

УДК 669.28: 661.665.2: 669.131

КАРБИДЫ В НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВАХ МОЛИБДЕНА И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ¹

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

*ФГБУН Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна (ИФТТ) РАН,
Черноголовка МО*

E-mail: gnesin@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 9 января 2024 г.

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

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

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

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

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

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

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

¹Работа выполнена в рамках государственного задания ИФТТ РАН.

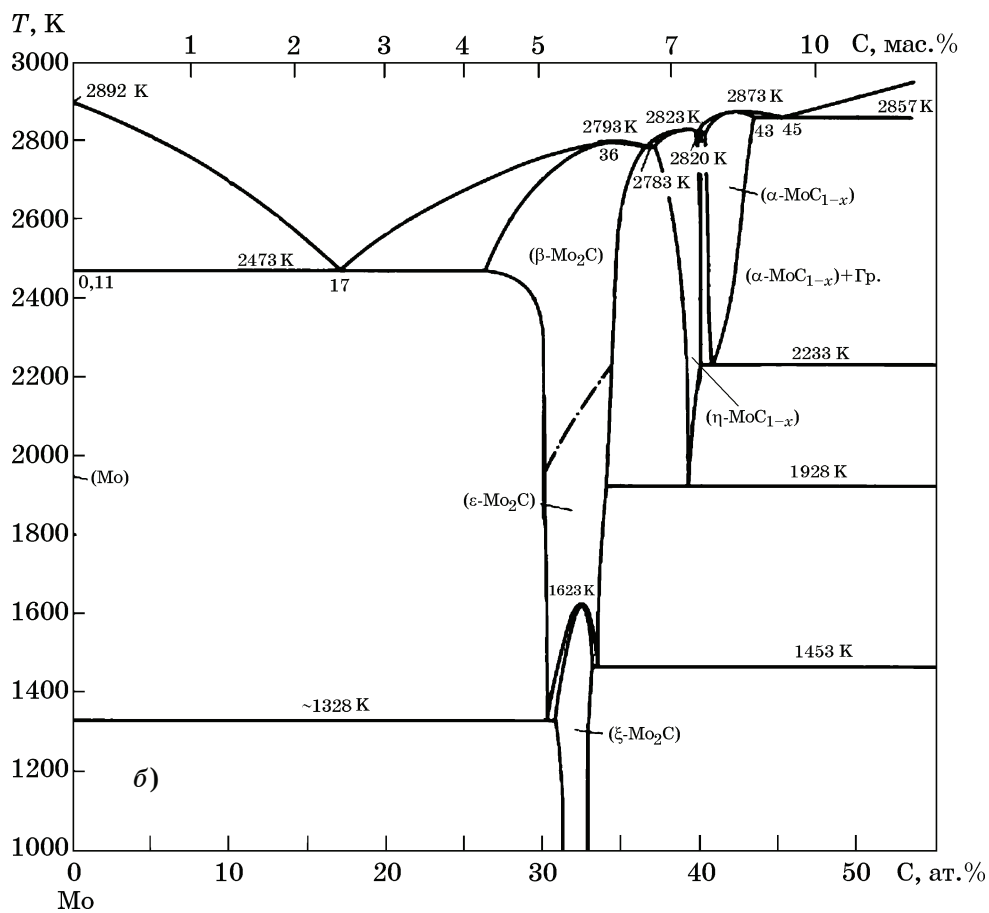
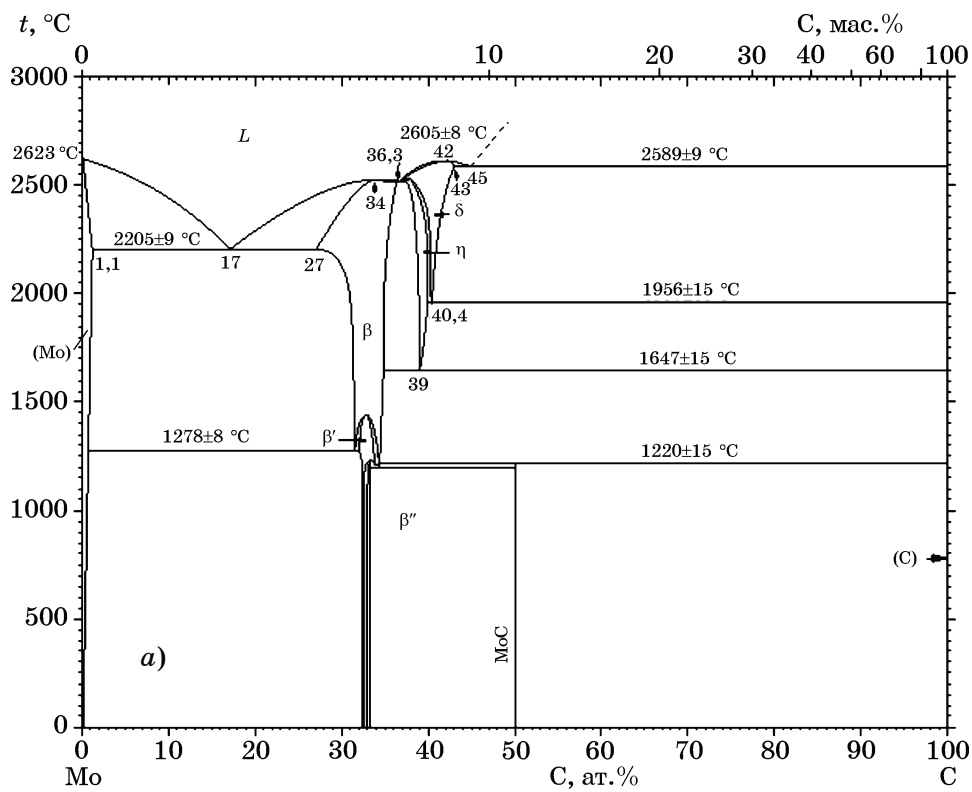
выше обычных температур спекания порошковых сплавов молибдена (чаще всего это 1600—1900 °С) [3, 4]). Оценки объемной доли карбидов в сплаве ЛМ2, приведенные в работе [1], и данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) свидетельствуют о том, что среди многообразия обнаруженных в сплаве карбидов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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

