Детали, полученные этими способами, имеют пониженный уровень механических свойств в результате нарушения деформированной структуры материала, а процесс производства характеризуется малым коэффициентом использования материала (КИМ $\approx 4,3\%$) [1, 2].

Замена обработки резанием процессами обработки металлов давлением (ОМД) при переходе к серийному производству позволит устранить эти недостатки. Одним из способов получения изогнутых профилей

методами ОМД является гибка на трехвалковой машине. К преимуществам рассматриваемой технологии относятся высокий КИМ (до 80%), сохранение деформированной структуры материала изделия, а также относительная простота процесса гибки [3]. В качестве исходной заготовки возможно использование готового профиля двутаврового сечения, полученного методом прессования.

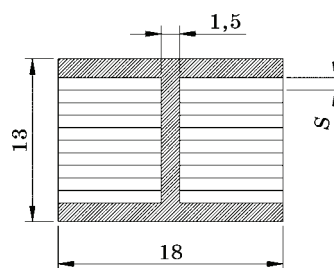
Серьезной проблемой при гибке профилей незамкнутого контура является потеря их устойчивости в зоне полки или стенки. Потеря устойчивости происходит из-за превышения критического напряжения, определяемого равенством энергий, необходимых для сжатия и продольного изгиба элемента [4]. При потере устойчивости полки или стенки профиль деформируется и не подлежит правке. В связи с этим изучение и создание работоспособных технологий производства изогнутых профилей незамкнутого контура — задача актуальная. В работах [3, 5] предложено для предотвращения потери устойчивости заполнение межполочного пространства упругим материалом, который в процессе нагружения препятствует искажению гео-

¹Работа выполнена за счет средств бюджета Московского авиационного института.

метрии профиля, создавая в его элементах необходимый подпор.

В качестве упругого подпора можно использовать набор жестких стальных полос. Полосы, поверхность которых покрыта смазкой, в процессе гибки смещаются одна относительно другой в тангенциальном направлении. В результате технологический подпор деформируется не как монолитное тело, процесс его деформации разбивается на ряд совмещенных процессов гибки тонких полос. Это позволяет избежать появления в них высоких тангенциальных напряжений и соответственно пластических деформаций. Предотвращение пластических деформаций дает возможность использовать подпор многократно. Изучение напряженно-деформированного состояния (НДС) в технологическом подпоре при гибке и выбор рациональных параметров процесса и оснастки определили цель данной работы. Для оценки НДС в заготовке и технологическом подпоре в процессе гибки использовано математическое моделирование.

Материал и методика моделирования. В качестве заготовки использован прессованный профиль двутаврового сечения из сплава 6061-T6 (аналог — сплав АД33 [6]) длиной 1 м; межполочное пространство заполнялось полосами из нержавеющей стали AISI 321 (аналог — сталь 12Х18Н10Т [7, 8])

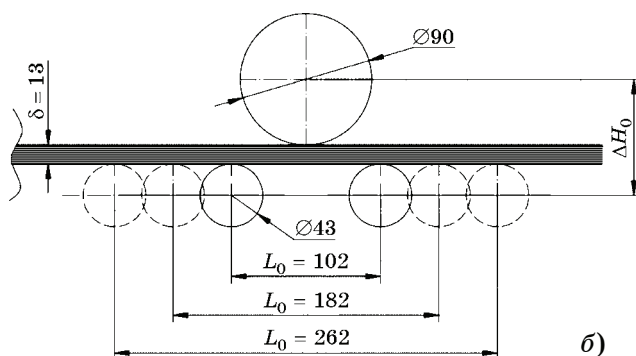


Фиг. 1. Поперечное сечение исследуемого профиля

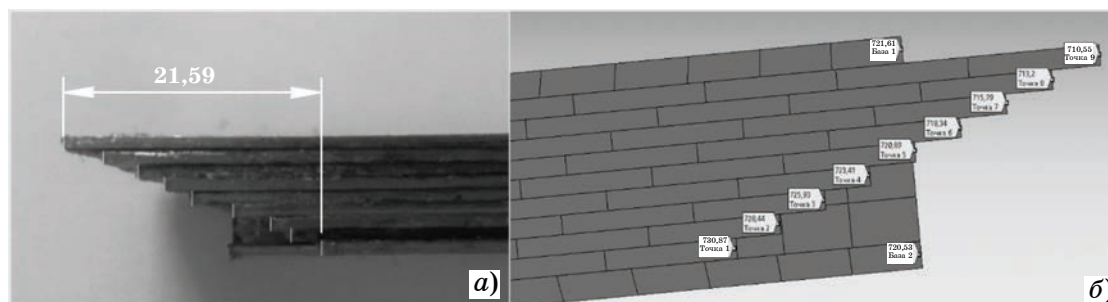
(фиг. 1). Во всех случаях конечный радиус кривизны заготовки $R = 460$ мм.

При гибке необходимая кривизна заготовки последовательно формируется в момент прохождения ее участков под средним гибочным валиком. Величина кривизны зависит от параметров настройки: межвалкового расстояния L_0 и вертикального смещения ΔH_i среднего валика относительно боковых. Значение L_0 задается до начала процесса прокатки и в процессе гибки не изменяется.

Основными варьируемыми параметрами, влияющими на НДС заготовки и подпора, являются толщина S полосы технологического подпора и межвалковое расстояние L_0 . Выбраны значения $L_0 = 102, 182$ и 262 мм (фиг. 2). Толщина полос $S = 1,0; 0,75$ и $0,5$ мм. Значение смещения ΔH_i подбиралось таким образом, чтобы число циклов гибка—



Фиг. 2. Фотография (а) и схема (б) трехвалковой машины с тремя вариантами межвалкового расстояния L_0



Фиг. 3. Смещение полос при проведении эксперимента (а) и при математическом моделировании (б)

прокатка и напряжения в полосах были минимальными, а алюминиевый профиль при этом пластически деформировался.

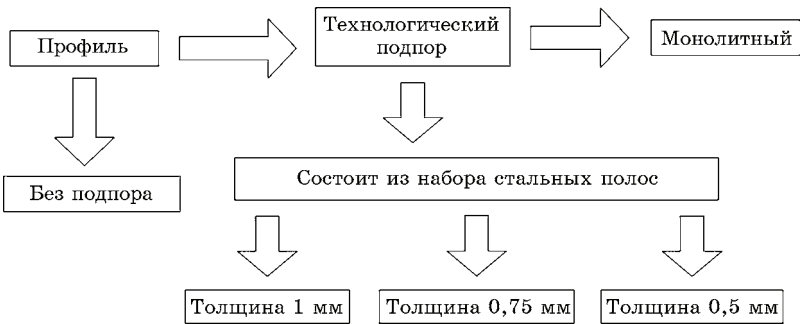
Математическое моделирование проведено в программном комплексе ANSYS Mechanical. Размеры моделируемых образцов по отношению к реальным деталям выбирались из условия подобия.

Верификация математической модели осуществлялась подбором коэффициентов трения между полосами подпора путем сравнения смещений полос при реальном эксперименте и математическом моделировании (фиг. 3).

Коэффициенты трения принимались равными: 0,1 между полосами подпора; 0,15 между профилем и опорными валками; 0,25 (для исключения проскальзывания) между профилем и центральным валом. Температура среды составляла 20 °С. Контактные взаимодействия усложняют сходимость задачи, поэтому для упрощения расчета использована симметрия относительно центра стенки профиля [9, 10].

Ход моделирования включал следующие этапы: первый шаг — вертикальное смещение центрального вала на расстояние $\Delta H_i = \Delta H_1$, далее начало гибки профиля между вращающимися валками. Процесс гибки заканчивался на расстоянии от края профиля, аналогичном начальному состоянию. Следующий шаг — центральный валок смещался на расстояние ΔH_2 , валки меняли направление вращения, а профиль деформировался, перемещаясь в обратном направлении. Цикл повторялся до тех пор, пока радиус кривизны профиля не достигал необходимой величины.

Результаты исследования и их обсуждение. *Определение необходимого смещения ΔH_i .* На первом этапе исследований проведена оценка величины смещения ΔH_i , необходимого для получения заданной кривизны заготовки. Ввиду сложности сходимости контактной задачи первоначально в расчетах рассматривался монолитный подпор. Замена полос монолитным подпором позволила получить начальные (реперные) смещения ΔH_i , при которых достигается необходи-



Фиг. 4. Варианты технологического подпора, использованного в работе

Результаты моделирования для трех вариантов межвалкового расстояния L_0

Показатель	Подпор				Без подпора
	Набор пластин толщиной, мм			монолитный	
	1,0	0,75	0,5		
Смещение ΔH_{Σ} , мм:					
$L_0 = 102$ мм	2,655	2,618	2,549	2,210	2,452
182 мм	7,465	7,315	7,190	6,515	7,070
262 мм	15,100	14,700	14,510	13,250	14,180
Пластические деформации, мм/мм:					
$L_0 = 102$ мм	$1,44 \cdot 10^{-3}$	$8,52 \cdot 10^{-4}$	$7,65 \cdot 10^{-5}$	$1,15 \cdot 10^{-2}$	—
182 мм	$5,05 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-5}$	Отсутствуют	$1,02 \cdot 10^{-2}$	—
262 мм	$2,09 \cdot 10^{-4}$	Отсутствуют	»	$7,8 \cdot 10^{-3}$	—
Усилие при смещении ΔH_{Σ} , Н:					
$L_0 = 102$ мм	2739	2621	2527	4795	2270
182 мм	1479	1413	1379	2583	1290
262 мм	1001	957	935	1754	890

мая кривизна. При расчете заготовки с технологическими вставками полученные смещения ΔH_i корректировались с учетом толщины вставок. Также замена позволила сравнить работу монолитного и составного подпоров. На фиг. 4 представлены варианты используемого в исследовании технологического подпора.

В таблице приведены максимальные значения интенсивности пластических деформаций в технологическом подпоре, значения усилия при смещении центрального вала, а также смещения ΔH_Σ при достижении конечного радиуса кривизны.

Сравнив полученные результаты, можно сделать вывод, что достижение нужной кривизны при замене монолитного подпора составным затрудняется. С уменьшением толщины полос необходимо уменьшать суммарное смещение ΔH_Σ для достижения одного и того же радиуса. При использовании монолитного подпора смещение ΔH_Σ оказывается несколько ниже, чем при использовании самой тонкой полосы. Объясняется это тем, что величина упругих тангенциальных деформаций в более тонких полосах ниже, чем у более толстых полос, поэтому меньше и их пружинение.

Усилие при смещении ΔH_Σ снижается по мере уменьшения толщины полос либо при увеличении межвалкового расстояния. Максимальное усилие смещения составило 2739 Н, оно достигнуто при толщине пластин 1 мм и $L_0 = 102$ мм. Минимальное усилие равно 935 Н, зафиксировано при толщине пластин 0,5 мм и $L_0 = 262$ мм.

Напряженно-деформированное состояние монолитного подпора. Изучено НДС монолитного подпора, который условно можно разделить по высоте на три зоны: область с наименьшим радиусом кривизны (сверху), центральная часть и область с наибольшим радиусом (снизу).

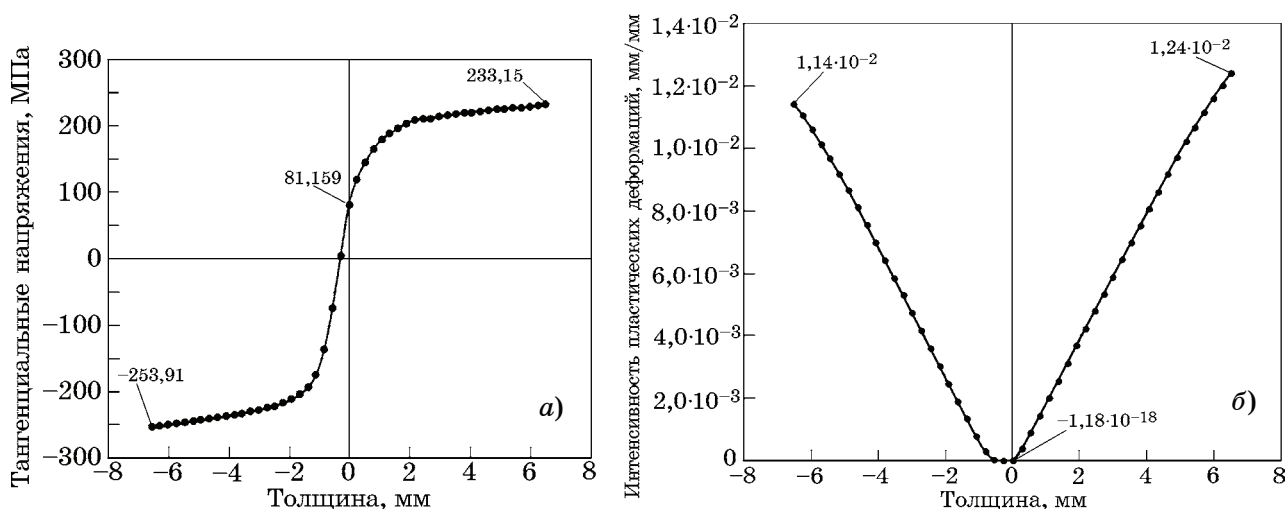
На фиг. 5 представлены значения тангенциальных напряжений и интенсивности пластических деформаций (по Мизесу) по высоте подпора в момент прохождения под центральным валком.

Видно, что при достижении материалом подпора значения предела текучести ($\sigma_{0,2} = 210$ МПа) [11] скорость роста напряжений падает (фиг. 5, а). В этот момент начинается развитие пластических деформаций (фиг. 5, б).

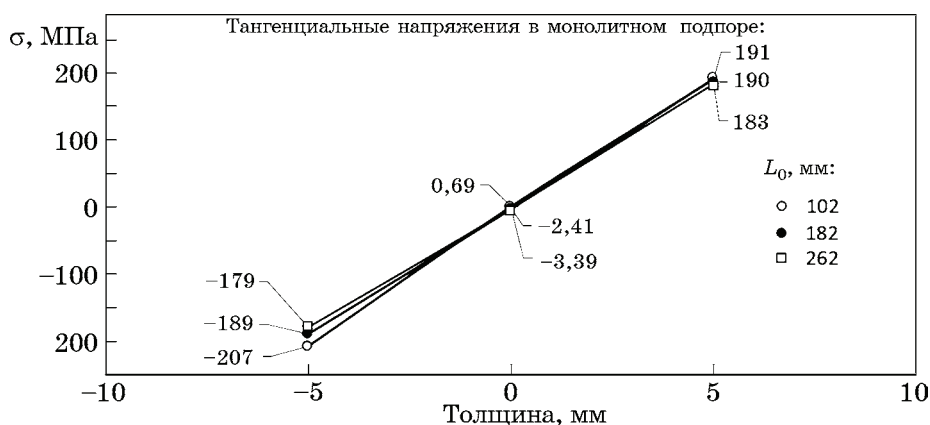
Область в зоне нейтрального слоя, где пластические деформации отсутствуют, составила 0,542 мм, или 5,42%. Напряжение по центру подпора достигло 81,159 МПа. Таким образом, нейтральный слой смещается в сторону центра кривизны.

Картина меняется при рассмотрении тангенциальных напряжений в зоне разгрузки, т.е. за пределами опорных валков. На фиг. 6 показано изменение средних значений тангенциальных напряжений по толщине подпора.

