

На правах рукописи

Корчемкина

КОРЧЕМКИНА Надежда Васильевна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗО-НИОБИЙ,
ЖЕЛЕЗО-НИОБИЙ-КРЕМНИЙ И ЖЕЛЕЗО-НИОБИЙ-АЛЮМИНИЙ**

Специальность 02.00.04 - Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2006

Работа выполнена в ГУ Институт металлургии Уральского отделения
Российской академии наук

Научный руководитель -

доктор технических наук,
академик РАН Ватолин Николай Анатольевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор Павлов Валерий Васильевич

доктор технических наук,
доцент Шешуков Олег Юрьевич

Ведущая организация –

ГОУ ВПО Уральский государственный
технический университет-УПИ

Защита состоится " 7 " июля 2006 г. в 13⁰⁰ часов на заседании дис-
сертационного совета Д 004.001.01 в ГУ Институт металлургии Уральского
отделения Российской академии наук по адресу: 620016, г. Екатеринбург,
ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке
УрО РАН.

Автореферат разослан " 3 " июня 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 004.001.01,
доктор технических наук



Дмитриев А.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Сведения о физико-химических свойствах расплавов Fe-Nb, имеющиеся в научной литературе, ограничены узкими температурными и концентрационными интервалами, а для расплавов Fe-Nb-Si и Fe-Nb-Al практически отсутствуют. Данные по плотности (ρ), вязкости (ν), поверхностному натяжению (σ) и значения температур ликвидуса (t_L) и солидуса (t_S) сплавов Fe-Nb, Fe-Nb-Si и Fe-Nb-Al необходимы для целого ряда теоретических и технологических расчетов. Практическая значимость сплавов Fe-Nb, Fe-Nb-Si и Fe-Nb-Al обусловлена наличием в их составе ниобия. Ниобий увеличивает коррозионную стойкость, повышает пластичность и прочность сталей благодаря уникальным свойствам его соединений (карбидов, нитридов и др.). Для внепечного легирования стали, наряду с феррониобием, применяются комплексные ниобиевые ферросплавы, содержащие кремний и алюминий. Одним из главных этапов при выборе их составов является поиск рационального соотношения компонентов на основе изучения физико-химических свойств ферросплавов [1]. Кроме того, изучение структурно-чувствительных свойств систем, содержащих интерметаллиды, представляет интерес для развития теории металлических жидкостей, так как дает информацию об особенностях строения металлических расплавов.

Цель работы - экспериментальное исследование физико-химических свойств расплавов Fe-Nb (до 60 ат.% Nb) и расплавов Fe-Nb-Si, Fe-Nb-Al в областях составов, представляющих интерес для производства и применения комплексных ниобийсодержащих ферросплавов; определение температур ликвидуса и солидуса в системах Fe-Nb, Fe-Nb-Si и Fe-Nb-Al; анализ связи твердого и жидкого состояния и отражения особенностей строения расплавов на изотермах и политермах свойств.

В диссертации решались следующие **задачи**:

1. Экспериментальное определение плотности, вязкости, поверхностного натяжения расплавов Fe-Nb. Измерение t_L и t_S сплавов, уточнение вида диаграммы состояния Fe-Nb в области 40 - 60 ат.% Nb.
2. Определение концентрационных и температурных зависимостей плотно-

- сти, вязкости, поверхностного натяжения, а также границ двухфазной области "твердое-жидкое" (t_L и t_S) сплавов систем Fe-Nb-Si и Fe-Nb-Al.
3. Расчет энтальпий смешения ($\Delta H_{см}$) расплавов Fe-Nb, Fe-Nb-Si, Fe-Nb-Al.
 4. Изучение процесса окисления на воздухе жидких сплавов Fe-Nb, Fe-Nb-Si, Fe-Nb-Al и фазового состава продуктов окисления.
 5. Оценка влияния кремния и алюминия на свойства феррониобия.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- впервые измерена вязкость расплавов Fe-Nb, содержащих 15–60 ат.% Nb;
- на основании определения t_L и t_S сплавов установлен вид диаграммы состояния системы Fe-Nb в области 40-60 ат.% Nb;
- впервые получены температурные зависимости плотности и поверхностного натяжения расплавов Fe-Nb;
- получены новые данные по температурам ликвидуса сплавов Fe-Nb-Si и Fe-Nb-Al, впервые измерены температуры солидуса в этих системах;
- впервые изучены вязкость, плотность и поверхностное натяжение расплавов систем Fe-Nb-Si и Fe-Nb-Al;
- впервые исследовано окисление расплавов Fe-Nb, Fe-Nb-Si и Fe-Nb-Al;
- энтальпии смешения в системах Fe-Nb, Fe-Nb-Si и Fe-Nb-Al рассчитаны с использованием экспериментальных данных о вязкости расплавов.

На защиту выносятся результаты определения температур ликвидуса и солидуса сплавов систем Fe-Nb, Fe-Nb-Si и Fe-Nb-Al; новые экспериментальные данные по физико-химическим свойствам (вязкости, плотности, поверхностному натяжению и окислению) расплавов Fe-Nb, Fe-Nb-Si и Fe-Nb-Al и результаты оценки энтальпий смешения в этих системах.

Практическая значимость работы:

- определены температуры плавления и кристаллизации сплавов Fe-Nb, Fe-Nb-Si и Fe-Nb-Al, являющиеся важной технологической характеристикой ферросплавов;
- результаты изучения физико-химических свойств позволяют рекомендовать в системах Fe-Nb, Fe-Nb-Si и Fe-Nb-Al области составов, удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к ферросплавам для внепечного

микролегирования стали ниобием;

- данные по вязкости, плотности, поверхностному натяжению, температурам ликвидуса и солидуса систем Fe-Nb, Fe-Nb-Si и Fe-Nb-Al могут быть использованы как справочные при проведении теоретических и технологических расчетов.

Апробация работы. Основные результаты доложены и обсуждены на IV, V, VI Всесоюзных конференциях по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов (г.Екатеринбург, 1980, 1983, 1986), Всесоюзной научно-технической конференции "Современные проблемы создания высококачественных сталей и уменьшения отходов в черной металлургии" (г.Москва, 1981), VI Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу (г.Киев, 1983), III Всесоюзной научной конференции "Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа" (г.Днепропетровск, 1986), на Всесоюзной конференции "Проблемы научно-технического прогресса электротермии неорганических материалов" (г.Днепропетровск, 1989), V Всероссийской научной конференции "Оксиды. Физико-химические свойства" (г.Екатеринбург, 2000), 4-ом и 6-ом Российском семинаре "Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов" (г.Курган, 1998, 2002), Second International Conference on Mathematical Modelling and Simulation of Metal Technologies (Israel, Ariel, 2002), IX, X и XI Российских конференциях "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов" (г.Екатеринбург, 1998, 2001, 2004).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 17 работ, получено 1 авторское свидетельство.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения. Содержание работы изложено на 126 страницах, включая 41 рисунок, 9 таблиц и список литературы, содержащий 123 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы и выбор объектов исследования.

