



ISSN 0869-5733

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

МЕТАЛЛЫ

2024 **4**



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

№4

ИЮЛЬ—АВГУСТ • 2024

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

СОДЕРЖАНИЕ

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.....	3
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	13
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	22
Волченко Е.И., Барина Т.В., Нигматуллина Г.Р., Алымов М.И. Азотирование порошка железа в режиме СВЧ	35
Устюхин А.С., Зеленский В.А., Миляев И.М., Серебряный В.Н., Бецофен 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	41
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	51
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.....	68
Сказочкин А.В., Бондаренко Г.Г., Перов В.Б. Исследование трибологических параметров рельсовой стали 76, модифицированной ультрадисперсными частицами минералов	75
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.....	85
Анучкин С.Н., Александров А.А., Филиппов К.С. Структурные свойства сложнолегированных расплавов никеля, содержащих олово и нанofазы оксида циркония	94

УДК 669.55:621.785.3:621.785.784

ВЛИЯНИЕ РОТАЦИОННОЙ КОВКИ НА СТРУКТУРУ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЧИСТОГО ЦИНКА И СПЛАВА Zn-1% Mg-0,1% Dy¹

©2024 г. Н.С. Мартыненко^{1*}, Д.Р. Темралиева^{1*}, О.В. Рыбальченко^{1*},
Е.А. Лукьянова^{1*}, Н.Ю. Анисимова^{1*,2*,3*}, М.В. Шинкарева^{1*,3*},
В.С. Юсупов^{1*}, М.В. Киселевский^{1*,3*}, С.В. Добаткин^{1*}

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

^{2*}Национальный медицинский исследовательский центр онкологии имени Н.Н. Блохина
Минздрава России, Москва

^{3*}Университет науки и технологий МИСИС, Москва

Поступила в редакцию 29 февраля 2024 г.

После доработки 25 апреля 2024 г. принята к публикации 25 апреля 2024 г.

Проведено исследование микроструктуры, механических свойств, коррозионной стойкости и биосовместимости *in vitro* чистого цинка и сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy (мас.%) до и после ротационнойковки (РК). После РК при 200 °С в чистом цинке формируется частично рекристаллизованная структура с размером зерна ~20 мкм, а в сплаве Zn-1% Mg-0,1% Dy в структуре образуются зерна α -Zn, вытянутые вдоль направленияковки, а также глобулярные частицы фаз Mg_2Zn_{11} и $MgZn_2$. Формирование частично рекристаллизованной микроструктуры обеспечило повышение прочности σ_B чистого цинка с 44 ± 7 до 96 ± 1 МПа и одновременно пластичности δ с $6,2 \pm 1,3$ до $20,2 \pm 2,8\%$. Для сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy после РК также отмечено увеличение предела прочности (с 132 ± 18 до 223 ± 16 МПа) и относительного удлинения (с $0,8 \pm 0,5$ до $5,8 \pm 1,1\%$). При этом РК не приводит к изменению потенциала коррозии исследуемых материалов, но ускоряет коррозию чистого цинка и замедляет коррозию сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy. Биосовместимость сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy после РК не ухудшалась, а биосовместимость чистого цинка после обработки стала лучше, что снижает риск его цитопатогенного воздействия при длительном контакте образцов с кровью. В целом комбинация легирования чистого цинка магнием и диспрозием с ротационнойковкой позволяет существенно повысить его прочность и коррозионную стойкость без ухудшения биосовместимости.

Ключевые слова: биорезорбируемые материалы; ротационнаяковка; микроструктура; прочность; пластичность; коррозионная стойкость, биосовместимость *in vitro*.

В последние годы цинковые сплавы рассматриваются как перспективные материалы для создания биорезорбируемых имплантатов из-за их хорошей биосовместимости и приемлемой скорости деградации [1—3]. По скорости деградации цинк занимает место между быстро деградируемым магнием и медленно деградируемым железом, которые также рассматриваются как многообещающие биорезорбируемые металлы. При этом скоростью деградации цинка можно легко управлять, в первую очередь путем его легирования, а также модификацией микро-

структуры. Как показано в работе [4], скорость деградации может варьироваться от 0,02—0,19 мм/год для чистого цинка до 1,628 мм/год для сплава² Zn-1% Cu-0,1% Ti. Такой диапазон скоростей деградации существенно расширяет возможности использования цинковых сплавов в медицине. Однако, несмотря на многообещающую скорость деградации, весомым недостатком цинка как материала для остеосинтеза являются его низкие механические характеристики, которые не соответствуют качеству изделий такого типа. Так, по данным [5] предел проч-

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Грант № 22-13-00024).

²Содержание элементов в сплавах здесь и далее в статье в мас.%

ности чистого цинка в литом состоянии составляет всего 33,6 МПа при относительном удлинении 1,2%. Легирование частично решает данную проблему, однако уровень прочности все еще остается критически низким [4]. К тому же литые медицинские сплавы на основе цинка обычно практически не имеют запаса пластичности из-за формирования хрупких фаз. Поэтому существует необходимость в улучшении механических характеристик чистого цинка и его сплавов путем деформации.

Ротационнаяковка (РК) — перспективный способ улучшения механических свойств медицинских сплавов [6—8]. Она используется для упрочнения магниевых и титановых сплавов, однако данных о ее влиянии на цинковые сплавы крайне мало [9, 10]. В то же время проведенные исследования показали, что РК позволяет существенно повысить как прочность, так и пластичность медицинских цинковых сплавов. Для сплава Zn-0,45%Li после РК со степенью деформации 75,7% достигнут предел прочности $426,1 \pm 4,7$ МПа при относительном удлинении $139,2 \pm 18,6\%$ [10]. Такие значения прочности и пластичности после РК — результат сочетания дислокационного упрочнения, измельчения зерна, формирования особой конфигурации зерен α -Zn и фазовой составляющей сплава. Благодаря измельчению зерна и благоприятному расположению включений фазы увеличены прочность и пластичность также сплавов Zn-1%Mg и Zn-1%Mg-0,1%Ca в 1,6 и в 35—50 раз соответственно [9].

В настоящей работе исследовано совместное влияние добавки магния и диспрозия (1 и 0,1% соответственно), а также РК на структуру и свойства чистого цинка. Легирование магнием использовалось для повышения прочности чистого сплава за счет формирования упрочняющих богатых магнием фаз. Добавка диспрозия дополнительно упрочняет чистый цинк из-за формирования интерметаллида $\text{Dy}_2\text{Zn}_{17}$, а также влияет на биологические свойства чистого цинка. Ранее было показано, что ионы Dy^{3+} ингибируют пролиферацию опухолевых клеток разного генеза [11, 12]. Данный эффект позволит сделать сплав Zn-Mg-Dy перспективным материалом для онкологической ортопедии. При этом ожидается, что деформация методом РК и добавки магния и диспрозия по-

высят прочностные характеристики благодаря формированию фаз $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$, MgZn_2 , $\text{Dy}_2\text{Zn}_{17}$ и модификации микроструктуры чистого цинка [13].

Материал и методики исследования. Для проведения исследования выбраны чистый цинк (чистота 99,997% Zn) и сплав Zn-1%Mg-0,1%Dy (фактический состав: Zn-0,99%Mg-0,11%Dy). В качестве сырья использовали цинк ЦВ00 (чистота 99,997% Zn), магний МГ95 (чистота 99,95% Mg) и диспрозий ДиМ-1 (чистота 99,9% Dy). Выплавку проводили в индукционной печи РЭЛТЕК (Екатеринбург, Россия). Процесс выплавки осуществлялся без использования защитной среды и флюса. Далее расплав разливали в стальную форму диаметром 35 и высотой 150 мм и охлаждали на воздухе. Количественный анализ выполняли на серийном рентгенофлуоресцентном волноводисперсионном спектрометре BRUKER S8 Tiger (серия 2; Bruker, Германия). Обработку чистого цинка проводили в литом состоянии, тогда как сплав Zn-1%Mg-0,1%Dy предварительно отжигали при 340 °С в течение 20 ч с последующей закалкой в воде.

Процесс РК осуществляли на ротационно-ковочной машине РКМ 2129.02 с частотой и ходом бойка соответственно 1920 мин^{-1} и 3 мм. Для этого из исходных слитков вырезали заготовки диаметром 19 мм и длиной 15 см. Деформацию проводили по ступенчатому режиму с понижением температуры с 300 до 200 °С. Перед первым проходом РК прутки нагревали при температуре 300 °С в течение 45 мин, а перед дальнейшими проходами РК длительность нагрева прутков составляла 15 мин перед каждой заменой бойков. При этом деформацию при температуре 300 °С проводили до логарифмической степени деформации $\varepsilon = 0,92$ (промежуточный диаметр 12 мм), а затем температуру постепенно понижали до 200 °С. Суммарная логарифмическая степень деформации составила 2,31, что соответствовало конечному диаметру, равному 6 мм. Все дальнейшие исследования проводились на материалах в исходном состоянии и после РК при $\varepsilon = 2,31$.

Микроструктуру чистого цинка и сплава Zn-1%Mg-0,1%Dy до и после РК исследовали методом оптической микроскопии (микроскоп ADF I350 (ADF OPTICS CO. LTD, Ханчжоу, Китай). Структуру деформированных образцов изучали в направлении, параллель-

ном направлении РК. Размер структурных элементов рассчитывали с использованием программного обеспечения Image Expert Professional 3 (Nexsys, Москва).

Механические характеристики определяли в испытаниях на одноосное растяжение плоских образцов при комнатной температуре на электромеханической разрывной машине Instron 3382 (Instron, Великобритания). Рабочая длина образца 5,75 мм, поперечное сечение 1×2 мм. Из деформированных прутков образцы вырезали в продольном направлении. Для материалов в каждом из исследуемых состояний проводили по три измерения механических свойств, после чего рассчитывали среднее значение и среднеквадратичное отклонение.

Коррозионную стойкость определяли по построенным потенциодинамическим кривым. Исследование проводили при комнатной температуре в растворе 0,9% NaCl на потенциостате SP-300 (Bio-Logic SAS) с использованием плоской ячейки PAR (Ametek Instruments, Oak Ridge, TN, USA). Ячейка с трехэлектродной конфигурацией состоит из рабочего электрода (образец), электрода сравнения Ag/AgCl и противоэлектрода в виде платиновой сетки. Сканирование проводили со скоростью 1 мВ/с в диапазоне от ОСР –150 мВ (нижняя граница) до ОСР + 550 мВ (верхняя граница), где ОСР — потенциал разомкнутой цепи. Время определения ОСР составляло 10 мин. Параметры коррозии рассчитывали с использованием программы ECLab (BioLogic, Франция) в соответствии со стандартом ASTM G59–97. При расчете параметров коррозии определяли потенциал коррозии E_{cor} , мВ, плотность тока коррозии j_{cor} , мкА/см², а также скорость коррозии CR , мм/год. Для определения среднего значения параметров проводилось сканирование не менее шести образцов для одного состояния каждого материала. Для расчета скорости коррозии, мм/год, использовали формулу [14]:

$$CR = 3,27 \cdot 10^{-3} j_{cor} EW / \rho S,$$

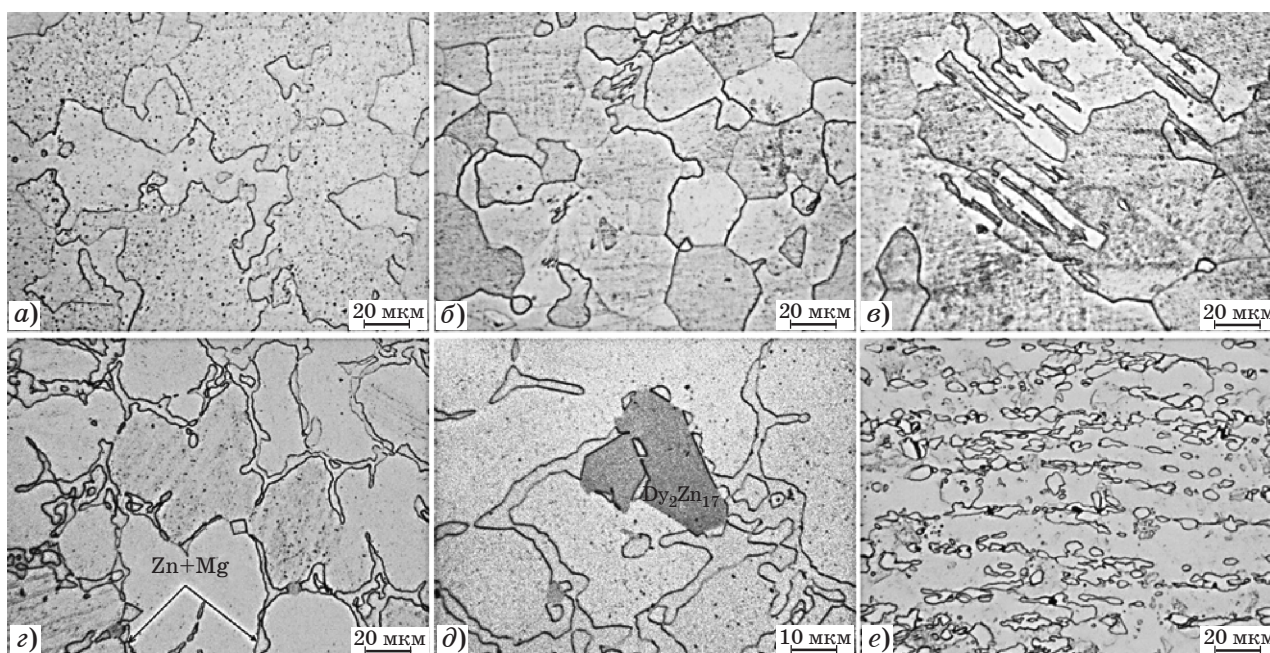
где EW — эквивалентная масса, г-экв; ρ — плотность сплавов, г/см³; S — площадь, см².

Исследования биосовместимости сплава проводили в условиях *in vitro*. Использовали образцы квадратной формы размером 5×5 мм и толщиной ~2 мм. Перед началом исследований образцы погружали на 1 ч в 70% -ный

этанол, после чего сушили в стерильной атмосфере. Подготовленные таким образом образцы далее инкубировали в 1 мл суспензий эритроцитов и лейкоцитов, отделяемых от крови здорового донора в течение 1 сут при 37 °С в среде с 5% углекислого газа. В контроле клетки инкубировали без образцов в таких же условиях. Количество эритроцитов и живых лейкоцитов подсчитывали через 2 ч инкубации с использованием клеточного анализатора ADAM II (NanoEntek, Юж. Корея). Гемолиз учитывали через 2, 4 и 24 ч инкубации по изложенной ранее методике [15] путем измерения адсорбции при длине волны 540 нм с использованием планшетного ридера Spark (Tecan, Швейцария). Цитотоксичность оценивали путем исследования релиза лактатдегидрогеназы во внеклеточную среду согласно методике [15]. Для этого использовали набор реактивов CytoTox 96® Non-Radioactive Cytotoxicity Assay (Promega, USA). Измерение проводили путем оценки адсорбции при длине волны 490 против 620 нм планшетного ридера Spark (Tecan, Швейцария) в соответствии с инструкцией производителя. В каждом тесте использовали не менее трех образцов одного типа. Все измерения выполняли в триплетах. Полученные результаты представляли как среднее значение ± среднеквадратичное отклонение. Для сравнительного анализа полученных результатов с контролем использовали t -критерий. Различия считали достоверными при вероятности $p < 0,05$.

Результаты исследования. Как видно на приведенных на фиг. 1 микроструктурах чистого цинка и сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy в исходном (литом) состоянии и после РК, структура литого цинка состоит из дендритов произвольных формы и размера. Встречаются дендриты размером как 15—20, так и 80—100 мкм (фиг.1, а). В процессе РК чистого цинка развитие получают рекристаллизационные процессы с формированием зерен размером ~20 мкм. Кроме того, в структуре присутствуют мелкие зерна размером ~5 мкм, расположенные на границах и в тройных стыках больших зерен (фиг.1, б), встречаются отдельные двойники деформации шириной 3—5 мкм (фиг.1, в).

В сплаве Zn-1% Mg-0,1% Dy изменения структуры в процессе РК происходят несколько иначе. В исходном состоянии его структура состоит из дендритов α -Zn разме-



Фиг. 1. Микроструктура чистого цинка в литом состоянии (а) и после РК до 6 мм (б, в), а также сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy после отжига (г, д) и РК до 6 мм (е)

ром 25—30 мкм, окруженных сплошной сеткой нерастворившейся фазы, богатой магнием (фиг. 1, г). В ранее проведенных исследованиях [13] состав данной фазы был определен как смесь двух богатых магнием фаз: Mg_2Zn_{11} и $MgZn_2$. Также в структуре сплава после отжига методом оптической микроскопии выявлено наличие частиц фазы Dy_2Zn_{17} размером ~10 мкм (фиг. 1, д) [13]. Процесс РК приводит к вытягиванию зерна вдоль направления деформации. При этом формируется полосчатая структура, состоящая из зерен шириной ~10 и длиной 100—150 мкм. Кроме того, происходит измельчение богатой магнием фазы, которая из сплошной сетки по границам исходных дендритов трансформируется в строчки отдельных глобулярных частиц размером 3—5 мкм, вытянутых вдоль направления РК (фиг. 1, е).

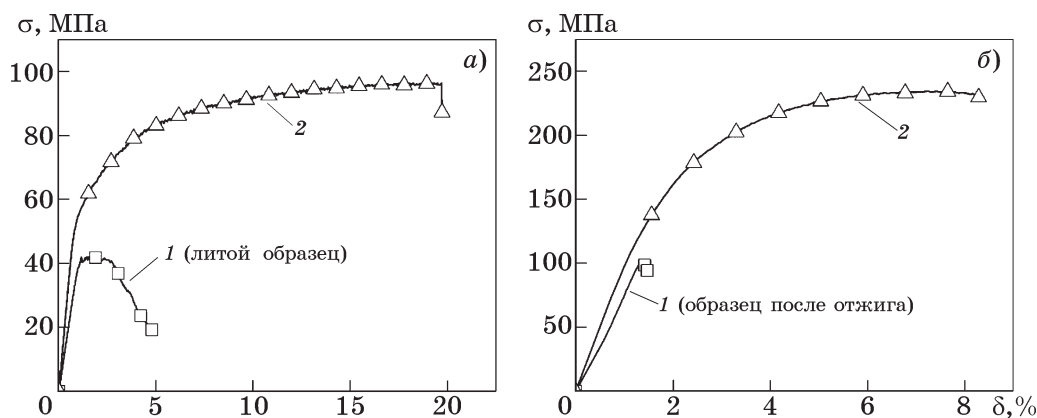
На фиг. 2 и в табл. 1 представлены результаты исследования механических свойств чистого цинка и сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy до и после РК.

В результате РК существенно упрочняются как чистый цинк, так и сплав Zn-1% Mg-0,1% Dy, одновременно возрастает их пластичность. Для чистого цинка отмечается увеличение условного предела текучести $\sigma_{0,2}$ почти в полтора раза (от 41 ± 8 до 60 ± 8 МПа) и предела прочности σ_b более чем в 2 раза (с 44 ± 7 до 96 ± 1 МПа). Относительное удлинение δ чистого цинка при этом увеличива-

ется в 3 раза (с $6,2 \pm 1,3$ до $20,2 \pm 2,8\%$). В случае сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy также наблюдается рост $\sigma_{0,2}$ (в 1,5 раза, от 124 ± 18 до 175 ± 21 МПа), предела прочности σ_b (в 1,7 раза, от 132 ± 18 до 223 ± 16 МПа) и относительного удлинения δ (от $0,8 \pm 0,5$ до $5,8 \pm 1,1\%$).

На фиг. 3 и в табл. 2 представлены результаты исследования коррозионной стойкости чистого цинка и сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy до и после РК. Выявлено, что чистый цинк и сплав Zn-1% Mg-0,1% Dy после РК ведут себя по-разному. Стойкость к коррозии чистого цинка после РК не снижается: потенциал коррозии чистого цинка практически не изменяется и составляет соответственно -1005 ± 14 и -1012 ± 10 мВ для литого и деформированного состояний. Однако после РК отмечается существенное увеличение плотности тока коррозии j_{cor} и скорости коррозии CR чистого цинка. Так плотность тока коррозии после РК увеличилась с $14,0 \pm 1,9$ до $19,4 \pm 2,7$ мкА/см². Это соответствует росту скорости электрохимической коррозии с $0,28 \pm 0,09$ мм/год в литом состоянии до $0,49 \pm 0,16$ мм/год после РК.

В случае сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy ситуация прямо противоположная. С одной стороны, как и в случае чистого цинка, практически не изменяется потенциал коррозии (-1001 ± 34 и -1038 ± 14 мВ для сплава до и после РК соответственно), что говорит о том, что стойкость сплава к коррозии остается не-

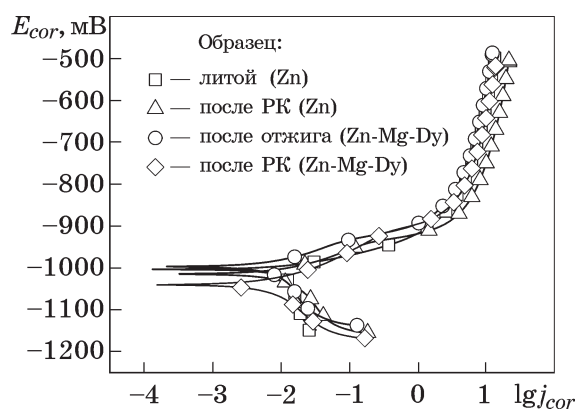


Фиг. 2. Диаграммы деформации чистого цинка (а) и сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy (б) до (1) и после (2) РК

Таблица 1

Характеристики механических свойств чистого цинка и сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy до и после РК

Материал, состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %
Чистый цинк: литое	41±8	44±7	6,2±1,3
после РК	60±8	96±1	20,2±2,8
Сплав Zn-1% Mg-0,1% Dy: после отжига	124±18	132±18	0,8±0,5
после РК	175±21	223±16	5,8±1,1



Фиг. 3. Вольтамперограммы в тафелевских координатах чистого цинка и сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy до и после РК (электрод сравнения — Ag/AgCl)

изменной. С другой стороны, после РК происходит замедление скорости коррозии сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy. Плотность тока коррозии сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy уменьшилась с $13,7 \pm 3,4$ мкА/см² в отожженном состоянии до $4,5 \pm 2,5$ мкА/см² после РК. При этом скорость коррозии уменьшилась с $0,26 \pm 0,06$ мм/год в отожженном состоянии до $0,11 \pm 0,05$ мм/год после РК.

Учитывая назначение разрабатываемых материалов для медицинского применения, необходимо дать характеристику их биосовместимости. Биосовместимость исследовали в условиях *in vitro*, путем оценки влияния чистого цинка и сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy до и после РК на состояние эритроцитов и лей-

Таблица 2

Коррозионная стойкость* чистого цинка и сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy до и после РК (электрод сравнения — Ag/AgCl)

Материал, состояние	E_{cor} , мВ	j_{cor} , мкА/см ²	CR, мм/год
Чистый цинк: литое	-1005±14	14,0±1,9	0,28±0,09
после РК	-1012±10	19,4±2,7	0,49±0,16
Сплав Zn-1% Mg-0,1% Dy: после отжига	-1001±34	13,7±3,4	0,26±0,06
после РК	-1038±14	4,5±2,5	0,11±0,05

* E_{cor} — потенциал коррозии; j_{cor} — плотность тока коррозии; CR — скорость коррозии.

коцитов человеческой крови. Потенциальное негативное воздействие изучаемых материалов на целостность эритроцитов крови оценивали, измеряя уровень гемолиза, обусловленного высвобождением гемоглобина во внеклеточную среду. Измерения, проведенные через 2, 4 и 24 ч после начала инкубации, показали, что образцы чистого цинка и сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy как в исходном состоянии, так и после РК не индуцировали статистически достоверное повышение уровня гемолиза в сравнении со спонтанным уровнем в контроле ($p>0,05$) (табл. 3).

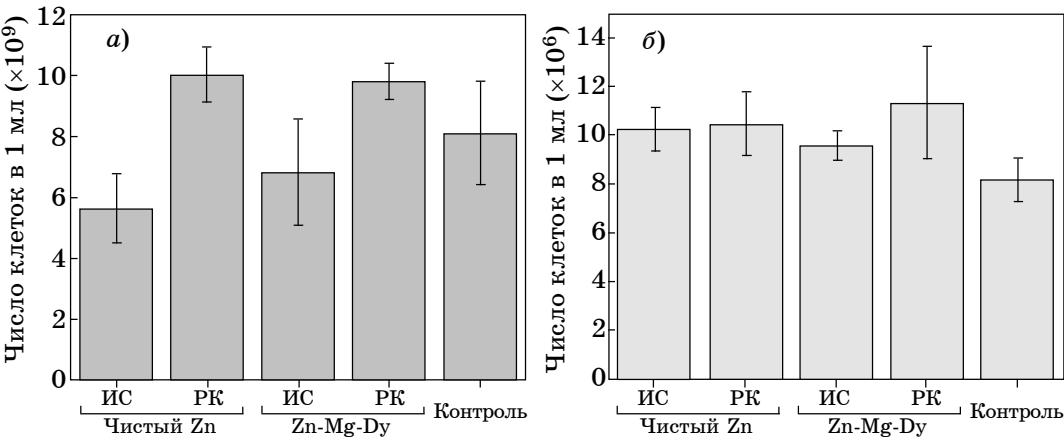
личения релиза лактатдегидрогеназы в сравнении с контролем (см. табл. 3). Однако можно отметить наличие тенденции нарастания релиза лактатдегидрогеназы после инкубации лейкоцитов с образцами литого цинка в сравнении с контролем ($p>0,05$), тогда как РК нивелирует этот негативный эффект.

Для дополнительной оценки цитолитического воздействия изучаемых образцов исследовалось изменение количества клеток крови после окончания периода коинкубации методом прямого подсчета (фиг. 4).

Таблица 3

Параметры биосовместимости чистого цинка и сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy в исходном состоянии (ИС) и после РК

Параметр	Длительность инкубации, ч	Чистый цинк		Zn-1% Mg-0,1% Dy		Контроль
		ИС	РК	ИС	РК	
Гемолиз, %	2	0±0,1	0±0,1	0±0,1	0±0,6	0±0,1
	4	1±0,4	0±0,2	0±0,1	0±0,6	0±0,2
	24	2±1,4	0±0,6	0±0,1	0±0,3	0±0,6
Цитотоксичность, %	24	6,6±6,5	1,5±1,3	1,3±2,3	2,0±2,6	0±2,0



Фиг. 4. Изменение количества эритроцитов (а) и лейкоцитов (б) крови в процессе инкубации с образцами чистого цинка и сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy в исходном состоянии (ИС) и после РК в сравнении с контролем

Для изучения цитотоксического воздействия опытных образцов чистого цинка и сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy на ядерные клетки определяли релиз в среду инкубации внутриклеточного фермента лактатдегидрогеназы, ассоциированного с повреждением клеточной мембраны и гибелью клеток. В качестве клеточной модели использовали лейкоциты крови. Согласно полученным результатам инкубация со всеми изученными образцами не стимулировала достоверного уве-

Эти данные подтверждают выводы, полученные при изучении биологических эффектов другими методами. В частности, подтверждено, что образцы сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy не индуцировали повреждение клеточных мембран, приводящее к релизу гемоглобина и лактатдегидрогеназы во внеклеточную среду, поскольку не было отмечено снижения количества эритроцитов и лейкоцитов в процессе инкубации. Это позволяет заключить, что РК не ухудшает биосовместимость спла-

ва Zn-1% Mg-0,1% Dy *in vitro*. При этом после инкубации с образцами чистого цинка в литом состоянии концентрация эритроцитов к концу периода инкубации была значительно меньше, чем после контакта с образцами чистого цинка после РК. Это также коррелирует с результатами исследования гемолиза и цитотоксичности, где именно цинк в литом состоянии индуцировал их наиболее высокий уровень.

Обсуждение результатов. Исследование влияния РК на механические свойства, коррозионную стойкость и биосовместимость чистого цинка и сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy показало, что РК приводит к одновременному росту прочности и пластичности обоих изученных материалов (прочностные характеристики возрастают в 1,5—2 раза, а пластичность — в 3—5 раз). В чистом цинке после РК формируется частично рекристаллизованная структура в результате деформации при температуре 200 °С, составляющей примерно половину температуры плавления. В данном случае следует ожидать протекания как динамической рекристаллизации во время тепловой деформации, так и статической рекристаллизации в ходе промежуточных подогревов. При этом уменьшение размера зерна после РК приводит к росту прочности чистого цинка. Также не стоит забывать и о наклепе, который возникает в зернах в результате продолжающейся деформации, который также способствует росту прочности. Кроме того, процессы возврата и рекристаллизации в ходе деформации при 200 °С увеличивают почти в 3 раза пластичность чистого цинка. По данным [16] динамическая рекристаллизация, протекающая в процессе сжатия, играет огромную роль в повышении пластичности чистого цинка. Причем динамическая рекристаллизация в этом случае протекает уже при комнатной температуре. М.В. Поленок и др. также установили протекание динамической рекристаллизации чистого цинка в процессе кручения под высоким давлением при комнатной температуре [17]. В этом случае измельчение зерна и протекание динамической рекристаллизации позволили повысить как прочность (до 140 МПа), так и пластичность (до 40 %) чистого цинка.

В сплаве Zn-1% Mg-0,1% Dy после РК также наблюдается рост прочности и пластичности. В данном случае наличие рекристал-

лизации после РК не было установлено: структура состоит из вытянутых вдоль оси деформации зерен шириной ~10 мкм. При этом происходит трансформация богатой магнием фазы от плотной сетки по границам дендритов α -Zn до глобулярных частиц, расположенных вдоль оси РК. Повышение прочности сплава, по-видимому, связано с уменьшением размера зерна в процессе деформации. В то же время рост пластичности может быть обусловлен разными факторами, такими как изменение текстуры или трансформация фазы. Цинк — металл с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеткой. В ГПУ металлах формирование благоприятной текстуры часто вызывает повышение пластичности. Например, в сплаве Zn-0,2% Mg-0,8% Mn формирование благоприятной текстуры после экструзии привело к росту удлинения с 12 до 33% [18], а в сплаве Zn-2,5% Ag-0,08% Mg высокая пластичность (56,3%) достигнута благодаря подавлению деформационного двойникования, активации пирамидального скольжения $\langle c+a \rangle$ и низкой плотности дислокаций [19]. При этом в нашем предыдущем исследовании показано, что РК по схожему режиму сплавов Zn-1% Mg и Zn-1% Mg-0,1% Ca не вызывает существенных изменений в их текстуре [9].

Поэтому в данном случае повышение пластичности может быть обусловлено в большей мере структурными трансформациями, а именно переориентацией и дроблением фазы. Известно, что эвтектическая фаза Mg_2Zn_{11} имеет высокие твердость и хрупкость [20]. Формирование хрупкой фазовой сетки приводит к ухудшению пластичности, что и наблюдается в отожженном сплаве Zn-1% Mg-0,1% Dy. При этом формирование мелких глобулярных частиц твердой фазы обычно более благоприятно сказывается на пластичности. Например, по данным [21] измельчение частиц фазы Mg_2Zn_{11} в процессе РКУП (равноканальное угловое прессование), препятствуя движению микротрещин, замедлило разрушение и значительно улучшило пластичность сплавов Zn-1% Cu-0,5% Mg и Zn-3% Cu-0,5% Mg. Дробление эвтектической фазы Mg_2Zn_{11} наряду с совместным воздействием динамической рекристаллизации и формированием наноразмерных частиц $MgZn_2$ явилось также одной из причин повышения пластичности сплава Zn-1,6% Mg после РКУП [22].

В то же время улучшение механических свойств сопровождается небольшим увеличением скорости коррозии чистого цинка и замедлением процесса коррозии сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy. Для чистого цинка формирование структуры с высокой долей мелких зерен после РК способствовало увеличению протяженности границ зерен и росту плотности дислокаций по сравнению с литым состоянием, что, как известно, может приводить к ускорению процессов коррозии. Например, скорость коррозии чистого магния после РКУП увеличивается из-за роста плотности дислокаций и дефектов кристаллической решетки [23]. Схожая картина наблюдалась и в чистом цинке, в котором после КОВО-экструзии выросла скорость коррозии [24]. В этом случае дефекты решетки, особенно дислокации, могут действовать как анодные участки по отношению к металлической матрице и приводить к локализации коррозии [25, 26].

Однако в сплаве Zn-1% Mg-0,1% Dy, микроструктура в котором после РК также измельчается, роста скорости коррозии не наблюдается. Вероятно, в данном случае большее влияние оказывает наличие частиц второй фазы в структуре сплава. Известно, что при этом ускоряются коррозионные процессы в результате образования микрогальванических эффектов, возникающих из-за разности потенциалов между матрицей и фазой [27], но следует учитывать, что при этом огромную роль играет конфигурация частиц фазы. В литом сплаве Zn-1% Mg-0,1% Dy фаза располагается в виде сплошной сетки по границе зерен α -Zn. Такое расположение может приводить к локализации процесса коррозии и его сильному ускорению на протяжении всей границы матрица/фаза, в то время как в случае мелких глобулярных частиц процесс коррозии более равномерный. Так, в работе [24] в сплаве Zn-1,7% Mg-1% Ca после КОВО-экструзии отмечено снижение скорости коррозии на 2,5%. В этом случае формируется структура с однородно распределенными внутри Zn-матрицы фазами, богатыми магнием и кальцием, что обеспечивает более равномерный процесс коррозии и соответственно более низкую ее скорость. Стоит также отметить минимальные значения скорости коррозии образцов сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy после РК по сравнению с его образцами в исходно литом состоянии и об-

разцами чистого цинка после РК. Это может быть объяснено пассивацией из-за наличия на поверхности деформированного сплава равномерной пленки, состоящей из продуктов коррозии. Ранее С. Лю и др. [28] при исследовании этого процесса на сплавах Zn-Mg показали, что наличие фазы Mg_2Zn_{11} благоприятно сказывается на коррозии из-за ускоренного формирования оксидной пленки.

Исследуемые материалы разрабатываются для создания медицинских изделий различного назначения. Важно, чтобы такие материалы не оказывали токсического эффекта на клетки крови. В данной работе исследовано влияние образцов чистого цинка и сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy до и после РК на эритроциты и лейкоциты крови. Анализируя данные о биологической активности всех исследуемых образцов, можно констатировать, что инкубация с ними не приводила к достоверно выраженному снижению числа как ядерных, так и безъядерных клеток в сравнении с контролем. Этот факт в сочетании с приведенными ранее данными об отсутствии достоверно установленного повреждения клеток, проявляющимся повышением гемолиза и внеклеточным релизом лактатдегидрогеназы, позволяет охарактеризовать образцы на основе чистого цинка как биосовместимые. Отдельно следует отметить, что обработка образцов чистого цинка РК не только способствовала снижению уровня внеклеточной лактатдегидрогеназы, но и стабилизировала концентрацию живых клеток в среде инкубации к концу эксперимента. Это позволяет сделать вывод об улучшении биосовместимости чистого цинка после РК и расширении перспектив его применения в медицине, например, для создания систем локального высвобождения лекарственных средств. Однако уровень прочностных характеристик как чистого цинка до и после РК, так и отожженного сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy недостаточен для применения в лечении заболеваний опорно-двигательной системы. Таким образом, только сплав Zn-1% Mg-0,1% Dy после РК можно считать перспективным материалом для изготовления изделий для ортопедии.

Выводы. 1. Ротационная ковка (РК) приводит к формированию частично рекристаллизованной структуры с размером зерна ~20 мкм. В случае сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy после РК формируется структура, состоящая

из вытянутых вдоль оси деформации зерен и глобулярных частиц фаз, богатых магнием.

2. После РК прочность чистого цинка и сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy увеличивается соответственно в 2,2 и 1,7 раз. Относительное удлинение образцов данных материалов возрастает от 6,2±1,3 до 20,2±2,8 % и от 0,8±0,5 до 5,8±1,1% соответственно.

3. Обработка РК не приводит к изменению потенциала коррозии чистого цинка и сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy. При этом после РК процесс коррозии чистого цинка ускоряется, тогда как скорость коррозии сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy снижается.

4. Чистый цинк и сплав Zn-1% Mg-0,1% Dy в исходном состоянии и после РК не оказывали статистически достоверного гемолитического и цитотоксического воздействия при инкубации с клетками *in vitro*, что соответствует требованиям, предъявляемым к биосовместимости материалов медицинского назначения, перспективных для разработки инновационных изделий и средств для целей здравоохранения. Процесс РК способствует улучшению биосовместимости чистого цинка, снижая риск цитопатогенного воздействия при длительном контакте.

5. Комбинация легирования чистого цинка магнием и диспрозием с последующей РК позволила повысить прочность и коррозионную стойкость чистого цинка без ухудшения его пластичности и биосовместимости *in vitro*.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yuan, W. A review on current research status of the surface modification of Zn-based biodegradable metals / W. Yuan, D. Xia, S. Wu, Y. Zheng, Z. Guan, J.V. Rau // *Bioactive Mater.* 2022. V.7. P.192—216.
2. Chen, K. Feasibility, challenges and future prospects of biodegradable zinc alloys as orthopedic internal fixation implants / K. Chen, X. Gu, Y. Zheng // *Smart Materials in Manufacturing.* 2024. V.2. Art.100042.
3. Luqman, M. Grain refinement mechanism and its effect on mechanical properties and biodegradation behaviors of Zn alloys : A review / M. Luqman, Y. Ali, M.M.Y. Zaghloul, F.A. Sheikh, V. Chan, A. Abdalhay // *J. Mater. Res. Techn.* 2023. V.24. P.7338—7365.
4. Kabir, H. Recent research and progress of biodegradable zinc alloys and composites for biomedical applications : Biomechanical and biocorrosion perspectives / H. Kabir, K. Munir, C. Wen, Y. Li // *Bioactive Mater.* 2021. V.6. Is.3. P.836—879.
5. Tong, X. Microstructure, mechanical properties, biocompatibility, and in vitro corrosion and degradation behavior of a new Zn-5Ge alloy for biodegradable implant materials / X. Tong, D. Zhang, X. Zhang [et al.] // *Acta Biomaterialia.* 2018. V.82. P.197—204.
6. Huang, Z. Achieving high-strength nanocrystalline WE43 Mg alloy by a combination of cold rotary swaging and aging treatment / Z. Huang, C. Liu, S. Jiang, H. Xiao, X. Chen, Y. Wan, G. Zeng // *Vacuum.* 2022. V.197. Art.110840.
7. Naydenkin, E.V. Structural-phase state and mechanical properties of β -titanium alloy produced by rotary swaging with subsequent aging / E.V. Naydenkin, I.P. Mishin, O.V. Zabudchenko, O.N. Lykova, A.I. Manisheva // *J. Alloys Comp.* 2023. V.935. №1. Art.167973.
8. Kunčická, L. Structural phenomena introduced by rotary swaging : A review / L. Kunčická // *Materials.* 2024. V.17. Art.466.
9. Martynenko, N. Effect of rotary swaging on mechanical and operational properties of Zn-1% Mg and Zn-1% Mg-0,1% Ca alloys / N. Martynenko, N. Anisimova, G. Rybalchenko, O. Rybalchenko, V. Serebryany, M. Zheleznyi, M. Shinkareva, A. Gorbenko, D. Temralieva, E. Lukyanova, A. Sannikov, A. Koltygin, M. Kiselevskiy, V. Yusupov, S. Dobatkin // *Metals.* 2023. V.13. Art.31386.
10. Ding, F. Strengthening mechanism of rotary-forged deformable biodegradable Zn-0,45Li alloys / Y. Zhang, X. Zhu, P. Guo, L. Yang, Q. Zhang, C. Xu, W. Sun, Z. Song // *Materials.* 2023. V.16. Art.3003.
11. Kostova, I. Synthesis, characterization and cytotoxic/cytostatic activity of La(III) and Dy(III) complexes / I. Kostova, T. Stefanova // *J. Trace Elements in Medicine and Biology.* 2010. V.24. Is.1. P.7—13.
12. Feyerabend, F. Evaluation of short-term effects of rare earth and other elements used in magnesium alloys on primary cells and cell lines / F. Feyerabend, J. Fischer, J. Holtz, F. Witte, R. Willumeit, H. Dröcker, C. Vogt, N. Hort // *Acta Biomaterialia.* 2010. V.6. Is.5. P.1834—1842.
13. Martynenko, N. Bioactivity features of a Zn-1% Mg-0,1% Dy alloy strengthened by equal-channel angular pressing / N. Martynenko, N. Anisimova, M. Shinkareva, O. Rybalchenko, G. Rybalchenko, M. Zheleznyi, E. Lukyanova, D. Temralieva, A. Gorbenko, A. Raab, N. Pashintseva, G. Babayeva, M. Kiselevskiy, Sergey Dobatkin // *Biomimetics.* 2023. V.8. Art.408.
14. ASTM G59—97(2003) ; Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements. — [S.l.] : ASTM International : West Conshohocken, PA, USA, 2006.
15. Martynenko, N. Improved mechanical properties of biocompatible Zn-1,7% Mg and Zn-1,7% Mg-0,2% Zr alloys deformed with high-pressure torsion / N. Martynenko, N. Anisimova, N. Tabachkova, G. Rybalchenko, I. Shchetinin, O. Rybalchenko, M. Shinkareva, D. Prosvirnin, E. Lukyanova, D. Temralieva, A. Koltygin, M. Kiselevskiy, S. Dobatkin // *Metals.* 2023. V.13. Is.11. Art.1817.
16. Liu, S. Dynamic recrystallization of pure zinc during high strain-rate compression at ambient temperature / D. Kent, H. Zhan, N. Doan, M. Dargusch, G. Wang // *Mater. Sci. Eng. : A.* 2020. V.784. Art.139325.
17. Поленок, М.В. Влияние интенсивной пластической деформации на механические свойства чистого цинка / М.В. Поленок, Э.Д. Хафизова, Р.К. Исламгалиев // *Frontier Mater. Techn.* 2022. Т.3—2. С.25—31.
18. Lou, D. Textural evolution and improved ductility in Zn-0,2Mg-0,8Mn (wt%) alloys at different extrusion temperatures / D. Lou, L. Wang, Y. Ren, H. Li, G. Qin // *J. Alloys Comp.* 2021. V.860. Art.158530.

19. Zhuo, X. A high-strength and high-ductility Zn-Ag alloy achieved through trace Mg addition and ECAP / X. Zhuo, L. Zhao, H. Liu, Y. Qiao, J. Jiang, A. Ma // *Mater. Sci. Eng. : A*. 2023. V.881. Art.145381.
20. Liu, S. Effects of deformation twinning on the mechanical properties of biodegradable Zn-Mg alloys / S. Liu, D. Kent, N. Doan, M. Dargusch, G. Wang // *Bioactive Mater.* 2019. V.4. P.8—16.
21. Liu, H. Evolutions of CuZn₅ and Mg₂Zn₁₁ phases during ECAP and their impact on mechanical properties of Zn-Cu-Mg alloys / H. Liu, L. Ye, K. Ren, C. Sun, X. Zhuo, K. Yan, J. Ju, J. Jiang, F. Xue, J. Bai // *J. Mater. Res. Techn.* 2022. V.21. P.5032—5044.
22. Liu, H. Evolution of Mg-Zn second phases during ECAP at different processing temperatures and its impact on mechanical properties of Zn-1,6Mg (wt.%) alloys / H. Liu, H. Huang, Y. Zhang, Y. Xu, C. Wang, J. Sun, J. Jiang, A. Ma, F. Xue, J. Bai // *J. Alloys Comp.* 2019. V.811. Art.151987.
23. Song, D. Corrosion behavior of equal-channel-angular-pressed pure magnesium in NaCl aqueous solution / D. Song, A. Ma, J. Jiang, P. Lin, D. Yang, J. Fan // *Corros. Sci.* 2010. V.52. Is.2. P.481—490.
24. Kalhor, A. Microstructure, mechanical properties, and corrosion behavior of a biodegradable Zn-1,7Mg-1Ca alloy processed by KoBo extrusion / A. Kalhor, K. Rodak, M. Tkocz, H. Myalska-Glowacka, B. Chmiela, M. Watroba, S. Boczkal, G. Junak // *Mater. Sci. Eng. : A*. 2023. V.887. Art.145771.
25. Bahmani, A. Corrosion behavior of severely plastically deformed Mg and Mg alloys / A. Bahmani, M. Lotfpour, M. Taghizadeh, W.-J. Kim // *J. Magnesium and Alloys*. 2022. V.10. Is.10. P.2607—2648.
26. Guo, P. Ultrafine- and uniform-grained biodegradable Zn-0,5Mn alloy : grain refinement mechanism, corrosion behavior, and biocompatibility in vivo / P. Guo, X. Zhu, L. Yang, L. Deng, Q. Zhang, B.Q. Li, K. Cho, W. Sun, T. Ren, Z. Song // *Mater. Sci. Eng. : C*. 2021. V.118. Art.111391.
27. Bahmani, A. Formulation of corrosion rate of magnesium alloys using microstructural parameters / A. Bahmani, S. Arthanari, S.K. Seon // *J. Magnesium and Alloys*. 2020. V.8. Is.1. P.134—149.
28. Liu, S. Effects of deformation twinning on the mechanical properties of biodegradable Zn-Mg alloys / S. Liu, D. Kent, N. Doan, M. Dargusch, G. Wang // *Bioactive Mater.* 2019. V.4. P.8—16.

УДК 669.14.018.29:538.91

ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СТАЛИ ВКС-10 ПОСЛЕ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО АЗОТИРОВАНИЯ

©2024 г. **Б.Е. Винтайкин, Т.И. Копылова, А.Е. Смирнов,
Н.А. Смирнова, Я.В. Черенков**

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

Поступила в редакцию 13 июня 2023 г.

После доработки 20 марта 2024 г. принята к публикации 12 апреля 2024 г.

Методом рентгеновской дифрактометрии поликристаллических образцов с использованием математических методов для повышения разрешающей способности получены данные о фазовом составе и истинном уширении дифракционных максимумов стали ВКС-10 на основе Fe-Cr-Ni, подвергнутой лазерной обработке с разной интенсивностью и последующему азотированию. Также исследованы закономерности формирования нитридных фаз при рассмотренных видах обработки. Установлено, что с увеличением интенсивности лазерной обработки возрастает количество твердого раствора на основе γ -Fe и оксидных фаз, а также увеличиваются ширины дифракционных линий. После азотирования появляются нитридные фазы CrN, Fe₃N, Fe₄N, их объемные доли значительно возрастают с увеличением интенсивности лазерной обработки, однако при двукратной лазерной обработке доля нитридных фаз снижается.

Ключевые слова: химико-термическая обработка; азотирование; лазерная обработка; рентгенофазовый анализ.

Стали к настоящему времени остаются наиболее распространенными и перспективными конструкционными материалами [1]. Их специфические свойства достигаются путем термической обработки (ТО) [1—3]. Так, для упрочнения стали ВКС-10 — высокопрочного и надежного сплава [4], содержащего ряд легирующих элементов (Cr, Ni, Mo), используется закалка от температуры 1010 °С и трехкратное старение (отпуск) при 510 °С [5]. В работе [6] отмечены благоприятное сочетание прочностных и пластических свойств, высокая стойкость к хрупкому разрушению. Сталь ВКС-10 предназначена для изготовления деталей авиационной техники, например зубчатых колес [7].

Для формирования специальных физико-технологических свойств поверхностного слоя деталей из стали без изменения свойств сердцевины применяют химико-термическую обработку (ХТО) [8]. Для улучшения характеристик поверхности служит азотирование. При этом поверхностный слой детали насыщается азотом с образованием азотсодержа-

щих фаз, способствующих улучшению физических свойств и механических характеристик поверхностного слоя [9—11]. Эти фазы, как правило, обеспечивают большую твердость, а иногда и коррозионную стойкость поверхности [12].

Однако во многих сталях насыщение поверхности азотом происходит медленно [13, 14]. Для ускорения этого процесса используют методы подготовки приповерхностного слоя стали. Влияние термоциклических деформаций на структуру низкоуглеродистых сталей исследовано в работе [15]. Лазерное модифицирование поверхности [16] способствует изменению структуры обработанных участков и позволяет сделать предположения о влиянии процесса деформации на процесс азотирования [17]. В результате лазерной обработки (ЛО) диффузионные процессы протекают быстрее [18, 19] из-за большого количества дефектов, образующихся при такой обработке. Лазерное упрочнение поверхности повторяющимися лазерными импульсами было выполнено и исследовано в рабо-

те [20], в ней выделен эффект закалки при ЛО поверхности (обработка поверхности, которая приводит к закалке).

Трибологические свойства углеродистых инструментальных сталей после лазерной поверхностной закалки исследованы в работах [21, 22]. Для наблюдения фазовых областей в работе [21] применяли сканирующую электронную микроскопию, но идентификацию фаз не выполняли, в этом случае необходимы дифракционные методы. При изучении фазового состава методами микроскопии, а также триботехнических свойств углеродистых инструментальных сталей после лазерного поверхностного упрочнения квази-CW волоконным лазером [21] изменения структуры дифракционными методом не исследовали, что не позволило полностью раскрыть природу упрочнения. Эффективность образования новых фаз, а также дефектов в поверхностных слоях может быть исследована методами рентгеновской дифракции. В работе [23] показано, что при ЛО в среде инертного газа могут появиться оксиды, что подтверждено в нашей работе. Однако процесс образования новых фаз с их идентификацией после ЛО, а также последующего азотирования стали ВКС-10 ранее не исследовался.

Известно, что рентгеновская дифракция — оптимальный метод для регистрации и идентификации фаз в сталях [19, 24], т.е. исследования поверхности стали ВКС-10 этим методом можно рассматривать как перспективные. Однако идентификация фаз затруднена при близком расположении дифракционных рефлексов фаз [25, 26]. Для точной идентификации фаз [25] используют математические методы повышения разрешения [27].

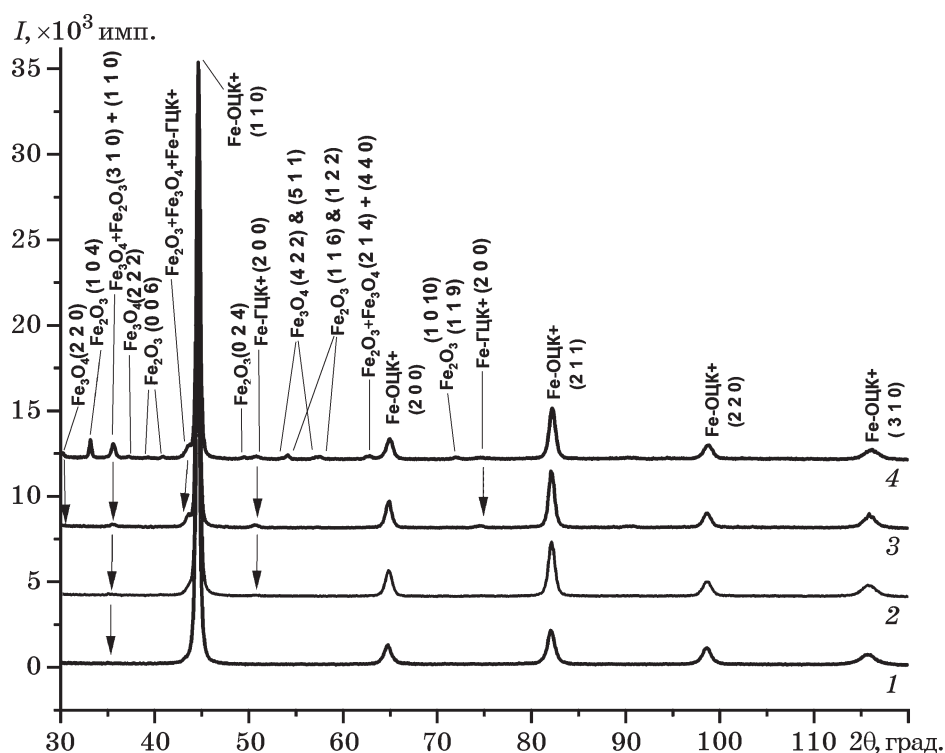
В работе [28] исследовано влияние ЛО стали ВКС-10 (13ХЗНЗМ2ВФБ-Ш) без оплавления и с оплавлением на толщину поверхностных слоев и изменение микротвердости по толщине диффузионных слоев при последующем вакуумном азотировании. Было установлено, что предварительная ЛО без оплавления поверхности при последующем азотировании обеспечивает большую эффективную толщину слоя, чем обработка с оплавлением, а также повышенную износостойкость поверхности. В этой работе фазовый состав поверхностных слоев не исследовался, хотя, несомненно, это важно для понимания физических причин упрочнения поверхностных слоев.

Настоящая работа проведена с целью получения данных о фазовом составе поверхностных слоев образцов стали на основе Fe-Cr-Ni (сталь ВКС-10) в состоянии после поверхностной обработки лазерным излучением без/с оплавлением и последующего азотирования методом рентгеновской дифракции с использованием математических методов повышения разрешающей способности.

Материалы и методика исследований. Опытные образцы стали ВКС-10 (химический состав, мас. %: Fe — основа, С 0,10—0,15; Cr 3,00—3,40; Ni 2,70—3,00; Mo 1,90—2,30; Mn 0,3—0,6; W 0,20—0,50; Si 0,17—0,31; V 0,05—0,15; Nb 0,05—0,15) после термического улучшения (закалка + высокий отпуск) по ОСТ 1 90005—91 подвергали как ЛО, так и последующему азотированию (ХТО).

Исследовали образцы в исходном состоянии, а также после ЛО по трем схемам: 1) без оплавления поверхности (при мощности лазерного излучения 1200 Вт); 2) с оплавлением (мощность 2000 Вт) и 3) с оплавлением при сканировании лазером по двум перпендикулярным направлениям (мощность 2000 Вт, при смене направления сканирования поверхность охлаждали на воздухе около 10 мин и меняли направление сканирования). Лазерную обработку проводили с использованием иттербиевого волоконного лазера ЛС-5 с длиной волны излучения 1,07 мкм в потоке аргона. Скорость обработки составила 10 мм/с, диаметр лазерного пятна — 4 мм с перекрытием соседних дорожек 0,38. Образцы в исходном состоянии и после ЛО по трем схемам дополнительно подвергали азотированию. Вакуумное азотирование осуществляли при температуре 540 °С в среде аммиака в течение 24 ч при давлении 10 кПа (80 мм рт. ст.).

Для проведения рентгеновских исследований использовали дифрактометр X'pert PANAnalytical на CuK_α -излучении в режиме $\theta/2\theta$ сканирования в диапазоне углов 20—120° с шагом 0,1° по углу 2θ при использовании изогнутого монохроматора, установленного между образцом и детектором [29]. Эффективная глубина проникновения излучения составляла 4—10 мкм, на такой глубине исследовали фазовый состав. Расшифровку рентгенограмм проводили с использованием баз данных ICDD PCPDFWIN (1997 г.) и ICSD (2014 г.). Перед проведением оценки относительных долей фаз все рентгенограммы



Фиг. 1. Рентгенограммы образцов стали ВКС-10 в диапазоне $2\theta = 30\text{--}120^\circ$: 1 — исходный; 2 — ЛО без оплавления; 3 — ЛО с оплавлением; 4 — сканирование лазером

нормировали на одинаковую интегральную интенсивность всех дифракционных максимумов (за вычетом фона).