По центру подпора тангенциальные напряжения минимальные вследствие близости к нейтральному слою, а на краях — они максимальные. Видно, что напряжения в зависимости от межвалкового расстояния различаются не более чем на 15,64%. Тангенциальные напряжения для участков за



Фиг. 5. Распределение по высоте подпора тангенциальных напряжений (а) и интенсивности пластических деформаций (б)



Фиг. 6. Изменение тангенциальных напряжений по толщине подпора

пределами опорных валков ниже предела текучести, а в моменты прохождения под валком — выше. Отсюда следует, что подпор деформируется пластически в момент прохождения под центральным валком, где напряжения вдоль верхней и нижней поверхностей составили соответственно: 233,15 и -253,91 МПа при $L_0 = 102$ мм; 235,31 и -246,18 МПа при $L_0 = 182$ мм; 234,84 и -240,78 МПа при $L_0 = 262$ мм.

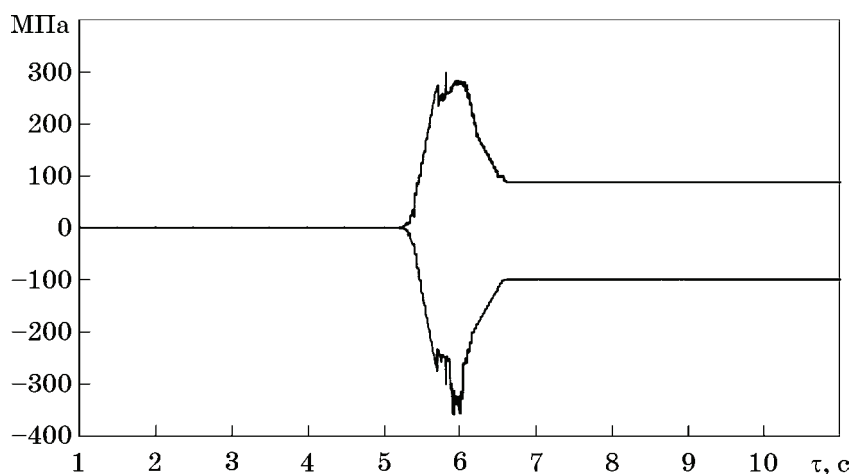
Интенсивность пластических деформаций следующая: $1,15 \cdot 10^{-2}$ мм/мм при межвалковом расстоянии 102 мм; $1,02 \cdot 10^{-2}$ мм/мм при межвалковом расстоянии 182 мм и $7,8 \cdot 10^{-3}$ мм/мм при межвалковом расстоянии 262 мм. Следует отметить общую тенденцию к снижению возникающих деформаций по мере увеличения L_0 .

В современных литературных источниках характер распределения тангенциальных напряжений по очагу деформации при трехвалковой гибке описан лишь с качественных позиций [12]. Для получения количественных показателей изучен процесс гибки мо-

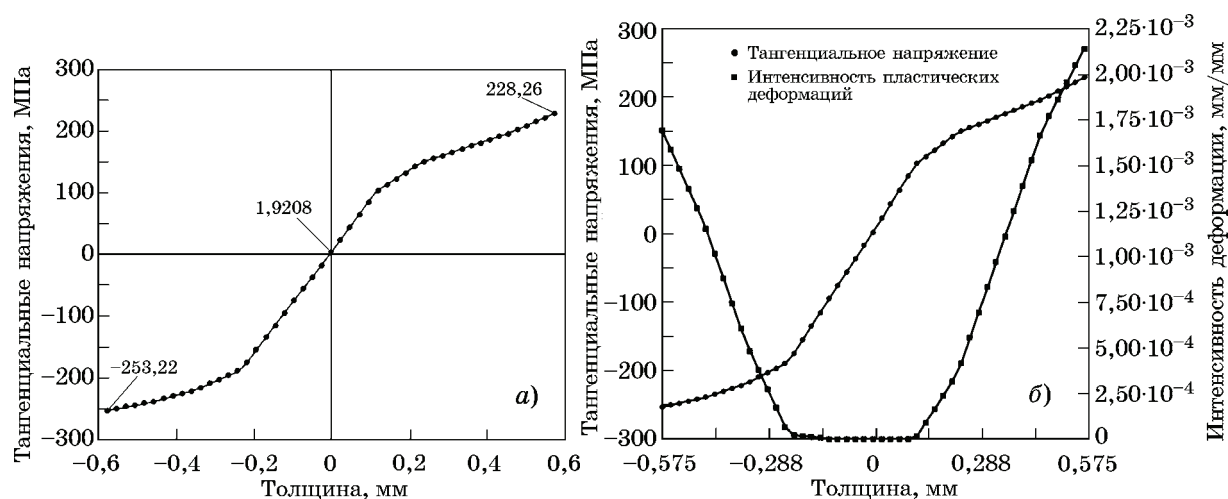
нолитного тела. Выявлены нулевые значения напряжения до момента входа заготовки в зону центрального валка. В зоне контакта с валком тангенциальные напряжения в поверхностных слоях заготовки резко возрастают и достигают максимума как в зоне растяжения (300 МПа), так и в зоне сжатия (-350 МПа). На выходе из пластической зоны тангенциальные напряжения уменьшаются до уровня остаточных напряжений и устанавливаются на отметке 95 и -100 МПа (фиг. 7).

Таким образом, расчеты показали, что очаг пластической деформации при гибке на трехвалковой машине сосредоточен в зоне контакта заготовки с центральным валком.

Напряженно-деформированное состояние технологического подпора из стальных полос. Тангенциальные напряжения в пластинах технологического подпора достигают максимальных значений в сечении под центральным валком. Наиболее нагруженной является пластина, расположенная у верхней полки профиля, так как она гнется с наименьшим радиусом кривизны. Поэто-



Фиг. 7. Изменение тангенциальных напряжений в монолитном подпоре во время гибки



Фиг. 8. Распределение по высоте подпора тангенциальных напряжений (а), наложение графиков тангенциальных напряжений и интенсивности пластических деформаций (б)

му целесообразно рассмотреть максимальные значения НДС именно для этих пластин. При $L_0 = 102$ мм в пластине толщиной 1 мм распределение напряжений и интенсивности деформаций показано на фиг. 8.

Видно, что вдоль верхней и нижней поверхностей полосы значение тангенциальных напряжений больше предела текучести, т.е. в поверхностных слоях развиваются пластические деформации.

В центральной зоне полосы пластические деформации отсутствуют, эта область охватывает 33,4% общей высоты полосы (фиг. 8, б). Далее с обеих сторон наблюдается переход в пластические зоны, расположенные в поверхностных слоях полосы.

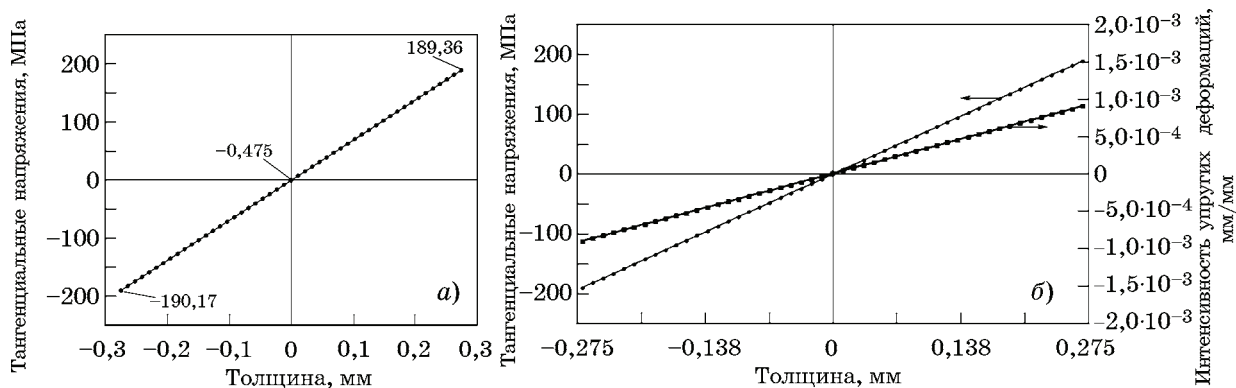
Таким образом, зона упругой области соответствует толщине $\sim 0,38$ мм. Это означает, что при использовании полос толщиной 0,38 мм и при $L_0 = 102$ мм пластические деформации в них будут отсутствовать.

Рассмотрим один из вариантов (см. таблицу), при которых в полосах подпора отсут-

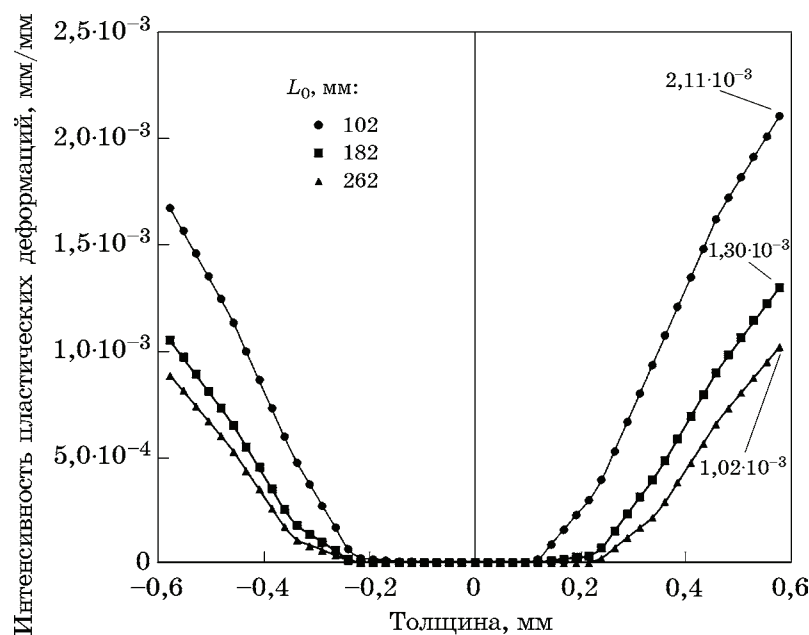
ствуют пластические деформации (толщина полос 0,5 мм и $L_0 = 262$ мм). На фиг. 9 видно, что график напряжений имеет линейный характер и ограничивается значениями 189,36 и $-190,17$ МПа, а пластические деформации при этом отсутствуют.

Рассмотрим интенсивность пластических деформаций при толщине полосы 1 мм и значениях $L_0 = 102, 182$ и 262 мм (фиг. 10). Как известно, при гибке происходит смещение нейтрального слоя в сторону сжатых волокон [13].

Результаты, приведенные на фиг. 10, хорошо демонстрируют смещение нейтрального слоя. Видно, что значения пластических деформаций выше у нижней поверхности полос (наиболее удаленной от центра кривизны). Значения пластических деформаций возрастают при уменьшении межвалкового расстояния. Так, при переходе от $L_0 = 262$ мм к $L_0 = 182$ мм пластические деформации изменяются на 21,67%, а при переходе от 182 мм к 102 мм — на 38,37%.



Фиг. 9. Распределение по высоте подпора тангенциальных напряжений (а), наложение графиков тангенциальных напряжений и интенсивности пластических деформаций (б)



Фиг. 10. Интенсивность пластических деформаций при разных значениях L_0

Согласно данным таблицы распределение интенсивности пластических деформаций следующее. При толщине пластин 1 мм пластические деформации выявлены при всех значениях межвалкового расстояния. При толщине пластин 0,75 мм пластические деформации в них присутствуют при $L_0 = 102$ и 182 мм, а при $L_0 = 262$ мм они отсутствуют. При толщине пластин 0,5 мм небольшая пластическая деформация выявлена только при $L_0 = 102$ мм, во всех других рассмотренных вариантах она отсутствует.

При $L_0 = 102$ мм с уменьшением толщины полос от 1 до 0,75 мм пластические деформации снижаются на 40,8%, при дальнейшем уменьшении толщины полосы от 0,75 до 0,5 мм — на 91%.

Несмотря на то что при $L_0 = 262$ мм и толщине полос 0,75 и 0,5 мм пластические деформации отсутствуют, использовать большее значение межвалкового расстояния нецелесообразно, так как в этом случае увеличивается длина концевых участков, на которых радиус кривизны значительно отличается от кривизны центральной части профиля, что приводит к снижению выхода годного.

Таким образом, наиболее рациональным вариантом получения изогнутой заготовки является использование в качестве подпора набора полос толщиной 0,5 мм и межвалкового расстояния $L_0 = 182$ мм. Пластические деформации в полосах при этом отсутствуют, а усилие при смещении ΔH_{Σ} составляет 1379 Н.

Выводы. 1. Использование технологического подпора в виде набора стальных полос является эффективным способом для получения изогнутых изделий из профилей незамкнутого контура методом гибки на трехвалковой машине.

2. Предложены следующие принципы расчета рациональных параметров процесса гибки и технологической оснастки:

- смещение центрального вала ΔH_1 рассчитывается таким образом, чтобы число циклов гибка—прокатка было минимальным, напряжения в полосах технологического подпора не превышали предела текучести, алюминиевый профиль при этом пластически деформировался;

- для снижения длины концевых недеформируемых участков профиля межвалковое расстояние должно быть минимально допустимым.

3. С помощью конечно-элементного анализа изучена количественная картина распределения напряженно-деформированного состояния в элементах технологической оснастки. Установлено, что максимальный уровень тангенциальных напряжений при гибке на трехвалковой машине сосредоточен в зоне контакта заготовки с центральным валком, на выходе из нее тангенциальные напряжения снижаются.

4. Показано, что математическое моделирование дает возможность определить требуемую толщину полос технологического подпора, при которой они деформируются в упругой области.

5. Установлены рациональные значения толщины полос технологического подпора и межвалкового расстояния L_0 , при которых в процессе гибки в полосах не возникают пластические деформации. Предлагаемыми значениями параметров являются: использование набора полос толщиной 0,5 мм и межвалковое расстояние 182 мм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Квасов, Ф.И. Промышленные алюминиевые сплавы : справочное издание / Ф.И. Квасов, И.Н. Фридляндер. — М. : Металлургия, 1984. 528 с.
2. Арчакова, З.Н. Структура и свойства полуфабрикатов из алюминиевых сплавов ; 2-е изд. / З.Н. Арчакова, Г.А. Балахонцев, И.А. Басова [и др.]. — М. : Металлургия, 1984. 408 с.
3. Галкин, В.И. К вопросу выбора способа изготовления деталей типа сегмент шпангоута / В.И. Галкин, А.Р. Палтиевич, Е.В. Галкин, Е.В. Преображенский, Т.И. Захарова // Технология легких сплавов. 2021. №1. 60—67 с.
4. Лысов, М.И. Формообразование деталей гибкой / М.И. Лысов. — М. : Машиностроение, 2001. 388 с.
5. Пат. 2691478 РФ. Способ гибки длинномерных полых изделий с профилем открытого типа / В.И. Галкин, А.Р. Палтиевич, Е.В. Галкин, Е.В. Преображенский, Т.И. Борунова ; опубл. 14.06.2019. Бюл. №17.
6. Hucek, H.J. Aerospace Structural Metals Handbook / H.J. Hucek. — [S.l.] : Metals and Ceramics Information Center (U.S.), 1989. V.3.
7. Davis, J.R. Stainless steels / J.R. Davis // ASM Intern. 1994. 577 p.
8. Грызунова, Н.Н. Физика и металловедение материалов с повышенной каталитической активностью : учебн. пособ. / Н.Н. Грызунова, Д.А. Болдырев. — Москва ; Вологда : Инфра-Инженерия, 2022. 196 с. ISBN 978-5-9729-0838-7.
9. Xiaolin Chen. Finite element modeling and simulation with ANSYS Workbench / Xiaolin Chen, Yijun Liu // CRC Press Taylor & Francis Group. 2015. 411 p. ISBN-13: 978-1439873847.
10. Федорова, Н.Н. Основы работы в ANSYS 17. / Н.Н. Федорова, С.А. Вальгер, М.Н. Данилов, Ю.В. Захарова. — М. : ДМК Пресс, 2017. 210 с.
11. Драгунов, Ю.Г. Марочник сталей и сплавов ; 7-е изд., стереотипное / Ю.Г. Драгунов, А.С. Зубченко, Ю.В. Каширский [и др.] ; под общ. ред. Ю.Г. Драгунова и А.С. Зубченко. — М. : Инновационное машиностроение, 2021. 1216 с.
12. Ершов, В.И. Листовая штамповка : Расчет технологических параметров : справочник / В.И. Ершов, О.В. Попов, А.С. Чумадин [и др.]. — М. : Изд-во МАИ, 1999. 516 с.
13. Григорьев, Л.Л. Холодная штамповка : справочник / Л.Л. Григорьев, К.М. Иванов, Э.Е. Юргенсон ; под ред. Л.Л. Григорьева. — СПб. : Политехника, 2011. 665 с.