В первой главе приведен обзор диаграмм состояния Fe-Nb, Fe-Nb-Si,

Fe-Nb-Al и литературные данные по физико-химическим свойствам расплавов этих систем. Вид диаграммы Fe-Nb при содержании ниобия более 40 ат.% окончательно не определен [2-6], информация о свойствах расплавов Fe-Nb ограничена и противоречива. Для систем Fe-Nb-Si и Fe-Nb-Al изотермические сечения фазовых диаграмм построены только при $t < 1200^\circ\text{C}$ [6, 7], немногочисленные измерения температур ликвидуса выполнены в условиях, не гарантирующих высокой точности, температуры солидуса не определены. Нет сведений о вязкости, плотности, поверхностном натяжении и окислении расплавов Fe-Nb-Si и Fe-Nb-Al. На основании анализа литературных данных, с учетом большой практической значимости вышеназванных систем, сформулирована цель работы и задачи исследования.

Во второй главе приведены методики проведения экспериментов.

Для приготовления образцов использовали ниобий электронно-лучевого переплава НБП-2, алюминий 99,999, монокристаллический кремний; карбонильное железо В-3 и ОсЧ-13-2, переплавленное в чистом водороде.

Плотность и поверхностное натяжение изучали методом лежащей капли в интервале от ликвидуса до 1800°C . Кинематическую вязкость измеряли методом затухающих крутильных колебаний цилиндрического тигля на высокотемпературном вакуумном вискозиметре при нагреве и при охлаждении образцов в режиме изотермических выдержек (15 мин) с шагом по температуре 5-15 $^\circ\text{C}$. Сплавы Fe-Nb-Si и Fe-Nb-Al исследовали в атмосфере очищенного гелия, сплавы Fe-Nb - в водороде, полученном разложением гидрида титана.

Процесс окисления жидких сплавов Fe-Nb, Fe-Nb-Si и Fe-Nb-Al на воздухе изучали термогравиметрическим методом с последующим рентгеновским и ИК-спектрографическим анализом оксидной фазы. В опытах определяли увеличение массы образца (Δm) на единицу площади поверхности (S).

Погрешность измерений: $\nu - \pm 3\%$, $\rho - \pm 1\%$, $\sigma - \pm 3\%$, $(\Delta m/S) - \pm 10\%$.

В ходе эксперимента по вискозиметрии определены значения t_L и t_S сплавов по температурной зависимости логарифмического декремента затухания крутильных колебаний (δ):

$$\delta = (\ln A_0 - \ln A_n)/n, \quad (1)$$

где A_0 и A_n - начальная и конечная амплитуды колебаний, n - число колебаний. Переход расплава в двухфазную область сопровождается образованием гетерогенной среды и резким понижением величины δ (рис.1).

Погрешность измерения t_L составляла $\pm 5^\circ$,
 $t_S - \pm 10^\circ$.

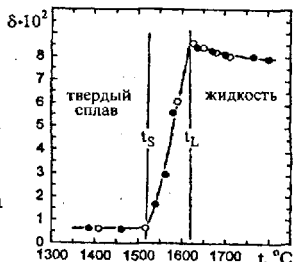


Рис.1. Температурная зависимость δ сплава Fe - 47,4 ат.% Nb: \bullet - нагрев, \circ - охлаждение

В третьей главе представлены результаты исследования физико-химических свойств сплавов Fe-Nb.

Измерены кинематическая вязкость, t_L и t_S при 0–61 ат.% Nb (табл.1). Для составов 2,5, 6,3, 16,7 и 28,6 ат.% Nb температуры ликвидуса и значение $t_S = 1360 \pm 10^\circ\text{C}$ (рис.2 а) согласуются с данными [2, 3, 5, 6].

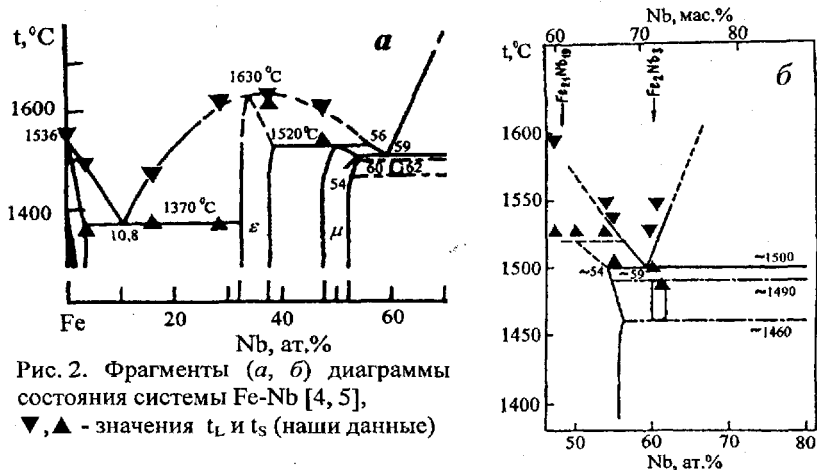


Рис. 2. Фрагменты (а, б) диаграммы состояния системы Fe-Nb [4, 5],
 $\blacktriangledown, \blacktriangle$ - значения t_L и t_S (наши данные)

В области 47–61 ат.% Nb t_L и t_S сплавов в пределах погрешности совпадают с диаграммой [4, 5]. По нашим данным для сплавов, содержащих 47,4, 50,0 и 53,9 ат.% Nb, $t_S = 1530^\circ\text{C}$. В работах [4, 5] перитектическому превращению

$L+\epsilon(\text{Fe}_2\text{Nb}) \leftrightarrow \mu(\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19})$ соответствует $t_s = 1520^\circ\text{C}$. Понижение температур ликвидуса в области 47-55 ат.% Nb и последующий рост t_L (рис.2 б) свидетельствует о наличии эвтектики при 1500°C и ~ 59 ат.% Nb и отсутствии конгруэнтно плавящегося соединения Fe_2Nb_3 , что согласуется с данными [4, 5].