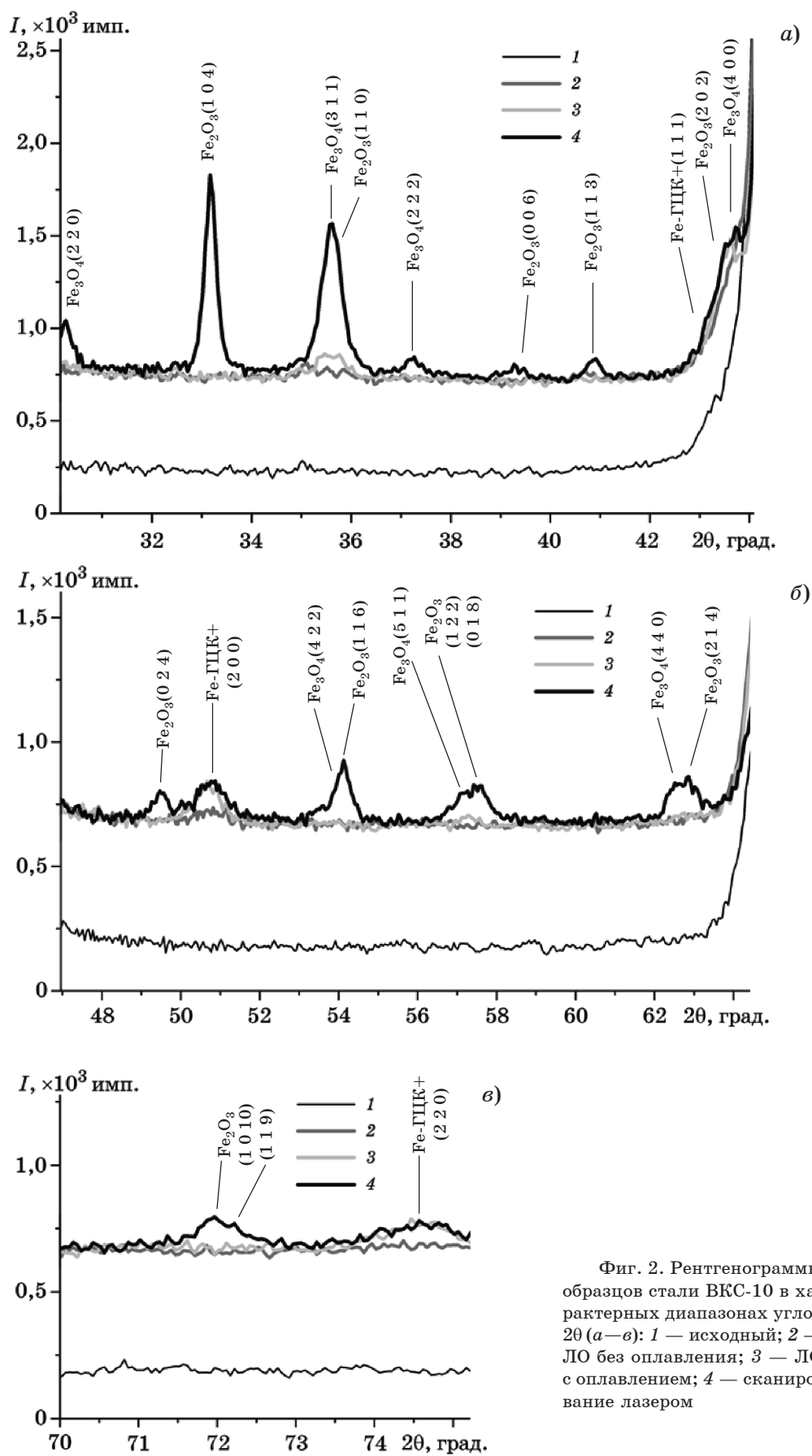
Результаты исследований и их обсуждение. Согласно анализу рентгенограмм (фиг. 1) в контрольном образце (без ЛО и ХТО) присутствует только фаза на основе твердого раствора α -Fe (далее обозначаемая как Fe-ОЦК+), легированного в основном хромом и никелем [30]; карбиды, доля которых по данным [31] очень мала, не обнаружены.

На рентгенограмме образца после ЛО без оплавления (мощность 1200 Вт) фаза Fe-ОЦК+ сохраняется доминирующей и появляются: широкий оксидный пик небольшой интенсивности Fe_3O_4 (кривая 2 на фиг. 2, а; увеличенную ширину дифракционного максимума можно объяснить тем, что вместо одного межплоскостного расстояния d появляется распределение расстояний вокруг среднего значения); пики оксида Fe_2O_3 и слабые пики (на уровне шума) аустенита (далее обозначаемого как Fe-ΓЦК+, фиг. 2, б). Окисление при ЛО в аргоне объясняется отсутствием полной изоляции образца, вследствие чего возможно небольшое неконтролируемое поступление окислительной атмосферы в зону обработки.

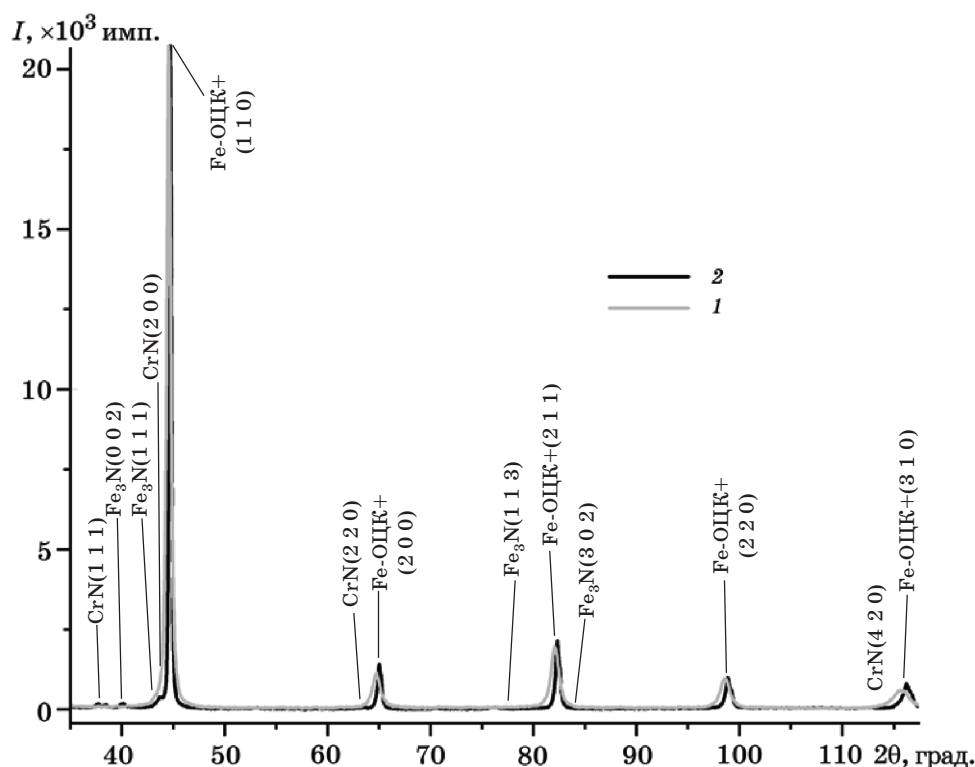
На рентгенограмме образца после ЛО с оплавлением (при мощности 2000 Вт; кривая 3 на фиг. 1) фаза Fe-ОЦК+ сохраняется и появляется большое количество слабых оксидных пиков и увеличивается интенсивность существовавших ранее, образуются более заметные пики Fe-ΓЦК+ (фиг. 2, б, в) по сравнению с ЛО без оплавления. Это согласуется с данными [32, 33] о том, что при высоких скоростях нагрева и охлаждения, собственных ЛО, при обработке сталей создаются условия для стабилизации аустенита.

После сканирования лазером по двум перпендикулярным направлениям при мощности 2000 Вт (кривая 4 на фиг. 1) интенсивности пиков всех оксидных фаз сильно возрастают (см. фиг. 2) по сравнению с ЛО с оплавлением и появляется множество новых слабых оксидных (Fe_3O_4 и Fe_2O_3) пиков. Образуется новый пик фазы Fe-ΓЦК+ (фиг. 2, а). Такие результаты можно объяснить увеличением интенсивности окисления и большей стабилизацией фазы Fe-ΓЦК+, которым способствует увеличение в два раза длительности лазерного воздействия и, тем самым, суммарной энергии лазерного излучения при сканировании [32, 33].

На фиг. 3 представлены рентгенограммы образцов в исходном состоянии и после азо-



Фиг. 2. Рентгенограммы образцов стали ВКС-10 в характерных диапазонах углов 2θ (а–в): 1 — исходный; 2 — ЛО без оплавления; 3 — ЛО с оплавлением; 4 — сканирование лазером



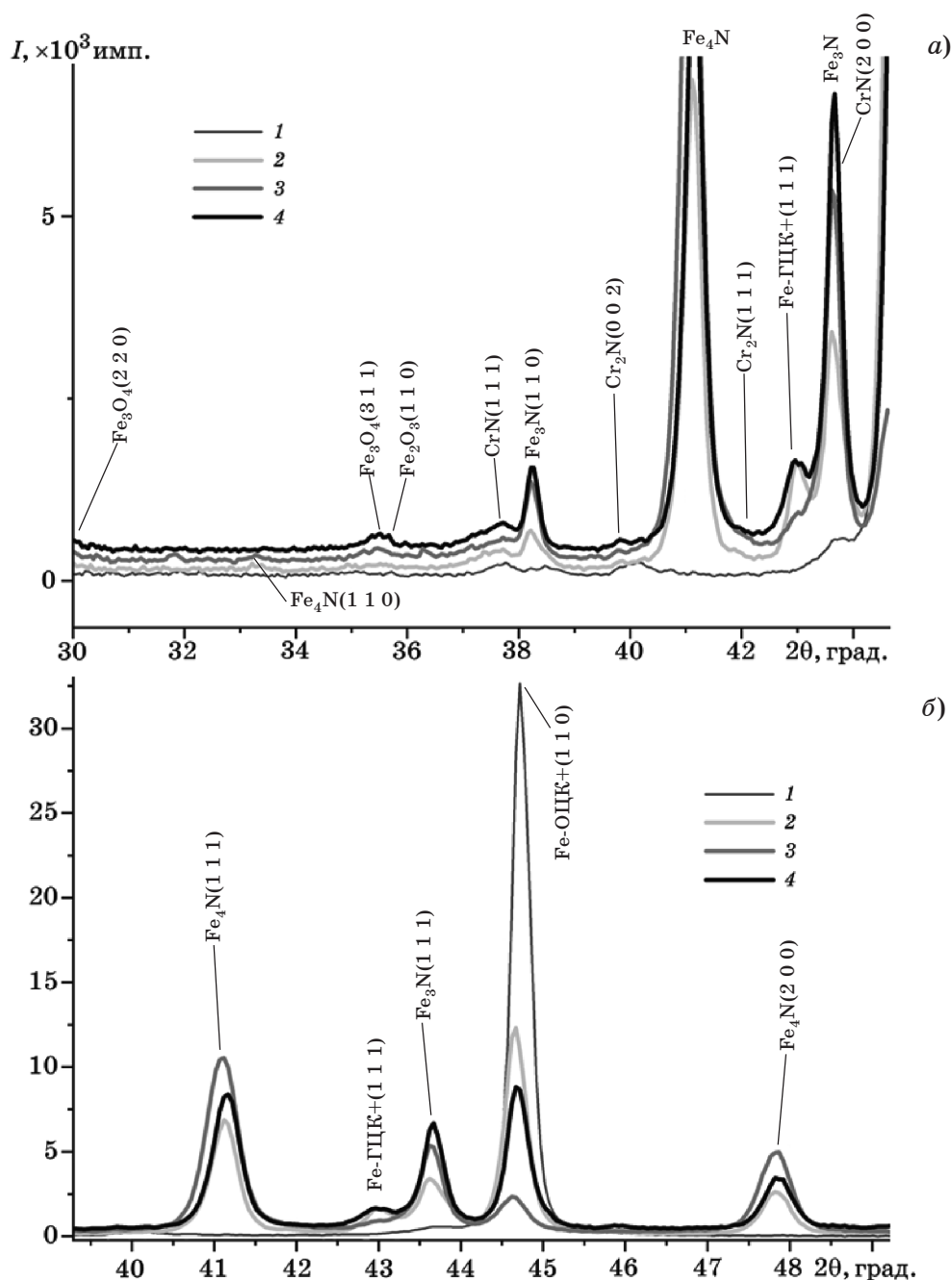
Фиг. 3. Рентгенограммы образцов стали ВКС-10: 1 — исходный; 2 — после азотирования

тирования. Из сравнения рентгенограмм видно, что после азотирования пики α -фазы смещаются вправо (увеличивается угол 2θ) и сужаются по сравнению с исходным образцом. Это можно объяснить тем, что увеличение параметра решетки из-за внедрения атомов азота меньше, чем его уменьшение из-за перехода хрома в нитриды при длительном азотировании стали при 540 °С. Также появляются слабые пики фаз CrN, Fe₃N (фиг. 3).

После ЛО без оплавления и вакуумного азотирования увеличивается (по сравнению с азотированием без ЛО) количество нитридных (Fe₄N, Fe₃N и CrN) и оксидных (Fe₂O₃ и Fe₃O₄) пиков и повышается интенсивность пиков фаз CrN, Fe₃N, Fe₄N (см. кривую 2 на фиг. 4); обнаружено несколько пиков твердого раствора Fe-ГЦК+. Как было отмечено ранее, ЛО приводит к стабилизации остаточного аустенита, который должен распадаться при температуре азотирования. Но этого не происходит, потому что азот является γ -стабилизатором [34]. Таким образом, результатом ЛО и последующего азотирования является стабилизация остаточного аустенита [35]. В то же время интенсивность пиков фазы Fe-ОЦК+ сильно уменьшается, а ширина их увеличивается (что свидетельствует

о появлении неоднородных деформаций в этой фазе или уменьшении размеров областей когерентного рассеяния из-за увеличения, по видимому, концентрации дефектов), но положение пиков на рентгенограмме остается неизменным (кривая 2 на фиг. 4). Этот фазовый состав соответствует глубине 4—10 мкм от поверхности образца, что существенно меньше толщины азотированного слоя (300 мкм) [28].

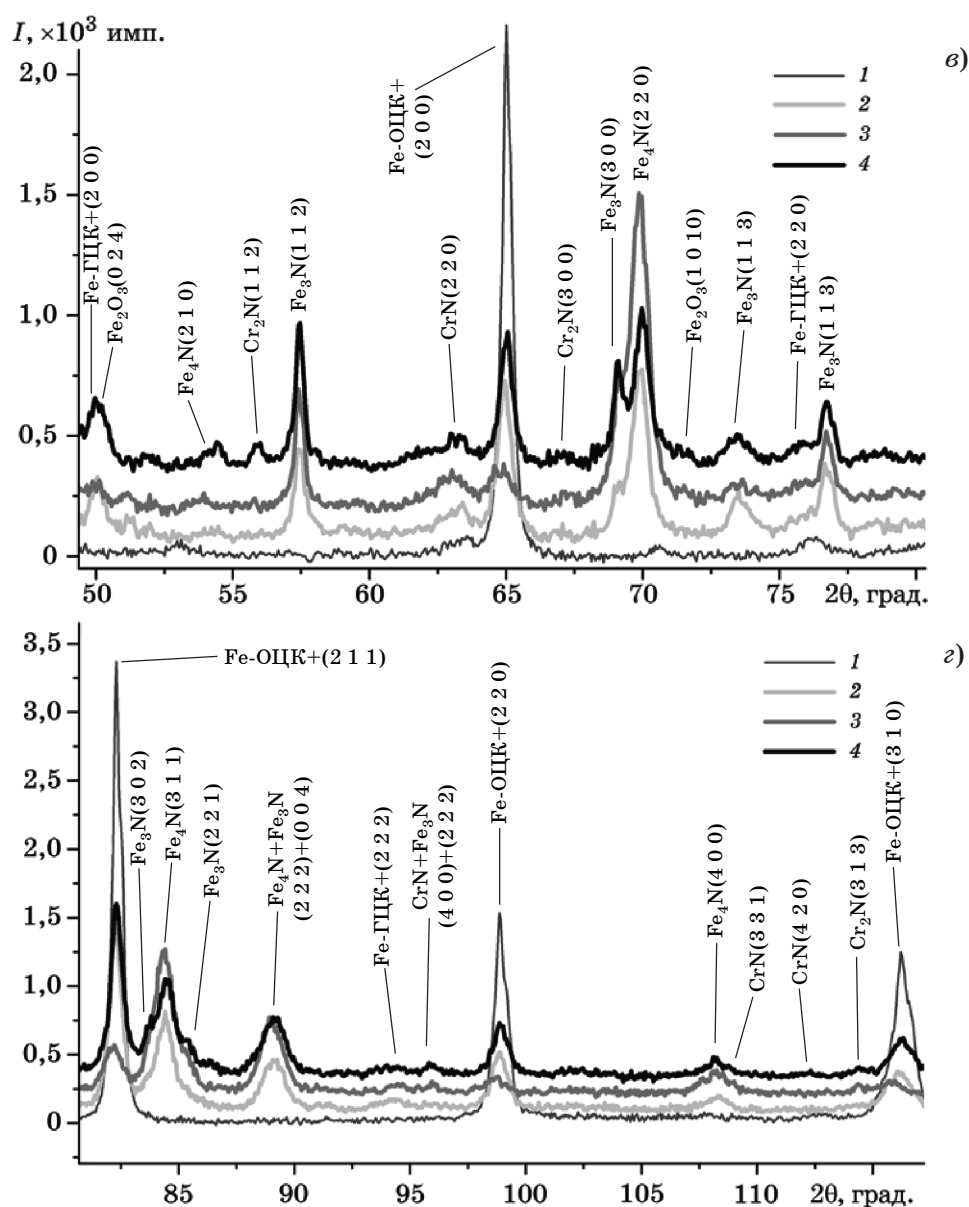
Анализ рентгенограммы после ЛО с оплавлением и азотирования показал, что доля фазы Fe-ОЦК+ значительно уменьшилась (по сравнению с образцом после ЛО без оплавления) и некоторые ее пики оказались на одном уровне с шумом (кривая 3 на фиг. 4, б—г). Ширина пиков увеличивается, что происходит либо из-за появления сильных неоднородных деформаций в этой фазе, либо из-за сильного уменьшения размеров областей когерентного рассеяния, по-видимому, вследствие увеличения концентрации дефектов и уменьшения размеров кристаллитов при оплавлении и последующей кристаллизации. Интенсивности пиков нитридов становятся самыми большими на данной рентгенограмме, помимо этого появляются пики нитридов Cr₂N. Объемные доли нитридов железа



и хрома также продолжают увеличиваться (по сравнению с образцом после ЛО без оплавления). Этот фазовый состав соответствует глубине 4—10 мкм от поверхности образца.

На рентгенограмме образца после сканирования лазером по двум направлениям и азотирования наблюдается другая, по сравнению с ранее рассмотренным образцом (ЛО с оплавлением), картина: интенсивность пиков фазы Fe-ОЦК+ больше, а ширина ее пиков меньше, интенсивность пиков нитридных фаз меньше (кривая 4 на фиг. 4). Это можно объяснить тем, что обработка со сканированием по двум направлениям приводит к

частичному отжигу/отпуску материала, заживлению дефектов фазы Fe-ОЦК+ и, как следствие, к уменьшению коэффициента диффузии. Также можно отметить небольшое увеличение интенсивности пиков оксидов и твердого раствора на основе Fe-ГЦК+. Несмотря на то, что азотирование выполняли в восстановительной среде аммиака, относительно низкая температура азотирования (540 °С) не позволяет восстановить полностью оксидные фазы, сформированные при ЛО. Фазы карбидов не были обнаружены после всех изученных обработок из-за малого содержания углерода в исходном образце.



Фиг. 4. Рентгенограммы образцов стали ВКС-10 в характерных диапазонах углов 2θ (а—б): 1 — азотирование в исходном состоянии; 2 — ЛО без оплавления и азотирование; 3 — ЛО с оплавлением и азотирование; 4 — сканирование лазером и азотирование

Таким образом, показано увеличение интенсивности пиков азотсодержащих фаз (свидетельствующее об увеличении их количества) при азотировании после ЛО, что свидетельствует об ускорении последующего азотирования, по-видимому, в результате формирования более дефектной структуры, диффузия азота в которой протекает быстрее.

Выводы. 1. В поверхностных слоях образцов стали ВКС-10 при повышении мощности лазерной обработки (с 1200 до 2000 Вт) происходит увеличение объемных долей твердого раствора на основе Fe-ΓЦК, так как лазерной обработке свойственны высокие

скорости нагрева и охлаждения, создающие условия для стабилизации аустенита и оксидных фаз (из-за незначительного проникновения кислорода в защитную среду (аргон) и увеличения скорости окисления при более интенсивном нагреве поверхности).

2. Обнаружены пики фаз CrN, Fe₃N после вакуумного азотирования, причем доля нитридов на расстоянии 0—10 мкм от поверхности растет при увеличении интенсивности воздействия (вначале без лазерной обработки, далее 1200 Вт (лазерная обработка без оплавления) и 2000 Вт (лазерная обработка с оплавлением)), что сопровождается ушире-

нием дифракционных пиков фазы на основе твердого раствора Fe-ОЦК, вызванного, по-видимому, ростом количества дефектов в областях этой фазы и ослаблением интенсивности пиков этой фазы из-за уменьшения ее доли после вакуумного азотирования.

3. После лазерной обработки с оплавлением и азотирования наблюдается сильное уменьшение относительной интенсивности и увеличение ширины пиков фазы на основе твердого раствора Fe-ОЦК, что является следствием формирования структуры с большим количеством дефектов и уменьшения размеров кристаллитов при оплавлении и кристаллизации при лазерной обработке; нитриды железа становятся основной фазой.

4. После двойного сканирования лазером и азотирования интенсивности нитридных пиков уменьшаются, а интенсивности пиков фазы на основе твердого раствора Fe-ОЦК увеличиваются по сравнению с однократной обработкой лазером с оплавлением и азотированием, а ширины пиков уменьшаются, что является следствием формирования структуры с меньшим количеством дефектов из-за их залечивания при лазерной обработке со сканированием.

5. При увеличении интенсивности однократного лазерного воздействия при последующем азотировании увеличивается объемная доля нитридных фаз, но при этом незначительно увеличивается и доля нежелательных оксидных фаз. Полного восстановления оксидных фаз, сформированных при лазерной обработке, не происходит, так как азотирование проводится при сравнительно низкой температуре (540 °C) в восстановительной атмосфере аммиака. Доля фазы на основе Fe-ГЦК, сформировавшаяся после лазерной обработки, при азотировании не изменяется, по-видимому, из-за стабилизирующего действия азота.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shlyamnev, A.P.* Corrosion-resistant, heat-resistant and high-strength steels and alloys : Reference / A.P. Shlyamnev, T.V. Svistunova, R.B. Lapshina, N.A. Sorokina, V.I. Motorin, V.I. Stolyarov, S.D. Bogolyubsky, N.N. Kozlova, A.F. Edneral. — М. : Intermet Engineering. 2000.
2. *Shevchenko, S.Yu.* Prospects of hardening of steels and alloys in a high-pressure gas environment / S.Yu. Shevchenko, A.E. Smirnov, Wai Yan Min Htet, Yu.N. Rozhkova, D.P. Sleptsova // Metal Sci. Heat Treat. 2020. V.62. №1—2. P.139—144. DOI : 10.1007/s11041-020-00526-z.

3. *Fakhurtdinov, R.S.* Influence of heat treatment on the structure and properties of austenitic-ferritic stainless steel 03Kh24N8AD2M3 / R.S. Fakhurtdinov [et al.] // Inorganic Mater. : Applied Res. 2022. V.13. №1. P.186—193. DOI : 10.1134/S2075113322010117.
4. *Markova, E.S.* Martensitic aging steels — new promising materials for GTD shafts / E.S. Markova, N.G. Pokrovskaya, A.B. Shalkevich, V.I. Gromov // Aviation Mater. Technologies. 2012. №S. P.81—84.
5. *Kuksenova, L.I.* The influence of vacuum chemical and thermal treatment on the wear resistance of VKS-7 and VKS-10 steels / L.I. Kuksenova, S.A. Gerasimov, M.S. Alekseeva, V.I. Gromov // Aviation Mater. Technol. 2018. V.1. №50. P.3—8. DOI : 10.18577/2071-9140-2018-0-1-3-8.
6. *Gerasimov, S.A.* Structure and wear resistance of nitrided structural steels and alloys / S.A. Gerasimov, L.I. Kuksenova, V.G. Lapteva. — М. : Publ. House of Bauman Moscow State Techn. Univ. 2012.
7. *Kablov, E.N.* Developments of VIAM for gas turbine engines and installations / E.N. Kablov // Wings of the Motherland. 2010. №4. P.31—33.
8. *Smirnov, A.E.* Use of combined methods of successive carburizing and nitriding of martensitic steels in low-pressure atmospheres / A.E. Smirnov, M.Yu. Semenov, A.S. Mokhova, G.S. Seval'nev // Metal Sci. Heat Treat. 2020. V.62. №1—2. P.127—132. DOI : 10.1007/s11041-020-00524-1.
9. *Xi, Y.-T.* Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic stainless steel using plasma nitriding at low temperature / Y.-T. Xi, D.-X. Liu, D. Han // Surf. Coat. Technol. 2008. V.202. №12. P.2577—2583. DOI : 10.1016/j.surfcoat.2007.09.036.
10. *Куксенова, Л.И.* Структура поверхности слоев сталей и износостойкость после разных условий азотирования / Л.И. Куксенова, В.Г. Лаптева, М.С. Мичугина, Е.В. Березина // Методы упрочнения поверхностей деталей машин. — М. : Красанд, 2008. С.341.
11. *Герасимов, С.А.* Влияние нанокристаллической фазы нитридов железа на износостойкость азотированной стали 38Х2МЮА / С.А. Герасимов, В.С. Крапошин, И.В. Лисоцкий, Е.В. Березина, В.Г. Лаптева, Л. И. Кусенова // Тр. Всерос. науч.-техн. конф. «Машиностроительные технологии». — М. : Изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. С.216—218.
12. *Smirnov, A.E.* Technological possibilities of different nitriding techniques for saturation of heat-resistant steels of martensitic class / A.E. Smirnov, L.P. Fomina, M.Yu. Semenov, A.S. Mokhova // Metal Sci. Heat Treat. 2021. V.63. №7—8. P.437—443. DOI : 10.1007/s11041-021-00708-3.
13. *Герасимов, С.А.* Азотирование конструкционных сталей триботехнического назначения и комплексная оценка качества обработки / С.А. Герасимов, Л.И. Куксенова, М.С. Алексеева, М.А. Бахирев // Митом. 2020. №2. С.18—25.
14. *Алексеева, М.С.* Влияние газобарического азотирования на свойства стали мартенситного класса / М.С. Алексеева, М.А. Гресс, С.П. Щербаков, С.А. Герасимов, Л.И. Куксенова // Митом. 2017. №8. С.52—56.
15. *Afanashev, V.K.* Use of thermocycling deformation for raising the operating properties of low-carbon steel / V.K. Afanashev, M.V. Popova // Metallurgy and

- Heat Treatment of Metals. 2022. №12. P.3—9. DOI : 10.30906/mitom.2022.12.3-9.
16. Brover, G. Features of structure formation and formation of properties of steels during laser acoustic treatment / G. Brover, E.E. Shcherbakova // Meteorologist. 2023. №6. P.59—65. DOI : 10.52351/00260827_2023_06_59.
 17. Polikevich, K.B. Grain-boundary nitrogen diffusion model in multilayer materials / K.B. Polikevich, A.I. Plokhikh, L.P. Fomina, V.E. Putyrskii // J. Physics : Conf. Ser. 2021. V.1990. №1. DOI : 10.1088/1742-6596/1990/1/012004.
 18. Gavrilov, D.I. The effect of laser surface modification on the physico-mechanical and tribological properties of stamped steel / D.I. Gavrilov, A.V. Zhdanov, I.V. Belyaev // Polzunovsky Bull. 2022. V.2. №4. P.14—18. DOI : 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.4.2.002.
 19. Sarkar, S. Analysis of temperature and surface hardening of low carbon thin steel sheets using Yb-fiber laser / S. Sarkar, M. Gopinath, S.S. Chakraborty, B. Syed, A.K. Nath // Surf. Coat. Technol. 2016. V.302. P.344—358. DOI : 10.1016/j.surfcoat.2016.06.045.
 20. Nath, A.K. Theoretical and experimental study on laser surface hardening by repetitive laser pulses / A.K. Nath, A. Gupta, F. Benny // Surf. Coat. Technol. 2016. V.206. №8—9. P.2602—2615. DOI : 10.1016/j.surfcoat.2011.11.019 .
 21. Sidashov, A.V. Study of the phase composition and tribological properties of carbon tool steels after laser surface hardening by quasi-CW fiber laser / A.V. Sidashov, A.T. Kozakov, S.I. Yares'ko, N.G. Kakovkina, D.S. Manturov // Surf. Coat. Technol. 2020. V.385. №12.5427. P.1—13 DOI : 10.1016/j.surfcoat.2020.125427.
 22. Almuslet, N.A. Hardening enhancement for carbon steel using high power CO₂ laser / N.A. Almuslet, A.A. Alshake // J. Multidisciplinary Eng. Sci. Technol. (JMEST). 2015. V.2. №2. P.9—13.
 23. Filatov, I. Enhancing the pitting resistance of AISI 430 stainless steel by laser treatment / I. Filatov [et al.] // Optical and Quantum Electronics. 2023. V.55. №323. DOI : 10.1007/s11082-023-04594-2.
 24. Shpis, H.J. Controlled nitriding / H. J. Shpis [et al.] // Metal Sci. Heat Treat. 2004. V.46. №7—8. P.272—276.
 25. Vintaikin, B.E. The peculiarities of the structure of the Ni-40Cr-3,5Al alloy during nitriding / B.E. Vintaikin [et al.] // Physics of Metals and Metallography. 2022. V.123. №8. P.768—774. DOI : 10.1134/s0031918x22080166.
 26. Tsvetkova, E.V. Nitriding of steels of different structural classes produced by laser additive technologies / E.V. Tsvetkova, K.O. Bazaleeva, I.S. Chekin, O.G. Klimova-Korsmik, A.S. Zhidkov // Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2020. V.63. №1. P.63—70. DOI : 10.17073/0368-0797-2020-1.
 27. Vintaikin, B. E. Separation of instrumental broadenings and the $K_{\alpha 2}$ component and the K_{α} doublet on two-dimensional maps of the X-ray scattering intensity distribution by direct variational methods / B.E. Vintaikin, R.N. Kuz'min // Cristallografiya. 1986. V.31. P.656—660.
 28. Смирнов, А.Е. Вакуумное азотирование теплостойкой стали после лазерной обработки / А.Е. Смирнов, Н.А. Смирнова, А.В. Пересторонин, Г.С. Севальнев // Митом. 2024. №2. С.16—22.
 29. Vintaikin, B.E. Features of surface phase formation during case-hardening of iron- and titanium-based alloys / B.E. Vintaikin, A.V. Kamynin, V.S. Kraposhin, A.E. Smirnov, K.V. Terezanova, S.A. Cherenkova, V.I. Sheykina // J. Physics : Conf. Ser. 2017. №918. P.1—6.
 30. Smirnov, A.E. Control of phase composition of complexly alloyed high-temperature steels under vacuum carburizing and quenching / A.E. Smirnov // Metal Sci. Heat Treat. 2021. V.62. №9—10. P.586—593.
 31. Дворецков, Р.М. Исследование фазового состава диффузионного слоя теплостойкой стали ВКС10-У-III / Р.М. Дворецков, Н.А. Курпякова, Н.А. Колмыкова, Ф.Н. Карачевцев // Труды ВИАМ : Науч.-техн. журнал. 2015. №10. С.24—31.
 32. Григорьянц, А.Г. Методы поверхностной лазерной обработки : учеб. пособ. / А.Г. Григорьянц, А.Н. Сафонов. — М. ; Берлин : Директ-Медиа, 2021. 192 с.
 33. Завестовская, И.Н. Кристаллизация металлов в условиях сверхбыстрого охлаждения при обработке материалов ультракороткими лазерными импульсами / И.Н. Завестовская, А.П. Канавин, Н.А. Менюкова // Оптический журнал. 2009. Т.75. №6. С.13—19.
 34. Гудремон, Э.А. Специальные стали : в 6 т. Т.1 / Э.А. Гудремон ; 2-е изд. — М. : Металлургия, 1966. 734 с.
 35. Цветкова, Е.В. Влияние структурного состояния, формирующегося в процессе прямого лазерного выращивания, на параметры азотированного слоя мартенситной стали 25X13N2 / Е.В. Цветкова, К.О. Базалева, А.Е. Смирнов, И.С. Чекин, А.С. Жидков // Металлы. 2020. №4. С.93—100. — (Tsvetkova, E.V. Effect of the structural state formed during laser melting deposition on the parameters of a nitrided layer on 25Kh13N2 martensitic steel / E.V. Tsvetkova, A.E. Smirnov, I.S. Chekin [et al.] // Russian Metallurgy (Metally). 2020. V.2020 №7. P.792—798. DOI : 10.1134/S0036029520070150.)

УДК 669.15-194.2:621.785.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЛИТЕЛЬНОСТИ НАГРЕВА ПОД ЗАКАЛКУ И СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И ТВЕРДОСТЬ СТАЛЕЙ Fe-13%Cr, ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ¹

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

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

E-mail: mvk@imet.ac.ru

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

Поступила в редакцию 14 декабря 2023 г.

После доработки 27 февраля 2024 г. принята к публикации 5 марта 2024 г.

Исследованы микроструктура, фазовый состав и твердость трех модельных азотсодержащих сталей 13Cr-(0,02—0,2)C-(0,09—0,14)N с разными содержаниями углерода и азота, в том числе микролегированных ванадием и ниобием, в состоянии после горячей пластической деформации прокаткой с последующей закалкой от разных температур. Проанализировано влияние скорости охлаждения при закалке (в воду, в масло, на воздухе) и влияние длительности выдержки при нагреве под закалку в интервале температур 900—1150 °С на структурно-фазовое состояние и твердость сталей. Результаты сопоставлены между собой (оценка влияния содержания C, N, V, Nb) и с литературными данными исследований сталей системы 13Cr-(0,14—0,5)C-(0—0,08)N после закалки по нескольким режимам. Выявлены особенности влияния содержания элементов карбидо- и нитридообразователей и вариаций режимов закалки на рост размера зерна при нагреве и образование остаточного аустенита, прирост и снижение твердости. Подтвержден ранее наблюдавшийся на сталях системы 13Cr-(0,14—0,5)C эффект влияния скорости охлаждения при закалке на положение максимума твердости на температурной шкале у двух изученных мартенситных сталей и показано, что ферритно-мартенситная сталь с содержанием ~40% феррита нечувствительна к скорости охлаждения. Предложены (по критериям размера зерна, твердости, отсутствия цепочек частиц избыточных фаз по границам зерен, отсутствию трещин при закалке) режимы закалки (температура, длительность выдержки, среда охлаждения) для трех азотсодержащих сталей (мартенситно-ферритная Cr-C-N-V и две мартенситные стали Cr-C-N-V/(V+Nb)).

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

Легирование азотом повышает у коррозионно-стойких сталей прочностные свойства, стабилизирует аустенит, подавляя образование феррита и σ -фазы, позволяет заменить карбиды $Me_{23}C_6$ нитридами MeX , повышает стойкость к коррозии и износу [1—7]. Его введение в полностью ферритные стали невозможно, ограничено возможно в мартенситные стали, а лучший эффект достигается для сталей аустенитного класса. Это обусловлено типом их кристаллических решеток (ОЦК, ОЦТ и ГЦК). Усвоение азота тверды-

ми растворами на основе железа повышается в случае легирования их хромом, марганцем, молибденом, ванадием, ниобием, тогда как углерод, кремний, никель снижают его [8]. Как отмечал М. Speidel [4], за частую единственная цель легирования коррозионно-стойких сталей дорогостоящим никелем — стабилизация в них аустенита. К наиболее недорогим из коррозионно-стойких относятся мартенситные стали² системы 13%Cr-C, прочностные свойства которых определяются процессами выделения и растворения кар-

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

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

бидов при термической обработке. Растворимость азота в них невелика [9—11]. Поэтому, если для легированных марганцем аустенитных сталей возможна высокая степень замещения углерода азотом при сохранении аустенитной структуры, что благотворно влияет на их коррозионную стойкость и прочностные характеристики [12—14], то вопрос о возможности эффективного легирования азотом сталей 13% Cr-C,N для обеспечения у них хорошего комплекса свойств остается открытым. Повышение в них содержания азота при выплавке и кристаллизации под высоким давлением азота возможно [15], однако структура такой стали со сверхравновесной концентрацией азота из-за «перенапряженной» азотом кристаллической решетки мартенсита не реализует высокопрочное состояние, ее разрушение при растяжении происходит сразу на выходе из упругой области деформации.

Данная публикация — продолжение работ по материалам выполненных нами ранее исследований структуры и твердости трех модельных сталей на основе 13% Cr с разными содержаниями углерода и азота, в том числе микролегированных ванадием и ниобием (13% Cr-C,N-V,Nb), выплавленных при атмосферном давлении азота [16, 17]. При этом в исследовании [16] получены сведения о расчетном фазовом составе, температурах A_{c1} и A_{c3} , предварительно оценены температуры растворения при нагреве избыточных фаз в аустените. Традиционные стали 13% Cr-C закаливают на мартенсит из аустенитной области и подвергают последующему низкому, либо высокому отпуску [18]. Соответственно в работе [17] исследовали влияние температуры нагрева под закалку в масло металла этих же плавок на их структурно-фазовое состояние и твердость. Было показано, что обусловленный растворением

в аустените частиц избыточных фаз прирост твердости сталей 13% Cr-C,N-V,Nb существенно выше, чем у традиционных мартенситных сталей 13% Cr-C; максимум твердости достигается после более низких температур нагрева под закалку. Высокий уровень твердости в сочетании со структурой, в которой отсутствуют цепочки карбидов или (карбо)нитридов по границам бывших аустенитных зерен, у них обеспечивается после закалки в масло с температур от 1000 до 1100 °С. При этом появление трещин после ряда закалок выявило необходимость оптимизации режимов данной термической обработки. С учетом изложенного данная работа выполнялась с целью оценки влияния параметров «длительность выдержки при нагреве под закалку» и «скорость охлаждения при закалке» на структурно-фазовое состояние сталей 13% Cr-C,N-V,Nb.

Материал и методика исследования.

Материал. Плавки экспериментальных сталей Fe-13% Cr-C,N (табл. 1) проведены в лабораторной открытой индукционной печи. Слитки стали после отрезания донной и избыточной частей подвергали отжигу при ~1200 °С (охлаждение с печью). Их деформировали ковкой при 1175—1000 °С (охлаждение на воздухе). Далее после нагрева до 1150 °С поковки прокатывали на полосы толщиной 14—15 и шириной 80—90 мм.

Из горячекатаного металла вырезали образцы для экспериментов по изучению влияния разных скоростей закалки и длительностей нагрева под закалку. Поскольку данные [16, 17] показали, что структура сталей плавок 1, 2 и 4 представляет собой мартенсит отпуска (полный распад на феррит и фазы карбидов, нитридов, карбонитридов), нагревы проводили в интервале температур от 900 до 1150 °С с шагом в 50 °С. В данной работе проведено сравнение вариантов закал-

Таблица 1

Химический состав исследованных сталей (Fe — основа)

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

*Нумерация плавок та же, что в первой статье на данную тему (см. [16]).

ки в трех традиционных средах (вода, масло, воздух)³ с выдержкой при нагреве 20 мин. Металл образцов плавки 1, содержащий кроме мартенсита пластичный феррит [17], был закален в масло и в воду; металл мартенситных сталей [17] плавки 2 и 4 закаливали на воздухе (нормализация) и в масло. Для оценки влияния длительности нагрева под закалку были выбраны выдержки в течение 20, 40 и 60 мин.

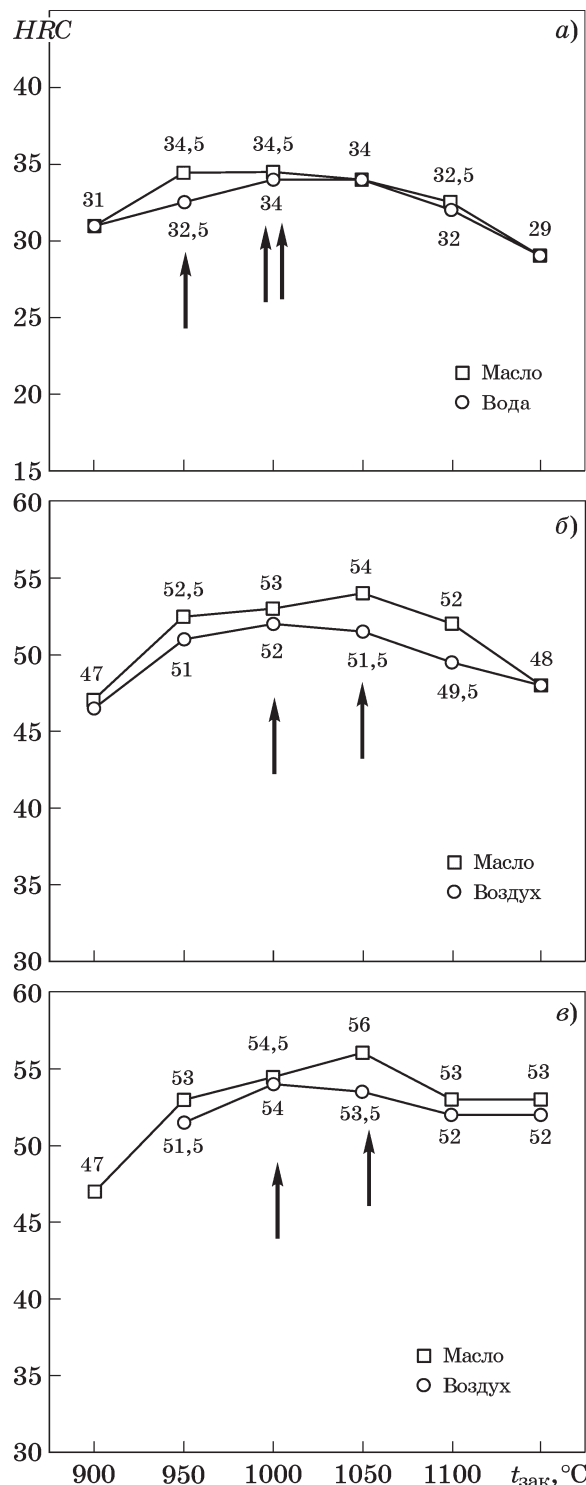
Методы исследования. Шлифы приготавливали полировкой на шлифовальной бумаге (автоматическая шлифовальная машина Saphir 250) и на сукне с алмазной эмульсией. Микроструктуру шлифов выявляли химическим травлением (раствор: 3 ч. HCl + 1 ч. HNO₃ + 1 ч. глицерина) и исследовали на световом микроскопе Olympus GX51.

Твердость измеряли по Роквеллу согласно ГОСТ ИСО 6508—86 под нагрузкой 1,5 кН (150 кгс). Число отпечатков составляло не менее 10 на образец.

При проведении рентгеновского фазового анализа⁴ съемку дифрактограмм осуществляли на образцах размером 10×10×8 мм, предварительно подвергнутых шлифовке и последующей электрополировке. Для съемки в атмосферной среде использовали 2θ-горизонтальный рентгеновский дифрактометр HZG 4 и β-фильтрованное кобальтовое излучение. Спектры обрабатывали с помощью стандартного программного обеспечения дифрактометра. Идентификацию кристаллических фаз проводили по базе данных порошковых дифрактограмм ICDD 2004 г. Параметры съемки были следующие: радиус гониометра 185 мм, скорость съемки 2°/мин, шаг 0,02°; спектры записывались в режиме непрерывного сканирования с ускоряющим напряжением 35 кВ и силой тока накала 20 мА.

Результаты исследований. Оценка влияния скорости заковки на структуру и твердость сталей. Для мартенситных сталей очень важен выбор скорости охлаждения из аустенитной области высокотемпера-

турного нагрева. Чем выше скорость охлаждения, тем лучше фиксируется состояние твердого раствора, насыщенного атомами элементов внедрения. При низкой скорости ох-



Фиг. 1. Влияние скорости охлаждения в разных средах от температуры в интервале 900—1150 °C (выдержка при температуре нагрева 20 мин) на твердость сталей плавки 1 (а), 2 (б) и 4 (в). Стрелками отмечены пики твердости при разных скоростях охлаждения

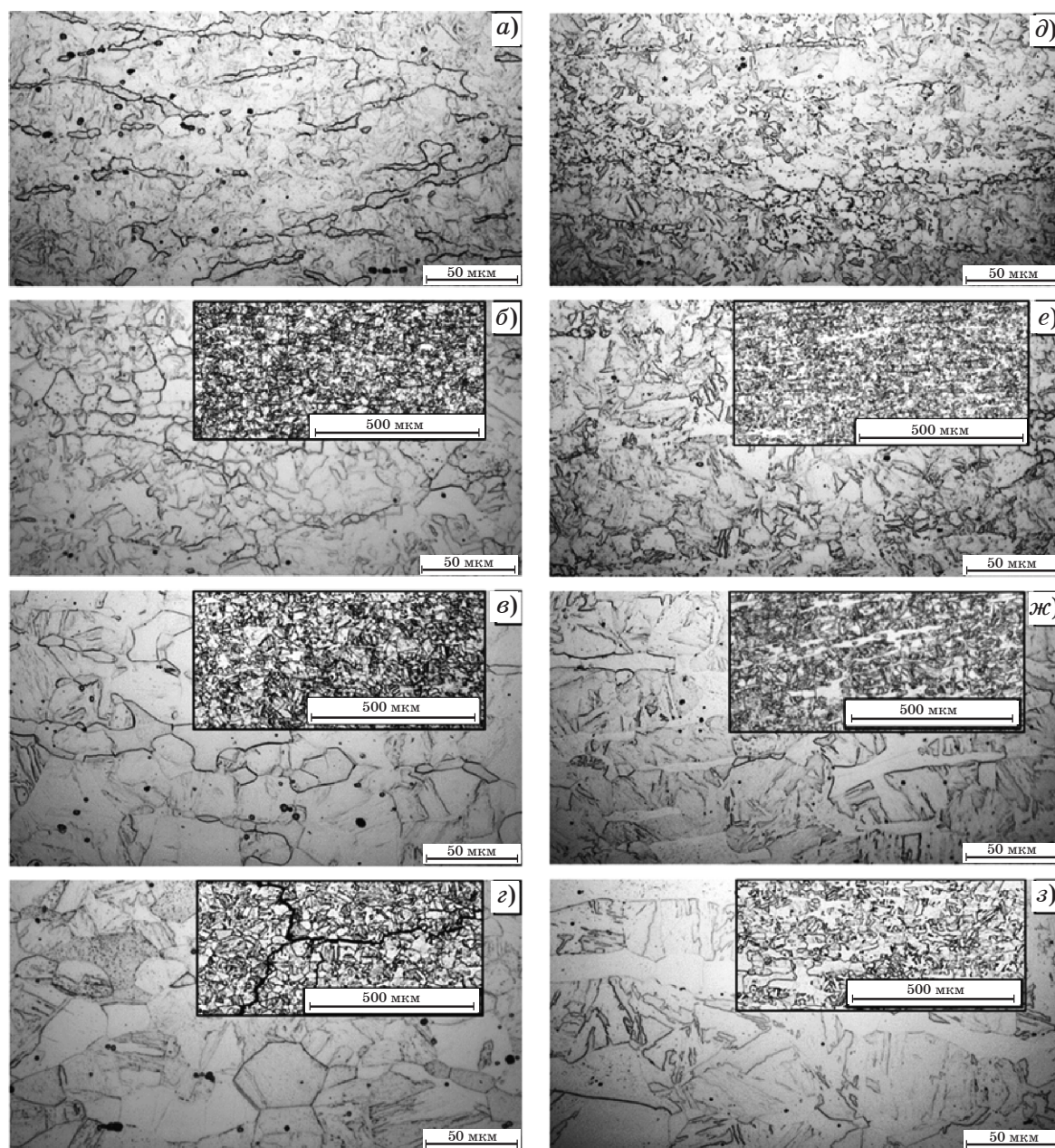
³Результаты эксперимента по закалке в масло получены ранее [17], поэтому в данной работе они использованы для сравнения.

⁴Авторы выражают благодарность канд. техн. наук А.А. Ашмарину за проведение рентгеноструктурного микроанализа.

лаждения крупногабаритных заготовок возможна реализация в некоторой степени процессов выделения частиц с участием углерода и азота. В то же время при очень высокой скорости заковки возможно растрескивание материала со структурой высокопрочного мартенсита из-за высоких внутренних напряжений. Наиболее скоростной из традиционных термических обработок является заковка в воду ($600\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$), более медленное охлаждение происходит при заковке в масло ($\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$) и самой медленной является заковка на воздухе ($\sim 15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$). Охлаждение

с печью не может быть заковкой, так как при этом металл достаточно долго находится в интервале температур распада твердого раствора. Существуют также варианты охлаждения в водно-воздушной смеси, в соляном расплаве, в жидком азоте.

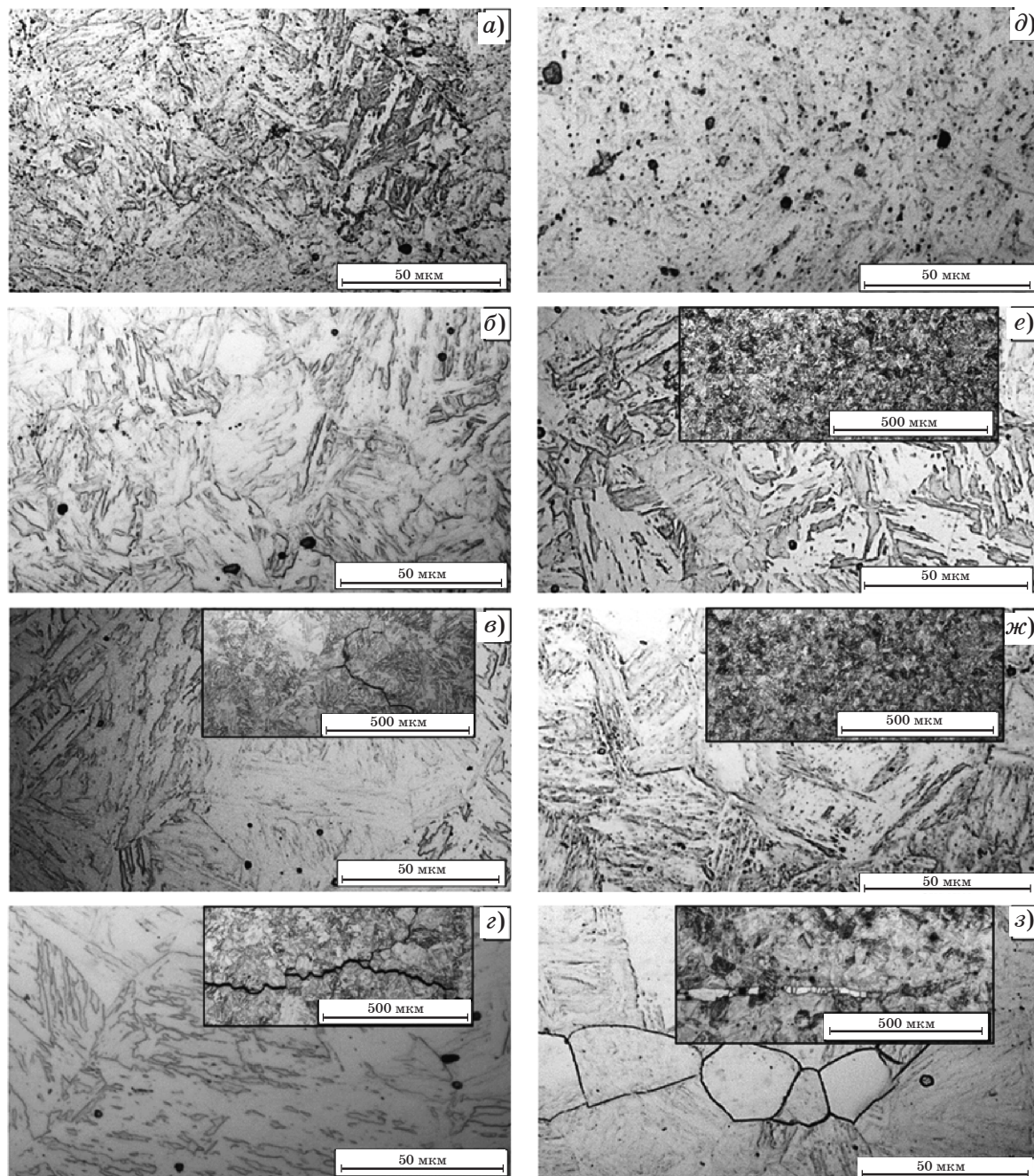
Результаты измерений твердости после заковки с разной скоростью сталей плавки 1, 2 и 4 представлены на фиг. 1. Ферритно-мартенситная сталь плавки 1 проявила низкую чувствительность к скорости охлаждения (фиг. 1, а). У мартенситных сталей плавки 2 и 4 в интервале температур нагрева



Фиг. 2. Ферритно-мартенситные микроструктуры образцов стали плавки 1, закаленных в воду (левая колонка, а—г) и в масло (правая колонка, д—з) после выдержки 20 мин при температуре нагрева, $^{\circ}\text{C}$: а, д — 950; б, е — 1000; в, ж — 1050; г, з — 1150

под закалку 950—1100 °С более высокой твердостью характеризуются образцы, закаленные с более высокой скоростью, т.е. в масло (фиг. 1, б, в). Пик твердости при закалке в масло достигается у них после нагрева при 1050 °С. Примечательно, что при снижении скорости охлаждения на воздухе максимум твердости стали не только ниже по абсолютной величине, но и достигается после более низкой температуры нагрева (1000 °С).

Сравнение микроструктур закаленных в воду и в масло образцов ферритно-мартенситной стали плавки 1 (фиг. 2) показывает, что образцы, закаленные в воду от температур 1000 и 1050 °С, находились в стадии рекристаллизации, а после закалки от 1150 °С получена равноосная рекристаллизованная структура, в которой не прослеживается текстура прокатки (фиг. 2, б—г). Однако в металле после закалки в воду от 1150 °С из-за возникших внутренних напряжений появи-

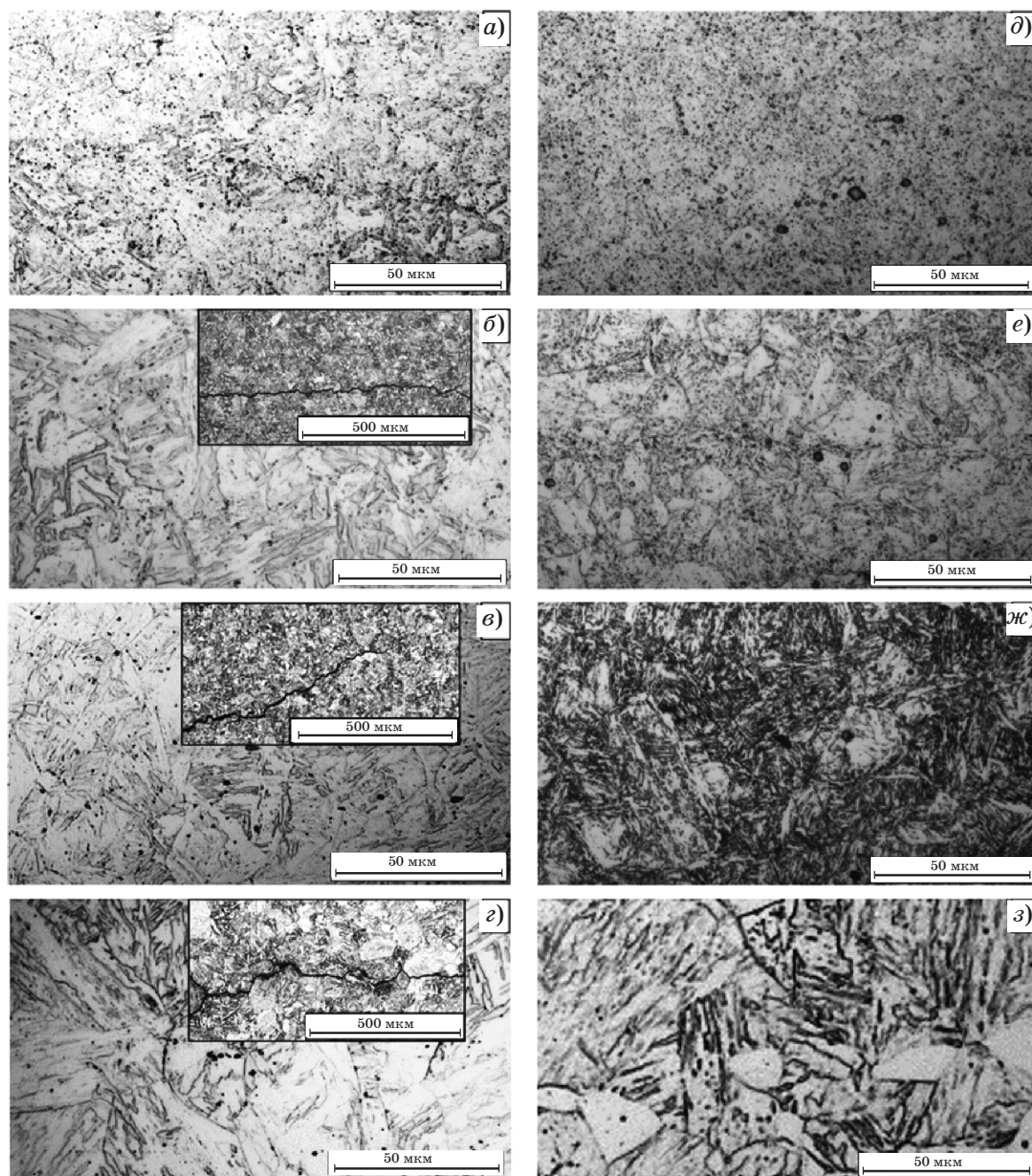


Фиг. 3. Мартенситные микроструктуры образцов стали плавки 2, закаленных в масло (левая колонка, а—г) и на воздухе (правая колонка, д—з) после выдержки 20 мин при температуре нагрева, °С: а, д — 950; б, е — 1000; в, ж — 1100; г, з — 1150

лись трещины (см. врезку на фиг. 2, *з*). В структуре стали плавки 1, закаленной в масло, признаки текстуры деформации сохраняются после нагрева как при 1050, так и при 1150 °С (фиг. 2, *е—з*). Результаты этого эксперимента показали, что сталь плавки 1 может закаливаться в воду от температур ниже 1150 °С без образования трещин. В отношении аустенитизации при разных температурах, проводимой в течение 20 мин перед закалками в воду и в масло, можно заметить,

что по виду микроструктуры и по значениям твердости для этой стали более предпочтительна закалка в масло от 950 °С. Металл после этой обработки по сравнению с закалкой в воду от этой же температуры имеет более дисперсную структуру (см. фиг. 2) и несколько более высокую твердость (*HRC* 34,5 против 32,5, фиг. 1, *а*).