УДК 621.785.01:538:911

МУЛЬТИПЛЕТНЫЙ ХАРАКТЕР АУСТЕНИТИЗАЦИИ СТАЛИ 07Х3ГНМ И ЯВЛЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ НАСЛЕДСТВЕННОСТИ

©2024 г. Л.В. Спивак^{1*}, Н.Е. Щепина^{2*}

^{1*}Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь
E-mail: lspivak2@mail.ru

^{2*}Естественнонаучный институт Пермского государственного национального
исследовательского университета, Пермь
E-mail: neshchepina@mail.ru

Поступила в редакцию 25 апреля 2024 г.

После доработки 27 сентября 2024 г. принята к публикации 1 октября 2024 г.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии высокого разрешения исследованы превращения при нагреве и охлаждении со скоростью 5, 10, 20, 40 К/мин доэвтектоидной стали 07Х3ГНМ мартенситного класса. Установлен мультиплетный характер перехода этой стали в аустенитное состояние. На первом этапе реализуется переход перлита в аустенит. На втором — переход избыточного феррита в аустенит. Эти процессы четко дифференцируются по температурам максимальной скорости их реализации. В этой стали при охлаждении даже со скоростью 40 К/мин основной распад переохлажденного аустенита реализуется в районе температур протекания бейнитно-мартенситного превращения, т.е. ниже 500 °С. Показано наличие эффекта наследственности при низкотемпературном распаде переохлажденного аустенита этой стали. В частности, в зависимости от скорости нагрева при прохождении межкритического интервала температур зависят максимальная скорость и тепловой эффект распада аустенита ниже 500 °С.

Ключевые слова: перлит; аустенит; мартенсит; бейнит; фаза; превращение.

В работе [1] на основе данных дифференциальной сканирующей калориметрии высокого разрешения (DSC) было выдвинуто предположение, что появление двух эндотермических пиков в межкритическом температурном интервале (МКТИ) между точками A_{c1} и A_{c3} при нагреве доэвтектоидных сталей обусловлено локализацией процессов перехода перлита в аустенит (A_D), а затем перехода избыточного феррита в аустенит (A_F). При этом было обращено внимание, что подобного рода эффекты более явно выражены в доэвтектоидных сталях, легированных сильными ферритостабилизирующими элементами: хромом, молибденом, ванадием и др. Для уточнения полученных в работе [1] закономерностей нами проведено более детальное исследование методами DSC структурного превращения при аустенизации и последующем охлаждении одной из низколегированных доэвтектоидных сталей мартенситного класса — стали 07Х3ГНМ.

Материал и методика исследования. Содержание легирующих элементов в стали

07Х3ГНМ, определенное рентгеноспектральным методом на электронном микроскопе MIRA3 Tescan, было следующим, мас. %: Mn 1,13; Cr 3,25; Ni 1,06; Mo 0,53; Si 0,27; Cu + Al 0,02—0,05. Содержание углерода установлено оптико-эмиссионным спектрометром СТИЛ-М3 (0,07 мас. % С) при допустимом диапазоне значений 0,061—0,1 мас. % С, содержания серы и фосфора (не более 0,025 мас. %) взяты из сертификата на данную плавку стали.

Дифференциальную сканирующую калориметрию осуществляли на приборе STA «Jupiter» 449 фирмы Netzsch. Нагрев и охлаждение образцов проводили со скоростью 5, 10, 20 и 40 К/мин в среде аргона (99,998 мас. % Ar), скорость потока газа 25—30 мл/мин. Масса образцов составляла 180—210 мг.

Для обработки экспериментальных данных по DSC, в том числе и для определения температур критических точек, использовали программное обеспечение «Proteus Analyses» и пакет «Fityk». С целью уменьшения влияния на DSC-измерения трудно-

учитываемых факторов проводили аппроксимацию экспериментальной зависимости сигнала DSC полиномом шестой—восьмой степени.

Реализован вариант постановки эксперимента, в котором для каждой скорости термоциклирования использовали индивидуальные образцы, вырезанные из листового проката толщиной 4,0 мм с одинаковой термо-механической предысторией в состоянии поставки.

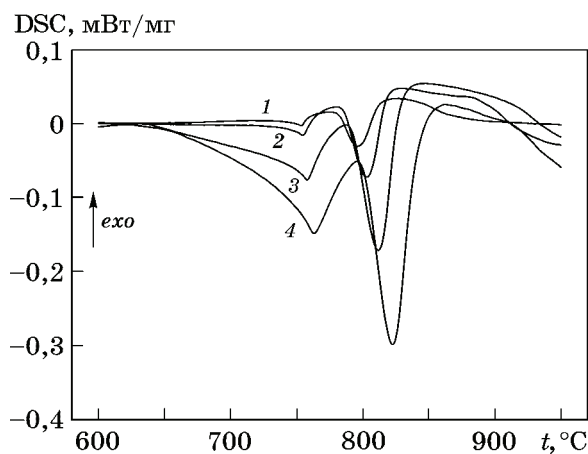
Экспериментальные результаты и их обсуждение. На фиг. 1 показано влияние скорости нагрева на изменение сигнала DSC при нагреве стали 07Х3ГНМ. В межкритическом интервале температур для всех скоростей нагрева регистрируются два локализованных по температуре эндотермических эффекта. С увеличением скорости нагрева температуры максимумов скорости первого и второго эндотермических эффектов смещаются в область более высоких температур. Однако температура начала превращения практически не зависит от скорости нагрева и в среднем равна 740 ± 1 °С. Эта особенность соответствует существующим представлениям о влиянии скорости нагрева на температуру начала (A_{c1}) превращения перлита в аустенит [2].

Выявленные эндотермические эффекты хорошо аппроксимируются функциями типа SplitPearson7. Пример такой аппроксимации показан на фиг. 2. С увеличением скорости нагрева температура завершения превращения смещается в область более высоких значений. Тепловые эффекты превращения для первого эндотермического пика в указанном наборе скоростей нагрева лежат в интервале значений $4,0 \pm 0,5$ Дж/г и в интервале $14,0 \pm 1,5$ Дж/г для второго эндотермического эффекта.

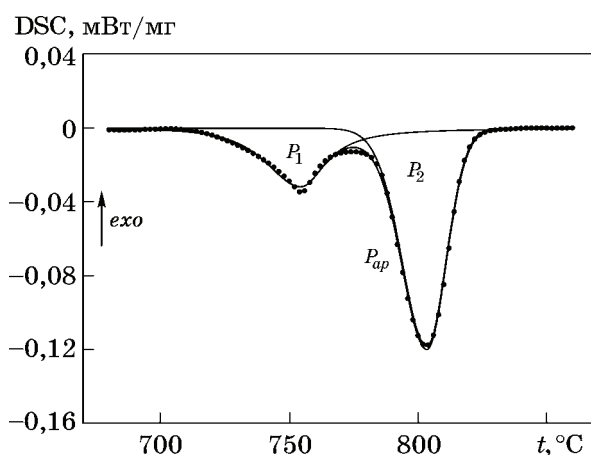
Смещение с увеличением скорости нагрева температуры максимальной скорости развития эндотермического эффекта позволяет по Кисинджеру [3] вычислить эффективную энергию активации процессов, ответственных за эндотермические эффекты. Такая оценка была проведена по уравнению:

$$Q = -Rd \ln(\beta/T_{\max}^2) / d(1/T_{\max}),$$

где Q — энергия активации, кДж/моль; R — газовая постоянная; T_{\max} — температура, К, максимума скорости эндотермического про-



Фиг. 1. Вид сигнала DSC в зависимости от скорости нагрева стали 07Х3ГНМ, К/мин: 1 — 5; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 40



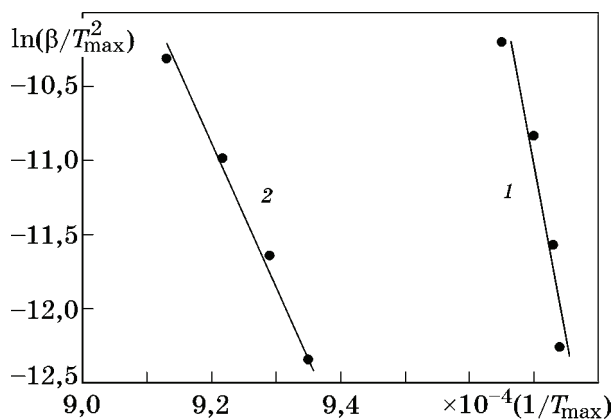
Фиг. 2. Строение эндотермического пика при нагреве со скоростью 10 К/мин стали 07Х3ГНМ: точки — экспериментальные данные; P_{ap} — результат аппроксимации; P_1 , P_2 — подпики эндотермического эффекта

цесса на зависимости сигнала DSC при нагреве; β — скорость нагрева.

На фиг. 3 в координатах $\ln(\beta/T_{\max}^2) - 1/T_{\max}$ показаны полученные результаты. По тангенсу угла наклона в данных координатах возможна оценка энергии активации Q указанных эндотермических процессов. Для первого эндотермического процесса $Q_1 = 1900 \pm 500$ кДж/моль, для второго $Q_2 = 760 \pm 70$ кДж/моль.

Высокие значения величины Q_1 для первого эндотермического эффекта — следствие малого влияния скорости нагрева на температуру максимума скорости превращения. Последнее характерно для бездиффузионных процессов (см. работы [4, 5]).

Энергия активации 760 кДж/моль указывает на определяющую роль диффузионных составляющих в реализации процессов, ответственных за второй эндотермический эффект.



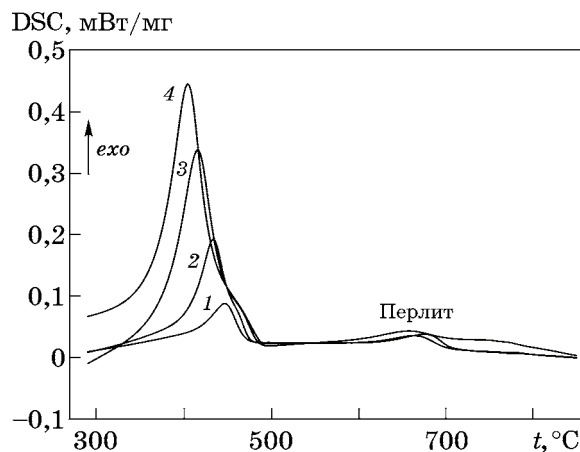
Фиг. 3. Зависимость $\ln(\beta/T_{\max}^2) - 1/T_{\max}$ для первого P_1 (1) и второго P_2 (2) эндотермических эффектов при нагреве стали 07X3ГНМ

Таким образом, для доэвтектоидной стали, легированной ферритостабилизирующими элементами (хром, молибден), наблюдается при аустенитизации разделение по температурам реализации перехода перлита в аустенит и затем перехода избыточного феррита в аустенит. Механизм этих процессов близок к фазовому переходу I рода. Такому развитию событий обычно соответствует близость температуры максимума на второй производной сигнала DSC по температуре и температуры максимальной скорости эндотермического эффекта (см. работы [6—9]), что и наблюдается в наших экспериментах.

Таким образом, отмеченные на DSC-зависимостях особенности при нагреве доэвтектоидной стали (появление экстремумов) не согласуются с монотонным характером перехода перлита и феррита в аустенит, который следует из известной диаграммы состояния Fe-C (см., например, работу [10]).

На фиг. 4 показано влияние скорости охлаждения на изменение сигнала DSC стали 07X3ГНМ после полной ее аустенитизации. Дифференцируются две области экзотермического эффекта: высокотемпературная (район температур 600—700 °C), в которой наблюдаются относительно слабые экзотермические эффекты (скорее всего, они связаны с частичным переходом аустенита в перлит) и низкотемпературная (экзотермический эффект при температуре ниже 500 °C обусловлен переходом в бейнитно-мартенситную смесь аустенита, оставшегося после образования перлита).

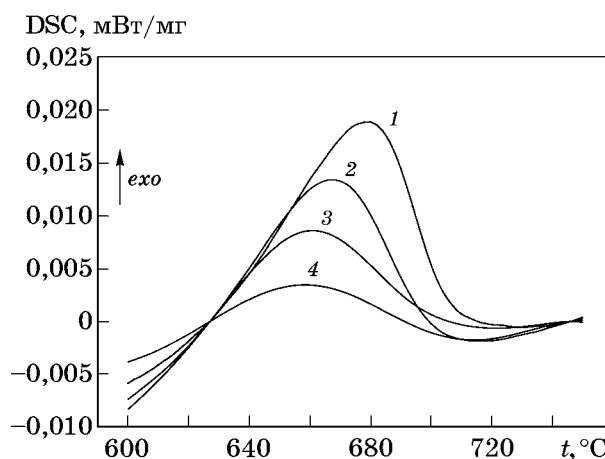
На фиг. 5 в соответствующем масштабе представлены данные по изменению сигнала DSC в интервале температур 600—750 °C.



Фиг. 4. Влияние скорости охлаждения стали 07X3ГНМ на вид сигнала DSC: 1 — 5 К/мин; 2 — 10 К/мин; 3 — 20 К/мин; 4 — 40 К/мин

В общем случае тепловой эффект превращения зависит при прочих равных условиях от количества возникающего из аустенита перлита. Естественно, что наибольший тепловой эффект характерен для самой медленной скорости охлаждения (14,2 Дж/г). С увеличением скорости охлаждения уменьшается доля аустенита, переходящего в перлит, и соответственно снижается тепловой эффект такого перехода. Для скорости термоциклирования 40 К/мин он равен 0,5 Дж/г. Кроме того, смещается к более низким температурам и температура максимума скорости образования перлита (см. фиг. 5).