Таблица 1. Кинематическая вязкость, t_L и t_s сплавов Fe-Nb

Nb, ат.% (мас.%)	$t_L, ^\circ\text{C}$	$t_s, ^\circ\text{C}$	Температурный интервал, $^\circ\text{C}$	$A_v \cdot 10^7,$ $\text{м}^2/\text{с}$	$E_v,$ кДж/моль
0 (0)	1535	-	1535 - 1630	0,264	51,5
			1630 - 1800	0,522	40,9
2,5 (4,1)	1490	1360	$t_L - 1575$	1,126	31,9
			1575 - 1800	0,579	41,9
6,3 (10,0)	1445	1370	$t_L - 1575$	0,408	47,4
			1575 - 1800	0,317	51,5
11,5 (17,8)	1360	1360	$t_L - 1575$	1,283	31,0
			1575 - 1800	0,448	46,7
16,7 (25,0)	1475	1370	$t_L - 1800$	0,295	55,4
28,6 (40,0)	1620	1365	$t_L - 1800$	0,294	58,5
37,5 (50,0)	1630	1620	$t_L - 1800$	0,206	65,6
47,5 (60,0)	1595	1530	$t_L - 1800$	0,184	69,2
50,0 (62,5)	1560	1530	$t_L - 1800$	0,310	60,1
53,9 (66,0)	1550	1530	$t_L - 1800$	0,304	61,5
59,5 (71,0)	1530	1500	$t_L - 1800$	0,083	83,2
60,7 (72,0)	1550	1485	$t_L - 1800$	0,080	84,9

На политерме вязкости чистого железа (содержание кислорода 0,003 мас.%) при $\sim 1630^\circ\text{C}$ наблюдается скачок, вызванный изменением структуры ближнего порядка [8]. В присутствии ниобия (2,5-11,5 ат.%) температура структурного превращения ($t_{пр}$) снижается до $\sim 1575^\circ\text{C}$. Для описания температурной зависимости вязкости использовали уравнение

$$\nu = A_v \cdot \exp(E_v/RT), \quad (2)$$

где A_v - предэкспоненциальный множитель, E_v - энергия активации вязкого течения, R - универсальная газовая постоянная, T - температура, К. Регрессионный анализ по методу наименьших квадратов показал, что политермы ν железа и сплавов Fe-Nb ($X_{\text{Nb}} < 0,12$) более достоверно (среднеквадратичное отклонение снижается на порядок) описывается двумя экспонентами, отвечающими температурным интервалам $t_L - t_{пр}$ и $t_{пр} - 1800^\circ\text{C}$ (табл.1).

Установлено, что ниобий значительно повышает вязкость железа. При 1650°C содержание в сплаве 2,5 ат. % Nb приводит к увеличению вязкости на ~ 15 %, вязкость сплава Fe-50 ат.% Nb в 2 раза выше вязкости железа. Наблюдается корреляция линий равного перегрева и изотерм вязкости с диаграммой состояния Fe-Nb, свидетельствующая об ассоциации в жидкости и наследовании расплавом (в области ближнего упорядочения) особенностей строения твердых сплавов вблизи ликвидуса.

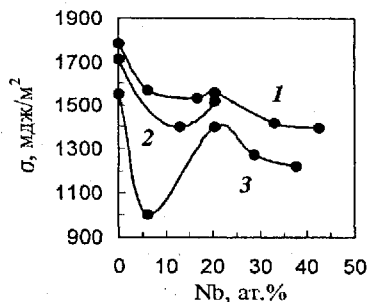
Плотность расплавов Fe-Nb линейно убывает с ростом температуры. При 1650°C изотерма плотности описывается полиномом

$$\rho_{\text{Fe-Nb}, 1650^\circ\text{C}} = 6,9741 + 3,0663 X_{\text{Nb}} - 3,4403 X_{\text{Nb}}^2 + 1,299 X_{\text{Nb}}^3, \text{ кг/м}^3 \quad (3)$$

где X_{Nb} - мольная доля ниобия. Система Fe-Nb характеризуется отрицательным отклонением мольных объемов (V) от идеального раствора ($V_{\text{ид}}$), свидетельствующим о неравноценности энергий связи разноименных и одноименных атомов ($\epsilon_{\text{Fe-Fe}} < \epsilon_{\text{Fe-Nb}} > \epsilon_{\text{Nb-Nb}}$). Максимальная компрессия $\Delta V/V_{\text{ид}}$ составляет ~ 4 % и соответствует области интерметаллида Fe_2Nb на диаграмме Fe-Nb.

Оценено влияние кислорода на поверхностное натяжение расплавов Fe-Nb. На изотермах σ наблюдается минимум в области составов, близких к эвтектике (6-16 ат.% Nb), глубина которого увеличивается с ростом концентрации кислорода (рис.3).

Рис.3. Поверхностное натяжение расплавов Fe-Nb при 1700°C. Содержание кислорода в образцах после опыта по данным анализа методом вакуум-плавления (мас.%):
1 - 0,005; 2 - 0,01; 3 - 0,03.



Такое изменение величины σ вызвано сильным окислением околоэвтектических расплавов в поверхностном слое, которое обусловлено сохранением в жидкости упорядочения, подобного структуре твердой эвтектики.

При окислении расплавов Fe-Nb на воздухе в основном наблюдается параболический закон, характерный для диффузионного режима процесса

$$(\Delta m/S)^2 = K_n \cdot \tau, \quad (4)$$

где Δm - изменение массы образца, S - поверхность окисления, K_n - константа скорости параболического окисления, τ - время. По данным РФА при 1650°C окисление расплавов с 11,5 и 16,7 ат.% Nb сопровождается образованием сложных оксидов $4FeO \cdot Nb_2O_5$, $FeO \cdot Nb_2O_5$, $Fe_2O_3 \cdot Nb_2O_5$, а при 37,5 - 65,6 ат.% Nb - образованием $FeO \cdot Nb_2O_5$, $Fe_2O_3 \cdot Nb_2O_5$ и NbO_2 .

При 1650°C для сплавов Fe-Nb наблюдается ступенчатое окисление (возможно, это связано с последовательным образованием оксидов разного состава), регрессионным анализом на графиках $\Delta m/S$ - τ выделены два параболических участка. Первый участок составляет 8 - 10 минут, $K_{n1} < K_{n2}$:

Nb, ат.%	11,5	16,7	37,5	55,0	65,6
$K_{n1} \cdot 10^3$, кг ² /(м ⁴ ·с)	8,92	7,03	2,14	3,91	3,79
$K_{n2} \cdot 10^3$, кг ² /(м ⁴ ·с)	18,72	15,73	5,25	13,93	10,33

Величины K_{n1} и K_{n2} коррелируют с диаграммой состояния Fe-Nb и зависимостью поверхностного натяжения от содержания кислорода (рис.3): минимальное окисление соответствует интерметаллиду Fe_2Nb , а наибольшее - составу эвтектики (11,5 ат.% Nb).