Исследование структур стали плавки 2, закаленной в масло и на воздухе, позволило выявить некоторые закономерности:



Фиг. 4. Мартенситные микроструктуры образцов стали плавки 4, закаленных в масло (левая колонка, *а—з*) и на воздухе (правая колонка, *д—з*) после выдержки 20 мин при температуре нагрева, °С: *а, д* — 950; *б, е* — 1000; *в, ж* — 1050; *з, з* — 1150

• после закалки с температуры нагрева 950 °С в масло металл имеет типично мартенситную структуру (фиг. 3, а), а при охлаждении на воздухе формируется структура, похожая на мартенсит отпуска (фиг. 3, д), хотя его твердость отвечает твердости мартенсита (см. фиг. 1, б). В обоих случаях металл характеризуется наличием заметного количества частиц избыточных фаз по границам бывших аустенитных зерен;

• структуры образцов металла, закаленных в масло и на воздухе от 1000 °С, различаются мало, характеризуются крупнопластинчатым мартенситом с размером зерен от 15 до 60 мкм (фиг. 3, б, е). Выделений частиц избыточных фаз не наблюдается, микротрещины и трещины отсутствуют. В стали, закаленной в масло, в некоторых участках сохраняются признаки текстуры деформации (см. врезку на фиг. 3, б);

• после закалки в масло от 1050 °С и тем более после закалки от более высоких температур в стали наблюдаются трещины (фиг. 3, в, з). При охлаждении на воздухе сохраняется структура без трещин (фиг. 3, ж, з). В случае более высокотемпературных нагревов (1100 и особенно 1150 °С) перед закалками обоих видов формируются крупнозернистые структуры. В том числе после охлаждения на воздухе от 1100 °С размер зерна мартенсита составил до 130 мкм и появился остаточный мелкозернистый аустенит (5—15 мкм). Особенно неблагоприятна структура стали после закалки от 1150 °С при охлаждении на воздухе: в ней на месте полос сдвига сформировались полосы крупного рекристаллизованного аустенита (фиг. 3, з), окруженные еще более крупными зернами мартенсита.

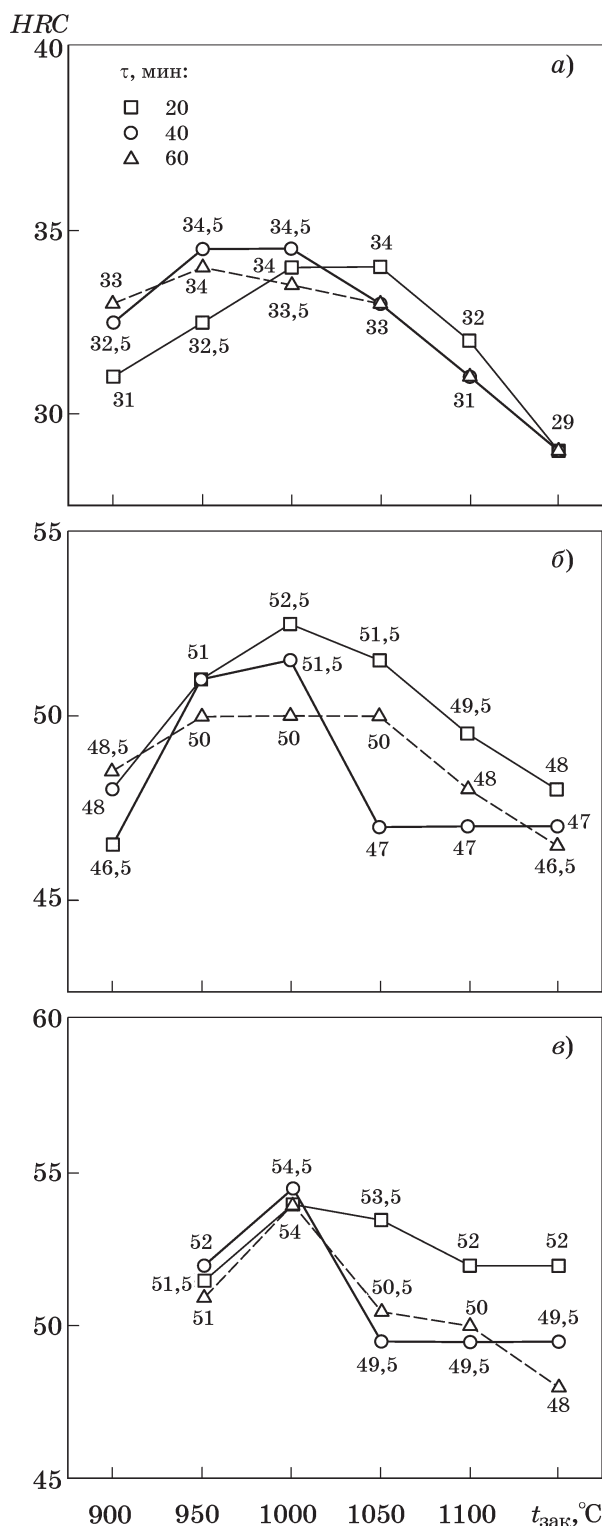
Для стали плавки 4 наблюдаются схожие со сталью плавки 2 закономерности структуро- и фазообразования при тех же двух вариантах скоростей охлаждения в интервале температур от 950 до 1150 °С (фиг. 4, а—з). Отличия от стали плавки 2 (после обоих режимов закалки) состоят в большем количестве частиц избыточных фаз и сохранении соответственно более мелкого зерна до более высоких температур нагрева под закалку. При этом после выдержки при 1000 °С и охлаждения на воздухе у стали плавки 4 все еще сохраняется структура, похожая на мартенсит отпуска (феррит + карбиды), при наличии в этом состоянии максимума твердо-

сти HRC 54 (см. фиг. 4, д, е и фиг. 1, в), тогда как после выдержки при 1050 °С у нормализованной стали имеется характерная крупнопластинчатая равноосная мартенситная структура. После высокотемпературного отжига и закалки по двум режимам в обоих случаях наблюдаются крупные равноосные зерна мартенсита. Важное отличие нормализации от закалки в масло для стали плавки 4 состоит в том, что после всех температур нагрева под закалку нормализованные образцы не растрескивались, тогда как в образцах, закаленных в масло, трещины появлялись после выдержки перед закалкой при 1000 °С и при остальных более высоких температурах (см. врезки на фиг. 4, б—з). После выдержек при температурах от 1050 °С и выше и охлаждения в обеих средах в структуре стали плавки 4 присутствует остаточный аустенит (фиг. 4, в—з).

Оценка влияния длительности выдержки при высокотемпературном нагреве на структуру и твердость стали плавки 1, 2 и 4. Известно, что упрочнение при закалке сталей на мартенсит обусловлено действием нескольких факторов, и прежде всего высокой плотностью дислокаций и присутствием углерода в твердом растворе. С увеличением длительности высокотемпературного нагрева возрастает степень диссоциации частиц избыточных фаз (карбидов, нитридов).

На фиг. 5, а—в приведены значения твердости стали соответственно плавки 1, 2 и 4 после выдержек при температурах 900—1150 °С в течение 20, 40 и 60 мин. Для стали плавки 1 использована водная среда охлаждения (технологически наиболее простая), а для стали плавки 2 и 4 — воздух (во избежание трещинообразования при обработке в масле после аустенитизации при повышенной температуре).

Максимальная твердость стали плавки 1 после кратковременной выдержки достигалась в результате нагрева при 1000—1050 °С (фиг. 5, а). Повышенную твердость в случае нагрева при более низкой температуре 950 °С можно обеспечить при увеличении длительности выдержки до 40—60 мин. Поскольку у стали плавки 1, охлажденной в воде, высокие значения твердости обеспечиваются после разных вариантов температуры нагрева под закалку (950 и 1000 °С) и длительности нагрева (20, 40, 60 мин в этом диапазоне), для уточнения выбора термической обработки



Фиг. 5. Влияние длительности выдержки ($\tau = 20, 40$ и 60 мин) при аустенитизации на твердость HRC образцов стали плавки 1 (а, среда охлаждения — вода) и плавки 2, 4 (б, в, среда охлаждения — воздух)

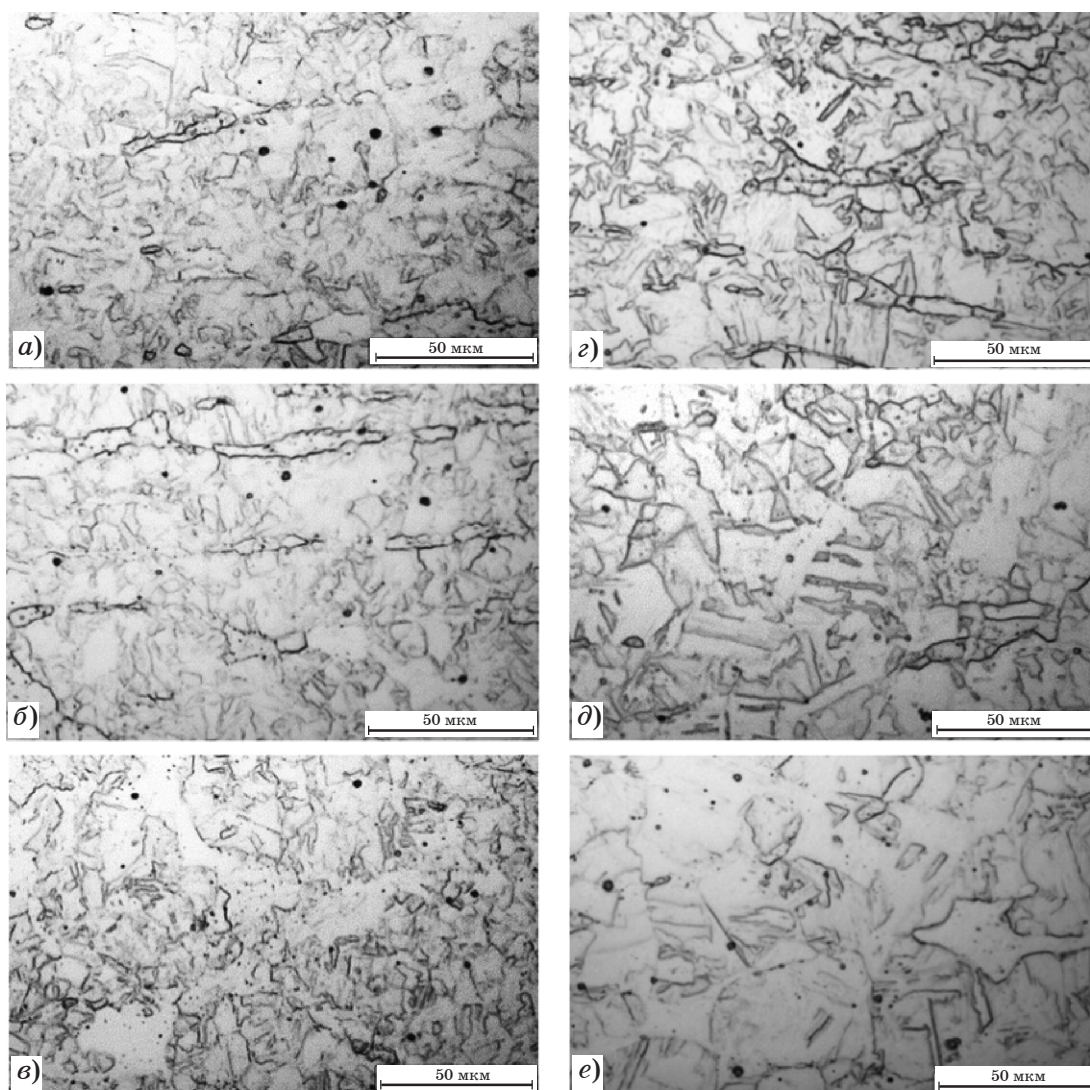
проведено сравнение микроструктур, сформированных после этих термических обработок (фиг. 6). Как видно из фиг. 6, а—в, нагрев при 950°C приводит к рекристаллизации и

устранению текстуры деформации с вытянутыми вдоль направления прокатки зернами феррита только после выдержки в течение 60 мин. О структуре стали плавки 1 при повышении температуры нагрева ($1000^\circ\text{C}/40$ мин/вода) можно заключить, что она уже более крупнозернистая, чем после обработки при $950^\circ\text{C}/60$ мин/вода, хотя процесс рекристаллизации до конца еще не завершен. При увеличении длительности нагрева при 1000°C до 60 мин формируется рекристаллизованная крупнозернистая структура (фиг. 6, г—е). Наиболее высокие значения твердости, которые обеспечиваются структурами стали плавки 1, следующие: $HRC 34,5$ при режимах 950 и $1000^\circ\text{C}/40$ мин/вода; $HRC 34$ при режиме $950^\circ\text{C}/60$ мин/вода.

В табл. 2 отражены ключевые изменения в структуре и фазовом составе стали плавки 2 и 4, происходящие по мере увеличения длительности выдержек от 20 до 60 мин при нагревах под закалку на воздухе. В работе [17] нами показано, что после выдержки при 800°C стали плавки 2 и 4 имеют структуру отпущенного мартенсита, подвергнутого распаду на феррит и карбиды (нитриды и карбонитриды) с низкой твердостью (соответственно для сталей 2 и 4 $HRC \sim 26$ и $27,5$). Нагрев под закалку при температурах в интервале $850\text{—}900^\circ\text{C}$ приводит к линейному росту твердости обеих сталей до уровня твердости мартенсита [17] и, как видно из фиг. 5, после закалки от 900 и 950°C образцы стали плавки 2 и 4 имеют твердость, характерную для мартенсита. При этом их микроструктура после всех опробованных выдержек при этих температурах и закалки на воздухе сохраняет вид, характерный для мартенсита отпуска (см. в табл. 2: I. Мартенсит отпуска ($\Phi + K, H$)).

Увеличение длительности выдержки от 20 до 60 мин при 900 и 950°C для сталей плавки 2 и 4 соответственно не вызывает принципиальных изменений в структуре. После обработок по режимам $950^\circ\text{C}/60$ мин (сталь плавки 2) и $1050^\circ\text{C}/20$ мин (сталь плавки 4) структура приобретает вид обычного пластинчатого мартенсита с частицами избыточных фаз (см. II. $M_\alpha + K, H$ в табл. 2).

Мелкий размер зерна мартенсита (бывшего аустенита) $d_M \leq 25$ мкм сохраняется вплоть до обработок по режимам $1000^\circ\text{C}/20$ мин (сталь плавки 2) и $1050^\circ\text{C}/60$ мин (сталь плавки 4).



Фиг. 6. Влияние длительности выдержки при температурах нагрева стали плавки 1 950 и 1000 °С на ее микроструктуру после закалки в воду: а–в — 950 °С/20, 40, 60 мин; г–е — 1000 °С/20, 40, 60 мин

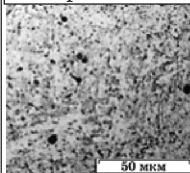
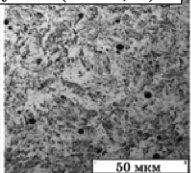
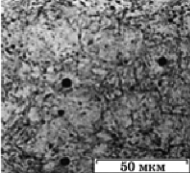
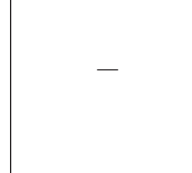
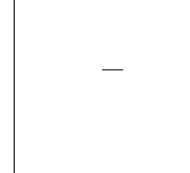
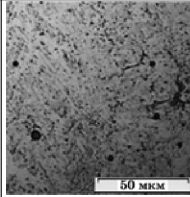
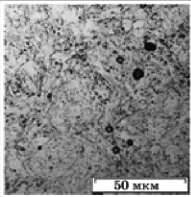
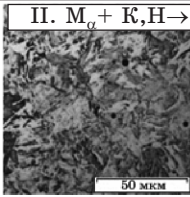
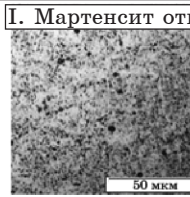
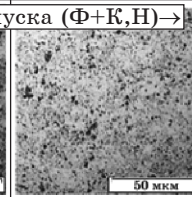
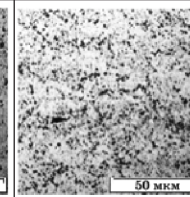
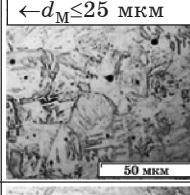
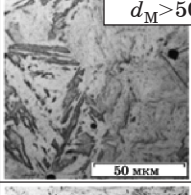
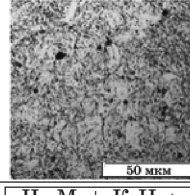
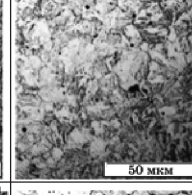
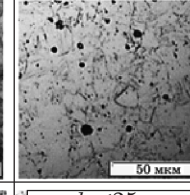
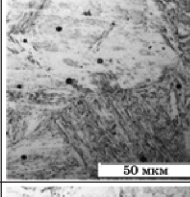
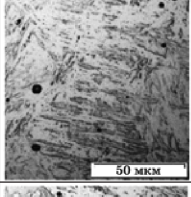
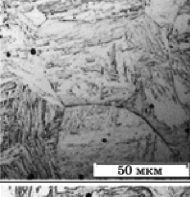
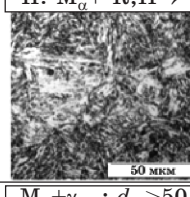
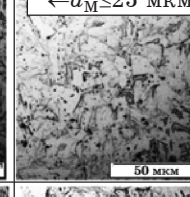
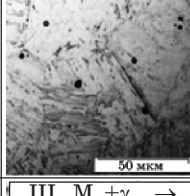
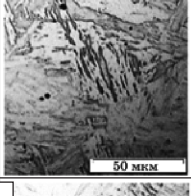
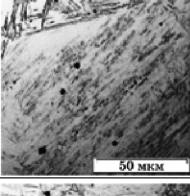
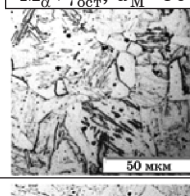
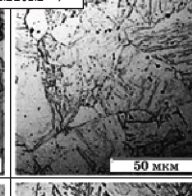
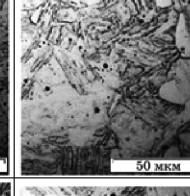
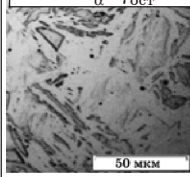
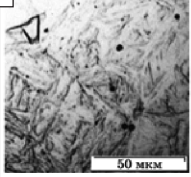
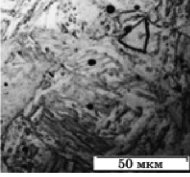
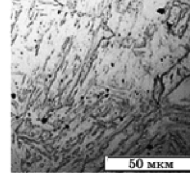
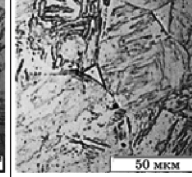
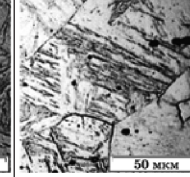
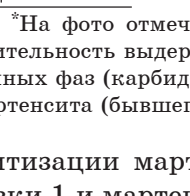
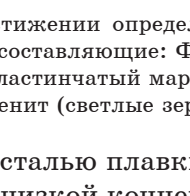
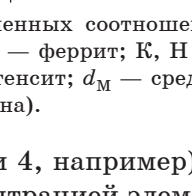
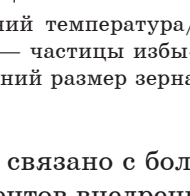
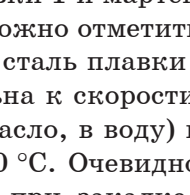
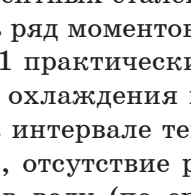
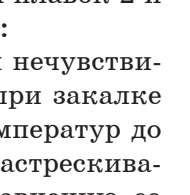
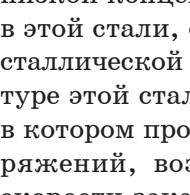
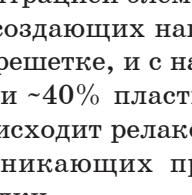
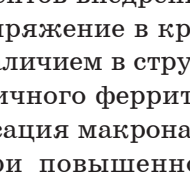
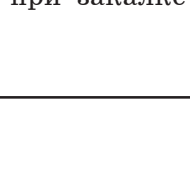
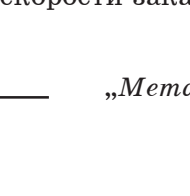
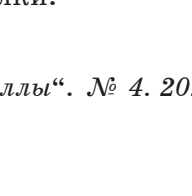
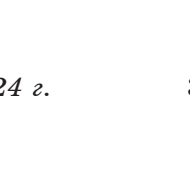
Начиная от режима 1000 °С/40 мин и заканчивая режимом нагрева 1150 °С/60 мин в стали плавки 2 происходит рост зерна исходного аустенита, при этом после всех опробованных выдержек при 1150 °С в структуре стали плавки 2 фиксируется небольшое количество остаточного аустенита (см. III. $M_{\alpha} + \gamma_{\text{ост}}$ в табл. 2). В стали плавки 4 рост зерна исходного аустенита начинается с режима 1100 °С/20 мин; после всех выдержек при этой температуре и всех выдержек при 1150 °С в стали плавки 4 отмечается присутствие остаточного аустенита (см. III. $M_{\alpha} + \gamma_{\text{ост}}$; $d_M > 50 \text{ мкм}$ в табл. 2). Его количество (при наблюдениях в световом микроскопе) с увеличением длительности выдержки возрастает. (Наличие остаточного аустенита при использованном в работе способе съемки и об-

работки данных при рентгеновском фазовом анализе не выявлено.)

Присутствие остаточного аустенита в стали плавки 2 и особенно в стали плавки 4 делает оценку среднего зерна металла при повышенных температурах некорректной, так как зерно исходного аустенита закономерно растет по мере повышения температуры нагрева и увеличения длительности тепловых выдержек, тогда как зерна остаточного аустенита имеют небольшой размер и их количество при этом увеличивается.

Обсуждение результатов исследования.
Скорость охлаждения при закалке. Комментируя влияние на твердость и структурно-фазовое состояние изученных сталей скорости охлаждения с разных температур аус-

Влияние длительности выдержек 20, 40, 60 мин при разных температурах нагрева под закалку на воздухе на структуру* образцов сталей плавки 2 и 4 (×500)

	Сталь плавки 2			Сталь плавки 4		
$t, ^\circ\text{C}$	Длительность выдержки при нагреве под закалку, мин					
	20	40	60	20	40	60
900	I. Мартенсит отпуска ($\Phi + K, H$) $\rightarrow$					
						
950			II. $M_\alpha + K, H \rightarrow$ 	I. Мартенсит отпуска ($\Phi + K, H$) $\rightarrow$ 		
	$\leftarrow d_M \leq 25 \text{ мкм}$ 	$d_M > 50 \text{ мкм} \rightarrow$ 				
1000				II. $M_\alpha + K, H \rightarrow$ 		$\leftarrow d_M \leq 25 \text{ мкм}$ 
				$M_\alpha + \gamma_{\text{ост}}; d_M > 50 \text{ мкм} \rightarrow$ 		
1050						
	III. $M_\alpha + \gamma_{\text{ост}} \rightarrow$ 					
1100						
						
1150						

*На фото отмечены изменения в структурах по достижении определенных соотношений температура/длительность выдержки при температуре. Структурные составляющие: Ф — феррит; К, Н — частицы избыточных фаз (карбиды, нитриды, карбонитриды); M_α — пластинчатый мартенсит; d_M — средний размер зерна мартенсита (бывшего аустенита); γ_{ост} — остаточный аустенит (светлые зерна).

тенизации мартенситно-ферритной стали плавки 1 и мартенситных сталей плавки 2 и 4, можно отметить ряд моментов:

- сталь плавки 1 практически нечувствительна к скорости охлаждения при закалке (в масло, в воду) в интервале температур до 1150 °C. Очевидно, отсутствие растрескивания при закалке в воду (по сравнению со

сталью плавки 4, например) связано с более низкой концентрацией элементов внедрения в этой стали, создающих напряжение в кристаллической решетке, и с наличием в структуре этой стали ~40% пластичного феррита, в котором происходит релаксация макронапряжений, возникающих при повышенной скорости закалки.

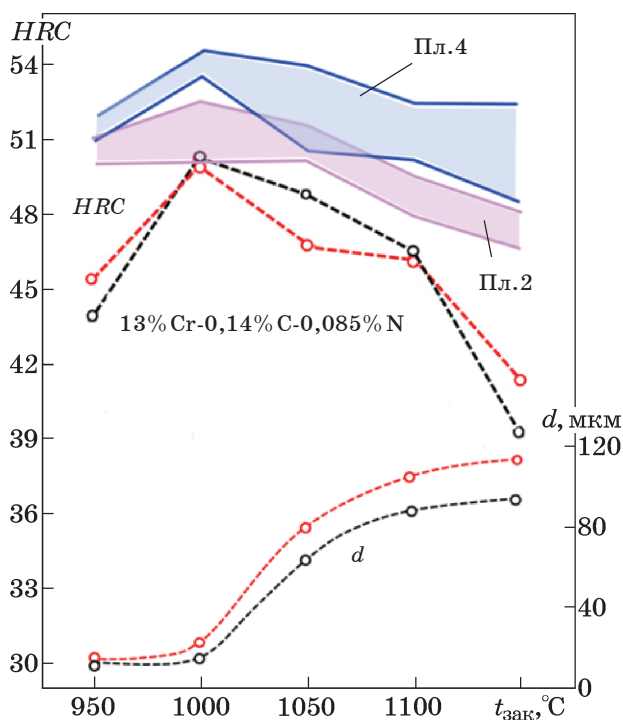
• скорость охлаждения не сказывается на уровне твердости всех трех сталей после закалки от температур аустенитизации 900 и 1150 °С. После этих нагревов он одинаков как после закалки в масло и воду стали плавки 1, так и после закалки в масло и на воздухе сталей плавков 2 и 4. При этом у последних сталей охлаждение от температур в интервале 950—1100 °С с большей скоростью (воздух → масло) смещает максимум твердости в сторону более высокой температуры аустенитизации.

Эти результаты согласуются с литературными данными [19, 20]. В работе [19] приведена зависимость твердости стали X46Cr13 (российский аналог — сталь 40X13) после закалки от 850—1200 °С в воду и на воздухе, подтверждающая наличие этого эффекта смещения максимума твердости. В том числе у образцов после охлаждения на воздухе максимум твердости был отмечен для температуры нагрева под закалку 1050 °С, после выдержки при 1100 °С перед нормализацией значение твердости уже снижалось; у закаленных в воду образцов максимум твердости сместился к температуре 1100 °С. Механизм этого явления исследовался в работе [20]: сравнивалось влияние на твердость сталей 20X13, 30X13 и 40X13 закалок в масло и в соль. Отмечалось, что уменьшение скорости охлаждения приводит к увеличению временного промежутка существования переохлажденного аустенита. Тем самым обеспечиваются условия для самоотпуска образующегося мартенсита. Это благоприятствует лучшему перераспределению углерода как в образующемся мартенсите, так и в сосуществующем с ним переохлажденном аустените.

В отношении трещинообразования отметим, что по данным [19] в образцах стали X46Cr13 после закалки в воду от высоких температур оно не наблюдалось. В нашем исследовании лабораторный металл помимо эндогенных включений содержал и экзогенные, связанные с технологией лабораторной выплавки. Как видно из фиг. 4, з, это, несомненно, способствовало повышению чувствительности металла наших образцов к напряжениям после ряда обработок, что подтвердили и эксперименты с использованием нескольких образцов, вырезанных из разных участков металла.

Длительность выдержек при нагреве под закалку. Полученные для мартенситных сталей плавков 2 и 4 результаты согласуются с данными экспериментов по аустенитизации мартенситной стали 13%Cr-0,14%С-0,085%N при 950—1200 °С в течение 30 и 60 мин с последующим охлаждением на воздухе [21] (фиг. 7).

Для всех трех вариантов стали в диапазоне изученных температур и длительностей нагрева максимум твердости наблюдался после закалки от температуры аустенитизации 1000 °С. При повышении температуры нагрева твердость стали 13%Cr-0,14%С-0,085%N резко снижается. В работе [21] проведены также нагревы длительностью 120 мин, и общим выводом было следующее: чем длительнее выдержка при каждой температуре в интервале 1050—1150 °С, тем выше содержание в стали остаточного аустенита, меньше частиц карбидной фазы, способствующих упрочнению, тем больше размер зерна, сильнее выражено огрубление пластинчатой мартенситной структуры и тем



Фиг. 7. Влияние температуры нагрева под закалку и длительности выдержки при ней 30 и 60 мин (соответственно черные и красные линии) стали 13%Cr-0,14%С-0,085%N на твердость HRC и размер зерна d по данным [21], а также длительности выдержки 20 и 60 мин (соответственно верхняя и нижняя линии) образцов стали плавков 2 и 4 на твердость

меньшая твердость достигалась при последующей закалке. Отмечено также большее влияние на растворение частиц карбидов температурного фактора, нежели длительности выдержки [21]. В нашем эксперименте выявлено действие тех же механизмов, но благодаря дополнительному легированию ванадием и в еще большей степени ниобием спад твердости, как видно на фиг. 7, с повышением температуры нагрева под закалку существенно ниже. Это можно объяснить тем, что в сталях плавов 2 и 4 сосуществуют несколько типов частиц избыточных фаз с участием легирующих элементов (Cr, V, Nb, C, N), характеризующихся разной температурой растворения. Благодаря этим дисперсным частицам в стали дольше сохраняется мелкое зерно. (В том числе возможно образование карбонитридов MX, нитридов MN, карбидов MC, $M_{23}C_6$ и M_7C_3 .)

Выводы. 1. Скорость охлаждения не сказывается на уровне твердости стали всех трех плавов после закалки от температур аустенитизации 900 и 1150 °С. Твердость ферритно-мартенситной стали плавки 1 не зависит от скорости охлаждения (масло, вода), у мартенситных сталей плавов 2 и 4 в интервале температур нагрева под закалку 950—1100 °С подтвержден ранее наблюдавшийся на сталях системы 13% Cr-C эффект влияния скорости охлаждения при закалке на положение максимума твердости на температурной шкале: более высокую твердость с пиком при 1050 °С обеспечивает закалка с более высокой скоростью (в масло); при снижении скорости охлаждения (на воздухе) максимум твердости ниже по абсолютной величине и достигается после более низкой температуры нагрева под закалку (1000 °С).

2. При увеличении длительности нагрева под закалку твердость изученных сталей снижается из-за уменьшения доли упорочняющих частиц, роста зерна исходного аустенита, огрубления мартенситной структуры и стабилизации остаточного аустенита. При этом влияние этого параметра меньше, чем влияние температурного фактора.

3. У стали плавки 1 наиболее высокие значения твердости HRC обеспечиваются структурами, формирующимися при закалке по режимам 950 °С/40 и 60 мин/вода и 1000 °С/40 мин/вода. У стали плавов 2 и 4 лучшее сочетание мелкозернистой структуры с отсутствием цепочек карбидов дости-

гается после закалки в масло от температур соответственно 1000—1050 и 1050—1100 °С. Однако во избежание закалочных трещин рекомендуется охлаждение на воздухе в диапазоне температур 975—1050 °С. Микролегирование V и V+Nb эффективно повышает твердость сталей плавов 2 и 4. При этом они имеют достаточно широкие диапазоны температур нагрева и длительностей выдержек при нагреве под закалку, обеспечивающих высокую твердость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berns, H. Manufacture and application of high nitrogen steels / H. Berns // *ISI Int.* 1996. V.36 (7). P.909—904.
2. Simmons, J.W. Overview : high-nitrogen alloying of stainless steels / J.W. Simmons // *Mater. Sci. Eng. Ser. A.* 1996. V.207. P.159—169.
3. Foct, J. Future developments and applications of nitrogen-bearing steels and stainless steels / J. Foct // *Sadhana.* 2003. V.28. P.731—737. (Pt. 3, 4).
4. Speidel, M.O. Nitrogen Containing Austenitic Stainless Steels / M.O. Speidel // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik.* 2006. Bd.37. №10. S.875—880.
5. Lo, K.H. Recent developments in stainless steels / K.H. Lo, C.H. Shek, J.K.L. Lai // *Mater. Sci. Eng.* 2009. V.65 (4—6). P.39—104.
6. Bernsetal, H. High interstitial stainless austenitic steels / H. Bernsetal // *Eng. Mater.* 2013. DOI : 10.1007/978-3-642-33701-7, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
7. Костина, М.В. Легированные азотом хромистые коррозионно-стойкие стали нового поколения / М.В. Костина, О.А. Банных, В.М. Блинов, А.В. Дымов // *Материаловедение.* 2001. №2. С.35—44.
8. Pehlke, R.D. Solubility of nitrogen in liquid iron alloys. 1. Thermodynamics / R.D. Pehlke, J.F. Elliott // *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers.* 1960. V.218. P.1088—1101.
9. Окамото, М. Диаграмма фазового состояния системы Fe-Cr-N / М. Окамото, Т. Наито // *Тэцу то ханэн.* 1963. Т.49. №13. С.1915—1921 (57—63).
10. Костина, М.В. Расчетная оценка растворимости азота и фазового состава в стали на основе Fe-13%Cr при ее дополнительном легировании (Mn, Mo, V, Nb) / М.В. Костина, Л.Г. Ригина, В.С. Костина, А.Э. Кудряшов, Р.С. Федорцов // *Металлы.* 2023. №2. С.64—77. DOI : 10.31857/S086957332302009X. — (M.V. Kostina, L.G. Rigina, V.S. Kostina, A.E. Kudryashov, R.S. Fedortsov, «Estimated nitrogen solubility and phase composition in Fe-13% Cr steel after its additional alloying with (Mn, Mo, V, Nb)». *Russian Metallurgy (Metally).* 2023. №3. P.322—333.)
11. Valasamudram, V. Attainment of nitrogen solubility, characteristic study and its effects on martensitic stainless steel using conventional method of melting in as cast condition / V. Valasamudram, J. Anburaj // *Intern. J. Eng. Technol.* 2018. V.7 (2.24). P.588—591. DOI : <https://doi.org/10.14419/ijet.v7i2.24.12698>.
12. Speidel, M.O. High manganese, high nitrogen austenitic stainless steels : their strength and toughness ; *Proceedings high manganese high nitrogen aus-*

- tenitic steels / M.O. Speidel, P.J. Uggowitzer. — Cincinnati, Ohio, USA, 1987 ; Chicago, Illinois, USA, 1992.
13. *Rashev, Ts.* High nitrogen austenitic steels and stainless steels (manufacturing, properties and application) / Ts. Rashev // Intern. Monograph «High Nitrogen Steels» / eds. B. Raj, K. Mudali. — India : Intern. Sci. HNS Committee, 2004.
 14. *Харьков, О.А.* Оценка коррозионной стойкости азотсодержащей стали в условиях абразивного воздействия / О.А. Харьков, С.Ю. Мушникова, О.Н. Парменова // Вопросы материаловедения. 2020. №2(102) С.156—163. <https://doi.org/10.22349/1994-6716-2020-102-2-156-163>.
 15. *Григоренко, Г.М.* Свойства сталей типа X13, легированных азотом / Г.М. Григоренко, Ю.М. Помарин, В.В. Лакомский, В.Ю. Орловский, И.И. Алексеев // Современная электрометаллургия. 2010. №4. С.26—29.
 16. *Костина, М.В.* Фазовые превращения в азотсодержащих сталях на основе 13%Cr / М.В. Костина, Л.Г. Ригина, А.Э. Кудряшов, В.С. Костина, Р.С. Федорцов, Г.С. Севальнев, Б.Б. Бубненко, И.В. Спицина // Металлы. 2024. №2. С.52—63.
 17. *Костина, М.В.* Исследование влияния горячей прокатки и температуры нагрева под закалку на структуру и твердость сталей Fe-13%Cr, легированных азотом, ванадием, ниобием / М.В. Костина, А.Э. Кудряшов, И.В. Спицина, Р.С. Федорцов, В.С. Костина // Металлы. 2024. №3. С.21—31.
 18. *Костина, М.В.* Обзор исследований коррозионностойких сталей на основе Fe --13%Cr : термическая обработка, коррозионная- и износостойкость / М.В. Костина, Л.Г. Ригина, В.С. Костина, А.Э. Кудряшов, Р.С. Федорцов // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2023. №66(1). С.8—26. DOI : 10.17073/0368-0797-2023-1-8-26.
 19. *Rosemann, P.* Einfluss der Wärmebehandlung auf Mikrostruktur und Korrosionsverhalten kohlenstoffhaltiger nichtrostender Stähle / P. Rosemann, C. Müller, N. Kauss, T. Halle // Conference Paper. 2014. Bd.17. September. Werkstofftechnischen Kolloquium (Chemnitz). <https://www.researchgate.net/publication/281243566>.
 20. *Гринберг, Е.М.* Влияние скорости охлаждения при закалке на структуру и твердость сталей типа X13 с различным содержанием углерода / Е.М. Гринберг, С.С. Гончаров, Д.А. Мова, Е.Ю. Кондаурова, Е.А. Суровцева // Изв. ТулГУ. Технические науки. 2009. №3. URL : <https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-skorosti-ohlazhdeniya-pri-zakalke-na-strukturu-i-tverdost-staley-tipa-h13-s-razlichnym-soderzhaniem-ugleroda> (дата обращения: 14.05.2022).
 21. *Xiao, Li.* Effect of austenitising heat treatment on microstructure and properties of a nitrogen bearing martensitic stainless steel / Xiao Li, Yinghui Wei // Publ. De Gruyter. Open Phys. 2019.V.1. P.601—606.

УДК 621.762.32:669.12:536.46:546.05

АЗОТИРОВАНИЕ ПОРОШКА ЖЕЛЕЗА В РЕЖИМЕ СВС

©2024 г. Е.И. Волченко, Т.В. Барина, Г.Р. Нигматуллина, М.И. Алымов

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН), Черноголовка, МО
E-mail: volchenko_ei@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 7 февраля 2024 г.

После доработки 12 апреля 2024 г. принята к публикации 26 апреля 2024 г.

Проведены экспериментальные исследования по азотированию порошков железа со сферической формой микроразмерных частиц в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Продукты азотирования получены в виде композиций $\text{Fe-Fe}_3\text{C-Fe}_x\text{N}$ ($x = 2-4$). Доля Fe_xN по данным рентгенофазового анализа составила не более 50 мас.%. Результаты исследования микроструктуры показали, что частицы азотированного железа представляют собой сферические композиции «ядро—оболочка», в которых ядро — железо, а оболочка — нитриды железа Fe_xN ($x = 2-4$). Оболочка сфер состоит из кристаллов в виде субмикроразмерных игл.

Ключевые слова: нитриды железа; микроразмерные порошки; горение; «химическая печь».

Важнейшие задачи современных исследований в области материаловедения связаны с созданием новых материалов, обладающих необходимым комплексом свойств, и разработкой эффективных технологий их получения. Так, научный и практический интерес представляют нитриды железа, которые обладают высокой намагниченностью насыщения и коррозионной стойкостью [1—6]. Например, намагниченность насыщения фазы $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ составляет 234 эме/г [7], тогда как намагниченность насыщения $\alpha\text{-Fe}$ — 210 эме/г [8]. Однако нитриды железа являются метастабильными и разлагаются при температурах выше 500 К [6, 9]. Авторы работы [10] установили, что температура фазового превращения из γ - или ε -фаз Fe_xN в γ' -фазу составляет 523 К, а при температурах выше 723 К фаз нитрида железа не остается.

Нитриды железа могут использоваться в качестве упрочняющих покрытий конструкционных сталей, ферромагнитных материалов, лигатур для производства азотсодержащих сталей специального назначения [11—13]. Порошки нитридов железа преимущественно получают печным методом [14—16], заключающимся в восстановлении оксидов железа в потоке водорода с последующим азотированием, как правило, в аммиаке при температуре 400—600 °С [1, 3]. Однако дан-

ный метод обладает недостатками: длительность процесса, сложное и энергоемкое производство. В связи с этим актуальна задача по разработке альтернативных методов получения нитридов железа. Одним из таких методов может быть самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

В настоящее время методом СВС получают азотированные ферросплавы на основе ванадия, хрома и других легкоазотируемых элементов, которые востребованы для легирования сталей специального назначения [17—19]. Показана возможность получения литой легированной азотированной стали (до 1,3 мас.% азота) методом СВС-металлургии [20]. Прямое азотирование порошков железа, без введения легкоазотируемых добавок, в режиме классического СВС невозможно. Реакция взаимодействия железа с азотом отличается низким тепловыделением, недостаточным для обеспечения полноты протекания химических реакций в режиме СВС. Так, теплота образования нитридов железа Fe_4N и Fe_2N (–11 и –4 кДж/моль соответственно) значительно выше, чем теплота образования нитрида хрома CrN (–118 кДж/моль) [21]. Для осуществления слабоэкзотермичных реакций предложен режим термически сопряженного процесса СВС (синтез с использованием «химической печи») [22]. В

работе [23] рассмотрена реакция азотирования железа с образованием композиции непрореагировавшего железа и Fe_4N , протекающая за счет энергии, которая выделяется при горении азидата натрия и галоидной соли. Методом «горения растворов» (solution combustion synthesis — SCS) получен наноразмерный нитрид Fe_3N [6].

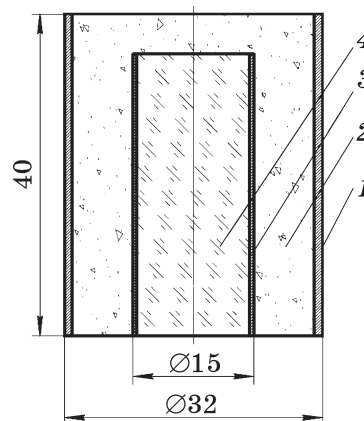
Целью нашей работы являлось экспериментальное изучение возможности азотирования микроразмерных порошков железа без добавок хрома и других легкоазотируемых металлов для получения порошков нитридов железа в режиме термически сопряженного процесса СВС. Азотирование порошка железа в условиях СВС с целью получения нитридов железа представляет научный и практический интерес в связи с высокими эксплуатационными характеристиками последних.

Материалы и методика экспериментов.

В работе использовали порошок карбонильного железа марки ВС-1. Порошок железа обладал сферической формой частиц со средним размером 3—8 мкм. По данным химического анализа порошок железа содержал $0,93 \pm 0,02$ мас. % С. В качестве дополнительных источников азота в порошок железа вносили карбамид — мочевину $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. В условиях синтеза она разлагается с образованием аммиака, который обладает более высокой активностью как азотирующая среда по сравнению с молекулярным азотом [24]. Для организации термически сопряженного процесса СВС служила «химическая печь», которая при горении выделяет большое количество теплоты. В качестве «химической печи» выбрали смесь $5\text{Ti}+3\text{Si}$ (адиабатическая температура $T_{\text{ад}} = 2402 \text{ K}$) [25]. Поскольку температура горения смеси $5\text{Ti}+3\text{Si}$ значительно выше температуры плавления железа, использовали для регулирования температуры горения инертный разбавитель — нитрид бора BN. Количество разбавителя подбирали экспериментально. Расчетные температуры горения «химических печей» с разной степенью разбавления получали с помощью программного комплекса ISMAN-THERMO [26]. Экспериментальное определение температуры и скорости горения «химической печи» проводилось на прессованных образцах в форме параллелепипедов размерами $20 \times 5 \times 5$ мм. Для установки термопар (BP 5/20) на боковой поверхности образцов

перпендикулярно направлению фронта горения просверливали два отверстия диаметром 0,5 и глубиной 2,5 мм на расстоянии 14 мм. Иницирование образца осуществлялось с торцевой стороны в реакторе в среде азота. Скорость горения определялась по разнице временных интервалов экзотермических пиков для двух термопар на полученных термограммах. Погрешность измерения температуры горения составляла $\pm 50^\circ\text{C}$.

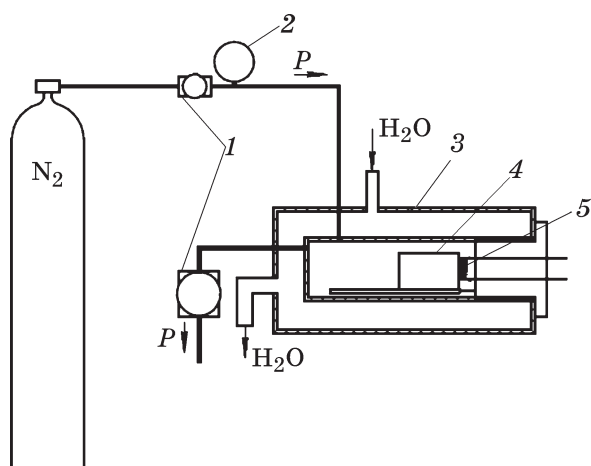
Схема кварцевой трубки с подготовленной смесью представлена на фиг. 1. Синтез проводили следующим образом: в центр кварцевой трубки 1 с перфорированным бумажным дном устанавливали извлекаемую бумажную трубку 3, в которую засыпали смесь 4 порошка железа с мочевиной. Пространство между стенками кварцевой и бумажной трубок заполняли смесью 2, являющейся «химической печью».



Фиг. 1. Схема сборки кварцевой трубки с подготовленной смесью

Схема СВС-установки представлена на фиг. 2. Кварцевую трубку 4 с подготовленной смесью устанавливали в реактор 3 высокого давления объемом 1,4 л с контуром водяного охлаждения. Давление азота варьировалось от 1,5 до 6,5 МПа и контролировалось манометром 2. Иницирование «химической печи» выполняли с помощью никромовой спирали 5 диаметром 500 мкм. Подачу газа регулировали запорной арматурой 1. По окончании синтеза продукты азотирования выдерживались 15 мин до полного остывания в реакторе под давлением азота.

От продукта азотирования, извлеченного из кварцевой трубки, отбирали среднюю часть, которую измельчали в агатовой ступке.



Фиг. 2. Схема СВС-установки

Микроструктуру азотированного порошка исследовали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Zeiss Ultra plus сверхвысокого разрешения.

Фазовый состав азотированного порошка железа определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М (анод — Fe; $2\theta = 30\text{—}120^\circ$). Количественный состав синтезированных продуктов определялся методом корундовых чисел. Для более уточненного анализа параметров решетки и содержания фаз использовали метод Ритвельда.

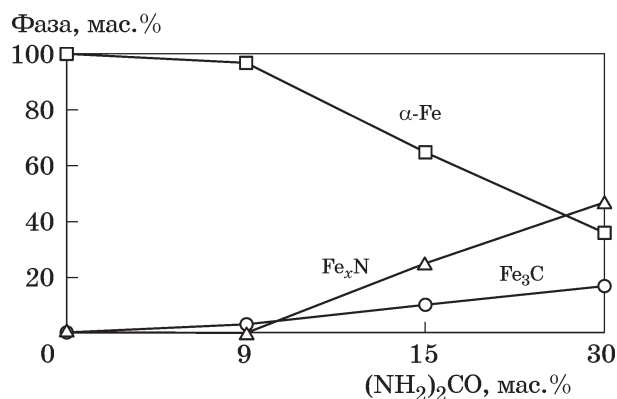
Результаты и их обсуждение. Экспериментально установлено, что оптимальное давление азота для синтеза составило 6,5 МПа. Более низкое давление приводило к снижению выхода целевого продукта.

Во всех экспериментах продукт синтеза — азотированный порошок железа представляет собой слабо спеченную массу черного-серого цвета (фиг. 3), которая легко измельчается в ступке. Чаще всего азотированный порошок железа оказывался заключенным в тонкую оболочку из оплавленного железа. На образце отчетливо видны поры, образованные отходящими газообразными продуктами разложения мочевины.

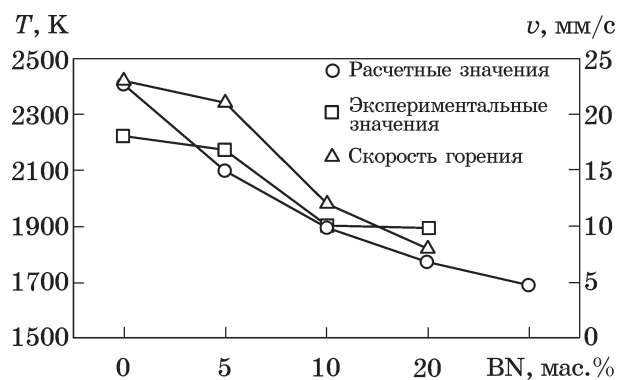
На фиг. 4 представлена зависимость выхода продуктов азотирования от количества введенной мочевины. В ее отсутствие в порошке железа образования нитридов железа не наблюдалось. Экспериментально установлен наибольший выход продуктов азотирования при содержании мочевины 30 мас.%. Также с увеличением ее содержания отмечено возрастание в продуктах содержания цементита Fe_3C .



Фиг. 3. Внешний вид образца азотированного железа

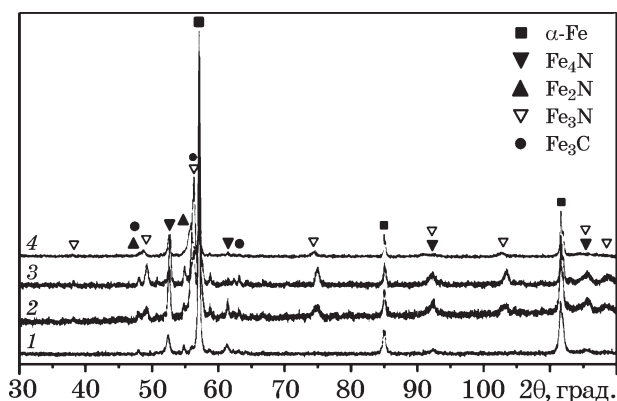


Фиг. 4. Влияние количества карбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ на выход продуктов азотирования порошка железа («химическая печь» $5\text{Ti}+3\text{Si}$, разбавление нитридом бора (10 мас.% BN))



Фиг. 5. Температура T и скорость v горения «химических печей» $5\text{Ti}+3\text{Si}$ с разной степенью разбавления нитридом бора

На фиг. 5 представлена зависимость температуры и скорости горения от степени разбавления «химической печи» $5\text{Ti}+3\text{Si}$ нитридом бора (BN). Видно, что экспериментально измеренная температура горения «химической печи» без разбавления ниже расчетной на 250 К, это связано с теплоотводом из зоны реакции. В то же время у «химичес-



Фиг. 6. Дифрактограммы азотированного порошка железа (30 мас.% $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) при использовании «химической печи» $5\text{Ti}+3\text{Si}$ с разной степенью разбавления нитридом бора: 1 — без разбавления; 2 — 5 мас.% BN; 3 — 10 мас.% BN; 4 — 20 мас.% BN

Таблица 1

Фазовый состав азотированных продуктов в «химической печи» $5\text{Ti}+3\text{Si}$ с разной степенью разбавления BN

BN, мас.%	Продукты азотирования, мас.%				
	$\alpha\text{-Fe}$	Fe_4N	Fe_3N	Fe_2N	Fe_3C
0	82	8	10	—	—
5	41	13	30	10	15
10	36	9	35	3	17
20	62	9	19	—	10

кой печи» с разной степенью разбавления BN превышение экспериментальной температуры горения относительно расчетной составляет до 100 K в результате взаимодействия титана с азотом [27] (присутствие TiN в продуктах горения «химической печи» подтверждено данными РФА). Разбавление нитридом бора препятствовало спеканию «химической печи» в процессе синтеза, что позво-

лило подводить газообразный азот в зону реакции за счет фильтрации [28]. Введение в состав «химической печи» более 20 мас.% BN приводило к прекращению горения.

На фиг. 6 представлены дифрактограммы азотированных порошков железа, полученных в «химических печах» с разной степенью разбавления BN. Видно, что продукт многофазный: кроме непрореагировавшего железа присутствуют нитриды железа Fe_2N , Fe_3N , Fe_4N и цементит Fe_3C (табл. 1). Основной фазой азотирования железа является Fe_3N . Максимальная доля азотированных продуктов достигается при введении 10 мас.% BN.

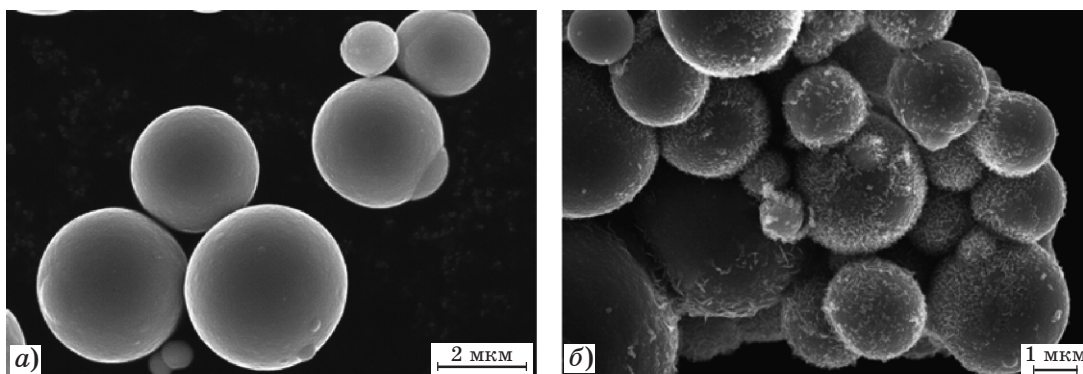
Для более детального анализа отобран образец азотированного порошка железа, полученного в случае «химической печи» с разбавлением 10 мас.% BN. При выполнении РФА азотированного порошка железа методом Ритвельда в ПО JANA2006 [29] уточнялись: фон, параметры элементарной ячейки, профильные параметры рефлексов и содержание фаз. Регистрацию спектра вели в режиме пошагового сканирования в CuK_α -излучении с шагом съемки $0,02^\circ$ и экспозицией 4 с в точке. Взвешенный (R_{wp}) фактор расхождения для всех образцов находился в интервале 12—13%. Для прецизионного определения параметров элементарной ячейки применяли метод внутреннего эталона, в качестве которого использовался Si (NIST SRM 640b). Уточненные параметры элементарной ячейки и фазовый состав приведены в табл. 2.

В результате уточненного РФА азотированного порошка железа в «химической печи» с разбавлением 10 мас.% BN установлено, что он состоит из четырех фаз: Fe_3N_x (39,7 мас. %), $\alpha\text{-Fe}$ (30,2 мас.%), Fe_3C (20,3 мас.%) и небольшое количество Fe_4N (9,8 мас.%).

Таблица 2

Результаты РФА методом Ритвельда азотированного порошка железа

Фаза	Содержание, мас.%	Параметр решетки			
		$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
$\alpha\text{-Fe}$	30,2	2,86724	—	—	23,5719
Fe_4N	9,8	3,957	—	—	54,687
Fe_3N_x ($x=0,96\pm0,04$)	39,7	4,6777	—	4,3762	82,929
Fe_3C	20,3	5,085	6,760	4,5306	155,771



Фиг. 7. Микрофотографии частиц порошка железа до (а) и после (б) азотирования

Исходные частицы железа имели правильную сферическую форму с гладкой поверхностью (фиг. 7, а). На поверхности синтезированных частиц железа наблюдается оболочка из кристаллов в виде субмикроразмерных игл (фиг. 7, б), что, вероятно, может указывать на присутствие Fe_4N [30]. Следует отметить, что синтез порошка нитрида железа привел к образованию агломератов.