Температура начала низкотемпературного экзотермического эффекта и температура его завершения характеризуются следующими значениями: 470 и 413 °C для скорости охлаждения 5 К/мин; 462 и 404 °C для ско-



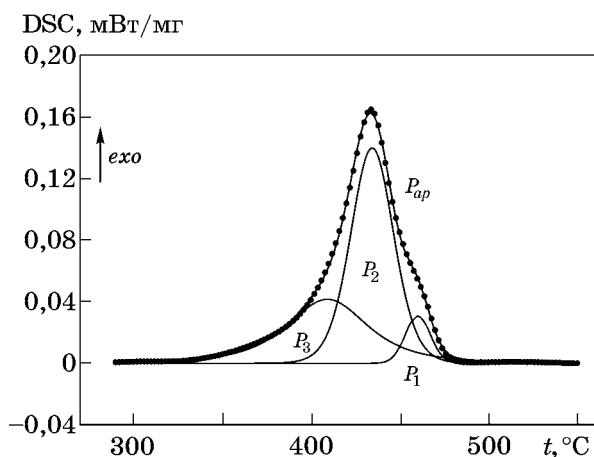
Фиг. 5. Влияние скорости охлаждения на вид сигнала DSC при перлитном превращении: 1 — 5 К/мин; 2 — 10 К/мин; 3 — 20 К/мин; 4 — 40 К/мин

рости охлаждения 10 К/мин; 441 (485) и 377 °С для скорости охлаждения 20 К/мин; 431 (492) и 366 °С для скорости охлаждения 40 К/мин.

С увеличением скорости охлаждения в область более низких температур смещается температура максимальной скорости распада переохлажденного аустенита в этом температурном интервале. Соответственно, с увеличением скорости охлаждения возрастает тепловой эффект превращения. В данных условиях эксперимента он равен: 23, 49, 52 и 65 Дж/г для скоростей охлаждения соответственно 5, 10, 20 и 40 К/мин.

Типичная структура низкотемпературного экзотермического пика показана на фиг. 6. Она свидетельствует о том, что на этом этапе распада переохлажденного аустенита реализуются три механизма перехода его в более термодинамически равновесное состояние. Один из этих механизмов (P_1) вероятнее всего обусловлен бейнитным превращением. Два других — следствие возникновения двух морфологически разных типов мартенситного превращения. Тепловые эффекты перехода, реализуемые по этим трем механизмам, и в первом приближении соотношение образующихся по этим механизмам продуктов распада для скорости термоциклирования 10 К/мин следующие: 1:7,6:11,2 соответственно для P_1 , P_2 , P_3 .

При описании возникновения аустенита при нагреве сталей выше точки A_{c1} и выделения избыточного феррита при охлаждении аустенита после его нагрева выше точки A_{c3}



Фиг. 6. Строение экзотермического пика при охлаждении стали 07X3ГНМ со скоростью 10 К/мин: точки — экспериментальные данные; P_{ap} — результат аппроксимации; P_1 — P_3 — подпик эффекта

обычно подчеркивается, что аустенит прораствает в ферритную фазу или что из аустенита выделяются зерна феррита (см. например, работы [4, 5, 11—16]).

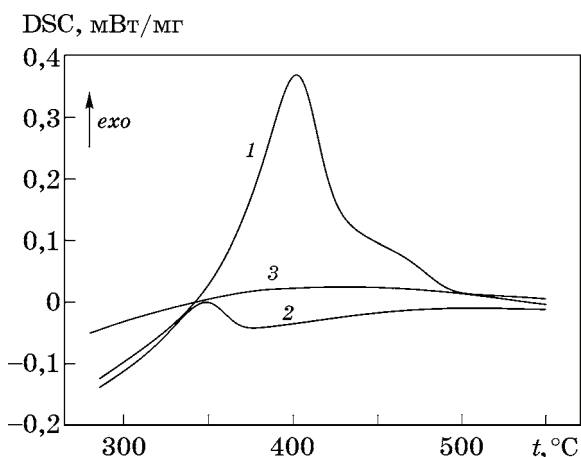
Однако появление таких калориметрических особенностей на DSC зависимостях при нагреве стали 07X3ГНМ в МКТИ с формальной точки зрения обусловлено переходом от термодинамически менее равновесного состояния к термодинамически более равновесному. Другими словами, реализуются процессы перехода перлита в аустенит, в результате которого образуется аустенит A_{π} со своими морфологическими и концентрационными особенностями, и перехода избыточного феррита в аустенит A_{ϕ} также со своими структурными, морфологическими и иными особенностями.

Относительно высокие температуры в МКТИ должны были бы достаточно быстро нивелировать эти различия между A_{π} и A_{ϕ} , однако даже при скорости нагрева 5 К/мин в данном случае это в полной мере произойти не успевает.

Как видно из представленных данных (см. фиг. 4), даже при скорости охлаждения 5 К/мин подавить бейнитно-мартенситное превращение в этой стали практически не удастся. Поэтому для объяснения мультиплетного характера образования аустенита при нагреве стали мартенситного класса 07X3ГНМ (см. [17]) и в дальнейших работах на сталях этой системы легирования [12—15] первый эндотермический эффект обычно рассматривался как следствие бездиффузионного (сдвигового) перехода части мартенсита в аустенит, а второй эндотермический эффект — как результат диффузионного механизма этого процесса.

Однако авторами работы [1] высказано мнение, что первый эндотермический эффект связан с переходом перлита в аустенит (процесс тоже бездиффузионный), тогда как второй эндотермический эффект обусловлен переходом избыточного феррита в аустенит как типичных структур доэвтектоидной стали в равновесном состоянии.

Для получения ферритно-перлитной структуры в этой стали после ее аустенитизации при 1000 °С образцы охлаждали со скоростью 40 К/мин до 670 °С и выдерживали при этой температуре 120 и 240 мин. После выдержки образцы охлаждались до комнатной температуры со скоростью 40 К/мин

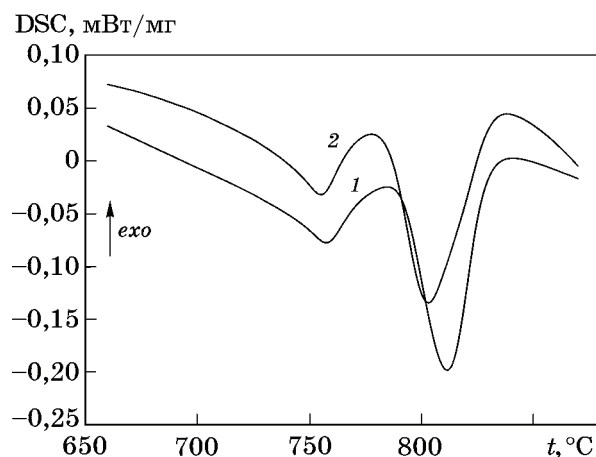


Фиг. 7. Изменение сигнала DSC при охлаждении стали 07X3ГНМ: 1 — нагрев со скоростью 40 К/мин до 1000 °С, выдержка 5 мин, охлаждение со скоростью 40 К/мин; 2 — нагрев со скоростью 40 К/мин до 1000 °С, выдержка 5 мин, охлаждение со скоростью 40 К/мин до 670 °С, выдержка 120 мин, охлаждение со скоростью 40 К/мин; 3 — нагрев со скоростью 40 К/мин до 1000 °С, выдержка 5 мин, охлаждение со скоростью 40 К/мин до 670 °С, выдержка 240 мин, охлаждение со скоростью 40 К/мин

(фиг. 7). Как видно из представленных данных, после выдержки 240 мин при 670 °С весь переохлажденный аустенит перешел в перлитно-цементитную смесь (низкотемпературный экзотермический эффект, связанный с бейнитно-мартенситным превращением отсутствует). Однако выдержка 120 мин при этой температуре (670 °С) оказалось для этого недостаточной. Затем следовал нагрев прошедших изотермическую обработку образцов до 1000 °С.

На фиг. 8 показано изменение сигнала DSC стали 07X3ГНМ с исходной перлитной (ферритно-перлитной) и бейнитно-мартенситной структурой. Представленные данные позволяют утверждать, что принципиальных различий в ходе сигнала DSC в МКТИ для двух этих исходных состояний не наблюдается. Следовательно, при нагреве сталей этого класса легирования при достижении точки A_{c1} совершается переход бейнитно-мартенситной структуры в ферритно-цементитную смесь (феррит+цементит), типичную для состояния после высокотемпературного отпуска закаленной доэвтектоидной стали, а сама структура этой стали состоит из феррита и перлита.

Следует обратить внимание на еще одну выявленную в работе закономерность. Если аустенитизацию стали 07X3ГНМ провести при 1000 °С, но при достижении этой темпе-



Фиг. 8. Изменение сигнала DSC при нагреве стали 07X3ГНМ со скоростью 20 К/мин: 1 — исходное состояние (мартенсит + бейнит); 2 — результат после изотермического отжига при 670 °С в течение 240 мин (в исходном состоянии перлит + феррит)

ратуры в МКТИ провести нагрев с разными скоростями, например 5 и 40 К/мин, а далее охлаждение с 1000 °С с одинаковой скоростью, например 40 К/мин, то температуры максимальной скорости низкотемпературного распада переохлажденного аустенита будут различаться на 20—30 °С, а тепловой эффект превращения — на 20 Дж/г и более. Тем самым проявляется еще один вид структурно-фазовой наследственности в дополнение к уже отмеченным ранее (см. [18]): зависимость термодинамических характеристик фазового превращения от параметров предшествующей термической обработки (в данном случае от скорости прохода МКТИ).

Выводы. 1. Установлено, что аустенитизация при нагреве стали 07X3ГНМ происходит в два этапа. Оценки энергии активации каждого такого этапа позволяет отнести первый из них к контролируемому бездиффузионными механизмами и диффузионными для второго этапа. Соответственно на первом этапе скорее всего реализуется переход перлита в аустенит, а на заключительном (втором) этапе — переход избыточного феррита в аустенит. После нагрева этой стали выше точки A_{c3} при охлаждении даже со скоростью 5 К/мин практически подавляются процессы выделения феррита и перлита и реализуется несколько экзотермических процессов в перекрывающихся один другим интервалах температур. По температурам реализации условно их можно разделить на бейнитное и мартенситные превращения.

2. Показано, что в доэвтектоидных сталях этого типа легирования бейнитно-мартенситная компонента их структуры не обуславливает наличие первого этапа превращения аустенита в межкритическом температурном интервале (МКТИ). При нагреве в исследованном диапазоне скоростей к моменту достижения критической точки A_{c1} происходит трансформация бейнитно-мартенситной структуры в ферритно-цементитную смесь, типичную для состояния после высокого отпуска закаленной доэвтектоидной стали.

3. Обращено внимание на зависимость определяемых методами DSC термодинамических характеристик фазовых превращений от термической предыстории исследуемого сплава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Спивак, Л.В. Превращения аустенита в межкритическом интервале температур в сплавах на основе системы Fe-C / Л.В. Спивак, Н.Е. Щепина // Металлы. 2024. №1. С.1—9.
2. Грачев, С.В. Физическое металловедение : учеб. для вузов / С.В. Грачев, В.Р. Бараз, А.А. Богатов, В.П. Швейкин. — Екатеринбург : Изд-во Ур. гос. техн. ун-та. УПИ, 2001. 534 с.
3. Kisinger, H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis / H.E. Kisinger // Analytical Chem. 1957. V.29. P.1702—1706.
4. Дьяченко, С.С. Образование аустенита в железоуглеродистых сплавах / С.С. Дьяченко. — М. : Металлургия, 1982 128 с.
5. Разумов, И.К. К теории фазовых превращений в железе и стали / И.К. Разумов, Ю.Н. Горностырев, М.И. Кацнельсон // ФММ. 2017. Т.118. №4. С.380—408.
6. Šesták, J. Thermophysical properties of solids. Measurements. Their theoretical thermal analysis / J. Šesták. — Prague : Academia Prague, 1984. 456 p.
7. Galwey, A.K. Handbook of thermal analysis and calorimetry / A.K. Galwey, ser. ed. V.1 : Principles and practice / M.E. Brown, ed. — [S.l.] : Elsevier Science, 1998. 722 p. — (A.K. Galwey, M.E. Brown. P.147.)
8. Galwey, A.K. Handbook of thermal analysis and calorimetry / A.K. Galwey, ser. ed. V.1 : Principles and practice / M.E. Brown, ed. — [S.l.] : Elsevier Science, 1998. 722 p. — (P.J. Van Ekeren. Thermodynamic background to thermal analysis and calorimetry. P.75—114.)
9. Introduction to thermal analysis / ed. M.E. Brown. — N.Y., L., M. : Kluwer Academic Publ., 2001. 264 p.
10. Давыдов, С.В. Диаграмма состояния сплавов системы Fe-100%С. Ч.1. Базовые противоречия диаграммы Fe-Fe₃C / С.В. Давыдов // Сталь. 2023. №2. С.5—13.
11. Zel'dovich, V.I. Three mechanisms of formation of austenite and inheritance of structure in iron alloys / V.I. Zel'dovich // Metal Sci. Heat Treatment. 2008. V.50. Is.9—10. P.442—448.
12. Фарбер, В.М. Кинетика образования аустенита и влияние нагрева в межкритическом интервале температур на структуру стали 08Г2 / В.М. Фарбер, В.А. Хотин, О.В. Селиванова, О.Н. Полухина, А.С. Юровских, Д.О. Панов // МиТОМ. 2016. №11. С.11—16.
13. Zhang Xie. Structural transformations among austenite, ferrite and cementite in Fe-C alloys : A unified theory based on ab initio simulations / Zhang Xie, Hickel Tilmann, Rogal Jutta, Fähler Sebastian, Drautz Ralf, Neugebauer Jörg // Acta Materialia. 2015. V.99. P.281—289.
14. Панов, Д.О. Особенности образования аустенита в низкоуглеродистой стали при нагреве в межкритическом интервале температур / Д.О. Панов, А.И. Смирнов // ФММ. 2017. Т.118. №11. С.1138—1145.
15. Заяц, Л.Ц. Особенности процессов образования аустенита в межкритическом интервале температур в исходно закаленных низкоуглеродистых сталях разных систем легирования / Л.Ц. Заяц, Д.О. Панов, Ю.Н. Симонов, А.Н. Балахнин, А.И. Смирнов, И.Л. Яковлева // ФММ. 2011. Т.112. №5. С.505—513.
16. Haidemenopoulos, G.N. Physical metallurgy. Principles and design / G.N. Haidemenopoulos // Eng. Techn. Phys. Sci. — Florida : CRC Press, 2018. 476 p.
17. Клейнер, Л.М. Фазовые и структурные превращения в низкоуглеродистых мартенситных сталях / Л.М. Клейнер, Д.М. Ларинин, Л.В. Спивак, А.А. Шацов // ФММ. 2009. №2. С.161—168.
18. Дьяченко, С.С. Наследственность при фазовых превращениях : механизм явления и влияние на свойства / С.С. Дьяченко // МиТОМ. 2000. №4. С.14—19.

УДК 669.15'781:54-161

РОСТ КРИСТАЛЛОВ В ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ НА БАЗЕ СИСТЕМЫ Fe-B

©2024 г. М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, В.Е. Рошин, Д.А. Жеребцов,
Р.С. Морозов, Г.П. Вяткин

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск
E-mail: dudorovmv@susu.ru

Поступила в редакцию 16 апреля 2024 г.

После доработки 13 сентября 2024 г. принята к публикации 25 сентября 2024 г.