Энтальпии смешения ($\Delta H_{см}$) расплавов Fe-Nb рассчитали по модели идеальных растворов продуктов взаимодействия (ИРПВ), рис.4. Расчеты проводились с использованием методов термодинамического моделирования, программного комплекса АСТРА-4 и банка данных АСТРА.BAS. Предполагалось наличие в конденсированной фазе одиночных атомов Fe, Nb и ассоциатов Fe_2Nb . Кроме того, $\Delta H_{см}$ рассчитали по модели ассоциированного раствора, учитывающей трехчастичные взаимодействия: Fe_3 , Nb_3 , Fe_2Nb и $FeNb_2$. Кроме того, $\Delta H_{см}$ рассчитали по уравнению, полученному в работе [9], связывающему величину $\Delta H_{см}$ с динамической вязкостью и мольным объемом раствора (η_p , V_p) и чистых компонентов (η_i , V_i):

$$\Delta H_{см} = 3RT[(\ln \eta_p - \sum_{i=1}^n X_i \ln \eta_i) + \frac{2}{3}(\ln V_p - \sum_{i=1}^n X_i \ln V_i)], \quad (5)$$

по эмпирическому уравнению авторов [10]

$$\Delta H_{\text{см}} = 3RT[(\ln \eta_p - \sum_{i=1} X_i \ln \eta_i)], \quad (6)$$

по уравнению Мелвина-Хьюза для бинарного раствора

$$\eta_p = (X_1 \eta_1 + X_2 \eta_2) \left(1 - \frac{2\Delta H_{\text{см}}}{RT}\right), \text{ откуда } \Delta H_{\text{см}} = \frac{RT}{2} \left(1 - \frac{\eta_p}{X_1 \eta_1 + X_2 \eta_2}\right). \quad (7)$$

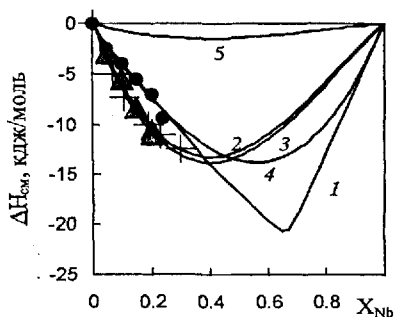
Значения динамической вязкости определяли по формуле

$$\eta = \nu \cdot \rho. \quad (8)$$

Установлено, что уравнение Мелвина-Хьюза не подходит для расчета $\Delta H_{\text{см}}$ расплавов Fe-Nb (рис.4). Результаты оценки $\Delta H_{\text{см}}$ по (5) и (6) практически совпадают между собой и с моделью ИРПВ, а также хорошо согласуются с экспериментом [12]. Отсутствие экспериментальных данных при $X_{\text{Nb}} > 0,4$ не позволяет выбрать лучшую зависимость для всего диапазона составов.

Рис.4. $\Delta H_{\text{см}}$ расплавов Fe-Nb:

- - эксперимент, 1600°C [11];
- ▲ - эксперимент, 1667°C [12];
- 1 - модель, учитывающая трехчастичное взаимодействие, 1600°;
- 2 - по формуле (5), 1800°C; 3 - по формуле (6), 1800°C; 4 - расчет [13], 1600°C; 5 - по формуле (7), 1800°C;
- + - модель ИРПВ, 1600°C.



В четвертой главе приведены результаты исследования свойств сплавов систем Fe-Nb-Si и Fe-Nb-Al.

Выбор концентрационных интервалов в тройных системах обусловлен задачей прогнозирования рациональных составов ферросплавов. В сечении I (одинаковом для обеих систем) в сплавах сохраняется постоянное отношение $X_{\text{Fe}}:X_{\text{Nb}} = 5:1$, что соответствует по массе отношению $[\text{Fe}] : [\text{Nb}] = 3:1$. В сплавах Fe-Nb-Si в сечении II $X_{\text{Fe}}:X_{\text{Si}} = 3:4$ (по массе $[\text{Fe}] : [\text{Si}] = 3:2$). В системе Fe-Nb-Al в сечении II $X_{\text{Fe}} : X_{\text{Al}} = 3:2$ (по массе $[\text{Fe}] : [\text{Al}] = 3:1$).

Результаты измерения вязкости и температур ликвидуса и солидуса представлены в табл. 2, 3. Политермы вязкости описываются уравнением (2).

Таблица 2

Кинематическая вязкость и температуры
ликвидуса и солидуса сплавов Fe-Nb-Si

Состав	t_s , °C	t_L , °C	$A_v \cdot 10^7$, м ² /с	E_v , кДж/моль
Si, ат. % (мас. %)	Сечение I $X_{Fe}X_{Nb} = 5:1$ (по массе [Fe]:[Nb] = 3:1)			
0 (0)	1370	1475	0,295	55,387
10,0 (4,8)	1450	1600	0,0142	107,118
19,7 (10,0)	1500	1625	0,106	74,783
30,0 (16,3)	1560	1645	0,479	50,147
35,6 (20,0)	1535	1580	0,238	61,572
48,6 (30,0)	1300	1500	0,148	62,573
60,0 (40,5)	1235	1455	0,144	54,279
70,0 (51,4)	1150	1465	0,709	28,215
80,0 (64,4)	1185	1445	0,463	28,015
Nb, ат. % (мас. %)	Сечение II $X_{Fe} : X_{Si} = 3:4$ (по массе [Fe]:[Si] = 3:2)			
0 (0)	1215	1390	0,267	43,618
5,0 (10,9)	1350	1385	0,148	57,283
20,0 (36,7)	1575	1750	$\nu_{1750^\circ\text{C}} = 12,0 \cdot 10^{-7}$ м ² /с $\nu_{1800^\circ\text{C}} = 9,05 \cdot 10^{-7}$ м ² /с	
30,0 (49,9)	1740	1740	$\nu_{1750^\circ\text{C}} = 12,5 \cdot 10^{-7}$ м ² /с $\nu_{1800^\circ\text{C}} = 9,05 \cdot 10^{-7}$ м ² /с	

Таблица 3

Кинематическая вязкость и температуры
ликвидуса и солидуса сплавов Fe-Nb-Al

Состав	t_s , °C	t_L , °C	$A_v \cdot 10^7$, м ² /с	E_v , кДж/моль
Al, ат. % (мас. %)	Сечение I $X_{Fe} : X_{Nb} = 5:1$ (по массе [Fe]:[Nb] = 3:1)			
0 (0)	1370	1475	0,295	55,387
10,8 (5,0)	1315	1505	0,306	55,683
20,4 (10,0)	1300	1470	0,193	65,565
36,5 (20,0)	1300	1395	0,0240	98,216
49,6 (30,0)	1215	1290	1,032	34,836
Nb, ат. % (мас. %)	Сечение II $X_{Fe} : X_{Al} = 3:2$ (по массе [Fe]:[Al] = 3:1)			
0 (0)	1370	1408	0,0669	81,233
5,0 (10,0)	1315	1315	0,0552	78,757
10,6 (20,0)	1310	1395	0,0240	98,216
20,0 (34,52)	1530	1575	0,128	72,901
30,0 (47,5)	1570	1600	0,0811	82,359