Таблица 1

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

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

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

*Для линий с относительной интенсивностью $<1\%$ использован символ $u\%$.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Таблица 2

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

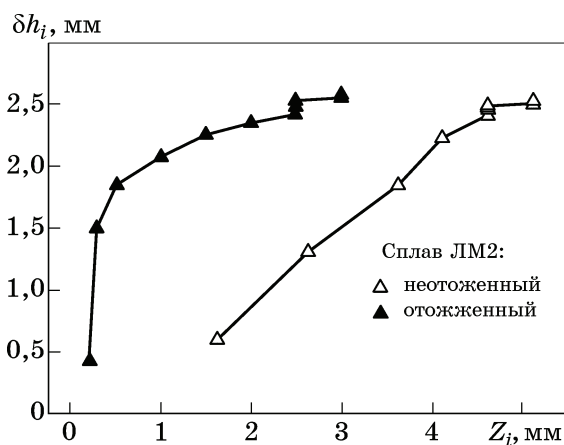
$$\delta h_i = Z_i - P_i/R^*, \quad (1)$$

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

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

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

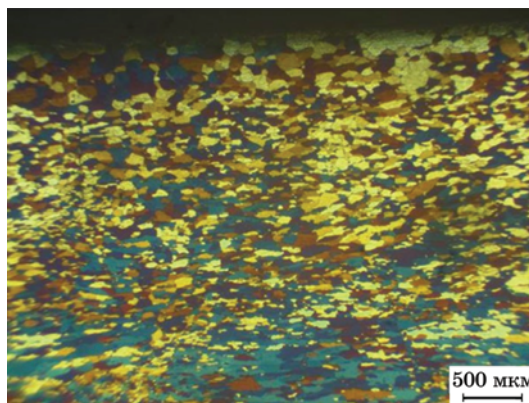
Результаты сопоставления усилий, требуемых для холодной прокатки листов сплава ЛМ2 с высокотемпературным отжигом и без него до толщины 0,17 мм, приведены на фиг. 2. Поскольку конечные толщины листов в этих случаях были одинаковы, к окончанию прокатки абсциссы точек, соответствующих толщине листов 0,7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