Выводы. 1. Впервые экспериментально изучена возможность прямого азотирования порошка железа без легкоазотируемых добавок в режиме термически сопряженного процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Продукты азотирования получены в виде композиций $\text{Fe-Fe}_3\text{C-Fe}_x\text{N}$ ($x = 2-4$). Содержание Fe_3C в композиции может достигать 20 мас.%. Доля азотированного железа составила до 50 мас.%. 2. Установлено, что увеличение степени разбавления «химической печи» порошком BN приводит к снижению температуры и скорости горения. Оптимальная степень разбавления «химической печи» порошком BN составляет 10 мас.%. При этой степени разбавления получена максимальная доля азотированного железа.

3. Отмечается, что увеличение количества мочевины в порошке железа приводит к повышению доли азотированных продуктов, но при этом возрастает концентрация углерода, который при высокотемпературном взаимодействии с порошком железа образует Fe_3C .

4. Из приведенных данных следует, что необходимы дальнейшие исследования по оптимизации составов смесей порошка железа и «химических печей» с целью понижения влияния углерода на азотирование железа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coey, J.M.D. Magnetic nitrides / J.M.D. Coey, P.A.I. Smith // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. V.200. №1—3. P.405—424.
2. Widenmeyer, M. Formation and decomposition of metastable $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ from in situ powder neutron diffraction and thermal analysis / M. Widenmeyer, T.C. Hansen, R. Niewa // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie.* 2013. Bd.639. №15. S.2851—2859.
3. Ковалев, Е.П. Низкотемпературный синтез микронных порошков нитридов системы Fe-N / Е.П. Ковалев, М.И. Алымов, А.Б. Анкудинов, А.Г. Гнедовец, В.А. Зеленский // *Персп. матер.* 2013. №7. С.61—66.
4. Кардолина, Н.И. Превращения в системе Fe-N / Н.И. Кардолина, А.С. Юровских, А.С. Колпаков // *МирТОН.* 2010. Т.10. №5. С.5—10.
5. Borsa, D.M. Epitaxial growth of iron nitrides by MBE in the presence of an atomic nitrogen source / D.M. Borsa, S. Grachev, D.O. Boerma ; ed. G.C. Hadjipanayis // *Magnetic Storage Systems Beyond 2000. NATO Science Ser.* 2001. V.41. https://doi.org/10.1007/978-94-010-0624-8_41.
6. Mukasyan, A.S. Nanoscale metastable $\sigma\text{-Fe}_3\text{N}$ ferromagnetic materials by self-sustained reactions / A.S. Mukasyan, S. Roslyakov, J.M. Pauls, L.C. Gallington, T. Orlova, X. Liu, M. Dobrowolska, J.K. Furdyna, K.V. Manukyan // *Inorg. Chem.* 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03553>.
7. Ogawa, T. Challenge to the synthesis of $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ compound nanoparticle with high saturation magnetization for rare earth free new permanent magnetic material / T. Ogawa, Y. Ogata, R. Gallaga, N. Kobayashi, N. Hayashi, Y. Kusano, S. Yamamoto, K. Kohara, M. Doi, M. Takano, M. Takahashi // *Appl. Phys. Express.* 2013. №6. Art.073007.
8. Zhang, X. Thermal stability of Fe_{16}N_2 thin film on GaAs (001) substrate / X. Zhang, V. Laute, H. Ambaye, J.P. Wang // *Mater. Res. Express.* 2017. №4(6). Art.066401. DOI : 10.1088/2053-1591/aa72b3.
9. Wang, J.-P. Environment-friendly bulk Fe_{16}N_2 permanent magnet : Review and prospective / Wang J.-P. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V.497. Art.165962.
10. Han, M. Thermal stability of laser-produced iron nitrides / M. Han, E. Carpena, F. Landry, K.-P. Lieb, P. Schaaf // *J. Appl. Phys.* 2001. V.89(8). 15 April. P.4619—4624. <https://doi.org/10.1063/1.1354634>.

11. *Molla, S.* Application of iron nitride compound as alternative permanent magnet for designing linear generators to harvest oceanic wave energy / S. Molla, O. Farrok, M.R. Islam, K.M. Muttaqi // IET Electr. Power Appl. 2020. V.14. P.762—770.
12. *Arushanov, K.A.* Nanosized heterogeneous coatings of reed switch contacts on the base of iron and nickel nitrides / K.A. Arushanov, G.P. Gololobov, I.A. Zeltser, S.M. Karabanov, D.V. Suvorov // IEEE 9th Nanotechnology Materials and Devices Conference (NMDC). 2014. DOI : 10.1109/nmdc.2014.6997436.
13. *Kim, J.* Iron nitride based magnetic powder synthesized by mechanical alloying of Fe-based glassy powders and solid nitrogen compounds / J. Kim, J. Hwang, S. Yi // J. Magn. Magn. Mater. 2021. V.539. Art.168329. DOI :10.1016/j.jmmm.2021.168329.
14. *Гнедовец, А.Г.* Синтез микронных частиц со структурой ядро—оболочка Fe-Fe₄N при низкотемпературном газовом азотировании порошков железа в потоке аммиака / А.Г. Гнедовец, А.Б. Анкудинов, В.А. Зеленский, Е.П. Ковалев, Х. Вишневская-Вайнерт, М.И. Алымов // Персп. матер. 2015. №12. С.62—71.
15. *Yamaguchi, T.* Synthesis and characteristics of FeN powders and thin films / T. Yamaguchi, M. Sakita, M. Nakamura, T. Kobira // J. Magn. Magn. Mater. 2000. V.215. P.529—531.
16. *Luo, X.* Preparation and chemical stability of iron nitride-coated iron microparticles / Luo X., Liu S. // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V.308. P.L1—L4.
17. *Манашев, И.Р.* Технология производства азотированных ферросплавов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / И.Р. Манашев, Т.О. Гаврилова, И.М. Шатохин, М.Х. Зиятдинов // Теория и технология металлургического производства. 2019. №4 (31). С.4—12.
18. *Зиятдинов, М.Х.* Технология СВС композиционных ферросплавов. Ч.1. Металлургический СВС процесс. Синтез нитридов феррованадия и феррохрома / М.Х. Зиятдинов, И.М. Шатохин, Л.И. Леонтьев // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2018. Т.61. №5. С.339—347.
19. *Yeh, C.L.* Effects of dilution and preheating on SHS of vanadium nitride / Yeh C.L., Chuang H.C., Liu E.W., Chang Y.C. // Ceramics Intern. 2005. V.31. P.95—104. DOI : 10.1016/j.ceramint.2004.03.043.
20. *Alymov, M.I.* SHS introduction of nitrogen in the composition of alloy steel under gas pressure / M.I. Alymov, D.E. Andreev, Yu.S. Vdovin, P.A. Miloserdov, V.A. Gorshkov, V.I. Yuxhvid, M.Yu. Shiryaeva // Russian Metallurgy (Metally). 2020. №5. P.107—111. DOI : 10.1134/S0036029520090025.
21. *Шестопалова, Л.П.* Низкотемпературное азотирование легированных сталей через наноксидный барьер : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Шестопалова Лариса Павловна. М., МАДИ. 2009.
22. *Мержанов, А.Г.* Термически сопряженные процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / А.Г. Мержанов // ДАН. 2010. Т.434. №4. С.489—492.
23. *Майдан, Д.А.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов металлов группы железа с применением азидов натрия и галогенидных солей аммония : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Майдан Дмитрий Александрович. Самара, 2005.
24. *Лахтин, Ю.М.* Химико-термическая обработка металлов / Ю.М. Лахтин, Б.К. Арзамасов. — М. : Металлургия, 1985. 256 с.
25. *Нерсисян, Г.А.* Использование силицидов титана в качестве исходных реагентов при СВ-синтезе керамических композиционных порошков TiN/Si₃N₄ / Г.А. Нерсисян, Х.В. Манукян, С.Л. Харатян // Химический журнал Армении. 2003. №56. С.15—28.
26. *Shiryaev, A.A.* Thermodynamic of SHS : modern approach / Shiryaev A.A. // Int. J. SHS. 1995. V.4. №4. P.351—362.
27. *Munir Z.A.* Synthesis of high temperature materials by self-propagating combustion methods / Z.A. Munir // Amer. Ceram. Soc. Bull. 1988, V.67. №2. P.342—349.
28. *Eslamloo-Grami, M.* Effect of porosity on the combustion synthesis of titanium nitride / M. Eslamloo-Grami, Z.A. Munir // J. Amer. Ceram. Soc. 1990. V.73. Art.1235.
29. *Petříček, V.* Crystallographic computing system JANA2006 : General features / V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus // Zeitschrift für Kristallographie — Crystalline Mater. 2014. Bd.229. №5. S.345—352. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>.
30. *Дементьев, В.Б.* Исследование процесса азотирования легированных сталей / В.Б. Дементьев, Т.Н. Иванова, Т.В. Ломаева // Химическая физика и мезоскопия. 2020. Т.22. №3. С.299—306.

УДК 621.762:669.017

ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ОБЖАТИЯ ПРИ ХОЛОДНОЙ ПРОКАТКЕ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ИЗОТРОПНОГО ПОРОШКОВОГО СПЛАВА Fe-30Cr-20Co-2V¹

©2024 г. А.С. Устюхин^{1*}, В.А. Зеленский^{1*}, И.М. Миляев^{1*}, В.Н. Серебряный^{1*},
С.Я. Бецофен^{2*}, А.А. Ашмарин^{1*}, А.С. Колянова^{1*}, В.С. Шустов^{1*}

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

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

Поступила в редакцию 26 марта 2024 г.

После доработки 15 мая 2024 г. принята к публикации 30 мая 2024 г.

Получены образцы магнитотвердого сплава Fe-30Cr-20Co-2V методом порошковой металлургии и холодной прокатки со степенями обжатия 30, 50 и 70%. Холодная прокатка образцов осуществлялась при комнатной температуре после стадии закалки. Исследование их магнитных свойств показало, что после холодной прокатки со степенью обжатия 30% данные свойства материала остаются на уровне для непрокатанных образцов, однако дальнейшее повышение степени обжатия приводит к их снижению. Вне зависимости от степени обжатия магнитные свойства в направлении, перпендикулярном направлению прокатки, оказались выше измеренных вдоль направления прокатки. Исследования текстуры показали, что в ходе холодной прокатки вне зависимости от степени обжатия в сплаве формируется текстура в виде отдельных ориентировок типа (111)[uvw], принадлежащих γ -волокну, характерных для материалов с ОЦК решеткой. Согласно исследованиям фазового состава при повышении степени обжатия до 50% и выше в материале формируются включения немагнитной тетрагональной σ -фазы, что и приводит к понижению магнитных свойств сплава. Результаты механических испытаний на сжатие показали, что при всех режимах холодной прокатки предел текучести $\sigma_{0,2}$ сплава повышается более чем в 1,5 раза до 1600—1700 МПа. При холодной прокатке со степенью обжатия 30% наблюдается также увеличение пластичности материала, однако дальнейшее повышение степени обжатия вызывает охрупчивание материала, что связано с появлением σ -фазы в структуре.

Ключевые слова: порошковая металлургия; магнитотвердые сплавы системы Fe-Cr-Co; холодная прокатка; термическая обработка; магнитные гистерезисные свойства; текстура; механические свойства.

Сплавы системы Fe-Cr-Co можно отнести к классу материалов, обладающих набором универсальных характеристик. Особенности данных магнитотвердых материалов являются повышенная прочность и пластичность, устойчивость к температуре эксплуатации, высокая коррозионная стойкость [1, 2]. Порошковые методы изготовления сплавов Fe-Cr-Co постоянно совершенствуются, наряду с традиционным спеканием активно применяются новые подходы, в частности электроискровое спекание и технологии 3D-печати [3—7].

Магнитные свойства сплавов системы Fe-Cr-Co обусловлены определенной микроструктурой, которая формируется в процессе специальной термической обработки (ТО). Указанная микроструктура состоит из сильномагнитной α_1 -фазы и слабомагнитной α_2 -фазы, обогащенных соответственно кобальтом и хромом [1, 2, 8]. В зависимости от условий ТО, а именно с приложением внешнего магнитного поля или, наоборот, при его отсутствии в процессе, сплавы Fe-Cr-Co принято делить на две категории: соответственно анизотропные и изотропные. Достаточная пластичность сплавов Fe-Cr-Co делает возможным формирование в них определенной

¹Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-29-00323).

текстуры обработкой давлением, в результате чего могут дополнительно повышаться в том числе и магнитные свойства материала [9]. Подобные исследования проводят на анизотропных сплавах, подвергая материал прокатке с целью увеличения доли ориентировок, параллельных оси легкого намагничивания, и соответственно усиления эффекта воздействия внешнего магнитного поля [9—11]. Однако процесс формирования необходимой текстуры, например при прокатке материала с кубической кристаллической решеткой, зачастую является сложным [7, 12] и требует проведения серии процедур деформации и рекристаллизационных отжигов [9—11].

Для порошковых изотропных сплавов Fe-Cr-Co влияние прокатки и степени обжатия на характеристики материала практически не изучено, хотя при текстурировании можно ожидать заметного изменения их магнитных свойств. Исследования процессов формирования и эволюции текстуры, изменения фазового состава в зависимости от степени обжатия представляют фундаментальный научный интерес. В настоящей работе при получении порошкового изотропного сплава состава Fe-30Cr-20Co-2V (мас.%, далее сплав V2) перед ТО была добавлена стадия холодной прокатки при комнатной температуре. Были исследованы фазовый состав, текстура, магнитные и механические характеристики сплава в зависимости от степени его обжатия при прокатке.

Материалы и методика эксперимента. Для приготовления образцов исследуемого сплава в качестве исходных материалов использовали элементные порошки железа (карбонильное железо ВС), хрома ПХ-1М, кобальта ПК-1 и ванадия ВЭЛ-2. Размер частиц всех порошков не превышал 25 мкм. Шихту готовили, смешивая в течение 300 мин металлические порошки в турбулентном смесителе С2.0. При этом использовали стеклянную емкость объемом 200 мл, в которую на 100 г шихты добавляли 200 г стальных шаров диаметром 3 мм. Далее проводили одноосное одностороннее прессование шихт на гидравлическом прессе П-250 в стальной разъемной прямоугольной матрице размерами 82,5×16,2 мм при давлении 400 МПа. Получали заготовки с размерами 82,5×16,2×13 мм массой 100 г и относительной плотностью 72,5—73%, которые затем спекали в вакуум-

ной шахтной электропечи СШВ-1.2,5/25И1 в вакууме $<10^{-2}$ Па при температуре 1350 °С и длительности изотермической выдержки 2,5 ч.

Спеченные прямоугольные образцы закачивали в воде от температуры нагрева 1300 °С. Холодную прокатку в данной работе проводили на закаленных образцах, поскольку в этом состоянии материал обладает наибольшей пластичностью. Чтобы исключить попадание закалочной окалины в материал при последующей прокатке, образцы подвергали шлифовке. Холодную прокатку вели на двухвалковом стане с гладкими вальками при комнатной температуре. Относительное обжатие определяли как отношение абсолютного обжатия к высоте исходной заготовки. За несколько проходов получали полосы со степенью обжатия 30, 50 и 70% (далее режимы прокатки соответственно R30, R50 и R70). Степень обжатия между проходами не превышала 10%. Деформация более 70% не проводилась, так как дальнейшее утонение не позволило бы получить приемлемые для последующих испытаний образцы.

Благодаря очень высокой пластичности материала образцов в закаленном состоянии после их прокатки вне зависимости от степени обжатия ни трещин, ни значительного наклепа, характерного для холодной прокатки, не наблюдалось. Поэтому перед изготовлением образцов из прокатанных полос дополнительных отжигов для снятия напряжений не требовалось. Из прокатанной полосы вырезали образцы прямоугольной формы размером 20×10 мм таким образом, чтобы длинная сторона прямоугольника совпадала с направлением прокатки. Термическую обработку образцов проводили в трубчатой печи, внешнее магнитное поле при этом не прикладывалось. Для используемого в работе сплава V2 базовая ТО состояла из трех стадий, а именно: изотермическая выдержка при температуре $t_1 = 635$ °С в течение 80 мин (τ_1); охлаждение на 60 °С со скоростью $v_1 = 20$ °С/ч до 575 °С; охлаждение до 500 °С со скоростью $v_2 = 8$ °С/ч. Указанные параметры выбраны согласно результатам оптимизации ТО для стандартных цилиндрических образцов сплава V2, представленным в работе [13].

Плотность спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания

в дистиллированной воде. Магнитные гистерезисные свойства измеряли на гистерезис-графе Permagraph L. Механические испытания на сжатие проводили на установке Instron 3382. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на вертикальном 2θ - θ рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 при комнатной температуре, нормальных атмосферном давлении и влажности в монохроматизированном медном излучении с длиной волны $\lambda_{K_{\alpha\text{cp}}} = (2\lambda_{K_{\alpha1}} + \lambda_{K_{\alpha2}})/3 = 1,54178 \text{ \AA}$. Текстурные измерения в виде построения прямых полюсных фигур (ППФ) проводили на образцах, вырезанных из полос исследуемого сплава. Для снижения статистической ошибки от флуктуации ориентировок, попадающих в отражающее положение, увеличили площадь облучаемой поверхности путем съемки двух образцов на каждое состояние исследуемого сплава. Плоскость съемки ППФ была перпендикулярна направлению прокатки. Текстуру в виде трех неполных ППФ: $\{110\}$, $\{200\}$, $\{211\}$ исследовали методом «на отражение» с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 в CoK_{α} -излучении. Функцию распределения ориентировок (ФРО) восстанавливали по повернутым полюсным фигурам гармоническим методом с регуляризацией решения [14]. Анализируя ФРО, выделяли преимущественные ориентировки с повышенной ориентационной плотностью F , заданные тремя эйлеровыми углами, по которым рассчитывали $\{hkl\}\langle uvw \rangle$, где $\{hkl\}$ — кристаллографическая плоскость, параллельная плоскости прокатки; $\langle uvw \rangle$ — кристаллографическое направление, параллельное направлению прокатки. Ориентационная плотность данных ориентировок F указывает на степень их остроты.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Измерение плотности и магнитные свойства. Значения плотности спеченных образцов сплава V2, измеренные методом гидростатического взвешивания, составили 7,65—7,69 г/см³. При теоретической плотности по принципу аддитивности $\rho_{\text{теор}} = 7,84 \text{ г/см}^3$ относительная плотность образцов составляет 97,5—98%. После холодной прокатки заметных изменений плотности у образцов не наблюдалось.

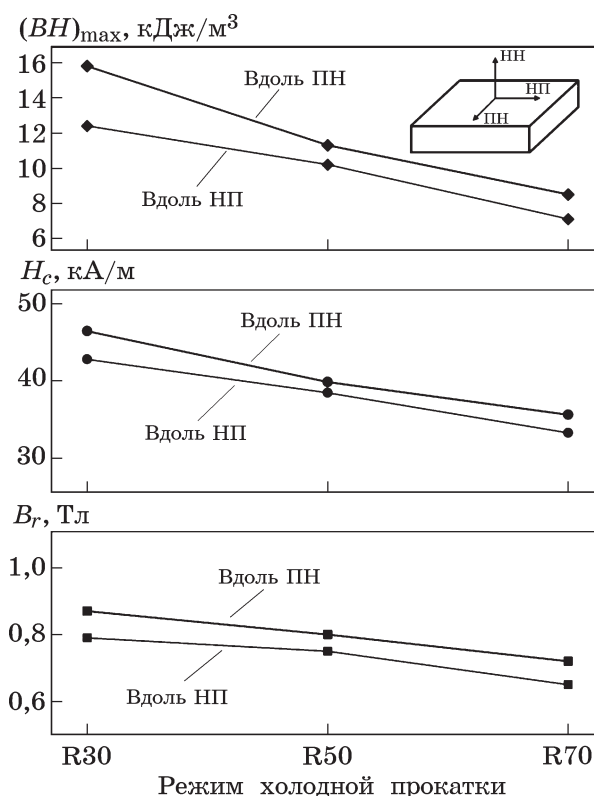
Результаты измерений магнитных свойств прокатанных образцов сплава V2 представлены в табл. 1 и на фиг. 1. Измерения проводились вдоль НП и ПН (см. на фиг. 1).

Результаты измерений показали, что при увеличении степени холодной прокатки с 30 до 70% магнитные свойства сплава V2 монотонно снижаются. Коэрцитивная сила H_c и остаточная индукция B_r снижаются на 20—25%, а максимальное энергетическое

Таблица 1

Результаты измерения магнитных свойств прокатанных образцов сплава V2 в сравнении с характеристиками стандартного цилиндрического образца (СЦО) без холодной прокатки при одинаковых параметрах ТО

Измерение	Режим прокатки	B_r , Тл	H_c , кА/м	$(BH)_{\text{max}}$, кДж/м ³
Вдоль НП	R30	0,79	42,8	12,4
	R50	0,75	38,5	10,2
	R70	0,65	33,3	7,1
Вдоль ПН	R30	0,87	46,5	15,8
	R50	0,80	39,9	11,3
	R70	0,72	35,6	8,5
СЦО	—	0,80	53,3	15,0



Фиг. 1. Зависимость магнитных свойств образцов сплава V2 от степени обжатия при холодной прокатке. Схематически показаны: НП — направление прокатки; ПН — направление вдоль нормали к направлению прокатки; НН — нормаль к плоскости прокатки

произведение $(BH)_{\max}$ — более чем на 40%. Сравнение полученных значений с характеристиками непрокатанного порошкового сплава V2 при температуре $t_1 = 635$ °C показало, что холодная прокатка снижает магнитные свойства материала. Исключением является режим R30, при котором измерения вдоль ПН показали увеличение B_r до 0,89 Тл и $(BH)_{\max}$ до 15,8 кДж/м³. Необходимо отметить, что вне зависимости от степени обжатия значения магнитных свойств, измеренные вдоль ПН, превышают значения, измеренные вдоль НП. Как уже было отмечено, появление текстуры в результате прокатки может сильно сказываться на магнитных свойствах сплавов Fe-Cr-Co, в том числе и при разных направлениях измерений. Похожий эффект наблюдали в работе [9] при исследовании литого анизотропного сплава Fe-30Cr-15Co-3Mo (мас. %). Однако разница в измерениях вдоль НП и ПН проявилась только после серий прокаток и рекристаллизационных отжигов. Исследователям [9] удалось создать текстуру с преимущественной ориентировкой {110}, при которой направления осей легкого намагничивания [100] расположены вдоль ПН, в результате чего магнитные свойства у образцов, вырезанных перпендикулярно НП, были выше.

Аналогичный эффект, вероятно, может проявляться и с осями тяжелого намагничивания; при определенной текстуре увеличение их доли относительно какого-либо направления приводит к снижению магнитных свойств. Структура сплавов Fe-Cr-Co как в закаленном, так и в высококоэрцитивном состоянии состоит из фаз с кубической кристаллической решеткой, которые легче всего намагничиваются в направлении [100], но тяжело намагничиваются в направлении [111] [12, 15]. Для установления причин снижения магнитных свойств от степени обжатия при прокатке исследовали фазовый состав методом РФА и текстуру материала путем построения ППФ.

Исследование фазового состава и текстуры. На фиг. 2 представлены дифрактограммы образцов сплава V2 после холодной прокатки по разным режимам.

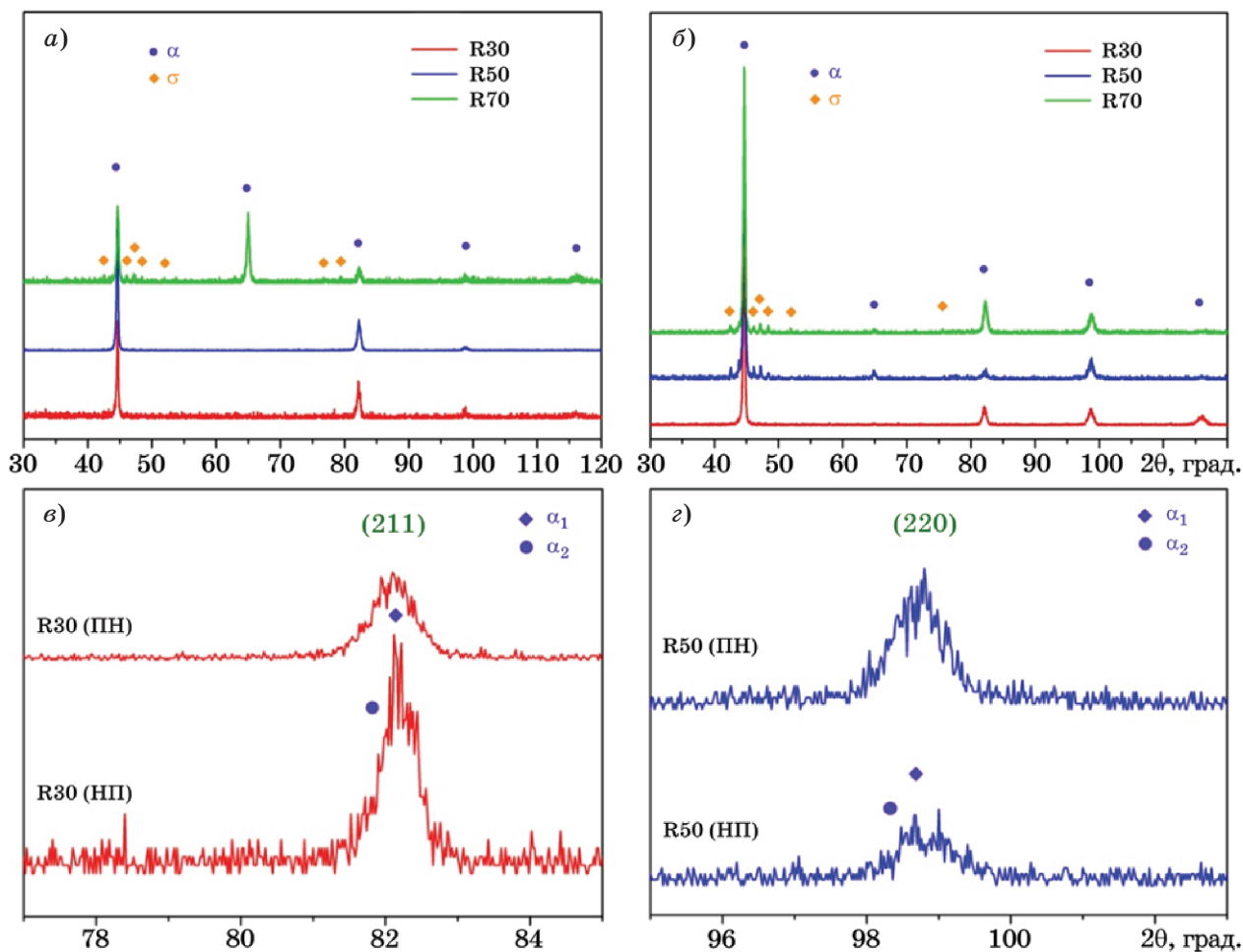
После каждого обжатия снимали по две рентгенограммы, которые демонстрируют разброс результатов, поскольку рентгенограммы с разных участков образца для одного обжатия могут существенно различаться.

Так, например, с увеличением степени обжатия метастабильный твердый раствор высокотемпературной ОЦК α -фазы претерпевает фазовый переход, в результате чего на дифрактограммах наблюдаются следы тетрагональной σ -фазы (фиг. 2, а, б). Для режима прокатки R70 σ -фаза проявляется на обеих дифрактограммах, в то время как для режима R50 эта фаза наблюдается лишь для одного из двух участков (вдоль ПН). Для образца режима прокатки R70 (вдоль НП) также выявлено заметное увеличение интенсивности рефлекса (200). Аналогичный эффект наблюдался нами ранее на образце сплава V2 при режиме ТО с $t_1 = 625$ °C [13] и для данного образца отмечено значительное снижение магнитных свойств.

Согласно приведенным на фиг. 2 дифрактограммам для сплава V2 после прокатки с обжатиями 30, 50 и 70% некоторые рефлексы показывают разрешение спинодальных α_1 - и α_2 -фаз. Однако, как и в случае с σ -фазой, в зависимости от участка съемки для одного и того же рефлекса можно наблюдать разную картину. Например, для режимов прокатки R30 и R50 на рентгенограммах от разных участков (фиг. 2, в, г) α_1 - и α_2 -фазы разрешаются для рефлекса (211) на образце режима R30 (см. фиг. 2, в) и для рефлекса (220) на образце режима R50 (см. фиг. 2, г) при съемке вдоль НП. При съемке вдоль ПН расщепление тех же рефлексов не наблюдается. В табл. 2 приведены значения периодов решетки для разных рефлексов α_1 - и α_2 -фаз. Для случаев, в которых эти рефлексы не разрешаются, приведены средние значения периодов решетки для этих рефлексов (α -фаза).

Можно отметить, что для режима R70 α_1 - и α_2 -фазы разрешаются только для одного участка съемки (вдоль НП) на рефлексах (110) и (211), а для другого участка (ПН) α_1 - и α_2 -фазы не разрешаются ни для одного рефлекса. Периоды решетки α_2 -фазы выше, чем у α_1 -фазы, поскольку α_2 -фаза содержит больше хрома, который увеличивает период решетки железа, а α_1 -фаза содержит больше кобальта, который уменьшает период решетки железа.

Первичную информацию о текстуре наиболее полно содержат построенные ППФ. При исследовании текстуры материала методом «на отражение» были использованы диапазоны углов наклона α (0—70°) и пово-

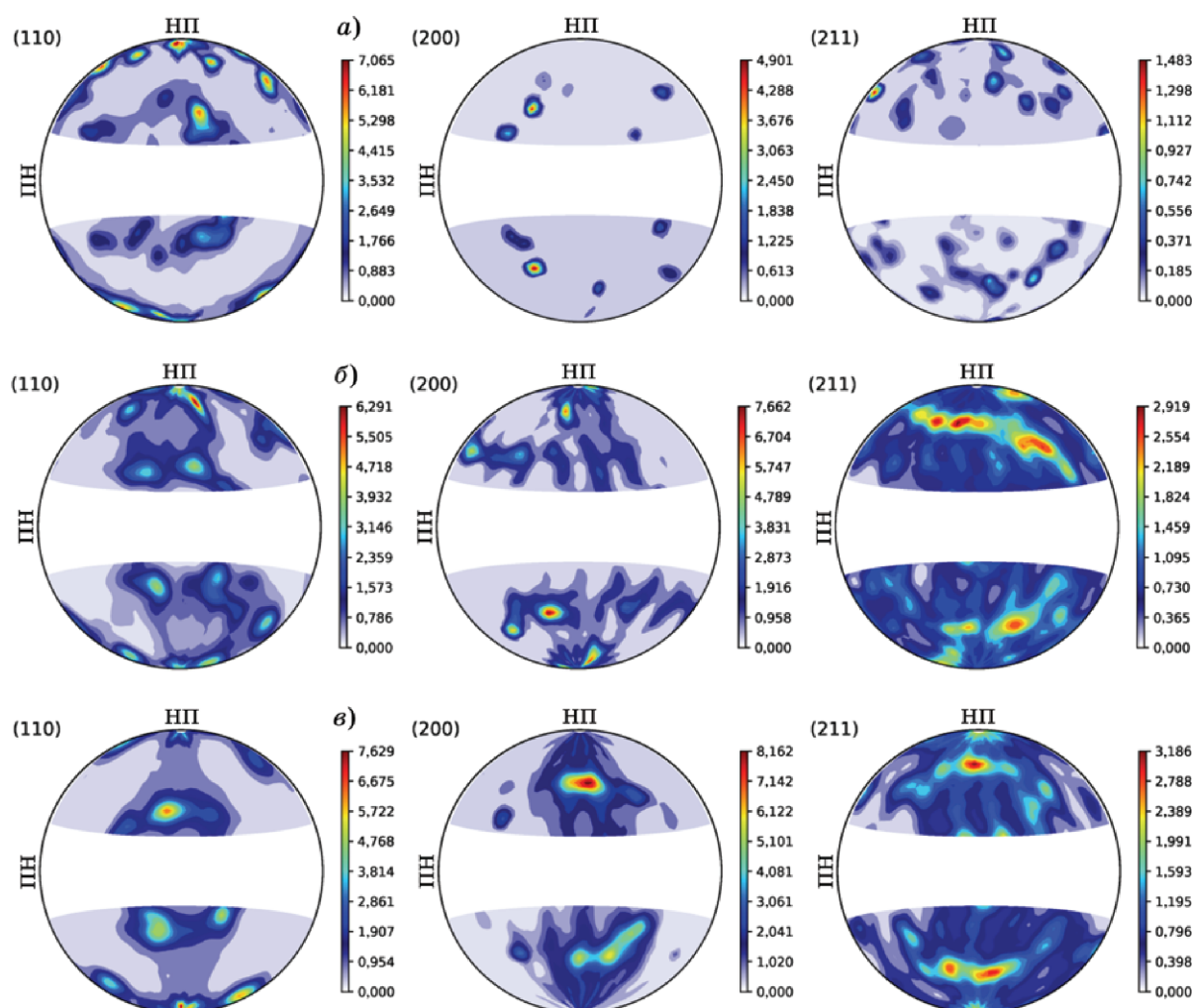


Фиг. 2. Дифрактограммы образцов порошкового сплава V2 после холодной прокатки и полного цикла ТО. Направление съемки: *a* — вдоль НП; *б* — вдоль ПН. Приведены увеличенные изображения отдельных рефлексов для режимов прокатки R30 (*в*) и R50 (*г*)

Таблица 2

Периоды решетки α -, α_1 - и α_2 -фаз в структуре сплава V2 после холодной прокатки по режимам R30, R50 и R70

Режим прокатки (направление съемки)	(hkl)	α_1	α_2	α	Режим прокатки (направление съемки)	(hkl)	α_1	α_2	α
		Å					Å		
R30 (НП)	(110)	—	—	2,872	R50 (ПН)	(110)	—	—	2,870
	(211)	2,869	2,874	—		(211)	2,869	2,876	—
	(220)	2,863	2,873	—		(220)	—	—	2,874
R30 (ПН)	(110)	2,870	2,873	—	R70 (НП)	(110)	2,862	2,869	—
	(211)	—	—	2,875		(200)	—	—	2,869
	(220)	2,871	2,880	—		(211)	2,863	2,873	—
R50 (НП)	(110)	—	—	2,873	R70 (ПН)	(110)	—	—	2,870
	(211)	—	—	2,871		(211)	—	—	2,870
	(220)	2,867	2,876	—		(220)	—	—	2,871



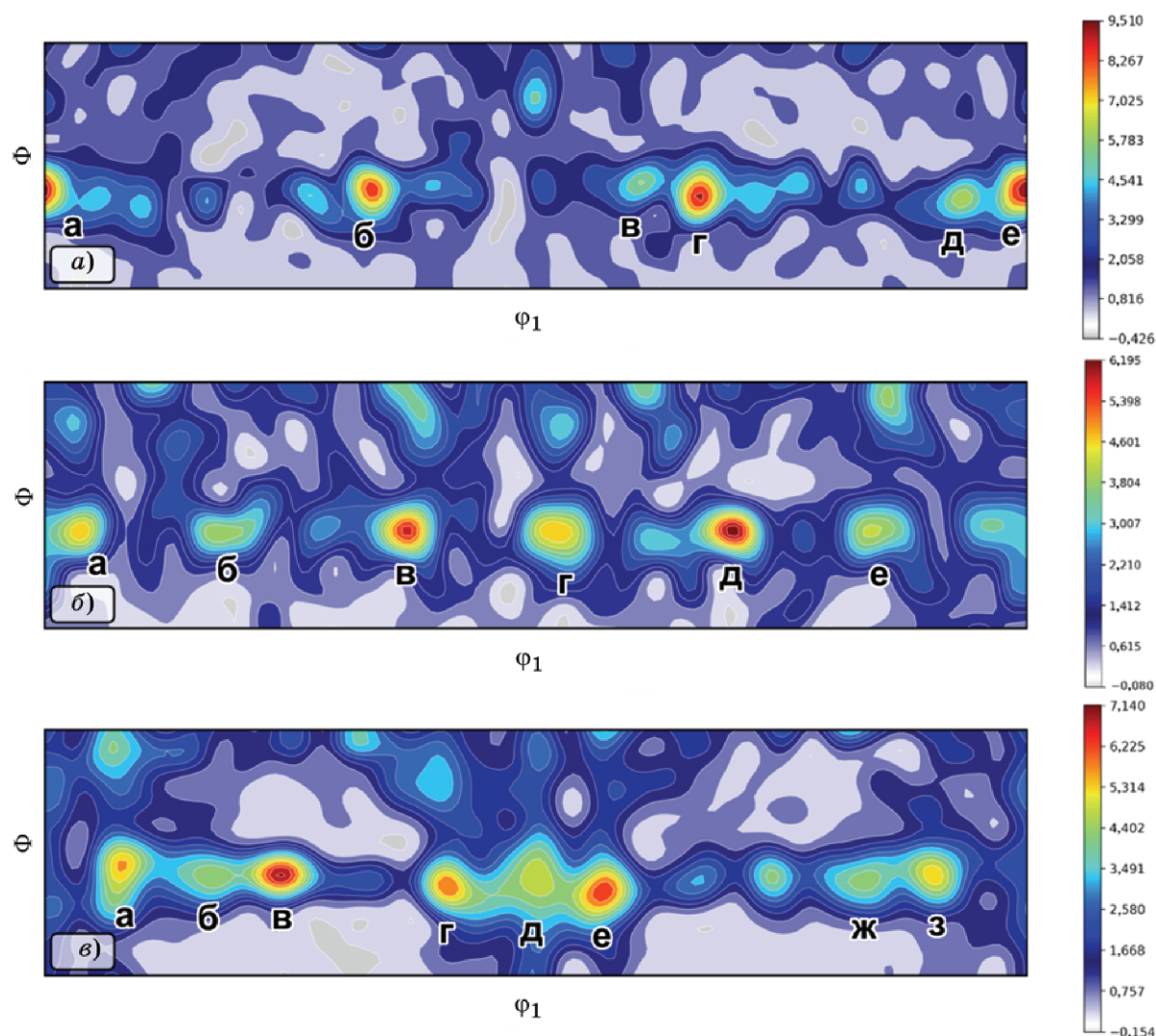
Фиг. 3. Экспериментальные неполные ППФ $\{110\}$, $\{200\}$ и $\{211\}$ для образцов сплава V2, прокатанных по режимам R30 (а), R50 (б) и R70 (в)

ротов β ($0-360^\circ$) с шагом по α и β , равным 5° . Падение интенсивности на периферийной части ППФ вследствие эффекта дефокусировки корректировали с помощью поправочных коэффициентов, при расчете которых исходили из условий рентгенографической съемки ППФ [16]. Измеренные ППФ поворачивали вокруг поперечного направления в прокатанных полосах сплава на угол 90° , чтобы перейти к стандартной системе координат прокатанных полос. В результате получали ППФ, усредненные по толщине полосы. На фиг. 3 представлены экспериментальные неполные ППФ для разных степеней деформаций прокатанных полос сплава.

На фиг. 4 приведены сечения ФРО для угла $\varphi_2 = 45^\circ$ для прокатанных полос сплава V2 с режимами холодной прокатки R30, R50 и R70. Углы φ_1 и Φ изменяются соответственно от 0 до 360° и от 0 до 90° . Сечение ФРО для угла $\varphi_2 = 45^\circ$ выбрано как наиболее ин-

формативное. На нем представлены все выявленные основные ориентировки. В табл. 3 эти ориентировки приведены в виде эйлеровых углов и соответствующих значений $(hkl)[uvw]$.

Результаты, представленные на фиг. 3 и 4 и в табл. 3, показывают, что после холодной прокатки в сплаве V2 формируется текстура в виде отдельных ориентировок типа $(111)[uvw]$, принадлежащих γ -волокну, характерных для материалов с ОЦК решеткой. На фиг. 4 видно, что все ориентировки с высокой плотностью F выстроены в горизонтальный ряд, что указывает на наличие компонентов текстуры с одинаковой плоскостью (hkl) . Степень остроты этих ориентировок слабо изменяется с ростом степени деформации при прокатке. Можно заметить лишь небольшое уменьшение ориентационной плотности при режимах прокатки R50 и R70. Ориентировки с наибольшей плотностью F



Фиг. 4. Сечения ФРО по углу $\varphi_2 = 45^\circ$ для прокатанных образцов сплава V2 по режимам R30 (а), R50 (б) и R70 (в)

следующие (см. табл. 3 и фиг. 4): режим R30 (а) — $(111)[1\bar{1}0]$ ($\varphi_1 = 0$ и 360° , $\Phi = 54^\circ$), $F = 9,51$; режим R50 (д) — $(111)[27\bar{9}]$ ($\varphi_1 = 253^\circ$, $\Phi = 54^\circ$), $F = 6,2$; режим R70 (в) — $(111)[45\bar{9}]$ ($\varphi_1 = 87^\circ$, $\Phi = 54^\circ$), $F = 7,14$. Согласно литературным данным [9—11] такой тип текстуры не обеспечивает высоких значений остаточной индукции и коэрцитивной силы в исследуемом сплаве. Повышение магнитных свойств исследуемого сплава в поперечном направлении по отношению к направлению прокатки в плоскостях, параллельных плоскости прокатки, — проявление анизотропии магнитных свойств, определение которой можно рассматривать как суперпозицию ориентационной функции соответствующего магнитного свойства и исследуемой текстуры, что является предметом отдельного исследования. Снижение магнитных свойств при повышении степени обжатия, в свою оче-

редь, обусловлено фазовым переходом и появлением немагнитной σ -фазы при режимах прокатки R50 и R70.

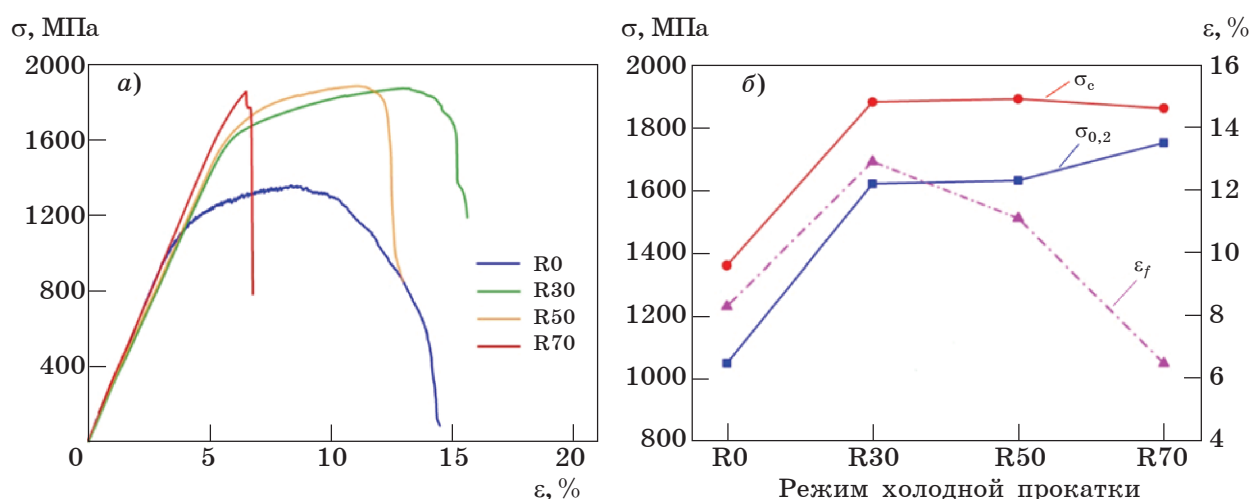
Механические свойства. На фиг. 5 представлены результаты механических испытаний на сжатие прокатанных образцов сплава V2. Образцы испытывали на сжатие до степени деформации 20%, максимальная нагрузка в зависимости от образца при этом варьировалась от 6 до 8 тс (от 60 до 80 кН). Кривые деформирования представлены на фиг. 5, а. Значения предела текучести $\sigma_{0,2}$, прочности на сжатие σ_c и деформации при разрушении ϵ_f представлены в табл. 4. Для сравнения приведены кривая нагружения и механические характеристики образца R0 сплава V2 без прокатки.

Анализ кривых нагружения на фиг. 5 показывает, что холодная прокатка повышает предел текучести сплава V2 более чем в

Таблица 3

**Основные ориентировки и ориентационная плотность
в образцах сплава V2 после холодной прокатки по разным режимам**

Режим прокатки	Местоположение на ФРО (см. фиг. 4)	$(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$	$(hkl)[uvw]$	$F(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$
R30	а	(0, 54, 45)	(111)[1 $\bar{1}$ 0]	9,51
	б	(120, 54, 45)	(111)[$\bar{1}$ 01]	8,62
	в	(219, 51, 45)	(111)[$\bar{1}$ 3 $\bar{2}$]	5,71
	г	(240, 55, 45)	(111)[01 $\bar{1}$]	9,01
	д	(336, 57, 45)	(111)[7 $\bar{4}$ 3]	6,05
R50	е	(360, 54, 45)	(111)[1 $\bar{1}$ 0]	9,51
	а	(13, 54, 45)	(111)[7 $\bar{9}$ 2]	4,71
	б	(61, 55, 45)	(111)[0 $\bar{1}$ 1]	3,98
	в	(133, 54, 45)	(111)[$\bar{4}$ 13]	5,70
	г	(186, 54, 45)	(111)[8 $\bar{9}$ $\bar{1}$]	4,74
R70	д	(253, 54, 45)	(111)[27 $\bar{9}$]	6,20
	е	(303, 54, 45)	(111)[14 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 3]	4,13
	а	(28, 49, 45)	(111)[1 $\bar{2}$ 1]	5,57
	б	(63, 54, 45)	(111)[$\bar{1}$ $\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 2]	4,50
	в	(87, 54, 45)	(111)[$\bar{4}$ 59]	7,14
	г	(147, 57, 45)	(111)[$\bar{2}$ 11]	5,98
	д	(180, 54, 45)	(111)[$\bar{1}$ 10]	4,85
	е	(204, 58, 45)	(111)[$\bar{2}$ 3 $\bar{1}$]	6,38
	ж	(300, 56, 45)	(111)[10 $\bar{1}$]	4,33
	з	(326, 53, 45)	(111)[7 $\bar{3}$ 4]	5,41



Фиг. 5. Характеристики механических свойств сплава V2: а — кривые деформирования при испытании на сжатие после прокатки и полного цикла ТО; б — сравнение показателей $\sigma_{0,2}$, σ_c и ϵ_f образцов после разных режимов прокатки с образцом без прокатки (R0)

Таблица 4

Результаты определения предела текучести $\sigma_{0,2}$, прочности на сжатие σ_c и деформации при разрушении ε_f образцов сплава V2

Режим прокатки	$\sigma_{0,2}$	σ_c	ε_f (100 %)
	МПа		
R0	1060	1370	8,4
R30	1630	1890	13,0
R50	1640	1900	11,2
R70	1760	1870	6,6

1,5 раза — до 1600—1700 МПа. Можно также отметить, что у показателя $\sigma_{0,2}$ наблюдается тенденция к увеличению с повышением степени обжатия. Прочность на сжатие σ_c увеличивается до ~1900 МПа вне зависимости от степени обжатия сплава V2 (см. табл. 4 и фиг. 5). Деформация при разрушении ε_f для режима прокатки R30 увеличивается по сравнению с непрокатанным образцом R0. Дальнейшее повышение степени обжатия увеличивает хрупкость материала, в результате чего значения ε_f резко падают, а для режима R70 на кривой нагружения отсутствует участок пластической деформации. Одной из причин этого является наличие σ -фазы, которая повышает хрупкость материала.

Выводы. 1. Исследования влияния холодной прокатки на характеристики изотропно порошкового сплава V2 (Fe-30Cr-20Co-2V (мас. %)) показали, что магнитные свойства материала снижаются при увеличении степени обжатия с 30 до 70% (режимы R30 R70). Вне зависимости от степени обжатия магнитные свойства, измеренные вдоль нормали к направлению прокатки (ПН) оказались выше измеренных вдоль направления прокатки (НП). Магнитные свойства сплава V2 после прокатки с режимом R30 находятся на уровне того же сплава без использования холодной прокатки: остаточная индукция B_r и максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\max}$ возрастают, но снижается коэрцитивная сила H_c .

2. Согласно результатам рентгенофазового анализа (РФА) повышение степени обжатия при холодной прокатке до 50% и выше инициирует фазовый переход и формирование немагнитной σ -фазы из метастабильной высокотемпературной α -фазы. Исследования текстуры показали, что после холодной про-

катки вне зависимости от степени обжатия в сплаве V2 формируется текстура в виде отдельных ориентировок типа (111)[uvw], принадлежащих γ -волокну, характерных для материалов с ОЦК решеткой. Степень остроты указанных ориентировок слабо меняется при увеличении степени обжатия. Данная текстура, как правило, не обеспечивает прироста магнитных свойств, а основной причиной снижения магнитных свойств при увеличении степени обжатия, вероятнее всего, является появление σ -фазы в структуре.

3. Результаты механических испытаний на сжатие показали, что холодная прокатка повышает предел текучести $\sigma_{0,2}$ сплава V2 более чем в 1,5 раза — до 1600—1700 МПа. Прочность на сжатие σ_c увеличивается до ~1900 МПа вне зависимости от степени обжатия. При режиме прокатки R30 наблюдается увеличение пластичности, однако дальнейшее повышение степени обжатия увеличивает хрупкость материала, что связано с появлением σ -фазы в структуре.

4. Добавление операции холодной прокатки в процесс получения порошковых магнитотвердых сплавов Fe-Cr-Co после стадии закалки позволяет получить материал с сопоставимым уровнем магнитных свойств и с более высоким пределом текучести при невысоких степенях обжатия порядка 30%. Увеличение степени обжатия до 50% и более влияет на фазовый состав материала, приводя к формированию немагнитной σ -фазы из высокотемпературной метастабильной α -фазы. Помимо снижения магнитных свойств σ -фаза также повышает хрупкость материала, поэтому одноступенчатая холодная прокатка с высокими степенями обжатия не рекомендуется.

5. Чтобы добиться более высоких показателей магнитных свойств, следует сформировать в сплаве ориентировки типа [001] // НН (нормаль к плоскости прокатки) и (110)[001] и подавить ориентировки типа (111)[uvw] путем дополнительных процедур прокатки и рекристаллизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaneko, H. New ductile permanent magnet of Fe-Cr-Co system / H. Kaneko, M. Homma, K. Nakamura // AIP Conf. Proc. 1972. V.5. №1. P.1088—1092.
2. Mukhamedov B. Spinodal decomposition in ternary Fe-Cr-Co system / B.O. Mukhamedov, A.V. Ponomareva, I.A. Abrikosov // J. of Alloys and Comp. 2017. V.695. P.250—255.

3. *Amini Rastabi R.* Magnetic features of Fe-Cr-Co alloys with tailoring chromium content fabricated by spark plasma sintering / R. Amini Rastabi, A. Ghasemi, M. Tavoosi, M. Ramazani // *J. of Magnetism and Magn. Mat.* 2017. V.426. P.744—752.
4. *Efremov, D.V.* Production of Fe-Cr-Co-based magnets by selective laser sintering / D.V. Efremov, A.A. Gerasimova // *Steel in Transl.* 2021. V.51. №10. P.688—692.
5. *Zhukov, A.* Multifractal analysis and magnetic properties of magnetically hard Fe-Cr-Co alloy produced by selective laser melting / A.S. Zhukov, P.A. Kuznetsov, A.V. Kamynin, I.S. Gavrikov, B.K. Barakhtin // *Russian Eng. Res.* 2021. V.41. P.325—328.
6. *Yazhou, He.* In situ alloying of Fe-Cr-Co permanent magnet by selective laser melting of elemental iron, chromium and cobalt mixed powders / Yazhou He, Hao Z., Hang Su, Peng S., Yaqing H., Dong Z. // *Metals.* 2022. V.12(10). Art.1634.
7. *Yazhou, He.* Texture, microstructure, and properties of Fe-Cr-Co permanent magnetic alloy fabricated by laser powder bed fusion in-situ alloying / Yazhou He, Yaqing H., Xiaoqun Li, Hao Z., Fafa Li, Dong Z., Hang Su // *J. of the Minerals, Met. & Mat. Soc. (JOM).* 2024.
8. *Zhang , L.* Spinodal decomposition in Fe-25Cr-12Co alloys under the influence of high magnetic field and the effect of grain boundary / L. Zhang, Z. Xiang., X. Li, E. Wang // *Nanomaterials.* 2018. V.8. P.578.
9. *Sugimoto, S.* The development of <100> texture in Fe-Cr-Co-Mo permanent magnet alloys / S. Sugimoto, H. Satoh, M. Okada, M. Homma // *IEEE Trans. on Magn.* 1991. V.27(3). P.3412—3419.
10. *Ahmad, Z.* Texture, microstructure and magnetic properties of Fe-28Cr-15Co-3,5Mo permanent magnet / Z. Ahmad, A. ul Haq // *J. Magn. Magn. Mater.* 2009. V.321. P.325—329.
11. *Ahmad, Z.* Evolution of phase, texture, microstructure and magnetic properties of Fe-Cr-Co-Mo-Ti permanent magnets / Z. Ahmad, A. ul Haq, M. Yan, Z. Iqbal // *J. Magn. Magn. Mat.* 2012. V.324. P.2355—2359.
12. *Eremin, G.N.* Prospects of production and application of cold-rolled electrical steel for magnetic cores of rotary electric machines / G.N. Eremin, V.I. Parakhin, A.N. Shibanova, A.E. Cheglov // *Steel in Transl.* 2021. V.51. P.286—290.
13. *Устюхин, А.С.* Особенности легирования ванадием порошкового магнитотвердого сплава Fe-30Cr-20Co / А.С. Устюхин, В.А. Зеленский, И.М. Милев, В.С. Шустов, В.С. Юсупов // *Сталь.* 2023. №10. С.49—54.
14. *Колянова, А.С.* Метод восстановления функции распределения ориентировок для материалов с низкой симметрией решетки и образца / А.С. Колянова // *Зав. лаб. Диагностика матер.* 2023. Т.89. №9. С.34—40.
15. *Honda, A.* History and recent development of non-oriented electrical steel in Kawasaki steel / A. Honda, Y. Obata, S. Okamura // *Kawasaki Steel Tech. Report* 1998. №39. P.13—20.
16. *Серебряный, В.Н.* Изучение ошибок ФРО при обращении полюсных фигур с использованием статистического метода гребневых оценок / В.Н. Серебряный, С.Ф. Куртасов, М.А. Литвинович // *Зав. лаб. Диагностика матер.* 2007. Т.73. №4. С.29—35.

УДК 669.14.018.29:669-176:620.17

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ОБРАБОТКИ И ОРИЕНТАЦИИ ОБРАЗЦОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И МЕХАНИЗМЫ РАЗРУШЕНИЯ СТАЛИ 10ХСНД ПРИ УДАРНОМ И СТАТИЧЕСКОМ ИЗГИБЕ¹

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

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

E-mail: lbotvina@imet.ac.ru

^{2*}АО «Уральская Сталь», Новотроицк

Поступила в редакцию 4 апреля 2024 г.

После доработки 30 апреля 2024 г. принята к публикации 13 мая 2024 г.

Исследовано влияние технологии обработки стали 10ХСНД и ориентации нагрузки по отношению к направлению прокатки на ударную вязкость, динамическую трещиностойкость, температуру вязко-хрупкого перехода и механизмы разрушения. Сталь изучали в двух состояниях — после термической обработки закалкой с отпуском (ТО) и после контролируемой прокатки с ускоренным охлаждением (КП + УО). Показано, что для стали после КП + УО характерно повышение критической температуры хрупкости, наиболее выраженное для поперечно ориентированных образцов, и появление значительной анизотропии величины ударной вязкости. На поверхностях разрушения образцов на ударный изгиб после КП + УО выявлены многочисленные расслоения вдоль текстуры прокатки, которые могут привести к преждевременному разрушению конструкций при эксплуатации. Исследования макро- и микрорельефа изломов образцов размерами 350×90×20 мм, испытанных в условиях статического трехточечного изгиба по ГОСТ 6713—2021, показали, что значения критической температуры хрупкости образцов большего поперечного сечения выше ее значений, оцененных по данным ударных испытаний. Доля вязкой составляющей в изломах образцов после ТО выше, чем у образцов после КП + УО, как при комнатной, так и при пониженной температурах.

Ключевые слова: сталь 10ХСНД; термическая обработка; контролируемая прокатка; ударная вязкость; вязко-хрупкий переход; критическая температура хрупкости; фрактография.