В системе Fe-Nb-Si сечение I проходит через зоны предполагаемых высокотемпературных интерметаллидов T_1 , T_2 , T_3 [6]. Добавка кремния к исходному сплаву Fe-Nb вызывает рост температуры ликвидуса и резкое увеличение вязкости (рис. 5). При 1650°C максимальные значения ν наблюдаются при 10 – 36 ат.% Si, повышение температуры до 1750°C сдвигает максимум на изотерме к ~ 35 ат.% Si. Наибольшее значение E_v характерно для сплава, содержащего 10 ат.% Si. Сечение II проходит через области интерметаллидов FeNbSi и $\text{Fe}_3\text{Nb}_4\text{Si}_5$, обнаруженных при $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ [6, 13]. В этом сечении вязкость, t_L и t_S сплавов растут с увеличением концентрации ниобия. Сплав, содержащий 30 ат.% Nb, не имеет двухфазной области и, по-видимому, является интерметаллическим соединением (табл.2).

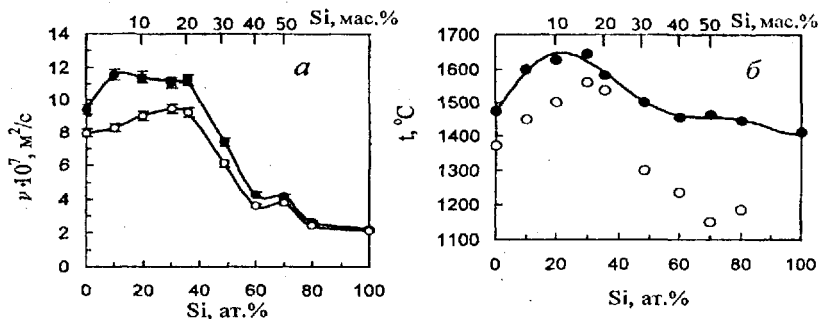


Рис. 5. Свойства расплавов Fe-Nb-Si при $X_{\text{Fe}} : X_{\text{Nb}} = 5 : 1$ (сечение I):
 а – изотермы кинематической вязкости при 1650 (●) и 1750°C (○);
 б – температуры ликвидуса (●) и солидуса (○) сплавов.

В системе Fe-Nb-Al при $X_{\text{Fe}} : X_{\text{Nb}} = 5 : 1$ и 10 - 45 ат.% Nb (сечение I) температуры ликвидуса снижаются от 1500 до 1300°C , температура солидуса постоянна и равна 1300°C (рис.6). Для состава 49,6 ат.% Al значение температуры ликвидуса составляет 1280°C , а $t_S = 1215^\circ\text{C}$. Такой ход ликвидуса и солидуса может свидетельствовать о перитектическом превращении в этой области системы Fe-Nb-Al, протекающем при $\sim 1300^\circ\text{C}$. Изотермы вязкости расплавов Fe-Nb-Al в сечении I (рис.6) имеют максимум при ~ 20 ат.% Al. На линии равного перегрева над ликвидусом максимум вязкости в сечении I на-

Таблица 4

Плотность и поверхностное натяжение
расплавов Fe-Nb-Si

Состав	a , кгг/м ³	$(d\rho/dt) \cdot 10^4$ кгг/м ³ ·град	b , мдж/м ²	$d\sigma/dt$, мдж/м ² ·град
Si, ат. % (мас. %)	Сечение I $X_{Fe} : X_{Nb} = 5:1$ (по массе [Fe] : [Nb] = 3:1)			
0 (0)	8,84	8,86	2123	0,348
5,0 (2,3)	8,36	7,34	2058	0,177
19,7 (10,0)	8,03	8,62	2196	0,297
35,6 (20,0)	7,02	5,88	1998	0,364
42,4 (25,0)	6,56	5,29	1602	0,199
48,6 (30,0)	6,12	5,11	1448	0,149
59,6 (40,0)	5,35	4,10	1246	0,152
80,1 (64,4)	4,49	5,87	918	0,0697
Nb, ат. % (мас. %)	Сечение II $X_{Fe} : X_{Si} = 3:4$ (по массе [Fe] : [Si] = 3:2)			
0 (0)	5,30	3,52	1204	0,123
3,6 (8,0)	5,65	4,57	1374	0,213
7,0 (15,0)	6,34	7,72	1483	0,273
9,7 (20,0)	5,99	5,4	1493	0,258
15,6 (30,0)	6,80	8,12	2321	0,647
20,0 (36,8)	$\rho_{1750^\circ C} = 5,59$ кгг/м ³		$\sigma_{1750^\circ C} = 1275$ мдж/м ²	
30,0 (50,0)	$\rho_{1750^\circ C} = 6,02$ кгг/м ³		$\sigma_{1750^\circ C} = 1500$ мдж/м ²	

Таблица 5

Плотность и поверхностное натяжение
расплавов Fe-Nb-Al

Состав	a , кгг/м ³	$(d\rho/dt) \cdot 10^4$ кгг/м ³ ·град	b , мдж/м ²	$d\sigma/dt$, мдж/м ² ·град
Al, ат. % (мас. %)	Сечение I $X_{Fe} : X_{Nb} = 5:1$ (по массе [Fe] : [Nb] = 3:1)			
0 (0)	8,84	8,86	2123	0,348
10,8 (5,0)	7,96	6,51	1884	0,238
20,4 (10,0)	7,37	6,38	1621	0,0844
36,5 (20,0)	6,76	7,16	2591	0,700
43,4 (25,0)	6,26	6,19	1887	0,358
Nb, ат. % (мас. %)	Сечение II $X_{Fe} : X_{Al} = 3:2$ (по массе [Fe] : [Al] = 3:1)			
0 (0)	5,57	3,73	1665	0,237
2,5 (5,0)	5,90	3,68	1768	0,258
10,6 (20,0)	6,78	7,27	2690	0,756
13,8 (25,0)	7,10	8,28	2589	0,669
20,0 (34,5)	7,25	8,20	2620	0,676
30,0 (47,5)	7,65	7,98	2630	0,623

блюдается при ~ 35 ат.% Al, этому же составу соответствует наибольшее значение E_v (табл.3). Такое изменение структурно-чувствительных свойств позволяет предполагать появление в расплаве Fe-Nb-Al ассоциатов, размеры и энергетические характеристики которых влияют на уровень вязкости. При 35 – 50 ат.% Al сечение I проходит вблизи соединения $\alpha_2(\text{FeAl})$, которое образуется при 45 ат.% Al в бинарной системе Fe-Al по перитектической реакции при 1310°C. Наличие микрогруппировок FeAl подтверждается рентгеновскими исследованиями жидких сплавов Fe-Al [8]. Возможно, что в тройной системе Fe-Nb-Al, вблизи области образования соединения $\alpha_2(\text{FeAl})$, ассоциатами, влияющими на вязкость, также являются микрогруппировки FeAl.

