



ISSN 0869-5733

Институт
металлургии и материаловедения
им. А. А. Байкова

МЕТАЛЛЫ

2023 6





ISSN 0869-5733

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

МЕТАЛЛЫ

2023 **6**



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

Подписка на журнал осуществляется по объединенным каталогам «Пресса России» агентства «Книга-Сервис», **индекс 70358**, или непосредственно в редакции журнала.

МЕТАЛЛЫ

№6

НОЯБРЬ—ДЕКАБРЬ • 2023

Журнал основан

в январе 1959 года.

Выходит 6 раз в год

Москва • „ЭЛИЗ“

Москва • ООО „Объединенная редакция“

СОДЕРЖАНИЕ

- Агафонов Д.Г., Садыхов Г.Б., Олюнина Т.В.** Некоторые особенности дробного осаждения редкоземельных металлов и марганца из солянокислотных растворов карбонатом аммония 3
- Заблокая Ю.В., Анисонян К.Г., Садыхов Г.Б., Копьев Д.Ю., Литвинова И.С.** Изучение кинетических закономерностей солянокислотного выщелачивания шлама кварц-лейкоксовых песчанников 9
- Попов Н.Н., Пресняков Д.В., Рыжов И.С., Костылева А.А.** Влияние термической обработки на механические и термомеханические характеристики сплава $Ti_{50}Pd_{30}Ni_{20}$ с высокотемпературным эффектом памяти формы 17
- Лукин Е.И., Ашмарин А.А., Банных И.О., Бецофен С.Я., Блинов Е.В., Севальнев Г.С., Черенок Д.В., Быкадоров А.Н.** Исследование влияния величины обжатия при холодной прокатке на фазовый состав, текстуру и остаточные напряжения в стали 20Х15АНЗМД2 26
- Копылов В.И., Чувильдеев В.Н., Грязнов М.Ю., Шотин С.В., Нохрин А.В., Лихницкий К.В., Чегуров М.К., Пирожникова О.Э.** Исследование прочности, релаксационной и коррозионной стойкости ультрамелкозернистой аустенитной стали 08Х18Н10Т, полученной методом РКУ-прессования. III. Деформационное поведение при повышенных температурах 35
- Иванов Ю.Ф., Порфирьев М.А., Громов В.Е., Крюков Р.Е., Шлярова Ю.А.** структурно-фазовые состояния в головке рельсов специального назначения после длительной эксплуатации 53
- Гамин Ю.В., Кин Т.Ю., Галкин С.П., Махмуд Альхадж Али А., Карашаев М.М., Падалко А.Г.** Анализ эволюции микроструктуры сплава Co-28Cr-6Mo в процессе горячей деформации 59
- Бусурина М.Л., Боярченко О.Д., Захаров К.В., Андреев Д.Е., Морозов Ю.Г., Сычев А.Е.** Синтез, структура и магнитные свойства сплава на основе 2Ni-Al-Mn 65
- Филиппов К.С., Анучкин С.Н., Александров А.А.** Исследование объемных и поверхностных свойств расплавов никеля, содержащих примесь олова 71
- Бодрова Л.Е., Гойда Э.Ю., Шубин А.Б., Федорова О.М.** Взаимодействие дисперсного кобальта с расплавом меди в условиях низкочастотной вибрации 81
- Насакина Е.О., Сударчикова М.А., Баикин А.С., Мельникова А.А., Михайлова А.В., Дормидонтов Н.А., Прокофьев П.А., Конушкин С.В., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г.** Влияние отжига на структуру поверхностных слоев диоксида церия, полученных методом магнетронного распыления 90
- Гейдаров А.А., Аббасова Н.И., Джаббарова З.А., Ибрагимов А.А., Алышанлы Г.И.** Кинетические и термодинамические исследования удаления ионов железа (III) из водных растворов смолой Dowex G-26(H) 98
- Алфавитный указатель 105

УДК 669.85/86+669.74

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДРОБНОГО ОСАЖДЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И МАРГАНЦА ИЗ СОЛЯНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ КАРБОНАТОМ АММОНИЯ¹

©2023 г. Д.Г. Агафонов, Г.Б. Садыхов, Т.В. Олюнина

*ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
E-mail: agaonov-1802@mail.ru**Поступила в редакцию 13 июня 2023 г.**После доработки 2 августа 2023 г. принята к публикации 24 августа 2023 г.*

Рассмотрена возможность применения дробного осаждения редкоземельных металлов (РЗМ) и марганца из солянокислотных растворов карбонатом аммония. Выявлены особенности поведения элементов при осаждении, что необходимо знать для получения селективных концентратов РЗМ и марганца. Установлено, что при pH 5,25 в осадок переходит 85% $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$ (в формуле оксида ΣTR — принятое международное обозначение РЗМ) и их содержание составляет 60,5%. В марганцевый концентрат при pH 5,25—7,4 извлекается 92% марганца и содержание MnO в нем достигает 70,7%. Отмечено, что из-за сложного химического состава раствора для получения качественных селективных концентратов процесс дробного осаждения необходимо вести в три стадии: на первой стадии в виде кек осадить железо и торий; на второй и третьей стадии — соответственно РЗМ и марганец. Это позволяет получить дезактивированные концентраты в виде карбонатов, пригодных для дальнейшего извлечения РЗМ и марганца известными способами.

Ключевые слова: дробное осаждение; солянокислотный раствор; карбонат аммония; редкоземельные металлы; марганец; железо-ториевый кек.

Потребление редкоземельных металлов (РЗМ) возрастает примерно на 10% в год. Это связано с увеличением объема производства электромобилей, ветряных генераторов, электронных устройств, военно-космической техники и другой высокотехнологичной продукции, где РЗМ находят особое применение [1]. Однако внутреннее потребление РЗМ в России не превышает 1,5 тыс. т в год (1% от мирового), что ставит под угрозу технологическое развитие страны и ее национальную безопасность. При наличии огромных запасов РЗМ собственная добыча редкометалльного сырья на территории РФ ведется только на Ловозерском месторождении лопаритовых руд [2]. В связи с этим правительством РФ была сформирована стратегия развития отрасли редких металлов на период до 2035 г., которая направлена на создание сырьевой базы РЗМ от добычи до производства готовой продукции, а также на увеличение

внутреннего потребления и снижение зависимости от импорта [3].

Одним из приоритетных природных источников для развития редкометалльной промышленности является Чуктуконское месторождение комплексных железо-марганец-редкометалльных руд (Красноярский край), запасы которого по оксидам РЗМ оцениваются в 3 млн. т (по категориям C_1 и C_2) при среднем содержании более 4% $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$ (сумма оксидов редких земель) преимущественно цериевой группы [4, 5]. Помимо РЗМ руда содержит большое количество ниобия (до 1,5% Nb_2O_5) и марганца (до 20% MnO), продукция из которых в России также находится в остром дефиците [6, 7].

Чуктуконские руды характеризуются высокой дисперсностью и исключительной сродненностью между минералами железа, марганца и РЗМ, что не позволяет получать селективные концентраты ниобия и РЗМ физическими методами обогащения [8]. Высокое содержание железа и фосфора в рудах Чуктуконского месторождения препятству-

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

ет применению гидрометаллургических способов их вскрытия. Поэтому для высокожелезистых ниобий-редкоземельных руд рекомендуется использование комбинированной пиро-гидрометаллургической схемы переработки с получением ниобий-титанового, марганцевого концентратов и РЗМ-концентратов, а также фосфористого чугуна.

В работе [9] показана эффективность процесса восстановительного обжига, при котором ниобий, РЗМ и марганец остаются в шлаке, а железо и фосфор извлекают из руды в виде высокофосфористого чугуна. Выявлены особенности солянокислотного выщелачивания фаз обогащенного редкометального шлака в атмосферных и автоклавных условиях, при котором РЗМ практически полностью извлекаются в раствор [10]. При этом возврат раствора на первую стадию выщелачивания значительно снижает расход соляной кислоты и упрощает осаждение редких земель из слабокислотных растворов методом нейтрализации (осаждения).

Известно, что в промышленных условиях РЗМ осаждают из азотно- или солянокислотных растворов, используя разные осадители:

осаждения, при реализации которого на I этапе будут осаждаться железо и торий в виде кека, на II этапе — редкие земли, а на этапе III — марганец.

Цель данного исследования — изучить особенности дробного осаждения РЗМ и марганца из растворов солянокислотного выщелачивания шлака после обжига руд Чуктуконского месторождения.

Материалы и методика исследования. Процесс осаждения РЗМ и марганца проводили на объединенных упаренных растворах, полученных после атмосферного и автоклавного солянокислотного выщелачивания редкометального шлака [9, 10]. По данным химического анализа помимо РЗМ и марганца в солянокислотном растворе содержалось 12,7 г/л алюминия; 6,1 г/л железа; 4,72 г/л кальция; 4,1 г/л стронция; 2,4 г/л бария, а также незначительное количество тория (табл. 1), что подтверждает целесообразность проведения дробного осаждения для селективного извлечения РЗМ и марганца.

В качестве осадителя использовали 20%-ный раствор карбоната аммония квалификации ч.д.а. Для интенсификации процесса

Таблица 1

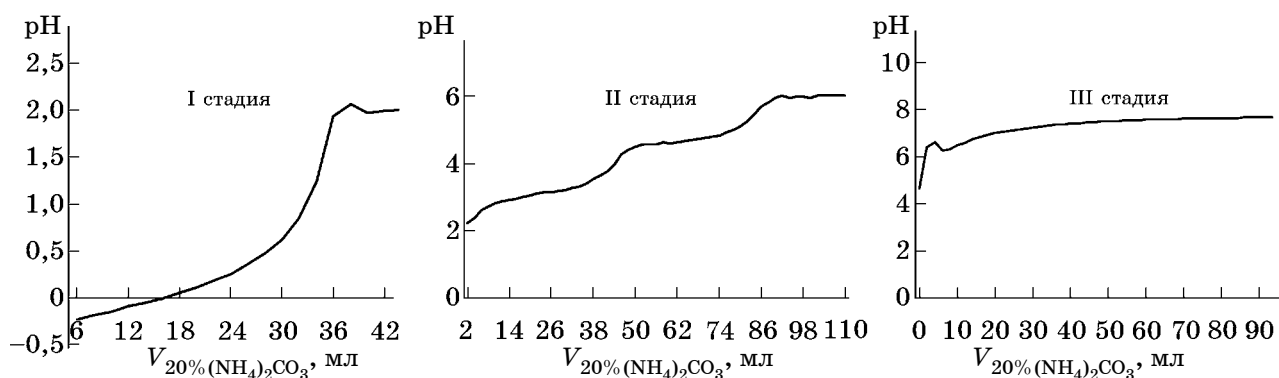
Исходный состав раствора после двухстадийного солянокислотного выщелачивания редкометального шлака

Концентрация, г/л, компонента															
La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Y	Al	Ba	Ca	Fe	Mg	Mn	Th	Sr	P
12,8	22,9	2,0	7,31	1,26	1,38	1,2	12,7	2,4	4,72	6,1	0,78	17,8	0,042	4,1	<0,01

тели: соли угольной кислоты (Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3) или щавелевую кислоту [11]. Так, например, на Соликамском магниевом заводе (ОАО «СМЗ», г. Соликамск) карбонат натрия использовался для осаждения РЗМ из дезактивированных хлоридов, а на производстве ГК «Скайград» (ООО «ЛИТ», г. Королёв) внедрен процесс осаждения РЗМ из азотнокислотных растворов карбонатом аммония [12].

Следует учитывать то, что при солянокислотном выщелачивании чуктуконского шлака в раствор вместе с РЗМ и марганцем будут переходить алюминий, железо, торий, кальций, барий и стронций. Поэтому получение качественных продуктов в виде селективных концентратов РЗМ и марганца вероятно при использовании метода дробного

осаждение проводили в стеклянном реакторе с магнитной мешалкой при температуре 55—60 °С. Карбонат аммония подавали постепенно и дозированно через бюретку, находящуюся непосредственно над стеклянным реактором. Одновременно кислотность раствора контролировали с помощью рН-метра HANNA. Для коагуляции выпавшего осадка раствор подогревали до 80 °С и в течение 15—20 мин выдерживали при постоянном перемешивании без подачи осадителя. Маточные растворы после стадий осаждения I и II упаривали до определенного объема для повышения концентрации компонентов. Отфильтрованные осадки, полученные после каждой стадии осаждения, исследовали методом химического анализа для определения количественного состава компо-



Фиг. 1. Влияние добавки осадителя на pH раствора при дробном (трехстадийном) осаждении 20%-ным раствором карбоната аммония

нентов и распределения элементов между стадиями осаждения.

Результаты исследования и их обсуждение. На фиг. 1 приведены зависимости влияния добавки раствора осадителя на показатель pH-осаждения на каждой из трех стадий. Исходный упаренный раствор имел достаточно высокую кислотность среды (pH=0,34). По мере добавления осадителя pH раствора начинает заметно повышаться. Замедление роста и стабилизация pH раствора — свидетельство начала осаждения элементов, а резкое повышение pH указывает на его окончание. В целом для дробного осаждения элементов из 150 мл солянокислотного раствора израсходовано около 250 мл 20%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Изначально первую стадию осаждения проводили до pH2,0, при этом планировалось осадить железо и торий для дезактивации солянокислотного раствора. Для достижения этого показателя pH потребовалось более 38 мл 20%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. При этом количество осадителя было израсходовано на нейтрализацию раствора, который приобрел темно-красный оттенок с образованием хлопьевидного осадка. После фильтрации и сушки осадок представляет собой кек коричневого цвета. По данным химического анализа в кеке содержится 49,3% Fe_2O_3 и 1,1% ThO_2 . Исходя из результатов теоретических расчетов по извлечению тория из раствора в осадок, весь торий полностью осаждается до pH2,0. Таким образом, на первой стадии можно получить дезактивированные растворы, содержащие РЗМ и марганец. При реализации процесса в промышленных масштабах железо-ториевый кек необходимо направлять в пункт захоронения радиоактивных отходов.

Область осаждения карбонатов РЗМ в виде аморфных или кристаллических осадков находится в пределах pH4,3—5,5 [13]. Поэтому для исключения потерь РЗМ II стадию осаждения проводили до pH6,0. Общий расход $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ для осаждения карбонатов РЗМ составил 100 мл (128% мол. от СНК).

По результатам химического анализа установлено, что в осадке находится до 17,53% Al_2O_3 , 3,85% Fe_2O_3 и 12,99% MnO (табл. 2). При этом выявлено, что в области pH2,0—6,0 вместе с РЗМ осаждаются около 70% марганца, и только 30% этого элемента — в области pH6,0—7,6. Это связано с окислением марганца до Mn^{4+} , в результате чего на поверхности раствора образуется коричневая пленка. Что касается РЗМ, то они полностью осаждаются до pH6,0 (см. табл. 2). Суммарное содержание всех карбонатов РЗМ, осажденных при pH2,0—6,0, составило около 45% массы осадка, из которых 49% приходится на CeO_2 , 25% — на La_2O_3 , 15% — на Nd_2O_3 , 4% — на Pr_2O_3 , 3% — на Y_2O_3 . Марганцевый осадок содержит в себе до 37% MnO , 25% CaO и 23,5% SrO .

Для улучшения показателей распределения марганца проведено повторное исследование по дробному осаждению карбонатом аммония. Для этого нейтрализацию растворенного в 20%-ном растворе HCl осадка карбонатов РЗМ, выделившегося при pH2,0—6,0, доводили до pH5,25. Далее осаждение вели до pH7,4 для снижения содержания примесей в получаемом карбонате марганца. Химический анализ карбонатов показал, что содержание марганца в редкоземельном осадке снижается с 13 до 1,2% MnO , а в марганцевом, наоборот, увеличивается с 37 до 70,7% MnO (табл. 3). При этом 92% марганца переходит в осадок третьей стадии.

Таблица 2

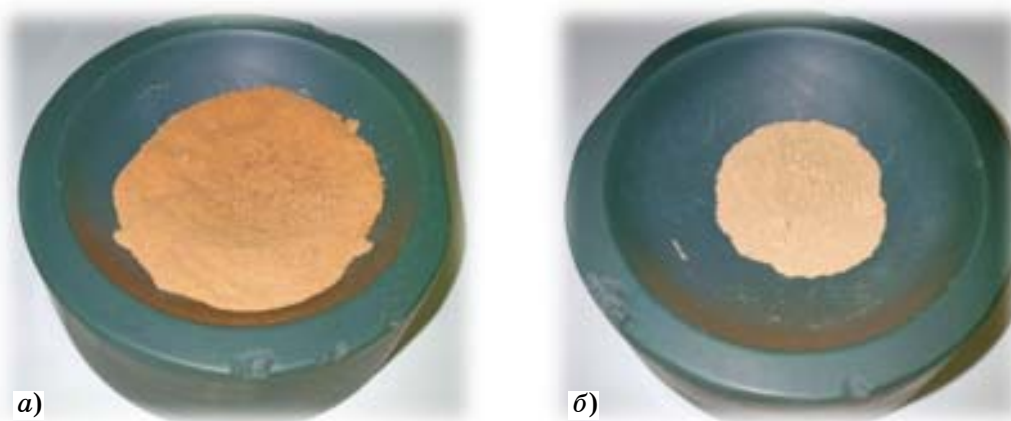
**Химические составы осадков и распределение компонентов
при pH2,0—6,0 и в области pH6,0—7,6**

Компонент	Содержание, мас. %		Распределение, мас. %	
	pH2,0—6,0	pH6,0—7,6	pH2,0—6,0	pH6,0—7,6
CeO ₂	21,81	—	100	—
La ₂ O ₃	11,07	—	100	—
Nd ₂ O ₃	6,70	—	100	—
Pr ₂ O ₃	1,67	—	100	—
Y ₂ O ₃	1,39	—	100	—
Sm ₂ O ₃	0,82	—	100	—
Gd ₂ O ₃	0,80	—	100	—
MnO	12,99	37,02	70,4	29,6
Al ₂ O ₃	17,53	<0,10	99,9	0,1
SiO ₂	0,32	<0,10	95,9	4,1
Fe ₂ O ₃	3,85	1,55	94,4	5,6
CaO	1,47	25,10	28,3	71,7
SrO	0,77	23,52	14,6	85,4
BaO	0,75	11,11	30,8	69,2
SO ₃	0,11	<0,01	98,5	1,5
TiO ₂	0,07	<0,01	98,0	2,0
MgO	<0,05	0,94	26,8	73,2

Таблица 3

**Химические составы осадков и распределение компонентов
при pH до 5,25 и в области pH5,25—7,4**

Компонент	Содержание, мас. %		Распределение, мас. %	
	pH до 5,25	pH5,25—7,4	pH до 5,25	pH5,25—7,4
CeO ₂	28,83	5,82	96,4	3,6
La ₂ O ₃	13,64	5,97	91,8	8,2
Nd ₂ O ₃	11,81	1,27	97,75	2,25
Pr ₂ O ₃	2,07	—	100	—
Y ₂ O ₃	1,80	0,26	97	3
Sm ₂ O ₃	1,26	—	100	—
Gd ₂ O ₃	1,08	—	100	—
MnO	1,21	70,69	8	92
Al ₂ O ₃	25,60	1,46	99,95	0,05
SiO ₂	0,15	0,21	38,5	61,5
Fe ₂ O ₃	4,38	2,82	88,9	11,1
CaO	0,05	6,63	28,6	71,4
SrO	0,02	1,96	3,2	96,8
BaO	<0,01	2,55	2,4	97,6
SO ₃	0,23	0,14	90,9	9,1



Фиг. 2. Внешний вид порошков карбонатов РЗМ (а) и марганца (б)

Однако вместе с тем при снижении рН до 5,25 примерно до 15% $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$ (сумма оксидов редких земель) остается в марганцевом продукте, что в дальнейшем приведет к неизбежной их потере. Следовательно, для улучшения показателей распределения РЗМ необходимо повысить рН-осаждения на второй стадии до 5,4—5,5. Осадки второй и третьей стадий представляют собой хорошо фильтруемые аморфные порошки (фиг. 2) соответственно светло-оранжевого и кремового оттенков.

Помимо этого в полученном РЗМ-концентрате содержится большое количество Al_2O_3 (около 25%). Установлено, что удаление алюминия из РЗМ-остатка возможно путем щелочной обработки разбавленными растворами NaOH с переводом алюминия в раствор в виде алюмината натрия, пригодного для дальнейшего получения из него конечной продукции. Применение данного процесса позволит намного улучшить качество концентрата РЗМ в виде их карбонатов, а также повысить комплексность переработки чулуконской руды.

Стоит отметить, что железо также присутствует в продуктах второй и третьей стадий осаждения в достаточно большом количестве. Оно распределяется по всем стадиям дробного осаждения и, следовательно, загрязняет промежуточные продукты. Вероятно, для минимизации содержания оксидов железа следует повысить рН-осаждения первой стадии с 2 до 3,5, в результате чего заметно улучшится качество получаемых карбонатов РЗМ и марганца, пригодных для их дальнейшего извлечения.

Маточный раствор, полученный после трехстадийного осаждения, может быть на-

правлен на извлечение бария с последующей регенерацией используемого карбоната аммония при добавлении гашеной извести. Выделяющийся аммиак может быть регенерирован в виде карбоната аммония путем поглощения водой при пропускании углекислого газа. Полученный раствор карбоната аммония возвращается в процесс дробного осаждения РЗМ и марганца из солянокислотного раствора. Отработанный раствор хлорида кальция можно направить на получение гранулированного хлористого кальция, который широко применяется в строительстве, нефтяной, химической и других областях промышленности.

Другим вариантом утилизации раствора хлорида кальция может быть регенерация соляной кислоты путем добавления в раствор необходимого количества серной кислоты. При этом кальций выделяется в осадок в виде гипса. Раствор соляной кислоты после отделения гипса возвращается на процесс выщелачивания редкоземельного шлака. Гипс направляется на производство строительных материалов.