Проведено комплексное исследование процессов кристаллизации расплавов на базе системы Fe-B при их глубоких переохлаждениях. Для изучения особенностей протекающих процессов использовали сочетание экспериментальных методов и методов математического моделирования. Калориметрическими и рентгеноструктурными исследованиями аморфных лент, получаемых из расплавов Fe-B, показано, что при глубоком переохлаждении расплава на медном вращающемся барабане формируются кристаллы Fe, Fe₂B и метастабильной фазы Fe₃B. Полученная лента является рентгеноаморфной, кристаллы по-видимому имеют наноразмеры и механически между собой не взаимодействуют. Результаты эксперимента позволили уточнить теоретическое описание роста отдельных кристаллов каждой из фаз методами неравновесной термодинамики. При проведении расчетов использовали ранее разработанную модель роста кристалла, учитывающую взаимосвязанные диффузионные процессы в системе кристалл—расплав, а также процессы на поверхности раздела фаз. Проведенные расчеты позволили изучить закономерности изменения скоростей роста кристаллов каждой фазы в зависимости от переохлаждения расплава. Полученная методика позволяет моделировать процессы кристаллизации расплава в зависимости от режима охлаждения.

Ключевые слова: рост кристаллов; аморфные металлы; рентгеноструктурный анализ; калориметрические исследования; неравновесная термодинамика.

Эвтектическая система Fe-B — основа ряда многокомпонентных аморфизируемых металлических сплавов, детально исследуемых в последние годы [1]. Значительное влияние на механические и электрические свойства получаемого материала оказывает режим переохлаждения исходного расплава, позволяющий подавить процессы кристаллизации. При этом, несмотря на обширность теоретических [2—7] и экспериментальных [8—10] работ, закономерности кристаллизации переохлажденных расплавов остаются недостаточно изученными. Сложность проводимых исследований определяется высокой скоростью протекающих процессов и малым размером образующихся кристаллов. Значительное влияние на ход кристаллизации оказывают процессы, связанные с образованием метастабильных фаз, имеющих особенности образования и роста.

В системе Fe-B при глубоком переохлаждении расплава наряду с фазами Fe и Fe₂B

образуются кристаллы метастабильной фазы Fe₃B [7—9, 11]. Как отмечалось в работах [12—16], из-за отклонения от локального равновесия на поверхности кристалла возникает эффект «захвата примеси», требующий специальных подходов к исследованию. В частности, исследования закономерностей образования метастабильной фазы Fe₃B показали наличие локально-неравновесных эффектов, существенно влияющих на рост таких кристаллов [3, 4, 7].

Целью данной работы было изучение закономерностей роста кристаллов при глубоком переохлаждении расплава системы Fe-B. Для этого экспериментально исследовали процесс кристаллизации аморфного металла в виде ленты, полученной методом закалки из жидкого состояния на медном вращающемся барабане. Такие эксперименты позволяют выявить особенности роста кристаллов каждой из фаз при заданном режиме охлаждения. Построенная на базе эксперимента

теоретическая модель дает возможность рассчитывать закономерности роста кристаллов каждой из фаз в широком интервале переохлаждений расплава.

Материалы и методика эксперимента.

Для изучения закономерностей роста кристаллов в переохлажденных расплавах на базе эвтектической системы Fe-B проведены экспериментальные исследования аморфных лент состава, ат. %: Fe 79,88; B 15,40; Si 4,40; C 0,32, полученных методом разлива на медный вращающийся барабан. Ленты толщиной 28 мкм изготовлены на установке непрерывной разлива типа «Сириус» ПАО «Ашинский метзавод» в рамках эксперимента, описанного в работе [17].

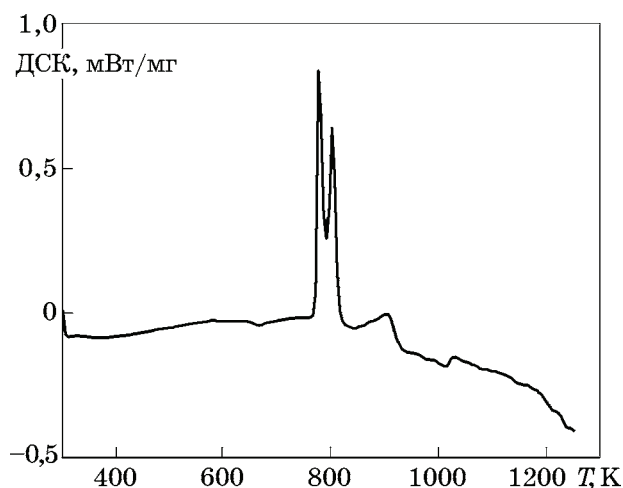
Калориметрические исследования проводились на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 449F1 «Jupiter». Масса навески образца составляла около 30 мг, измерение проводилось в защитной среде аргона в тигле из Al_2O_3 . Скорость нагрева при отжиге аморфной ленты 10 К/мин, максимальная температура нагрева 1275 К [7].

Рентгенофазовый анализ аморфной ленты проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Ultima IV (фирма Rigaku) при постоянном нагреве образца ленты в печи системы Anton Paar. Нагрев со скоростью 10 К/мин вели до температуры 1175 К.

Скорость роста кристаллов в переохлажденном расплаве рассчитывали с использованием разработанной авторами [7] модели роста кристаллов применительно к технологии затвердевания расплава на медном вращающемся барабане, а также известной модели LKT (Lipton—Kurz—Trivedi).

Результаты исследований и их обсуждение. Калориметрическое исследование аморфных лент. Объектом исследования служил сплав марки 1СР указанного состава, широко используемый для получения аморфных лент. Теплофизические характеристики сплава 1СР близки к таковым для сплава эвтектического состава $Fe_{83}B_{17}$ [7]. При переохлаждении расплава исследуемого состава, как и в сплаве $Fe_{83}B_{17}$, образуются кристаллы фаз Fe, Fe_2B и метастабильные кристаллы Fe_3B , что позволяет выявить общие закономерности роста в системах Fe-B.

В калориметрических исследованиях доли кристаллов изучалась лента толщиной 28 мкм. Результаты эксперимента представле-



Фиг. 1. Калориметрический анализ ленты сплава 1СР

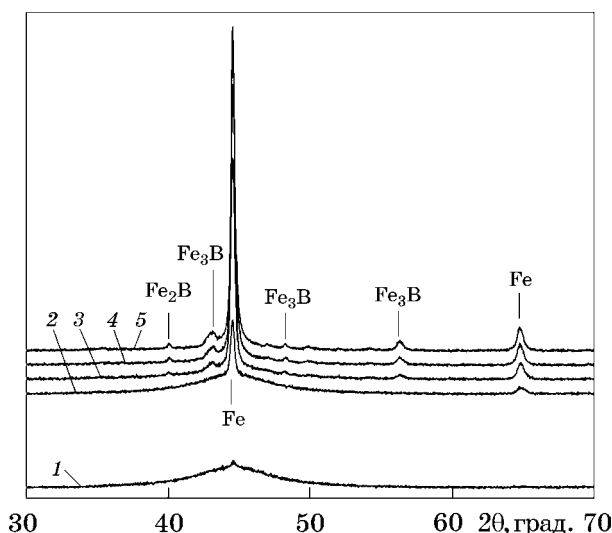
ны на фиг. 1. Из приведенной зависимости теплового эффекта от температуры следует, что при температуре около 753 К начинается активная фаза кристаллизации аморфной ленты. Кристаллизация ленты сопровождается резким тепловым эффектом в виде двух близко расположенных пиков. При температуре около 843 К заканчивается первый этап кристаллизации. Аналогичные результаты получены в других исследованиях [1, 7, 17, 18].

Второй этап кристаллизации можно выделить по относительно медленному экзотермическому процессу в области 840—940 К, однако его природу в нашем исследовании выявить не удалось.

Важно отметить, что форма получаемой кривой (см. фиг. 1) существенно зависит от режима нагрева и может изменяться при увеличении скорости нагрева [19].

Рентгенофазовый анализ аморфной ленты. На фиг. 2 приведены полученные дифрактограммы для некоторых значений температур нагрева образца. Исследование проводилось в интервале углов $2\theta = 5—100^\circ$ со скоростью нагрева 10 К/мин при разных значениях температуры. Значение температуры в ленте имеет погрешность около $\pm 20^\circ C$ из-за деформации аморфных лент при их нагреве и существенном отличии их температур от регистрируемых температур нагревателя. Тем не менее исследование позволило оценить последовательность кристаллизации на важных температурных интервалах.

Приведенные на фиг. 2 дифрактограммы образцов соответствуют некоторым характерным значениям температуры: дифрак-



Фиг. 2. Изменение дифракционного спектра ленты при характерных значениях ее температуры: около 600 К (дифрактограмма 1); в интервале температур 750—792 К (дифрактограммы 2—5)

тограмма 1 — температуре нагрева образца ~600 К. На этой дифрактограмме выявляется гало и отсутствуют рефлексy от кристаллических фаз [17], т.е. образец можно считать рентгеноаморфным. Возможно в нем присутствуют кристаллы, размеры которых превышают примерно 5—10 нм и которые не могут быть идентифицированы с помощью рентгеновской дифракции.

Полученный результат позволяет провести аналогию с ранее проведенными авторами исследованиями по математическому моделированию процесса охлаждения аморфной ленты на медном вращающемся барабане. Как показало исследование [17], за счет высокой скорости охлаждения температура 600 К достигается во всех слоях ленты через 10^{-4} с после попадания расплава на вращающийся барабан.

Дифрактограммы 2—5 отражают состояние процессов в ленте на начальном этапе кристаллизации. Дифрактограммы соответствуют нагреву ленты от температуры начала кристаллизации и выше. При проведении исследования при значительных температурах нагрева не удалось абсолютно точно определить значение температуры в ленте из-за деформации образца, характерной для аморфных лент. Между тем исследование позволило оценить закономерности кристаллизации на важных интервалах температуры.

Сопоставление с результатами калориметрического исследования (см. фиг. 1) пока-

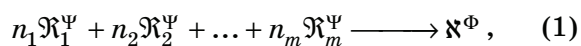
зывает, что дифрактограммы 2—5 отражают процессы кристаллизации в интервале температур 750—792 К, соответствующем первому пику на графике калориметрического анализа. Анализ дифрактограммы позволяет сделать вывод о совместном росте фаз Fe, Fe₂B и Fe₃B в указанных интервалах нагрева ленты.

Полученные результаты соответствуют результатам, полученным другими исследователями [1, 11, 20]. Между тем необходимо отметить, что в ряде работ выявлены другие метастабильные фазы, в частности фаза Fe₂₃B₆ [21]. Закономерности формирования этих фаз при получении аморфных лент требуют дальнейших дополнительных исследований.

Расчет скорости роста кристаллов в переохлажденном расплаве. Приведенные выше результаты экспериментов и их анализ позволяют адаптировать разработанную ранее [7, 22, 23] модель роста кристаллов применительно к технологии затвердевания расплава на медном вращающемся барабане.

Как показано выше, при глубоких переохлаждениях расплава можно пренебречь механическим взаимодействием кристаллов. Целесообразно рассмотреть закономерности роста отдельных кристаллов каждой из фаз. Для этого воспользовались ранее предложенным подходом [22]. Подход строился на описании методами неравновесной термодинамики системы кристалл (фаза Φ)—расплав (фаза Ψ). Упрощенно считали, что кристаллы имеют сферическую форму и соблюдается условие сферической симметрии. При этом расстояние от центра кристалла обозначали символом r , а радиус кристалла — R .

Для описания изучаемой системы необходимо учитывать взаимное влияние тепловых J_q и диффузионных J_i (материальный поток i -того компонента) потоков в фазе кристалла и расплава. Переход компонентов через поверхность раздела фаз в случае роста кристалла стехиометрического состава из многокомпонентного эвтектического расплава представили в виде химической реакции вида



где $\mathfrak{X}_1^\Psi, \mathfrak{X}_2^\Psi, \dots, \mathfrak{X}_m^\Psi$ — компоненты исходного расплава; \mathfrak{X}^Φ — продукт химической реакции; n_i — стехиометрические коэффициенты; m — число компонентов в фазе Ψ.

Следуя такому описанию, в работах [17, 22] получили выражение для производства энтропии рассматриваемой системы. Применяя к этому выражению разработанный авторами вариационный метод неравновесной термодинамики для случая, когда тепловые эффекты на границе раздела фаз не оказывают существенного влияния на рост кристалла, получили общее выражение для мольной скорости I образования продукта κ^Φ на единице поверхности кристалла:

$$I = \frac{-\sum_{i=1}^m J_i^\Psi \frac{\partial \mu_i^\Psi}{\partial r} + \frac{\rho^\Phi}{M_\kappa} \frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^m v_i^\Psi \mu_i^\Psi - M_\kappa \mu^\Phi \right)}{\frac{\partial}{\partial r} \left(\sum_{i=1}^m v_i^\Psi \mu_i^\Psi - M_\kappa \mu^\Phi \right)}, \quad (2)$$

где μ_i^Ψ — химический потенциал i -го компонента фазы Ψ ; μ^Φ — химический потенциал компонента кристалла; ρ^Φ — плотность кристалла; M_κ — молекулярная масса продукта химической реакции (1); $v_i^\Psi = M_i n_i$; M_i — молекулярная масса i -го компонента расплава. При этом было показано [17, 22], что слагаемое в

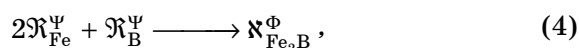
уравнении (2) $\frac{\rho^\Phi}{M_\kappa} \frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^m v_i^\Psi \mu_i^\Psi - M_\kappa \mu^\Phi \right)$ отражает влияние локально-неравновесных эффектов, связанных с эффектом «захвата примеси».

Разработанную теорию применили к рассматриваемому случаю роста кристаллов в переохлажденном расплаве Fe-B, а именно кристаллов Fe, Fe₂B и метастабильных кристаллов Fe₃B. Тогда для каждого типа кристаллов уравнение химической реакции (1) приводится к следующему виду:

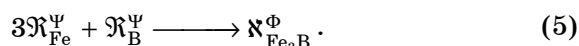
для кристаллов Fe



для кристаллов Fe₂B



для метастабильных кристаллов Fe₃B



Для случая роста зародыша стехиометрического состава можно применить к уравнению (2) выражение $\dot{R} = M_\kappa I / \rho^\Phi$, связывающее скорость роста \dot{R} кристалла и мольную скорость I образования продукта на его поверхности [17]. Кроме того, если в соответ-

ствии с методикой [17] применить к выражению (2) теорию идеальных растворов, то, используя стационарное уравнение диффузии, выражения для скорости роста зародышей каждой из фаз [17] можно записать следующим образом:

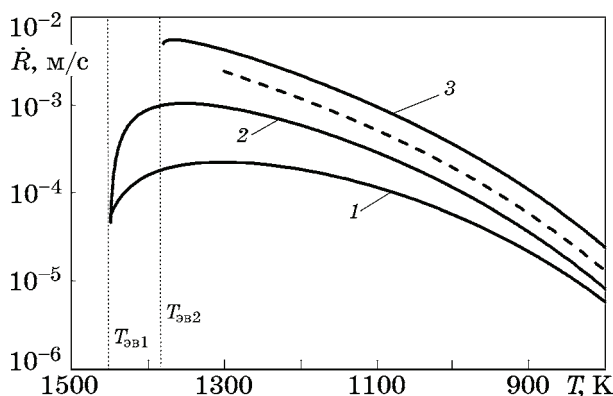
$$\dot{R}_{\text{Fe}} = D_{\text{Fe}} \frac{\rho^\Psi}{\rho^\Phi} \frac{x_{\text{FeM}}^\Psi - x_{\text{Fe}}^\Psi}{R}, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \dot{R}_{\text{Fe}_2\text{B}} &= \\ &= D_{\text{Fe}} \frac{\rho^\Psi}{M_{\text{B}} \rho^\Phi} \frac{(M_{\text{B}} x_{\text{B}}^\Psi + M_{\text{Fe}} x_{\text{Fe}}^\Psi)}{2x_{\text{B}}^\Psi - x_{\text{Fe}}^\Psi} \frac{x_{\text{FeM}}^\Psi - x_{\text{Fe}}^\Psi}{R}, \quad (7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \dot{R}_{\text{Fe}_3\text{B}} &= \\ &= D_{\text{Fe}} \frac{\rho^\Psi}{M_{\text{B}} \rho^\Phi} \frac{(M_{\text{B}} x_{\text{B}}^\Psi + M_{\text{Fe}} x_{\text{Fe}}^\Psi)}{3x_{\text{B}}^\Psi - x_{\text{Fe}}^\Psi} \frac{x_{\text{FeM}}^\Psi - x_{\text{Fe}}^\Psi}{R} + \\ &+ 2 \frac{D_{\text{Fe}}}{R}, \quad (8) \end{aligned}$$

где x_{Fe}^Ψ , x_{FeM}^Ψ — соответственно мольная доля железа на поверхности растущего зародыша и средняя мольная доля железа в расплаве. При этом для зародышей Fe и Fe₂B предполагалось [7, 17], что у поверхности выполняется условие локального равновесия (второй член в числителе (2) обращается в нуль). Для зародышей метастабильной фазы Fe₃B условие локального равновесия не выполняется, второе слагаемое выражения (8) характеризует влияние эффектов «захвата примеси» на рост.