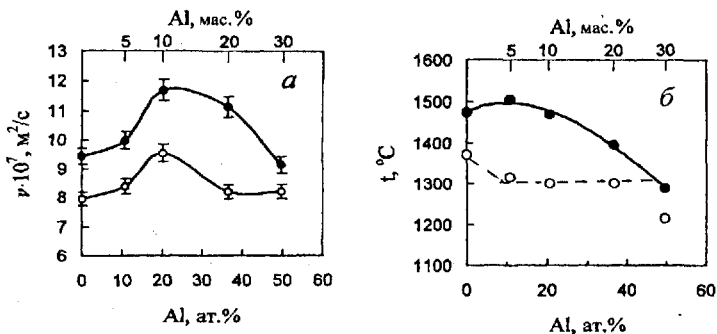


Рис. 6. Свойства расплавов Fe-Nb-Al при $X_{\text{Fe}} : X_{\text{Nb}} = 5 : 1$ (сечение I):
 а – изотермы кинематической вязкости при 1650 (●) и 1750°C (○);
 б – температуры ликвидуса (●) и солидуса (○) сплавов.

Изотермы вязкости расплавов Fe-Nb-Al в сечении II ($X_{\text{Fe}} : X_{\text{Al}} = 3:2$) повторяют ход линии ликвидуса. При 5 ат.% Nb $t_L = t_S \approx 1300^\circ\text{C}$, возможно, это эвтектический состав. Ему соответствует минимум на линии равного перегрева и на изотерме вязкости. В интервале 5 – 30 ат.% Nb вязкость, t_L и t_S сплавов растут, при этом сужается двухфазная область (табл.3). Сплав с 30 ат.% Nb – тугоплавкий состав с высокой вязкостью, находится на границе фазы Лавеса (твёрдого раствора Al в соединении Fe_2Nb) [7].

Результаты измерения плотности и поверхностного натяжения расплавов Fe-Nb-Si и Fe-Nb-Al приведены в табл. 4 и 5. Данные обработаны методом

наименьших квадратов. Для всех составов ρ и σ уменьшаются с ростом температуры по линейному закону, политермы описаны уравнениями

$$\rho_t = a - (d\rho/dt) \cdot t, \quad \sigma_t = b - (d\sigma/dt) \cdot t. \quad (9)$$

В тройных системах плотность монотонно снижается с ростом содержания кремния или алюминия (сечения I), повышение концентрации ниобия приводит к увеличению плотности. В работе построены линии равной плотности расплавов Fe-Nb-Si и Fe-Nb-Al с использованием результатов, полученных для системы Fe-Nb и литературных данных для систем Fe-Si, Fe-Al и определены области составов, имеющих оптимальную плотность для легирования стали ($5 - 7,5 \text{ кг/м}^3$).

Концентрационная зависимость σ сплавов Fe-Nb-Si в сечении I коррелирует с линией ликвидуса и изотермой вязкости. Поверхностное натяжение возрастает при $0 < X_{\text{Si}} < 0,20$, дальнейшее повышение концентрации кремния снижает величину σ . При 1650°C максимальное значение σ составляет 1700 мдж/м^2 и соответствует $\sim 20 \text{ ат.}\% \text{ Nb}$. Поверхностное натяжение сплавов Fe-Nb-Al в сечении I монотонно снижается, при 1650°C для сплава с $40 \text{ ат.}\% \text{ Al}$ $\sigma \approx 1300 \text{ мдж/м}^2$. В сечениях II в тройных системах повышение концентрации ниобия приводит к росту величины σ .

Исследованы закономерности окисления жидких сплавов Fe-Nb-Si и Fe-Nb-Al на воздухе, с помощью РФА и ИК-спектроскопии определен фазовый состав образующихся оксидов. В большинстве случаев установлен параболический закон окисления (4), свидетельствующий о диффузионном режиме процесса. Присутствие алюминия в расплаве не защищает ниобий от окисления. Оксидная пленка содержит $\text{FeO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$. При $10 \text{ ат.}\% \text{ Al}$ оксид алюминия Al_2O_3 в виде твердого раствора, входит в решетку этих соединений, при $20 \text{ ат.}\% \text{ Al}$ и температурах 1600 и 1650°C появляется соединение AlNbO_4 . Защитные пленки Al_2O_3 , тормозящие процесс окисления, образуются только на поверхности расплава, содержащего $50 \text{ ат.}\% \text{ Al}$, при температурах 1500 и 1550°C , но при 1600 и 1650°C наряду с Al_2O_3 в продуктах окисления появляются AlNbO_4 , $\text{FeO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$.

Установлено, что в присутствии кремния прекращается окисление Fe и

Nb из расплавов Fe-Nb-Si, оксидная пленка состоит только из SiO_2 . Добавка кремния в феррониобий в количестве 20 ат.% при 1650°C снижает константу скорости окисления расплава в 3,5 раза. А при концентрации кремния 60 ат.% величина K_p снижается при $1550 - 1650^\circ\text{C}$ в 37 – 30 раз по сравнению с исходным феррониобием.

Для оценки $\Delta H_{\text{см}}$ расплавов Fe-Nb-Si и Fe-Nb-Al использовали уравнение (6). Сечение I рассматривали как квазибинарное, одним компонентом являлся кремний (или алюминий), вторым – исходный сплав Fe-16,7 ат. % Nb. Для всех изученных составов характерны отрицательные величины $\Delta H_{\text{см}}$. В системе Fe-Nb-Si экстремальные значения $\Delta H_{\text{см}}$ соответствуют сильно вязким и тугоплавким областям, при $X_{\text{Si}} < 0,35$ рассчитанные нами величины $\Delta H_{\text{см}}$ (рис.7) близки к полученным методом калориметрии [12].

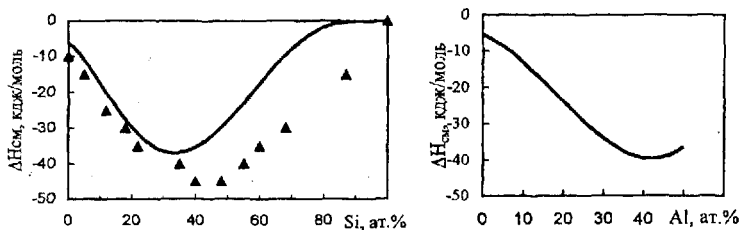


Рис.7. $\Delta H_{\text{см}}$ при 1650°C расплавов Fe-Nb-Si и Fe-Nb-Al в сечениях I: линии - расчет по (6); ▲ - эксперимент [12] при 1677°C .