Выводы. 1. Исследован процесс осаждения РЗМ (редкоземельные металлы) и марганца карбонатом аммония из растворов, полученных при выщелачивании соляной кислотой ниобий-редкоземельного шлака, в широком интервале рН (от –0,3 до 7,6). Установлено, что из-за сложного химического состава солянокислотного раствора дробное осаждение необходимо проводить в три стадии. На первой стадии происходит осаждение железа и тория в виде кека, на второй и третьей стадиях — осаждение карбонатов РЗМ и марганца, в которых содержится соответственно около 60,5% $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$ и 70,7%

MnO. При этом при кислотности до pH5,25 в осадок извлекается около 85% редких земель, а при pH5,25—7,4 осаждается 92% марганца.

2. Отмечены особенности поведения некоторых элементов-примесей при осаждении, в частности, железа и алюминия. Установлено, что для наиболее полного осаждения железа из солянокислотного раствора необходимо повысить pH-осаждения первой стадии до 3,5, а для удаления алюминия из РЗМ-осадка предлагается обработка разбавленными растворами NaOH.

3. Выявлено, что при снижении pH-осаждения второй стадии до 5,4—5,5 можно улучшить показатели распределения РЗМ и марганца и получить высококачественные дезактивированные продукты осаждения в виде смешанных карбонатов РЗМ, которые можно направить на экстракционное разделение с получением их индивидуальных металлов или оксидов, а также марганцевого концентрата, пригодного для получения металлического марганца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поляков, Е.Г., *Металлургия редкоземельных металлов* / Е.Г. Поляков, А.В. Нечаев, А.В. Смирнов. — М. : Metallurgizdat, 2018. 732 с.
2. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2021 году». — М. : Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации, 2022. 626 с.
3. Государственная программа Российской Федерации «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности». Подпрограмма 15. Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов. URL: <https://sudact.ru/law/rasporiazhenie-pravitelstva-rf-ot-29082013-n-1535-r/gosudarstvennaia-programma-rossiiskoi-federatsii-razvitie/podprogramma-15/> (дата обращения 18.05.2023).
4. Сердюк, С.С. Красноярский кластер — стратегический приоритет развития редкометалльной промышленности России / С.С. Сердюк, В.Г. Ломаев, В.И. Кузьмин, Г.Л. Пашков, В.Ф. Шабанов, В.Ф. Павлов, С.Н. Мамонов // *Журн. СФУ. Техника и технологии*. 2015. №7. С.816—834.
5. Ломаев, В.Г. Полупромышленные технологические испытания руд Чуктуконского месторождения. Отчет с подсчетом запасов Чуктуконского месторождения по состоянию на 01.01.2006 г. / В.Г. Ломаев, В.И. Кузьмин // *Гос. рег. №16-01-51/21. Кн.1. Красноярск. 2006. С.65—69.*
6. METALLPLACE. Ниобиевая загадка : как обеспечить им российских сталеваров? URL: https://metallplace.ru/news180423_8/ (дата обращения 18.05.2023).
7. METALLPLACE. Марганцевая независимость : задача с тремя неизвестными. URL: https://metallplace.ru/news150523_7/ (дата обращения 18.05.2023).
8. Кузьмин, В.И. Состав и структурные особенности редкометалльных руд Чуктуконского месторождения / В.И. Кузьмин, Н.В. Гудкова, Д.В. Кузьмин, А.М. Жижаев, Г.Н. Бондаренко, М.А. Мулагалеева, А.С. Романченко // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2018. №18. С.157—166.
9. Садыхов, Г.Б. Исследования по восстановительному обжигу ниобий-редкоземельных руд Чуктуконского месторождения с получением фосфористого чугуна и ниобий-редкоземельного шлака / Г.Б. Садыхов, Д.Ю. Копьев, Д.Г. Агафонов, Т.В. Олюнина, К.Г. Анисонян, Е.Н. Левченко // *Металлы*. 2020. №3. С.3—13. — (G.B. Sadykhov, D.Yu. Kop'ev, D.G. Agafonov, T.V. Olyunina, K.G. Anisonyan, E.N. Levchenko, «Reducing Roasting of the Niobium-REM Ores of the Chuktukon Deposit with the Production of Phosphorus Cast Iron and Niobium-REM Slag». *Russian Metallurgy (Metally)*. 2020. №5. P.507—516.)
10. Садыхов, Г.Б. Особенности солянокислотного разложения ниобий-редкоземельного шлака, полученного при восстановительном обжиге редкоземельной руды Чуктуконского месторождения / Г.Б. Садыхов, Д.Ю. Копьев, Д.Г. Агафонов, Т.В. Олюнина, К.Г. Анисонян // *Металлы*. 2021. №4. С.3—10. — (G.B. Sadykhov, D.Yu. Kop'ev, D.G. Agafonov, T.V. Olyunina, K.G. Anisonyan, «Hydrochloric Acid Decomposition of the Niobium-Rare-Earth Slag Produced by Reducing Roasting of the Rare-Earth Ore from the Chuktukon Deposit». *Russian Metallurgy (Metally)*. 2021. №7. P.809—815.)
11. Gupta, C.K. Extractive metallurgy of rare earths / C.K. Gupta, N. Krishnamurthy. — [S.l.] : CRC PRESS, 2005. 484 p.
12. Пат. 2693176 RU : МПК C01F 17/00, C01B 32/60. Способ получения карбонатов редкоземельных элементов / Геря В.О., Быданов Б.А., Алдушкин А.В. [и др.]. Заявл. 28.12.2018. Опубл. 01.07.2019.
13. Михайличенко, А.И. Редкоземельные металлы / А.И. Михайличенко, Е.Б. Михлин, Ю.Б. Патрикеев. — М. : Metallurgia, 1987. 232 с.

УДК 669.295

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СОЛЯНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ШЛАМА КВАРЦ-ЛЕЙКОКСЕНОВЫХ ПЕСЧАНИКОВ¹

©2023 г. Ю.В. Заблочкая, К.Г. Анисонян, Г.Б. Садыхов, Д.Ю. Копьев, И.С. Литвинова

*ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
E-mail: Nboxclear@gmail.com**Поступила в редакцию 14 марта 2023 г.**После доработки 18 июля 2023 г. принята к публикации 24 августа 2023 г.*

Исследована кинетика выщелачивания солянокислыми растворами в атмосферных условиях железосодержащего шлама, образующегося при обогащении кварц-лейкоксеновых песчаников. Полученные расчетом значения энергии активации указывают на две температурные области развития процессов выщелачивания шлама: при 40—70 °С — диффузионно-кинетическая ($E_{\text{акт}} = 35,79\text{—}36,56$ кДж/моль) и при 70—80 °С — кинетическая ($E_{\text{акт}} = 48,68$ кДж/моль). Выявлен ступенчатый характер вскрытия шлама при выщелачивании из него железосодержащих минералов, что обусловлено последовательным развитием процессов разложения сидерита и гематита, а также изменением скорости процесса по мере насыщения раствора ионами железа.

Ключевые слова: кинетика; модель “сжимающегося объема”; кварц-лейкоксеновые песчаники; солянокислотное выщелачивание; сидерит; гематит; степень выщелачивания; шлам.

При обогащении кварц-лейкоксеновых песчаников Пижемского месторождения (республика Коми) в процессе дезинтеграции руды тонкодисперсная (<0,050 мм) часть минералов переходит в глинистую фракцию — в шлам [1, 2]. Выход шлама в зависимости от типа рудного пласта может достигать 15—30%. В шламе присутствуют глинистые минералы каолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и мусковит ($\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$), кварц, лейкоксен, ильменит и железосодержащие фазы, представленные сидеритом FeCO_3 и гематитом Fe_2O_3 или гётитом FeOOH (вторичные продукты изменения ильменита в гидротермальных условиях). Также в незначительном количестве присутствуют цирконий, ниобий и РЗМ (редкоземельные металлы) [1, 2]. Ильменит в шламе представлен в основном псевдобрукитом ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$) и другими железосодержащими продуктами изменения ильменита [3, 4]. Содержание TiO_2 в шламе колеблется в пределах от 3 до 5%, что достаточно высокое значение для потерь титана. Все это указывает на актуальность проблемы перера-

ботки шлама для доизвлечения титана и обеспечения комплексного использования песчаников Пижемского месторождения.

В шламе, выделенном при обогащении красноцветных песчаников, на долю сидерита и гематита приходится до 15%. Гематит распределен в ультрадисперсном виде по всему объему материала, что осложняет гравитационное разделение легких классов, представленных преимущественно глинистой фракцией. Сидерит представлен в виде поверхностных включений на зернах кварца или в виде их связки с титановыми минералами, что, в свою очередь, снижает эффективность магнитных способов обогащения с выделением ильменита [5]. Для удаления сидеритовой связки и ультрадисперсного гематита было предложено солянокислотное выщелачивание шламов в атмосферных условиях как наиболее целесообразный вариант для данного минерального состава [6, 7].

Как показано в работе [2], взаимодействие присутствующих в шламе железосодержащих минералов (сидерит, гематит) протекает в разных температурных интервалах, а при 90—100 °С фиксируется их полное растворение. Также отмечено, что разложение гли-

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

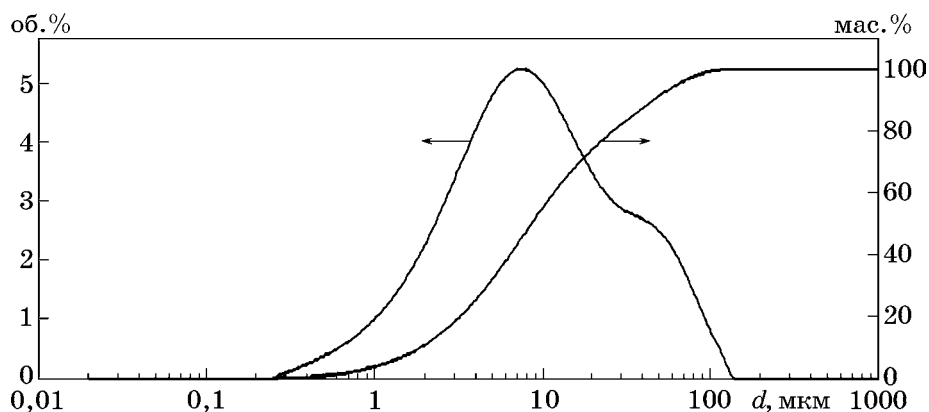
нистых минералов начинается в условиях выше 90 °С. При этом известно, что разложение каолинитов минеральными кислотами при атмосферном давлении протекает крайне медленно [8]. В связи с этим для возможности моделирования технологического процесса солянокислотного выщелачивания шламов необходимо уточнение кинетических закономерностей процесса и механизма растворения железосодержащих минералов в атмосферных условиях. Цель данной работы — изучение кинетики выщелачивания шламов солянокислыми растворами с определением зависимости скорости растворения от температуры, длительности процесса и концентрации HCl, а также лимитирующей стадии процесса растворения материала.

Материалы и методика исследований. В качестве объекта исследования использован железистый шлак, полученный в результате дешламации представительной пробы красноцветных кварц-лейкоксовых песчаников Пижемского месторождения. Химический состав шлака представлен в табл. 1. По данным гранулометрического анализа, выполненного методом лазерной дифракции на приборе Mastersizer 2000, средний размер d зерен исходного шлака 7—8 мкм (фиг. 1). При этом более 60% материала представлено классами крупности <10 мкм. Минимальный размер зерен 0,3 мкм.

В качестве реагента для выщелачивания проб шлака использовали солянокислые ра-

створы с концентрацией 5, 10, 15%. Учитывая особенности тонкодисперсной природы шлака выщелачивание проводили в интервале температур 40—80 °С при соотношении Т:Ж = 1:10. Процесс осуществляли в атмосферных условиях в стакане с магнитной мешалкой марки Heidolph с автоматическим контролем температуры ± 2 °С (датчик Pt1000), скорость перемешивания составляла 500 мин⁻¹. Степень вскрытия шлака (α) определяли при разной длительности процесса выщелачивания в диапазоне 5—60 мин. Выщелоченный материал фильтровали на вакуум-фильтре с промывкой горячей водой, затем сушили при температуре 100 °С. Как было показано в работе [2], при солянокислотной обработке шлака при температурах до 90 °С протекает разложение только сидерита и гематита, поэтому взвешиванием твердого остатка после выщелачивания и по потере массы от исходной определяли количество растворенного железосодержащего материала.

Результаты исследования и их обсуждение. На основе полученных экспериментальных данных выщелачивания в интервале температур 40—80 °С 15%-ным солянокислым раствором построены графики зависимости степени α вскрытия шлака солянокислыми растворами в ходе процесса при разных температурах (фиг. 2), на которых видна неоднозначность влияния температуры. Так, в области 40—60 °С вскрытие шла-

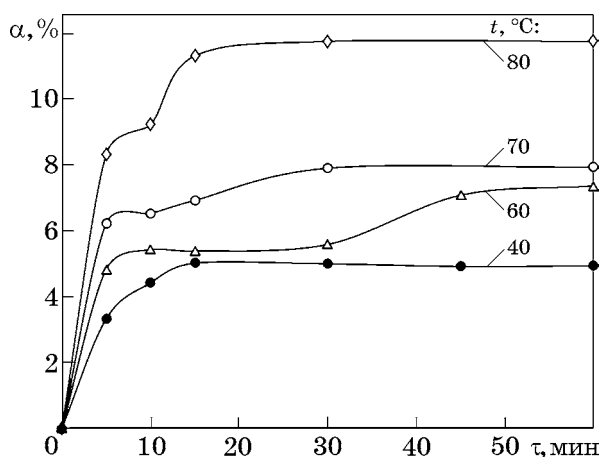


Фиг. 1. Распределение частиц шлака по размеру

Таблица 1

Химический состав шлака кварц-лейкоксовых песчаников

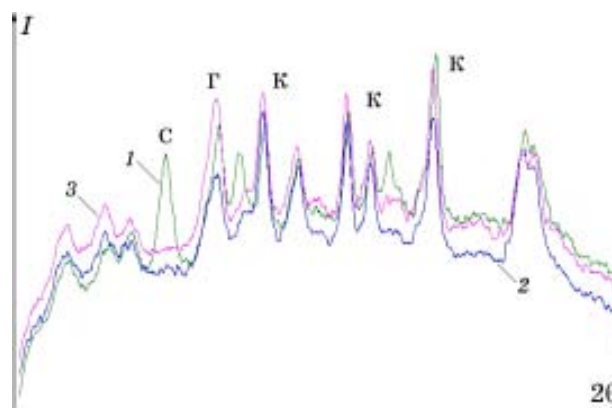
Содержание в шламе													
мас. %											ppm		
SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O _{3общ}	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	MnO	P ₂ O ₅	п.п.п.	Zr	Ce	Nd
52,97	2,91	11,63	18,57	0,13	0,77	4,45	0,28	0,041	0,13	7,86	435	213	43



Фиг. 2. Изменение степени вскрытия шлама (α) в ходе выщелачивания 15%-ным солянокислым раствором при разных температурах

ма в течение первых 30 мин практически не зависит от температуры. При увеличении длительности процесса до 60 мин отмечается ускорение процесса. При повышении температуры выщелачивания до 70—80 °C степень вскрытия шлама возрастает практически в 2 раза. Как было определено нами ранее в работе [2], при 60 °C в атмосферных условиях происходит практически полное разложение сидерита в солянокислом растворе, а максимальный перевод гематита в раствор достигается при температуре 80 °C, что подтверждается характером представленной зависимости на фиг. 2. Перегибы на кинетических кривых свидетельствуют о ступенчатом характере процесса, связанном с последовательными или параллельными реакциями разложения железосодержащих минералов — сидерита (FeCO_3) и гематита (Fe_2O_3), а также с индукционными периодами при переходе от одного этапа к следующему с менее растворимой формой в данных условиях выщелачивания. Разложение сидерита в процессе выщелачивания при температуре 60 °C подтверждается также рентгенофазовым анализом, его рефлекс на дифрактограммах твердых остатков, представленных на фиг. 3, отсутствует. На основе отмеченных зависимостей для более детального анализа механизма растворения железосодержащих минералов при выщелачивании шлама далее определили основные кинетические параметры в разных температурных областях.

Выщелачивание шламов солянокислыми растворами — гетерогенный процесс, протекающий в системе твердое тело—жидкость, т.е. частицы шлама, реагируя с кислотой, од-



Фиг. 3. Дифрактограммы исходного красноцветного шлама (1) и твердых остатков его выщелачивания, полученных при температурах 60 (2) и 80 °C (3): С — сидерит (FeCO_3), Г — глина ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); К — кварц (SiO_2)

новременно находятся в условиях гидродинамического взаимодействия между собой [9, 10, 11]. При выщелачивании полидисперсного материала объем (масса) его твердого вещества пропорционален изменению поверхности частиц во времени: $S(\tau) \sim f(1 - \alpha)$, где α — доля растворенного материала за время τ . При этом $f(1 - \alpha)$ — степенная функция массы шлама, оставшегося невыщелоченным, т.е. его поверхность составляет: $S = S_0(1 - \alpha)^\beta$ (здесь S_0 — исходная удельная поверхность; β — константа) [10, 11], а скорость выщелачивания — процесса, который является необратимым и не сопровождается образованием твердого продукта на поверхности исходного материала, определяется по уравнению:

$$d\alpha/d\tau = kC^n S = kS_0 C^n (1 - \alpha)^\beta, \quad (1)$$

где k — константа скорости реакции; C — концентрация реагента; n — порядок реакции по реагенту; S — поверхность твердой фазы, отнесенная к исходной массе (удельная поверхность).

Интегрируя уравнение (1) при $C = \text{const}$ и $\beta \neq 1$, получим выражение:

$$1 - (1 - \alpha)^{1-\beta} = (1 - \beta)kS_0 C^n \tau. \quad (2)$$

В гидрометаллургии при растворении тонкоизмельченных материалов допускают использование для суммарной поверхности понятия средней активности и нивелируют скорость растворения на разных гранях кристаллов, т.е. рассматривают изометрические частицы [12]. Исходя из этого, при недиффузионном растворении (использован термин из работы [12]), т.е. при растворении без образования твердых продуктов на поверх-

ности исходного материала, суммарная поверхность в среднем должна убывать пропорционально его объему V в степени $\beta = 2/3$, при этом выполняется следующая зависимость для поверхности растворяющейся частицы: $S(\tau) = V\tau^{2/3}$. В результате в левой части выражения (2) получают величину $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$, являющуюся функцией τ при постоянно равных остальных компонентах. Данная зависимость описывается моделью гетерогенной кинетики, представляемой уравнением «сжимающегося объема», общий вид которого следующий: $\alpha = 1 - (1 - (x/a_0)^3)$, где a_0 — радиус частицы исходного материала; x — радиус частицы после растворения в течение времени τ , т.е. величина изменяемая: $x = W_i\tau$ (здесь W_i — скорость кинетического процесса).

В результате зависимость скорости W процесса выщелачивания монодисперсного материала от времени можно представить в следующем виде:

$$W(\tau) = (W_i\tau)/a_0 = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}. \quad (3)$$

Следует отметить, что исследуемый экспериментальный тонкодисперсный шлам (крупность частиц 7–8 мкм) также рассматривается как монодисперсный материал с изометрическими частицами, для которого $\beta = 2/3$, т.е. для обработки полученных экспериментальных результатов возможно применение модели «сжимающегося объема».

Основные кинетические параметры (константа скорости реакции, энергия активации $E_{\text{акт}}$) рассчитывались с использованием уравнения Аррениуса для константы скорости реакции k и ее логарифма [7, 8]:

$$k = Ae^{-E_{\text{акт}}/RT}, \quad (4)$$

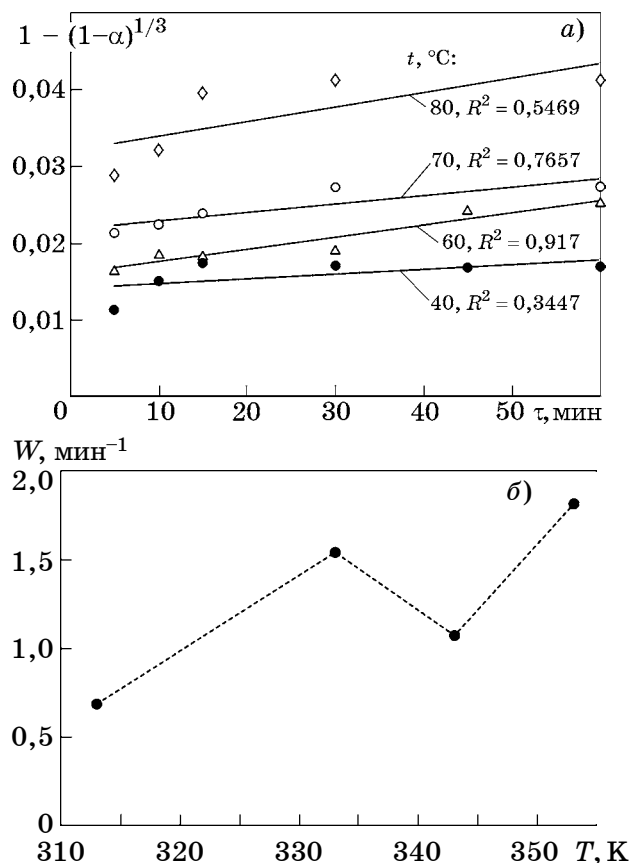
$$\ln k = \ln W = \ln A - E_{\text{акт}}/RT,$$

где A — предэкспоненциальный множитель; $E_{\text{акт}}$ — энергия активации, Дж/моль; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(К·моль); T — температура, К.