Основными материалами для мостовых конструкций служат низколегированные стали 15ХСНД и 10ХСНД с повышенным сопротивлением атмосферной коррозии [1], которые были разработаны в середине XX в. Согласно ГОСТ Р 55374—2012² ранее для изготовления толстолистового проката ответственного назначения 2- и 3-й категории для мостостроения были регламентированы две

технологии — нормализация и закалка с высоким отпуском, в результате применения которых снимаются остаточные напряжения, структура становится однородной, улучшаются механические свойства и ударная вязкость. Во введенном в 2021 г. стандарте ГОСТ 6713—2021³ для изготовления листового проката была разрешена технология контролируемой прокатки (КП), в том числе с ускоренным охлаждением (УО).

За рубежом в течение последних 30 лет эта технология используется при производстве мостовых сталей, что отражено в требованиях зарубежных стандартов ASTM A709⁴

¹Работа выполнена в рамках договора № УС/23-1597 от 05.06.2023 «Исследование влияния термической обработки и термомеханической прокатки на структуру и механические свойства листового проката из стали марки 10ХСНД» между АО «Уральская Сталь» и ИМЕТ РАН, руководитель докт. техн. наук И.О. Банных, куратор канд. техн. наук Е.И. Лукин.

²ГОСТ Р 55374—2012. Прокат из стали конструкционной легированной для мостостроения. Общие технические условия.

³ГОСТ 6713-2021. Прокат из конструкционной стали для мостостроения. Технические условия.

⁴ASTM A709M-17e1. Standard Specification for Structural Steel for Bridges.

(США), EN 10025-5:2004⁵ (Евросоюз) и JSA-JIS G 3106⁶ (Япония). Известно, что при использовании КП сокращается число технологических операций по изготовлению листового проката и соответственно снижается себестоимость готовой продукции [2, 3]. Преимуществом этой технологии является также возможность изготовления менее материалоёмких [4] и более длинных элементов мостовых конструкций, что позволяет сократить число соединений [5]. При этом к недостаткам технологии КП можно отнести неоднородность структуры, проявляющуюся в полосчатости и образовании текстуры [2], которые могут привести к зарождению расщелиний при эксплуатации.

В исследованиях проката, изготовленного по технологии КП, выполненных за последние годы, отмечается снижение его стойкости к сероводородному растрескиванию под напряжением [6] и ударной вязкости во всем диапазоне температур испытаний [7] по сравнению с такой же сталью после режима термической обработки (ТО): закалка + отпуск.

В нашей стране технология КП успешно внедрена для производства трубных сталей, однако это потребовало разработки специальных марок сталей [8], а также исследования их прочностных свойств, трещиностойкости, свариваемости и других характеристик, обеспечивающих надёжную эксплуатацию.

Сталь 10ХСНД впервые была включена в ГОСТ 6713—75 с обязательным использованием ТО для изготовления металлоконструкций. Применение КП для стали 10ХСНД может быть затруднено вследствие узкого температурного интервала режимов КП [2, 9]. Поэтому изменение технологии изготовления проката из стали 10ХСНД без всестороннего анализа различных факторов, определяющих надёжность изготовленных из нее конструкций, вызывает ряд вопросов. Так, несмотря на то, что в работе [10] отмечается соответствие требованиям нормативной документации механических свойств проката из стали 10ХСНД, изготовленного по технологии КП, по данным [11] эту технологию еще нельзя назвать достаточно изученной

для внедрения в практику, так как есть опасность возникновения трещин в сварных соединениях мостовых конструкций из-за остаточных напряжений в стальном прокате 10ХСНД после КП. Кроме того, как показано в работе [12], нагрев этой стали в процессе сварки выше температуры 850 °С приводит к резкому снижению значений ударной вязкости ниже регламентированных стандартом.

Важной характеристикой работоспособности материала является температура вязко-хрупкого перехода и, хотя определение этой температуры не входит в требования нормативной документации, необходимость ее оценки для стали, изготовленной по новой технологии, не вызывает сомнений. Это связано с тем, что мостовые конструкции могут эксплуатироваться при температурах окружающей среды до –50 °С, и если температура вязко-хрупкого перехода, при которой сталь начинает терять свою пластичность и становится более хрупкой, будет находиться в диапазоне температур эксплуатации конструкции, то возникает опасность их неконтролируемого разрушения.

Целью настоящего исследования было изучение влияния режимов обработки стали 10ХСНД и ориентации нагрузки по отношению к направлению прокатки на ударную вязкость, динамическую трещиностойкость, температуру вязко-хрупкого перехода и механизмы разрушения образцов, испытанных в условиях ударного и статического нагружения.

Материал и методы исследования. Исследование влияния режимов обработки стали 10ХСНД и ориентации ее образцов по отношению к направлению прокатки на механические свойства и механизмы разрушения при ударном и статическом трехточечном изгибе выполняли после ее ТО (закалка + отпуск, температура аустенитизации в интервале 910—960 °С, температура отпуска в интервале 600—680 °С) и после КП + УО (температура конца прокатки в интервале 800—900 °С). Выплавка, горячая прокатка и ТО проката в промышленных условиях проведены на предприятии АО «Уральская Сталь».

Химический состав, оцененный с использованием комплекса атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализатором МАЭС (модель Гранд-Эксперт), и механические

⁵EN 10025-5:2004. Hot rolled products of structural steels. Part 5: Technical delivery conditions for structural steels with improved atmospheric corrosion resistance.

⁶JSA-JIS G 3106. Rolled steels for welded structure.

Химический состав, %, исследуемой стали 10ХСНД
(Fe — остальное)

Обработка	C	Cr	Si	Mn	Ni	Cu	Al	S	P	As
ТО	0,0981	0,568	1,03	0,509	0,549	0,413	0,044	0,0020	0,0079	0,0017
КП + УО	0,107	0,579	1,14	0,499	0,552	0,418	0,041	0,0043	0,0076	0,0022

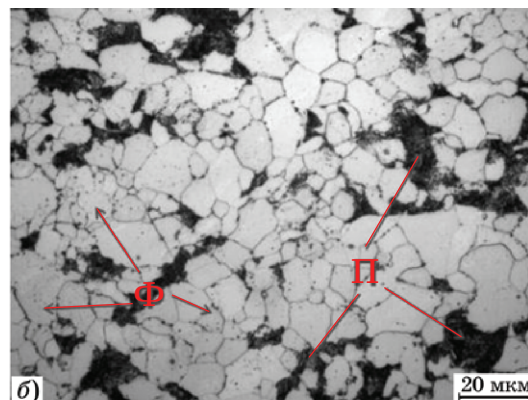
Таблица 2

Механические свойства исследуемой стали [13]

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

кие свойства представлены соответственно в табл. 1 и 2 [13].

Структура исследуемой стали в состоянии после ТО состоит из зернистого перлита и отпущенного мартенсита (фиг. 1, а), а после КП + УО — из феррита и перлита с сильной разнотернистостью и строчечными включениями (фиг. 1, б) [13].



Фиг. 1. Микроструктура исследуемой стали в состояниях после ТО (а) и КП + УО (б) [13]

Исследование включало испытания стандартных образцов на ударный изгиб и образцов толщиной 20 мм на статический трехточечный изгиб. Испытания на ударный изгиб стандартных образцов размерами 55×10×10 мм с V-образным надрезом по ГОСТ 9454—78⁷ проводили на маятниковом копре Zwick/Roell RKP 450 в интервале температур от –80 до +20 °С с записью диаграммы деформирования и последующей оценкой ударной вязкости KCV , полной работы раз-

рушения A , работы зарождения A_z , а также работы распространения трещины A_p , оцененной по соотношению $A_p = A - A_z$.

Кроме того, по работе зарождения трещины оценивали значения динамической трещиностойкости J_{id} [14]:

$$J_{id} = 2A_z/H(W - a), \quad (1)$$

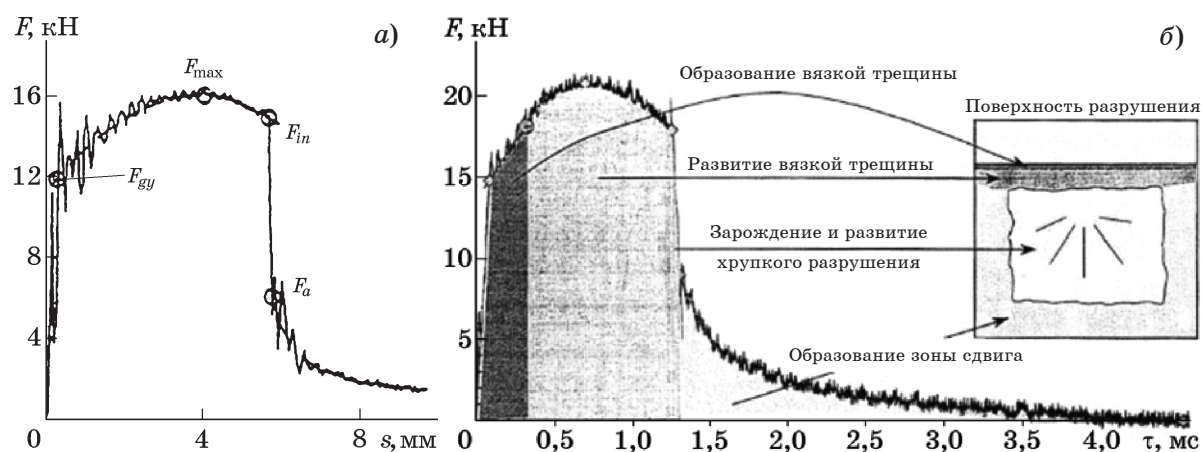
где W , H — соответственно ширина и высота образца; a — длина предварительно нанесенной усталостной трещины (принята равной длине надреза образца). Всего испытано 69 образцов, не менее трех образцов на каждую температуру.

Использование копров с записью диаграммы деформирования позволяет выделить пороговые нагрузки (фиг. 2, а), связанные с из-

менением стадий и механизмов развития трещины за время τ (фиг. 2, б). Согласно стандарту ISO 14556⁸ и литературным данным [15, 16] по диаграмме ударного деформирования (фиг. 2, а) могут быть оценены нагрузки, соответствующие началу общей текучести (F_{gy}), достижению максимума на кривой при нагрузке F_{max} , началу неустойчивого хрупкого разрушения (F_{iu}) и затупления трещины (F_a). Выделенные на фиг. 2, б нагрузки отражают стадии разрушения

⁷ГОСТ 9454—78. Металлы. Метод испытания на ударный изгиб при пониженных, комнатной и повышенных температурах.

⁸ISO 14556. Metallic materials. Charpy V-notch pendulum impact test. Instrumented test method.



Фиг. 2. Диаграмма деформирования образца на ударный изгиб с выделенными нагрузками по ISO 14556 [15] (а) и взаимосвязь энергии динамического разрушения с макрорельефом излома образца [16] (б)

ударных образцов [16]. Приведенный на фиг. 2, а тип диаграммы соответствует вязко-хрупкому разрушению образцов, в этом случае согласно стандарту EN DIN 14556 определение выделенных нагрузок и стадий разрушения будет корректным.

Испытания на статический трехточечный изгиб по ГОСТ 6713—2021⁹ выполняли на 14 образцах размером 350×90×20 мм при двух температурах (+20 и –60 °С), которые выше и ниже порога хладноломкости, определенного по результатам ударных испытаний. Температуру охлаждения образцов фиксировали перед испытанием и в процессе нагружения ее не контролировали.

После испытаний на ударный и статический изгиб выполняли фактографический анализ макро- и микрорельефа изломов образцов с применением оптического (ЛЮМО МСП-2) и сканирующего электронного (Jeol JXA-iSP 100) микроскопов.

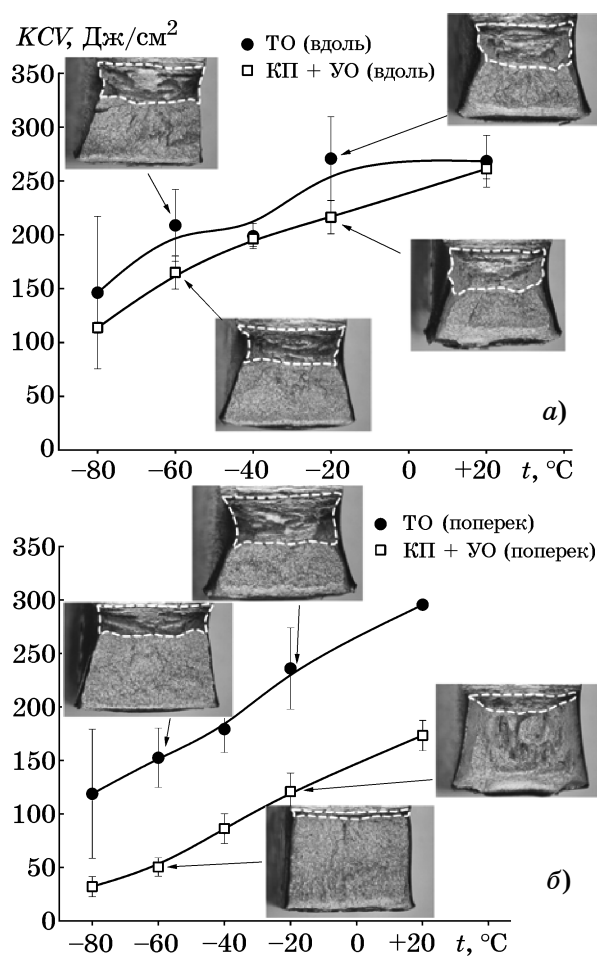
По результатам анализа макрорельефа изломов образцов оценивали критическую температуру хрупкости по 50%-ной доле вязкой составляющей в изломе (B , %) согласно ГОСТ 6713—2021, ГОСТ 30456—2021¹⁰, ГОСТ Р 52927—2023¹¹, а также по ширине зоны стабильного роста трещины (l_c) согласно методическим рекомендациям МР 5-81 [17].

⁹ГОСТ 6713—2021. Межгосударственный стандарт. Прокат из конструкционной стали для мостостроения. Технические условия.

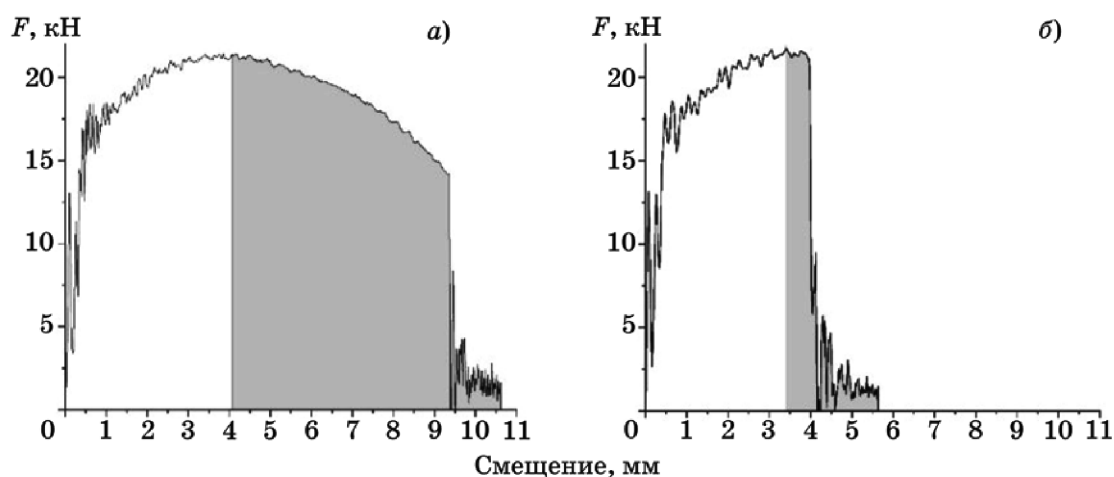
¹⁰ГОСТ 30456—2021 «Металлопродукция. Трубы стальные, прокат стальной листовой и рулонный. Метод испытания на ударный изгиб падающим грузом»

¹¹ГОСТ Р 52927—2023. Прокат для судостроения из стали нормальной, повышенной и высокой прочности. Технические условия.

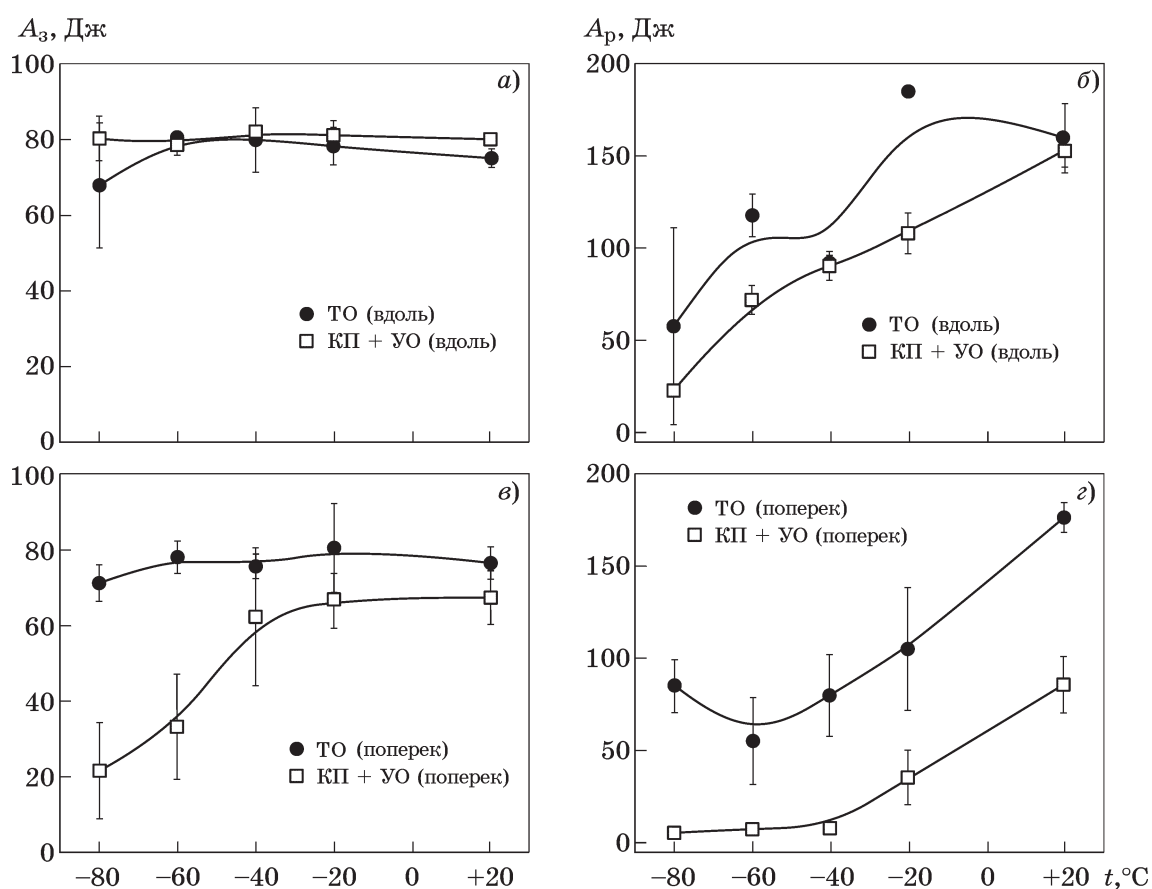
Результаты исследования и их обсуждение. Инструментальные испытания на ударный изгиб. На фиг. 3, а, б приведены температурные зависимости ударной вязкости KCV и макрорельефа изломов образцов, вырезанных в продольном и поперечном направ-



Фиг. 3. Температурные зависимости ударной вязкости продольных (а) и поперечных (б) образцов исследуемой стали и макрорельеф изломов в интервале вязко-хрупкого перехода



Фиг. 4. Диаграммы ударного разрушения поперечных образцов после ТО (а) и после КП + УО (б) при $t = -40\text{ }^{\circ}\text{C}$ с выделенной областью, характеризующей работу распространения трещины



Фиг. 5. Температурные зависимости работ зарождения (а, в) и распространения (б, г) трещины, оцененные при испытании продольных (а, б) и поперечных (в, г) образцов из стали после обработки по технологиям ТО и КП + УО

лениях по отношению к направлению прокатки. Видно, что ударная вязкость образцов в обоих направлениях после ТО выше по сравнению с ударной вязкостью образцов после КП + УО, особенно для поперечных образцов (фиг. 3, б). Наблюдается изменение и макрорельефа образцов в области вязко-хрупкого перехода в зависимости от технологии изготовления и

направления вырезки образца: зона стабильного роста трещины (l_c) под надрезом, выделенная штриховой линией, снижается с понижением температуры, особенно для образцов после КП + УО. Детальный анализ макрорельефа изломов будет представлен далее.

Более низкая энергоёмкость поперечных образцов после КП + УО демонстрируется на

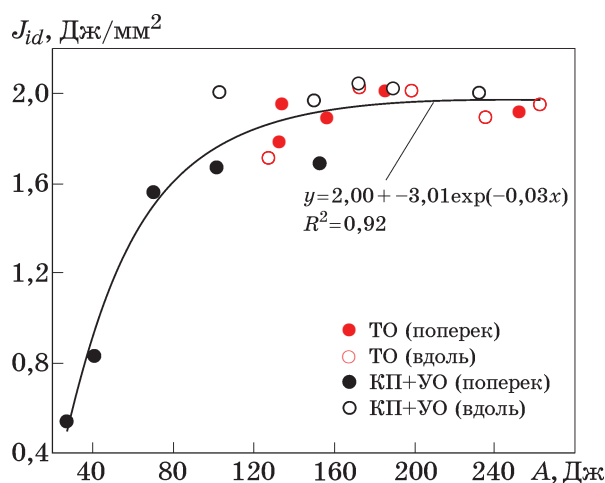
фиг. 4. Представленные диаграммы получены при ударном разрушении поперечных образцов, испытанных при температуре $t = -40$ °С. Видно, что площадь диаграммы ударного разрушения образца после КП + УО (фиг. 4, б) значительно меньше по сравнению с образцом после ТО (фиг. 4, а).

По площади диаграмм до и после максимальной нагрузки были оценены работы зарождения (A_z) и распространения (A_p) трещины, температурные зависимости которых на фиг. 5 свидетельствуют о пониженных значениях работы распространения трещины после КП + УО во всем интервале температур испытаний. Работа зарождения трещины также ниже, кроме продольных образцов, при разрушении которых ее значения для обеих технологий близки.

Пониженные значения работы распространения трещины при испытании поперечных образцов свидетельствуют о пониженной трещиностойкости стали в состоянии как после ТО, так и после КП + УО, вызывающей ее наибольшее снижение. Эти данные показывают, что обе технологии приводят к появлению анизотропии свойств, более выраженной после КП + УО.

Результаты оценки динамической трещиностойкости J_{id} по соотношению (1) [14] и построение зависимости J_{id} от полной работы разрушения A (фиг. 6) показывают, что поперечные образцы после обработки КП + УО демонстрируют наименьшие значения динамической трещиностойкости во всем интервале температур испытаний при равных значениях полной работы разрушения. Полученная зависимость описывается экспоненциальным соотношением, приведенным на фиг. 6, которое может быть полезным при выборе оптимальной структуры материала. Оцененные характеристики контролируются механизмами разрушения, особенности которых следует рассмотреть.

Анализ изломов образцов, испытанных на ударный изгиб. Макрорельеф изломов. Анализ макрорельефа разрушения выполняли в согласии с методикой МР 5-81 [17] и рекомендациями из работы [18], предполагающими оценку в интервале вязко-хрупкого перехода размеров зоны вязкого стабильного роста трещины (l_c) (включающей зону начального сдвига (θ)), а также ширины губ среза ($\lambda/2$) и доли вязкого разрушения (B , %), в которую входят площади зоны стабильного



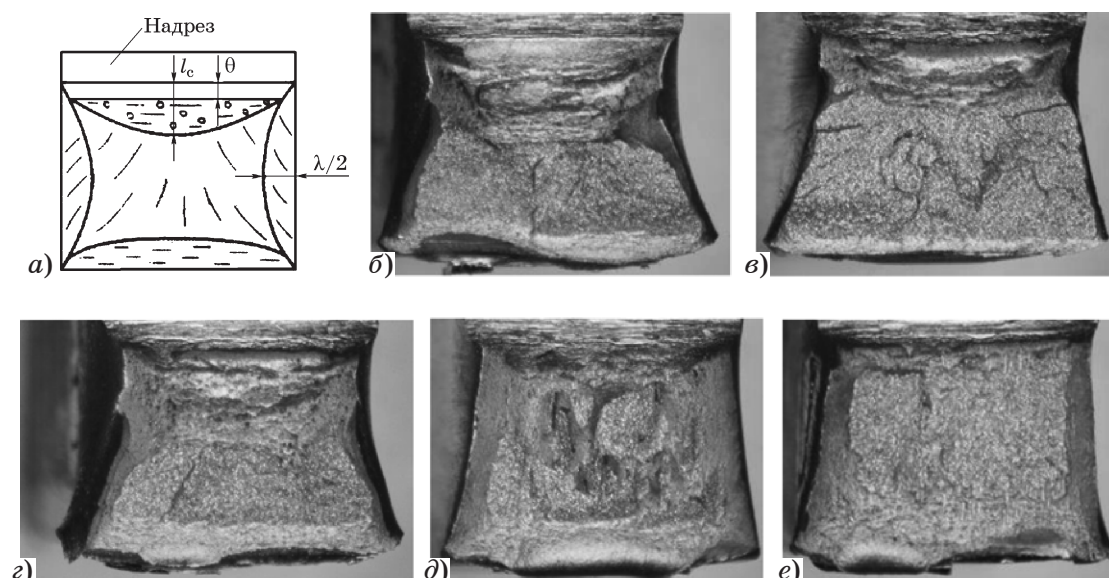
Фиг. 6. Взаимосвязь динамической трещиностойкости и полной работы разрушения в зависимости от технологии изготовления стали и направления вырезки образца

роста трещины, губ среза и периферийной области в конце излома.

Остальная, центральная, площадь образца, соответствующая области хрупкого разрушения (фиг. 7, а), оценивалась с помощью компьютерной обработки изображений макрорельефа изломов. Далее из общей площади излома вычитали значения площади хрупкой области и получали площадь излома с вязкой составляющей, относительную долю которой (B , %) определяли по отношению площади вязкой составляющей к общей площади излома.

На фиг. 3 и 7 представлены макрорельефы образцов исследуемой стали с выделенными на фиг. 3 штриховыми линиями зонами стабильного роста трещины l_c в устье надреза (см. фиг. 7, а).

Показаны макроизломы продольных (фиг. 7, б) и поперечных (фиг. 7, в) образцов на ударный изгиб стали после ТО при температуре -60 °С, близкой к критической температуре хрупкости продольных образцов обоих состояний, а также продольных (г) и поперечных (д, е) образцов стали после КП + УО при температуре испытаний -20 °С, близкой к температуре хрупкости поперечных образцов. Макрорельеф и ширина зон отражают характер разрушения в области вязко-хрупкого перехода стали в зависимости от технологии изготовления и направления вырезки образца. Видно, что с понижением температуры испытаний доля волокнистой составляющей в изломе снижается, появляются локализованные зоны хрупкого разрушения.



Фиг. 7. Схема смешанного излома ударных образцов из мало- и среднеуглеродистых сталей в интервале вязко-хрупкого разрушения (а) [18], макрорельеф продольного (б) и поперечного (в) изломов образцов стали после ТО при температуре испытаний $t = -60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и продольного (г) и поперечного (д, е) изломов образцов стали после КП + УО при температуре испытаний $t = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Протяженность зон хрупкого разрушения увеличивается как после КП + УО, так и при изменении ориентации образцов с продольной на поперечную, что приводит к повышению критической температуры хрупкости (КТХ), оцененной по 50%-ной доле вязкой составляющей в изломе (табл. 3, фиг. 8). При изменении технологии обработки с ТО на КП + УО значения КТХ повысились на 18% для продольных образцов и на 55% для поперечных, а при изменении ориентации образцов с продольной на поперечную КТХ по-

высилась на 41% в случае обработки по технологии ТО и на 67% при обработке по технологии КП + УО.

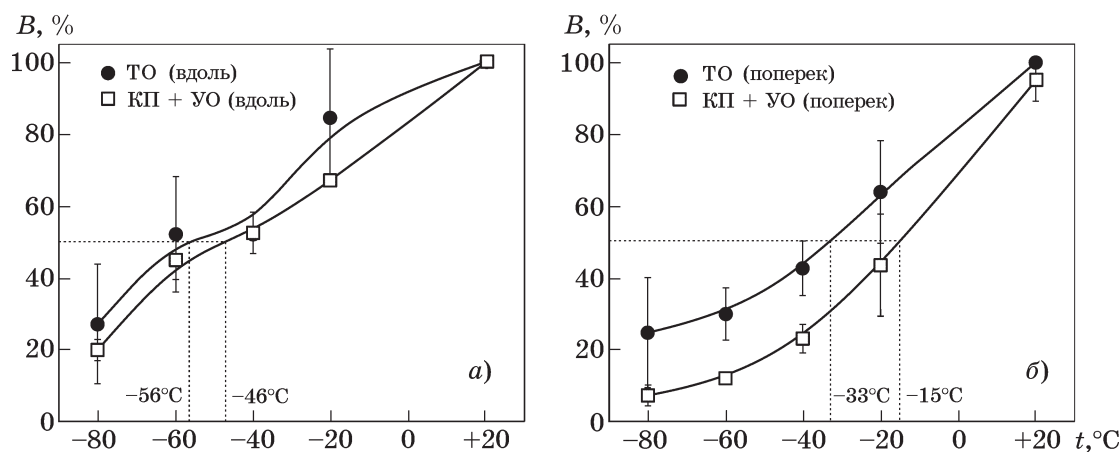
Исследование макроизломов ударных образцов показало информативность зоны стабильного роста трещины l_c , размер которой на изломах образцов на ударный изгиб после ТО больше ее размеров после КП + УО. При этом при комнатной температуре зона вязкого разрушения распространяется почти на все поперечное сечение образцов из сталей, обработанных по обеим технологиям

Таблица 3

Результаты количественного анализа параметров изломов образцов на ударный изгиб после ТО и после КП + УО

Обработка	$t, ^\circ\text{C}$	Направление вырезки	l_c	h^*	$l_c/h, \%$	$B, \%$
			мм			
ТО	+20	Продольное	6,6±0,5	7,3±0,3	91,0±3,7	100±0
		Поперечное	6,7±0,1	7,4±0,2	90,4±3,3	100±0
	-60	Продольное	3,6±0,6	7,8±0,2	46,0±8,6	52±16
		Поперечное	2,2±0,7	7,8±0,2	28,6±9,0	30±7
КП + УО	+20	Продольное	6,7±0,3	7,4±0,2	89,5±4,5	100±0
		Поперечное	6,6±0,1	7,9±0,1	83,2±2,7	95±6
	-60	Продольное	2,7±0,4	7,6±0,2	36,0±5,7	45±6
		Поперечное	0,2±0,1	7,9±0,1	3,0±1,1	12±1

* h — длина излома.



Фиг. 8. Температурные зависимости доли B вязкой составляющей изломов и отмеченные значения КТХ для продольных (а) и поперечных (б) образцов исследуемой стали

(см. табл. 3), а при более низких температурах за зоной вязкого разрушения (l_c) следует область хрупкого разрушения.

Оцененные значения КТХ (по B и l_c) согласно указанной методике МР 5-81 практически совпадают (табл. 4). Это не только подтверждает факт повышения значения КТХ исследуемой стали при изменении технологии обработки и смене ориентации образцов, но и позволяет использовать параметры изломов (в частности l_c) для оценки КТХ. Для исследуемой стали значению КТХ соответствует длина стабильного роста трещины $l_c = 2\text{—}3$ мм (для более точной ее оценки требуется дополнительное исследование).

Микрорельеф изломов. Стадийность развития трещины и механизмы разрушения

Таблица 4

Значения КТХ, оцененные по доле B вязкой составляющей в изломе (в числителе) и по зоне стабильного роста трещины l_c (в знаменателе)

Обработка	Направление вырезки	КТХ, °C (B/l_c)
ТО	Продольное	-56/-55
	Поперечное	-33/-36
КП + УО	Продольное	-46/-50
	Поперечное	-15/-19

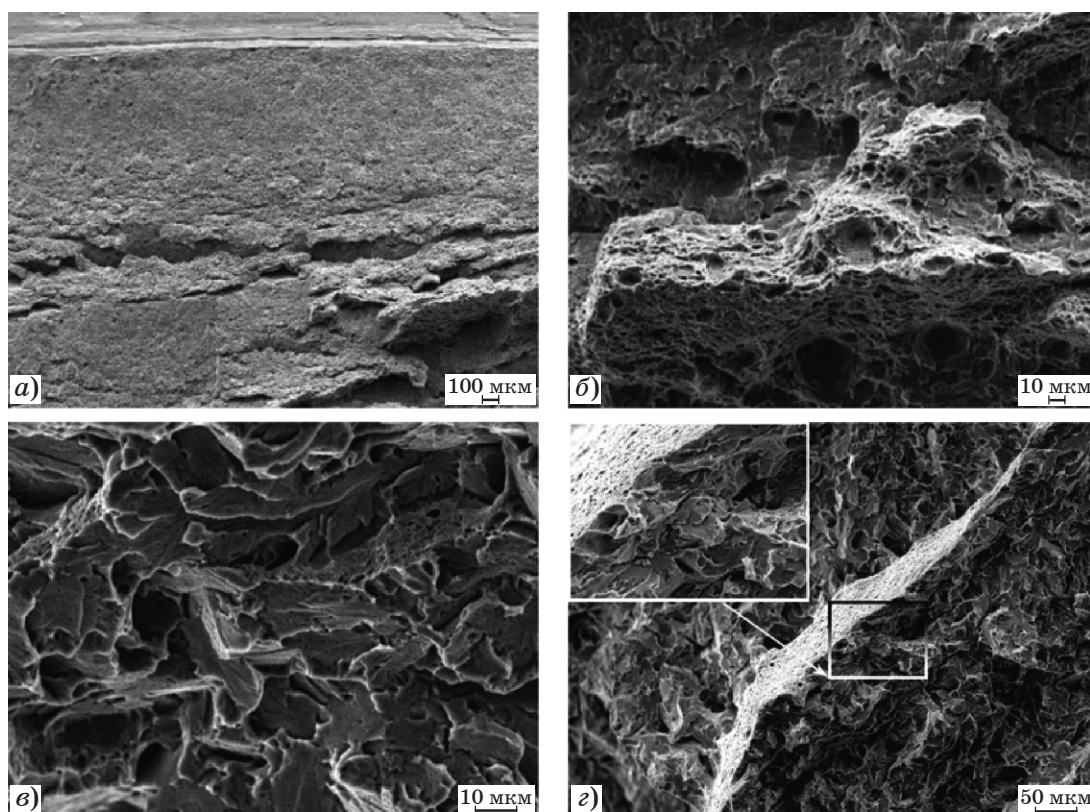
образцов исследуемой стали на ударный изгиб более детально были изучены при исследовании микрорельефа их изломов, полученных при испытаниях в диапазоне температур вязко-хрупкого перехода (фиг. 9—12). Исследовали микрорельеф изломов продольных и поперечных образцов после ТО

при температуре -60 °C, близкой к критической температуре для продольных образцов, и после КП + УО при температуре испытания -20 °C, близкой к критической температуре для поперечных образцов.

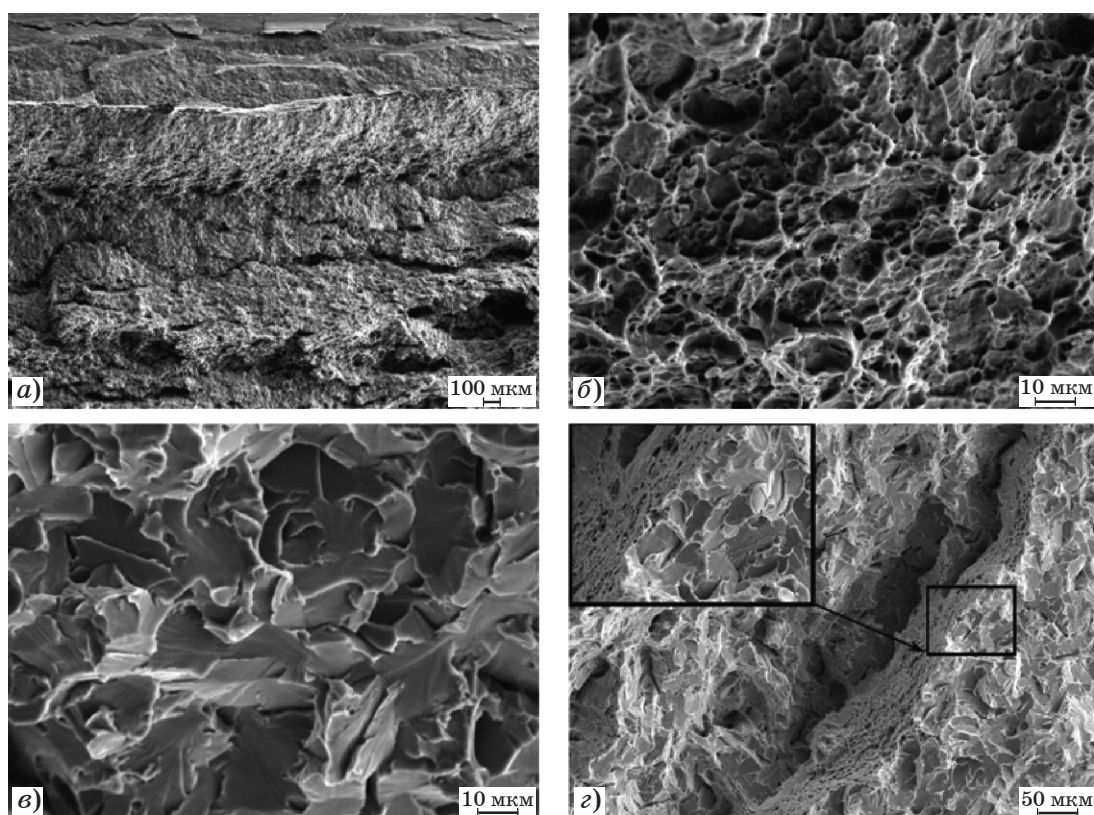
На начальной стадии разрушения в области надреза для всех образцов характерно формирование микрорельефа со сдвиговыми гребнями и полосами вязкого разрушения, параллельными надрезу (фиг. 9—12, а), затем следует вязкая область с преимущественно ямочным микрорельефом, состоящим из равноосных и вытянутых ямок (фиг. 9—12, б). Обе области со сдвиговым и ямочным микрорельефами входят в зону стабильного роста трещины l_c (см. фиг. 7). В центральной части образцов в области вязко-хрупкого перехода превалируют фасетки скола (фиг. 9—12, в) с расслоениями (фиг. 9—12, г), плотность и протяженность которых заметно выше после КП + УО. На боковых поверхностях расслоений наблюдается как хрупкий (фасетки скола), так и вязкий рельеф, показывающий, что и в плоскости расслоений разрушение носит смешанный характер (см. фиг. 11, 12, г).

Губы среза и периферийная область долома характеризуются вязким ямочным рельефом сдвигового или отрывного типа.

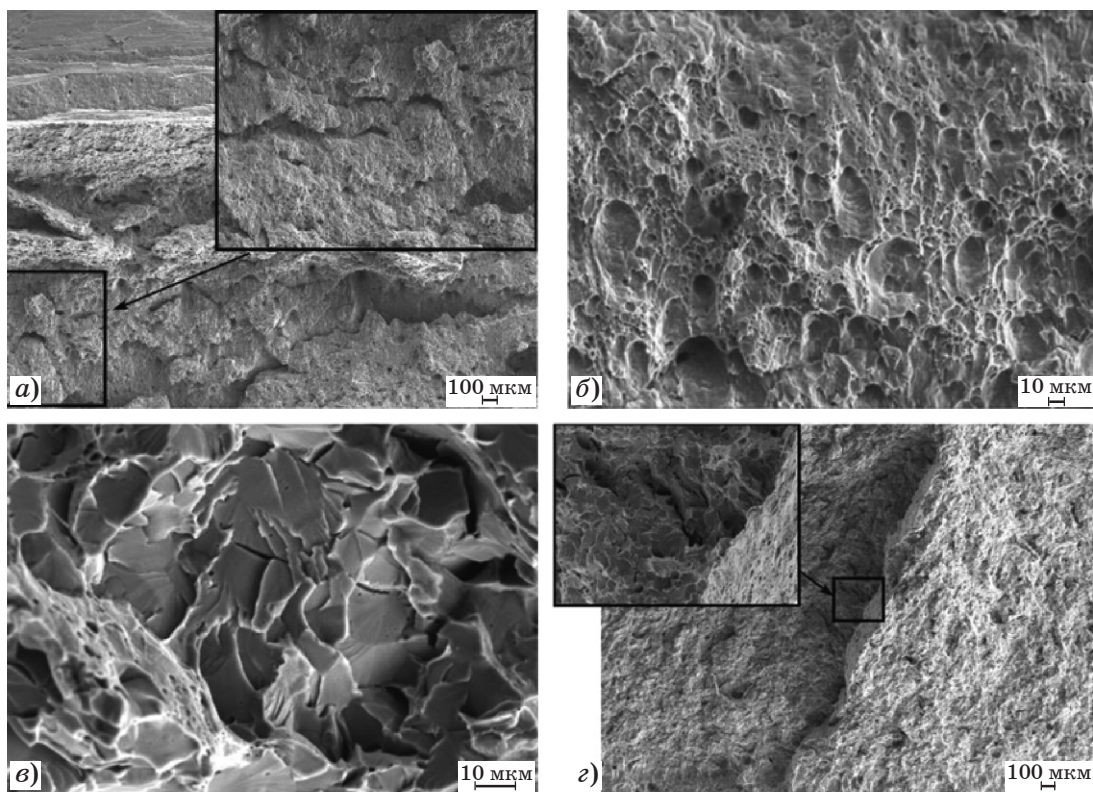
Таким образом, микрорельеф исследуемых образцов, испытанных на ударный изгиб, двух обработок, вырезанных вдоль и поперек прокатки, в основном остается подобным, но меняется ширина зоны стабильного роста трещины, определяющей значение КТХ (см. фиг. 3, 7, табл. 4). При переходе от технологии производства с ТО на КП + УО и смене ориентации образцов с продольной на



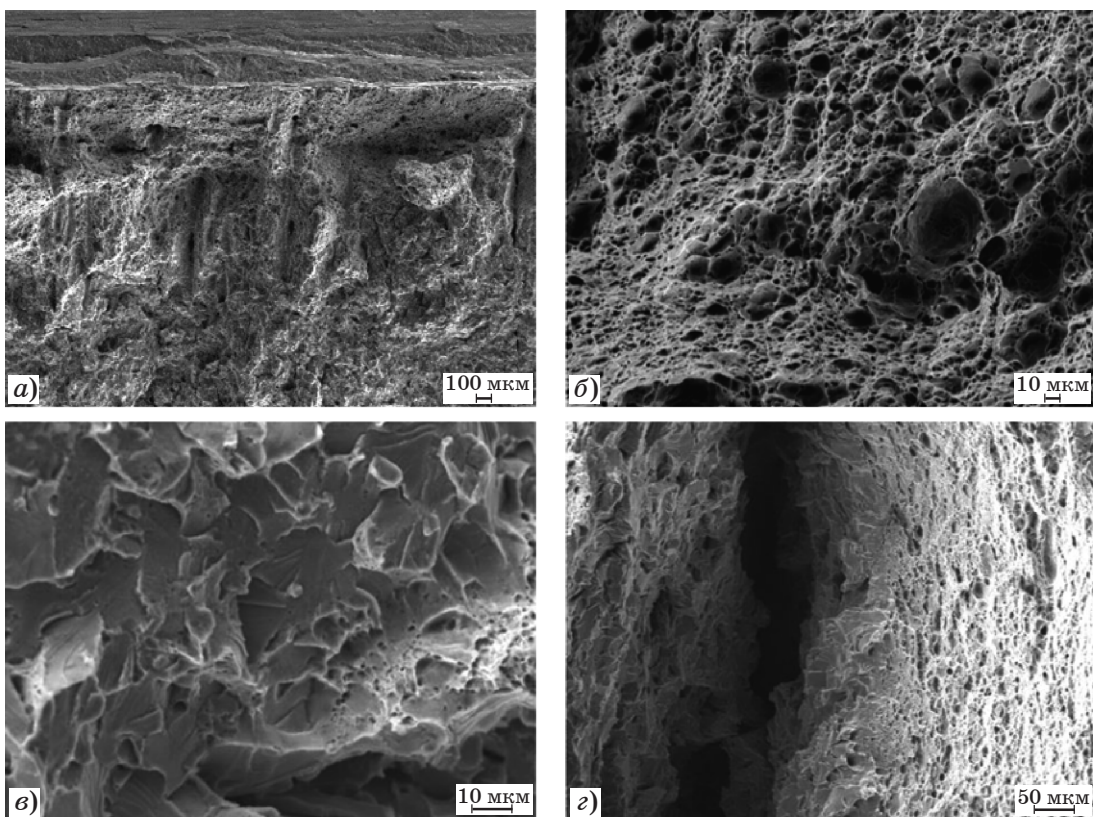
Фиг. 9. Микрорельеф поверхности разрушения продольных образцов на ударный изгиб после ТО при температуре испытаний $t = -60\text{ }^{\circ}\text{C}$ в области: сдвигового разрушения (а); перехода от сдвигового разрушению к отрыву в зоне стабильного роста трещины (б); центральной зоны хрупкого разрушения с вязкими гребнями (в, г)



Фиг. 10. Микрорельеф поверхности разрушения поперечных образцов на ударный изгиб после ТО при температуре испытаний $t = -60\text{ }^{\circ}\text{C}$ в области: начального сдвигового разрушения (а); зоны стабильного роста трещины (б); центральной зоны хрупкого разрушения (в); микротрещин расслоения в зоне хрупкого разрушения (г)



Фиг. 11. Микрорельеф поверхности разрушения продольных образцов на ударный изгиб после КП + УО при температуре испытаний $t = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в области: начального сдвигового разрушения с зоной стабильного роста трещины (а, б); центральной зоны хрупкого разрушения (в) с микротрещинами расслоениями (г)



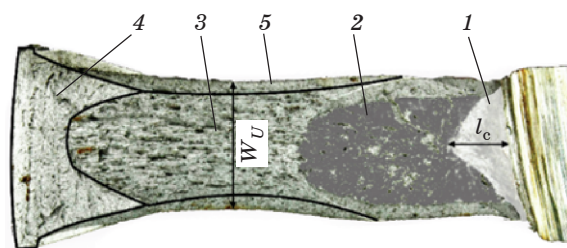
Фиг. 12. Микрорельеф поверхности разрушения поперечных образцов на ударный изгиб после КП + УО при температуре испытаний $t = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в области: начального сдвигового разрушения с зоной стабильного роста трещины (а, б); центральной зоны хрупкого разрушения (в) с микротрещинами расслоениями (г)

поперечную зона стабильного роста трещины уменьшается. Кроме этого, растут плотность расслоений, которые могут привести к преждевременному разрушению конструкций в процессе эксплуатации в сложных условиях [19], в частности, в коррозионной среде, при смешанном режиме нагружения или при приложении нагрузки в направлении толщины проката (Z-направление), что характерно для работы мостовых конструкций.

Анализ изломов образцов, испытанных на статический трехточечный изгиб. Макрорельеф изломов. Поскольку изделия из исследуемой стали могут быть значительно большей толщины по сравнению с образцами на ударный изгиб, были исследованы поверхности разрушения образцов с надрезом большего поперечного сечения после испытаний на статический трехточечный изгиб с учетом требований ГОСТ 6713—2021, ГОСТ 30456—2021, ГОСТ Р 52927—2023 и методических рекомендаций МР 5-81.

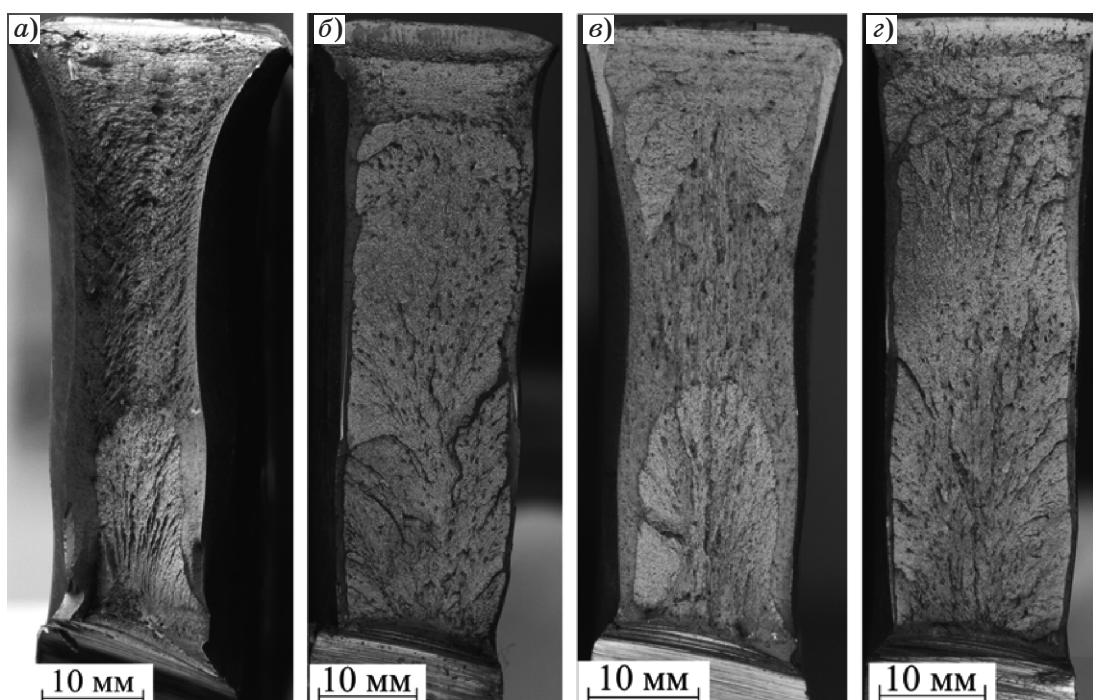
На фиг. 13 представлена схема макроизлома образца с выделенными зонами, а на фиг. 14, 15 — макрорельеф образцов соответственно после ТО и КП + УО.

Как следует из схемы и представленных фрактограмм, макрорельеф изломов образцов большего поперечного сечения при температуре испытания 20 °С отличается от макро-

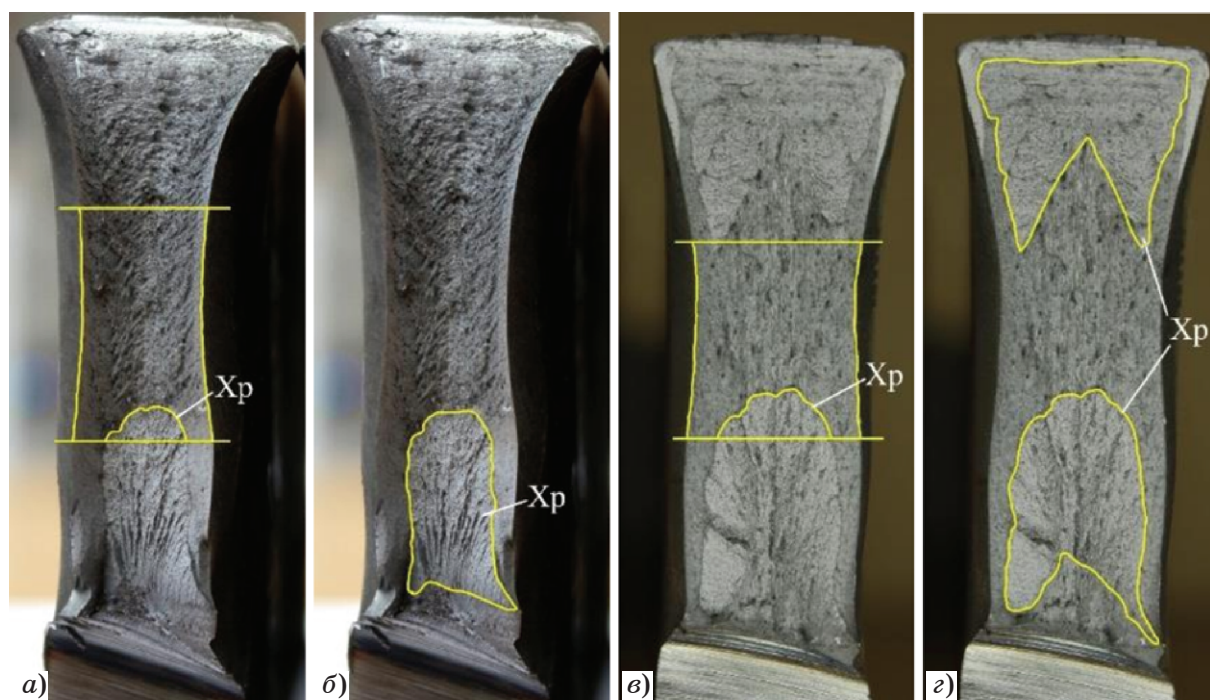


Фиг. 13. Схема макроизлома образца с выделенными областями: 1 — зона вязкого стабильного роста трещины l_c ; 2, 3 — зона ускоренного роста трещины со смешанным механизмом разрушения (2 — хрупкая область; 3 — вязкая область); 4 — зона долома; 5 — губы среза; W_U — ширина зоны утяжки образца в процессе деформирования

рельефа образцов, испытанных на ударный изгиб, и содержит несколько зон, свидетельствующих о скачкообразном развитии трещины, связанном с чередованием участков хрупкого (Хр) и вязкого разрушения. При $t = -60$ °С изломы более однородны. После ТО (см. фиг. 14, а) они имеют меньшую ширину зоны утяжки и большую ширину губ среза по сравнению с макроизломами образцов после КП + УО (фиг. 14, в), что свидетельствует о большей вязкости первых. Несколько меньшая (на ~1 мм) ширина зоны утяжки наблюдается и у образца после ТО, испытанного при -60 °С (фиг. 14, б), по сравнению с образцом после КП + УО (фиг. 14, г),



Фиг. 14. Макрорельеф поверхности разрушения образцов после ТО (а, б) и после КП + УО (в, г), испытанных на трехточечный изгиб при температуре +20 °С (а, в) и -60 °С (б, г)



Фиг. 15. Схемы измерения доли вязкой составляющей на фотографиях макрорельефа изломов образцов после ТО (а, б) и после КП + УО (в, з), испытанных на статический трехточечный изгиб при температуре $t = +20\text{ }^{\circ}\text{C}$

что также свидетельствует о более вязком характере разрушения образцов после ТО.

Оценка температуры хрупкости по параметрам изломов. Анализ результатов измерения зон на изломах, представленных в табл. 5, показывает, что при испытании образцов большей толщины на статический изгиб при комнатной температуре относительные размеры зоны вязкого стабильного роста трещины l_c/h мало различаются для обеих технологий обработки и составляют $l_c/h = 12,7 \pm 2,0\%$ для ТО и $11,4 \pm 1,2\%$ для КП + УО.

При пониженной температуре испытаний ($t = -60\text{ }^{\circ}\text{C}$) реализуются более жесткие условия по напряженному состоянию, в резуль-

тате чего отношение l_c/h снижается на 22% для продольных образцов при переходе от технологии ТО к КП + УО, а при испытании на трехточечный изгиб образцов большей толщины параметр l_c/h снижается на 44% (см. табл. 3, 4), т.е. зона стабильного роста при данной температуре испытания уменьшается, а значит КТХ повышается.

Из анализа результатов оценки доли вязкой составляющей в изломе образцов толщиной 20 мм согласно стандартам ГОСТ 30456—2021 и ГОСТ Р 52927—2023, приведенных в табл. 5, можно заключить следующее. В первом случае при оценке $B, \%$ от края образца и от вершины надреза отступали на расстояние 19 мм (см. отмеченные

Таблица 5

Результаты количественного анализа параметров изломов образцов после ТО и после КП + УО, испытанных на трехточечный изгиб

Обработка	$t, ^\circ\text{C}$	l_{c}	h	$l_{\text{c}}/h, \%$	$B, \%$	
		мм			ГОСТ 30456—21	ГОСТ Р 52927—2023
ТО	+20	7,3±1,3	57,6±2,8	12,7±2,0	90±6	76±9
	−60	2,8	62	4,5	1	21
КП + УО	+20	6,4±0,9	55,9±0,7	11,4±1,2	88±3	52±9
	−60	1,5	61	2,5	0	10

линии на фиг. 15, *а, в*) и в этой области (в средней части образца) определяли площадь хрупкой зоны (или зон). Во втором случае площадь зон хрупкого разрушения (зоны Хр отмечены на фиг. 15) оценивали на всей поверхности образца. Долю вязкой составляющей $B, \%$, в обоих случаях определяли по разности общей площади излома и площади хрупких зон.