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

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

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



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

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

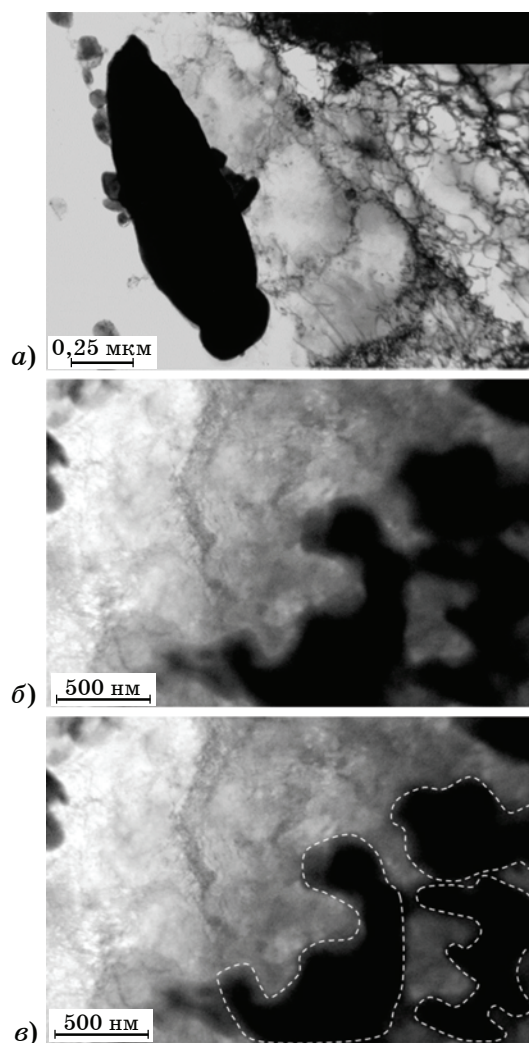
В работе [1] в образцах без высокотемпературного отжига на многих кадрах, из более чем 40 просмотренных, зафиксированы карбиды >1 мкм. Нередко они имели невыпуклую форму (фиг. 4, а, б). В случае образцов, прошедших высокотемпературный отжиг при толщине 2,8 мм, распределение карбидов по размерам существенно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