По уравнению «сжимающегося объема» (3) результаты экспериментов (см. фиг. 2) пересчитаны и графически представлены в виде зависимости $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$ — τ (фиг. 4, а). Следует отметить, что в данной обработке кривые рассматривали в обобщенном виде, без их разбивки на отдельные участки по каждой температуре, что проявилось в невысоких показателях величины достоверности ап-

проксимации (R^2). Далее по тангенсу угла наклона кривых для температур 40, 60, 70 и 80 °С определяли соответствующие значения скорости выщелачивания шлама ($W = d[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]/d\tau$). Поскольку величина достоверности аппроксимации для некоторых температур меньше 0,9, определение скорости процесса выщелачивания W проводили для разных интервалов температур (фиг. 4, б). Соответствующие результаты вычисления энергии активации по уравнению (4) представлены в табл. 2.

Как видно из фиг. 4 и данных табл. 2, характер вскрытия шлама при температурах 40 и 70 °С более равномерный во времени, чем при 60 и 80 °С, когда наблюдается увеличение скорости процесса соответственно в 2,2 и 1,7 раза. Это указывает на определенные этапы процесса разложения железосодержащих минеральных фаз сидерита и гематита, которые при разных температурах протекают с разной интенсивностью. По полученным значениям энергии активации



Фиг. 4. Кинетика вскрытия шлама в обработке по зависимости $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$ от длительности выщелачивания при разных температурах (а) и изменение скорости выщелачивания W в зависимости от температуры (б)

Таблица 2

Зависимость изменения скорости выщелачивания и энергии активации от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	$W \cdot 10^4, \text{мин}^{-1}$	$\ln W$	$E_{\text{акт}}, \text{кДж/моль}$
40	0,691	-9,58	35,79
60	1,545	-8,78	
70	1,073	-9,14	36,56
80	1,818	-8,61	48,68

Примечание. Значения $E_{\text{акт}}$ рассчитаны для соответствующих интервалов температур.

можно выделить обобщающие области для суммарного процесса последовательных реакций растворения и охарактеризовать его режим: до 70°C он смешанный, а в интервале $70\text{—}80^\circ\text{C}$ кинетический. Следует отметить, что полученные результаты согласуются с данными, приведенными в работе [13], в которой отмечается ступенчатое растворение железистых минералов на разных кинетических стадиях при солянокислотном выщелачивании.

Процесс солянокислотного выщелачивания шлама, который в исследуемых условиях протекает без образования твердых продуктов на поверхности исходных частиц материала, в смешанном режиме растворения лимитируется как непосредственным химическим взаимодействием железосодержащих минералов с реагентом (HCl), так и внешнEDIффузионным сопротивлением. При этом последнее будет связано с тем, что в процессе растворения создается градиентный диффузионный слой на границе раздела твердой и жидкой фаз, что обусловлено изменяющимся составом раствора и соответствующих гидродинамических условий из-за увеличения плотности раствора по мере уменьшения массы шлама и размеров самих частиц [12]. В результате суммарная скорость процесса выщелачивания шламов W выражается следующим общим уравнением смешанной кинетики:

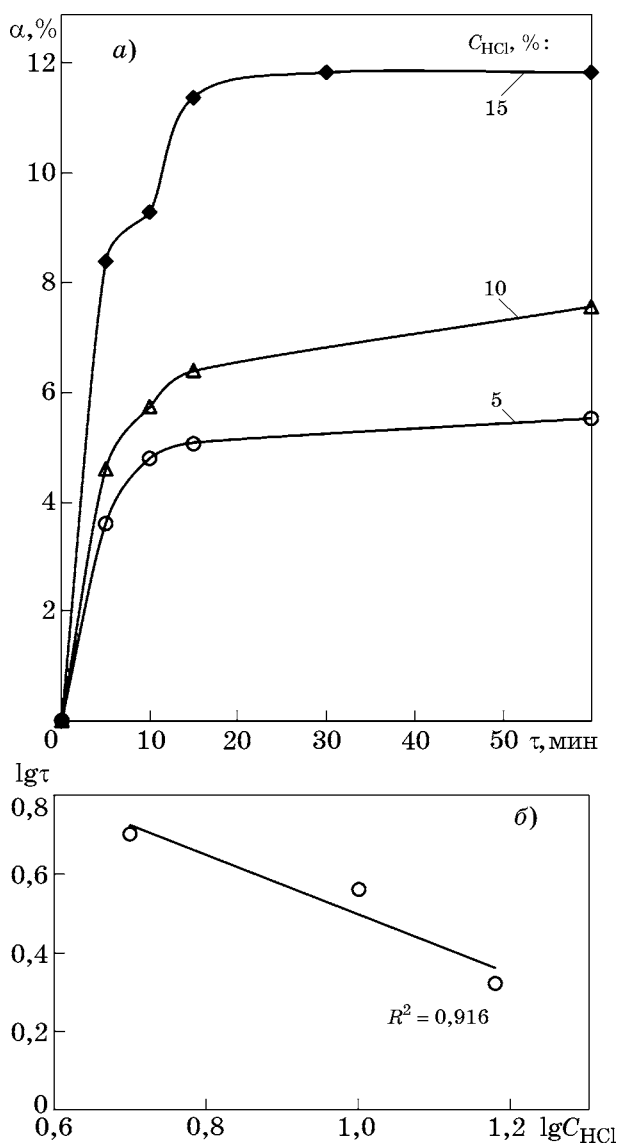
$$1/W = 1/W_i + 1/W_d, \quad (5)$$

где W_i — скорость кинетического (химического) процесса; W_d — скорость диффузионного обмена реагента и продуктов реакции на границе раздела фаз.

Для подтверждения отмеченных предположительно смешанного и кинетического режимов выщелачивания шлама был опреде-

лен порядок процесса по реагенту (n) на основе полученных экспериментально зависимостей степени вскрытия при концентрациях $C_{\text{HCl}} = 5, 10$ и 15% от длительности τ процесса при постоянной температуре 80°C (фиг. 5, а). Кинетический параметр n определен как угол наклона начальных скоростей в координатах $\lg \tau$ — $\lg C_{\text{HCl}}$ (фиг. 5, б).

Получен дробный порядок процесса: $n = 0,8$, что характерно для смешанных режимов и кинетических областей в многоступенчатом процессе. Также при значении $n < 1$ для необратимых реакций предполагается возможность перехода процесса растворения из внешнEDIффузионной области в кинетическую [10].



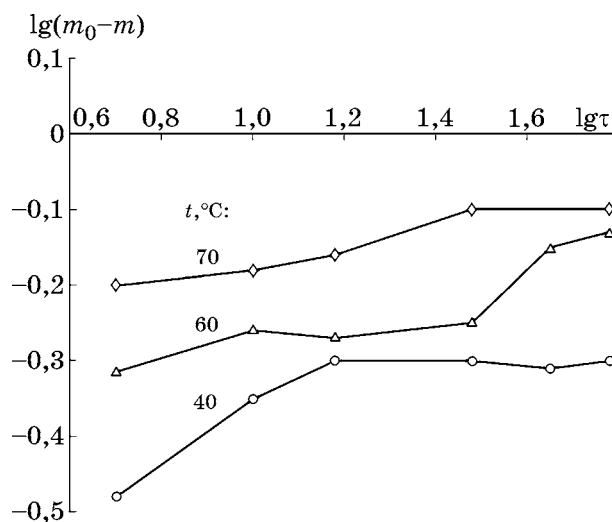
Фиг. 5. Зависимость степени вскрытия шлама от длительности выщелачивания при разных концентрациях HCl (а) и дифференциальное выражение их начальных скоростей (б)

Как было отмечено выше на фиг. 2, на кинетических кривых в определенные периоды времени выделяются площадки разной длительности, которые являются свидетельством замедления или завершения того или иного этапа растворения при определенных температурах. Учитывая, что процесс выщелачивания протекает с убылью массы материала и при этом наиболее мелкие зерна постепенно растворяются, для описания уменьшения суммарной поверхности твердой фазы в работе [8] рекомендуется использовать формулу: $S = S_0(m/m_0)^{\beta}$, где S_0 — исходная поверхность твердого материала; m_0 , m — массы соответственно исходного материала и остатка после растворения в течение времени τ . При этом для учета влияния поверхности твердой фазы на кинетику гетерогенных процессов также используется формула Ерофеева—Колмогорова:

$$\alpha = 1 - \exp(-k\tau^n). \quad (6)$$

Как отмечается в работе [12], между значениями α и $E_{\text{акт}}$ наблюдается корреляция и с помощью формулы (6) можно оценить диффузионное сопротивление. Для смешанной кинетически-диффузионной области о нем судят по величине разности $(1 - \alpha)$: если $(1 - \alpha) < 0,5$, то превалирует диффузионное сопротивление, а если $(1 - \alpha) > 0,5$, то режим выщелачивания кинетический. Для гетерогенных процессов при изменении суммарной поверхности твердой фазы допускается определение $(1 - \alpha)$ как тангенса угла наклона прямых, представляющих логарифмическую зависимость $(m_0 - m) - \Delta t$. В результате для характеристики механизма процесса в смешанном режиме в интервале температур 40—70 °C по полученной зависимости $\lg(m_0 - m) - \lg \tau$ (фиг. 6) были определены значения $(1 - \alpha)$. Результаты приведены в табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что при смешанном режиме в первые 5 мин выщелачивания при температуре 40 °C процесс в большей степени лимитируется скоростью химического взаимодействия сидерита с HCl, которое при повышении температуры до 60—70 °C ускоряется. В то же время при 70 °C уже в начальный период наблюдается превалирование внешнедиффузионного сопротивления в результате более быстрого растворения всех железосодержащих минералов и соответствующего образования на границе



Фиг. 6. Логарифмическая зависимость степени выщелачивания шлама при разных температурах

Таблица 3

Зависимость значений $(1 - \alpha)$ от времени для смешанного режима выщелачивания

$t, ^\circ\text{C}$	Значения $(1 - \alpha)$ в интервале времени, мин					
	0—5	5—10	10—15	15—30	30—45	45—60
40	0,7	0,4		~0		
60	0,5	0,2	0,02		0,6	0,2
70	0,3	0,1	0,2		~0	

раздела частиц твердого шлама и солянокислого раствора градиентного внешнего жидкого слоя за счет разницы концентраций растворенного вещества вблизи поверхности твердой фазы и в глубине раствора. По мере увеличения длительности выщелачивания достигаются значения $(1 - \alpha) < 0,5$, т.е. смешанный режим в основном будет определяться уже внешнедиффузионной областью. Однако при 60 °C во временном интервале 30—45 мин наблюдается увеличение значения $(1 - \alpha)$ до 0,6, что свидетельствует о начале химического солянокислотного растворения более труднорастворимой формы железа — гематита (Fe_2O_3). Из данных на фиг. 2 нулевое значение $(1 - \alpha)$ относится к моменту минимального растворения шлама, или прекращения процесса.

Как отмечено выше, по мере растворения железосодержащих минералов меняются гидродинамические условия, что влияет на кинетические параметры процесса выщелачивания. В связи с этим определяли зависимость изменения кинетических параметров процесса от степени выщелачивания. На фиг. 2 по степени вскрытия шлама выдели-

Таблица 4

Изменения значений энергии активации в зависимости от степени извлечения η железосодержащих фаз

$t, ^\circ\text{C}$	Значение $E_{\text{акт}}$, кДж/моль, соответствующее интервалу η			
	0—30%	30—50%	50—60%	60—100%
40—60	20,6	33,3	—	—
60—70	26,8	273,6	6,95	—
70—80	26,8	37,4	261,8	129,2

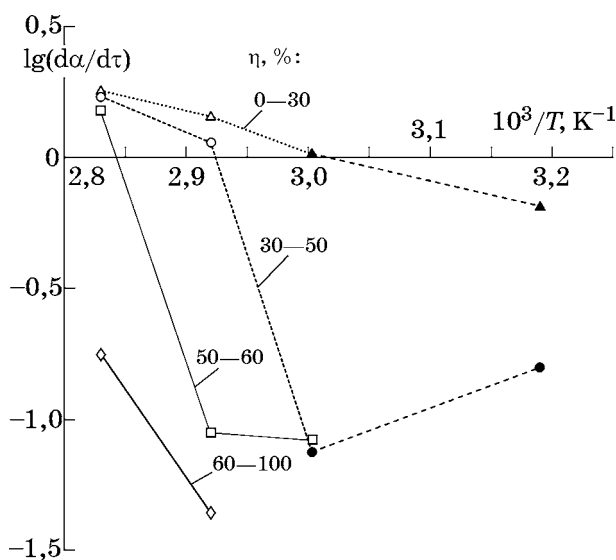
ли следующий ряд этапов по степени извлечения ионов железа в раствор η , %: 0—30, 30—50, 50—60, 60—100 (где $\eta = 100\%$ соответствует максимальной степени вскрытия шлама $\alpha = 11,8\%$, достигаемой при 80°C). Значения энергии активации (табл. 4) определяли как угловой коэффициент в координатах $\lg K - 1/T$, где $K = d\alpha/d\tau$ (фиг. 7).

В представленных координатах $\lg K - 1/T$ (фиг. 7) на начальном этапе кривые представляют прямолинейную зависимость и свидетельствуют о равном порядке величины $E_{\text{акт}}$ (см. табл. 2), что говорит о схожих характерах процессов при $\eta = 0—30\%$ в области температур $40—80^\circ\text{C}$. На этом этапе выщелачивание лимитируется внешнедиффузионными процессами, где вначале в раствор переходит легкорастворимый сидерит, создавая разницу концентраций на границе раздела твердое/жидкое за счет постепенного увеличения концентрации ионов железа в растворе, что и будет обуславливать диффузионное сопротивление для подвода реагента к частицам. При этом, как показали дан-

ные табл. 3, с повышением температуры до $70—80^\circ\text{C}$ разложение FeCO_3 протекает быстрее (для этого требуется менее 5 мин).

С увеличением степени извлечения η при низких температурах процесс переходит в смешанный диффузионно-кинетический режим ($E_{\text{акт}} = 33,3$ кДж/моль), связанный с началом растворения при 60°C гематита (Fe_2O_3), что также согласуется с данными табл. 3. Следует отметить, что с повышением температуры более 60°C изменение $E_{\text{акт}}$ происходит скачкообразно. Это связано с тем, что выщелачивание железосодержащих минералов, характеризующихся разной степенью растворения, происходит при разных температурах. В интервале температур $60—70^\circ\text{C}$ с повышением степени извлечения до $\eta = 30—50\%$ выщелачивание характеризуется резким увеличением значения энергии активации в 10 раз и кинетической областью, связанной с разложением FeCO_3 и постепенным переводом Fe_2O_3 в раствор. Затем отмечается резкое уменьшение $E_{\text{акт}}$ до $6,95$ кДж/моль; процесс переходит в диффузионную область в результате полного разложения FeCO_3 и замедления взаимодействия HCl с более труднорастворимым оксидом Fe_2O_3 . При повышении температуры до 80°C значение $E_{\text{акт}}$ резко (в 7 раз) возрастает и при $\eta = 50—60\%$ наблюдается переход процесса в область, лимитируемую химическим взаимодействием гематита с солянокислым реагентом, которое немного замедляется по мере насыщения раствора железом.

Как известно, для регулирования перехода гетерогенного взаимодействия из одной области в другую можно использовать следующие технологические приемы: повышение температуры, интенсификация перемешивания, изменение концентрации реагента и объема растворителя [9, 10, 12, 14]. Однако при этом необходимо учитывать следующее. Несмотря на то, что с повышением интенсивности перемешивания возрастает скорость



Фиг. 7. Зависимость изменения скоростей выщелачивания от температуры при разных значениях степени извлечения η

растворения, для процессов при выщелачивании дисперсных материалов в результате перемешивания возможен «эффект скольжения», когда мелкие зерна перемещаются в объеме раствора вместе с обволакивающим их слоем реагента — растворителя. В результате увеличение числа оборотов мешалки и рост интенсивности перемешивания не приводят к улучшению массообмена, но повысят энергетические затраты на процесс.

Выводы. 1. Для изучения кинетики солянокислотного выщелачивания железосодержащего шлама использовали модель «сжимающегося объема». В результате рассчитаны значения энергии активации, порядок реакции и определены лимитирующие стадии для разных температурных интервалов. Показано, что гетерогенный процесс при 40—70 °С лимитируется смешанной кинетически-диффузионной областью ($E_{\text{акт}} = 35,79—36,56$ кДж/моль), а при 70—80 °С — кинетической ($E_{\text{акт}} = 48,68$ кДж/моль).

2. Определено, что при смешанном режиме до 40 °С процесс в большей степени контролируется скоростью химического взаимодействия сидерита с HCl, которое с повышением температуры до 70 °С за счет ускорения разложения сидерита и гематита протекает с превалированием внешнедиффузионного сопротивления. Рассчитанный дробный порядок реакции ($n = 0,8$) также указывает на смешанный и кинетический режим выщелачивания.

3. Определен ступенчатый механизм выщелачивания шлама при атмосферных условиях в интервале температур 40—80 °С. При этом показано, что в начале выщелачивания по мере перехода в раствор легкорастворимого сидерита создаются ограничения скорости процесса за счет внешнедиффузионного сопротивления на границе раздела твердое/жидкое. При этом в интервале температур 60—70 °С с завершением разложения FeCO₃ начинается взаимодействие HCl с гематитом, которое при 80 °С практически полностью заканчивается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Садыхов, Г.Б. Минералого-технологические особенности титаносодержащих песчаников Пижемского месторождения / Г.Б. Садыхов, А.Б. Макеев, Д.Ю. Копьев, К.Г. Анисонян, Ю.В. Заблоская, Т.В. Олюнина, Б.Г. Балмаев // *Металлы*. 2021. №5. С.117—

129. — (G.B. Sadykhov, A.B. Makeyev, D.Y. Kopyev, K.G. Anisonyan, Ju.V. Zablotzkaya, T.V. Olyunina, B. G. Balmaev, «Mineralogical and Technological Features of the Titanium-Bearing Sandstones of the Pizhemskeye Deposit». Russian Metallurgy (Metally). 2021. №9. P.1143—1154.)
2. Анисонян, К.Г. Исследования солянокислотного разложения глинистых шламов кремнисто-титановых руд / К.Г. Анисонян, Д.Ю. Копьев, Ю.В. Заблоская, Т.В. Олюнина, Г.Б. Садыхов // *Металлы*. 2023. №1. С.1—6.
3. Игнатъев, В.Д. Лейкоксен Тимана / В.Д. Игнатъев, И.Н. Бурцев. — СПб. : Наука, 1997. 215 с.
4. Швецова, И.В. Минералогия лейкоксена Ярегского месторождения / И.В. Швецова. — М. : Наука, 1975. 127 с.
5. Садыхов, Г.Б. Фундаментальные проблемы обогащения кварц-лейкоксовых песчаников Тимана с получением качественного титанового сырья / Г.Б. Садыхов, К.Г. Анисонян, Ю.В. Заблоская [и др.] // *Титан*. 2023. № 1(77). С. 4—20.
6. Mehdilo, A. Iron removing from titanium slag for synthetic rutile production / A. Mehdilo, M. Irannejad // *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2012. V.48(2). P.425—439.
7. Xiang, J. Effects of pre-oxidation on the kinetics of iron leaching from ilmenite in hydrochloric acid solution / Xiang J., Lu W., Lu X., Bai C. // *Rare Metal Technol. The Minerals, Metals & Mater. Ser.* 2018. P.301—307.
8. Лайнер, Ю.А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами / Ю.А. Лайнер. — М. : Наука, 1982. 208 с.
9. Медведев, А.С. Выщелачивание и способы его интенсификации / А.С. Медведев. — М. : Изд. МИСиС, 2005. 240 с.
10. Вольдман, Г.М. Теория гидрометаллургических процессов / Г.М. Вольдман, А.Н. Зеликман ; 4-е изд. — М. : Интермет Инжиниринг, 2003. 424 с.
11. Бурцев, А.В. Исследование кинетики выщелачивания гидроксида алюминия, входящего в состав бокситов, щелочными растворами при атмосферном давлении / А.В. Бурцев, Ю.А. Лайнер, И.Г. Горичев, Н.А. Киприянов, А.Д. Изотов // *Металлы*. 2011. №6. С.15—19. — (A.V. Burtsev, Yu.A. Lainer, I.G. Gorichev, N.A. Kipriyanov, A.D. Izotov, «Kinetics of leaching of the aluminum hydroxide in bauxites by alkaline solutions at atmospheric pressure». Russian Metallurgy (Metally). 2011. №11. P.1035—1039.)
12. Барам, И.И. Макрокинетика гетерогенных процессов / И.И. Барам. — Алма-Ата : Наука, 1986. 208 с.
13. Wang, Z. Kinetic study of hydrochloric acid leaching process of ilmenite for rutile synthesis / Wang Z., Xu J., Wang H., Jiang X. // *Conf. : EPD CONGRESS, TMS. February 2009*. [Эл. ресурс]. Режим доступа : https://www.researchgate.net/publication/278403081_Kinetic_study_of_hydrochloric_acid_leaching_process_of_ilmenite_for_rutile_synthesis.
14. Богатырева Е.В. Прогнозирование реакционной способности арizonита и ильменита в растворах соляной кислоты после механоактивации / Е.В. Богатырева, А.В. Чуб, А.Г. Ермилов // *Цв. металлы*. 2013. Т. 847. №7. С. 57—64.

УДК 669.295'234'24:536.424.1

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВА $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$ С ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

©2023 г. Н.Н. Попов, Д.В. Пресняков, И.С. Рыжов, А.А. Костылева

ФГУП Российский Федеральный Ядерный Центр — Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики» (ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»), Саров Нижегородской обл.
E-mail: NNPopov@vniief.ru

Поступила в редакцию 30 января 2023 г.

После доработки 24 июля 2023 г. принята к публикации 28 июля 2023 г.