Для сравнения полученных значений были выбраны только разрушившиеся по схожему механизму образцы, излом которых содержал хрупкую зону. Было обнаружено, что доля вязкой составляющей, определенная по стандарту ГОСТ Р 52927—2023 при температуре $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ по всей площади излома образцов после ТО, составляет $B = 76 \pm 9\%$, а для образцов после КП + УО $B = 52 \pm 9\%$, т.е. в последнем случае наблюдается снижение доли вязкой составляющей B на 24% в сравнении с образцами, полученными по технологии ТО.

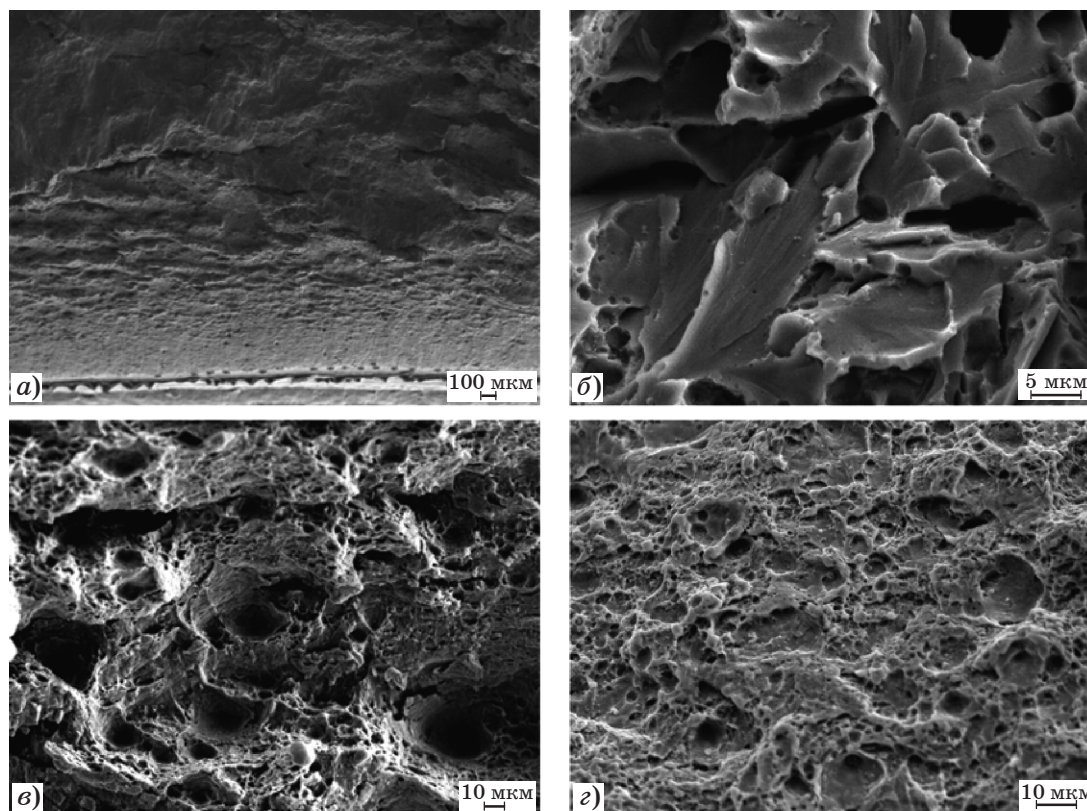
При определении площади вязкой составляющей по ГОСТ 30456—2021 разница не существенна: $B = 90 \pm 6$ и $88 \pm 3\%$ соответственно для образцов после ТО и КП + УО.

После испытаний при пониженной температуре при $t = -60\text{ }^{\circ}\text{C}$ доля вязкой составляющей, определенная по всей площади излома образцов после ТО (по ГОСТ Р 52927—2023), более чем в два раза выше, чем у образцов после КП + УО. Эти результаты согласуются с данными, полученными при ударных испытаниях (см. табл. 3).

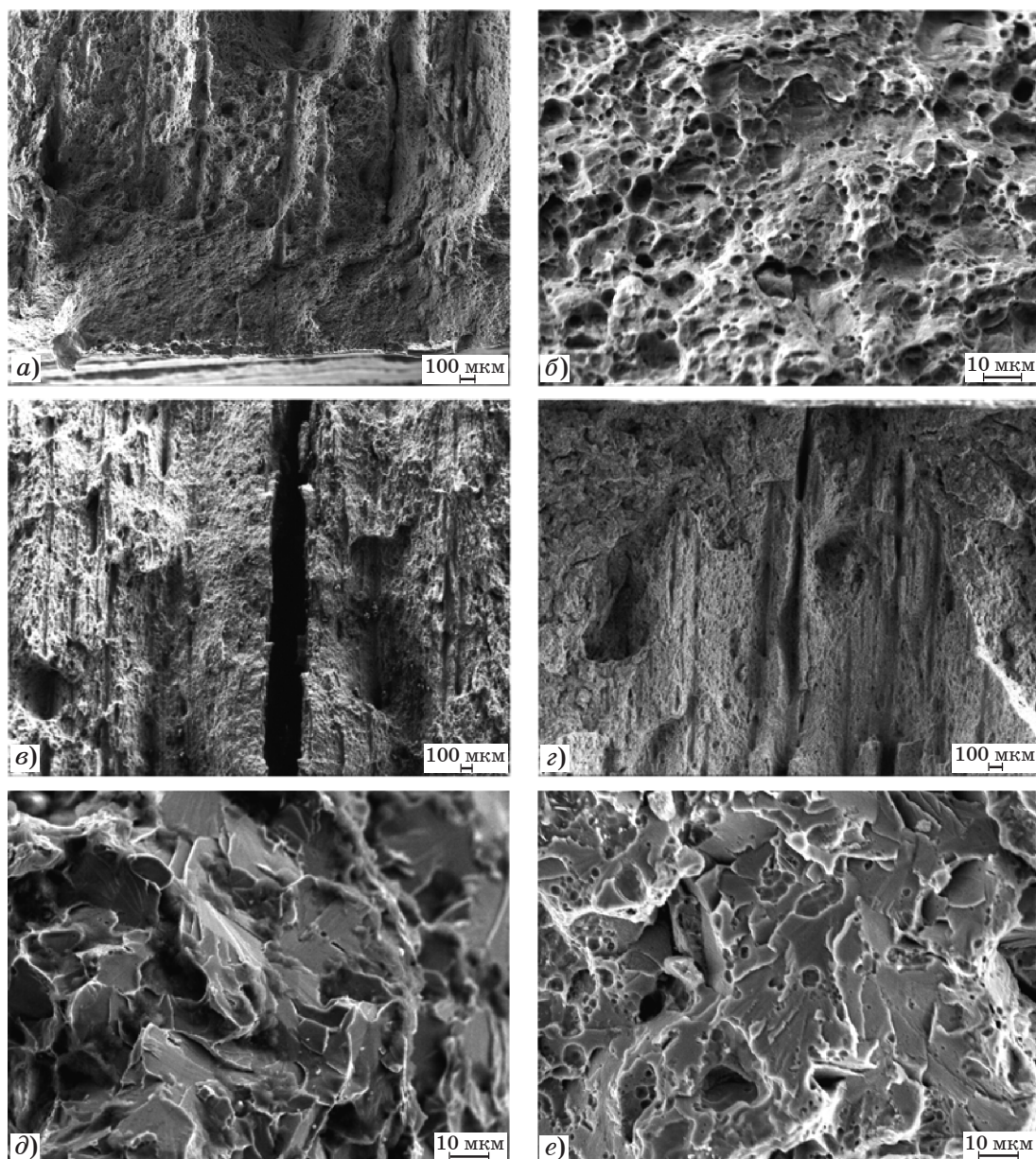
Микрорельеф изломов. На фиг. 16—19 представлен микрорельеф изломов образцов, испытанных на статический трехточечный изгиб, в выделенных зонах разрушения.

Микрорельеф разрушения образцов после ТО, испытанных при $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, меняется от сдвигового рельефа на фиг. 16, *а* с участками волокнистого (вязкого) разрушения в зоне зарождения и стабильного роста трещины (l_c) на хрупкий рельеф с фасетками скола в зоне хрупкого скачка трещины (фиг. 16, *б*), а затем на вязкий ямочный рельеф в зоне замедления трещины в середине образца (фиг. 16, *в*) и в зоне долома (фиг. 16, *г*).

После КП + УО эти закономерности изменения микрорельефа изломов образцов в выделенных зонах в основном сохраняются



Фиг. 16. Микрорельеф поверхности разрушения образца после ТО, испытанного на статический трехточечный изгиб при температуре $t = +20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в зоне: стабильного роста трещины у вершины надреза (*а*); хрупкого разрушения (*б*); замедления роста трещины (*в*); долома (*г*)



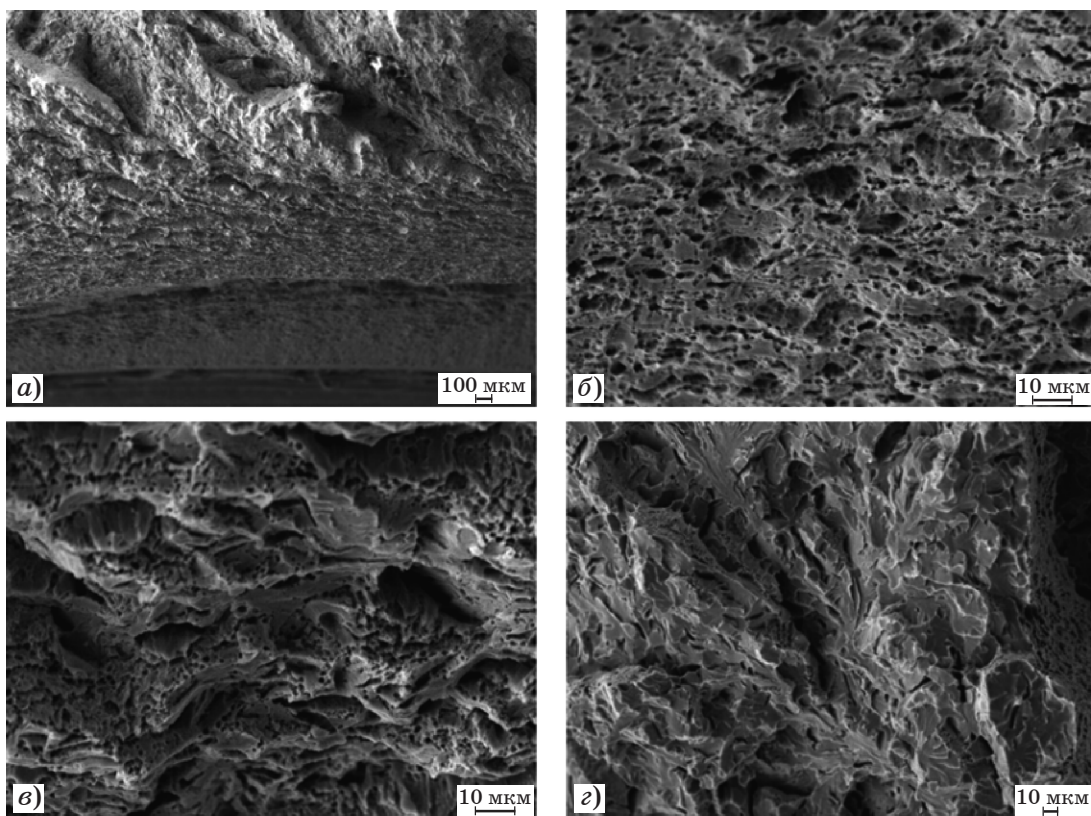
Фиг. 17. Микрорельеф поверхности разрушения образца после КП + УО, испытанного на статический трехточечный изгиб при температуре $t = +20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в зоне: стабильного роста трещины (а, б) с участком сдвигового разрушения у вершины надреза (а); замедления роста трещины (в, г) с расслоением и следами текстуры; хрупкого разрушения (д); долома (е)

и остаются подобными (фиг. 17). Однако наблюдаются и существенные отличия. В вязких областях стабильного (фиг. 17, а) и замедленного (фиг. 17, в, г) разрушения наблюдаются полосы, связанные с наличием текстуры прокатки листов, из которых были вырезаны образцы. При разрушении образцов вдоль линий текстуры образуются трещины расслоения (фиг. 17, а, в, г).

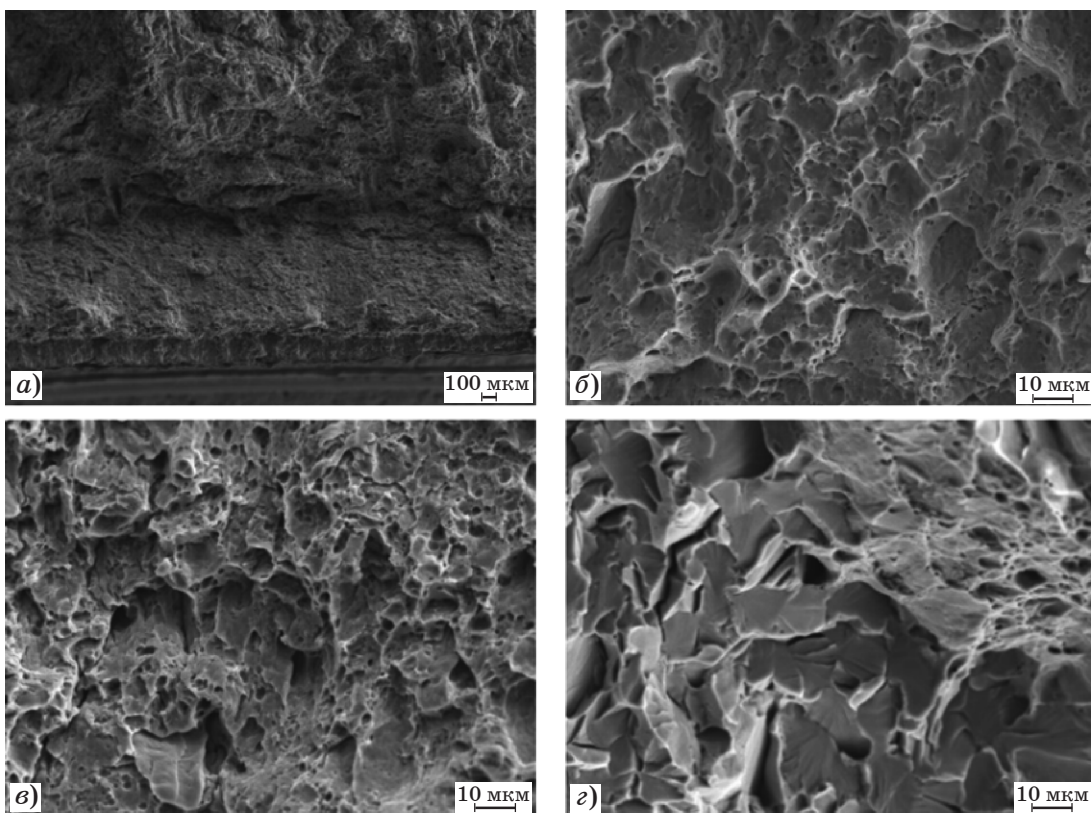
Наличие таких трещин на поверхности разрушения образцов является кардинальным отличием проката после КП + УО, поскольку такая обработка осуществляется в

области температур затрудненной или отсутствующей рекристаллизации стали. Наблюдаемые расслоения могут привести к преждевременному разрушению конструкций при эксплуатации. После ТО в результате полной перекристаллизации кристаллической решетки подобных расслоений практически не наблюдается.

Другим отличительным признаком рельефа разрушения образцов после КП + УО является наличие двух хрупких областей, а не одной, как у образцов после ТО. Хрупкая зона (фиг. 17, д) в конце излома образца, по-



Фиг. 18. Микрорельеф поверхности разрушения образца после ТО, испытанного на статический трехточечный изгиб при температуре $t = -60\text{ }^{\circ}\text{C}$ в зоне: стабильного роста трещины (а, б); перехода от стабильного роста к ускоренному росту трещины (в); хрупкого разрушения (г)



Фиг. 19. Микрорельеф поверхности разрушения образца после КП + УО, испытанного на статический трехточечный изгиб при температуре $t = -60\text{ }^{\circ}\text{C}$ в зоне: стабильного роста трещины (а, б); переходной (в) и в зоне хрупкого разрушения (г)

казанного на фиг. 14, *в*, наблюдается перед зоной долома (фиг. 17, *е*).

Часть образцов после КП + УО разрушалась с образованием полностью вязкого излома, но на изломах этих образцов также можно наблюдать характерные полосы, связанные с текстурой материала.

После испытаний при $t = -60$ °С на изломах образцов, как и на изломах образцов, испытанных на ударный изгиб в области порога хладноломкости, выделены зоны начального сдвигового разрушения, стабильного роста трещины (l_c) и хрупкого нестабильного разрушения. При этом вязкая ямочная зона, следующая за сдвиговой и составляющая вместе с ней зону стабильного роста трещины, мала, что свидетельствует о разрушении при температуре ниже КТХ. Для обеих технологий обработки при температуре $t = -60$ °С общие закономерности изменения микрорельефа изломов, отмеченные для образцов, испытанных при комнатной температуре, сохраняются и остаются подобными, а именно: преимущественно сдвиговый рельеф с небольшими участками волокнистого (вязкого) разрушения в зоне стабильного роста трещины вблизи надреза и хрупкий рельеф с фасетками скола в зоне нестабильного роста (см. фиг. 18, 19).

Выводы. 1. При испытании ударных образцов с V-образным надрезом из стали 10ХСНД контролируемая прокатка (КП) с ускоренным охлаждением (УО) приводит к появлению значительной анизотропии свойств, не наблюдаемой при испытании образцов после термической обработки (ТО). Изменение технологии производства с ТО на КП + УО приводит к повышению критической температуры хрупкости в продольном направлении на 10 °С, в поперечном на 18 °С.

2. Критическая температура хрупкости повышается при смене ориентации образцов с продольной на поперечную: при ТО на 23 °С, при КП + УО на 31 °С.

3. Образцы из стали 10ХСНД после КП + УО, ориентированные в поперечном направлении, показывают наименьшую динамическую трещиностойкость при ударном нагружении по сравнению как с продольно ориентированными образцами после КП + УО, так и с образцами после ТО с продольной и поперечной ориентацией.

4. Наличие трещин расслоения на поверхности разрушения образцов после КП + УО в результате затрудненной или отсутствующей

рекристаллизации стали может привести к преждевременному разрушению конструкций при эксплуатации. После ТО в результате полной перекристаллизации кристаллической решетки подобных расслоений практически не наблюдается.

5. Построена экспоненциальная зависимость динамической трещиностойкости от полной работы разрушения, которая может быть полезна при выборе оптимальной структуры материала.

6. По результатам исследования макро- и микрорельефа изломов образцов размерами 350×90×20 мм, испытанных в условиях статического трехточечного изгиба по ГОСТ 6713—2021, установлено, что: применяемые в отечественной практике методики оценки параметров изломов, полученных после статического разрушения образцов на трехточечный изгиб, существенно различаются между собой. Так, результаты исследования одних и тех же изломов по методикам, приведенным в ГОСТ 30456—2021 и ГОСТ Р 52927—2023, могут различаться в 2 раза. Возможно, это связано с тем, что в методике ГОСТ 30456, разработанной для испытания падающим грузом, из рассмотрения исключается существенная часть поверхности излома, что снижает достоверность получаемых данных.

7. Критическая температура хрупкости образцов большего поперечного сечения, испытанных на статический изгиб, выше по сравнению с ее значением при оценке по данным ударных испытаний.

8. Доля вязкой составляющей, определенная по всей площади излома образцов после ТО, выше, чем для образцов после КП + УО, как при комнатной, так и при пониженной температурах, что согласуется с данными, полученными при ударных испытаниях.

9. Общие закономерности изменения микрорельефа изломов образцов для обеих технологий обработки в основном остаются подобными, заметное отличие состоит в увеличенном количестве расслоений в образцах после КП + УО вдоль линий текстуры стали.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Банных, О.А. Машиностроение : энциклопедия : в 2 т. Т. II-2. Стали. Чугуны / О.А. Банных, Н.Н. Александров, Е.Т. Долбенко ; под ред. Г.Г. Мухина, А.И. Белякова. — М. : Машиностроение, 2001. 784 с.
2. Эфрон, Л.И. Металловедение в «большой» металлургии. Трубные стали / Л.И. Эфрон. — М. : Металлургиздат, 2012. 696 с.

3. *Hamby, G.* High Performance Steel Designers' Guide / G. Hamby, G. Clinton, R. Nimis, M.M. Lwin. — San Francisco : U.S. Department of Transportation, Federal Highway Administration, 2002. 26 p.
4. *Морозов, Ю.Д.* Стали для мостовых конструкций / Ю.Д. Морозов, И.Ф. Пемов, М.Ю. Матросов, Б.Ф. Зинько // *Металлург.* 2019. №9. С.50—61.
5. *Felkel, J.P.* Structural performance and design evaluation of HPS 70W bridge girders / J.P. Felkel, D.C. Rizos, P.H. Ziehl // *J. Constr. Steel Res.* 2007. V.63. №7. P.909—921. DOI : 10.1016/j.jcsr.2006.09.002.
6. *Jia, J.* Comparative study on the stress corrosion cracking of a new Ni-advanced high strength steel prepared by TMCP, direct quenching, and quenching & tempering / J. Jia, Z. Liu, X. Li, C. Du, W. Li // *Mater. Sci. Eng. A.* 2021. V.825. №8. Art.141854. DOI : 10.1016/j.msea.2021.141854.
7. *Jiang, J.* Study on impact toughness of TMCP and quenched and tempered high strength steels / J. Jiang, M. Wu, T.T. Xu, W. Bao, Z.H. Li // *Case Stud. Constr. Mater.* 2024. V.20. Art.e02795. DOI : 10.1016/j.cscm.2023.e02795.
8. *Морозов, Ю.Д.* Высокопрочные трубные стали нового поколения с феррито- бейнитной структурой / Ю.Д. Морозов, М.Ю. Матросов, С.Ю. Настич, А.Б. Арабей // *Металлург.* 2008. №8. С.39—42.
9. *Пемов, И.Ф.* Мостовые стали нового поколения на основе природнолегированных руд Халиловского месторождения / И.Ф. Пемов, Ю.Д. Морозов, А.М. Степашин, Г.Н. Мулько, А.С. Платонов, С.А. Аксютин // *Металлург.* 2004. №9. С.36—39.
10. *Новак, Ю.В.* Результаты испытаний листового проката в термомеханически обработанном состоянии для мостостроения / Ю.В. Новак // *Дороги. Инновации в строительстве.* 2023. №112. С.40—42.
11. *Сергеев, А.А.* Кто болеет за металл? Или как можно разрушить стальное мостостроение / А.А. Сергеев, В.И. Звирь // *Дороги. Инновации в строительстве.* 2023. №111. С.16—21.
12. *Сергеев, А.А.* У каждой проблемы есть «фамилия, имя и отчество» / А.А. Сергеев, В.И. Звирь // *Дороги. Инновации в строительстве.* 2023. № 114. С.20—23.
13. *Банных, И.О.* Структура и механические свойства листового проката из мостовой стали 10ХСНД после термической обработки и контролируемой прокатки с ускоренным охлаждением / И.О. Банных, В.М. Блинов, Г.А. Куницын, О.А. Банных, Е.И. Лукин, Д.В. Нижельский, Е.В. Блинов, Д.В. Просвирнин, И.В. Ковалько, Д.В. Черненко, Н.Г. Кархина, М.В. Горюнов // *Дороги и мосты.* 2024. №1.
14. *Qiu, H.* Charpy impact behavior of ultra-fine grained steels / H. Qiu, Y. Kawaguchi, C. Shiga ; eds. D. Fr. A.Pineau // *Proc. Charpy Centen. Conf. (Fr. Poitiers, 2—5 Oct. 2001).* 2001. V.1. P.275—282.
15. *Bohme, W.* Results of a DVM round robin on instrumented Charpy testing / W. Bohme // *Eur. Struct. Integr. Soc.* 2002. V.30. №С. P.189—196. DOI : 10.1016/S1566-1369(02)80020-6.
16. *Chaouadi, R.* On the utilization of the instrumented Charpy impact test for characterization the flow and fracture behavior of reactor vessel steels / R. Chaouadi, A. Fabry ; eds. D. Fr. A. Pineau // *Proc. Charpy Centen. Conf. (Fr. Poitiers, 2—5 Oct. 2001).* 2001. V.2. P.577—592.
17. *Гуляев, А.П.* Расчеты и испытания на прочность в машиностроении. Фрактографический метод определения критической температуры хрупкости металлических материалов: Метод. рекомендации МР 5-81 / А.П. Гуляев // *ВНИИ по нормализации в машиностроении.* 1981. 23 с.
18. *Ботвина Л.Р.* Основы фрактодиагностики / Л.Р. Ботвина. — М. : ТЕХНОСФЕРА, 2022. 394 с.
19. *Ohaeri, E.* Hydrogen related degradation in pipeline steel : A review / E. Ohaeri, U. Eduok, J. Szpunar // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2018. V.43. №31. P.14584—14617. DOI : 10.1016/j.ijhydene.2018.06.064.

УДК 669.112:539.4:669.539.382

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ И ДИСЛОКАЦИОННОЙ СУБСТРУКТУРЫ ТЯЖЕЛОНАГРУЖЕННЫХ ЗАЭВТЕКТОИДНЫХ РЕЛЬСОВ¹

©2024 г. Н.А. Попова^{1*}, В.Е. Громов^{2*}, М.А. Порфирьев^{2*}, А.А. Серебрякова^{2*}^{1*}Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск^{2*}Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк

E-mail: aserebrakova87@gmail.com

Поступила в редакцию 17 августа 2023 г.

После доработки 15 марта 2024 г. принята к публикации 22 марта 2024 г.

С использованием метода просвечивающей дифракционной электронной микроскопии выполнен количественный анализ эволюции фазового состава и тонкой структуры по радиусу скругления выкружки головки рельса из заэвтектоидной стали Э90ХАФ после эксплуатации на Забайкальской железной дороге. Исследования выполнены на расстояниях 0 (верхний слой контактной поверхности колесо—рельс), 2 и 10 мм. Проведен анализ тонкой структуры, размеров и плотности распределения карбидных частиц, скалярной и избыточной плотности дислокаций, кривизны кручения кристаллической решетки, амплитуды внутренних напряжений. Определены источники внутренних напряжений и выявлены места зарождения микротрещин.

Ключевые слова: заэвтектоидная сталь; центральная ось; выкружка головки рельса; морфологическая составляющая; фазовый состав; дислокационная субструктура; объемная доля; плотность дислокаций; внутренние напряжения.

Внимание исследователей в области физики и материаловедения сталей в последнее время акцентировано на анализе причин изнашивания рельсов и деградации их свойств при эксплуатации. Из-за увеличения объема грузовых и пассажирских перевозок, интенсивности движения и скоростей проблема отказа рельсов из-за износа и усталостных повреждений выходит в разряд первоочередных [1], решение которой имеет важное народно-хозяйственное значение. Вопросы сопротивления усталости и износостойкости тщательно рассматриваются как в научных, так технологических разработках [2—9], поскольку процессы разупрочнения/упрочнения поверхности катания рельсов имеют многофакторный характер [10, 11]. В работах последних двух десятилетий отмечается, что при длительной эксплуатации в материале рельсов формируются объемные гра-

диентные структуры, резко повышается микротвердость, в поверхностных слоях головки развитие получают процессы, способствующие образованию белого слоя, возрастанию плотности дислокаций, уменьшению объемной доли карбидной фазы и т.д. [12—17]. Эти и другие негативные процессы, приводящие к необходимости изъятия рельсов для замены, усугубляются при эксплуатации в экстремальных случаях малых радиусов железнодорожных кривых, в условиях низких температур, высоких нагрузок на ось. Частично проблема решается использованием рельсовой стали с высоким содержанием углерода, обеспечивающей получение улучшенного комплекса механических свойств рельсов [18—22].

В России с 2018 г. производят дифференцированно закаленные 100-м рельсы из заэвтектоидной стали Э90ХАФ категории ДТ400ИК повышенной износостойкости и контактной выносливости, предназначенные для эксплуатации на прямых участках железнодорожного пути со скоростями движе-

¹Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2023-00003).

ния до 200 км/ч и на кривых участках железнодорожного пути без ограничений по грузонапряженности.

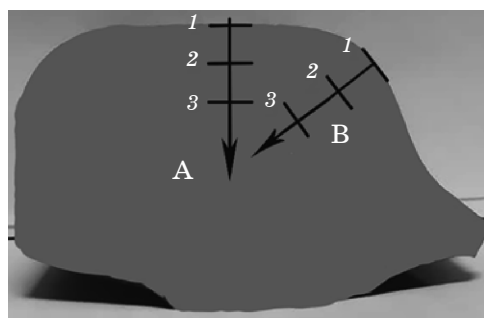
Для рельсов из доэвтектоидной стали выявлены связи между закономерностями параметров структурно-фазовых состояний и дефектной структуры и условиями эксплуатации, установленные высокоинформативными методами физического материаловедения [1, 10, 11]. Это дало возможность выявить природу и механизмы деградации и изнашивания рельсов и определить причины изъятия их из эксплуатации. Для рельсов из заэвтектоидных сталей такие данные практически отсутствуют.

Целью настоящей работы является сравнительный анализ структурно-фазовых состояний и дефектной структуры по разным направлениям в головке рельсов из заэвтектоидной стали Э90ХАФ после эксплуатации в сложных условиях Забайкальской железной дороги (пропущенный тоннаж 234,7 млн. т брутто).

Материал и методика исследования. Объектом для исследования были дифференцированно закаленные рельсы категории ДТ400ИК из заэвтектоидной стали марки Э90ХАФ производства АО «Евраз ЗСМК» после эксплуатации в тяжелых условиях (большое количество подъемов и спусков, крутые повороты) на Забайкальской железной дороге. Элементный состав исследуемой рельсовой стали Э90ХАФ, регламентированный ГОСТ 5185—2013 и ТУ 24.10.75111-298-057576.2017 РЖД, по содержанию основных элементов был следующий, мас. %: С 0,92; Si 0,40; Mn 1,0; Cr 0,3; V 0,14.

Исследовались две партии образцов: А — вдоль центральной оси симметрии поверхности катания и В — по радиусу скругления головки рельса (выкружки). Схема, объясняющая приготовление объектов исследования, приведена на фиг. 1. Изучались образцы обеих партий с одинакового расстояния от поверхности контакта колесо—рельс (на фиг. 1 1 — верхний слой контактной поверхности; 2 и 3 — соответственно слои 2 и 10 мм от поверхности).

Исследования проводились методом дифракционной просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на тонких фольгах с использованием электронного микроскопа JEM-2100 (Jeol, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ и рабочих увеличени-



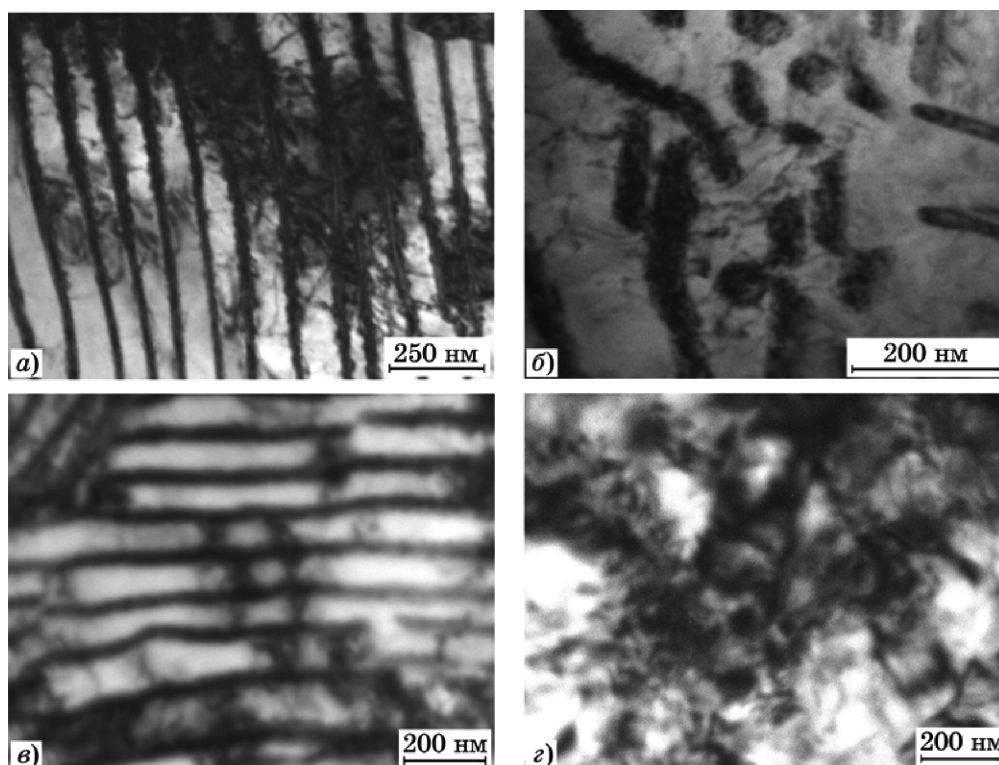
Фиг. 1. Вид образца рельса после пропущенного тоннажа 234,7 млн. т брутто и схема с указанием слоев 1—3 — на расстоянии 0, 2 и 10 мм от поверхности по центральной оси (партия А) и по радиусу скругления выкружки (партия В)

ях в колонне микроскопа от 15000 до 500000 крат. Фольги для просмотра в электронном микроскопе до толщины ~200 нм готовились с помощью установки JEOL Ion Slicer EM 09100IS (Япония) [23—27]. Число качественно приготовленных фольг из разных участков рельса и подлежащих исследованию составляло не менее четырех в каждой точке.

Проведена классификация морфологических признаков структуры, определен фазовый состав и рассчитаны следующие параметры тонкой структуры: объемные доли морфологических составляющих P_V ; места установленной локализации карбидной фазы (цементита); скалярная ρ и избыточная $\rho_{\pm}$ ($\rho_{\pm} = \rho_{+} - \rho_{-}$) плотности дислокаций; изгиб—кручение кристаллической решетки χ ; амплитуда внутренних напряжений σ ($\sigma_{\text{д}}$ — напряжения сдвига, или «леса», дислокаций, создаваемые дислокационной структурой; $\sigma_{\text{д}}$ — дальнедействующие, или локальные, напряжения, возникающие в тех местах материала, где присутствует избыточная плотность дислокаций).

Все количественные параметры тонкой структуры определены в каждой морфологической составляющей стали и статистически обработаны. Методика определения всех количественных параметров не отличалась от описанной в работе [28].

Результаты исследования и их обсуждение. Проведенные исследования показали, что на расстоянии 10 мм от поверхности по центральной оси структура стали, которая по данным [1, 28] практически соответствует состоянию стали до эксплуатации, представлена тремя морфологическими составляющими: пластинчатый перлит (фиг. 2, а, его объемная доля в материале 55%), разрушен-



Фиг. 2. Изображения (ПЭМ) морфологических составляющих структуры вдоль центральной оси: пластинчатый (а), разрушенный (б), фрагментированный (в) перлит, субзеренная структура (з)

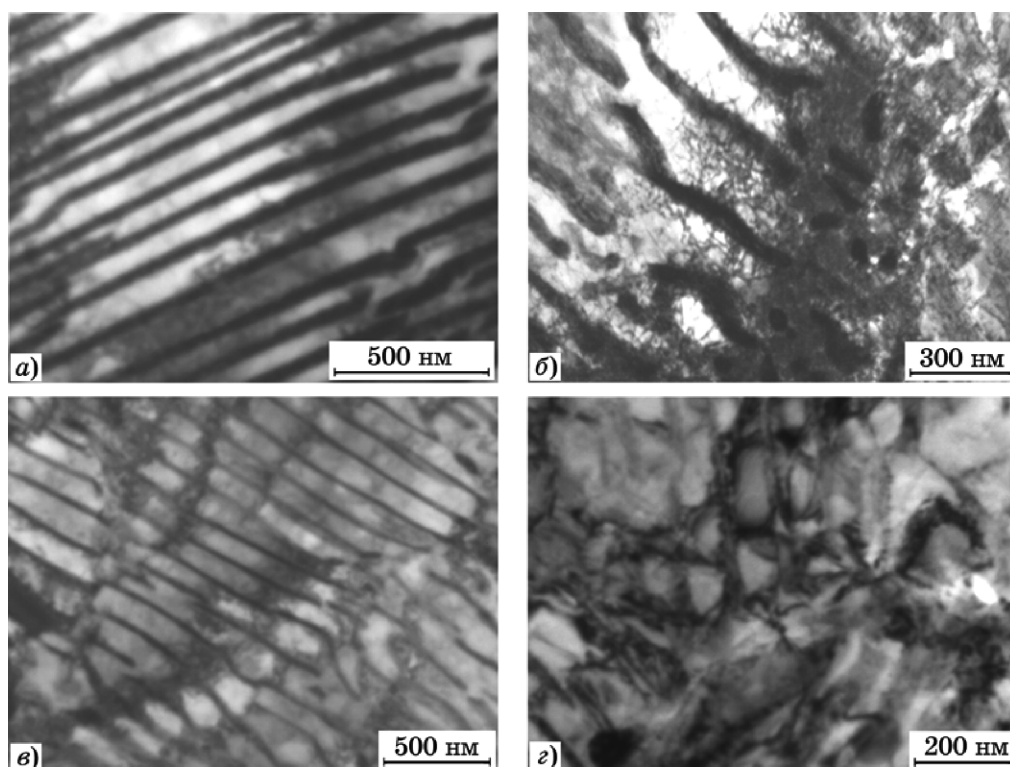
ный перлит (фиг. 2, б, объемная доля 25%) и фрагментированный перлит (фиг. 2, в, объемная доля 20%). В соответствии с данными [28] во всех морфологических составляющих присутствуют частицы цементита, причем во фрагментированном перлите частицы цементита ($\sim 5 \times 15$ нм) присутствуют и внутри фрагментов, в узлах дислокационных сеток.

Дислокационная структура во всех морфологических составляющих представлена либо в виде хаотически распределенных дислокаций, либо сетчатой субструктурой (см. фиг. 2). Самым высоким значением скалярной плотности дислокаций ρ ($\sim 5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$) обладает пластинчатый перлит, самым низким ($\sim 3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$) — фрагментированный перлит. Дислокационная структура во всех морфологических составляющих поляризована, на что указывает наличие в них изгибных экстинкционных контуров [28], источниками которых являются границы перлитных колоний и фрагментов, а также пластины цементита внутри колоний. Для избыточной плотности дислокаций $\rho_{\pm}$, рассчитанной из ширины экстинкционных контуров [28] в каждой морфологической составляющей, а также в среднем по материалу, справедливо неравенство $\rho > \rho_{\pm}$. Также оказалось, что сред-

няя амплитуда напряжения сдвига $\sigma_{\text{л}}$ (напряжения, создаваемые дислокационной структурой) больше средней амплитуды дальнотействующих (локальных) напряжений $\sigma_{\text{д}}$, создаваемых избыточной плотностью дислокаций, т.е. также выполняется условие $\sigma_{\text{л}} > \sigma_{\text{д}}$. Это означает, что изгиб—кручение кристаллической решетки матрицы стали создается собственной дислокационной структурой и носит чисто пластический характер.

По мере приближения к поверхности образца материал претерпевает пластическую деформацию: происходят разрушение пластинчатого перлита, совершенствование фрагментированной структуры и разрушение цементита. Скалярная и избыточная плотности дислокаций во всех морфологических составляющих увеличиваются при сохранении неравенств $\rho > \rho_{\pm}$ и $\sigma_{\text{л}} > \sigma_{\text{д}}$.

Однако наибольшие изменения (не только количественные, но и качественные) происходят в поверхностном слое, где структура представлена не тремя, а четырьмя морфологическими составляющими. В их числе пластинчатый (15%), разрушенный (40%), фрагментированный (10%) перлит и новая (субзеренная) структура (35%; см. фиг. 2, з). Образование субзеренной структуры объяс-



Фиг. 3. Изображения (ПЭМ) морфологических составляющих структуры вдоль радиуса скругления головки рельса (выкружки): пластинчатый (а), разрушенный (б), фрагментированный (в) перлит, субзеренная структура (г)

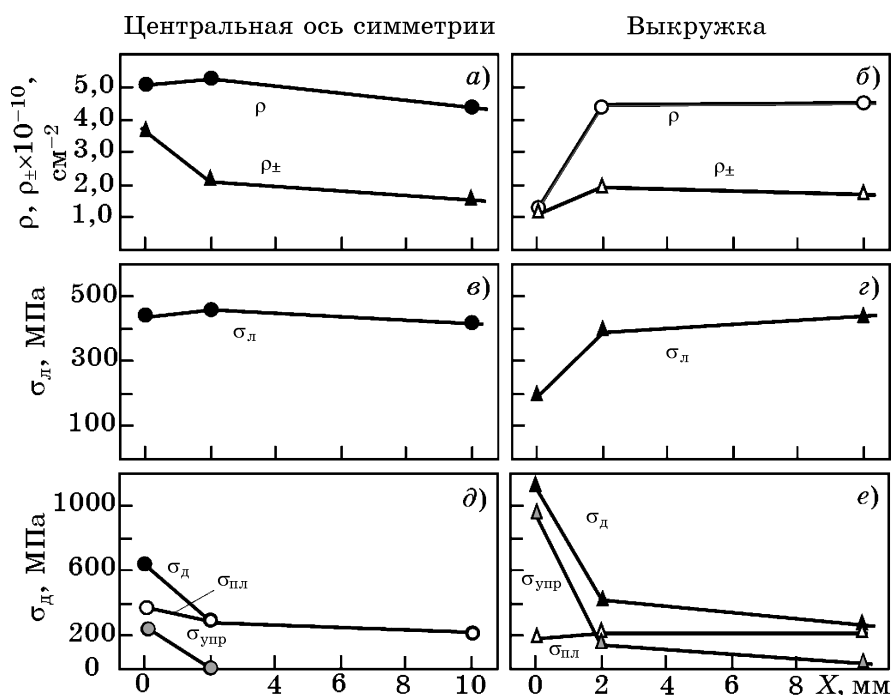
няется тем, что в результате интенсивной пластической деформации в поверхностном слое рельса произошло совершенствование фрагментированной субструктуры: высокая плотность дислокаций привела к более интенсивному образованию новых дислокационных стенок как вдоль, так и поперек фрагментов, что вызвало измельчение фрагментов, но в то же время границы фрагментов оказались более четкими и резкими. Перлитные колонии разрушились, образовались изотропные (равноосные), либо близкие к ним фрагменты. Таким образом, фрагментированная структура превратилась в новую структуру — субзеренную. Средний размер субзерен составляет 150 нм. Внутри субзерен размером больше 100 нм присутствует дислокационная субструктура, более мелкие субзерна являются бездислокационными. По границам и в стыках всех субзерен, а также внутри крупных субзерен присутствуют в небольших количествах частицы цементита.

В субзеренной структуре и во фрагментированном перлите избыточная плотность дислокаций $\rho_{\pm}$ превысила величину ρ ($\rho_{\pm} > \rho$). Это привело к полной аннигиляции дислокаций разного знака внутри каждого отдельного субзерна и фрагмента, но при сохране-

нии избыточной плотности дислокаций. Внутренние напряжения, обусловленные в этом случае заряженной дислокационной структурой, составили: $\sigma_{\text{д}} < \sigma_{\text{д}} = \sigma_{\text{пл}} + \sigma_{\text{упр}}$. Это означает, что характер изгиба—кручения кристаллической решетки α -фазы в этих морфологических составляющих упругопластический, поэтому в этих участках материала могут возникать микротрещины.

Кроме того, в поверхностном слое в участках субзеренной структуры обнаружены отдельно расположенные упруго напряженные частицы цементита (~150 нм), которые также могут приводить к возникновению микротрещин.

По радиусу скругления выкружки головки рельса в отличие от центральной оси симметрии на расстоянии 10 мм структура содержит уже четыре морфологические составляющие, в их числе: пластинчатый перлит (фиг. 3, а, 35%), разрушенный перлит (фиг. 3, б, 25%), фрагментированный перлит (фиг. 3, в, 35%), субзеренная структура (фиг. 3, г, 5%). Из сравнения фиг. 2 и 3 следует, что качественно эти морфологические составляющие подобны. Однако наличие субзеренной структуры, более высокие значения ρ , $\rho_{\pm}$, а также $\sigma_{\text{д}}$ и $\sigma_{\text{д}}$, меньший размер фрагментов свиде-



Фиг. 4. Изменения параметров тонкой структуры от расстояния до поверхности по центральной оси (а, в, д) и радиусу скругления (б, г, е) выкружки головки катания: а, б — скалярная ρ и избыточная $\rho_{\pm}$ плотности дислокаций; в, г — амплитуда внутренних полей напряжений сдвига $\sigma_{\text{д}}$; д, е — амплитуда внутренних далекодействующих напряжений $\sigma_{\text{д}}$ и ее составляющих (упругой $\sigma_{\text{упр}}$ и пластической $\sigma_{\text{пл}}$)

тельствуют о более напряженной структуре по сравнению с материалом центральной оси симметрии.

По мере приближения к поверхностному слою отмечаются разрушение перлита и совершенствование субзеренной структуры, и в поверхностном слое ее доля составляет уже 70%. Хотя плотность дислокаций ρ по мере приближения к поверхностному слою увеличивается, ее значение в субзеренной структуре остается все время практически на порядок меньше, чем в других морфологических составляющих структуры. А так как объемная доля субзеренной структуры постоянно возрастает, среднее по материалу значение ρ уменьшается.

На основании результатов проведенных исследований рассчитано изменение средних по материалу количественных параметров тонкой структуры (фиг. 4).

Как следует из фиг. 4, а, б, при приближении к поверхности величина скалярной плотности дислокаций на участке 10—2 мм слабо возрастает для центральной оси и остается постоянной для выкружки. Количественные значения ρ этих образцов оказываются сопоставимыми. На участке 2—0 мм ρ убывает в обоих направлениях: слабо по центральной оси и интенсивно по радиусу

скругления выкружки. Это можно объяснить тем, что в поверхностном слое выкружки на объемную долю субзеренной структуры, состоящей из мелких практически бездислокационных субзерен, приходится до 70%, тогда как на поверхности головки по центральной оси объемная доля субзерен ~35%, при этом субзерна имеют больший размер и содержат дислокации. Поэтому на поверхности выкружки величина ρ существенно меньше, чем на поверхности по центральной оси.

Избыточная плотность дислокации $\rho_{\pm}$ при приближении к поверхности на участке 10—2 мм слабо возрастает для двух направлений с одинаковой скоростью. На участке 2—0 мм величина $\rho_{\pm}$ возрастает и приближается к значению ρ (фиг. 4, а) для центральной оси, а для радиуса скругления выкружки уменьшается, приближаясь к величине ρ на поверхности, где их значения совпадают (фиг. 4, б). Это свидетельствует о том, что все дислокации являются избыточными.

Поскольку поведение амплитуды внутренних напряжений $\sigma_{\text{д}}$, создаваемых дислокационной структурой, определяется величиной ρ , то и изменение $\sigma_{\text{д}} = f(X)$ (фиг. 4, в, г) будет подобно изменению $\rho = f(X)$, причем для обоих направлений (по центральной оси и радиусу скругления выкружки головки рельсов).

Зависимости амплитуды внутренних дальнедействующих напряжений от расстояния до поверхности катания для разных направлений представлена на фиг. 4, *д*, *е*. Для центральной оси (фиг. 4, *д*) на участке 10—2 мм величина σ_d остается практически постоянной, причем для центральной оси на этом участке $\sigma_d = \sigma_{пл}$, а $\sigma_{упр} = 0$. На участке 2—0 мм $\sigma_d = \sigma_{пл} + \sigma_{упр}$, причем $\sigma_{упр}$ растет слабо, а $\sigma_{пл}$ интенсивно приближается к σ_d . И тем не менее, в поверхностном слое остается $\sigma_{пл} > \sigma_{упр}$.

На расстоянии 10 мм от поверхности выкружки по радиусу скругления $\sigma_d = \sigma_{упр} + \sigma_{пл}$. На участке 10—2 мм значение σ_d слабо возрастает, а на участке 2—0 мм скорость ее роста увеличивается резко. На всем участке 10—0 мм $\sigma_{пл}$ слабо убывает (фиг. 4, *е*). Уже на расстоянии 10 мм по радиусу скругления выкружки присутствует $\sigma_{упр}$, которая незначительно увеличивается на участке 10—2 мм, оставаясь меньше $\sigma_{пл}$. На участке 2—0 мм скорость увеличения $\sigma_{упр}$ резко возрастает и на поверхности значение $\sigma_{упр}$ почти на порядок больше величины $\sigma_{пл}$. Это может стать причиной появления микротрещин.

Выводы. 1. Структура рельсов после экстремальной эксплуатации в условиях Забайкальской железной дороги представлена тремя морфологическими составляющими (пластинчатый, разрушенный, фрагментированный перлит), объемная доля которых меняется в зависимости от расстояния до поверхности по центральной оси головки. По радиусу скругления выкружки в структуре дополнительно присутствует субзеренная структура.

2. Эксплуатация рельса привела к упругому искажению кристаллической решетки матрицы и возникновению внутренних напряжений в структуре рельсовой стали. Проведен количественный анализ изменения скалярной и избыточной плотностей дислокаций, амплитуды внутренних напряжений по разным направлениям головки рельсов.

3. Выявлены физические причины разного характера поведения упругих и пластических составляющих напряжений в поверхностных слоях по центральной оси и радиусу скругления выкружки рельса.

Выражаем благодарность канд. техн. наук Е.В. Полевому за предоставленные образцы, докт. физ.-мат. наук И.Ю. Литовченко за

помощь в проведении электронно-микроскопических исследований и дискуссии, а также Ю.Ф. Иванову за обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yuriev, A.A. Structure and properties of lengthy rails after extreme long-term operation / A.A. Yuriev, V.E. Gromov, Yu.F. Ivanov [et al.] // Millersville : Mater. Res. Soc. 2021. V.106. P.187. DOI : 10.21741/9781644901472.
2. Hu, Y. Microstructure evolution of railway pearlitic wheel steels under rolling-sliding contact loading / Y. Hu, L. Zhou, H.H. Ding [et al.] // Tribology Intern. 2021. V.154. Art.106685. DOI : 10.1016/j.triboint.2020.106685.
3. Li, X.C. Investigation on the relationship between microstructure and wear characteristic of rail materials / X.C. Li, H.H. Ding, W.J. Wang [et al.] // Tribology Intern. 2021. V.163. Art.107152. DOI : 10.1016/j.triboint.2021.107152.
4. Zhou, L. Comparison of the damage and microstructure evolution of eutectoid and hypereutectoid rail steels under a rolling-sliding contact / L. Zhou, W. Bai, Z. Han [et al.] // Wear. 2022. V.492—493. Art.204233. DOI : 10.1016/j.wear.2021.204233.
5. Miranda, R.S. Fatigue and wear behavior of pearlitic and bainitic microstructures with the same chemical composition and hardness using twin-disc tests / R.S. Miranda, A.B. Rezende, S.T. Fonseca [et al.] // Wear. 2022. V.494—495. Art.204253. DOI : 10.1016/j.wear.2022.204253.
6. Pereira, H.B. Influence of the microstructure on the rolling contact fatigue of rail steel : Spheroidized pearlite and fully pearlitic microstructure analysis / H.B. Pereira, L.H.D. Alves, A.B. Rezende [et al.] // Wear. 2022. V.498—499. Art.204299. DOI : 10.1016/j.wear.2022.204299.
7. Pan, R. Investigation into the microstructure evolution and damage on rail at curved tracks / R. Pan, Yu. Chen, H. Lan [et al.] // Wear. 2022. V.504—505. Art.204420. DOI : 10.1016/j.wear.2022.204420.
8. Zhang, S.-Y. Study on wear and rolling contact fatigue behaviours of defective rail under different slip ratio and contact stress conditions / S.-Y. Zhang, M. Spiriyagin, Q. Lin [et al.] // Tribology Intern. 2022. V.169. Art.107491.
9. Al-Juboori, A. Microstructural investigation on a rail fracture failure associated with squat defects / A. Al-Juboori, H. Zhu, H. Li [et al.] // Eng. Failure Analysis // 2023. V.151. Art.107411. DOI : 10.1016/j.engfailanal.2023.107411.
10. Громов, В.Е. Деформационное преобразование структуры и фазового состава поверхности рельсов при сверхдлительной эксплуатации / В.Е. Громов, Ю.Ф. Иванов, Р.В. Кузнецов [и др.] // Деформация и разрушение материалов. 2022. №1. С.35—39.
11. Иванов, Ю.Ф. Структура рельсов после экстремально длительной эксплуатации / Ю.Ф. Иванов, В.Е. Громов, Р.В. Кузнецов [и др.] // Изв. вузов. Физика. 2022. Т.65. №3. С.160—165. DOI : 10.17223/00213411/65/3/160.
12. Hu, Y. Investigation on wear and rolling contact fatigue of wheel-rail materials under various wheel/rail hardness ratio and creepage conditions / Y. Hu, L. Zhou, H.H. Ding [et al.] // Tribology Intern. 2023. V.143. Art.106091. DOI : 10.1016/j.triboint.2019.106091.

13. *Wen, J.* Comparison of microstructure changes induced in two pearlitic rail steels subjected to a full-scale wheel/rail contact rig test / J. Wen, J. Marteau, S. Bouvier [et al.] // *Wear*. 2020. V.456—457. Art.203354. DOI : 10.1016/j.wear.2020.203354.
14. *Ma, L.* Fatigue crack growth and damage characteristics of high-speed rail at low ambient temperature / L. Ma, J. Guo, Q.Y. Liu [et al.] // *Eng. Failure Analysis*. 2017. V.82. P.802—815. DOI : 10.1016/j.engfailanal.2017.07.026.
15. *Masoumi, M.* Role of microstructure and crystallographic orientation in fatigue crack failure analysis of a heavy haul railway rail / M. Masoumi, A. Sinatora, H.G. Sietsma // *Eng. Failure Analysis*. 2019. V.96. P.320—329. DOI : 10.1016/j.engfailanal.2018.10.022.
16. *Turan, M.E.* Residual stress measurement by strain gauge and X-ray diffraction method in different shaped rails / M.E. Turan, F. Aydin, Y. Sun, M. Cetin // *Eng. Failure Analysis*. 2019. V.96. P.525—529. DOI : 10.1016/j.engfailanal.2018.10.016.
17. *Shi, X.-J.* Wear behavior of high-speed wheel and rail steels under various hardness matching / X.-J. Shi, X.-X. Zhang, G.-J. Diao, Q.-Z. Yan // *J. Mater. Eng. Perform.* 2023. V.32. P.366—380. DOI : 10.1007/s11665-022-07062-2.
18. *Mishra, K.* Effect of interlamellar spacing on fracture toughness of nanostructured pearlite / K. Mishra, A. Singh // *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. V.706. P.22—26. DOI : 10.1016/j.msea.2017.08.115.
19. *Zhu, Y.* Study on wear and RCF performance of repaired damage railway wheels: Assessing laser cladding to repair local defects on wheels / Y. Zhu, Y. Yang, X. Mu [et al.] // *Wear*. 2019. V.430—431. P.126—136. DOI : 10.1016/j.wear.2019.04.028.
20. *Hu, Y.* Comparison of wear and rolling contact fatigue behaviours of bainitic and pearlitic rails under various rolling-sliding conditions / Y. Hu, L.C. Guo, M. Maiorino [et al.] // *Wear*. 2020. V.460—461. Art.203455. DOI : 10.1016/j.wear.2020.203455.
21. *He, C.G.* On the microstructure evolution and nanocrystalline formation of pearlitic wheel material in a rolling-sliding contact / C.G. He, H.H. Ding, L.B. Shi [et al.] // *Mater. Characterization*. 2020. V.164. Art.110333. DOI : 10.1016/j.matchar.2020.110333.
22. *Bai, W.* Damage behavior of heavy-haul rail steels used from the mild conditions to harsh conditions / W. Bai, L. Zhou, P. Wang [et al.] // *Wear*. 2022. V.496—497. Art.204290. DOI : 10.1016/j.wear.2022.204290.
23. *Fultz, B.* Transmission electron microscopy and diffractometry of materials / B. Fultz, J. Howe; 4-th ed. — Berlin : Springer, 2013. 764 p.
24. *Thomas, J.* Analytical transmission Electron Microscopy / J. Thomas, T. Gemming. — Dordrecht : Springer Netherlands, 2014. 348 p.
25. *Egerton, F.R.* Physical principles of electron microscopy / F.R. Egerton. — Basel : Springer Intern. Publ., 2016. 196 p.
26. *Kumar, C.S.S.R.* Transmission electron microscopy. Characterization of nanomaterials / C.S.S.R. Kumar. — N.Y. : Springer, 2014. 717 p.
27. *Carter, C.B.* Transmission electron microscopy / C.B. Carter, D.B. Williams. — Berlin : Springer Intern. Publ., 2016. 518 p.
28. *Порфирьев, М.А.* Тонкая структура длиномерных рельсов из заэвтектоидной стали после длительной эксплуатации / М.А. Порфирьев, В.Е. Громов, Ю.Ф. Иванов [и др.]. — Новокузнецк : Полиграфист, 2023. 285 с.