Расчеты проводились для расплава эвтектического состава Fe₈₃B₁₇ (фиг. 3) в широком интервале переохлаждений ниже температуры эвтектической точки $T_{\text{эв1}} = 1452$ К для фаз Fe и Fe₂B, а также ниже температуры метастабильной эвтектики $T_{\text{эв2}} = 1387$ К для фазы Fe₃B. Для проведения таких расчетов построены продолжения линий равновесия диаграммы состояния в область низких температур, что позволило прогнозировать изменение x_{Fe}^Ψ мольной доли железа на поверхности растущего зародыша для разных значений температуры. Методика проведения таких вычислений детально описана в нашей статье [23]. При проведении расчетов использовали для энергии активации диффузии бора в расплаве Fe-B значение 80 кДж/моль [7].



Фиг. 3. Изменение скорости роста \dot{R} кристаллов Fe (1), Fe_2V (2) и Fe_3V (3) в зависимости от температуры расплава T . Штриховой линией обозначены результаты расчета скорости роста кристаллов Fe_3V , полученные методом ЛКТ; $T_{\text{эв1}} = 1452$ К — температура эвтектической точки, $T_{\text{эв2}} = 1387$ К — температура метастабильной эвтектики, связанной с образованием фазы Fe_3V

Результаты проведенных расчетов, представленные на фиг. 3, отображают изменение скорости роста \dot{R} кристаллов каждой из фаз: Fe (1), Fe_2V (2) и Fe_3V (3) в зависимости от температуры расплава T . При переохладении ниже эвтектической температуры $T_{\text{эв1}} = 1452$ К растут кристаллы железа и Fe_2V . При переохладении ниже температуры $T_{\text{эв2}} = 1387$ К начинается рост метастабильной фазы Fe_3V . В результате при глубоком переохладении в полученном сплаве образуются кристаллы трех фаз, что согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа.

Значительное влияние на рост фазы Fe_3V оказывают эффекты «захвата примеси», обусловленные высокой скоростью роста кристаллов этой фазы (см. фиг. 3). Для проверки полученных результатов дополнительно проведены расчеты при помощи известной модели ЛКТ [4, 24, 25]. Модель ЛКТ строится на определении скорости перехода компонентов на поверхности зародыша в зависимости от фактора переохладения ΔT . Фактор ΔT вычисляется с учетом соответствующих эффектов.

Исследование роста кристаллов в расплаве Fe-V при глубоких переохладениях показало [8], что переохладение расплава ΔT у поверхности кристалла можно представить в виде суммы вкладов ΔT_C и ΔT_R . Вклад ΔT_C учитывает переохладение расплава у поверхности, а вклад ΔT_R — дополнительное переохладение, обусловленное формой кристалла. При этом переохладение расплава

у поверхности может быть рассчитано по формуле

$$\Delta T_C = m_1 c_0 \left(1 - \frac{1}{1 - I(P_c)} \right),$$

где m_1 — уклон линии ликвидуса; c_0 — концентрация бора в расплаве; $I(P_c) = 2P^2 \exp(P)/(2P+1)$ — функция Иванцова; $P_c = R\dot{R}/2D$ — число Пекле. Для нахождения скорости роста применялся численный метод Ньютона, при этом принимали, что $m_1 = 35$ К [8], параметр $\Delta T_R = 0,1\Delta T_C$ [8]. Расчет проводился для кристаллов небольших размеров, $R = 1 \cdot 10^{-7}$ м.

Результат расчета скорости роста кристаллов Fe_3V методом ЛКТ показан штриховой линией на фиг. 3. Расчеты обоими методами демонстрируют схожие результаты, достаточные для оценки закономерностей процессов роста кристаллов. Оба метода используют значительное количество допущений, влияющих на результат расчета. Однако разработанный нами метод имеет преимущества, обусловленные подробным описанием системы зародыш—расплав методами неравновесной термодинамики. Поэтому численное решение общего уравнения (2) (без сделанных упрощений) совместно с уравнениями теплопроводности и диффузии для обеих фаз позволит более точно выявить закономерности протекающих в системе процессов.

Выводы. 1. При высокоскоростном охлаждении расплава Fe-V эвтектического состава образуются кристаллы трех фаз: Fe, Fe_2V и Fe_3V .

2. Рост кристаллов начинается при охлаждении ниже соответствующей эвтектической точки и достигает максимальной скорости при относительно небольших переохладениях. Для достижения максимальной скорости роста кристаллов фазы Fe требуется переохладение около 150 К и около 100 К для фазы Fe_2V . Для фазы Fe_3V переохладение составляет всего лишь около 20 К, что обусловлено влиянием эффектов «захвата примеси». Особенностью метастабильной фазы Fe_3V является необходимость дополнительного переохладения расплава на 65 К для начала роста кристаллов. Однако скорость роста этих кристаллов выше, чем кристаллов Fe и Fe_2V .

3. При глубоких переохладениях расплава скорость роста кристаллов каждой из

фаз постепенно снижается, что обеспечивает возможность предотвращения процессов кристаллизации при сверхскоростных переохлаждениях. Экспериментальные исследования показали, что при сверхбыстром охлаждении расплава на медном вращающемся барабане рост кристаллов подавляется.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang, A. Composition design of high B₈Fe-based amorphous alloys with good amorphous-forming ability / A. Wang, C. Zhao, A. He, H. Men, C. Chang, X. Wang // *J. Alloys Comp.* 2016. V.656. P.729—734.
2. Van Rompaey, T. Thermodynamic optimization of the B-Fe system / T. Van Rompaey, K.C. Hari Kumar, P. Wollants // *J. Alloys Comp.* 2002. V.334. №1—2. P.173—181.
3. Tarabaev, L. Formation of dissipative structures during crystallization of supercooled melts / L. Tarabaev, V. Esin // *Supercooling, Rijeka, Croatia : Intech*, 2012. P.105—122.
4. Kuang, W. Eutectic dendrite growth in undercooled Fe₈₃B₁₇ alloy : Experiments and modeling / W. Kuang, C. Karrasch, H. Wang, F. Liu, D.M. Herlach // *Scripta Materialia*. 2015. V.105. P.34—37.
5. Wu, X.H. Prediction of the glass-forming ability of Fe-B binary alloys based on a continuum-field-multiphase-field model / X.H. Wu, G. Wang, D.C. Zeng, Z.W. Liu // *Computational Mater. Sci.* 2015. V.108. P.27—33.
6. Konstantinidis, N. Morphology and magnetic properties of rapidly quenched Fe-B alloys / N. Konstantinidis, A. Fos, P. Svec, N. Papadopoulos, P. Vourna, E. Hristoforou // *J. Magn. Magn. Mater.* 2022. V.564. Art.170054.
7. Dudorov, M.V. The degree of metallic alloys crystallinity formed under various supercooling conditions / M.V. Dudorov, A.D. Drozin, R.S. Morozov, V.E. Roshchin, D.A. Zhrebtsov // *Crystals*. 2024. V.14. №1. P. 48.
8. Battezzati, L. Undercooling of Ni-B and Fe-B alloys and their metastable phase diagrams / L. Battezzati, C. Antonione, M. Baricco // *J. Alloys Comp.* 1997. V.247. №1—2. P.164—171.
9. Yang, C. Metastable phase formation in eutectic solidification of highly undercooled Fe₈₃B₁₇ alloy melt / C. Yang, G. Yang, F. Liu, Y. Chen, N. Liu, D. Chen, Y. Zhou // *Physica B : Condensed Mater.* 2006. V.373. №1. P.136—141.
10. Ma, C. Solidification behavior of undercooled Fe₇₅B₂₅ alloy / C. Ma, L. Yang, J. Li // *Metals*. 2023. V.13. №8. Art.1450.
11. Ладьянов, В.И. Об условиях образования различных модификаций фазы Fe₃B при кристаллизации сплава Fe_{79,5}B_{20,5} / В.И. Ладьянов, В.А. Волков, А.А. Суслов // *Вест. Удмурт. ун-та. Физика*. 2006. №4. С.145—150.
12. Baker, J.C. Solute trapping by rapid solidification / J.C. Baker, J.W. Gahn // *Acta Metallurgica*. 1969. V.17. №5. P.575—578.
13. Aziz, M.J. Continuous growth model for interface motion during alloy solidification / M.J. Aziz, T. Kaplan // *Acta Metallurgica*. 1988. V.36. №8. P.2335—2347.
14. Herlach, D.M. Metastable solids from undercooled melts / D.M. Herlach, P.K. Galenko, D. Holland-Moritz. — Amsterdam ; London : Elsevier, 2007. 432 p.
15. Galenko, P.K. Local non-equilibrium effect on the growth kinetics of crystals / P.K. Galenko, V. Ankudinov // *Acta Materialia*. 2019. V.168. P.203—209.
16. Sobolev, S.L. Local non-equilibrium diffusion model for solute trapping during rapid solidification / S.L. Sobolev // *Acta Materialia*. 2012. V.60. №6—7. P.2711—2718.
17. Dudorov, M.V. Mathematical model of solidification of melt with high-speed cooling / M.V. Dudorov, A.D. Drozin, A.V. Stryukov, V.E. Roshchin // *J. Physics : Condensed Mater.* 2022. V.34. №44. Art.444002.
18. Paul, T. Kinetics of isochronal crystallization in a Fe-based amorphous alloy / T. Paul, A. Loganathan, A. Agarwal, S.P. Harimkar // *J. Alloys Comp.* 2018. V.753. P.679—687.
19. Kuji, C. Crystallization behavior and machining properties of annealed Fe-Si-B-Cr amorphous alloys / C. Kuji, K. Takenaka, M. Mizutani, K. Shimada, T. Kuriyagawa, T.J. Konno // *J. Mater. Sci.* 2021. V.56. P.16697—16711.
20. Wang, A. Fe-based amorphous alloys for wide ribbon production with high B₈ and outstanding amorphous forming ability / A. Wang, C. Zhao, H. Men, A. He, C. Chang, X. Wang, R.-W. Li // *J. Alloys Comp.* 2015. V.630. P.209—213.
21. Quirinale, D.G. Synergistic stabilization of metastable Fe₂₃B₆ and γ-Fe in undercooled Fe₈₃B₁₇ / D.G. Quirinale, D.G. Rustan, A. Kreyssig, A.I. Goldman // *Applied Physics Letters*. 2015. V.24. №106. Art.241906.
22. Dudorov, M.V. Variational theory of crystal growth in multicomponent alloys / M.V. Dudorov, A.D. Drozin, V.E. Roshchin // *Crystals*. 2022. V.12. №11. Art.1522.
23. Dudorov, M.V. Variational theory of crystal growth and its application for analysis of forming processes for metastable phases in overcooled metallic melts with eutectic composition / M.V. Dudorov, A.D. Drozin, A.V. Stryukov, V.E. Roshchin // *CIS Iron Steel Rev.* 2021. V.22. P.48—54.
24. Lipton, J. Dendritic growth into undercooled alloy metals / J. Lipton, M.E. Glicksman, W. Kurz // *Mater. Sci. Eng.* 1984. V.65. №1. P.57—63.
25. Wei, B. Dendritic and eutectic solidification of undercooled Co-Sb alloys / B. Wei, D.M. Herlach, B. Feuerbacher, F. Sommer // *Acta Metallurgica et Materialia*. 1993. V.41. №6. P.1801—1809.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абросимова Г.Е. см. Гнесин Б.А.
- Агафонов Д.Г., Садыхов Г.Б., Олюнина Т.В., Михайлова А.Б., Румянцева С.Б.** Изучение фазового состава редкометалльного шлака, полученного при восстановительном обжиге руды Чукотского месторождения 6
- Агуреев Л.Е., Савушкина С.В., Лаптев И.Н., Данилина Е.А., Иванова С.Д., Ашмарин А.А.** Упрочнение никеля малыми количествами наночастиц SiC 2
- Алейникова А.И. см. Винтайкин Б.Е.
- Александров А.А. см. Анучкин С.Н.
- Алпатов А.А. см. Молоканов В.В.
- Алымов М.И. см. Волченко Е.И.
- Андреев В.А. см. Шелест А.Е.
- Андреева Н.А. см. Румянцев Б.А.
- Анисимова Н.Ю. см. Мартыненко Н.С.
- Анисонян К.Г., Садыхов Г.Б., Олюнина Т.В., Копьев Д.Ю., Панова М.Д.** Исследование восстановительного нитрирующего обжига кварц-ильменитового концентрата из шлама лейкоксеновых песчаников 1
- Анисонян К.Г. см. Садыхов Г.Б.
- Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В.** Исследование гетерофазного взаимодействия оксидных экзогенных наночастиц с оловом в расплавах железа и кобальта 2
- Анучкин С.Н., Александров А.А., Филиппов К.С.** Структурные свойства сложнолегированных расплавов никеля, содержащих олово и наночастицы оксида циркония 4
- Анучкин С.Н., Александров А.А., Каневский А.Г., Румянцева С.Б., Григорович К.В., Съемщиков Н.С.** Взаимодействие огнеупорной керамики на основе Al_2O_3 с железоуглеродистым расплавом 5
- Аристова И.М. см. Гнесин Б.А.
- Ахметов А.С., Засыпкин М.А., Дюсенбеков К., Лопатин В.Ю., Еремеева Ж.В.** Эффект улучшения формуемости распыленного порошка быстрорежущей стали при введении твердых дисперсных частиц 5
- Ашмарин А.А. см. Агуреев Л.Е.
- Ашмарин А.А. см. Ковалев И.А.
- Ашмарин А.А. см. Устюхин А.С.
- Балмаев Б.Г. см. Садыхов Г.Б.
- Барина Т.В. см. Волченко Е.И.
- Басков Ф.А., Логачев И.А., Бычкова М.Я., Логинов П.А., Левашов Е.А.** Особенности структуры и свойств жаропрочного никелевого сплава АЖК, полученного методом селективного лазерного сплавления 6
- Батталов Т.Х., Галкин В.И.** Изучение напряженно-деформированного состояния в технологическом подпоре при гибке алюминиевого профиля двутаврового сечения на трехвалковой машине 6
- Белецкий Е.Н. см. Ботвина Л.Р.
- Березина С.Л. см. Елисеева Е.А.
- Бецоффен С.Я. см. Гордеева М.И.
- Бецоффен С.Я. см. Устюхин А.С.
- Бодрова Л.Е., Шубин А.Б., Гойда Э.Ю., Федорова О.М.** Влияние кобальта на структуру и механические свойства композитов WC-Cu, полученных в условиях вибрации 5
- Болотников А.И. см. Ботвина Л.Р.
- Больших А.О. см. Кузнецова О.Г.
- Бондаренко Г.Г. см. Боровицкая И.В.
- Бондаренко Г.Г. см. Сказочкин А.В.
- Боровицкая И.В., Коршунов С.Н., Мансурова А.Н., Бондаренко Г.Г., Гайдар А.И., Матвеев Е.В., Казилин Е.Е.** Влияние мощного импульсного лазерного воздействия на структуру и свойства поверхностного слоя ванадия, предварительно облученного ионами инертных газов (Обзор) 1
- Боровицкая И.В., Пименов В.Н., Масляев С.А., Демина Е.В., Демин А.С., Морозов Е.В., Елифанов Н.А., Михайлова А.Б., Латышев С.В., Бондаренко Г.Г., Матвеев Е.В., Гайдар А.И.** Изменение структуры и микротвердости тантала в условиях импульсных пучково-плазменных воздействий различной интенсивности 3
- Ботвина Л.Р., Болотников А.И., Тютин М.Р.** Оценка характеристик множественного и локализованного разрушения методами акустической эмиссии и корреляции цифровых изображений ... 1
- Ботвина Л.Р., Белецкий Е.Н., Левин В.П., Юдин А.В.** Изменение характеристик неразрушающего контроля при циклическом нагружении стали 316L аддитивного производства 2
- Ботвина Л.Р., Тютин М.Р., Демина Ю.А., Белецкий Е.Н., Куницын Г.А., Нижельский Д.В.** Влияние режимов обработки и ориентации образцов на механические характеристики и механизмы разрушения стали 10ХСНД при ударном и статическом изгибе 4
- Ботвина Л.Р., Тютин М.Р., Демина Ю.А., Белецкий Е.Н., Просвириин Д.В., Куницын Г.А., Нижельский Д.В.** Трещиностойкость, циклическая прочность и механизмы разрушения образцов стали 10ХСНД после термической обработки и контролируемой прокатки 5
- Ботвина Л.Р., Болотников А.И., Левин В.П., Демина Ю.А., Тютин М.Р., Белецкий Е.Н., Синев И.О.** Особенности деформации и разрушения нержавеющей стали с разным размером зерен 6
- Бубненко Б.Б. см. Костина М.В.
- Бурков А.А., Кулик М.А., Бычкова А.Ю.** Характеристика Ti-Zr-покрытия на титановом сплаве Ti6Al4V 2
- Бурцев В.Т. см. Анучкин С.Н.
- Бычкова А.Ю. см. Бурков А.А.
- Бычкова М.Я. см. Басков Ф.А.
- Винтайкин Б.Е., Алейникова А.И., Ельчанинова В.А., Смирнов А.Е., Плохих А.И.** Исследование фазового состава поверхностного слоя ти-