Исследовано влияние отжига при 600 °С на механические и термомеханические характеристики свойств сплава $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$ с высокотемпературным эффектом памяти формы (ЭПФ). Установлено, что наилучшие прочностные ($\sigma_{\text{в}} = 1030 \pm 140$ МПа) и пластические ($\epsilon_{\text{о}}^{\text{max}} = 11,5 \pm 6,0\%$, $\delta_{\text{ост}} = 6 \pm 4\%$) характеристики получены после отжига при 600 °С. Выявлено, что после предварительно наведенной деформации растяжением при температуре $t_{\text{д}} = 235\text{—}230$ °С со скоростью деформации $\dot{\epsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ максимальные значения величины термически обратимой деформации $\epsilon_{\text{ЭПФ}} = 4,3\%$ и степени восстановления формы $\eta_{\text{ЭПФ}} = 67\%$ получены после отжига сплава при 600 °С; при этом температуры обратного мартенситного превращения, характеризующие основное формовосстановление, составляют $A_{\text{сЭПФ}} = 220$, $A_{\text{фЭПФ}} = 249$ °С. С учетом ранее проведенных исследований установлено, что при легировании никелида титана палладием в интервале содержания от 30 до 50 ат.% температуры мартенситных превращений практически линейно увеличиваются, а величины ЭПФ и степени его восстановления, наоборот, уменьшаются. Приведены уравнения линий регрессии. Полученная информация используется нами при создании устройств безопасности, например, перерезающего или толкающего типа.

Ключевые слова: сплав $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$ (ат.%); высокотемпературный эффект памяти формы; полоса; влияние термической обработки; дифференциальный термический анализ; механические характеристики; термомеханические характеристики.

При создании устройств безопасности, предназначенных для объектов атомной энергетики, могут использоваться конструкции, в том числе основанные на применении сплавов с высокотемпературным эффектом памяти формы (ЭПФ). С целью выбора материала для изготовления термочувствительных элементов устройств безопасности ранее мы исследовали сплав $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}$. При этом были получены средние значения характеристик памяти формы $\epsilon_{\text{ЭПФ}} = 4,3\%$ и $\eta_{\text{ЭПФ}} = 57\%$ и значения температур начала и окончания основного формовосстановления $A_{\text{сЭПФ}} = 418$ °С, $A_{\text{фЭПФ}} = 435$ °С [1]. Далее был исследован сплав $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{50}$, для которого получены следующие значения термомеханических характеристик (ТМХ): $\epsilon_{\text{ЭПФ}} = 2,5\%$; $\eta_{\text{ЭПФ}} = 29\%$; $A_{\text{сЭПФ}} = 568$ °С; $A_{\text{фЭПФ}} = 579$ °С [2].

Указанные значения ТМХ приемлемы для сплава, выбранного для создания одного из

устройств безопасности, например, перерезающего типа, в котором термочувствительные элементы будут иметь тарельчатую форму. Однако в других случаях необходимы сплавы с высокотемпературным ЭПФ с более низкими температурами формовосстановления. Поэтому на основании литературных данных в качестве кандидата для применения в устройствах безопасности объектов атомной энергетики, которые должны срабатывать при температурах 220—280 °С, нами был выбран сплав состава $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$ (ат.%).

Сведения о свойствах данного сплава в литературе немногочисленны [3—8]. В цитируемых источниках в основном приведены результаты исследований микроструктуры, фазового состава, температур мартенситных превращений. Есть некоторая информация и о механических свойствах, однако недостаточно результатов исследований термо-

механических (функциональных) свойств при проявлении высокотемпературного ЭПФ во время нагрева, таких как температуры начала и окончания формовосстановления, величина ЭПФ, степень восстановления формы. Настоящая работа проведена с целью определения температур мартенситных превращений (МП), а также прочностных, пластических и термомеханических характеристик сплава $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$.

Материал и методика эксперимента.

Объект исследований — сплав $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$ (ат.%) российского производства с высокотемпературным ЭПФ. Данный сплав имеет состав 35,42Ti-47,21Pd-17,37Ni (мас. % по шихте) и поставляется в виде полосы толщиной 2,09 мм с маркировкой изготовителя P-12. Для проведения дифференциально-термического анализа (ДТА) сплава из боковых частей полосы P-12 изготавливали образцы в виде параллелепипедов размером 10×4×2 мм, одна из граней которых для устранения поверхностного загрязненного слоя предназначалась для изготовления микрошлифов на оборудовании и по методике фирмы Struers (Дания) с использованием оригинальных расходных материалов.

Для измерения температур МП сплава использовали термоанализатор SETARAM (Франция) в режиме ДТА. Погрешность термоанализатора по измерению температуры равна $\pm 0,5$ °C, энергетическая чувствительность составляет 100 мкВт. Эксперименты осуществлялись в потоке воздуха (динамическая воздушная атмосфера), расход которого составлял 3 л/ч при давлении 0,1 МПа (1 атм). В ходе опытов проводилась непрерывная регистрация протекающих фазовых превращений, которые в виде термограмм (экспериментальные ДТА-кривые) в режиме реального времени выводились на монитор и записывались на жесткий диск управляющего компьютера.

Исследуемый образец сплава сначала нагревали со скоростью 20 °C/мин от температуры окружающей среды (20—25 °C) до 800 °C, а затем охлаждали со скоростью 10 °C/мин от 800 °C до температуры 70—80 °C. Температуру МП находили как абсциссу точки пересечения касательной к соответствующей ветви энергетического пика с базовой линией. Таким образом, по термограммам определяли температуры A_s , A_f , M_s , M_f — соответственно начала и окончания обратного и пря-

мого фазовых превращений, протекающих в сплаве при нагревании и охлаждении. Затем рассчитывали температурные интервалы обратного $|A_s - A_f|$ и прямого $|M_s - M_f|$ фазовых превращений и гистерезис температур фазового превращения ($A_s - M_f$). Значения температур фазовых превращений, происходящих в сплавах, необходимы в дальнейшем для установления температур наведения деформации при определении ТМХ сплава с высокотемпературным ЭПФ.

Механические свойства сплава исследовали на образцах цилиндрической формы с резьбовыми головками М2 общей длиной 13 мм, длиной и диаметром рабочей части 6 и 1 мм соответственно. Испытания на растяжение образцов сплава $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$ в разном состоянии проводили на испытательной машине UTS-100K при температуре $t = 23$ °C со скоростью деформации $\dot{\epsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

В результате получали диаграммы растяжения в координатах напряжение σ — деформация ϵ . По данным диаграммам определяли фазовый предел текучести σ_f , предел прочности σ_b , максимальную общую деформацию образца перед разрывом (под нагрузкой) ϵ_0^{max} , соответствующую напряжению предела прочности. Относительное остаточное удлинение $\delta_{\text{ост}}$ определяли при комнатной температуре. Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, обусловленный дислокационным пластическим течением, определить не удалось в связи с отсутствием второго участка на кривой упругого деформирования.

Наведение деформации для определения ТМХ осуществляли на этой же машине с помощью специально разработанного нами приспособления. Образцам сплава $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$ навели деформацию растяжением при температуре $t_d = 230 - 235$ °C (после нагрева до 280 °C) и при величинах общей навальной деформации $\epsilon_0 = 8$ и 10% со скоростью деформации $\dot{\epsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

По диаграммам наведения деформации в координатах $\sigma - \epsilon$ определяли величину наведенной растяжением деформации ϵ_p (остаточная деформация после разгрузки). Затем исследуемые образцы при температуре $t = 23$ °C поочередно устанавливали в термокамеру разработанного нами стенда P1288 для определения ТМХ и проводили нагрев образцов максимально до температуры $t = 350$ °C со средней скоростью 7 °C/мин. При нагреве образцы укорачивались, т.е. на-

блюдалось проявление ЭПФ. В ходе экспериментов с помощью цифровой растровой системы линейных измерений (модель 19801-3) проводили регистрацию изменения длины образца при его нагреве через каждые 2 °С. Температуру регистрировали при помощи термопары хромель-копель. Для нагрева образцов использовали вертикальную раздвижную трубчатую печь VST 12/200. Исследование ТМХ при проявлении ЭПФ проводили с помощью разработанного нами стенда.

Термическую обработку (ТО) образцов сплава выполняли по следующему режиму: отжиг при $t = 600$ °С в течение 1 ч, охлаждение с печью. Для отжига использовали лабораторную печь сопротивления.

Статистическую обработку значений полученных характеристик проводили на персональном компьютере с помощью универсального программного статистического пакета STADIA и критериев, приведенных в работах [9—11]. Перед проведением статистических расчетов значения каждой из характеристик объединяли в выборку объемом n . Каждую выборку проверяли на соответствие распределения нормальному по критерию Колмогорова [9, 10] (проверка каждой выборки показала, что распределение не отличается от теоретического); для каждой выборки рассчитывали среднее значение, среднее квадратическое отклонение (СКО), коэффициент вариации $K_{\text{вар}}$, ошибку среднего значения Δ по формуле:

$$\Delta = \pm t_{n-1} \cdot \text{СКО} / \sqrt{n},$$

где t_{n-1} — табличное значение коэффициента Стьюдента при доверительной вероятности 0,95 [11].

Результаты эксперимента и их обсуждение. *Определение температур фазовых превращений сплава $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$ методом дифференциального термического анализа.* На фиг. 1 представлены типичные термограммы мартенситно-аустенитных фазовых превращений при нагревании и охлаждении сплава $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$ после отжига при $t = 600$ °С, полученные при проведении ДТА. Как видно из термограмм, обратное мартенситно-аустенитное превращение в сплаве (при нагревании) сопровождается поглощением теплоты, о чем свидетельствует направленный вниз эндотермический пик, зарегистрированный на термограмме (фиг. 1, а). Прямое аустенитно-мартенситное превращение в сплаве (при

охлаждении) протекает с выделением теплоты, о чем свидетельствует направленный вверх экзотермический пик, зарегистрированный на термограмме (фиг. 1, б).

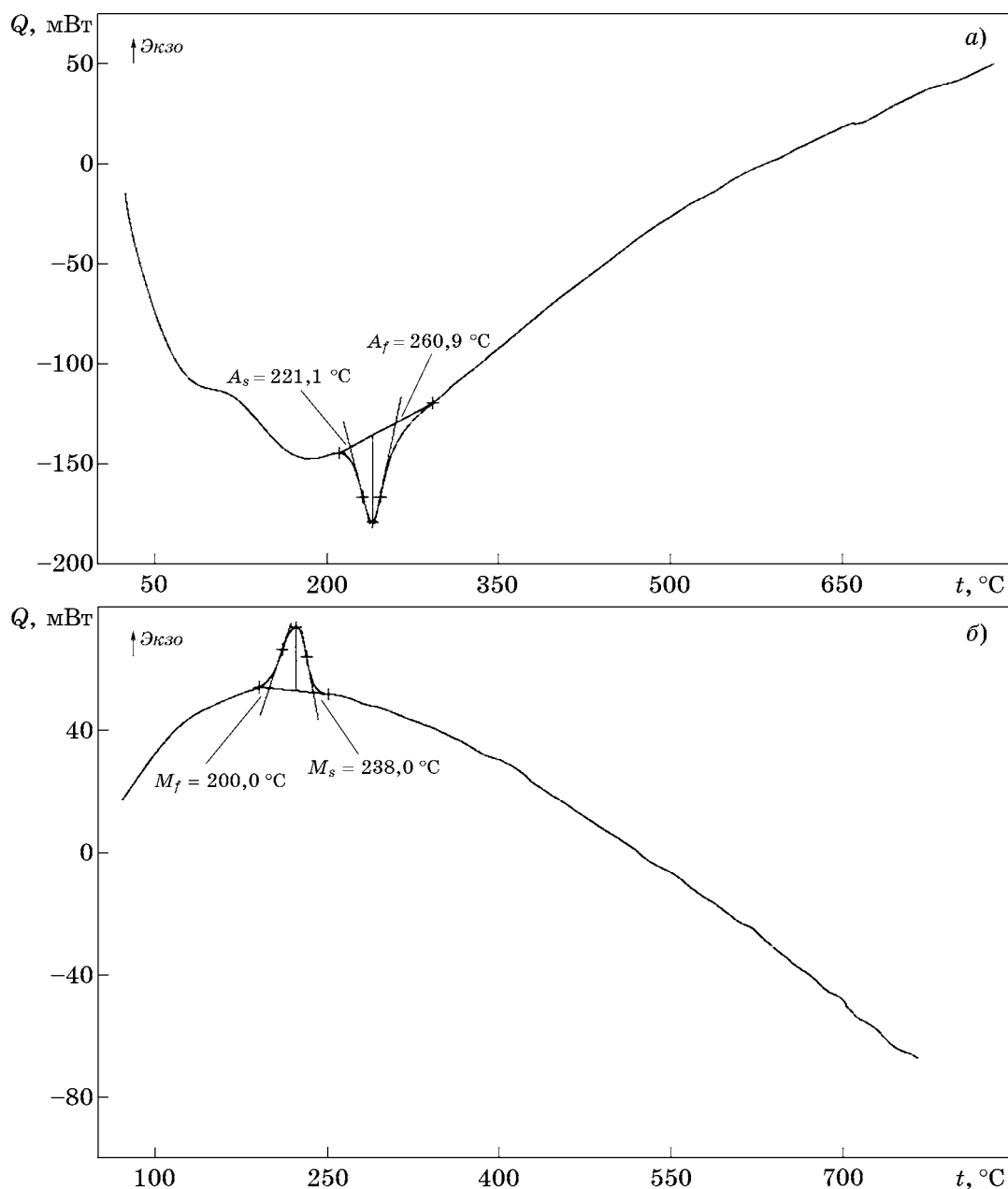
Результаты статистической обработки значений температур МП, определенных методом ДТА, в образцах сплава $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$ в исходном состоянии и после отжига при $t = 600$ °С представлены в табл. 1. Средние значения температур фазовых превращений приведены с учетом инструментальной погрешности $\pm 0,5$ °С.

Из табл. 1 видно, что средние значения температур мартенситно-аустенитных превращений, их интервалов и гистерезиса в сплаве $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$ в исходном состоянии и после отжига при $t = 600$ °С (1 ч, охлаждение с печью) составляют соответственно:

$$\begin{aligned} A_s: & 222,0 \text{ и } 219,0 \text{ °С}; A_f: 275,0 \text{ и } 261,5 \text{ °С}; \\ M_s: & 241,0 \text{ и } 241,0 \text{ °С}; M_f: 203,5 \text{ и } 199,5 \text{ °С}; \\ |A_s - A_f|: & 53,0 \text{ и } 42,5 \text{ °С}; |M_s - M_f|: 37,5 \text{ и } 41,0 \text{ °С}; \\ (A_s - M_f): & 18,5 \text{ и } 19,5 \text{ °С}. \end{aligned}$$

При этом наблюдается маленький или небольшой разброс значений коэффициента вариаций ($0,1\% \leq K_{\text{вар}} \leq 12\%$) почти для всех параметров, определенных в исходном состоянии и после отжига при $t = 600$ °С, за исключением гистерезиса ($A_s - M_f$) в исходном состоянии ($K_{\text{вар}} = 22\%$). Практически во всех случаях наблюдаются небольшие ошибки среднего значения. Большие ошибки среднего значения наблюдаются: для интервала $|A_s - A_f|$, определенного в исходном состоянии и после отжига при $t = 600$ °С, и для интервала $|M_s - M_f|$, определенного после отжига при $t = 600$ °С. Кроме того, для гистерезиса ($A_s - M_f$), определенного в исходном состоянии и после отжига при $t = 600$ °С, наблюдаются ошибки среднего значения, превышающие в 1,9 и 1,1 раза соответствующие средние значения.

По результатам попарной проверки на однородность по критериям математической статистики (критерии Фишера, Стьюдента и приближенный t -критерий) [9—11] средних значений и дисперсий каждой из температур фазовых превращений A_s , A_f , M_s , M_f , интервалов $|A_s - A_f|$, $|M_s - M_f|$ и гистерезиса ($A_s - M_f$), соответствующих исходному состоянию и состояниям после отжига при $t = 600$ °С, установлено, что в образцах сплава $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$ по сравнению с исходным состо-



Фиг. 1. Термограммы мартенситно-аустенитных фазовых превращений в образце сплава $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$ после отжига при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$: а — обратное мартенситно-аустенитное превращение (при нагревании); б — прямое аустенитно-мартенситное превращение (при охлаждении)

янием не выявлено статистически значимого влияния отжига при $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ на параметры A_s , A_f , M_s , M_f и $(A_s - M_f)$, а также на параметры $|A_s - A_f|$, $|M_s - M_f|$ после отжига при $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Однако следует отметить (см. табл. 1), что маленькая разница в средних значениях для A_f и M_f после отжига при $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ оказалась статистически значимой из-за очень маленьких значений СКО для каждой пары выборок. При этом большая разница в средних значениях, например для A_f после отжига при $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ по сравнению с исходным

состоянием, является статистически незначимой из-за больших значений СКО для A_f в исходном состоянии.

Исследование характеристик механических свойств сплава $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$ в исходном состоянии и после термической обработки. Типичные диаграммы растяжения (при $t = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\dot{\epsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3}\text{ с}^{-1}$) образцов сплава $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$ в исходном состоянии и после отжига при $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ представлены на фиг. 2.

Параметры статистической обработки средних значений, СКО, $K_{\text{вар}}$, Δ , n — значений основных механических характеристик

**Значения температур мартенситно-аустенитных превращений
в образцах сплава $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$, определенные методом ДТА**

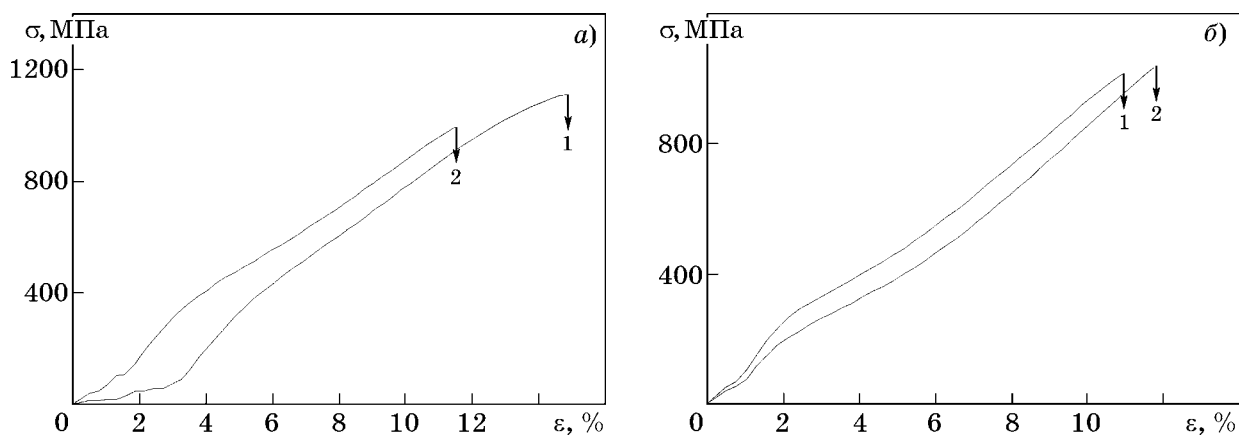
Параметр статистической обработки	Обратное мартенситно- аустенитное превращение (при нагревании сплава)			Прямое аустенитно- мартенситное превращение (при охлаждении сплава)			Гистерезис
	$A_s, ^\circ\text{C}$	$A_f, ^\circ\text{C}$	$ A_s - A_f , ^\circ\text{C}$	$M_s, ^\circ\text{C}$	$M_f, ^\circ\text{C}$	$ M_s - M_f , ^\circ\text{C}$	
Сплав в исходном состоянии							
Среднее значение, $^\circ\text{C}$	222,0	275,0	53,0	241,0	203,5	37,5	18,5
СКО, $^\circ\text{C}$	2,83	5,30	2,47	1,48	1,20	0,28	4,03
$K_{\text{вар}}$, %	1	2	5	0,6	0,6	0,7	22
Δ , $^\circ\text{C}$	25,5	47,5	22,0	13,5	11,0	2,5	36,0
n	2	2	2	2	2	2	2
Сплав после отжига при $t = 600\text{ }^\circ\text{C}$, 1 ч, охлаждение с печью							
Среднее значение, $^\circ\text{C}$	219,0	261,5	42,5	241,0	199,5	41,0	19,5
СКО, $^\circ\text{C}$	2,90	1,13	4,03	3,89	0,57	4,45	2,33
$K_{\text{вар}}$, %	1	0,4	9	2	0,3	11	12
Δ , $^\circ\text{C}$	26,0	10,0	36,0	35,0	5,0	40,0	21,0
n	2	2	2	2	2	2	2

образцов сплава $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$, полученных при испытании на растяжение исследуемых образцов сплава в исходном состоянии и после ТО (с учетом инструментальных погрешностей для прочностных характеристик: до 300 МПа — ± 5 МПа, свыше 300 МПа — ± 10 МПа; для пластических характеристик: $\varepsilon_o^{\text{max}}$ — $\pm 0,5\%$, $\delta_{\text{ост}}$ — $\pm 1\%$), представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что средние значения основных механических характеристик сплава $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$ в исходном состоянии и после отжига при $t = 600 ^\circ\text{C}$ составляют соответственно: $\sigma_{\text{ф}}$: 360 и 230 МПа; $\sigma_{\text{в}}$: 1050 и 1030 МПа; $\varepsilon_o^{\text{max}}$: 13,0 и 11,5 %; $\delta_{\text{ост}}$: 6 и 6 %.

Во всех случаях разбросы значений для характеристик небольшие ($1 \leq K_{\text{вар}} \leq 20\%$). Небольшие ошибки среднего значения отмечены у параметра $\sigma_{\text{ф}}$ в исходном состоянии и у параметра $\sigma_{\text{в}}$ после отжига при $t = 600 ^\circ\text{C}$; во всех остальных случаях у характеристик $\sigma_{\text{ф}}$, $\sigma_{\text{в}}$, $\varepsilon_o^{\text{max}}$, $\delta_{\text{ост}}$ наблюдаются большие ошибки среднего значения, а также ошибки, в 1,7—2,8 раза превышающие соответствующие средние значения (что, в том числе, связано с малыми выборками для каждого из параметров).