УДК 621:622.023

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕЛЬСОВОЙ СТАЛИ 76, МОДИФИЦИРОВАННОЙ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ МИНЕРАЛОВ

©2024 г. А.В. Сказочкин^{1*}, Г.Г. Бондаренко^{2*}, В.Б. Перов^{3*}^{1*}ООО «Криокон», Калуга

E-mail: avskaz@rambler.ru

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

E-mail: bondarenko_gg@rambler.ru

^{3*}ЗАО «Научно-производственное внедренческое предприятие «Турбокон», Калуга

E-mail: perov@turboconkaluga.ru

Поступила в редакцию 7 декабря 2023 г.

После доработки 24 января 2024 г. принята к публикации 12 февраля 2024 г.

Проведены исследования параметров износа и зависимости коэффициента трения от температуры в диапазоне от комнатной температуры до 110 °С поверхностных слоев образцов рельсовой стали 76, модифицированных по технологии минеральных покрытий, а также сравнительное исследование этих слоев с характеристиками сухого трения слоев, полученных методом лазерной наплавки сплавов разного состава. Представлены результаты испытаний трех видов поверхностных слоев стали, модифицированных ультрадисперсными частицами минералов по технологии минеральных покрытий, на трение металла по металлу без смазочного материала при фиксированной статической нагрузке 32 и 41 Н. Определены некоторые показатели износостойкости и изменения коэффициента трения в зависимости от температуры нагрева поверхности. Зафиксирована стабильность или слабая зависимость коэффициента трения образцов с минеральными покрытиями от температуры в диапазоне от комнатной температуры до 110 °С. Результаты сравнительных испытаний характеристик сухого трения поверхностных слоев показали сопоставимость коэффициентов трения образцов с минеральными покрытиями и образцов с полученными методом лазерной наплавки вольфрам-кобальтовым и железо-никелевым покрытиями. По результатам эксплуатационного испытания крестовины Р-65 с износостойким минеральным покрытием установлено, что за восемь месяцев эксплуатации износ сердечника и усовиков крестовины примерно на 30% меньше, чем износ сердечника и усовиков крестовины без минерального покрытия.

Ключевые слова: модификация поверхности; минеральное покрытие; коэффициент трения; износостойкость; крестовина лазерная наплавка.

Проблема выяснения закономерностей и механизма изменения механических свойств стали в поверхностной области железнодорожных рельсов, подвергаемых в условиях эксплуатации действию интенсивных деформаций при изменении температуры в широком диапазоне представляет большой исследовательский интерес. Практическая сторона результатов исследований связана с обеспечением надежной работы рельсов, прогнозированием ресурса рельсов и поиском его увеличения в процессе эксплуатации в обычных и экстремальных условиях. В течение нескольких последних десятилетий проведены многочисленные фундаментальные и прикладные исследования по выяснению эволю-

ции состояния металла в поверхностных слоях рельсов в условиях периодических пластических деформаций и изменения температуры, приводящих к ухудшению физических и механических свойств материала рельсов и необходимости их изъятия для замены [1—6].

Основная концепция деградации рельсового полотна традиционно связывается с образованием и эволюцией дефектов, снижающих прочность деталей и конструкций, испытывающих механическую нагрузку [1—3]. Концепция основана на исследованиях физической природы накопления дефектов и эволюции структурно-фазовых состояний поверхностных слоев рельсов при длительной эксплуатации [7]. На большом экспери-

ментальном материале показано, что в процессе эксплуатации рельсов в поверхностном подслое образуется большое количество микротрещин, микропор и выбоин [1, 2, 4, 8], а также, что эксплуатация рельсов сопровождается преобразованием дислокационной субструктуры [3].

Дополнительно можно отметить, что в результате пропущенного тоннажа 500 млн. т брутто при эксплуатации рельсов выявлены следующие показатели эволюции состояния структурных составляющих рельсов: в 1,5—2 раза повышенная плотность дислокаций, расположенных в объеме ферритной составляющей материала; зафиксированы фрагментация и разрушение цементита пластинчатой морфологии; отмечено формирование наноразмерных частиц карбидной фазы [4, 8]. При этом особо необходимо выделить то, что в поверхностном слое структура железнодорожных рельсов при эксплуатации изменяется наиболее существенно [2, 4]. Происходящие преобразования сопровождаются формированием в объеме рельса внутренних полей напряжений [9], а параметры дефектной субструктуры металла рельсов зависят от расстояния до рабочей поверхности рельсов и от величины пропущенного тоннажа [1—3]. Одним из итогов исследований является вывод, что при дальнейшем увеличении эксплуатации, с одной стороны, происходит увеличение твердости поверхностного слоя рельсовой стали, с другой, возрастает количество дефектов [2]. Существует некоторая критическая величина плотности дислокаций, выше которой при деформации процесс упрочнения переходит в процесс разупрочнения [4]. Поэтому основным видом повреждаемости рельсов в процессе эксплуатации являются дефекты контактно-усталостного характера, происхождение которых связано не с низкой чистотой стали по неметаллическим включениям, а с развитием процессов деструкции поверхностного слоя металла головки рельса (верхний элемент рельса) [2, 4]. Это соответствует развиваемой в последние десятилетия структурно-энергетической теории трения и изнашивания в условиях контактного нагружения [7].

Этапы изменений в поверхностном слое металла головки рельса в зоне контакта с колесом подвижного состава выделили авторы работы [4]: образование наклепанного слоя; образование трещин при деформации

уже наклепанного упрочненного слоя с пониженными характеристиками пластичности; развитие трещин, образование небольших выкрашиваний (питтингов) и последующее их развитие.

Необходимо подчеркнуть, что при наличии агрессивных сред, повышенных/пониженных температур и действия других физических и химических факторов снижения прочности поверхности сопротивление изнашиванию зависит в том числе от коррозионной стойкости материала, его теплостойкости и других свойств. В частности, термическая усталость является следствием деформаций, которые возникают при резкой смене температуры и большом диапазоне ее изменения. Повышение долговечности при термоусталости достигается применением материалов с низким температурным коэффициентом линейного расширения и высокой теплопроводностью [7, 10]. Например, в работе [11] моделирование остаточных напряжений в рельсах типа Р65 (рельсы для укладки ширококолейных железных дорог и производства стрелочных переводов) и исследование их зависимости от температуры эксплуатации показало, что при колебании температур от 0 до 60 °С напряжения меняются в диапазоне от 0 до 25 МПа. В целом проблема изменения трибологических параметров пары металл—металл при изменении температуры обусловлена способностью к механически и термически активируемому схватыванию (адгезионному взаимодействию) [6, 10].

Эволюция состояния металла поверхности рельсов в условиях циклических деформаций, экстремального для рельсового оборудования изменения температуры, наличия осадков и разнообразного абразива (особенно песка) исследована слабо по причине сложности процессов формирования структурно-фазовых состояний, приводящих к ухудшению физических и механических свойств рельсов и последующему изъятию их из эксплуатации.

На практике уменьшение скорости изнашивания достигается повышением твердости поверхностного слоя рельсов специальным легированием с образованием карбидов, поверхностной пластической деформацией, термической обработкой с целью образования мартенсита, частиц карбидов, а также применением химико-термической обработки [7]. Обработку поверхности (шлифование

и фрезерование [4, 12]) проводят также для улучшения трещиностойкости, чтобы устранить нарушения сплошности, царапины, коррозионные пятна и снять неблагоприятные остаточные напряжения [9].

Результатом отечественных исследований и инновационных разработок являются улучшенные эксплуатационные свойства термоупрочненных рельсов, созданных для высокоскоростных магистралей и для эксплуатации при тяжеловесном движении, на горно-перевальных участках пути с кривыми малых радиусов [13]. Улучшение качественных характеристик также демонстрируют рельсы из особых видов стали после изотермической термообработки (например [14]).

Тем не менее, к сожалению, в ряде случаев даже после планового дефектоскопического и технического контроля объектов происходили разрушения рельсов, аварии и крушения [4], поэтому актуальность развития методов контроля за состоянием рельсов, способов повышения их ресурса несомненна. Особо можно выделить проблему повышения ресурса частей крестовины стрелочного перевода¹ — сердечника и усовиков, которые помимо обычных нагрузок испытывают еще и ударную нагрузку при переезде колес локомотивов и вагонов с одной рельсовой нити на другую.

Оценка практической пользы от создания на поверхности рельса пленок или слоев традиционно заключается в определении степени защиты от воздействия внешней среды (термоциклические нагрузки, абразив, вода, кислоты, щелочи и др.) и характеризуется совокупностью свойств и измеряемых параметров (твердость, коэффициент трения, стойкость к коррозии, износостойкость и др.) [15]. Потенциально одной из технологий, обеспечивающих повышение ресурса имеющих относительно небольшие геометрические размеры сердечников и усовиков, является так называемая технология минеральных покрытий [16, 17]. В этой технологии используют

ся ультрадисперсные (размер частиц 0,5—5 мкм) порошки минералов природного происхождения или других веществ для формирования на деталях поверхностных слоев, обладающих высокими антифрикционными, антикоррозионными и другими специальными свойствами [18—20]. Суть технологии заключается в создании модифицированного поверхностного слоя толщиной 5—30 мкм в ходе его пластического деформирования под ультразвуковым и механическим воздействием для активации введения ультрадисперсных частиц минералов в объем металла [17]. При практическом использовании технологии минеральных покрытий в последние пять лет обозначилась ниша с конкурентоспособными результатами по техническим параметрам и экономическим затратам. Это детали и механизмы, работающие в агрессивных средах абразивных частиц, при термоциклических нагрузках в широком температурном диапазоне, морской воде, слабых растворах кислот и в среде некоторых газов [15—20].

Нагрев металлических деталей из-за трения или воздействия окружающей среды может приводить к изменению некоторых трибологических параметров, в том числе износостойкости и коэффициента трения [6, 10, 21]. Изменение параметров может быть вызвано деструктивными процессами на поверхности и в объеме металлической детали, что влияет на ее износостойкость, срок и стабильность работы [22]. Нагрев и последующее ускорение процесса изнашивания, например деталей железнодорожной техники или подъездных путей, особенно при больших нагрузках, в том числе ударных, при наличии естественного абразива из частиц песка, осадков и климатических температурных перепадов, — типичные условия при эксплуатации рельсов, узлов и механизмов путевого хозяйства. Поэтому стабилизация триботехнических параметров деталей в широком температурном диапазоне является отдельной сложной и многофакторной задачей.

Настоящая работа проведена с целью исследования некоторых параметров износа и зависимости коэффициента трения от температуры в диапазоне от комнатной температуры до 110 °С в поверхностных слоях рельсовой стали 76, модифицированных по технологии минеральных покрытий, а также сравнительного исследования этих слоев

¹Крестовина — деталь стрелочного перевода, предназначенная для пересечения транспортом рельсовых нитей под определенным углом (в данном случае без подвижных частей): см. далее фиг. 3. В ее составе: сердечник — основная часть крестовины, выполненная в виде треугольника, обеспечивает прохождение колес поезда; усовик — часть крестовины, предназначенная для предохранения колеса подвижного состава от схода с рельсовой колеи.

и слоев, полученных методом лазерной наплавки сплавов разного состава. Результаты настоящего исследования, а также результаты ранее проведенных экспериментов [15—17, 20, 23] позволили провести эксплуатационные испытания детали железнодорожной техники (крестовины Р65 — детали стрелочного перевода, предназначенной для пересечения транспортом рельсовых нитей под определенным углом без подвижных частей) с минеральным покрытием в экстремальных условиях эксплуатации железнодорожных путей.

Материалы и методика эксперимента. Исследования проводили на цилиндрических образцах диаметром 10 и длиной 20 мм, выполненных токарной обработкой стандартных заготовок из стали 76, широко используемой для изготовления железнодорожных рельсов и стрелочных переводов путей. На торцевой поверхности исследуемых образцов созданы слои (покрытия) трех видов, модифицированных ультрадисперсными частицами минералов, различающихся составом минеральных смесей, по технологии НПО «Геоэнергетика» [15—17]. Использовали смеси на основе кварца и минералов группы серпентина [16]. Покрытия 1—3 различались содержанием добавленной примеси карбида вольфрама. Слои (покрытия) каждого вида были созданы на поверхности двух образцов для последовательного исследования при двух величинах статической нагрузки (32 и 41 Н). Перед началом испытаний контактная поверхность образцов подверглась приработке для достижения полного прилегания поверхности образцов к поверхности стального диска в условиях, идентичных условиям испытаний. Ответная поверхность стального диска была изготовлена из набора листов углеродистой качественной стали 20 толщиной 2 мм. В табл. 1 приведены химические составы стали 76 и стали 20.

Комплексное воздействие на поверхность, осуществляемое при реализации технологии

минеральных покрытий, в совокупности уменьшает недостатки отдельных технологических операций при их последовательном проведении [24]. В частности, напрессовка приводит к увеличению плотности дефектов в поверхностных слоях; создаваемые сжимающие напряжения тормозят развитие поверхностных трещин [16, 17, 24]. Образующиеся и имеющиеся поверхностные дефекты заполняются частицами минералов [23]. В результате такой «холодной» обработки создается тонкий слой, содержащий минеральные частицы, концентрирующиеся в имеющихся и/или предварительно созданных микрополостях [16]. В итоге в поверхностном слое образца из металла образуется модифицированный слой, обладающий высокой твердостью и износостойкостью [16, 17, 20]. Уже отмечена особая роль микротрещин, образующихся в поверхностном слое рельсов в процессах разрушения материала при изнашивании и деформации [1, 4]. В результате внедрения в поверхностный слой ультрадисперсных частиц минералов и заполнения ими дефектов поверхности возможны блокирование процессов развития дислокаций в макротрещины и торможение процесса поверхностного изнашивания. Отчасти поэтому для модификации поверхности образцов для исследования и затем деталей крестовин рельсов была использована технология минеральных покрытий.

Суть испытаний поверхностных слоев на трение металла по металлу без смазочного материала состоит в том, что поверхность исследуемого образца взаимодействует в течение заданного времени при фиксированной статической нагрузке со стальной металлической поверхностью [21, 22, 25]. В процессе испытаний фиксируется разогрев контактных поверхностных слоев и измеряется коэффициент трения. До и после окончания каждого цикла испытаний исследуемый образец взвешивается и определяется износостойкость поверхностного слоя. Визуальным

Таблица 1

Химические составы стали 76 (ГОСТ 24182—80) и стали 20 (ГОСТ 1050—2013)

Марка	Содержание элемента, мас. %									
	C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Cu	As	Fe
Сталь 76	0,71—0,82	0,18—0,4	0,75—1,05	До 0,045	До 0,035	—	—	—	—	Ост.
Сталь 20	0,17—0,24	0,17—0,37	0,35—0,65	До 0,035	До 0,03	До 0,30	До 0,25	До 0,30	До 0,08	Ост.

осмотром контактных поверхностей оценивается наличие признаков развития процессов схватывания.

В процессе испытаний под действием статической нагрузки (32 и 41 Н) регистрировали температуру разогрева поверхности испытываемого образца в зоне контакта со стальным диском с помощью термопары, размещенной в основании образца на расстоянии 1 мм от поверхности модифицированного слоя. С помощью тензометрического устройства регистрировалась сила трения, по которой вычисляли коэффициент трения. Для определения износа исследуемый образец взвешивали до и после испытаний, использовали электронные аналитические весы с ценой деления не менее 0,001 г.

По результатам измерения потери массы образцов определялись такие показатели износостойкости, как износ (мг), средняя скорость изнашивания (мг/с), средняя интенсивность изнашивания (мг/м).

Для исследования образцов на трение металла по металлу использовали: экспериментальную установку для испытаний на трение металла по металлу с асинхронным электродвигателем переменного тока мощностью 3,0 кВт, механической частью с ременной передачей и набором сменных дисков для регулировки скорости вращения, системой нагружения образцов, состоящей из нагружающего штока с гнездом для крепления оправки и штока для создания прижимной нагрузки с помощью грузов; двухканальный USB PC осциллограф PCSU1000 с выводом на компьютер; электронные весы

HTR-120CT с датчиком Tuning Fork акустического типа, диапазоном взвешивания от 0,01 до 120 г при дискретности не более 0,0001 г, ценой поверочного деления не менее 0,001 г и классом точности по ГОСТ 24104—2001 специальный (I).

По результатам испытаний построены графики изменения температуры разогрева поверхности трения и коэффициента трения в зависимости от длительности испытания.

Результаты исследований и их обсуждение. В табл. 2 приведены результаты испытаний поверхностных слоев, модифицированных ультрадисперсными частицами минералов (покрытие 1). Условия эксперимента: номинальная площадь контактной поверхности образца — 314 мм²; нагрузка — 32 и 41 Н; линейная скорость перемещения образца — 15,7 м/с; длительность одного цикла испытаний — 120 с.

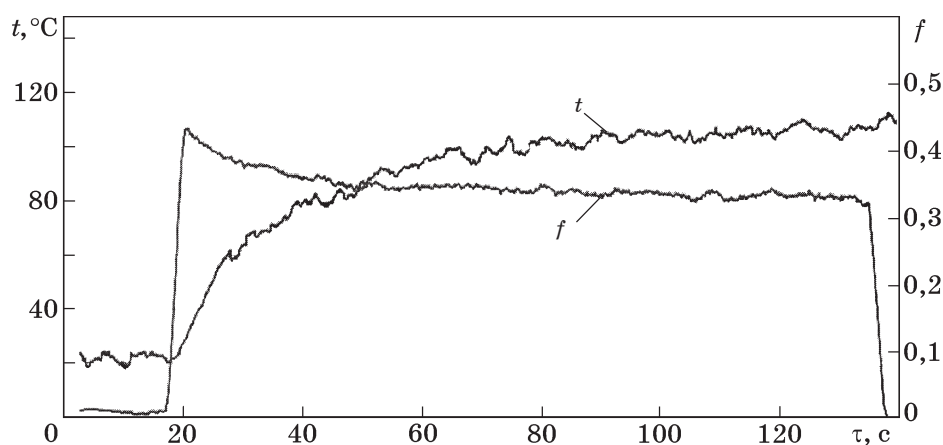
Результаты измерения температуры в поверхностном слое с покрытием 1 и коэффициента трения в зоне контакта представлены на фиг. 1. Период приработки для этого специального образца практически отсутствовал. В начальный момент времени наблюдалось пиковое значение коэффициента трения f , затем последовала стабилизация его значения на уровне 0,35—0,36 ед.

Изменение коэффициента трения образца с покрытием 1 при нагрузке 41 Н в процессе эксперимента в течение времени τ было аналогичным. Разогрев поверхностного слоя при нагрузке 41 Н приводил к плавному повышению его температуры по мере увеличения длительности испытаний τ . При нагрузке

Таблица 2

Результаты испытаний образца с покрытием 1 на изнашивание при трении поверхностных слоев металла по металлу без смазочного материала

Показатель	Нагрузка при испытании	
	32 Н	41 Н
Начальная масса, г	30,4808	30,4471
Конечная масса, г	30,4471	30,3803
Износ, мг	33,7	66,8
Длительность испытания, с	120	120
Путь трения, м	1884	1884
Средняя скорость изнашивания, мг/с	0,2808	0,5567
Средняя интенсивность изнашивания, мг/м	0,0179	0,0354



Фиг. 1. Изменение температуры в поверхностном слое образца с покрытием 1 и его коэффициента трения в процессе испытания на изнашивание при нагрузке 32 Н

ке 41 Н во второй половине цикла испытаний значение коэффициента трения стабилизировалось на уровне 0,33—0,34 при температуре около 100 °С и выше. Внешний вид поверхностей трения после проведения испытаний характеризуется сглаженным рельефом, сохраняющим следы царапин небольшой глубины. Поверхность ответного стального диска имела более выраженные следы царапин в сочетании с участками переноса на нее материала поверхностного слоя покрытия.

Результаты испытаний поверхностных слоев образца с покрытием 2 представлены в табл. 3. Условия эксперимента с образцом, модифицированным ультрадисперсными частицами минералов, были такими же, как и при испытании образца с покрытием 1.

Результаты измерения температуры в поверхностном слое (покрытие 2) и коэффициента трения в зоне контакта представлены на фиг. 2.

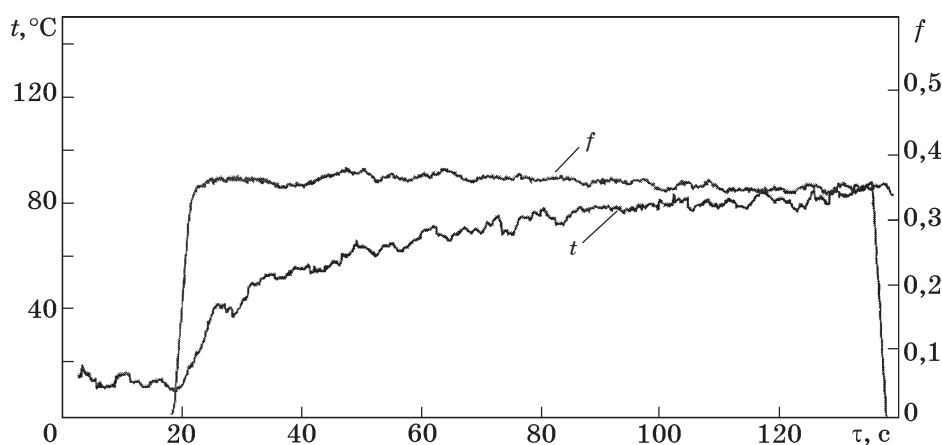
При нагрузке 32 Н коэффициент трения образца с покрытием 2 стабилен с начального момента и до конца цикла испытаний и находится на уровне 0,35 ед. При нагрузке 41 Н в начальный момент времени наблюдается пиковое значение коэффициента f , но затем следует его стабилизация на уровне 0,34—0,35 ед. Разогрев поверхностного слоя при обеих нагрузках плавно усиливается по мере увеличения длительности испытаний. По окончании испытаний оказалось, что поверхность покрытия изношена не сильно, остались следы первоначального ее рельефа. При этом поверхность ответного стального диска имеет следы царапин, параллельных направлению движения при испытании на изнашивание; также наблюдались слабые следы схватывания и вырывания металла диска.

Результаты испытаний поверхностных слоев образца с покрытием 3, модифициро-

Таблица 3

Результаты испытаний образца с покрытием 2 на изнашивание при трении поверхностных слоев металла по металлу без смазочного материала

Показатель	Нагрузка при испытании	
	32 Н	41 Н
Начальная масса, г	30,2270	30,2072
Конечная масса, г	30,2072	30,1634
Износ, мг	19,8	43,8
Длительность испытания, с	120	120
Путь трения, м	1884	1884
Средняя скорость изнашивания, мг/с	0,1650	0,3650
Средняя интенсивность изнашивания, мг/м	0,0105	0,0232



Фиг. 2. Изменение температуры в поверхностном слое образца с покрытием 2 и его коэффициента трения в процессе испытания на изнашивание при нагрузке 32 Н

ванного ультрадисперсными частицами минералов, представлены в табл. 4. Условия эксперимента были такими же, как и при испытании образцов с покрытиями 1 и 2.

Образец с покрытием 3 характеризовался постепенным плавным снижением коэффициента трения с 0,42—0,43 до 0,35—0,36 при нагрузках как 31, так и 41 Н. Поверхность образца с покрытием 3 оказалась равномерно изношенной без формирования выраженного рельефа. На поверхности стального диска наблюдались глубокие царапины с местными задирами и заусенцами.

Весьма интересна для практического применения стабильность (покрытия 1 и 2) или слабая зависимость (покрытие 3) коэффициента трения от температуры. Традиционно стабилизацию коэффициента трения связывают с состоянием оксидных пленок на поверхности металла. Возможно, что в случае создания минеральных слоев стабильное по-

ведение коэффициента трения при повышении температуры связано с этой же причиной. Здесь роль пленки выполняет стойкий к изменению температуры слой, модифицированный минералами. Не исключен дополнительный эффект от заполнения ультрадисперсными частицами микротрещин и дефектов, а также от изменений, происходящих с дефектами при трении под нагрузкой, которые оказывают решающее воздействие на поведение дефектов в поверхностно упрочненном слое и влияют на стабилизацию трибологических параметров, в частности коэффициента трения, при работе деталей. Эти предположения требуют дальнейших исследований дефектов в поверхностном слое, упрочненном по технологии минеральных покрытий.

Дополнительно, для характеристики технологической ниши покрытий, создаваемых ультрадисперсными порошками минералов,

Таблица 4

Результаты испытаний образца с покрытием 3 на изнашивание при трении поверхностных слоев металла по металлу без смазочного материала

Показатель	Нагрузка при испытании	
	32 Н	41 Н
Начальная масса, г	30,1970	30,1686
Конечная масса, г	30,1686	30,1174
Износ, мг	28,4	51,2
Длительность испытания, с	120	120
Путь трения, м	1884	1884
Средняя скорость изнашивания, мг/с	0,2367	0,4267
Средняя интенсивность изнашивания, мг/м	0,0150	0,0272

Результаты испытаний образцов с покрытиями разного состава

Образец	Коэффициент трения при нагрузке на образец	
	32 Н	41 Н
С минеральным покрытием:		
1	0,40—0,32	0,40—0,35
2	0,35—0,33	0,45—0,35
3	0,44—0,36	0,42—0,36
С покрытием из стали:		
мартенситной нержавеющей SS 410L [28]	0,50—0,40	0,50—0,45
аустенитной нержавеющей AISI 316L [29]	0,55—0,45	0,55—0,45
инструментальной M2 [30]	0,40—0,36	0,42—0,36
С покрытием из сплава:		
вольфрам-кобальтового ВК-6 [31]	0,45—0,32	0,40—0,32
железо-никелевого ХН32Т [32]	0,45—0,35	0,42—0,38
С покрытием из оловянистой бронзы		
БрОФ8,0-0,3 [33]	0,55—0,40	0,55—0,50

были выполнены сравнительные исследования характеристик сухого трения поверхностных слоев, полученных методом лазерной наплавки сплавов разного состава по технологиям, описанным в работах [26, 27]. Результаты представлены в табл. 5. Эти данные дополняют результаты, полученные нами в работе [15], в которой выполнено сравнительное исследование поверхности образцов из стали 20Х13, модифицированной ультрадисперсными частицами смесей разных минералов, в условиях абразивного изнашивания при трении о закрепленные частицы под действием статической нагрузки 60 и 160 Н. Тогда лучший из образцов продемонстрировал стойкость к изнашиваемому абразивному воздействию, сопоставимую со стойкостью покрытия из кобальтового сплава, созданного методом лазерной наплавки, но уступающую стойкости покрытий: из никелевого сплава, созданного методом лазерной наплавки, и из инструментальной стали.

Из табл. 5 следует, что коэффициент трения образцов с минеральными покрытиями на момент окончания испытаний сопоставим с данной характеристикой для образцов с вольфрам-кобальтовым и железо-никелевым покрытием. Увеличение нагрузки с 32 до 41 Н (несколько менее, чем на 30%) практически не оказывает влияния на этот показатель.

Полученные результаты, а также результаты экспериментов, выполненных нами ранее [15—17, 20], явились основанием для проведения эксплуатационного испытания крестовины

Р-65 с износостойким минеральным покрытием 2, отличающимся оптимальным содержанием добавляемой примеси карбида вольфрама и продемонстрировавшим сравнительно меньшую среднюю скорость и интенсивность изнашивания, а также стабильность значения коэффициента трения в условиях повышения температуры. Крестовина (фиг. 3) с минеральным покрытием была уложена на железнодорожный путь между станцией «Доменная» города Темиртау (Казахстан) и шлаковым отвалом. В результате получено, что за 8 мес эксплуатации износ сердечника и усовиков примерно



Фиг. 3. Фотография крестовины в экспериментальном цехе после создания покрытия

на 30% меньше износа сердечника и усовиков крестовины без минерального покрытия. Возможный экономический эффект будет определяться в том числе и масштабом применения технологии минеральных покрытий.

Выводы. 1. По результатам испытаний трех видов поверхностных слоев, созданных на образцах рельсовой стали 76, модифицированных ультрадисперсными частицами минералов, на трение с ответной стальной металлической поверхностью без смазочного материала при фиксированной статической нагрузке 32 и 41 Н определены показатели износостойкости (средняя скорость изнашивания и средняя интенсивность изнашивания) и изменения коэффициента трения в зависимости от температуры разогрева поверхности образцов. Выделено покрытие 2, которое отличается оптимальным содержанием добавляемой примеси карбида вольфрама. Оно продемонстрировало сравнительно меньшую среднюю скорость и интенсивность изнашивания.

2. Отмечены стабильность (покрытия 1 и 2) или слабая зависимость (покрытие 3) коэффициента трения от температуры в диапазоне от комнатной температуры до 110 °С. Сделано предположение, что стабильность коэффициента трения связана со стойкостью слоя, модифицированного минеральными частицами, и состоянием (стабилизацией) дефектов в поверхностном слое, вызванным заполнением дефектов частицами минералов.

3. По результатам сравнительных испытаний характеристик сухого трения поверхностных слоев, полученных методом лазерной наплавки сплавов разного состава, определено, что коэффициент трения образцов с минеральными покрытиями на момент окончания испытаний сопоставим с данной характеристикой для образцов с вольфрам-кобальтовым и железо-никелевым покрытиями.

4. По результатам эксплуатационного испытания крестовины Р-65 с износостойким минеральным покрытием определено, что за 8 мес эксплуатации износ сердечника и усовиков примерно на 30% меньше, чем у сердечника и усовиков крестовины без минерального покрытия. Возможный экономический эффект будет зависеть в том числе и от масштаба применения технологии минеральных покрытий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шур, Е.А. Повреждения рельсов / Е.А. Шур. — М. : Интекст, 2012. 192 с.
2. Громов, В.Е. Изменение структуры и свойств поверхностных слоев головки рельсов после длительной эксплуатации / В.Е. Громов, Ю.Ф. Иванов, К.В. Морозов, О.А. Перегудов, К.В. Алсараева, Н.А. Попова, Е.Л. Никоненко // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2015. Т.12. №2. С.203—208.
3. Громов, В.Е. Природа упрочнения поверхности рельсов в процессе длительной эксплуатации / В.Е. Громов, А.М. Глезер, Ю.Ф. Иванов, А.Б. Юрьев // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2016. Т.13. №2. С.217—222.
4. Шур, Е.А. Эволюция повреждения рельсов дефектами контактной усталости / Е.А. Шур, А.И. Борц, А.В. Сухов, А.Ю. Абдурашитов, Л.В. Базанова, К.Л. Заграничек // Вестн. Научно-исследовательского ин-та железнодорожного транспорта (Вестн. ВНИИЖТ). 2015. №3. С.3—9.
5. Токмакова, Е.Н. Разработка рельсов новой категории для применения в особо тяжелых условиях эксплуатации / Е.Н. Токмакова, И.Е. Перков, П.В. Иванов, К.Л. Заграничек // Вестн. ВНИИЖТ. 2022. Т.81. №4. С.339—346. <https://doi.org/10.21780/2223-9731-2022-81-4-339-346>.
6. Семенов, А.П. Трибологические свойства металлов, металлоподобных соединений и композиционных материалов при высоких температурах / А.П. Семенов // Трение и износ. 2007. Т.28. №4. С.426—435.
7. Бараз, В.Р. Физические основы упрочнения и разрушения материалов : учеб. пособие / В.Р. Бараз, М.А. Филиппов. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та. 2017. 192 с.
8. Peregudov, O.A. Formation of internal stress fields in rails during long-term operation / O.A. Peregudov, K.V. Morozov, V.E. Gromov, A.M. Glezer, Yu.F. Ivanov // Russian Metallurgy (Metally). 2016. №4. P.371—374. <https://doi.org/10.1134/S0036029516040182>.
9. Муравьев, В.В. Оценка остаточных напряжений в рельсах с использованием электромагнито-акустического способа ввода-приема волн / В.В. Муравьев, Л.В. Волкова, В.Е. Громов, А.М. Глезер // Деформация и разрушение материалов. 2015. №12. С.34—37.
10. Бондаренко, Г.Г. Основы материаловедения : учебник / Г.Г. Бондаренко, Т.А. Кабанова, В.В. Рыбалко ; под ред. Г.Г. Бондаренко. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний. 2014. 760 с.
11. Gromov, V.E. Degradation of structure and properties of rail surface layer at long-term operation / V.E. Gromov, Yu.F. Ivanov, R.S. Qin, O.A. Peregudov, K.V. Aksenova, O.A. Semina // Mater. Sci. Technol. 2017. V.33. №12. P.1473—1478. <https://doi.org/10.1080/02670836.2017.1287983>.
12. Шур, Е.А. Энциклопедия знаний о дефектах рельсов : рецензия на книгу К.-О. Эделя, Г. Будницкого, Т. Шнитцера «Дефекты рельсов. Напряжения и повреждения». Т.1 / Е.А. Шур // Вестн. ВНИИЖТ. 2021. Т.80. №3. С.182—185. DOI: <https://dx.doi.org/10.21780/2223-9731-2021-80-3-182-185>.
13. Качество отечественных рельсов превосходит зарубежные аналоги, 2019.11.11. [Сайт]. URL: <https://rg.ru/2019/11/11/kachestvo-otchestvennyh-relov>

- prevoshodit-zarubezhnye-analogi.html (дата обращения 28.11.2023).
14. Радкевич, М.М. Формирование структуры сталей при программной механико-термической обработке / М.М. Радкевич // Современное машиностроение. Наука и образование. 2014. №4. С.1199—1204.
 15. Skazochkin, A.V. Abrasive wear of metal surface modified with mineral particles / A.V. Skazochkin // IOP Conf. Ser. : Mater. Sci. Eng. 2020. V.996. Art.012023. DOI : 10.1088/1757-899X/996/1/012023. [Сайт]. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/996/1/012023#references> (дата обращения 01.12.2023).
 16. Кислов, С.В. Эффективные минеральные покрытия для упрочнения поверхности металлических материалов / С.В. Кислов, В.Г. Кислов, А.В. Сказочкин, Г.Г. Бондаренко, А.Н. Тихонов // Металлы. 2015. №4. С.56—63. — (Kislov, S.V. Effective mineral coatings for hardening the surface of metallic materials / S.V. Kislov, V.G. Kislov, A.V. Skazochkin, G.G. Bondarenko, A.N. Tikhonov // «Russian Metallurgy (Metally)», 2015. Is.7. P.558—564. DOI : 10.1134/S0036029515070095).
 17. Skazochkin, A.V. Research of tribological features of steel surface by creating mineral coatings / A.V. Skazochkin, G.G. Bondarenko, S.V. Kislov // J. Eng. Sci. Technol. Rev. 2018. V.11(6). P.138—143. DOI : 10.25103/jestr.116.17.
 18. Khodabakhshi, F. Surface modifications of an aluminum magnesium alloy through reactive stir friction processing with titanium oxide nanoparticles for enhanced sliding wear resistance / F. Khodabakhshi, A. Simchi, A.H. Kokabi // Surface Coating Technol. 2017. №309. P.114—123.
 19. Adebisi, A.A. Metal matrix composite brake rotor : historical development and product life cycle analysis / A.A. Adebisi, M.A. Maleque, Md.M. Rahman // Intern. J. Automotive and Mechan. Eng. 2011. №4. P.471—480.
 20. Kislov, S.V. Wear resistance of a metal surface modified with minerals / S.V. Kislov, V.G. Kislov, P.V. Balasch, A.V. Skazochkin, G.G. Bondarenko, A.N. Tikhonov // IOP Conf. Ser. : Mater. Sci. Eng. 2016. V.110. DOI : 10.1088/1757-899X/110/1/012096. [Сайт]. URL: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/110/1/012096/pdf>.
 21. Panjkovic, V. Friction and the hot rolling of steel / V. Panjkovic. — N.Y. : CRC Press, 2014. 239 p.
 22. Ludema, K.C. Friction, wear, lubrication : A textbook in tribology / K.C. Ludema, L. Ajayi. — N.Y. : CRC Press, 2018. 304 p. DOI : <https://doi.org/10.1201/9780429444715>.
 23. Сказочкин, А.В. Метод локальной маркировки металлической поверхности с помощью ультрадисперсных частиц минералов / А.В. Сказочкин, Г.Г. Бондаренко, П.В. Балаш // Металлы. 2023. №3. С.73—80. — (Skazochkin, A.V. Method for local marking of a metal surface by ultrafine mineral particles / A.V. Skazochkin, G.G. Bondarenko, P.V. Balash // «Russian Metallurgy (Metally)», 2023. Is. 5. P.613—619. <https://doi.org/10.1134/S0036029523050105>. DOI: 10.1134/S0036029523050105).
 24. Зенин, Б.С. Современные технологии поверхностного упрочнения и нанесения покрытий : учеб. пособ.; 2-е изд. / Б.С. Зенин, А.И. Слосман. — Томск : Изд-во Томского политехнического ун-та, 2012. 120 с.
 25. Bhushan, B. Modern tribology handbook : 2 V. / B. Bhushan. — Boca Raton : CRC Press. 2000. 1760 p. DOI : <https://doi.org/10.1201/9780849377877>.
 26. Григорьянц, А.Г. Сравнение эксплуатационных характеристик покрытий из нержавеющей стали аустенитного и мартенситного классов, полученных методом лазерной газопорошковой наплавки / А.Г. Григорьянц, А.И. Мисюров, Р.С. Третьяков, А.Я. Ставертий // Наука и образование. 2012. №6. С.15—24.
 27. Долговечный, А.В. Технологии наплавки легированной стали на основу из углеродистой стали / А.В. Долговечный, Л.А. Демидова, Е.А. Морозов // Изв. Самарского науч. центра РАН. 2012. Т.14. №1(2). С.550—553.
 28. Мартенситная нержавеющая сталь SS 410 L. [Сайт]. URL : <https://www.hpmetals.com/-/media/ametekhpmetals/files/technical-data/stainless-steel/ss%20410.pdf> (дата обращения 01.12.2023).
 29. Нержавеющая сталь AISI 316L, описание и характеристики. [Сайт]. URL : <https://inoxprime.by/novosti/nerzhaveyushhaya-stal-aisi-316l-opisanie-i-harakteristiki/> (дата обращения 01.12.2023).
 30. Инструментальная сталь M2. [Сайт]. URL : <https://ru.shew-esteelpipe.com/special-steel/m2-high-speed-tool-steel.html> (дата обращения 01.12.2023).
 31. Вольфрам-кобальтовый сплав ВК-6. [Сайт]. URL : https://metallichekiy-portal.ru/marki_metallov/wol/WK6 (дата обращения 01.12.2023).
 32. Железо-никелевый сплав ХН32Т. [Сайт]. URL : <https://msk-grupp.ru/list-marka-xh32t/> (дата обращения 01.12.2023).
 33. Оловянистая бронза БрОФ8,0-0,3. [Сайт]. URL : <https://poliasmet.ru/svoystva-bronzyi/olovyanistyye-bronzyi.html> (дата обращения 01.12.2023).

УДК 621.73.043

РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ФОРМЫ ПОКОВОК ОСЕСИММЕТРИЧНЫХ ДЕТАЛЕЙ ИЗ СТАЛЕЙ

©2024 г. **В.И. Галкин, Е.В. Преображенский, А.Р. Палтиевич,
Е.Е. Маркелов, Е.В. Галкин**

*ФГБОУ ВО Московский авиационный институт
(национальный исследовательский университет) — МАИ (НИУ), Москва
E-mail: galkinvi1801@yandex.ru*

*Поступила в редакцию 7 марта 2024 г.
После доработки 16 апреля 2024 г. принята к публикации 26 апреля 2024 г.*

Представлено новое программное обеспечение, разработанное с учетом государственных стандартов, а также рекомендаций из справочных материалов и позволяющее упростить операции при проектировании штамповой оснастки на этапе предварительной подготовки производства деталей, получаемых горячей объемной штамповкой. При разработке чертежа поковки инженер-технолог, зная геометрические размеры готового изделия, параметры оборудования, режимы обработки и прочее, должен назначить припуски на механическую обработку, а также напуски, включая штамповочные уклоны, перемычку под прошиваемое отверстие, форму облойной канавки. В предлагаемом варианте автоматизации проектирования штамповой оснастки выполнение указанных операций многократно ускорено, т.е. в итоге значительно облегчается процесс подбора окончательной формы штамповки.

Ключевые слова: автоматизированное проектирование; штамповая оснастка; чертеж поковки; разработка программного обеспечения; горячая объемная штамповка; система CAD; программа CAE; язык программирования VBA; программный комплекс QForm; программный комплекс SolidWorks.

Осесимметричные детали, получаемые штамповкой, нашли широкое применение практически во всех отраслях промышленности, от машиностроения до авиации и космонавтики. Например, более трети изделий, обрабатываемых на металлорежущих станках для тяжелого машиностроения, являются осесимметричными [1]. К ним относятся разнообразные валы, зубчатые колеса, обоймы подшипников, втулки и пр. (фиг. 1).

При этом для производства осесимметричных деталей весьма эффективно использовать штамповку, в том числе вследствие дополнительных преимуществ: упрощается разработка технологического процесса, увеличивается коэффициент использования материала (КИМ), уменьшается время последующей механообработки, улучшается качество изделий за счет обеспечения требуемых структуры и свойств материала. Однако, несмотря на наличие современных CAD/CAM/CAE-систем, позволяющих ускорить и авто-

матизировать разработку многих операций на этапах жизненного цикла изделия, для создания чертежа горячей поковки пока нет универсального средства. При этом проектирование формы поковки (и ручья штампа) остается одной из не только относительно трудоемких, но и весьма актуальных задач [2]. Важность разработки чертежа штамповки заключается в том, что каждый шаг, выполняемый на данном этапе инженером-технологом или конструктором штампов, обеспечивает получение детали с предусмотренными размерами, без дефектов, легко извлекаемой из рабочей оснастки. Кроме того, правильный выбор линии разреза штампов, назначение припусков на механическую обработку, напусков, штамповочных уклонов и радиусов скруглений — шаги, обеспечивающие достижение высокого КИМ, повышение эксплуатационных характеристик изделия и снижение себестоимости его изготовления [3].



Фиг. 1. Примеры осесимметричных деталей и поковок

Сложность подбора указанных параметров заключается еще и в том, что разработка чертежа поковки осуществляется методом проб и ошибок, когда анализируется множество вариантов и получение однозначного оптимального решения затруднительно. Тем более что в качестве целевой функции могут рассматриваться несколько задач: повышение КИМ, увеличение производительности процесса, уменьшение износа оснастки, снижение себестоимости изготовления детали и пр. При этом в большинстве случаев требуется обеспечить равномерное течение металла, отсутствие складок, прострелов, поверхностных дефектов. Следовательно, необходима проверка разработанного варианта штампа численным моделированием, выполняемая обычно методом конечных элементов на современных предприятиях [4]. Также стоит отметить выбор оборудования и технологических параметров процесса, от которых зависят форма поковки и число переходов. Таким образом, трудоемкость разработки чертежей штамповок крайне высока, а средств для автоматизации данного процесса пока недостаточно.

Для проектирования формы стальной поковки по чистовой детали обычно используют ГОСТ 7505—89 и справочники. Поскольку для математического моделирования и создания штампов на станках с ЧПУ (числовое программное управление) требуется файл с геометрией, применяют системы автоматизированного проектирования (САПР) [5]. Например, в программе SolidWorks есть

инструмент «литейные формы», позволяющий ускорить процесс разработки штамповой оснастки [6]. Однако большую часть операций необходимо выполнять вручную, к тому же он не учитывает особенности национального стандарта.

Впрочем, к настоящему времени уже разработано несколько методик для автоматизации построения ручьев штампов. Так, для дисков авиационных газотурбинных двигателей предложен способ подбора формы поковки, включающий оптимизацию на основе В-сплайнов (базисный сплайн), метода конечных элементов и генетического алгоритма [7]. При этом учитываются объем и сложность исходной геометрии детали, а также степень деформации в разных зонах. В результате удалось показать, что полученные данным методом штамповки детали имеют достаточно однородную микроструктуру, в них отсутствуют дефекты, ручей полностью заполняется металлом, а величина облоя ограничена заданным значением.

Подход, рассматриваемый в работе [8], опирается на разделение исходной детали плоскостями сечений и сдвиг полученных точек. Авторы разработали классификатор, позволяющий применять соответствующие алгоритмы для разных исходных типов деталей. Кроме того, с помощью нейронных сетей и нечеткой логики предусмотрено определение числа переходов. Таким образом, создается геометрия штампов для предварительной и окончательной штамповки. Разработанные переходы проверялись методом

конечных элементов, с помощью которого подтвердили отсутствие дефектов и полное заполнение ручья.

Представляет практический интерес способ получения промежуточных форм поковок на основе конформного отображения [9] и эллиптического анализа Фурье [10].

В предложенных методиках предусмотрен контроль величины деформации и распределения материала в полости ручья предварительных штампов на основе вычисляемого набора параметров, в том числе коэффициента формы. Результаты подтверждены моделированием процесса штамповки сложных деталей в 3D-постановке.

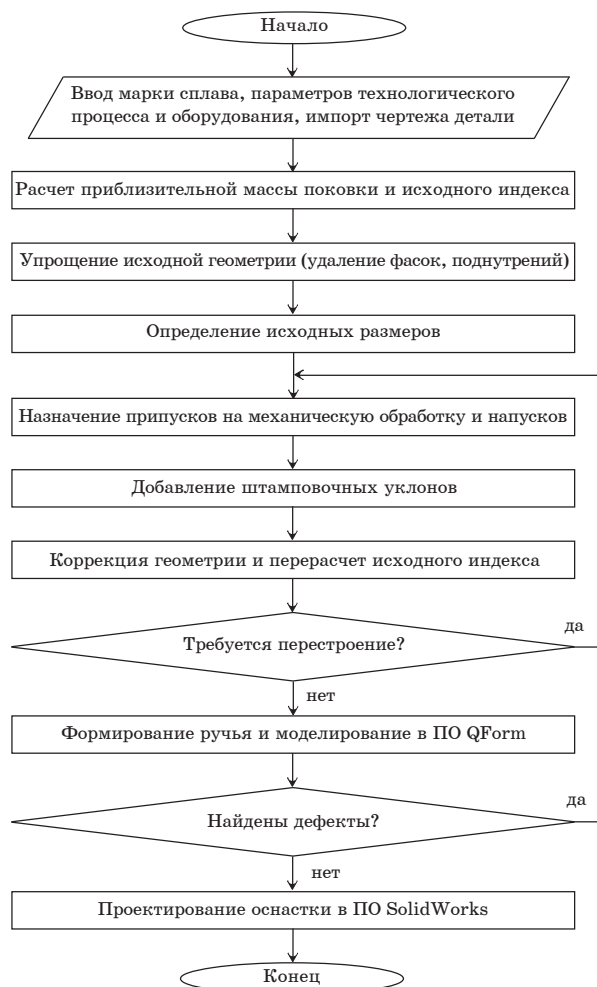
Еще один способ проектирования штамповочных переходов предложен разработчиками программы QFormDirect [11]. На основе метода конечных элементов, интегрированного с САПР, осуществляется поиск ключевых изотермических поверхностей для уравнения Лапласа, т.е. определения оптимальных путей перехода от исходной геометрии заготовки к форме поковки. Далее формируется блок штампов с необходимыми ручьями. Метод показал высокую эффективность при проверке на технологических процессах нескольких промышленных предприятий.

Важно отметить и развитие искусственного интеллекта. С помощью сверточных нейронных сетей [12] удалось по исходной геометрии спроектировать штамповочные переходы. Обучение проводилось на основе опытных данных по разработкам инженеров-технологов. Полученная нейронная сеть позволяет работать как с 2D-, так и с 3D-моделями. Во всех рассмотренных случаях спроектированная сеть оснастка обеспечила реализацию процесса штамповки с минимальным усилием, получение штамповок без складок металла, доказав надежность данного подхода для штамповочного производства.

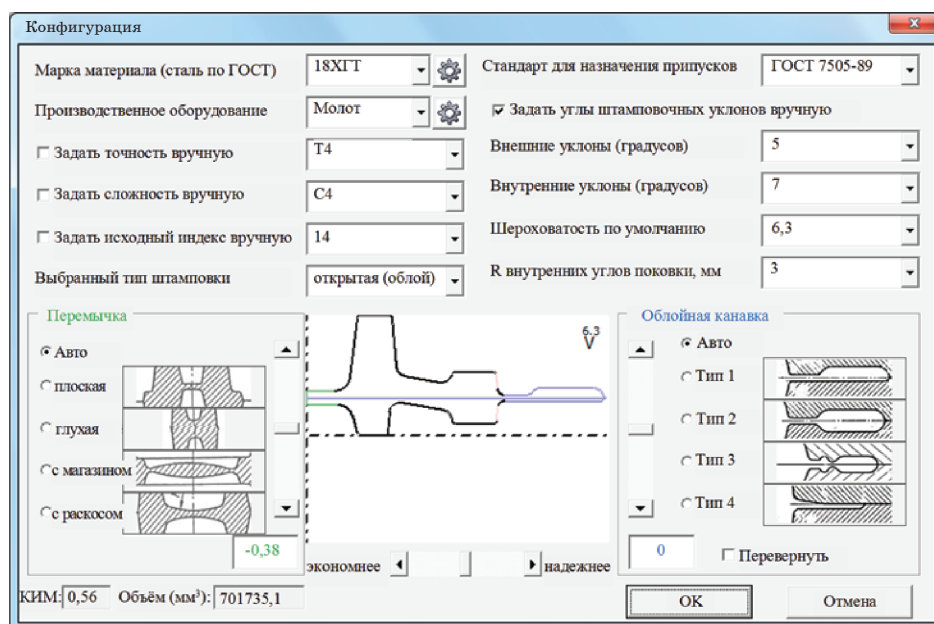
Таким образом, многие российские и зарубежные исследователи занимаются автоматизацией процесса разработки ручьев для штамповочных переходов. При этом имеющаяся возможность осуществлять проверку предложенной формы поковки с помощью метода конечных элементов позволяет не только предсказать качество изделия, но и сформировать базу для обучения будущих нейронных сетей. Кроме того, известно, что этап проектирования составляет до 10% себестоимости изделия, однако он же опреде-

ляет до 80% стоимости производства [13]. Поэтому для отрасли предлагаемый подход с разработкой нового программного обеспечения (ПО) является весьма значимым.

Материалы и методика эксперимента. Разработка ПО для автоматизации проектирования поковок осуществлялась в среде Visual Basic for Application. Такой выбор обусловлен, с одной стороны, доступностью данного языка (его поддержка установлена в приложениях MS Office и ПО SolidWorks), а с другой, возможностью быстро корректировать код. Пользователь может самостоятельно проверить в соответствующих таблицах значения припусков и допусков на размеры, а также иные заданные параметры, например, допустимую глубину отверстия до перемычки. В будущих версиях планируется скомпилировать приложение в среде C++ для ускорения алгоритмов, осуществляющих обработку геометрических примитивов.



Фиг. 2. Схема общего алгоритма для проектирования поковки



Фиг. 3. Интерфейс программы для изменения настроек по проектированию поковки

Работа с приложением включает в себя несколько этапов (фиг. 2). Пользователь загружает чертеж чистовой детали, указывает материал заготовки и используемое оборудование. Затем выполняются алгоритмы по проектированию формы поковки: в соответствии с ГОСТ 7505—89 назначаются припуски, напуски и допуски.

Разрабатываемое ПО содержит пополняемые базы данных материалов и оборудования. При загрузке чертежа исходной детали используемый сплав и размеры детали учитываются для выбора производственного оборудования. Принимаются во внимание возможное усилие штамповки, габариты межштампового пространства и КИМ. Проектируется только окончательный переход.

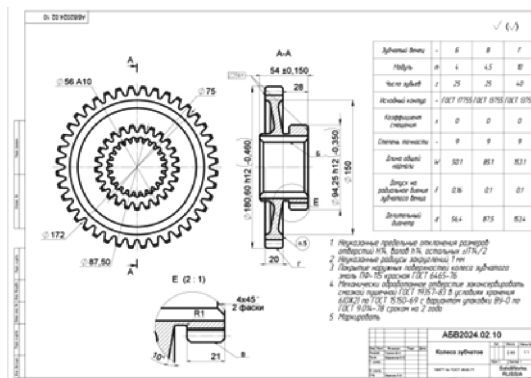
При необходимости пользователь может настроить параметры собственного оборудования, указать класс точности, положение линии разъема и перемычки (при наличии отверстия в исходной детали), штамповочные уклоны, радиусы скруглений (фиг. 3).

В качестве исходных данных брались чертежи чистовых деталей и поковок из справочников [14, 15] а также примеры из ГОСТ 7505—89. Сравнивалась точность определения геометрии, назначенные размеры, допуски. Кроме того, поскольку в разрабатываемое ПО добавлена функция для проектирования оснастки, полученная форма ручья использовалась для численной проверки методом конечных элементов. С этой целью при-

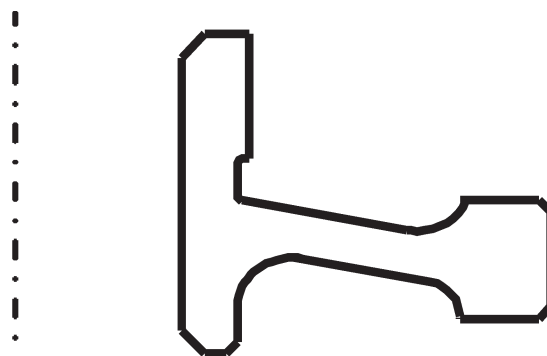
менялся комплекс QForm v10.2 [16], в том числе интерфейс взаимодействия QFormAPI, позволяющий управлять с помощью программного кода различными настройками в автоматическом режиме. Моделирование проводилось в 2D-постановке. При обнаружении дефектов по результатам анализа пользователю предлагались варианты по их устранению. После проверки разработанная форма поковки передавалась в систему SolidWorks для формирования штамповой оснастки.

Результаты исследований и их обсуждение. Основное внимание при разработке ПО для проектирования поковок было направлено на соблюдение стандартов. Однако, поскольку описание облойной канавки и перемычки в ГОСТе отсутствует, использовались рекомендации из найденных в открытых источниках публикаций [14, 17].

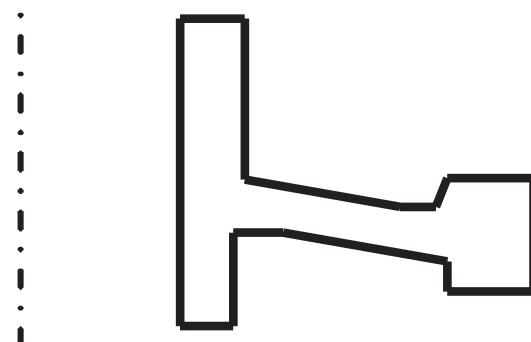
Для упрощения работы пользователя помимо импорта геометрии детали из dxf-файлов (открытый формат, изначально разработанный для AutoCAD и ныне поддерживаемый большинством САПР) предусмотрена функциональность, обеспечивающая выбор линии симметрии, указание контура чистовой детали, выполнение поворота, зеркального отражения и пр. Следовательно, технолог может быстро проверить возможные варианты расположения поковки в ручье штампа с учетом требуемых эксплуатационных характеристик (направление волокон металла, ожидаемая структура).