Зависимость $\Delta H_{\text{см}}$ от состава подтверждает, что расплавы Fe-Nb-Si и Fe-Nb-Al по своим свойствам далеки от идеальных и могут быть отнесены к растворам с сильным межчастичным взаимодействием в жидком состоянии.

Цитируемая литература

1. Друинский М.И., Жучков В.И. Получение комплексных ферросплавов из минерального сырья Казахстана. Алма-Ата, 1988. – 208 с.
2. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. Пер. с англ. Под ред. Петровой Л.А. М., 1985. - 184 с.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3-х т. Т.2. Под общ. ред. Н.П.Лякишева. М., 1997. - 1024 с.
4. Vejarano J.M.Z., Gama S., Ribeiro C.A., Effenberg G., Santos C. // Z. Metallkunde. 1991. Bd.82. № 8. S.615-620.

5. Bejarano J.M.Z. etc. // Metallkunde. 1993. Bd.84. № 3. S.160-164.
6. Goldsmidt H.J. // J. of the Iron and Steel Inst. 1960. V.194. № 2. P.169-180.
7. Raman A. // Z. Metallkunde. 1966. Bd.57. № 7. S.535-540.
8. Пастухов Э.А., Ватолин Н.А., Лисин В.Л., Денисов В.М., Качин С.В. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. Екатеринбург, 2003. - 353 с.
9. Павлов В.В. Затвердевание и его молекулярная модель. М., 1985. - 200 с.
10. А.с. № 1056014 СССР. Способ определения теплоты образования сплавов / Л.М.Романов, Л.Я.Козлов, Е.В.Рожкова, О.М.Романов // Открытия. Изобретения. 1983. № 43. С.129.
11. Iguchi Y.etc.//J.of the Iron and Steel Inst.of Japan. 1987. V.68. № 6. P.633-640.
12. Судавцова В.С., Шаркина Н.О. // Расплавы. 1991. № 4. С.110-112.
13. Malaman B. etc. // J. Less-Common Metals. 1982. V.87. № 1. P.31-43.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Измерена кинематическая вязкость расплавов Fe-Nb (0 - 60 ат.% Nb). Область составов 15 - 60 ат.% Nb исследована впервые. Установлено, что вязкость расплавов увеличивается с ростом концентрации ниобия и при 50 ат.% Nb в ~ 2 раза превышает вязкость железа. Наблюдается корреляция изотерм ν с диаграммой состояния Fe-Nb. На поллитерамах вязкости железа при -1630°C и доэвтектических (<12 ат.% Nb) расплавов при -1575°C обнаружены отклонения от монотонного хода - скачки и изломы, отражающие изменения в структуре ближнего порядка расплавов.

2. В опытах по визкозиметрии по температурной зависимости декремента затухающих крутильных колебаний определены температуры ликвидуса и солидуса сплавов Fe-Nb (0 - 60 ат.% Nb). В интервале 40 - 60 ат.% Nb, где вид диаграммы Fe-Nb окончательно не установлен, подтверждается перитектическое превращения при 1530°C , эвтектика (1500°C , ~59 ат.% Nb), а также отсутствие устойчивого соединения Fe_2Nb_3 , что позволяет рекомендовать диаграмму Fe-Nb авторов [4,5] как наиболее достоверную.

3. Впервые получены температурные зависимости плотности и поверхностного натяжения расплавов Fe-Nb. Плотность монотонно растет с увеличением концентрации Nb, изотерма ρ описывается полиномом третьей степе-

ни. Отрицательное отклонение мольных объемов от идеального раствора свидетельствует об усилении взаимодействия между компонентами в расплаве ($\epsilon_{\text{Fe-Fe}} < \epsilon_{\text{Fe-Nb}} > \epsilon_{\text{Nb-Nb}}$).

4. В системах Fe-Nb-Si и Fe-Nb-Al определены границы двухфазных областей "твердое-жидкое" для сплавов с постоянным отношением мольных долей $X_{\text{Fe}}:X_{\text{Nb}} = 5:1$, $X_{\text{Fe}}:X_{\text{Si}} = 3:4$ и $X_{\text{Fe}}:X_{\text{Al}} = 3:2$. Температуры солидуса сплавов Fe-Nb-Si и Fe-Nb-Al измерены впервые. Результаты, полученные по температурам ликвидуса, существенно дополнили и уточнили имеющуюся в литературе информацию. В системе Fe-Nb-Si выявлена область тугоплавких составов ($t_L > 1600^\circ\text{C}$ при 10-35 ат. % Si и $X_{\text{Fe}}:X_{\text{Nb}} = 5:1$), подтверждается существование интерметаллида с температурой плавления 1740°C вблизи эквимольного состава (FeNbSi).

5. Впервые измерены плотность, поверхностное натяжение и кинематическая вязкость расплавов Fe-Nb-Si и Fe-Nb-Al. Плотность в тройных системах монотонно увеличивается с ростом содержания ниобия и снижается при добавлении алюминия (или кремния). Системы Fe-Nb-Si и Fe-Nb-Al демонстрируют отрицательное отклонение свойств от уровня идеальных растворов и характеризуются сильным взаимодействием разноименных атомов. Концентрационные зависимости вязкости (изотермы и линии равного перегрева) имеют экстремальные точки, в системе Fe-Nb-Si области тугоплавких составов (10-35 ат. % Si при $X_{\text{Fe}}:X_{\text{Nb}} = 5:1$) соответствуют максимальные значения вязкости и поверхностного натяжения.

6. Впервые исследованы кинетические закономерности процесса окисления жидких сплавов Fe-Nb, Fe-Nb-Si и Fe-Nb-Al на воздухе. В большинстве случаев наблюдался диффузионный режим процесса. Расплавы Fe-Nb склонны к интенсивному окислению с образованием оксидов $4\text{FeO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{FeO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ и NbO_2 . Увеличение содержания ниобия в расплаве приводит к его преимущественному окислению. Введение алюминия в сплавы не дает защиты от окисления ниобия, в оксидной фазе наряду с $\text{FeO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ и Al_2O_3 образуется соединение AlNbO_4 . Установлено, что при окислении расплавов Fe-Nb-Si на воздухе кремний предотвращает переход

ниобия в оксидную фазу, что способствует снижению потерь ниобия в процессе легирования.

7. Расчет энтальпий смешения расплавов Fe-Nb с помощью уравнений, связывающих $\Delta H_{см}$ с динамической вязкостью раствора и чистых компонентов показал хорошую сходимость с экспериментом при использовании формул, полученных в [9, 10]. Уравнение Мелвина-Хьюза не подходит для данной системы.