Необходимо отметить, что для сплава $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$ наилучшие прочностные ($\sigma_{\text{в}} = 1030 \pm 140$ МПа) и пластические



Фиг. 2. Диаграммы растяжения в координатах σ — ε образцов 1, 2 сплава $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$, полученные по результатам испытаний на машине UTS-100K при температуре $t = 23 ^\circ\text{C}$ со скоростью деформации $\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$: а — исходное состояние; б — после отжига при $t = 600 ^\circ\text{C}$ (1 ч, охлаждение с печью)

Таблица 2

Значения основных механических характеристик после испытания на растяжение ($t = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3}\text{ с}^{-1}$) образцов сплава $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$ в исходном состоянии и после отжига при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$

Параметр статистической обработки	σ_{Φ}	$\sigma_{\text{т}}$	$\sigma_{\text{в}}$	$\varepsilon_{\text{o}}^{\text{max}}$	$\delta_{\text{ост}}$
	МПа			%	
Исходное состояние					
Среднее значение	360	—	1050	13,0	6
СКО	3,5	—	82,0	2,39	1,2
$K_{\text{вар}}$, %	1	—	8	18	20
Δ	30	—	740	21,5	11
n	2	—	2	2	2
После отжига при $t = 600$ °С, 1 ч, охлаждение с печью					
Среднее значение	230	—	1030	11,5	6
СКО	42,4	—	15,6	0,64	0,5
$K_{\text{вар}}$, %	18	—	2	6	8
Δ	380	—	140	6,0	4
n	2	—	2	2	2

($\varepsilon_{\text{о}}^{\text{max}} = 11,5 \pm 6,0\%$, $\delta_{\text{ост}} = 6 \pm 4\%$) характеристики получены после отжига при $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Практически такие же средние значения получены для этого сплава и в исходном состоянии, однако в этом случае наблюдаются больший разброс значений и гораздо большие ошибки среднего значения (см. в табл. 2 $\sigma_{\text{в}} = 1050 \pm 740\text{ МПа}$, $\varepsilon_{\text{о}}^{\text{max}} = 13,0 \pm 21,5\%$, $\delta_{\text{ост}} = 6 \pm 11\%$).

Для более точного и достоверного определения механических характеристик сплава в исходном состоянии и после разных видов и режимов ТО (и при этом как следствие уменьшения разброса значений и ошибок средних значений) необходимо увеличивать объемы выборок, участвующих в статистическом анализе, т.е. в данном случае необходимо (по возможности) увеличивать число образцов и соответственно экспериментов по определению механических характеристик в каждом состоянии сплава. Кроме того, необходимо улучшать качество изготовления исходных полос сплава и образцов для проведения экспериментов, а также по возможности более точно соблюдать выбранные условия испытания.

Результаты попарной проверки (по критериям математической статистики [9—11])

на однородность средних значений и дисперсий, соответствующих разным состояниям сплава $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$, для основных механических характеристик $\sigma_{\text{ф}}$, $\sigma_{\text{в}}$, $\varepsilon_{\text{о}}^{\text{max}}$, $\delta_{\text{ост}}$ показали следующее:

- не выявлено статистически значимого влияния отжига при $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ на параметры $\sigma_{\text{в}}$, $\varepsilon_{\text{о}}^{\text{max}}$, $\delta_{\text{ост}}$ по сравнению с исходным состоянием;

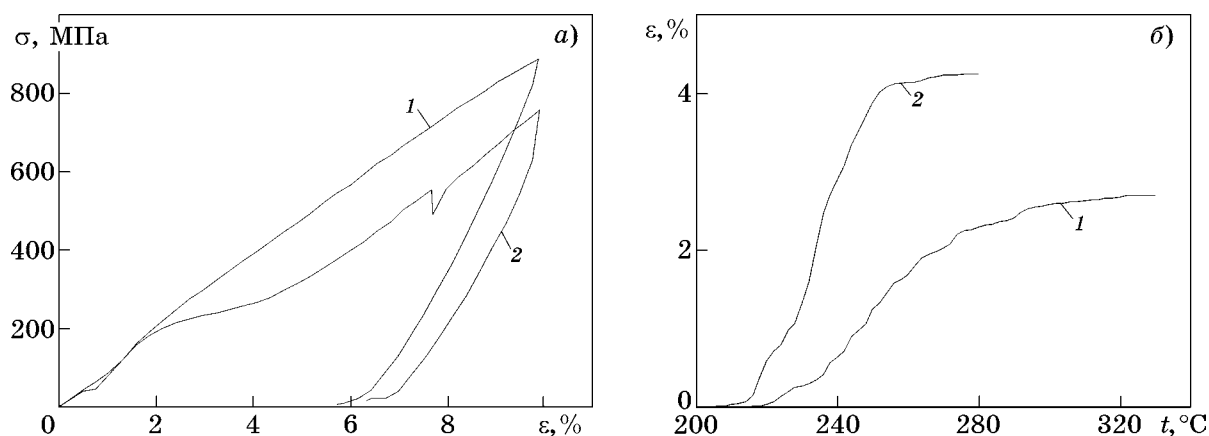
- выявлено статистически значимое влияние отжига при $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ по сравнению с исходным состоянием на $\sigma_{\text{ф}}$: среднее значение фазового предела текучести $\sigma_{\text{ф}}$ уменьшилось на 130 МПа.

Исследование термомеханических характеристик свойств сплава $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$ в исходном состоянии и после термической обработки. Диаграммы наведения деформации растяжением в координатах напряжение σ —деформация ε образцам сплава $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$ в исходном состоянии и после отжига при $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (получены на испытательной машине UTS-100K) приведены на фиг. 3, а.

Диаграммы формовосстановления в координатах деформация ε —температура t для образцов сплава при нагреве (проявление ЭПФ) после наведения деформации растяжением, полученные по результатам исследований на стенде Р1288, представлены на фиг. 3, б.

Значения основных ТМХ, полученные при проявлении ЭПФ в исследуемых образцах сплава $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$ в исходном состоянии и после отжига при $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ и округленные с учетом инструментальных погрешностей для характеристических температур ($\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$), для величин $\varepsilon_{\text{р}}$, $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$ ($\pm 0,1\%$) и для степени $\eta_{\text{ЭПФ}}$ ($\pm 0,01$), представлены в табл. 3.

В результате проведенных экспериментов установлено (см. табл. 3), что при нагреве (проявлении ЭПФ) после предварительно наведенной деформации растяжением при температуре $t_{\text{д}} = 235\text{—}230\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3}\text{ с}^{-1}$ получены следующие максимальные значения характеристик памяти формы образцов сплава $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$ после отжига при $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$: $\varepsilon_{\text{ЭПФ}} = 4,3\%$ и $\eta_{\text{ЭПФ}} = 67\%$. При этом температуры обратного мартенситного превращения, характеризующие основное формовосстановление, составляют: $A_{\text{сЭПФ}} = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $A_{\text{фЭПФ}} = 249\text{ }^{\circ}\text{C}$ и это превращение происходит в узком интервале температур $|A_{\text{сЭПФ}} - A_{\text{фЭПФ}}| = 29\text{ }^{\circ}\text{C}$. Невысокие значения характеристик памяти



Фиг. 3. Диаграммы наведения деформации растяжением (а) в координатах σ — ϵ для образцов сплава $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$ в исходном состоянии и после ТО, полученные на машине UTS-100K при температуре $t_d = 235$ — 230 °C со скоростью $\dot{\epsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при общей наводимой деформации ϵ_0 и диаграммы формовосстановления (б) в координатах ϵ — t для данных образцов после предварительно наведенной им деформации растяжением: 1 — исходное состояние $\epsilon_0 = 10\%$; 2 — то же, после отжига при 600 °C

Таблица 3

Значения ТМХ образцов сплава $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$, ат.% в исходном состоянии и после отжига при $t = 600$ °C при нагреве (проявлении ЭПФ) после предварительно наведенной деформации растяжением при температуре $t_d = 235$ — 230 °C со скоростью $\dot{\epsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при общей наводимой деформации $\epsilon_0 = 10\%$

ТМХ	Исходное состояние, $\epsilon_0 = 10\%$	Состояние после отжига при $t = 600$ °C, $\epsilon_0 = 10\%$
$\epsilon_p, \%$	5,7	6,4
$A_{s\text{ЭПФ}}^n, \text{°C}$	215	205
$A_{s\text{ЭПФ}}, \text{°C}$	229	220
$A_{f\text{ЭПФ}}, \text{°C}$	275	249
$A_{f\text{ЭПФ}}^k, \text{°C}$	322	276
$\epsilon_{\text{ЭПФ}}, \%$	2,7	4,3
$\eta_{\text{ЭПФ}}, \%$	47	67
$ A_{s\text{ЭПФ}}^n - A_{f\text{ЭПФ}}^k , \text{°C}$	107	71
$ A_{s\text{ЭПФ}} - A_{f\text{ЭПФ}} , \text{°C}$	46	29

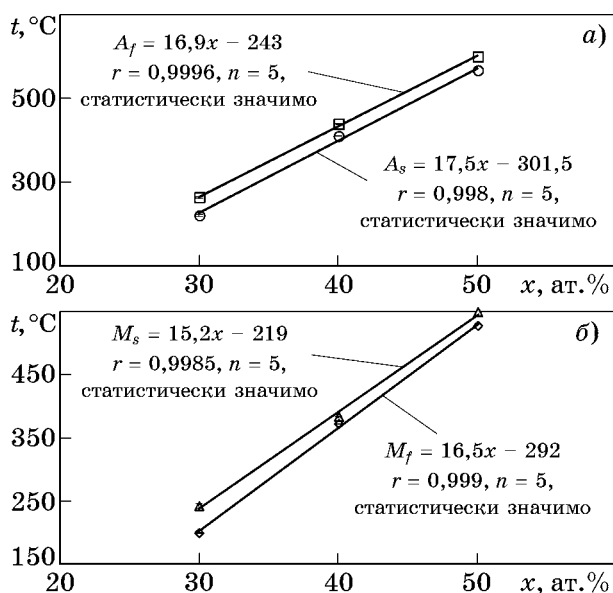
формы получены для сплава в исходном состоянии ($\epsilon_{\text{ЭПФ}} = 2,7\%$, $\eta_{\text{ЭПФ}} = 47\%$, при этом $A_{s\text{ЭПФ}} = 229$ °C, $A_{f\text{ЭПФ}} = 275$ °C).

Сравнивая значения температур начала и конца обратного МП ($A_{s\text{ЭПФ}}^n$, $A_{f\text{ЭПФ}}^k$), полученные нашим деформационным методом (см. табл. 3), с аналогичными температурами (A_s , A_f), полученными методом ДТА (см. табл. 1), отметим, что они различаются не более чем на 7%.

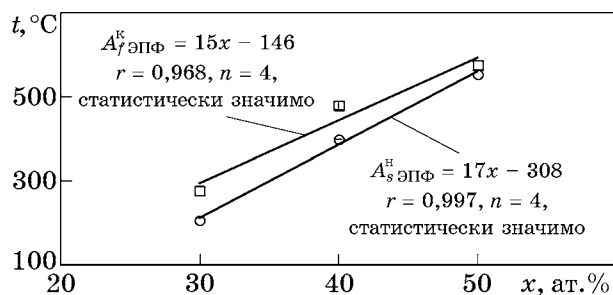
Из сравнения температур МП, приведенных в работе [5], с результатами, полученными

нами методом ДТА (см. табл. 1), следует, что различие не превышает 10%, хотя технологии получения заготовок, способы ТО, методы определения температур были разными. Также хорошее совпадение наблюдается при сравнении температуры M_s сплава $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$, полученной нами, с данными, приведенными в обзоре [6]. По нашему мнению, легирование никелида титана палладием приводит к стабилизации структуры и, как следствие, к слабой зависимости ТМХ от способов получения сплава.

На фиг. 4—6 приведены зависимости ТМХ (A_s , A_f , M_s , M_f , $A_{s\text{ЭПФ}}^n$, $A_{f\text{ЭПФ}}^k$, $\epsilon_{\text{ЭПФ}}$, $\eta_{\text{ЭПФ}}$) от состава сплавов никелида титана с разным содержанием легирующего элемента — палладия. При этом использованы результаты как данной работы (см. табл. 3), так и сведения из ранее опубликованных наших работ [1, 2]. На графиках представлены средние (с отложенными от них интервалами, равными $\pm 1s$, где s — выборочное среднее квадратическое (стандартное) отклонение) или единичные значения этих характеристик, соответствующие разным значениям концентрации x (ат.%) палладия. На этих графиках также отражены результаты проведенного корреляционного анализа влияния концентрации палладия на каждую ТМХ исследуемых сплавов: выведенные уравнения линий регрессии и соответствующие уравнениям коэффициенты корреляции, а также выводы о статистически значимом влиянии концентрации палладия на ТМХ исследованных сплавов.

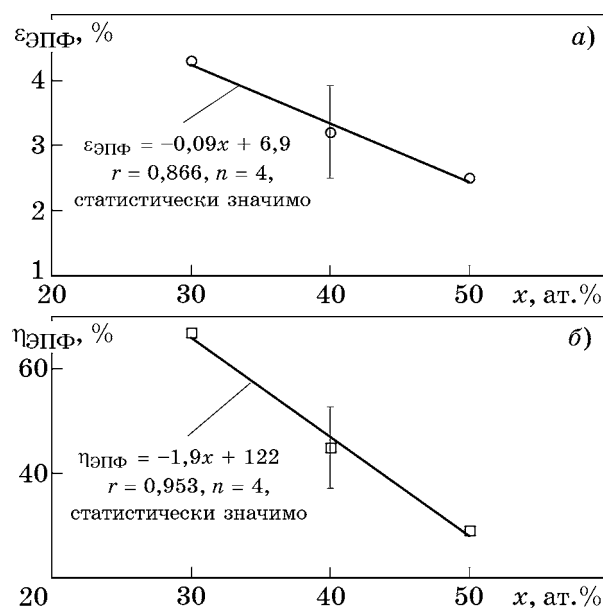


Фиг. 4. Зависимости температур фазовых превращений A_s , A_f (а) и M_s , M_f (б), определенных методом ДТА при испытаниях образцов сплавов $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$, $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}$ [1], $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{50}$ [2] после отжига в вакууме ($t = 550$ и 600 °C) от концентрации x палладия



Фиг. 5. Влияние концентрации x палладия на температуры начала A_s^k и окончания A_f^k формовосстановления при проявлении ЭПФ, определенных деформационным методом при испытаниях образцов сплавов $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$, $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}$ [1], $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{50}$ [2] после отжига в вакууме ($t = 550$ и 600 °C) после предварительной деформации растяжением ($t_d = 25$ °C, $\varepsilon_0 = 11\%$, $\dot{\varepsilon} \approx 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$)

Для значений каждой из температур фазовых превращений A_s , A_f (см. фиг. 4 а), M_s , M_f (см. фиг. 4, б) зависимость температуры от концентрации x (ат. %) палладия аппроксимировали линейными функциями. Уравнения линии регрессии $y = ax + b$ в данных случаях имеют вид, указанный у кривых. Во всех случаях коэффициенты корреляции r являются статистически значимыми и можно говорить о статистически значимом влиянии концентрации палладия на каждую из температур фазовых превращений: с увеличением x от 30 до 50 ат. % значения фазо-



Фиг. 6. Влияние концентрации x палладия на величины термически обратимой деформации $\varepsilon_{\text{ТПФ}}$ (а) и степень восстановления формы $\eta_{\text{ТПФ}}$ (б) при проявлении ЭПФ, определенных при испытаниях образцов сплавов $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$, $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}$ [1], $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{50}$ [2] после отжига в вакууме ($t = 550$, 600 и 850 °C) после предварительной деформации растяжением ($t_d = 25$ °C, $\varepsilon_0 = 11\%$, $\dot{\varepsilon} \approx 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$)

вых температур повышаются: A_s : от 219 до $564,5$ °C (на $345,5$ °C); A_f : от 261,5 до $597,5$ °C (на 336 °C); M_s : от 241 до $548,5$ °C (на $307,5$ °C); M_f : от 199,5 до $526,5$ °C (на 327 °C).

Для значений температур начала (A_s^k) и окончания (A_f^k) формовосстановления при проявлении ЭПФ (см. фиг. 5) влияние концентрации x (ат. %) палладия аппроксимировали также линейными функциями (уравнения линий регрессии в данных случаях см. у кривых). В обоих случаях коэффициенты корреляции r являются значимыми и можно говорить о статистически значимом влиянии концентрации палладия на температуры начала (A_s^k) и окончания (A_f^k) формовосстановления при проявлении ЭПФ: с увеличением x от 30 до 50 ат. % значения температур повышаются: A_s^k : от 205 до 553 °C (на 348 °C); A_f^k : от 276 до 575 °C (на 299 °C).

Для значений величин термически обратимой деформации $\varepsilon_{\text{ТПФ}}$ (см. фиг. 6, а) и степени восстановления формы $\eta_{\text{ТПФ}}$ (см. фиг. 6, б) их зависимость от концентрации x (ат. %) палладия также аппроксимировали линейными функциями. Уравнения линий регрессии в данных случаях имеют вид, указанный у кривых.

Коэффициенты корреляции r в обоих случаях являются значимыми, т.е. можно говорить о статистически значимом влиянии концентрации палладия на величины термически обратимой деформации $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$ и степени восстановления формы $\eta_{\text{ЭПФ}}$ при проявлении ЭПФ: с увеличением x от 30 до 50 ат.% отмечается следующее уменьшение этих величин: $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$: от 4,3 до 2,5% (в 1,7 раза); $\eta_{\text{ЭПФ}}$: от 67 до 29% (в 2,3 раза).

Таким образом, из данных, приведенных на фиг. 4, 5, следует, что в интервале от 30 до 50 ат.% Pd при увеличении легирования никелида титана палладием отмечается практически линейное повышение температуры МП. Эти данные подтверждаются как методом ДТА, так и деформационным методом. При этом значения $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$, $\eta_{\text{ЭПФ}}$, характеризующие проявление ЭПФ, практически линейно уменьшаются (см. фиг. 6, а, б).

Выводы. 1. Проведено исследование влияния термической обработки на механические и термомеханические (ТМХ) характеристики свойств сплава $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$ с высокотемпературным эффектом памяти формы (ЭПФ). При этом установлено, что сплав после отжига при $t = 600^\circ\text{C}$ показал лучшие прочностные ($\sigma_{\text{в}} = 1030 \pm 140$ МПа) и пластические ($\varepsilon_0^{\text{max}} = 11,5 \pm 6,0\%$, $\delta_{\text{ост}} = 6 \pm 4\%$) характеристики, чем в исходном состоянии.

2. После отжига сплава при $t = 600^\circ\text{C}$ и предварительно наведенной деформации растяжением при температуре $t_{\text{д}} = 230\text{—}235^\circ\text{C}$ со скоростью деформации $\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ значения характеристик памяти формы сплава составили: $\varepsilon_{\text{ЭПФ}} = 4,3\%$ и $\eta_{\text{ЭПФ}} = 67\%$. При этом температуры обратного мартенситного превращения, характеризующие основное формовосстановление, составляют $A_{\text{сЭПФ}} = 220^\circ\text{C}$, $A_{\text{фЭПФ}} = 249^\circ\text{C}$.

3. С учетом результатов ранее проведенных исследований установлено, что при легировании никелида титана палладием в интервале его концентрации от 30 до 50 ат.% температуры мартенситных превращений практически линейно повышаются, а величины ЭПФ и степени его восстановления, наоборот, уменьшаются.

4. Полученная информация используется нами при создании устройств безопасности, например, перерезающего или толкающего типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попов, Н.Н. Влияние отжига на механические и термомеханические характеристики сплава $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}$ с высокотемпературным эффектом памяти формы, исследованные на заготовке в виде полосы / Н.Н. Попов, Д.В. Пресняков, В.Ф. Ларькин, Е.Н. Гришин, А.А. Костылева // *Металлы*. 2021. №4. С.28—40. — (N.N. Popov, D.V. Presnyakov, V.F. Lar'kin, E.N. Grishin, A.A. Kostyleva, «Effect of Annealing on the Mechanical and Thermomechanical Characteristics of a $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}$ Alloy with High-Temperature Shape Memory Effect Studied on a Strip». Russian Metallurgy (Metally). 2021. №7. P.830—841.)
2. Попов, Н.Н. Механические и термомеханические характеристики сплава $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{50}$ с высокотемпературным эффектом памяти формы / Н.Н. Попов, Д.В. Пресняков, В.Ф. Ларькин, Е.Н. Гришин, С.В. Глухарева, А.А. Костылева // *Материаловедение*. 2022. №5. С.22—31.
3. Golberg, D. Characteristics of $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$ high-temperature shape memory alloy / D. Golberg, Y. Xu, Y. Murakami, S. Morito, K. Otsuka, T. Ueki, H. Horikawa // *Intermetallics*. 1995. V.3. №1. P.35—46.
4. Noebe, R. Properties of a $\text{Ni}_{19,5}\text{Pd}_{30}\text{Ti}_{50,5}$ high-temperature shape memory alloy in tension and compression / R. Noebe, S. Padula, G. Bigelow, O. Rios, A. Garg, B. Lerch // *SPIE Smart Structures and Materials, Proceedings of SPIE*. 2006. №6170. P.279—291.
5. Пушин, В.Г. Сплавы никелида титана с памятью формы : в 2 ч. Ч.1. Структура, фазовые превращения и свойства / В.Г. Пушин ; под науч. ред. В.Г. Пушина. — Екатеринбург : Изд. УрО РАН. 2006. С.96—112.
6. Ma, J. High temperature shape memory alloys / J. Ma, I. Karaman, R. D. Noebe // *Intern. Mater. Rev.* 2010. V.55. №5. P.257—315.
7. Kumar, P.K. Phase transformation and creep behavior in $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$ high temperature shape memory alloy in compression / P.K. Kumar, U. Desai, J. Monroe, D.C. Lagoudas, I. Karaman, R. Noebe, G. Bigelow // *SPIE Smart Structures and Materials, Non-destructive Evaluation and Health Monitoring, Proceedings of SPIE*. 2010. №7644. P.166—172.
8. Namigata, Y. Enhancement of shape memory properties through precipitation hardening in a Ti-rich Ti-Ni-Pd high temperature shape memory alloy / Y. Namigata, Y. Hattori, M.I. Khan, H.Y. Kim, S. Miyazaki // *Mater. Trans.* 2016. V.57. №3. P.241—249.
9. Кулаичев, А.П. Универсальный программный статистический пакет STADIA (версия 7.0) для Windows / А.П. Кулаичев. — М. : НПО «Информатика и компьютеры», 2007.
10. Кулаичев, А.П. Методы и средства комплексного анализа данных / А.П. Кулаичев. — М. : Форум : Инфра-М, 2006. 512 с.
11. Степнов, М.Н. Статистические методы обработки результатов механических испытаний / М.Н. Степнов. — М. : Машиностроение, 1985. 232 с.