- танового сплава ВТ23 после закалки в воде и потоке азота высокого давления 2
- Винтайкин Б.Е., Копылова Т.И., Смирнов А.Е., Смирнова Н.А., Черенков Я.В.** Фазовое состояние поверхностных слоев стали ВКС-10 после лазерной обработки и последующего азотирования 4
- Винтайкин Б.Е., Шелковников А.О., Смирнов А.Е., Севальнёв Г.С.** Изменение фазового состояния приповерхностной области стали 95Х18 при комбинированной вакуумной химико-термической обработке 5
- Винтайкин Б.Е., Черенков Я.В., Смирнов А.Е.** Особенности формирования фазового состояния и структуры быстрорежущей стали Р18 при вакуумном азотировании 6
- **Володько С.С.** см. Касимцев А.В.
- **Володько С.С.** см. Румянцев Б.А.
- Волченко Е.И., Барина Т.В., Нигматуллина Г.Р., Алымов М.И.** Азотирование порошка железа в режиме СВС 4
- Волченкова В.А., Насакина Е.О., Сударчикова М.А., Морозов Я.А., Тихомиров Н.Е., Конушкин С.В., Тарнопольская М.Е., Казенас Е.К., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г.** Аналитическое обеспечение исследований коррозионной стойкости композиционных материалов биомедицинского назначения 5
- **Ву Р.** см. Гордеева М.И.
- **Вяткин Г.П.** см. Дудоров М.В.
- **Гайдар А.И.** см. Боровицкая И.В.
- Галкин В.И., Преображенский Е.В., Палтиевич А.Р., Маркелов Е.Е., Галкин Е.В.** Разработка программного обеспечения для проектирования формы поковок осесимметричных деталей из сталей 4
- **Галкин В.И.** см. Батталов Т.Х.
- **Галкин Е.В.** см. Галкин В.И.
- Гнесин Б.А., Карпов М.И., Аристова И.М., Гнесин И.Б., Постнова Е.Ю., Абросимова Г.Е.** Карбиды в низколегированных сплавах молибдена и возможность их термообработки 5
- **Гнесин И.Б.** см. Гнесин Б.А.
- **Гойда Э.Ю.** см. Бодрова Л.Е.
- **Гончаров К.В.** см. Садыхов Г.Б.
- Гордеева М.И., Бецофен С.Я., Шалин А.В., Моисев В.С., Ву Р., Оглодкова Ю.С., Максименко Е.И., Прокопенко Д.А.** Исследование влияния легирующих элементов на фазовый состав и упругие свойства листов сплавов системы Al-Cu-Li В-1480 и В-1481 2
- Гордеева М.И., Бецофен С.Я., Шалин А.В., Ву Р., Оглодкова Ю.С., Максименко Е.И., Прокопенко Д.А.** Фазовый состав, текстура и анизотропия механических свойств сплавов В-1480 и В-1481 5
- **Григорович К.В.** см. Анучкин С.Н.
- **Григорович К.В.** см. Жемков А.А.
- **Григорович К.В.** см. Румянцев Б.А.
- **Громов В.Е.** см. Попова Н.А.
- **Гурьянов А.М.** см. Румянцев Б.А.
- **Дагман А.И.** см. Жемков А.А.
- **Данилина Е.А.** см. Агуреев Л.Е.
- **Демин А.С.** см. Боровицкая И.В.
- **Демин К.Ю.** см. Жемков А.А.
- **Демин К.Ю.** см. Калита В.И.
- **Демин К.Ю.** см. Ковалев И.А.
- **Демина Е.В.** см. Боровицкая И.В.
- **Демина Ю.А.** см. Ботвина Л.Р.
- **Добаткин С.В.** см. Лукьянова Е.А.
- **Добаткин С.В.** см. Мартыненко Н.С.
- **Добаткина Т.В.** см. Лукьянова Е.А.
- **Дробаха Г.С.** см. Ковалев И.А.
- **Дрозин А.Д.** см. Дудоров М.В.
- **Дудко В.А.** см. Юрьев Б.П.
- Дудоров М.В., Дрозин А.Д., Рошин В.Е., Жеребцов Д.А., Морозов Р.С., Вяткин Г.П.** Рост кристаллов в переохлажденных эвтектических расплавах на базе системы Fe-B 6
- **Дюсенбеков К.** см. Ахметов А.С.
- **Евстратов Е.В.** см. Румянцев Б.А.
- Елисеева Е.А., Березина С.Л.** Кинетические характеристики растворения диоксида титана в кислотной среде 1
- **Ельчанинова В.А.** см. Винтайкин Б.Е.
- **Ем А.Ю.** см. Жемков А.А.
- **Епифанов Н.А.** см. Боровицкая И.В.
- **Еремеева Ж.В.** см. Ахметов А.С.
- **Ермишкин В.А.** см. Михайлов Д.Л.
- Жемков А.А., Ем А.Ю., Морозов А.О., Румянцева С.Б., Демин К.Ю., Комолова О.А., Григорович К.В., Тимохин А.С., Зырянов А.О., Дагман А.И.** Анализ образования и модифицирования неметаллических включений при производстве динамной стали 6
- **Жеребцов Д.А.** см. Дудоров М.В.
- **Заблоцкая Ю.В.** см. Садыхов Г.Б.
- Зароченцев В.М., Рутковский А.Л.** Применение блочно-модульного метода для описания и исследования механизма протекания гетерогенных реакций выщелачивания окисленных цинковых материалов 2
- **Засыпкин М.А.** см. Ахметов А.С.
- Зеер Г.М., Зеленкова Е.Г., Шубин А.А., Королёва Ю.П., Кучинский М.Ю.** Исследование диффузионного соединения твердого сплава ВК6 и стали 45 через порошковые слои Ni/Co 6
- **Зеленкова Е.Г.** см. Зеер Г.М.
- **Зеленский В.А.** см. Устюхин А.С.
- **Зырянов А.О.** см. Жемков А.А.
- **Иванова С.Д.** см. Агуреев Л.Е.
- Исаенкова М.Г., Крымская О.А., Минушкин Р.А., Фесенко В.А., Романова Ю.А.** Влияние промежуточных отжигов на разных этапах прокатки электротехнических сталей на их финальную кристаллографическую текстуру 1
- **Казенас Е.К.** см. Волченкова В.А.
- **Казилин Е.Е.** см. Боровицкая И.В.
- Калита В.И., Комлев Д.И., Радюк А.А., Михайлова А.Б., Демин К.Ю., Румянцев Б.А.** Исследо-

- вание структуры и микротвердости плазменного покрытия из аустенитной стали после фрикционной обработки 3
- Каневский А.Г. см. Анучкин С.Н.
 - Каплан М.А. см. Молоканов В.В.
 - Карелин Р.Д. см. Шелест А.Е.
 - Карпов М.И. см. Гнесин Б.А.
- Касимцев А.В., Юдин С.Н., Володько С.С.** Тугоплавкие интерметаллиды молибдена, ниобия, хрома — основа новых жаропрочных композиций (обзор) 3
- Касимцев А.В. см. Румянцев Б.А.
 - Киселевский М.В. см. Мартыненко Н.С.
- Китай А.Г., Кропачев Г.А., Кlementьев М.В.** Образование отложений элементной серы в промышленных газоходах при автоклавной переработке сульфидных концентратов 1
- Кlementьев М.В. см. Китай А.Г.
- Ковалев И.А., Дробаха Г.С., Кочанов Г.П., Рогова А.Н., Ситников А.И., Шокодько А.В., Шевцов С.В., Дёмин К.Ю., Ашмарин А.А., Огарков А.И., Чернявский А.С., Солнцев К.А.** Нитризация металлической пары Ti-Zr и оценка термоЭДС синтезированного керамического образца 6
- Колмаков А.Г. см. Волченкова В.А.
 - Колянова А.С. см. Устюхин А.С.
 - Комлев Д.И. см. Калита В.И.
 - Комолова О.А. см. Жемков А.А.
 - Конушкин С.В. см. Волченкова В.А.
 - Копылова Т.И. см. Винтайкин Б.Е.
 - Копьев Д.Ю. см. Анисонян К.Г.
 - Копьев Д.Ю. см. Садыхов Г.Б.
 - Королёва Ю.П. см. Зеер Г.М.
 - Коршунов С.Н. см. Боровицкая И.В.
- Костина В.С., Костина М.В., Кудряшов А.Э., Шибеева Т.В., Спицина И.В.** Структура и коррозионное поведение сварных соединений литой Cr-Ni-Mo-N-стали, полученных сваркой с низкой погонной энергией с использованием высокоазотистой сварочной проволоки 3
- Костина В.С. см. Костина М.В.
- Костина М.В., Ригина Л.Г., Кудряшов А.Э., Костина В.С., Федорцов Р.С., Севальнев Г.С., Бубенков Б.Б., Спицина И.В.** Фазовые превращения в азотсодержащих сталях на основе 13% Cr 2
- Костина М.В., Кудряшов А.Э., Спицина И.В., Федорцов Р.С., Костина В.С.** Исследование влияния горячей прокатки и температуры нагрева под закалку на структуру и твердость сталей Fe-13%Cr, легированных азотом, ванадием, ниобием 3
- Костина М.В., Кудряшов А.Э., Спицина И.В., Федорцов Р.С., Костина В.С.** Исследование влияния длительности нагрева под закалку и скорости охлаждения на структуру и твердость сталей Fe-13%Cr, легированных азотом 4
- Костина М.В. см. Костина В.С.
 - Кочанов Г.П. см. Ковалев И.А.
 - Кропачев Г.А. см. Китай А.Г.
 - Крутилин А.В. см. Молоканов В.В.
 - Крымская О.А. см. Исаенкова М.Г.
 - Кудряшов А.Э. см. Костина В.С.
 - Кудряшов А.Э. см. Костина М.В.
- Кузнецова О.Г., Левин А.М., Леонтьев В.Г., Севостьянов М.А., Больших А.О., Левчук О.М.** Получение паравольфрамата аммония в процессе электрохимической переработки отходов сплавов вольфрам-рений в растворах карбоната аммония 2
- Кулик М.А. см. Бурков А.А.
 - Куницын Г.А. см. Ботвина Л.Р.
 - Кучинский М.Ю. см. Зеер Г.М.
- Лаптев И.Н. см. Агуреев Л.Е.
 - Латышев С.В. см. Боровицкая И.В.
 - Левашов Е.А. см. Басков Ф.А.
 - Левин А.М. см. Кузнецова О.Г.
 - Левин В.П. см. Ботвина Л.Р.
 - Левчук О.М. см. Кузнецова О.Г.
 - Леонтьев В.Г. см. Кузнецова О.Г.
 - Логачев И.А. см. Басков Ф.А.
 - Логинов П.А. см. Басков Ф.А.
- Локшин Э.П., Тареева О.А.** О разложении бадделитового концентрата фторсодержащими растворами 6
- Лопатин В.Ю. см. Ахметов А.С.
- Лукьянова Е.А., Тарытина И.Е., Рыбальченко О.В., Мартыненко Н.С., Рыбальченко Г.В., Темралиева Д.Р., Пенкина Т.Н., Добаткина Т.В., Добаткин С.В.** Влияние добавок цинка и скандия на свойства сплава Mg-Y-Gd-Sm-Zr 5
- Лукьянова Е.А. см. Мартыненко Н.С.
- Максименко Е.И. см. Гордеева М.И.
 - Мамчиц К.А. см. Меркушкин Е.А.
 - Мансурова А.Н. см. Боровицкая И.В.
 - Маркелов Е.Е. см. Галкин В.И.
- Мартыненко Н.С., Темралиева Д.Р., Рыбальченко О.В., Лукьянова Е.А., Анисимова Н.Ю., Шинкарева М.В., Юсупов В.С., Киселевский М.В., Добаткин С.В.** Влияние ротационнойковки на структуру, механические и функциональные свойства чистого цинка и сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy 4
- Мартыненко Н.С. см. Лукьянова Е.А.
 - Масляев С.А. см. Боровицкая И.В.
 - Матвеев Е.В. см. Боровицкая И.В.
- Меркушкин Е.А., Мамчиц К.А.** Исследование структуры, механических и коррозионных свойств разработанной азотистой безникелевой аустенитной стали 20X15Ag10M2 3
- Миляев И.М. см. Устюхин А.С.
 - Минина Н.А. см. Михайлов Д.Л.
 - Минушкин Р.А. см. Исаенкова М.Г.
- Михайлов Д.Л., Ермишкин В.А., Минина Н.А.** Сравнение термической устойчивости хромоникелевых сплавов X30H60M9 и X23H65M13 в температурном интервале 500—625 °С по данным дифференциального термического анализа 2
- Михайлова А.Б. см. Агафонов Д.Г.
 - Михайлова А.Б. см. Боровицкая И.В.
 - Михайлова А.Б. см. Калита В.И.
 - Моисеев В.С. см. Гордеева М.И.
- Молоканов В.В., Алпатов А.А., Крутилин А.В., Палий Н.А., Каплан М.А., Чуева Т.Р., Умнов П.П.** Механические свойства и структура литых стержней из Co-сплава 84KXCP, полученных зонной