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

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

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

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



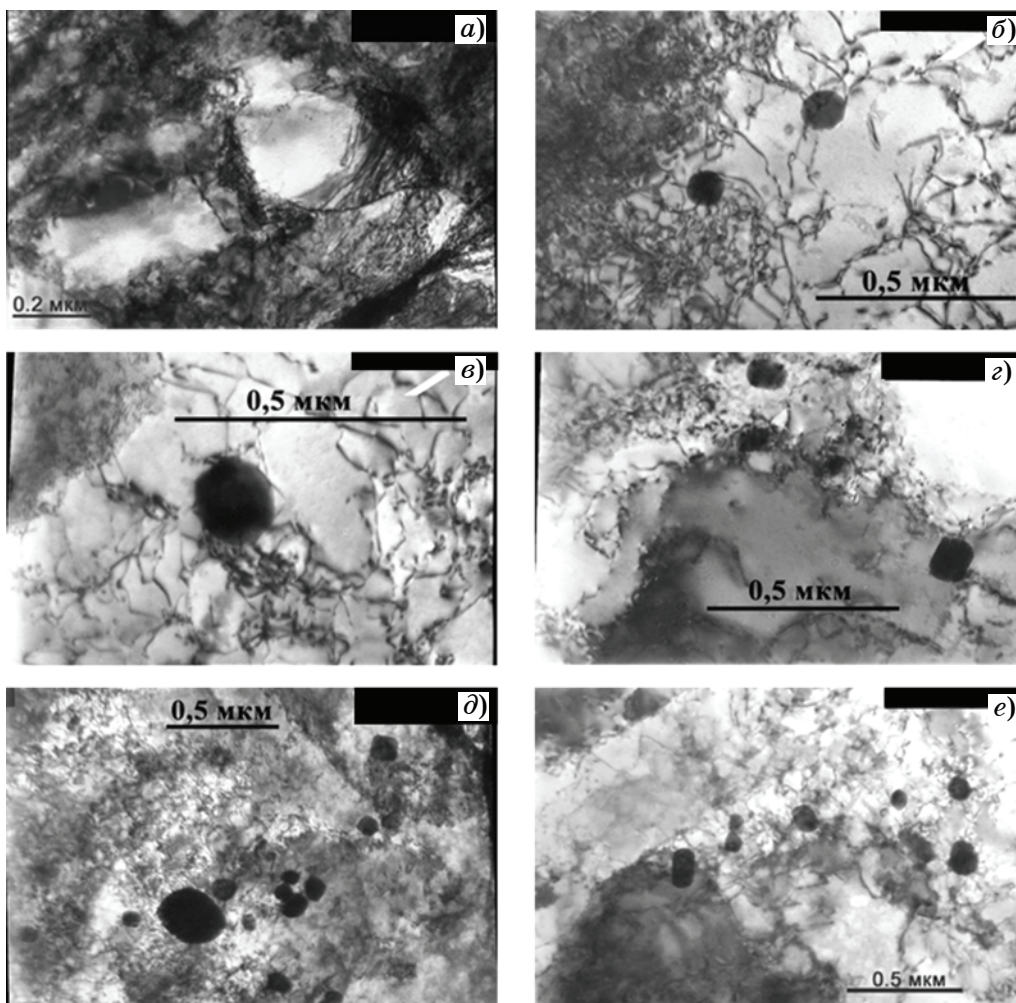
Фиг. 4. По данным работы [1] карбиды размером >1 мкм в листах толщиной 0,17 мм сплава ЛМ2 без высокотемпературного отжига: а — крупный в основном выпуклый карбид в окружении мелких; б, в — группа крупных невыпуклых карбидов, на в выделены контуры тонких карбидов