УДК 539.4:669.14.018.296:621.787

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЕЛИЧИНЫ ОБЖАТИЯ ПРИ ХОЛОДНОЙ ПРОКАТКЕ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, ТЕКСТУРУ И ОСТАТОЧНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ В СТАЛИ 20Х15АНЗМД¹

©2023 г. Е.И. Лукин^{1*}, А.А. Ашмарин^{1*}, И.О. Банных^{1*}, С.Я. Бецофен^{2*},
Е.В. Блинов^{1*}, Г.С. Севальнев^{3*}, Д.В. Черненко^{1*}, А.Н. Быкадоров^{2*}

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

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

E-mail: s.betsofen@gmail.com

^{3*}НИЦ «Курчатовский институт» — Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва

Поступила в редакцию 20 июня 2023 г.

После доработки 15 августа 2023 г. принята к публикации 30 августа 2023 г.

Рентгеновским методом определяли влияние величины обжатия при холодной прокатке клиновых образцов стали 20Х15АНЗМД2 на количественный фазовый состав, текстуру и остаточные макронапряжения α - и γ -фаз. С увеличением обжатия доля γ -фазы уменьшается от 82% в исходном горячекатаном состоянии до 74% при обжатии 10% и до 60% при увеличении обжатия до 70%. Тип текстуры аустенита характеризуется компонентами, типичными для текстуры прокатки ГЦК металлов — это текстура «латуни» ($\{110\}\langle 112\rangle$), которая не меняется при обжатии 10%, а затем существенно увеличивается при обжатии 20% и остается на том же уровне вплоть до обжатия 70%. Текстура α -фазы характеризуется тремя компонентами: $\{110\}\langle 110\rangle$, $\{211\}\langle 110\rangle$ и $\{001\}\langle 110\rangle$, первые два — это текстуры превращения, которые доминируют в исходном состоянии, а после обжатия 30% усиливается третий компонент, соответствующий текстуре прокатки ОЦК α -фазы. Оценка остаточных напряжений показала, что в γ -фазе формируются сжимающие напряжения величиной 600—1100 МПа, а в α -фазе — растягивающие напряжения величиной 1200—1600 МПа.

Ключевые слова: трип-сталь; превращение $\gamma \rightarrow \alpha$; текстура; количественный фазовый анализ; остаточные напряжения.

Количественный фазовый анализ — важный метод исследования ($\gamma+\alpha$)-сталей, поскольку от соотношения указанных фаз в значительной степени зависит комплекс механических и функциональных свойств материала. Для определения соотношения γ - и α -фаз применяют разные методы: обычный рентгеновский [1—5], на использовании синхротронного излучения [6—9] и нейтронной дифракции [10, 11]. При этом во всех случаях для компенсации текстурного эффекта служит операция усреднения полюсных плотностей трех—четырех рефлексов каждой из фаз. В работе [5] проведено сопоставление магнитных и рентгеновских методов и показано, что магнитный метод имеет ряд

преимуществ. При этом отмечается, что наиболее широкое применение для решения указанной задачи находит рентгеновский метод, поскольку в отличие от магнитного, который дает усредненную по толщине полуфабриката информацию, позволяет оценить распределение фазового состава по сечению, что является важной характеристикой для прогнозирования работоспособности полуфабрикатов.

Устойчивость аустенита оценивают по его стабильности относительно атермического α' -мартенситного превращения и превращения, инициированного деформацией. Соответственно эти два вида стабильности характеризуются соответственно параметрами M_s и M_{d30} . Параметр M_s — это температура начала атермического α' -мартенситного превращения при охлаждении, а M_{d30} — температура, при которой образуется 50% α' -мартен-

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-19-00330).

сит при 30%-ной деформации растяжением [12, 13]. Для трип-сталей наличие метастабильного аустенита является основной характеристикой, поэтому при выборе сталей для исследований мы ориентировались на этот параметр. Представляет интерес оценить параметр M_{d30} как для исследуемой стали, так и для некоторых других трип-сталей. В работе [13] на основе результатов исследований сталей системы Fe-Ni-Cr выведено эмпирическое уравнение, связывающее величину параметра M_{d30} , °C, с химическим составом:

$$M_{d30} = 551 - 462(C+N) - 9,2Si - 8,1Mn - 13,7Cr - 29(Ni+Cu) - 18,5Mo - 68Nb. \quad (1)$$

В работе [12] использованы кроме уравнения (1) еще три соотношения:

$$M_{d30} = 497 - 462(C+N) - 9,2Si - 8,1Mn - 13,7Cr - 20(Ni+Cu) - 18,5Mo, \quad (2)$$

$$M_{d30} = 608 - 515C - 821N - 7,8Si - 12Mn - 13Cr - 34(Ni+Cu) - 6,5Mo, \quad (3)$$

$$M_{d30} = 413 - 462(C+N) - 9,2Si - 8,1Mn - 13,7Cr - 9,5(Ni+Cu) - 18,5Mo. \quad (4)$$

Результаты для множества составов трип-сталей показали большое отличие расчетов по уравнению (4) от остальных трех. Поэтому мы усредняли результаты, полученные по соотношениям (1)–(3). Единственное изменение, которое было внесено в соотношения (1)–(4), связано с добавлением меди (по аналогии с уравнением (1) ее вклад был принят равным вкладу никеля).

Авторы работы [14] попытались найти корреляцию параметра M_{d30} и величины остаточных макронапряжений для нескольких трип-сталей. Обнаружен сложный характер влияния параметра M_{d30} на остаточные напряжения. Остаточные напряжения в аустените для всех трип-сталей и нержавеющей стали со стабильным аустенитом ($M_{d30} = -256$ °C) либо близки к нулю, либо они слабые сжимающие, не превышают –200 МПа. В мартенсите величина растягивающих остаточных напряжений следующая: 800–1400 МПа для трип-стали с $M_{d30} = -40$ и 50 °C и 1100–1800 МПа для стали с $M_{d30} = 22$ °C. Таким образом, трип-стали с параметром M_{d30} в диапазоне от –40 до 50 °C характеризуются наличием высоких растягивающих напряжений

в мартенсите, при этом отмечается сложный характер корреляции с данным параметром величины напряжений, что послужило стимулом для проведения настоящей работы. Исследовалось формирование фазового состава, текстуры и остаточных напряжений в α - и γ -фазах стали 20X15АНЗМД2, для которой в соответствии с уравнениями (1)–(3) величина параметра M_{d30} составила 10 °C.

Материалы и методы исследования. Указанные задачи исследовали при холодной прокатке стали 20X15АНЗМД2, состав которой приведен в табл. 1. Прокатку стали осуществляли с использованием клиновых образцов длиной 100, шириной 12 и толщиной от 12 до 2 мм. Определяли текстуру, фазовый состав и остаточные напряжения в направлениях нормали к плоскости прокатки (НН) и в направлении прокатки (НП) в зонах клиновых образцов, соответствующих обжатиям 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 и 70%.

Таблица 1

Содержание элементов, мас.%,
в исследуемой стали 20X15АНЗМД2

C	N	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Mo
0,25	0,12	0,23	1,11	14,3	2,94	1,7	1,31

Для определения соотношения долей аустенита (γ) и мартенсита (α) в структуре трип-сталей использовали уравнение, в котором эффект текстуры учитывали усреднением отношений экспериментальных интенсивностей нескольких (hkl) рефлексов γ - и α -фаз (соответственно I_{hkl}^{γ} и I_{hkl}^{α}) к теоретическим интенсивностям этих рефлексов (R_{hkl}^{γ} , R_{hkl}^{α}), которые соответствуют интенсивностям бесструктурного эталона:

$$f_{\gamma} = \frac{\frac{1}{n} \sum_1^n \frac{I_{hkl}^{\gamma}}{R_{hkl}^{\gamma}}}{\frac{1}{m} \sum_1^m \frac{I_{hkl}^{\alpha}}{R_{hkl}^{\alpha}} + \frac{1}{n} \sum_1^n \frac{I_{hkl}^{\gamma}}{R_{hkl}^{\gamma}}} 100\%. \quad (5)$$

где n , m — число (hkl) пиков γ - и α -фаз соответственно.

Обычно в расчетах используют два–четыре рефлекса каждой из фаз. В нашей работе использовано по четыре рефлекса аустенита ((111), (200), (220), (331)) и мартенсита ((110), (200), (112) и (310)). Такой выбор рефлексов можно считать наиболее обосно-

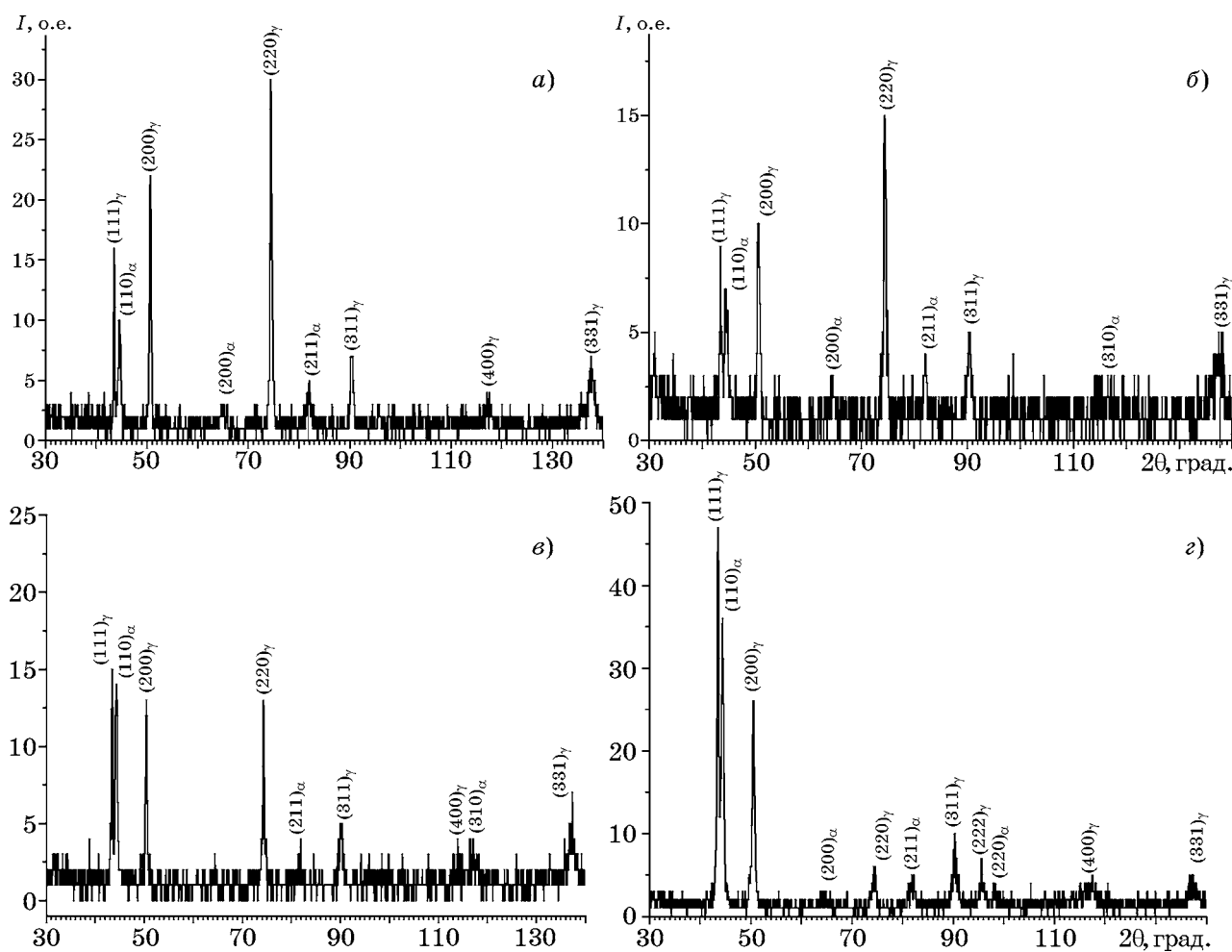
ванным, поскольку в наборе рефлексов каждой фазы присутствуют по два рефлекса с повышенной полюсной плотностью (P_{hkl}). Для α -фазы — это рефлексы (200) и (211), которые соответствуют типичной текстуре прокатки ОЦК металлов, а для γ -фазы — рефлексы (220) и (331), которые соответствуют текстурному компоненту «латуни», который доминирует в нашем случае. Такой выбор, как отмечено выше, является оптимальным, поскольку число используемых рефлексов недостаточно для учета текстурного фактора.

Результаты экспериментов и их обсуждение. Фазовый состав и текстура стали в зависимости от обжатия. На фиг.1 и 2 приведены рентгенограммы, соответствующие исходному состоянию, а также обжатию 10, 60 и 70%. В исходном горячекатаном состоянии доля γ -фазы составляет 82% (фиг. 3). После обжатия 10% количество γ -фазы снижается до 74% и до 60% после обжатия 20%.

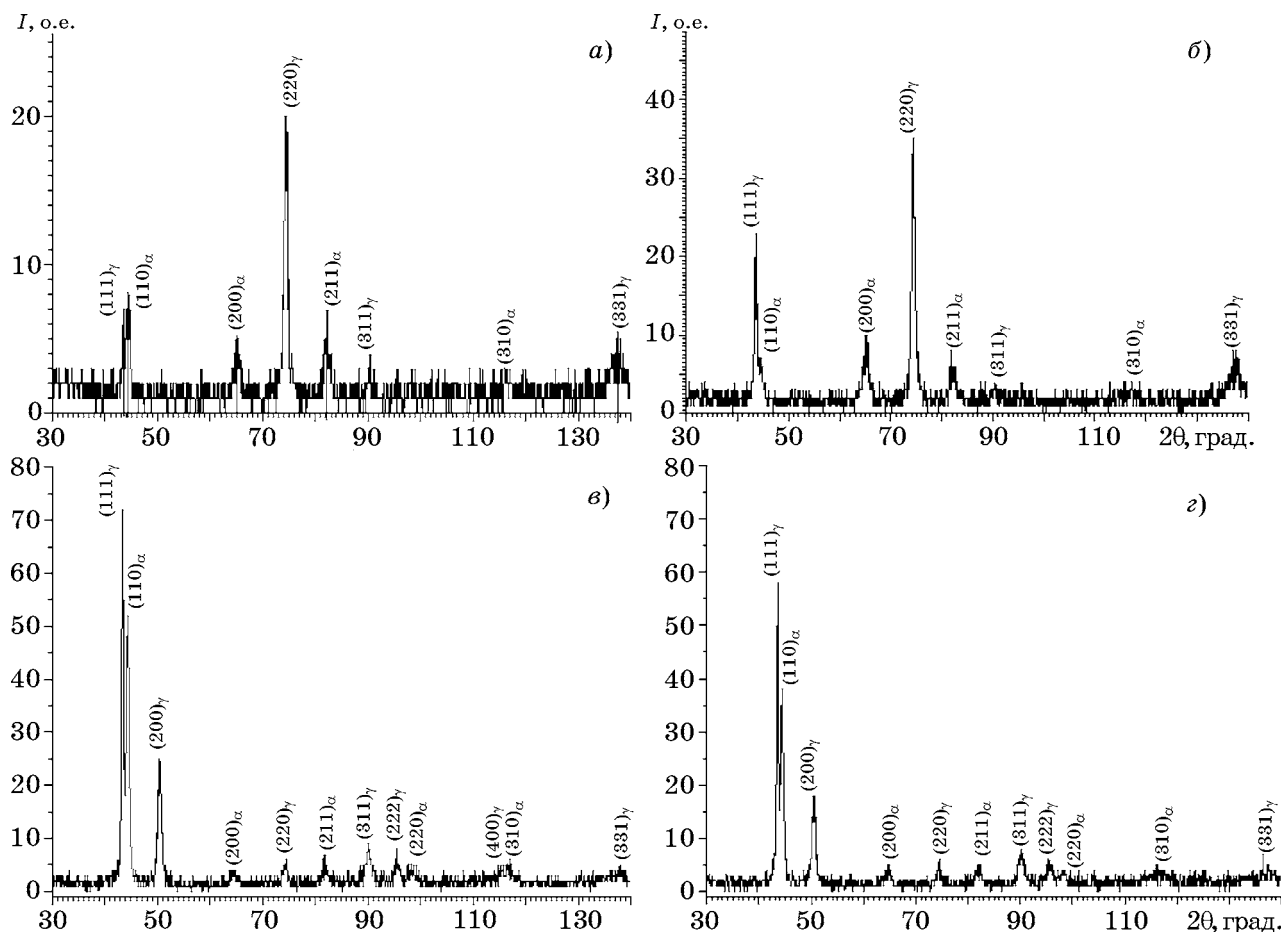
При дальнейшей прокатке количество γ -фазы практически не изменяется (фиг. 3).

На фиг. 4 приведены данные о влиянии степени обжатия на полюсную плотность рефлексов γ -фазы в образцах НН и НП исследуемой стали. Видно, что тип текстуры по мере обжатия практически не меняется и его можно охарактеризовать ориентацией $\{110\}\langle uvw \rangle$, которая близка к одному из основных компонентов текстуры прокатки ГЦК металлов — текстуре «латуни» ($\{110\}\langle 112 \rangle$). Интенсивность исходной текстуры не меняется при обжатии 10%, а затем существенно возрастает при обжатии 20% и остается на том же уровне вплоть до обжатия 70%. Наблюдается аналогичный характер изменения текстуры и фазового состава, последний, начиная с обжатия 20%, также не меняется.

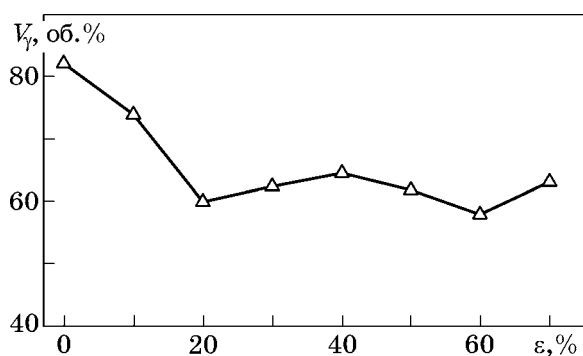
На фиг. 5 приведены зависимости полюсной плотности рефлексов α -фазы в НН и НП в зависимости от обжатия. В отличие от тек-



Фиг. 1. Рентгенограммы стали 20X15АНЗМД2 (а, б — образцы НН; в, г — образцы НП) в исходном состоянии (а, в) и после обжатия $\varepsilon = 10\%$ (б, г)



Фиг. 2. Рентгенограммы стали 20X15АНЗМД2 (а, б — образцы НН; в, г — образцы НП) в состоянии после обжатия $\varepsilon = 60$ (а, в) и 70% (б, г)

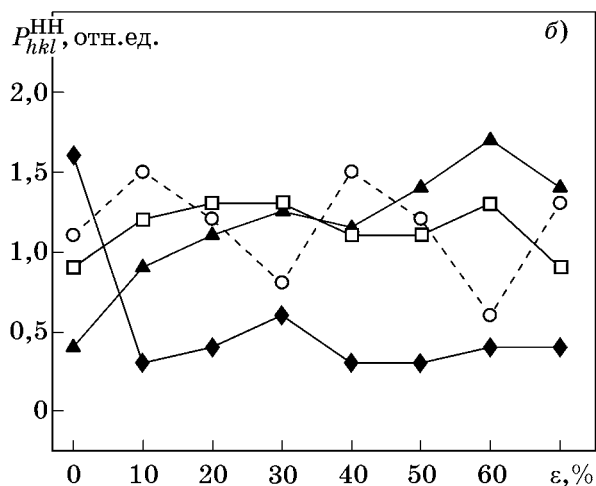
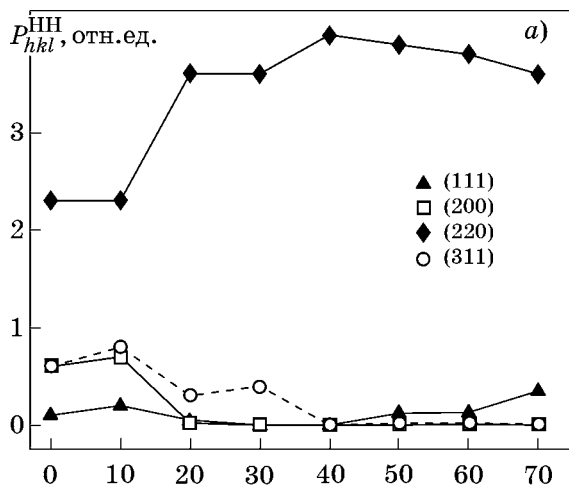


Фиг. 3. Количества γ -фазы в стали 20X15АНЗМД2 в зависимости от степени деформации

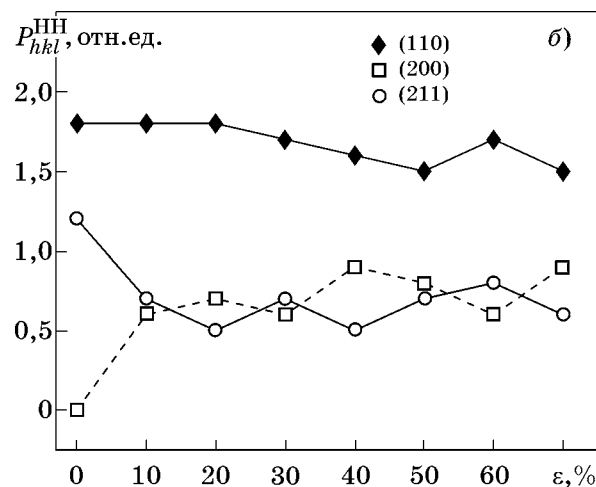
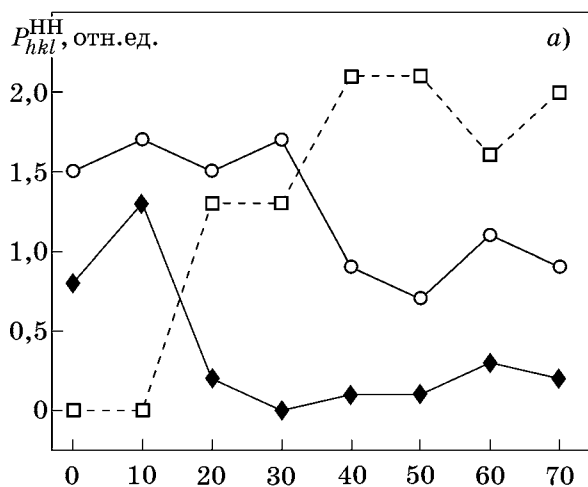
туры γ -фазы, которая практически не менялась с увеличением обжатия, текстура α -фазы меняется существенно. Объясняется это тем, что для γ -фазы как в исходном состоянии после горячей прокатки, так и при холодной прокатке это текстура прокатки, которая принципиально не меняется с температурой. В то же время для α -фазы после горячей прокатки это текстура превращения, которая определяется текстурой γ -фазы и ориентационными соотношениями при превращении

$\gamma \rightarrow \alpha$. Исходя из приведенного, текстура α -фазы — более интересный предмет для анализа по сравнению с текстурой γ -фазы. Можно выделить три компонента текстуры α -фазы: $\{110\}\langle 110 \rangle$, $\{211\}\langle 110 \rangle$ и $\{001\}\langle 110 \rangle$ (на фиг. 5 кристаллографическим плоскостям $\{001\}$ соответствует рефлекс (200)).