- плавкой при разных режимах охлаждения стержня 3
- Морозов А.О. см. Жемков А.А.
- Морозов Е.В. см. Боровицкая И.В.
- Морозов Р.С. см. Дудоров М.В.
- Морозова Я.А. см. Волченкова В.А.
- Насакина Е.О. см. Волченкова В.А.
- Нигматуллина Г.Р. см. Волченко Е.И.
- Нижельский Д.В. см. Ботвина Л.Р.
- Огарков А.И. см. Ковалев И.А.
- Оглодкова Ю.С. см. Гордеева М.И.
- Олюнина Т.В. см. Агафонов Д.Г.
- Олюнина Т.В. см. Анисонян К.Г.
- Олюнина Т.В. см. Садыхов Г.Б.
- Орлов В.М., Прохорова Т.Ю.** Влияние условий термической обработки на изменение пористой структуры кальциетермических порошков тантала 5
- Палий Н.А. см. Молоканов В.В.
- Палтиевич А.Р. см. Галкин В.И.
- Панова М.Д. см. Анисонян К.Г.
- Пенкина Т.Н. см. Лукьянова Е.А.
- Перов В.Б. см. Сказочкин А.В.
- Пименов В.Н. см. Боровицкая И.В.
- Плохих А.И. см. Винтайкин Б.Е.
- Покинтелица Е.А. см. Фролова С.А.
- Попова Н.А., Громов В.Е., Порфирьев М.А., Серебрякова А.А.** Электронно-микроскопический анализ структурно-фазовых состояний и дислокационной субструктуры тяжело нагруженных заэвтектоидных рельсов 4
- Порфирьев М.А. см. Попова Н.А.
- Постнова Е.Ю. см. Гнесин Б.А.
- Працкова С.Е. см. Самойлова О.В.
- Преображенский Е.В. см. Галкин В.И.
- Прокопенко Д.А. см. Гордеева М.И.
- Просвирнин Д.В. см. Ботвина Л.Р.
- Прохорова Т.Ю. см. Орлов В.М.
- Радюк А.А. см. Калита В.И.
- Ригина Л.Г. см. Костина М.В.
- Рогачев С.О. см. Шелест А.Е.
- Рогова А.Н. см. Ковалев И.А.
- Романова Ю.А. см. Исаенкова М.Г.
- Рощин В.Е. см. Дудоров М.В.
- Румянцев Б.А., Григорович К.В., Андреева Н.А., Володько С.С., Касимцев А.В., Юдин С.Н., Гурьянов А.М., Евстратов Е.В.** Исследование форм присутствия кислорода в порошковом интерметаллиде Cr_2Ta , синтезированном гидридно-кальциевым методом 6
- Румянцев Б.А. см. Калита В.И.
- Румянцева С.Б. см. Агафонов Д.Г.
- Румянцева С.Б. см. Анучкин С.Н.
- Румянцева С.Б. см. Жемков А.А.
- Рутковский А.Л. см. Зароченцев В.М.
- Рыбальченко Г.В. см. Лукьянова Е.А.
- Рыбальченко О.В. см. Лукьянова Е.А.
- Рыбальченко О.В. см. Мартыненко Н.С.
- Савенков Н.В. см. Фролова С.А.
- Савушкина С.В. см. Агуреев Л.Е.
- Садыхов Г.Б., Анисонян К.Г., Заблочкин Ю.В., Гончаров К.В., Копьев Д.Ю., Олюнина Т.В., Тужилин А.С., Балмаев Б.Г.** Особенности титанового сырья России и перспективы его использования для производства титана и его пигментного диоксида 3
- Садыхов Г.Б. см. Агафонов Д.Г.
- Садыхов Г.Б. см. Анисонян К.Г.
- Самойлова О.В., Сулейманова И.И., Працкова С.Е., Шабурова Н.А., Трофимов Е.А.** Высокотемпературное окисление высокоэнтропийных сплавов $\text{Al}_x\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$ ($x = 0,25; 0,5$) 1
- Самохин А.В. см. Анучкин С.Н.
- Севальнёв Г.С. см. Винтайкин Б.Е.
- Севальнёв Г.С. см. Костина М.В.
- Севостьянов М.А. см. Волченкова В.А.
- Севостьянов М.А. см. Кузнецова О.Г.
- Серебрякова А.А. см. Попова Н.А.
- Серебряный В.Н. см. Устюхин А.С.
- Синев И.О. см. Ботвина Л.Р.
- Ситников А.И. см. Ковалев И.А.
- Сказочкин А.В., Бондаренко Г.Г., Перов В.Б.** Исследование трибологических параметров рельсовой стали 76, модифицированной ультрадисперсными частицами минералов 4
- Смирнов А.Е. см. Винтайкин Б.Е.
- Смирнова Н.А. см. Винтайкин Б.Е.
- Соболев О.В. см. Фролова С.А.
- Солнцев К.А. см. Ковалев И.А.
- Спивак Л.В., Щепина Н.Е.** Превращения аустенита в межкритическом интервале температур в сплавах на основе системы Fe-C 1
- Спивак Л.В., Щепина Н.Е.** Мультифазный характер аустенитизации стали 07ХЗГНМ и явление термической наследственности 6
- Спицина И.В. см. Костина В.С.
- Спицина И.В. см. Костина М.В.
- Сударчикова М.А. см. Волченкова В.А.
- Сулейманова И.И. см. Самойлова О.В.
- Съемщиков Н.С. см. Анучкин С.Н.
- Тареева О.А. см. Локшин Э.П.
- Тарнопольская М.Е. см. Волченкова В.А.
- Тарытина И.Е. см. Лукьянова Е.А.
- Темралиева Д.Р. см. Лукьянова Е.А.
- Темралиева Д.Р. см. Мартыненко Н.С.
- Тен Д.В. см. Шелест А.Е.
- Тимохин А.С. см. Жемков А.А.
- Тихомиров Н.Е. см. Волченкова В.А.
- Трофимов Е.А. см. Самойлова О.В.
- Тужилин А.С. см. Садыхов Г.Б.
- Тютин М.Р. см. Ботвина Л.Р.
- Умнов П.П. см. Молоканов В.В.
- Устюхин А.С., Зеленский В.А., Миляев И.М., Серебряный В.Н., Бецофф С.Я., Ашмарин А.А., Колянова А.С., Шустов В.С.** Влияние величины обжатия при холодной прокатке на фазовый состав и свойства изотропного порошкового сплава Fe-30Cr-20Co-2V 4

- Федорова О.М. см. Бодрова Л.Е.
- Федорцов Р.С. см. Костина М.В.
- Фесенко В.А. см. Исаенкова М.Г.
- Филиппов К.С. см. Анучкин С.Н.
- Фролова С.А., Соболев О.В., Покинтелица Е.А., Савенков Н.В.** Влияние критического перегрева расплавов на вид кристаллизации 3
- Черенков Я.В. см. Винтайкин Б.Е.
- Чернявский А.С. см. Ковалев И.А.
- Чуева Т.Р. см. Молоканов В.В.
- Шабурова Н.А. см. Самойлова О.В.
- Шалаевский Д.Л.** Исследование влияния технологических факторов при непрерывной горячей прокатке на плоскостность тонких стальных листов с целью повышения их качества 5
- Шалин А.В. см. Гордеева М.И.
- Шевцов С.В. см. Ковалев И.А.
- Шелест А.Е., Юсупов В.С., Рогачев С.О., Тен Д.В., Андреев В.А., Карелин Р.Д.** Исследование влияния условий правки полос и лент из металлических материалов на их свойства, геометрические и деформационные параметры процесса знакопеременного упругопластического изгиба 1
- Шелковников А.О. см. Винтайкин Б.Е.
- Шибаева Т.В. см. Костина В.С.
- Шинкарева М.В. см. Мартыненко Н.С.
- Шокодько А.В. см. Ковалев И.А.
- Шубин А.А. см. Зеер Г.М.
- Шубин А.Б. см. Бодрова Л.Е.
- Шустов В.С. см. Устюхин А.С.
- Щепина Н.Е. см. Спивак Л.В.
- Юдин А.В. см. Ботвина Л.Р.
- Юдин С.Н. см. Касимцев А.В.
- Юдин С.Н. см. Румянцев Б.А.
- Юрьев Б.П., Дудко В.А.** Разработка метода расчета теплообмена применительно к обжигу железорудных окатышей на конвейерной машине 2
- Юсупов В.С. см. Мартыненко Н.С.
- Юсупов В.С. см. Шелест А.Е.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. В журнале «Металлы» публикуются русскоязычные оригинальные статьи, т.е. материалы, содержащие не опубликованные ранее результаты работ по всем основным разделам металлургической науки.

2. К статье (в электронном и бумажном виде) необходимо приложить направление от организации, разрешение на ее публикацию в открытой печати (от всех организаций авторов), а также подписанные всеми авторами Соглашение и Договор о передаче авторских прав на опубликование её русской и английской версий (формы этих документов см. по адресу <http://old.imet.ac.ru/metally/autors.htm>). Кроме того, необходимо приложить сведения о авторах: ФИО (полностью), место работы, должность, ученая степень, адрес, телефон, e-mail, а также координаты автора, с которым следует вести переписку.

3. Текст статьи и рисунки должны быть подписаны авторами «В печать». Средний размер статьи 15–20 пронумерованных страниц и 2–6 рисунков. Материал статьи должен быть оформлен через два интервала (размер шрифта 12, поля 25–30 мм, бумага формата А4) в следующей последовательности: текст (без таблиц и рисунков), список литературы, таблицы (с названиями), подрисуночные подписи и в конце графический материал. В таком же порядке должны быть и элементы в файле электронной версии статьи.

4. Начало статьи оформляется по образцу (для примера см. номера журнала «Металлы» последних лет выпуска): индекс статьи по УДК; название статьи (должно отражать основной результат работы); авторы (инициалы, фамилии в порядке, указанном в Договоре о передаче авторского права); полное название учреждения, в которых работает каждый из авторов, и электронный адрес. В отдельном файле должны быть метаданные на английском языке, в их числе: название статьи; фамилии авторов; аннотация; ключевые слова; сведения об авторах.

5. Структура статьи: АННОТАЦИЯ (с четким и лаконичным изложением телеграфным стилем результатов работы); КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА (точно отражающие содержание статьи понятия, словосочетания, термины); ВВЕДЕНИЕ (обзорная часть, теоретический анализ с отражением проблемы, описанием состояния решаемой задачи по литературным источникам: зарубежным, отечественным (**с умеренным самоцитированием**) за последние 5–10 лет). В конце введения указать цель работы, ее основную задачу. Далее при изложении основного материала выделить рубрики: МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА (дать характеристику объекта исследований, оборудования, указать методы получения и обработки материала); РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ; ВЫВОДЫ (в оцифрованном виде, не должны дублировать аннотацию).

6. Материал статьи должен быть изложен с предельной краткостью и ясностью, без повторов. Авторам следует: избегать длинных абзацев, разъяснять нестандартные аббревиатуры при их первом включении в текст, обходиться без производственных жаргонных терминов, использовать принятую терминологию, соблюдать единообразие в применяемых терминах, в

обозначениях параметров, показателей и в системах единиц измерений. Размерности величин приводить в единой системе СИ. Формулы должны быть набраны в редакторе формул Microsoft Word.

7. Во избежание ошибок при наборе ряда символов (g и q , s или C ; 1 , l или e , O , o (прописная или строчная буква) или 0 (нуль) и т.д.) необходимы соответствующие указания, например, строчные буквы размечать двумя черточками сверху, а заглавные — снизу, греческие буквы — красным цветом, для специальных математических знаков (например, Δ (дельта) или ∇ (набла)) давать пояснения.

8. Литература приводится общим списком в конце статьи с указанием в соответствии с ГОСТ 7.1—2003 по каждому источнику: автора(ов), полного названия книги (статьи), издательства (названия журнала), года издания, тома, номера, страниц. В тексте статьи ссылки на требуемые источники приводятся в квадратных скобках, например [1] или [10–15]. Список литературы составляется по порядку упоминания ссылок на литературный источник в статье. Ссылки на неопубликованные работы не допускаются. Список литературы должен содержать ссылки на доступные источники, в достаточной мере отражать современное состояние дел в исследуемой области, но не быть избыточным за счет чрезмерного цитирования собственных работ и необязательного цитирования работ коллег.

9. Все рисунки должны быть выполнены четко в формате, обеспечивающем ясность понимания всех деталей и по возможности близком к квадрату размером 120×120 мм с разрешением изображения не менее 300 dpi. Надписи на рисунке следует заменять цифрами или буквенными обозначениями и разъяснять их в тексте или в подписи к рисунку. Графики делать без координатной сетки. Надписи на осях координат должны быть предельно краткими, что достигается использованием принятых в тексте условных буквенных обозначений соответствующих величин.

На фотографиях микроструктур один из двух вариантов должен быть чистым, без пометок и каких-либо надписей на лицевой стороне. Желательно, чтобы размер фотографий микроструктур не превышал 50×70 мм. На экземпляре микрофотографии с надписями в нижнем правом углу необходимо указать масштаб изображения (а не увеличение в подписи к ней).

Подрисуночные подписи должны быть распечатаны по отдельному листу, а под каждым рисунком достаточно указать только его номер и фамилию первого автора из авторского коллектива.

10. Все статьи подвергаются рецензированию и в случае необходимости направляются авторам на доработку. Просьба редакции о доработке рукописи не означает, что статья принята к печати, так как решение о публикации принимается редколлегией после рассмотрения окончательного варианта переработанной статьи.

11. Редакция оставляет за собой право на сокращение и редакторскую правку рукописи, на стадии подготовки статьи к печати у авторов есть возможность внести в нее необходимые изменения.

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

Адрес редакции: 119334, Москва, Ленинский проспект, 49. E-mail: eliz@imet.ac.ru

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

Подписано к печати _____ г. Дата выхода в свет _____ г. Формат 60×88¹/₈
Физ.печ.л. 14,0 Усл.печ.л. 13,69 Тираж _____ экз.

Издатель: Российская академия наук, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 14
Исполнитель: ФГБУ «Издательство «Наука»: 121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1
Отпечатано в ФГБУ «Издательство «Наука»: 121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1