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

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

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

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



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

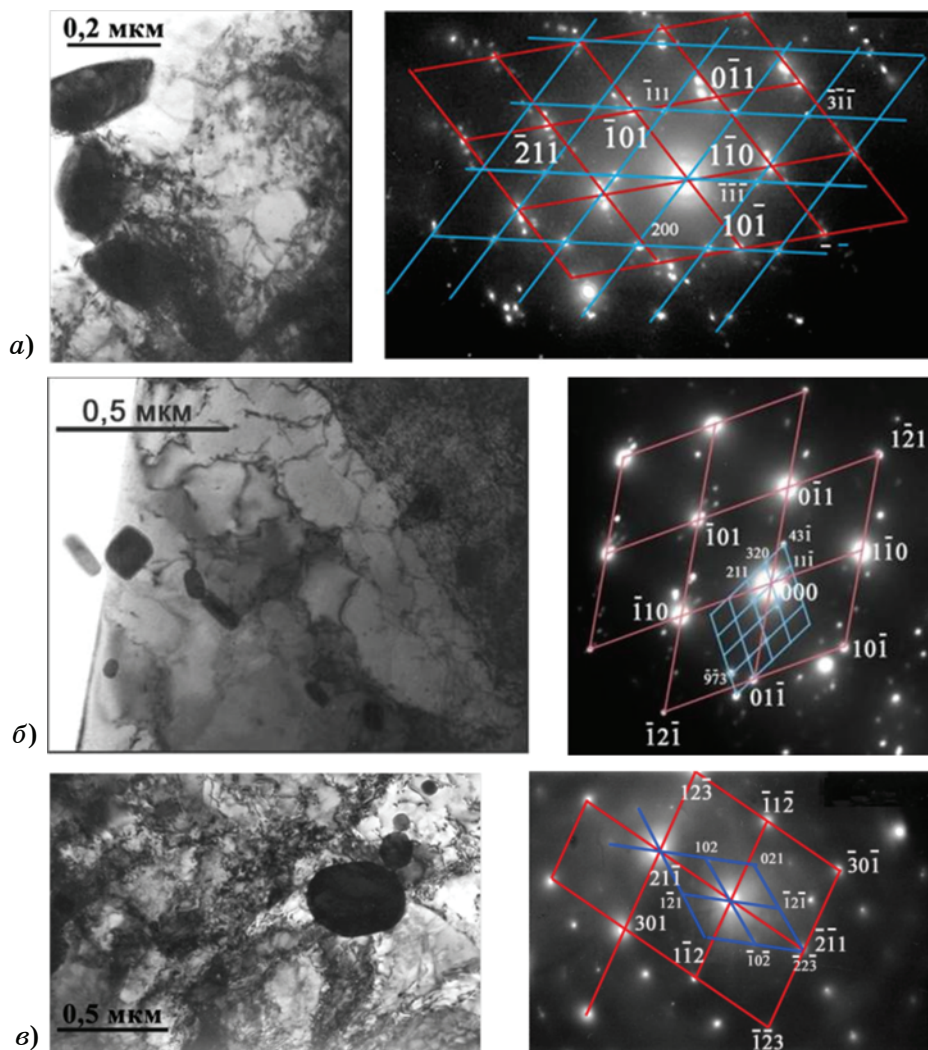
мм сплава ЛМ2, не подвергаемого высокотемпературному отжигу, применена тоже с использованием пяти микрофотографий, на которых присутствовали как одиночные карбиды, так и их скопления. Оценки дали следующие значения объемных долей карбидов: 1,5% (11 карбидов); 1,7% (11 карбидов); 2,1% (9 карбидов); 34,9%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

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

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

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

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

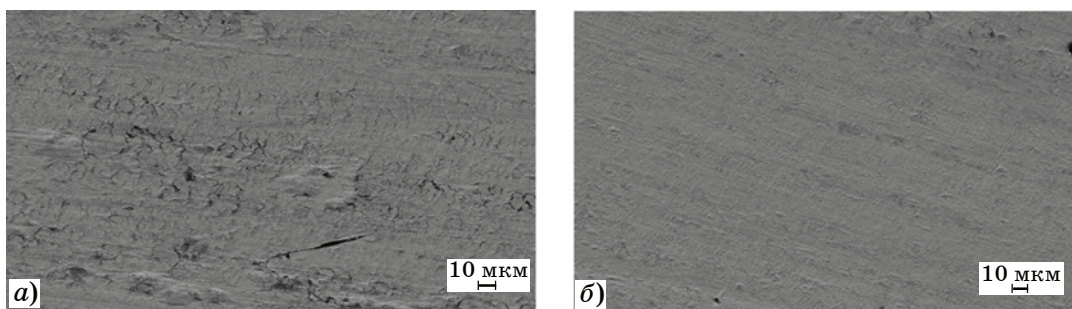


Фиг. 6. Результаты применения ПЭМ к исследованию листов сплава ЛМ2 после холодной прокатки до толщины 0,17 мм: *a* — светлопольное изображение и микродифракция от кубического HfC. Карточка ICDD для кубического HfC (39-1491). Ось зоны $[111]$ у Mo $\parallel [0\bar{2}2]$ у фазы HfC; ее схема: красным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

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

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

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



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

Таблица 3

Результаты измерения плотности холоднокатаных листов сплава ЛМ2

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

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

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

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

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

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

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

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