В исходном состоянии доминируют первые два компонента, поскольку это компоненты превращения, а начиная с обжатия 30% доминирует третий компонент (см. фиг. 5, а), который называют «повернутая текстура куба» (текстура куба $\{001\}\langle 100 \rangle$, относительно которой текстура $\{001\}\langle 110 \rangle$ повернута на 45°). Интересно, что при прокатке с обжатием 10% интенсивности компонентов превращения возрастают (фиг. 5, а), при этом текстура прокатки не меняется. Это свидетельствует о том, что 10%-ная холодная деформация осуществляется за счет превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ (трип-эффект). Действительно, как это видно на фиг. 3, обжатие 10% приводит к снижению на 8% количества γ -фазы. Однако данные фиг. 3 относятся только к пре-



Фиг. 4. Зависимость от степени деформации полюсных плотностей рефлексов (hkl) γ -фазы в образцах НН (а) и НП (б) стали 20Х15АНЗМД2



Фиг. 5. Зависимость от степени деформации полюсных плотностей рефлексов (hkl) α -фазы в образцах НН (а) и НП (б) стали 20Х15АНЗМД2

вращению $\gamma \rightarrow \alpha$, а наличие трип-эффекта подтверждается только изменением текстуры α -фазы, которое свидетельствует о наличии соответствующих ориентационным соотношениям Курдмова—Закса изменений ориентировок. Компонент текстуры $\{211\} \langle 110 \rangle$ доминирует вплоть до обжатия 30% (см. фиг. 5, а) и остается как дополнительный к основному кубическому до обжатия 70%. Это является естественным результатом, поскольку этот компонент относят не только к превращению, но и к компонентам прокатки ОЦК металлов. Доминирование «повернутой текстуры куба» после обжатия 30% является следствием особенностей дислокационных механизмов деформации.

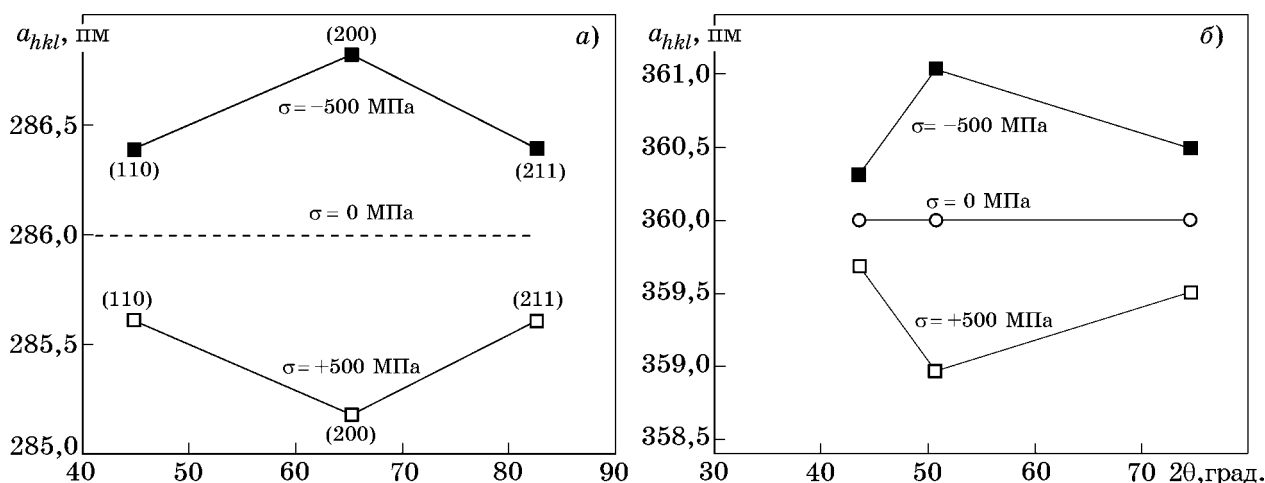
Остаточные напряжения. В работе [15] развит метод разделения эффектов напряжений и градиента параметров решетки, основанный на особенностях упругой анизотро-

пии кристаллов. Показано, что для оценки остаточных напряжений можно анализировать параметры решетки зерен, в которых разные плоскости отражения параллельны поверхности образца. В этом случае для любой пары рефлексов ($h_1 k_1 l_1$) и ($h_2 k_2 l_2$) величину остаточных напряжений можно вычислить на основании определения соответствующих периодов решетки ($a_{h_1 k_1 l_1}$, $a_{h_2 k_2 l_2}$):

$$\sigma_{\text{ост}} = \frac{a_{h_1 k_1 l_1} - a_{h_2 k_2 l_2}}{2(a_{h_2 k_2 l_2} K_{h_1 k_1 l_1} - a_{h_1 k_1 l_1} K_{h_2 k_2 l_2})}, \quad (6)$$

где $K_{hkl} = (v/E)_{hkl} = -S_{11} - (S_{11} - S_{12} - 1/2 S_{44})(h^2 k^2 + h^2 l^2 + k^2 l^2)/(h^2 + k^2 + l^2)^2$; S_{ij} ($i, j = 1, 2, 4$) — модули упругой податливости.

Зная величину остаточных напряжений, можно вычислить также значение параметра решетки (a_0) за вычетом вклада упругих напряжений:



Фиг. 6. Значения периодов решетки, рассчитанные из межплоскостных расстояний для рефлексов (hkl) α - (а) и γ -Fe (б) с учетом упругой анизотропии монокристаллов железа для случая остаточных напряжений ± 500 МПа

$$a_0 = a_{hkl} / (1 + 2\sigma_{\text{ост}} K_{hkl}). \quad (7)$$

На фиг. 6 представлены рассчитанные по уравнению (7) значения параметров решетки для разных рефлексов α - и γ -Fe для случая $\sigma = \pm 500$ МПа и $a_0 = 286$ и 360 пм соответственно для α - и γ -Fe. Константы упругости для соответствующих ориентаций приведены в табл. 2. Графики на фиг. 6 демонстрируют влияние на величину рассчитанных для разных рефлексов (hkl) параметров решетки величины и знака остаточных упругих напряжений. Точность оценки остаточных напряжений предлагаемым методом за-

висит от величины упругой анизотропии данного металла. Существует единственный металл — вольфрам, у которого отсутствует упругая анизотропия и для него этот метод принципиально не применим.

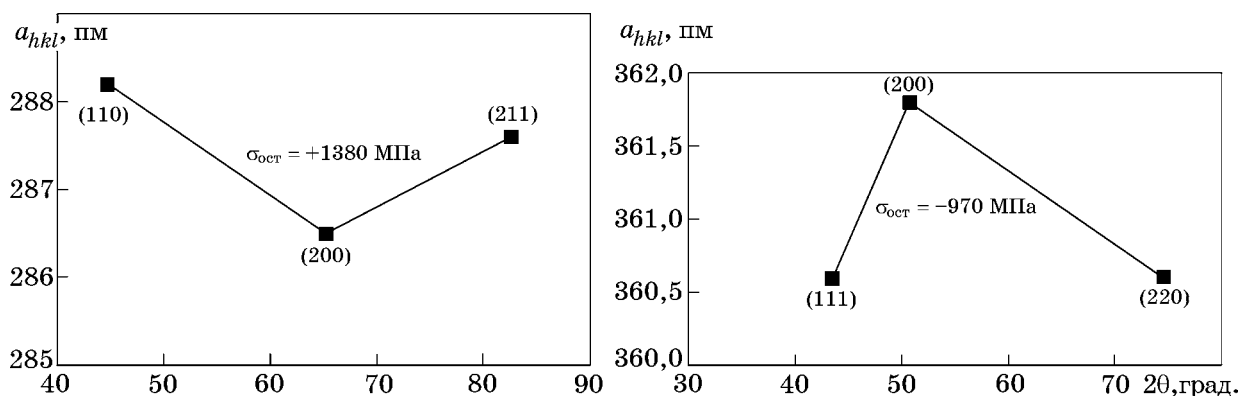
На фиг. 7 приведены аналогичные зависимости, полученные экспериментально для α - и γ -фаз стали на образцах прокатанной клиновидной заготовки из области обжатия 50%. Даже без расчетов видно, что мотив этих зависимостей свидетельствует о наличии в мартенсите (фиг. 7, а) растягивающих напряжений, а в аустените (фиг. 7, б) сжимающих напряжений, при этом их величина превышает приведенный на фиг. 6 расчетный вариант.

На фиг. 8 приведены результаты использования этой методики для образцов прокатанной клиновидной заготовки из областей с обжатиями от 10 до 70%. Показано, что для всех режимов прокатки характерно наличие

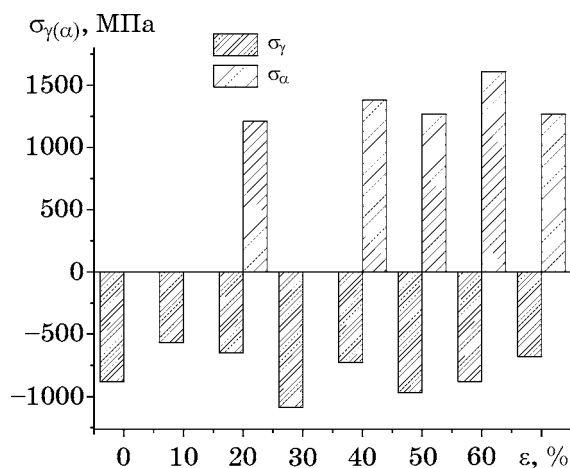
Таблица 2

Значения константы упругости $-K_{hkl} \cdot 10^4$, ГПа, для разных рефлексов (hkl) железа

(110)	(111)	(200)	(112)	(220)	(113)	(222)
13,7	8,7	28,7	13,7	13,7	19,3	8,7



Фиг. 7. Значения периодов решетки, рассчитанные из межплоскостных расстояний для рефлексов (hkl) α -фазы (а) и γ -фазы (б) в образцах прокатанной клиновидной заготовки стали 20X15AH3MD2 из области обжатия 50%



Фиг. 8. Зависимость от степени деформации остаточных напряжений в γ - и α -фазах в образцах прокатанной клиновой заготовки стали 20Х15АНЗМД2 в диапазоне обжатий 10—70%

сжимающих напряжений в γ -фазе (600—1100 МПа) и растягивающих напряжений в α -фазе (1200—1600 МПа). Этот эффект, по нашему мнению, обусловлен тем, что положительный объемный эффект превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ приводит к сжимающим напряжениям в обеих фазах, но если превращение реализуется при повышенных температурах, то при дальнейшем охлаждении в α -фазе возникают растягивающие напряжения, обусловленные более низкой величиной температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) по сравнению с γ -фазой. В случае холодной прокатки растягивающие напряжения в α -фазе могут стимулироваться промежуточными отжигами, а также адиабатическим нагревом в результате интенсивных деформаций.

Известно, что аустенитные стали характеризуются значительно более высокими величинами ТКЛР по сравнению в мартенситными сталями. В работе [16] методом высокотемпературной рентгенографии исследовали фазовый состав, периоды решетки и величины ТКЛР α - и γ -фаз трип-стали ВНС9-Ш после разных режимов отжига. Показано, что значения ТКЛР обеих фаз зависят от соотношения их содержаний. Так, ТКЛР α -фазы составляет $11,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для однофазной структуры и $12,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в случае двухфазной структуры, содержащей 46% γ -фазы. При этом ТКЛР γ -фазы составляет $19,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и его значение снижается до $17,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при уменьшении количества γ -фазы до 28%. Найдена обратная зависимость между величинами ТКЛР и периодов реше-

ток: более высоким значениям ТКЛР α - и γ -фаз стали соответствуют более низкие значения периодов их решеток. Поскольку величина периода решетки определяется в основном содержанием углерода, этот эффект обусловлен влиянием на величину ТКЛР содержания углерода в α - и γ -фазах. Известно, что для трип-сталей содержание углерода в твердом растворе играет важную роль в обеспечении функциональных свойств, поэтому обнаруженная корреляция делает перспективным исследование закономерностей термического расширения трип-сталей.

В работах [14, 17, 18], как и в нашем исследовании, выявлены высокие растягивающие напряжения в мартенсите в результате пластической деформации, которые могут существенно снижать пластические характеристики сталей, особенно в операциях глубокой вытяжки. В работе [14] значительное внимание уделяется текстурным эффектам, оценивается коэффициент Ланкфорда, с которым принято связывать характеристики глубокой вытяжки.

Сопоставление наших результатов оценки остаточных напряжений в стали 20Х15АНЗМД2 с результатами работы [14] показало, что они близки по крайней мере для мартенсита. В нашем случае величина остаточных растягивающих напряжений в мартенсите составляет 1200—1600 МПа, а в работе [14] указывается диапазон 800—1800 МПа. Для аустенита мы, как и в работе [14], получили сжимающие напряжения, но величина этих напряжений в нашем случае существенно выше (600—1100 МПа). Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что параметр M_{d30} является важным показателем деформационной стабильности для сталей системы Fe-Cr-Ni. Однако применительно к трип-сталям требуется некоторая корректировка, поскольку для этих сталей важно обеспечить контролируемый распад метастабильного аустенита при температурах эксплуатации изделий, которые близки к комнатной. В этой связи кажется более эффективным ввести коэффициент склонности к стимулированному деформацией распаду аустенита в виде доли распавшегося аустенита при испытании на растяжение при комнатной температуре на определенной стадии испытания, возможно, и в момент разрушения образца.

Выводы. 1. Рентгеновским методом определяли количественный фазовый состав, текстуру и остаточные макронапряжения в α - и γ -фазах после холодной прокатки клиновых образцов стали 20Х15АНЗМД2 в зонах, соответствующих обжатиям 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 и 70%.

2. В исходном горячекатаном состоянии доля γ -фазы составляет 82%, затем после обжатия 10% она снижается до 74% и до 60% после обжатия 20%. При дальнейшей прокатке количество γ -фазы практически не изменяется.

3. Текстура аустенита характеризуется ориентацией $\{110\}\langle uvw \rangle$, которая близка к одному из основных компонентов текстуры прокатки ГЦК металлов — текстуре «латуни» ($\{110\}\langle 112 \rangle$), интенсивность которой не меняется при обжатии 10%, а затем существенно увеличивается при обжатии 20% и остается на том же уровне вплоть до обжатия 70%. Отмечается аналогичный характер изменения текстуры и фазового состава, который, начиная с обжатия 20%, также не меняется.

4. Текстура α -фазы характеризуется тремя компонентами: $\{110\}\langle 110 \rangle$, $\{211\}\langle 110 \rangle$ и $\{001\}\langle 110 \rangle$, в исходном состоянии доминируют первые два компонента, поскольку это компоненты превращения, а начиная с обжатия 30% доминирует третий компонент.

5. При прокатке с обжатием 10% увеличиваются интенсивности компонентов превращения, при этом текстура прокатки не меняется, что свидетельствует о том, что 10%-ная холодная деформация осуществляется за счет превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ (трип-эффект).

6. Для всех режимов прокатки характерно наличие сжимающих напряжений в γ -фазе (600—1100 МПа) и растягивающих напряжений в α -фазе (1200—1600 МПа). Первые обусловлены положительным объемным эффектом превращения $\gamma \rightarrow \alpha$, а вторые — деформацией растяжения при охлаждении, вызванной более высокими значениями температурного коэффициента линейного расширения аустенита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cai, Z.H. Austenite stability and deformation behavior in a cold-rolled transformation-induced plasticity steel with medium manganese content / Cai Z.H., Ding H., Misra R.D.K., Ying Z.Y. // *Acta Materialia*. 2015. V.84. P.229—236.
2. Tsuchida, N. Room-temperature creep tests under constant load on a TRIP-aided multimicrostructure steel / Tsuchida N., Nagahisa N., Harjoc S. // *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. V.700. P.631—636.
3. Shih-Che Chen. Microstructure and mechanical behaviors of GPa-grade TRIP steels enabled by hot-rolling processes / Shih-Che Chen, Wang Yuan-Tsung, Yu-Chen Lin, Ching-Yuan Huang, Jer-Ren Yang, Hung-Wei Yen // *Mater. Sci. Eng. A*. 2019. V.761. Art.138005.
4. Wang Huai. Effect of chemical dilution and the number of weld layers on residual stresses in a multi-pass low-transformation-temperature weld / Wang Huai, Wanchuck Woo, Dong-Kyu Kim, Em V., Yeol Lee Soo // *Mater. Design*. 2018. V.160. P.384—394.
5. Zhao, L. Magnetic and X-ray diffraction measurements for the determination of retained austenite in TRIP steels / Zhao L., N.H. van Dijk, E. Brück, J. Sietsma, S. van der Zwaag // *Mater. Sci. Eng. A*. 2001. V.313. P.145—152.
6. Van Dijk, N.H. Thermal stability of retained austenite in TRIP steels studied by synchrotron X-ray diffraction during cooling / N.H. van Dijk, A.M. Butt, L. Zhao, J. Sietsma, S.E. Offerman, J.P. Wright, S. van der Zwaag // *Acta Materialia*. 2005. V.53. P.5439—5447.
7. Tian Ye. Micromechanics and microstructure evolution during in situ uniaxial tensile loading of TRIP-assisted duplex stainless steels / Tian Ye, Lin Sen, J.Y. Peter, U. Lienert, A. Borgenstam, P. Hedström // *Mater. Sci. Eng. A*. 2018. V.734. P.281—290.
8. Song Chenghao. Stress partitioning among ferrite, martensite and retained austenite of a TRIP-assisted multiphase steel : An in-situ high-energy X-ray diffraction study / Song Chenghao, Yua Hao, Lu Jun, Zhoua Tao, Yang Shufeng // *Mater. Sci. Eng. A*. 2018. V.726. P.1—9.
9. Allain, S.Y.P. In situ investigation of quenching and partitioning by high energy X-ray diffraction experiments / S.Y.P. Allain, G. Geandier, J.C. Hel, M. Soler, F. Danoix, M. Gouné // *Scripta Materialia*. 2017. V.131. P.15—18.
10. Tomota, Y. Tensile behavior of TRIP-aided multi-phase steels studied by in situ neutron diffraction / Tomota Y., Tokuda H., Adachi Y., Wakita M., Minakawa N., Moriai A., Morii Y. // *Acta Materialia*. 2004. V.52. P.5737—5745.
11. Xu, P.G. Evaluation of austenite volume fraction in TRIP steel sheets using neutron diffraction / Xu P.G., Tomota Y., Arakaki Y., Harjo S., Sueyoshi H. // *Mater. Characterization*. 2017. V.127. P.104—110.
12. Masumura, T. The difference in thermal and mechanical stabilities of austenite between carbon- and nitrogen-added metastable austenitic stainless steels / Masumura T., Nakada N., Tsuchiyama T., Takaki S., Koyano T., Adachi K. // *Acta Materialia*. 2015. V.84. P.330—338.
13. Nohara, K. Composition and grain size dependencies of strain-induced martensitic transformation in metastable austenitic stainless steels / Nohara K., Ono Y., Ohashi N. // *Tetsu-to-Hagane*. 1977. V.63. Is.5. P.772—782.
14. Peijun Hou. Lean duplex TRIP steel : Role of ferrite in the texture development, plastic anisotropy, martensitic transformation kinetics, and stress partitioning / Peijun Hou, Yuan Li, Dongchul Chae, Yang Ren, Ke An, Hahn Choo // *Materialia*. 2021. V.15. Art.100952

15. *Бецофен, С.Я.* Формирование остаточных напряжений в сталях и титановых сплавах при ионном азотировании / С.Я. Бецофен, И.О. Банных, С.М. Сарычев // *Металлы*. 2006. №5. С.23—28.
16. *Ашмарин, А.А.* Исследование влияния отжига на фазовый состав и термические коэффициенты линейного расширения трип-стали ВНС9-Ш / А.А. Ашмарин, С.Я. Бецофен, Е.И. Лукин // *Металлы*. 2022. №6. С.66—72. — (А.А. Ashmarin, S.Ya. Betsofen, E.I. Lukin, «Effect of Annealing on the Phase Composition and the Linear Thermal Expansion Coefficient of VNS9-Sh TRIP Steel». *Russian Metallurgy (Metally)*. 2022. №11. P.1397—1402.)
17. *Hong, S.* Residual stress analysis in deep drawn twinning induced plasticity (TWIP) steels using neutron diffraction method / S. Hong, J. Lee, S. Lee, W. Woo, S.-K. Kim, H.S. Kim // *Met. Mater. Trans. A*. 2014. V.45 (4). P.1953—1961.
18. *Kim, J.G.* Residual stress effect on the delayed fracture of twinning-induced plasticity steels / J.G. Kim, J.I. Yoon, S.M. Baek, M.H. Seo, W.T. Cho, K.-G. Chin, S. Lee, H.S. Kim // *Met. Mater. Trans. A*. 2017. V.48 (6). P.2692—2696.