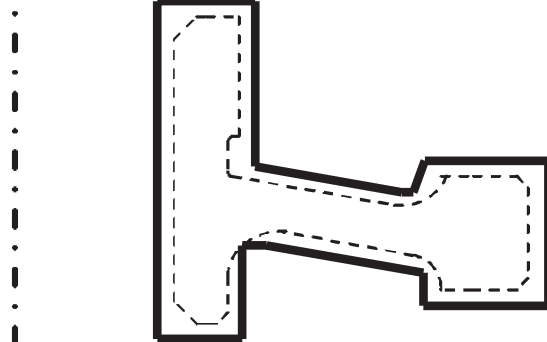
1. Загрузка .dxf



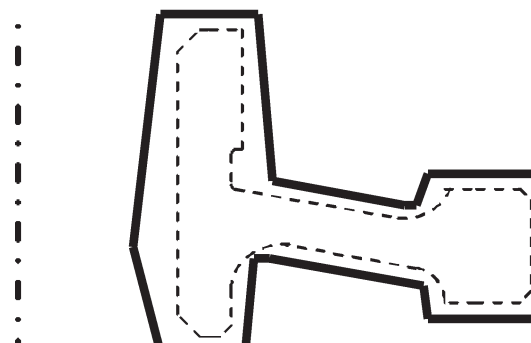
2. Подготовка геометрии



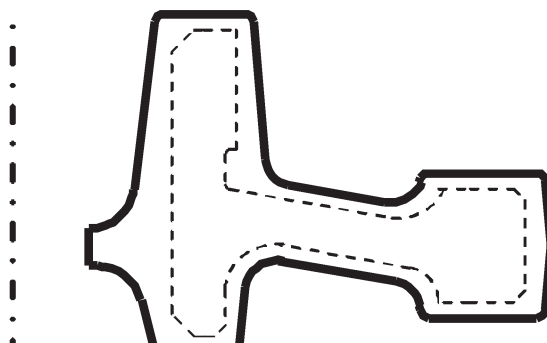
3. Упрощение модели



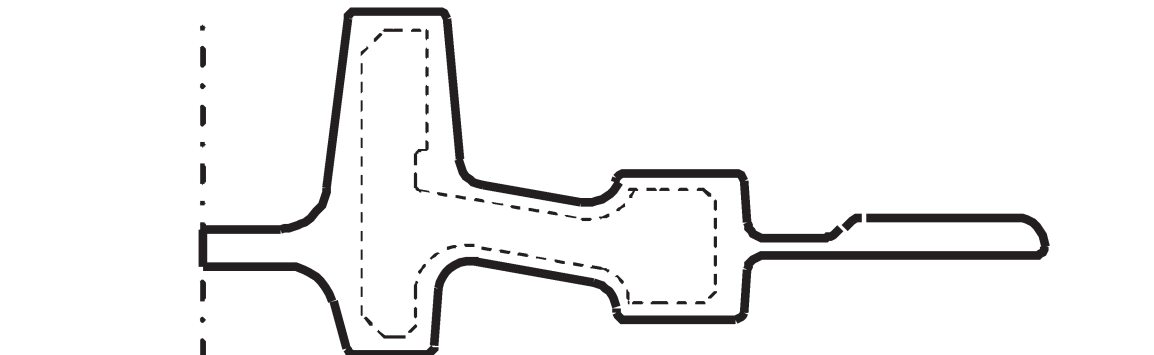
4. Назначение припусков



5. Создание уклонов



6. Коррекция геометрии и скругление углов



7. Добавление перемычки и облойной канавки (горячая поковка)

Фиг. 4. Этапы автоматического проектирования поковки, выполняемые в разработанном ПО

После удаления с чертежа линий, не относящихся к контуру, подготовленная геометрия исходной детали используется для проектирования формы поковки. В качестве примера на фиг. 4 рассмотрены выполняемые преобразования для зубчатого колеса [18] из сплава 18ХГТ.

После загрузки чертежа детали выполняется подготовка геометрии: удаляются вспомогательные линии, не относящиеся к контуру изделия. Эту предварительную операцию можно выполнить вручную в сторонней САПР или в разработанном приложении. Далее пользователь, проверив заданные параметры (положение линии разреза штампов, марка стали, тип оборудования и др.), запускает алгоритм создания поковки, который включает в себя несколько операций. Вначале рассчитываются вероятная масса поковки и исходный индекс. Далее проводится упрощение модели: удаляются фаски и скругления углов, а также поднутрения (полости, не выполняемые штамповкой).

Полученная геометрия используется для определения исходных размеров чистовой детали. В перспективе размеры могут распознаваться по чертежу, например, с помощью искусственных нейронных сетей (в том числе обозначения дюймовой или трубной резьбы, шероховатости и пр.). На следующем этапе работы программы назначаются припуски на механическую обработку: основные и дополнительные, учитывающие отклонения формы поковки. Выполняется смещение линий на найденную величину припусков с сохранением замкнутого контура. Затем у получившихся линий проверяется наклон относительно плоскости разреза штампа; если требуется, осуществляется их поворот в соответствии с заданным штамповочным уклоном.

Стоит отметить, что для унификации режущего и измерительного инструментов штамповочные уклоны и радиусы скруглений углов поковки задаются одинаковыми (отдельная величина для внешних и внутренних элементов), однако в ручном режиме работы программы можно сделать так, что каждый элемент поковки станет доступен для изменения по отдельности.

На последних этапах осуществляется коррекция поковки: выполняется поиск и исправление тонких ребер, глубоких полостей, добавляются скругления углов. Правила алгоритма включают возможность выбора ком-

промисса между более надежной формой поковки и более экономной (т.е. с повышенным КИМ). К ним относятся, например, диапазон изменения точности изготовления поковки, минимально допустимой толщины ребер, разрешенной величины отношения глубины к диаметру отверстия до перемычки, радиусов скруглений и др.

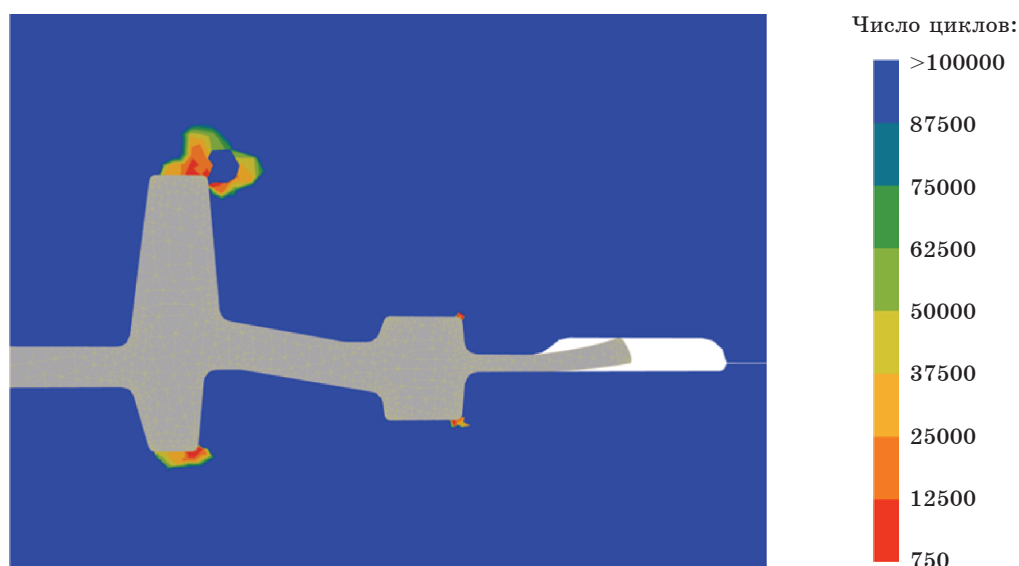
После получения формы поковки определяется ее масса, выполняется перерасчет исходного индекса; при необходимости построение геометрии запускается заново.

Предлагаемый подход имеет следующие отличительные особенности. Во-первых, предложено разделение хода создания поковки на определенную последовательность операций (перечислены выше). Во-вторых, на каждом этапе в алгоритме предусмотрены функции, учитывающие стандарты в области горячей объемной штамповки. В-третьих, предложены и реализованы правила по получению формы поковки, которая с наименьшей вероятностью приведет к появлению дефектов.

Проверка спроектированной поковки осуществляется методом конечных элементов в QForm. Перед экспортом геометрии автоматически выполняется равномерное масштабирование для учета коэффициента теплового расширения материала, создается ручей для горячей поковки с облойной канавкой, подбираются размеры цилиндрической заготовки.

По желанию пользователя дополнительно формируется геометрия для предварительного перехода — осадки. В этом случае предлагается по рассчитанному искажению формы (бочкообразование при осадке) либо выбрать диаметр заготовки, имеющийся в ГОСТе, либо ввести его вручную. При определении высоты заготовки исходят из объема поковки, при этом выполняют проверку отношения высоты к диаметру, а также вероятное положение полученного после осадки полуфабриката для его надежного центрирования на зеркале окончательного штампа.

По результатам моделирования (фиг. 5) оценивается отсутствие дефектов, включая недоштамповку и складкообразование. Кроме того, программа QForm позволяет с достаточной точностью предсказать приблизительное число штамповок, которые можно получить в разработанной оснастке до начала износа штампа [19]. С помощью данного по-



Фиг. 5. Проверка формы поковки (бездефектного заполнения гравюры ручья) с помощью моделирования в ПО QForm и оценка износа оснастки по числу циклов штамповки

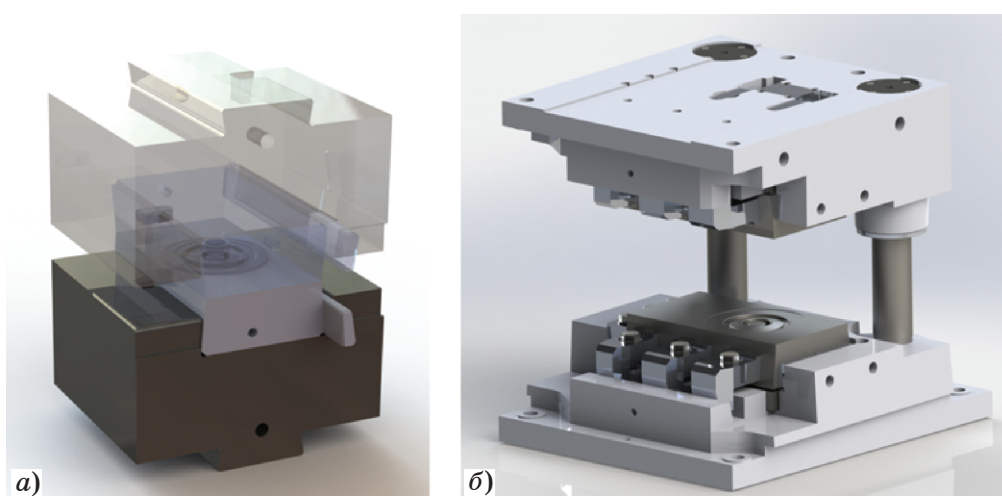
казателя удастся определить области поковки, наиболее подверженные высоким напряжениям, деформациям или температурным воздействиям, и в дальнейшем изменить параметры при назначении напусков для их учета.

Благодаря интерфейсу QFormAPI появилась возможность автоматизировать процесс передачи данных в расчетное приложение, получать информацию о ходе анализа и тем самым без вмешательства пользователя модифицировать те или иные параметры для получения оптимальной формы поковки.

Аналогичная технология использовалась для проектирования оснастки в ПО

SolidWorks. Загрузка заранее подготовленных моделей штамповых блоков для разного оборудования, связанных конфигурацией в файлах Excel, предоставляет технологу удобный инструмент, который ускоряет построение твердотельной модели для дальнейшего производства оснастки на станках ЧПУ. Разработанная форма поковки вычитается из геометрии вставок, тем самым формируется требуемый ручей (фиг. 6).

Стоит отметить, что согласно принятым нормам на разработку чертежа поковки для стальных деталей даже самой простейшей формы инженеру-технологу отводится более 1 ч, в то время как с помощью данного при-



Фиг. 6. Сгенерированная в ПО SolidWorks оснастка для штамповки детали: а — штамп для молота; б — блок со вставками для кривошипного горячештамповочного пресса (КГШП)

ложения время разработки удается сократить до нескольких секунд. К тому же сразу подготавливаются модели для конечно-элементного анализа и блоки универсальной конструкции штампов.

Таким образом, разработанное ПО значительно ускоряет операции проектирования штамповой оснастки и может быть полезно как для компаний, занимающихся горячей объемной штамповкой, так и студентам технических вузов, обучающихся по соответствующим специальностям. Кроме того, быстрое создание формы поковок позволит за короткий срок накопить большой объем данных для искусственных нейронных сетей в помощь инженерам-технологам при автоматической разработке ручьев штампов.

Выводы. 1. Разработана методика для автоматизированного создания формы горячей поковки по исходному чертежу чистой осесимметричной детали в соответствии с государственными и отраслевыми стандартами. Методика включает последовательные этапы упрощения геометрии, определения начальных размеров, назначения припусков и напусков, корректировку предложенной формы поковки с учетом наличия высоких ребер, глубоких выемок, тонких фланцевых частей.

2. Разбиение процесса проектирования на отдельные этапы позволило реализовать получение формы поковки по чистой детали в виде соответствующих программных алгоритмов. Помимо формы поковок созданное программное обеспечение в автоматическом режиме формирует геометрию штамповой оснастки и модели для конечно-элементного анализа. Тем самым существенно ускоряется подготовка к производству штампуемых изделий.

3. Дополнительно результаты могут быть использованы для создания массива больших данных и обучения искусственных нейронных сетей. Кроме того, интерфейс разработанного программного обеспечения предоставляет возможности для активного взаимодействия с пользователем, наглядно и практически без задержек отображая, как выбираемые параметры изменяют геометрию поковки и КИМ (коэффициент использования металла).

4. На примере ряда деталей (с фланцевой частью, с центральным отверстием под перемычку и др.) с помощью математического

моделирования подтверждена возможность получения бездефектных изделий по построенной в программном обеспечении геометрии штамповой оснастки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Świć A. Control of machining of axisymmetric low-rigidity parts / A. Świć, A. Gola, L. Sobaszek, O. Orynych // *Materials*. (Basel). 2020. Nov. 9. №13(21). P.5053. <https://doi.org/10.3390/ma13215053>.
2. Власов, А.В. Опыт использования QformDirect для проектирования предварительных переходов при горячей объемной штамповке / А.В. Власов, Н.В. Биба, С.А. Стебунов, А.М. Дюжев, К.А. Кенжалиев // *Заготовительные производства в машиностроении*. 2022. Т.20. №11. С.501—506.
3. Park, K.S. Process analysis of multistage forging by using finite element method / K.S. Park [et al.] // *J. Mater. Proc. Techn.* 2007. V.187. P.586—590. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.11.036>.
4. Schmitz, G.J. Handbook of software solutions for ICME / G.J. Schmitz, U. Pahl. — Wiley-VCH, 2016. 632 p. <https://doi.org/10.1002/9783527693566>.
5. Золотов, А.М. Проектирование многопереходных технологических процессов горячей объемной штамповки с использованием систем компьютерного моделирования / А.М. Золотов, А.И. Рудской, Ю.И. Рыбин // *Научно-технические ведомости СПбГТУ*. 2005. №2 (40). С.83—92.
6. Onwubolu, G. Computer-aided engineering design with solidworks / G. Onwubolu. — 1st ed. — [S.l.] : Imperial college press, 2013. 744 p.
7. Han, Y. Automatic preform design and optimization for aeroengine disk forgings / Han, Y., Wang, M., Chen, Y. [et al.] // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2023. V.125. P.1845—1858. <https://doi.org/10.1007/s00170-022-10627-z>.
8. Hedicke-Claus, Y. Automated design of multi-stage forging sequences for die forging / Y. Hedicke-Claus, M. Kriwall, M. Stonis [et al.] // *Prod. Eng. Res. Devel.* 2023. <https://doi.org/10.1007/s11740-023-01190-x>.
9. Liu, C. Pre-forging shape design using conformal mapping method / C. Liu [et al.] // *Forming the future. The Minerals, Metals & Materials Series*. — eds. Daehn G., Cao J., Kinsey B., Tekkaya E., Vivek A., Yoshida Y. — [S.l.] : Springer, 2021. https://doi.org/10.1007/978-3-030-75381-8_241.
10. Liu, C. Optimal design of preform shape based on EFA-FEM-GA integrated methodology / C. Liu [et al.] // *Int. J. Mater. Form.* 2021. V.14. P.1043—1056. <https://doi.org/10.1007/s12289-021-01620-0>.
11. Biba, N. Closed die forging preform shape design using isothermal surfaces method / N. Biba, A. Vlasov, D. Krivenko, A. Duzhev, S. Stebunov // *Procedia Manufacturing*. 2020. V.47. P.268—273. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2020.04.219>.
12. Lee, S. A new approach to preform design in metal forging processes based on the convolution neural network / S. Lee, L. Quagliato, D. Park, I. Kwon, J. Sun, N. Kim // *Appl. Sci.* 2021. V.11. Art.7948. <https://doi.org/10.3390/app11177948>.
13. Campi, F. An analytical cost estimation model for the design of axisymmetric components with open-die forging technology / F. Campi, M. Mandolini, C. Favi [et al.] // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2020. V.110.

- P.1869—1892. <https://doi.org/10.1007/s00170-020-05948-w>.
14. Ковка и штамповка : справочник : в 4 т. / [А.П. Атрошенко, О.А. Белокуров, Г.С. Гарибов и др.]; под ред. Е.И. Семенова. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Машиностроение, 2010. Т.2. Горячая объемная штамповка. 720 с.
 15. Бабенко, В.А. Объемная штамповка. Атлас схем и типовых конструкций штампов : учеб. пособ. для машиностроительных вузов / В.А. Бабенко [и др.]. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Машиностроение, 1982. 104 с.
 16. Конечно-элементное моделирование технологических процессов ковки и объемной штамповки : учеб. пособ. / [А.В. Власов и др.]; под ред. А. В. Власова. — М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2019. 383 с.
 17. Мартюгин, А.В. Особенности проектирования технологических процессов горячей объемной штамповки с оригинальными требованиями к качеству поковок / А.В. Мартюгин, И.М. Володин, А.И. Володин, Г.Ф. Биктимирова // Современные наукоемкие технологии. 2019. №4. С.41—49.
 18. Results of the International Students Olympiad in Hot Bulk Forging Technologies 2016. URL: <https://www.qform3d.com/education/olympiad/2016> [Electronic resource]. Date of the application : 07.07.2023.
 19. Алексеев, С.Ю. Повышение стойкости штампов при объемной штамповке с помощью моделирования в QFORM / С.Ю. Алексеев // Металлург. 2022. №6. С.85—87.

УДК 669.046.516

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ РАСПЛАВОВ НИКЕЛЯ, СОДЕРЖАЩИХ ОЛОВО И НАНОФАЗЫ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ¹

©2024 г. С.Н. Анучкин, А.А. Александров, К.С. Филиппов

*ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
E-mail: AnuchkinSN@yandex.ru**Поступила в редакцию 28 июля 2023 г.**После доработки 25 марта 2024 г. принята к публикации 16 апреля 2024 г.*

Методом большой капли исследованы поверхностное натяжение и плотность расплавов жаропрочных никелевых сплавов ЖС32 и ЖС36, содержащих примесь цветного металла (Sn) и наночастицы ZrO_2 . Показано, что присутствие в расплаве ZrO_2+Sn в отличие от систем только с ZrO_2 или Sn приводит к существенному увеличению температурного коэффициента и возрастанию степени разрыхленности. Показана связь изменения данных свойств с образованием ансамблей $Me+(ZrO_2-Sn)$ с новыми поверхностными свойствами, их перераспределением в расплаве и на границах раздела фаз и изменением структурных свойств расплава.

Ключевые слова: жаропрочные никелевые сплавы; поверхностное натяжение; плотность; наночастицы; оксид циркония; олово.

Развитие нанотехнологий и их применение в металлургии позволяет реализовать новые нетрадиционные способы улучшения свойств металла при использовании нанопорошков [1]. Одно из перспективных направлений улучшения свойств металла триады железа связано с применением экзогенных наноразмерных частиц тугоплавких фаз (НЧТФ) в качестве реагентов как для рафинирования расплавов от вредных примесей, так и для инокулирования в процессах кристаллизации металла. В современной технической литературе большое число научных работ посвящено использованию наноразмерных порошков для целей модифицирования, повышения служебных свойств сталей и сплавов разных марок, а также жаропрочных никелевых сплавов. Например, в работе [2] при исследовании модифицирования многокомпонентных никелевых сплавов ЖСЗДК, ЖС6У показано, что введение НЧТФ $Ti(CN)$ размером 50—100 нм приводит к формированию мелкозернистой структуры и повышению механических и эксплуатационных

свойств сплава: повышению σ_B на 10%, σ_T на 13%, δ на 10—30%, КСЧ на 44%. В работах [3, 4] исследовали влияние добавок НЧТФ Y_2O_3 на структуру никелевых сплавов, полученных с помощью лазерного плавления. В качестве исходной добавки использовали порошок Y_2O_3 размером 30—100 нм и порошки Inconel 718 [3] и Inconel 625 [4]. Из полученных смесей порошков с содержанием наночастиц от 0,05 до 1,5 мас.% после обработки в планетарных мельницах или порошковых смесителях получали изделия с применением методов аддитивной технологии. В сплаве Inconel 718 отмечено измельчение зерен при содержании НЧТФ до 1 мас.%. Обнаружено увеличение относительного удлинения на 25% и показано, что присутствие НЧТФ приводило к образованию сложных включений [3]. В случае сплава Inconel 625 после модифицирования отмечается более мелкозернистая, чем в немодифицированном образце, структура, а предел текучести увеличился на 11, 22 и 12% соответственно при 20, 800 и 1100 °С [4]. Литературный обзор аналогичных работ о применении НЧТФ в качестве модификаторов представлен в публикациях [5—8].

¹Работа выполнялась по государственному заданию № 075-01176-23-00.

Таким образом, обзор научной литературы подтверждает актуальность использования НЧТФ в расплавах никеля для повышения служебных свойств изделий из него. Но в данных исследованиях недостаточно полно изучены длительность выдержки расплава после ввода НЧТФ, их взаимодействие с вредными примесями в расплавах и возможное влияние этого взаимодействия на перераспределение НЧТФ в металле. Ранее нами [5] исследованы процессы взаимодействия НЧТФ ZrO_2 с жаропрочными никелевыми сплавами ЖС32 и ЖС36, содержащими олово. Определено содержание различных форм циркония после опытов и показано, что количество ZrO_2 , перешедшего из металла на границу раздела фаз Ме/(огнеупор, шлак, газ), составило в среднем 50 отн.%. С применением метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) определены содержания разных форм циркония после ввода НЧТФ ZrO_2 в расплав: циркония в виде легко- и трудно-высвобождаемых соединений. Показано, что доля легковысвобождаемых соединений возрастает с увеличением длительности выдержки расплава (после 10 мин выдержки) до 84–89 отн.%, что связано с влиянием легирующих элементов сплава на изменение состава оксидных наночастиц.

В основе работы лежит предложенная в работе [8] и экспериментально подтвержденная гипотеза о взаимодействии НЧТФ с ПАВ металлического расплава с последующим адсорбционным механизмом удаления ПАВ из металла. В общем виде механизм удаления ПАВ представили схематично следующим образом: при введении в жидкий металл (дисперсионная система) экзогенных НЧТФ (дисперсная фаза) на образовавшейся межфазной границе частица/расплав (лиофильная или лиофобная) происходит перераспределение ПАВ и их адсорбция на поверхность наночастиц. В результате образуются ансамбли Ме+(НЧТФ-ПАВ). Благодаря градиенту ПАВ возможны процессы: перемещения ансамблей в расплаве, их объединения или деградация и дальнейшего удаления под влиянием сил адсорбционной природы на границы раздела фаз Ме/(огнеупор, шлак, газ). Таким образом, одна часть ансамблей удаляется из металла, т.е. реализуется процесс рафинирования металла от вредных ПАВ, а другая часть ансамблей в дальней-

шем влияет на процессы кристаллизации и механические характеристики металла. Известно, что примеси цветных металлов (ПЦМ), как правило, обладают поверхностно-активными свойствами в расплавах никеля [9, 10], что позволяет рассматривать использование экзогенных НЧТФ как реагентов для рафинирования расплавов от ПЦМ по адсорбционному механизму. Ранее [8] исследовано гетерофазное взаимодействие экзогенных наночастиц ZrO_2 ($d_{cp} = 55$ нм) с ПАВ (Sn) в модельных расплавах Ni-Sn. Значения степени удаления олова составили 14–20 отн.%. В работе [6] исследовано гетерофазное взаимодействие наночастиц ZrO_2 (55 нм) с ПАВ (Sn) в модельных многокомпонентных никелевых сплавах Ni-Co-Cr-Mo-W-Re, состав которых соответствовал окислительному периоду при плавке жаропрочных сплавов (подробно см. [6]). Показано, что достигнутая степень удаления олова (15–28 отн.%) зависела от легирующих элементов и длительности выдержки металла в жидком состоянии. В работе [5] изучено взаимодействие НЧТФ ZrO_2 с оловом в жаропрочных никелевых сплавах ЖС32 и ЖС36. Обнаружено, что в лабораторных условиях степень удаления олова в металле после ввода НЧТФ составляла 11–18 отн.% и зависела от длительности изотермической выдержки. Показано, что в отличие от модельных расплавов [6, 8] в сплавах ЖС32 и ЖС36 содержание олова возрастает при длительных временах выдержки, что связано с восстановлением циркония из его оксида элементами расплава и обратным переходом олова в расплав.

Таким образом, для развития физико-химических основ взаимодействия НЧТФ с металлическими расплавами при длительных выдержках необходимы новые знания об их влиянии на структурные свойства, а именно на поверхностное натяжение (σ) и плотность (ρ) расплавов в широком интервале температур. В исследованиях σ и ρ расплавов Ni-Sn с введенными в металл НЧТФ ZrO_2 [7] показано, что НЧТФ влияют на адсорбцию ПАВ и что поверхностный слой состоит, вероятно, из адсорбированных на нем ансамблей Ni+(ZrO_2 -Sn). Проанализирована поверхностная пленка системы Ni-Sn- ZrO_2 методом Оже-спектроскопии и показано наличие циркония в количестве 5–10 отн.% в поверхностном слое. Однако требуются новые дан-

Химический состав, мас.%,
жаропрочных никелевых сплавов ЖС32 и ЖС36

Элемент	Сплав		Элемент	Сплав	
	ЖС 32	ЖС 36		ЖС 32	ЖС 36
Ni	Осн.	Осн.	Fe	—	0,12
Cr	4,54	3,81	C	0,222	0,014
Al	4,31	5,47	B	0,013	—
Mo	1,10	1,26	La	—	0,02
W	8,13	11,42	Y	0,403	0,005
Co	8,78	8,27	Mg	0,002	—
Re	3,35	2,01	Ca	0,0002	0,005
Ta	4,21	—	S	0,0003	0,0005
Nb	1,47	1,04	O	0,0005	0,0016
Ti	—	1,13	N	0,0002	0,0004
Si	0,14	0,061	P	0,0065	0,0017

ные об изменении σ и ρ в широком интервале температур при длительных выдержках с учетом влияния легирующих элементов и возможного восстановления оксидов в расплаве.

Настоящая работа является продолжением цикла исследований по взаимодействию НЧТФ ZrO_2 с расплавами никеля и в данном случае с целью изучения влияния НЧТФ на поверхностное натяжение и плотность жаропрочных никелевых сплавов, содержащих примесь олова.

Материалы и методика исследования. Наночастицы ZrO_2 получали плазмохимическим методом [11]. Удельную поверхность анализировали методом БЭТ (Брунауэр—Эммет—Теллер) на анализаторе Micrometrics TriStar 3000 и она составила 19,14 м²/г. Определенный методом БЭТ средний размер частиц $d_{ср}$ для ZrO_2 составил 55 нм. При реализации введения НЧТФ в жидкий расплав использовали брикет композиционного материала, приготовленного из смеси порошков НЧТФ ZrO_2 и Ni. Смесь порошков Ni(97,5 мас.%) + ZrO_2 (2,5 мас.%) готовили в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 6 в среде аргона в течение 1 ч. По данным химического анализа в полученной порошковой смеси содержалось 2,23 мас.% ZrO_2 . С целью ее рафинирования от кислорода (адсорбированного и в форме оксида никеля) провели восстановительный отжиг в среде водорода при 800 °С в течение 1 ч при расходе водорода 25 л/ч. Подробно анализ наночастиц ZrO_2 и процесс приготовления брикета композиционного материала представлен в работах [5, 8].

В качестве модельных выбраны жаропрочные никелевые сплавы промышленного производства ЖС32 и ЖС36 (табл. 1). Для выявления изменения структурных свойств выбранных сплавов в зависимости от примесей вводили соответствующие добавки (Sn, ZrO_2) при переплаве образцов в вакуумной индукционной печи (ВИП) [12]. Опыты в ВИП проводили в среде He-10% H_2 при давлении 0,2 МПа. Ввод брикета, содержащего НЧТФ ZrO_2 , и/или лигатуры Ni-Sn осуществляли в специальном контейнере без нарушения герметичности печи с последующей изотермической выдержкой 2 мин. Содержание НЧТФ ZrO_2 в расплаве после введения брикета составило 0,1 мас.%. Анализы содержания олова и других легирующих эле-

ментов проводили на атомно-эмиссионном спектро스코пе с индуктивно-связанной плазмой фирмы Horiba Jobin Yvon (Ultima 2) и на электронно-зондовом микроанализаторе JEOL JXA-iSP100 EPMA. Содержание углерода определяли методом окислительного плавления на анализаторе фирмы LECO модели CS-600. Анализ кислорода осуществляли методом восстановительного плавления на анализаторе фирмы LECO модели TC 600.

Таким образом, для исследования структурных свойств никелевых сплавов выбраны восемь систем: ЖС32; ЖС32+Sn(0,038 мас.%); ЖС32+ ZrO_2 (0,1 мас.%); ЖС32+(Sn+ ZrO_2); ЖС36; ЖС36+Sn(0,042 мас.%); ЖС36+ ZrO_2 (0,1 мас.%); ЖС36+(Sn+ ZrO_2).

Поверхностное натяжение (σ) и плотность (ρ) изучали методом большой капли с образованием капли жидкого металла в корундовой конической чашке («Термокерамика») в вакуумной печи сопротивления с графитовым нагревателем и защитной молибденовой трубкой. Печь с образцом металла массой 10 г юстировали с помощью теодолита FET 500. Систему откачивали до 5 Па и нагревали образец до 1000 °С, предварительно отградуировав систему по точкам плавления чистых металлов. Для снижения значений p_{O_2} эксперименты проводили в среде He-10% H_2 и в присутствии титанового гет-

тера. При $p_{\text{He}+10\%\text{H}_2} = 0,1\text{МПа}$ с помощью цифрового фотоаппарата фиксировали процессы плавления образца, формирования капли и ее равновесного положения каждые 20—25 °С вплоть до 1650 °С. Длительность опыта после образования жидкой капли составляла около 45 мин. Обработку полученных изображений реализовали с помощью ПО Drop ([13], расчет по методу Лапласа). Теория и практика метода представлены в работе [14]. Погрешность в определении σ и ρ не превышала 1,5 и 0,5% соответственно.

Результаты опытов и их обсуждение. В табл. 2 представлены экспериментальные результаты для жаропрочных сплавов. Полученные данные обрабатывали методом наименьших квадратов в виде прямолинейных зависимостей $\sigma = f(T)$ и $\rho = f(T)$, где σ — поверхностное натяжение, мН/м; ρ — плотность, г/см³; T — температура, К. На фиг. 1 представлены политермы поверхностного натяжения расплавов в зависимости от введенных добавок. Особое внимание следует уделить влиянию кислорода на поверхностное натяжение расплавов. Данные сплавы содержат достаточно большое количество высокоактивных элементов, приводящих к образованию оксидной пленки на границе раздела металл/газ. В связи с этим эксперименты проводили в присутствии титанового геттера и в среде $\text{He}-10\%\text{H}_2$ при давлении 0,1 МПа, что по данным [15, 16] должно привести к существенному снижению значений p_{O_2} в зоне реакции. И хотя нельзя полностью исключать образование оксидной пленки на поверхности металла, но итог сравнения значений σ с литературными данными о поверхностном натяжении разных жаропрочных сплавов [17—20], а также чувствительность в изменении значений σ в присутствии олова (фиг. 1) позволяют предположить, что влияние пленки на изменение поверхностных свойств минимально. Следует также учесть возможное изменение состава данных сплавов за время опыта в печи сопротивления (45 мин). Анализ образцов сплавов ЖС32 и ЖС36 после опыта не показал существенного изменения содержания основных легирующих компонентов по сравнению с исходным (см. табл. 1), наблюдаемое различие находится на уровне погрешности измерения. В сплаве ЖС32 отмечено уменьшение содержания углерода до 0,117, иттрия до ~0,3 мас.% и увеличение содер-

жания кислорода до 0,0018 мас.%. В сплаве ЖС36 содержание кислорода возросло до 0,0029 мас.%, что может свидетельствовать о взаимодействии расплава как с керамикой, так и с газовой фазой.

Из представленных на фиг. 1 результатов следует, что, во-первых, олово в жаропрочных сплавах проявляет поверхностно-активные свойства и уменьшает поверхностное натяжение σ на 2,2 отн.% в сплаве ЖС32 и на 1,8 отн.% в сплаве ЖС36 (см. фиг. 1, а, б). После опытов в лабораторных условиях в печи сопротивления содержание олова уменьшилось соответственно до 0,034 и 0,038 мас.% в системах ЖС32+Sn (опыт 1-2) и ЖС36+Sn (опыт 2-2). Стоит отметить, что в двойной системе Ni-Sn(0,051 мас.%) [7] уменьшение значений σ по сравнению с расплавом никеля составило 2,5 отн.%, что также может указывать на минимальное влияние оксидной пленки в сложнолегированных расплавах на изменение поверхностных свойств. Во-вторых, введение ZrO_2 в расплавы ЖС32 (опыт 1-3) и ЖС36 (опыт 2-3) не привело к изменению поверхностного натяжения (см. фиг. 1 и табл. 2). В-третьих, введение ZrO_2 в расплавы ЖС32+Sn и ЖС36+Sn привело к изменению поверхностных свойств. Наблюдается существенное изменение температурного коэффициента: в сплавах с добавками Sn или ZrO_2 значения $\partial\sigma/\partial T$ варьируются от 0,04 до 0,05 (ЖС32) и от -0,25 до -0,17 (ЖС36), но в присутствии ZrO_2 +Sn значения возрастают до 0,29 (ЖС32) и 0,04 (ЖС36) (см. табл. 2 и фиг. 1). Все это указывает на то, что в присутствии олова происходит образование ансамблей $\text{Me}+(\text{ZrO}_2\text{-Sn})$ с новыми поверхностными свойствами, что приводит к их перераспределению в расплаве и на границах раздела фаз, а в конечном счете к изменению поверхностных свойств расплава. В-четвертых, в системах ЖС32+Sn+ ZrO_2 (опыт 1-4) и ЖС36+Sn+ ZrO_2 (опыт 2-4) после экспериментов наблюдается уменьшение содержания олова до 0,027 и 0,029 мас.%, что по сравнению с опытами без добавки ZrO_2 (опыты 1-2 и 2-2) еще раз указывает на более интенсивное удаление олова в присутствии НЧТФ.

Анализ плотности расплавов (см. табл. 2) показал, что изменение значений ρ во всех системах в независимости от добавок не отличается от погрешности эксперимента в 0,5 отн.%. Поэтому из данных для ρ всех серий

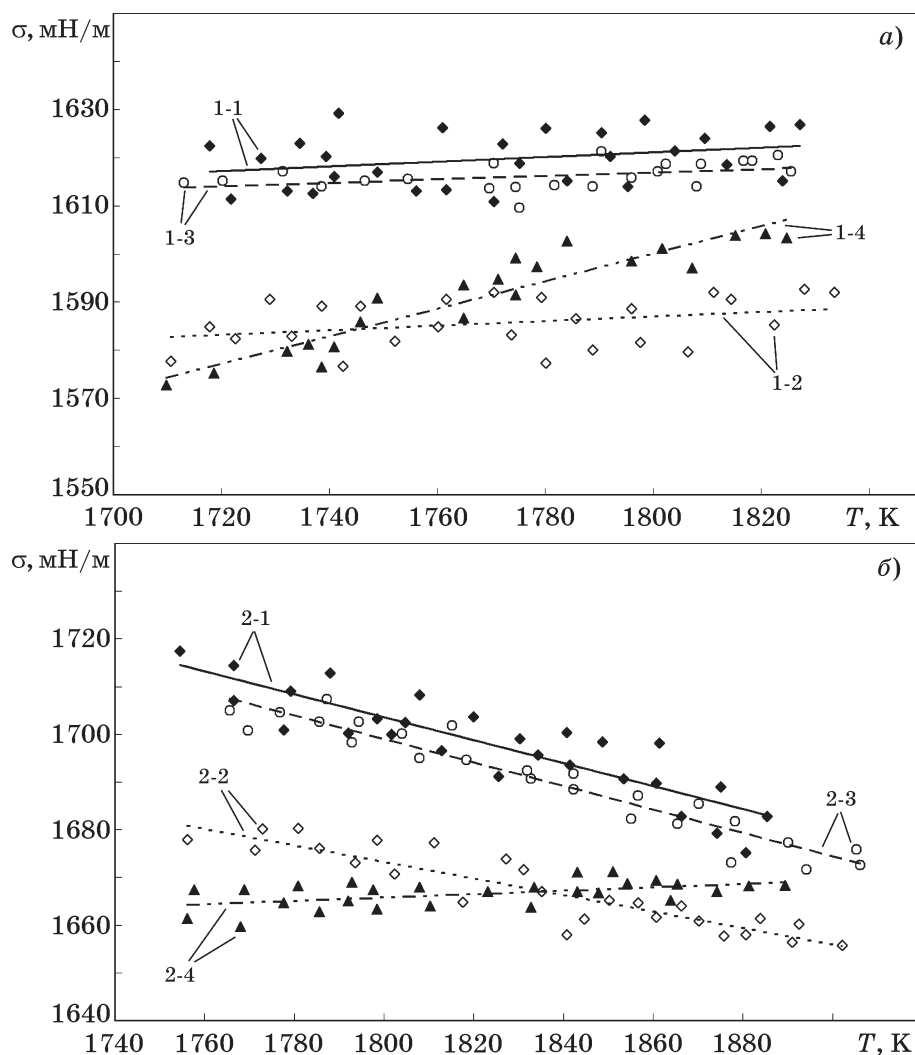
Таблица 2

Результаты измерения σ и ρ в модельных жаропрочных никелевых сплавах

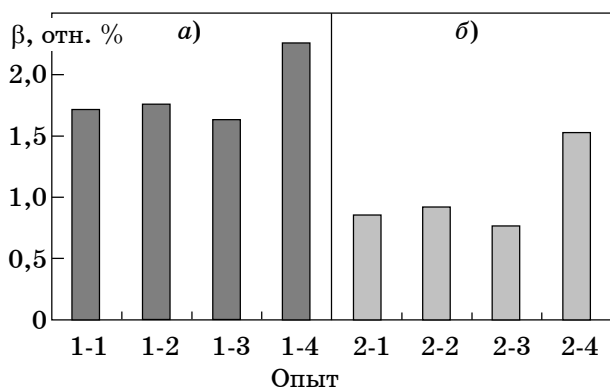
Номер опыта	Система*	[Sn] _{исх.} , мас. %	$\sigma = f(T)$	σ^{1823K} , мН/м	$\rho = f(T)$	ρ^{1823K} , г/см ³	β^{**} , отн. %
1-1	ЖС32		$1532+0,050T$	1623	$9,603-0,00127T$	7,29	1,71
1-2	ЖС32+Sn	0,038	$1500+0,048T$	1588	$9,630-0,00130T$	7,26	1,76
1-3	ЖС32+ZrO ₂		$1552+0,036T$	1618	$9,483-0,00121T$	7,28	1,64
1-4	ЖС32+Sn+ZrO ₂	0,032	$1086+0,286T$	1607	$10,255-0,00167T$	7,21	2,26
2-1	ЖС36		$2138-0,241T$	1699	$8,448-0,00063T$	7,30	0,86
2-2	ЖС36+Sn	0,042	$1986-0,174T$	1669	$8,493-0,00067T$	7,27	0,92
2-3	ЖС36+ZrO ₂		$2143-0,247T$	1693	$8,322-0,00056T$	7,30	0,76
2-4	ЖС36+Sn+ZrO ₂	0,036	$1602+0,036T$	1668	$9,393-0,00113T$	7,33	1,53

*Содержание НЧТФ ZrO₂ ($d_{cp} = 55$ нм) в расплаве 0,1 мас. %;

**Степень разрыхленности.



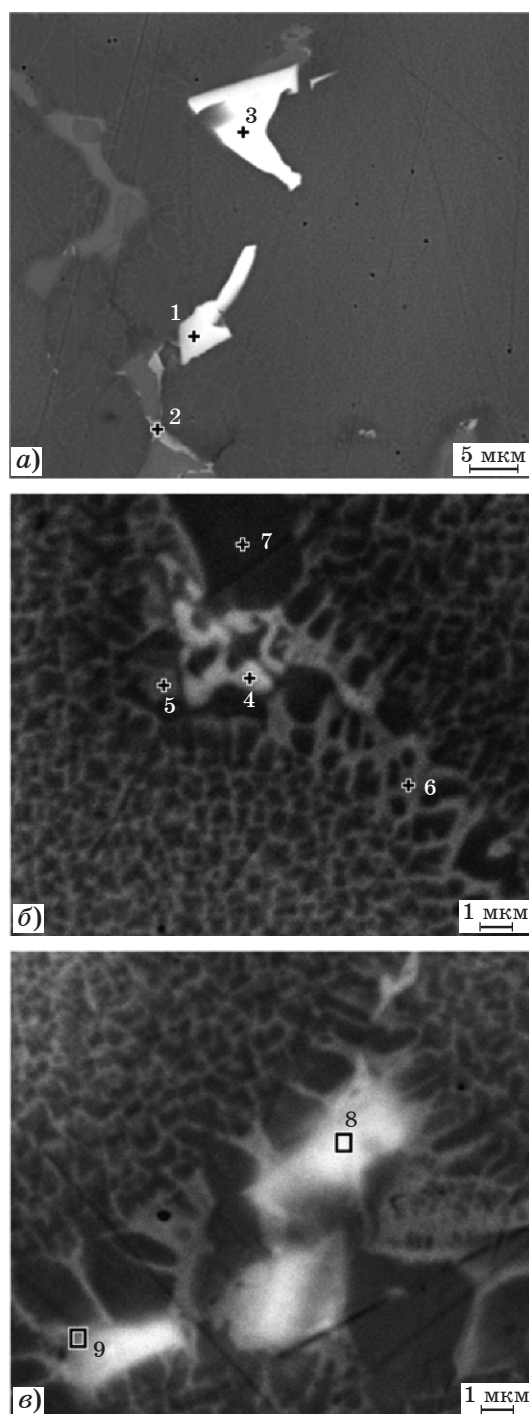
Фиг. 1. Политермы поверхностного натяжения расплавов ЖС32 (а) и ЖС36 (б): цифры у кривых — номера опытов (см. табл. 2)



Фиг. 2. Степень разрыхленности β расплавов ЖС32 (а) и ЖС36 (б) в зависимости от добавок Sn и/или НЧТФ ZrO_2 (номера опытов см. в табл. 2)

опытов оценили степень разрыхленности (компрессии/декомпрессии) при повышении температуры на 100 °С: $\beta = \{(\rho^{T_1} - \rho^{T_2})/\rho^{T_1}\}$, атн.%, где значения T_1 и T_2 равны соответственно 1723 и 1823 К для ЖС32 и 1773 и 1873 К для ЖС36. Полученные значения β представлены в табл. 2 и на фиг. 2. Видно, что из всех представленных опытов только в системах ЖС32+Sn+ ZrO_2 (опыт 1-4) и ЖС36+Sn+ ZrO_2 (опыт 2-4) наблюдается значимое увеличение значений β (декомпрессия). С учетом квазихимической теории строения металлических расплавов [21] это указывает на различные структуры расплавов, что, возможно, связано с влиянием ансамблей на изменение кластерного строения металла как в объеме металла, так и на границе наночастица/расплав в присутствии ПАВ—ПЦМ (Sn).

Ранее в работе [5] авторы рассмотрели возможность восстановления циркония из оксида циркония элементами расплава с учетом литературных данных [22—26] и предположили, что после ввода НЧТФ ZrO_2 в жаропрочные сплавы может происходить частичное или полное восстановление циркония из ZrO_2 . С применением метода АЭС-ИСП определяли содержание разных форм циркония после ввода ZrO_2 в жаропрочные сплавы. Предположили, что легкооскисляемыми соединениями является цирконий, растворенный в металле или в виде неоксидных включений, а труднооскисляемыми — цирконий в виде простого ZrO_2 или сложных оксидов. Было показано, что после 10 мин выдержки в ВИП доля легкооскисляемых соединений составила 84—89 атн.%. В данной работе анализ показал, что после 45 мин выдерж-



Фиг. 3. Микрофотографии образцов металла: а — ЖС32+Sn+ ZrO_2 (опыт 1-4); б, в — ЖС36+Sn+ ZrO_2 (опыт 2-4); составы в точках 1—9 приведены в табл. 3

ки в печи сопротивления доля легкооскисляемых соединений составила 99 атн.%. Анализ основных легирующих компонентов в опытах 1-4 (ЖС32+Sn+ ZrO_2) и 2-4 (ЖС36+Sn+ ZrO_2), как и ранее, показал их различие лишь на уровне погрешности измерений. В опыте 1-4 отмечено уменьшение содержаний углерода до 0,1 мас.%, иттрия

Таблица 3

Элементный состав, мас.%, представленных на фиг. 3 включений и фаз в образцах опытов 1-4 и 2-4

Элемент	ЖС 32 (опыт 1-4)			ЖС 36 (опыт 2-4)					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C	6,64	—	6,05	—	—	—	—	—	—
Al	—	3,42	—	1,06	4,66	4,13	7,13	—	2,05
Ti	0,2	—	0,24	0,78	1,63	1,46	2,66	2,59	3,73
Cr	0,86	4,37	0,77	2,21	4,26	4,87	1,96	0,87	2,33
Co	0,51	7,29	—	5,75	8,08	8,52	5,88	1,43	4,26
Ni	4,08	70,06	3,03	63,64	70,22	68,18	74,34	14,66	40,12
Zr	12,06	6,61	—	21,16	1,5	—	—	45,89	18,51
Nb	43,26	—	32,95	2,1	1,8	1,5	2,13	29,57	23,29
Mo	—	0,34	2,14	0,93	1,6	1,7	0,83	—	—
W	8,42	—	11,95	0,88	5,35	6,88	4,86	4,99	5,55
Sn	—	6,9	—	0,71	0,41	—	—	—	0,16
Ta	23,97	—	42,87	—	0,21	0,2	—	—	—
Re	—	—	—	—	—	2,56	—	—	—
Fe	—	—	—	—	0,28	—	0,21	—	—
Si	—	1,01	—	0,78	—	—	—	—	—

до ~0,3 мас.% и увеличение содержания кислорода до 0,0041 мас.%. В опыте 2-4 содержание кислорода возросло до 0,0048 мас.%. Таким образом, наблюдается полное восстановление циркония из его оксида элементами расплава. В образцах опытов 1-4 и 2-4 исследовали включения, содержащие цирконий, на электронно-зондовом микроанализаторе JEOL JXA-iSP100 EPMA. Результаты представлены на фиг. 3 и в табл. 3. Следует отметить, что охлаждение капли металла проводилось в печи сопротивления со скоростью около 1 °C/с без специальной термической обработки. Видно, что цирконий в металле присутствует либо в карбидных включениях (см. точку 1 на фиг. 3 и в табл. 3), либо в виде интерметаллидных фаз (точки 2 и 8 — фиг. 3 и табл. 3). При этом в интерметаллидных фазах вместе с цирконием фиксируется присутствие олова как в системе ЖС32 (точка 2 — фиг. 3 и табл. 3), так и в системе ЖС36 (точки 4, 5 и 9 — фиг. 3 и табл. 3). Это может свидетельствовать, как вариант, о сохранении кластерного строения расплава после восстановления циркония из ZrO_2 , тем самым подтверждая существование ансамблей $Me+(ZrO_2-Sn)$.

Выводы. 1. Исследованы поверхностное натяжение и плотность жаропрочных никелевых сплавов ЖС32 и ЖС36, содержащих

примесь цветного металла (Sn) и/или НЧТФ (ZrO_2). Показано, что олово проявляет поверхностно активные свойства в жаропрочных сплавах и понижает поверхностное натяжение, в то время как введение НЧТФ ZrO_2 не оказывает влияния на значения σ .

2. Отмечено, что введение ZrO_2 в расплавы ЖС32 и ЖС36, содержащие олово, приводит к существенному увеличению температурного коэффициента $\partial\sigma/\partial T$, что указывает на образование ансамблей $Me+(ZrO_2-Sn)$ с новыми поверхностными свойствами, их перераспределение в расплаве и изменение свойств расплава на границе раздела фаз.

3. С учетом квазихимической теории строения металлических расплавов рассмотрено изменение плотности расплавов ЖС32 и ЖС36 и обнаружено, что в опытах в присутствии ZrO_2+Sn наблюдается усиление степени разрыхленности. Это указывает на разные структуры расплавов что, вероятно, связано с влиянием ансамблей на изменение кластерного строения металла как в его объеме, так и на границе наночастица/расплав в присутствии олова.

4. В результате исследования металлографических шлифов показано, что цирконий в металле присутствует либо в карбидных включениях, либо в виде интерметаллидных фаз. В интерметаллидных фазах вместе с цир-

конием обнаружено присутствие олова, что, возможно, говорит о сохранении кластерного строения расплава после восстановления циркония из ZrO_2 , тем самым подтверждая существование ансамблей $Me+(ZrO_2-Sn)$.

Авторы благодарят [В.Т. Бурцева], А.В. Самохина, А.А. Ракитина и С.Б. Румянцеву за помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алымов, М.И. Порошковая металлургия нано-кристаллических материалов / М.И. Алымов. — М.: Наука, 2007. 167 с.
2. Грекова, М.В. Комплексное модифицирование многокомпонентных сплавов / М.В. Грекова, А.В. Калинин, Е.А. Джур, Т.В. Носова // Космічна наука і технологія. 2019. Т.25. №3. С.25—31.
3. Luu, D.N. Influence of nano- Y_2O_3 addition on the mechanical properties of selective laser melted Inconel 718 / D.N. Luu, W. Zhou, S.M.L. Nai // Mater. Sci. Eng. A. 2022. V.845. P.1—11. Art.143233.
4. Li, M. Microstructure and mechanical properties of Y_2O_3 strengthened Inconel 625 alloy fabricated by selective laser melting / M. Li, L. Wang, H. Yang, S. Zhang, X. Lin, W. Huang // Mater. Sci. Eng. A. 2022. V.854. P.1—11. Art.143813.
5. Анучкин, С.Н. Взаимодействие экзогенных нанопаз оксида циркония с оловом в жаропрочных никелевых сплавах / С.Н. Анучкин, А.А. Александров, К.С. Филиппов // Металлы. 2023. №2. С.32—38. — (Anuchkin, S.N. Interaction of exogenous zirconia nanophases with tin in nickel superalloys / S.N. Anuchkin, A.A. Aleksandrov, K.S. Filippov // Russian Metallurgy (Metally). 2023. №3. P.291—296.)
6. Анучкин, С.Н. Исследование взаимодействия экзогенных наноразмерных частиц оксида циркония с оловом в модельных сложнотелурованных никелевых сплавах / С.Н. Анучкин, А.В. Самохин // Металлы. 2019. №1. С.73—78. — (Anuchkin, S.N. Interaction of exogenous zirconia nanoparticles with tin in model complex nickel alloys / S.N. Anuchkin, A.V. Samokhin // Russian Metallurgy (Metally). 2019. №1. P.63—67.)
7. Анучкин, С.Н. Влияние экзогенных нанопаз оксида циркония на структурные свойства расплавов никеля, содержащих серу и олово / С.Н. Анучкин // Металлы. 2017. №6. С.52—61. — (Anuchkin, S.N. Effect of exogenous zirconia nanophases on the structural properties of the sulfur- and tin-containing nickel melts / S.N. Anuchkin // Russian Metallurgy (Metally). 2017. №11. P.948—956.)
8. Анучкин, С.Н. Исследование взаимодействия экзогенных нанопаз оксида циркония с серой и оловом в расплавах никеля / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин // Металлы. 2016. №6. С.44—51. — (Anuchkin, S.N. Interaction of exogenous zirconium oxide nanophases with sulfur and tin in nickel melts / S.N. Anuchkin, V.T. Burtsev, A.V. Samokhin // Russian Metallurgy (Metally). 2016. №11. P.1042—1048.)
9. Nogi, K. Surface tension of liquid Fe-(Cu, Sn, Cr) and Ni-(Cu, Sn) binary alloys / K. Nogi, W.B. Chung, A. McLean, W.A. Miller // Mater. Trans. JIM. 1991. V.32. №2. P.164—168.
10. Ниженко, В.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов: справочник / В.И. Ниженко, Л.И. Флока. — М.: Металлургия, 1981. 208 с.
11. Цветков, Ю.В. Плазменная нанопорошковая металлургия / Ю.В. Цветков, А.В. Самохин // Автоматическая сварка. 2008. №11. С.171—175.
12. Глебовский, В.Г. Плавка металлов и сплавов во взвешенном состоянии / В.Г. Глебовский, В.Т. Бурцев. — М.: Металлургия, 1974. 176 с.
13. Krylov, A.S. Software package for determination of surface tension of liquid metals / A.S. Krylov, A.V. Vvedensky, A.M. Katsnelson, A.F. Tugovikov // J. Non-Crystalline Solids. 1993. V.845. P.156—158.
14. Найдич, Ю.В. Метод «большой капли» для определения поверхностного натяжения и плотности расплавленных металлов при высоких температурах / Ю.В. Найдич, В.И. Еременко // ФММ. 1961. Т.11. №6. С.883—888.
15. Баум, Б.А. Жидкая сталь / Б.А. Баум, Г.А. Хасин, Г.В. Тягунов, Е.А. Клименков, Ю.А. Базин, Л.В. Коваленко, В.Б. Михайлов, Г.А. Распопова. — М.: Металлургия, 1984. 208 с.
16. Giuranno, D. Surface tension and density of Al-Ni alloys / D. Giuranno, A. Tuissi, R. Novakovic, E. Ricci // J. Chem. Eng. Data. 2010. V.55. №9. P.3024—3028.
17. Ricci, E. Density, surface tension, and viscosity of CMSX-4 superalloy / E. Ricci, D. Giuranno, R. Novakovic, T. Matsushita, S. Seetharaman, R. Brooks, L.A. Chapman, P.N. Quested // Intern. J. Thermophys. 2007. V.28. P.1304—1321.
18. Li, Z. Measurement of the density and surface tension of Ni-based superalloys in the liquid and mushy states / Z. Li, K.C. Mills, M. McLean, K. Mukai // Met. Mater. Trans. B. 2005. V.36B. P.247—254.
19. Giuranno, D. Surface tension and density of RENE N5 and RENE 90 Ni-based superalloys / D. Giuranno, S. Amore, R. Novakovic, E. Ricci // J. Mater. Sci. 2015. V.50. P.3763—3771.
20. Wunderlich, R.K. Surface tension and viscosity of the Ni-based superalloys LEK94 and CMSX-10 measured by the oscillating drop method on board a parabolic flight / R.K. Wunderlich, H.-J. Fecht, G. Lohofer // Met. Mater. Trans. B. 2017. V.48B. P.237—246.
21. Еланский, Г.Н. Строение и свойства металлических расплавов / Г.Н. Еланский, Д.Г. Еланский. — М.: МГВМИ, 2006. 228 с.
22. Куликов, И.С. Раскисление металлов / И.С. Куликов. — М.: Металлургия, 1975. 504 с.
23. Александров, А.А. Влияние циркония на растворимость кислорода в жидком никеле и расплавах системы Ni-Fe / А.А. Александров, В.Я. Дашевский // Металлы. 2016. №5. С.61—68. — (Aleksandrov, A.A. Effect of zirconium on the oxygen solubility in liquid nickel and Ni-Fe melts / A.A. Aleksandrov, V.Ya. Dashevskii // Russian Metallurgy (Metally). 2016. №9. P.832—838.)
24. Ishii, F. Equilibrium between yttrium and oxygen in liquid iron and nickel / F. Ishii, S. Ban-ya // ISIJ Intern. 1995. V.35. №3. P.280—285.
25. Dashevskiy, V.Ya. Deoxidation equilibrium of zirconium in the iron-nickel melts / V.Ya. Dashevskiy, A.A. Aleksandrov, A.G. Kanevskiy, L.I. Leont'ev // ISIJ Intern. 2013. V.53. №7. P.1120—1124.
26. Туркдоган, Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов / Е.Т. Туркдоган. — М.: Металлургия, 1985. 344 с.

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

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

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

Подписано к печати 28.08.2024. Дата выхода в свет 11.09.2024. Формат 60 x 88¹/₈.
Усл. печ. л. 12,8. Уч.-изд. л. 12,8. Тираж 52 экз. Заказ 897. Цена свободная.

Издатель: Российская академия наук, 119991, Москва, Ленинский проспект, 14.
Исполнитель по контракту № 4У-ЕП-037-24 ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1.
Отпечатано в ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1