8. На основании изучения комплекса структурно-чувствительных свойств установлено, что расплавы Fe-Nb, Fe-Nb-Si и Fe-Nb-Al относятся к системам с сильным межчастичным взаимодействием, причем наблюдается корреляция физико-химических свойств с диаграммами состояния систем. Анализ особенностей концентрационных зависимостей вязкости (изотерм и линий равного перегрева), энергии активации вязкого течения и энтальпий смешения расплавов Fe-Nb, Fe-Nb-Si и Fe-Nb-Al свидетельствует о наследовании расплавом особенностей структуры твердых сплавов вблизи ликвидуса и об образовании в жидкости ассоциатов, подобных по составу интерметаллидам фазовых диаграмм.

9. Проведенное исследование физико-химических свойств дает возможность выбора в системах Fe-Nb-Si и Fe-Nb-Al составов ниобийсодержащих ферросплавов с оптимальным для процесса микролегирования уровнем плотности (5-7,5 кг/м³), низкой вязкостью и окисляемостью, с температурами плавления, не превышающими температуру обрабатываемого металла, или составов с низкими температурами солидуса. В качестве ферросплавов в двойной системе Fe-Nb можно рекомендовать околоэвтектические составы - 10-25 мас.% Nb и 65-72 мас.% Nb.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Корчемкина Н.В., Ченцов В.П. Плотность и поверхностное натяжение расплавов железо-ниобий // Научн. сообщ. IV Всесоюз. конф. по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Свердловск, 1980, Ч. II. С.256-258.
2. Ватолин Н.А., Корчемкина Н.В., Жучков В.И. Плотность, поверхностное

- натяжение и вязкость расплавов железо-ниобий-кремний // Научн. сообщ. IV Всесоюз. конф. по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Свердловск, 1980. Ч.II. С.259-261.
3. Ватолин Н.А., Корчемкина Н.В., Жучков В.И. Влияние кремния и алюминия на плотность сплавов для микролегирования стали ниобием // Современные проблемы создания высококачественных сталей и уменьшения отходов в черной металлургии: тез. докл. Всесоюз. научн.-техн. конф. М., 1981. С.86-87.
 4. Корчемкина Н.В., Жучков В.И., Овчинникова Л.А., Серебрякова А.В. Кинетические закономерности окисления расплавов железо-ниобий с добавками кремния и алюминия // V Всесоюз. конф. по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов: тез. научн. сообщ. Свердловск, 1983. Ч.2. С.265-267.
 5. Корчемкина Н.В., Бурлака Г.В. Вязкость расплавов железо-ниобий // V Всесоюз. конф. по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов: тез. научн. сообщ. Свердловск, 1983. Ч.2. С. 271-273.
 6. Корчемкина Н.В., Ватолин Н.А., Жучков В.И. Физико-химическое исследование ниобийсодержащих металлических расплавов // VI Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу: тез. докл. М., 1983. С.154.
 7. Корчемкина Н.В., Ватолин Н.А. Свойства эвтектических расплавов Fe-Nb // Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа: тез. докл. III Всесоюз. научн. конф. Днепропетровск 1986. Ч.I. С.114-115.
 8. Корчемкина Н.В. Влияние кремния и алюминия на свойства расплавов железо-ниобий // VI Всесоюз. конф. по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов: тез. научн. сообщ. Свердловск, 1986. Ч.2. С.383-386.
 9. Завьялов А.Л., Жучков В.И., Корчемкина Н.В. Окисление жидких ниобийсодержащих сплавов // Расплавы, 1993, № 3, с.16-21.
 10. Шуняев К.Ю., Ильиных Н.И., Корчемкина Н.В., Ватолин Н.А., Моисев Г.К. Теоретический анализ поведения термодинамических характеристик смешения жидких сплавов системы железо-ниобий // Компьютерное

моделирование расплавов и стекол: 4-й Рос. сем. Курган, 1998. С.13-14.

11. Ильиных Н.И., Лисин В.Л., Корчемкина Н.В., Шуняев К.Ю. Термодинамика сплавов железо-ниобий // Расплавы. 1999. № 3. С.3-8.
12. Ватолин Н.А., Корчемкина Н.В., Жучков В.А., Овчинникова Л.А. Влияние кремния и алюминия на кинетику окисления расплавов железо-ниобий // Оксиды. Физико-химические свойства: сборник трудов V Всерос. научн. конф. Екатеринбург, 2000. С.117-120.
13. Корчемкина Н.В., Ватолин Н.А., Шуняев К.Ю., Печищева Н.В. О диаграмме состояния системы железо-ниобий // Структура и свойства металлических и шлаковых расплавов: труды X Рос. конф. Екатеринбург, 2001. Т.2. С.130-134.
14. Корчемкина Н.В., Ватолин Н.А., Лисин В.Л., Шуняев К.Ю., Ченцов В.П. Вязкость и диаграмма состояния системы железо-ниобий // Расплавы, 2002. № 5. С.3-9.
15. Shunyaev K.Yu., Korchemkina N.V., Lisin V.L., Chentsov V.P., Pechischeva N.V. The iron - niobium phase diagram and the viscosity of liquid alloys in this system // Proc. of the Second Inter. Conf. on Mathematical Modelling and Simulation of Metal Technologies. Israel, Ariel, 2002. P.1.58 – 1.64.
16. Корчемкина Н.В., Шуняев К.Ю., Лисин В.Л. Свойства расплавов железо-ниобий-кремний // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: труды 6-го Рос. сем. Курган, 2002. С.53-54.
17. Корчемкина Н.В. Оценка энтальпий смешения по экспериментальным данным о кинематической вязкости и плотности расплавов железо-ниобий-кремний (алюминий) // Структура и свойства металлических и шлаковых расплавов: труды XI Рос. конф. Екатеринбург, 2004. Т.2. С.130-134.
18. А.с. № 1138426 СССР. Сплав для микролегированной стали / В.И.Жучков, Н.А.Ватолин, А.В.Елютин, Е.И.Арзамасцев, И.Х.Ромазан, И.Я.Винокуров, С.Г.Рыскина, В.Л.Егоров, А.Л.Завьялов, В.Я.Камышев, Ю.Б.Мальцев, Н.В.Корчемкина //опубликовано в БИ, 1985. № 5. С.80.

Корчемкина Надежда Васильевна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗО-НИОБИЙ,
ЖЕЛЕЗО-НИОБИЙ-КРЕМНИЙ И ЖЕЛЕЗО-НИОБИЙ-АЛЮМИНИЙ**

Автореферат

Подписано в печать 30.05.06. Формат 60×84 1/16.

Усл. печ. л. 2. Тираж 100. Заказ №84.

Размножено с готового оригинал-макета в типографии
"Уральский центр академического обслуживания"
620219. г.Екатеринбург, ул.Первомайская, 91.