УДК 620.18:620.17:539.374:669.14.018.8

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ, РЕЛАКСАЦИОННОЙ
И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ
УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 08X18H10T,
ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ РКУ-ПРЕССОВАНИЯ.
III. ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ
ТЕМПЕРАТУРАХ^{1,2}**

©2023 г. **В.И. Копылов, В.Н. Чувильдеев, М.Ю. Грязнов, С.В. Шотин, А.В. Нохрин,
К.В. Лихницкий, М.К. Чегуров, О.Э. Пирожникова**

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: kopylov@nifti.unn.ru*

Поступила в редакцию 27 декабря 2022 г.

После доработки 28 июля 2023 г. принята к публикации 14 августа 2023 г.

Исследовано деформационное поведение при повышенных температурах (450—900 °С) ультрамелкозернистой (УМЗ) стали 08X18H10T. Максимальное удлинение до разрушения (~250%) наблюдается при температуре 750 °С. Показано, что процесс деформации УМЗ стали при повышенных температурах контролируется интенсивностью одновременно протекающих процессов зернограничного проскальзывания и степенной ползучести. Вклад каждого из механизмов зависит от скорости роста зерен в условиях сверхпластичности, влияющей на скорость накопления дефектов на мигрирующих границах зерен. Разрушение УМЗ сталей имеет кавитационный характер — на изломах и поверхности образцов после высокотемпературных испытаний наблюдаются крупные вытянутые поры, образующиеся на неметаллических включениях, а также субмикронные поры, образующиеся на частицах σ -фазы.

Ключевые слова: аустенитная сталь; мелкозернистая микроструктура; пластичность; сверхпластичность.

Крупнозернистые (КЗ) коррозионно-стойкие аустенитные стали активно применяются в нефтехимической промышленности, ядерной энергетике и машиностроении. Изделия из аустенитных сталей имеют высокую коррозионную стойкость при комнатной и повышенной температурах, что позволяет их эксплуатировать в условиях длительного воздействия коррозионно-агрессивных сред. В большинстве случаев для производства изделий из КЗ метастабильных аустенитных сталей используется метод горячей деформации [1, 2]. В частности, из стали 08X18H10T методом горячей деформации изготавливают теплообменники, муфелы, трубы, детали запорной арматуры и другие изделия, работающие в условиях воздействия повышенных температур и коррозионно-агрессивных сред. Применение метода горячей деформации объясняется повышенной склонностью метастабильных аустенитных сталей к образованию мартенсита при использовании пониженных температур деформации [3—5], который отрицательно влияет на их коррозионную стойкость (см. часть II).

Пластичность КЗ сталей даже при повышенных температурах мала и относительное удлинение до разрушения при испытаниях на растяжение редко превышает 50—100% [3], но формирование ультрамелкозернистой (УМЗ) микроструктуры или реализация эффекта динамической рекристаллизации [6]

¹Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №22-19-00238). Исследование микроструктуры сталей методом ПЭМ выполнено на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС» при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект №075-15-2021-696).

²См. части I и II / Металлы. 2023. №4. С.60—75 и №5. С.44—59.

позволяет повысить пластичность сталей при высоких температурах и малых скоростях деформации (см., например, [7—10]). Ранее было показано, что УМЗ материалы могут демонстрировать очень высокие характеристики пластичности при высоких скоростях деформации и пониженных температурах [11—13]. Для практических целей это очень интересный результат, который позволяет оптимизировать температурно-скоростные режимы горячей деформации стальных изделий сложной формы. Снижение температуры и уменьшение времени деформации при одновременном повышении пластичности позволяют снизить расходы на электроэнергию, минимизировать выход из строя штамповой оснастки при горячей штамповке, изготавливать изделия сложной формы с минимальным браком, уменьшить степень окисления стали и др. Таким образом, реализация эффекта сверхпластической деформации в УМЗ сталях представляет большой практический интерес.

В настоящее время основное внимание уделяется проблеме горячей деформации мелкозернистых ферритных или двухфазных сталей (см. обзор [14]). В литературе имеется всего несколько исследований особенностей деформационного поведения мелкозернистых аустенитных сталей при повышенных температурах [15—20]. Важно также отметить, что основное внимание уделяется сверхпластичности сталей, УМЗ микроструктура в которых сформирована путем обратного превращения мартенсита в аустенит при нагреве [15—18, 20].

В работе [15] описана низкотемпературная сверхпластичность стали 304, УМЗ микроструктура в которой сформирована холодной прокаткой до степени деформации 93% с последующим отжигом при 650—700 °С. Варьированием температуры и длительности отжига изменяли средний размер зерна аустенита от 0,15 до 0,3 мкм и содержание α' -мартенсита от 3,6 до 8,3%. После отжига при 700 °С, 5 мин сталь имела полностью аустенитную УМЗ микроструктуру. Сверхпластическое поведение УМЗ стали 304 наблюдалось при температурах 600—650 °С и скоростях деформации $2,5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹. При комнатной температуре на кривой растяжения $\sigma(\epsilon)$ имелась область пластической неустойчивости, характерная для деформации Людерса, а при температурах 600—650 °С

кривая $\sigma(\epsilon)$ имела вид, типичный для сверхпластического течения, с явно выраженной стадией устойчивого пластического течения. Для УМЗ стали 304 было достигнуто максимальное удлинение 268—296% при температуре деформации 600 °С и скорости деформации $2,5 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹. Отметим, что максимальная пластичность наблюдалась в образцах, которые содержали остаточный α' -мартенсит; образцы с полностью УМЗ аустенитной микроструктурой демонстрировали более низкую пластичность. Кривая $\sigma(\epsilon)$ для УМЗ стали 304 с максимальной пластичностью демонстрировала прерывистое течение, которое, по мнению авторов [15], было связано с эффектом Портевена—Ле Шателье и динамическим старением стали. Поскольку зерна аустенита после испытаний оставались бездефектными и равноосными, авторами работы [15] был сделан вывод, что основным механизмом сверхпластичности УМЗ стали 304 является зернограничное проскальзывание (ЗГП), которое происходило одновременно с дислокационным скольжением в кристаллической решетке аустенита. Коэффициент скоростной чувствительности составил 0,22—0,36. Важно также отметить, что при сверхпластичности УМЗ стали 304 наблюдалось образование протяженных пор размером в несколько микрометров. По мнению авторов [15] это в соответствии с данными [21] могло быть связано с ЗГП. Аналогичный эффект обнаружен при низкотемпературной сверхпластичности УМЗ ферритных и двухфазных сталей [22—24].

В работе [15] было также отмечено, что микроструктура УМЗ аустенита при испытаниях на сверхпластичность при 600—650 °С оставалась стабильной; средний размер зерна аустенита был близок к 1 мкм. Авторы работ [15, 17] предположили, что из-за высокой доли остаточного мартенсита эффективно подавляется деформационно-стимулированный рост зерен аустенита при сверхпластичности УМЗ стали. Отметим работу [17], в которой показано, что удлинение до разрушения УМЗ стали 18Cr-9Ni сильно зависит от содержания α' -мартенсита. Максимальная пластичность УМЗ стали 18Cr-9Ni была достигнута при содержании α' -мартенсита ~10%: удлинение до разрушения составило 270% при 650 °С и скорости деформации 10^{-3} с⁻¹. Дальнейшее увеличение содержания α' -мартенсита от 15 до ~30% не при-

водило к снижению пластичности УМЗ стали 18Cr-9Ni при температуре 650 °С. Полученный в работе [17] результат свидетельствует, по мнению авторов, о необходимости реализации обратной трансформации мартенсита в аустенит для обеспечения высоких сверхпластических свойств УМЗ аустенитных сталей

В работе [16] проведен сравнительный анализ механизмов высокотемпературной (до 800 °С) деформации для КЗ и УМЗ стали 18Cr-8Ni. Ультрамелкозернистая микроструктура была сформирована путем холодной прокатки до степени деформации 60% с последующим отжигом при 850 °С в течение 5 мин, а КЗ сталь имела средний размер зерна аустенита 9 мкм. В микроструктуре УМЗ стали со средним размером зерна аустенита 1,5 мкм присутствовало некоторое количество крупных зерен аустенита размером до 10 мкм. Испытания проводились при 20, 200, 400, 600 и 800 °С при скорости деформации $5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Максимальное удлинение до разрушения для КЗ стали 18Cr-8Ni составило 113% при 800 °С, для УМЗ стали максимальное удлинение до разрушения при 800 °С — 118%. В интервале температур деформации 25—400 °С пластичность УМЗ стали 18Cr-8Ni была ниже, чем пластичность КЗ стали, а при температурах деформации 600—800 °С она была близка к пластичности КЗ стали или незначительно ее превышала. Кривая растяжения $\sigma(\epsilon)$ для УМЗ стали при 800 °С имела протяженную стадию устойчивого пластического течения, а кривые $\sigma(\epsilon)$ при 25—600 °С характеризовались интенсивным деформационным упрочнением. Интересно отметить, что в образцах УМЗ стали 18Cr-8Ni при испытаниях на растяжение наблюдалось более высокое содержание мартенсита, в том числе мартенсит выявлен при температурах 200 и 400 °С [16]. О более интенсивном образовании мартенсита при деформации растяжением при комнатной температуре УМЗ стали 301LN также сообщалось в работе [25]. Наличие большого числа мелких рекристаллизованных зерен по границам зерен УМЗ стали 18Cr-8Ni после деформации при температуре 600 и 800 °С авторы [16] связывали с началом динамической рекристаллизации. Авторы [16] отмечали, что наличие вытянутых зерен указывает на то, что одним из механизмов высокотемпературной деформации УМЗ стали 18Cr-8Ni может

быть диффузионная ползучесть. Авторы работы [16] не обнаружили эффект прерывистого пластического течения образцов КЗ и УМЗ стали при комнатной и повышенной температурах.

В работе [18] сообщалось о достижении очень высоких характеристик пластичности для УМЗ стали 304. Отмечено, что УМЗ микроструктура с размером зерна аустенита ~0,2 мкм сформирована путем многоступенчатого отжига холоднодеформированной стали с мартенситной структурой. Содержание мартенсита в отожженных образцах было мало ($<0,5\%$). При температуре 600 °С и скорости деформации менее $3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ удлинение до разрушения составило более 500%. При повышении скорости деформации до 10^{-2} с^{-1} пластичность УМЗ стали 304 снижалась до ~200%. Микроструктура стали оставалась стабильной, интенсивного роста зерен аустенита не наблюдалось. Величина коэффициента m уменьшалась от ~0,5 до 0,28—0,30 при увеличении скорости деформации от 10^{-3} до $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ при 600 °С. Авторы [18], ссылаясь на свои более ранние работы, также сообщили о возможности достижения в стали 304 удлинения до разрушения более 600% при скорости деформации $\sim 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ и температуре 600 °С. Кривые $\sigma(\epsilon)$ в работе [18] не приведены.

В работе [20] представлены весьма неожиданные результаты исследований деформационного поведения мелкозернистой стали 08X18H10T. Как известно, пластичность КЗ метастабильных аустенитных сталей не монотонно зависит от температуры нагрева [15, 26, 27]. По данным [20] для УМЗ стали 08X18H10T максимальное удлинение до разрушения ($\delta_{\max} = 43\%$) достигнуто при температуре 500 °С. Полученная величина оказывалась намного больше, чем пластичность КЗ стали при этой же температуре (~6%). Из других интересных результатов, описанных в работе [20], следует отметить отсутствие эффекта снижения пластичности в УМЗ стали 08X18H10T в интервале температур 400—500 °С.

Обобщение результатов краткого анализа показывает, что в настоящее время наблюдаются противоречия в вопросе о механизмах низкотемпературной сверхпластичности УМЗ сталей, а также в вопросе о влиянии разных факторов на характер деформации УМЗ аустенитных сталей в условиях сверхпластичности.

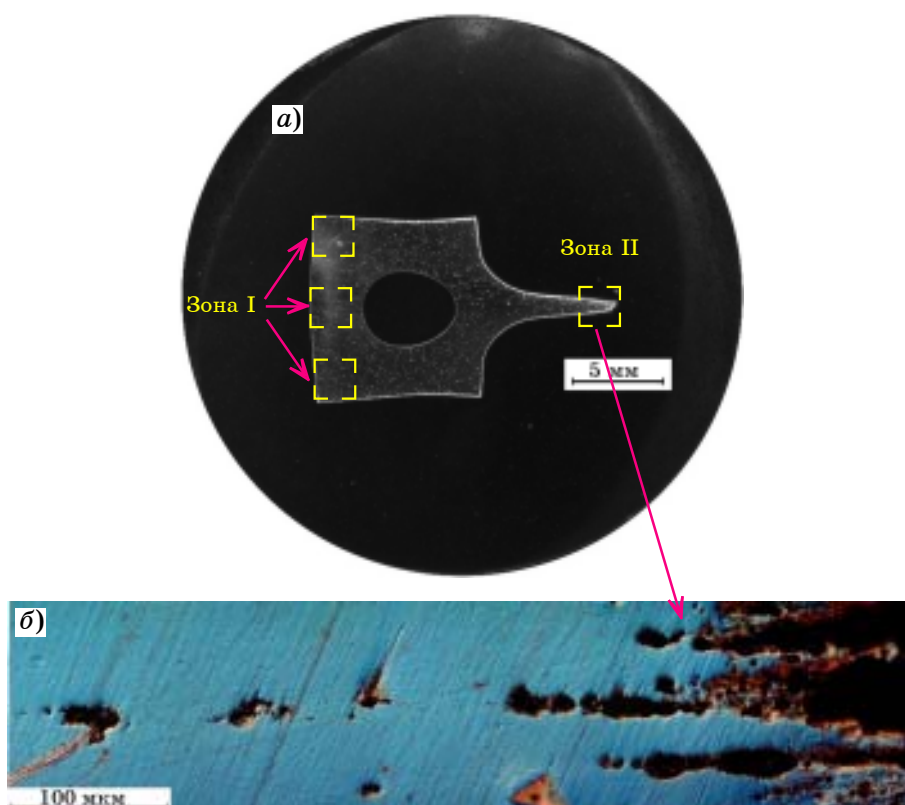
В настоящей работе представлены результаты исследований механизмов сверхпластической деформации УМЗ аустенитной стали 08Х18Н10Т при температурах ниже 900 °С. Температура 900 °С соответствует температуре начала динамической рекристаллизации в аустенитных сталях при обычных скоростях деформации [6, 28]. Обзор литературы показывает, что механизмы горячей деформации УМЗ стали 08Х18Н10Т в этом интервале температур остаются неисследованными.

Материалы и методики экспериментов. Объектом исследования служила метастабильная аустенитная сталь 08Х18Н10Т. Формирование УМЗ структуры в данной стали проводилось методом равноканального углового прессования (РКУП) при температурах 150 и 450 °С и числе циклов прессования $N = 1—4$. Описание режимов изготовления образцов УМЗ стали приведено в части I.

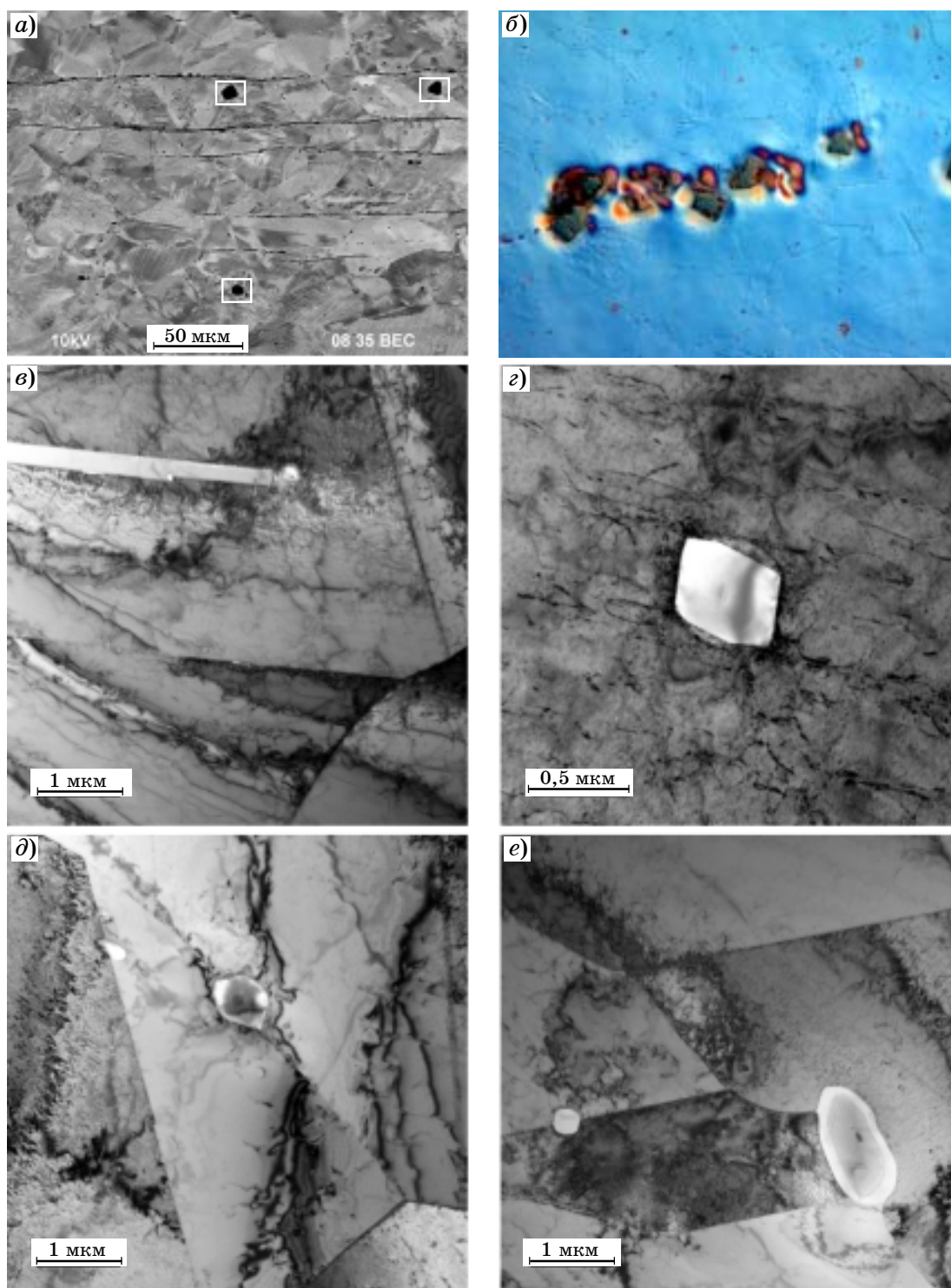
Микротвердость HV стали измерялась с помощью твердомера Duramin Struers-5. Для механических испытаний электроискровой

резкой изготавливались плоские образцы в форме двойной лопатки, размеры рабочей части которой составляли $2 \times 2 \times 3$ мм. Испытания на растяжение проводились с использованием машины Tinius Olsen H25K-S со скоростью деформации $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (скорость растяжения 10^{-2} мм/с). Испытания проводились в диапазоне температур 450—900 °С. В процессе испытаний фиксировали зависимость напряжение (σ)—деформация (ε), по которой определяли величину предела прочности (σ_B) и удлинение до разрушения (δ).

Фрактографический анализ образцов после испытаний на растяжение проводили с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Jeol JSM-6490. Микроструктуру образцов после испытаний на растяжение исследовали с использованием металлографического микроскопа Leica IM DRM. Исследования микроструктуры и измерения микротвердости проводили в недеформированной области (фиг. 1, зона I), вблизи захватов и в области разрушения образца (зона II на фиг. 1).



Фиг. 1. Общий вид образца УМЗ стали (РКУП, $N = 3$, 150 °С) после испытания на растяжение при температуре 800 °С (а) и увеличенное изображение области разрушения (б). Штриховой линией на а отмечены области измерения микротвердости и исследования микроструктуры: зона I — недеформированная область; зона II — деформированная часть (область разрушения)



Фиг. 2. Микроструктура аустенита КЗ стали (а) и крупных неметаллических включений (б—е) в КЗ стали: б — строчечное расположение крупных неметаллических включений; в — частица TiN; г — частица Ti(C, N); д, е — частицы оксида кальция и сульфида кальция

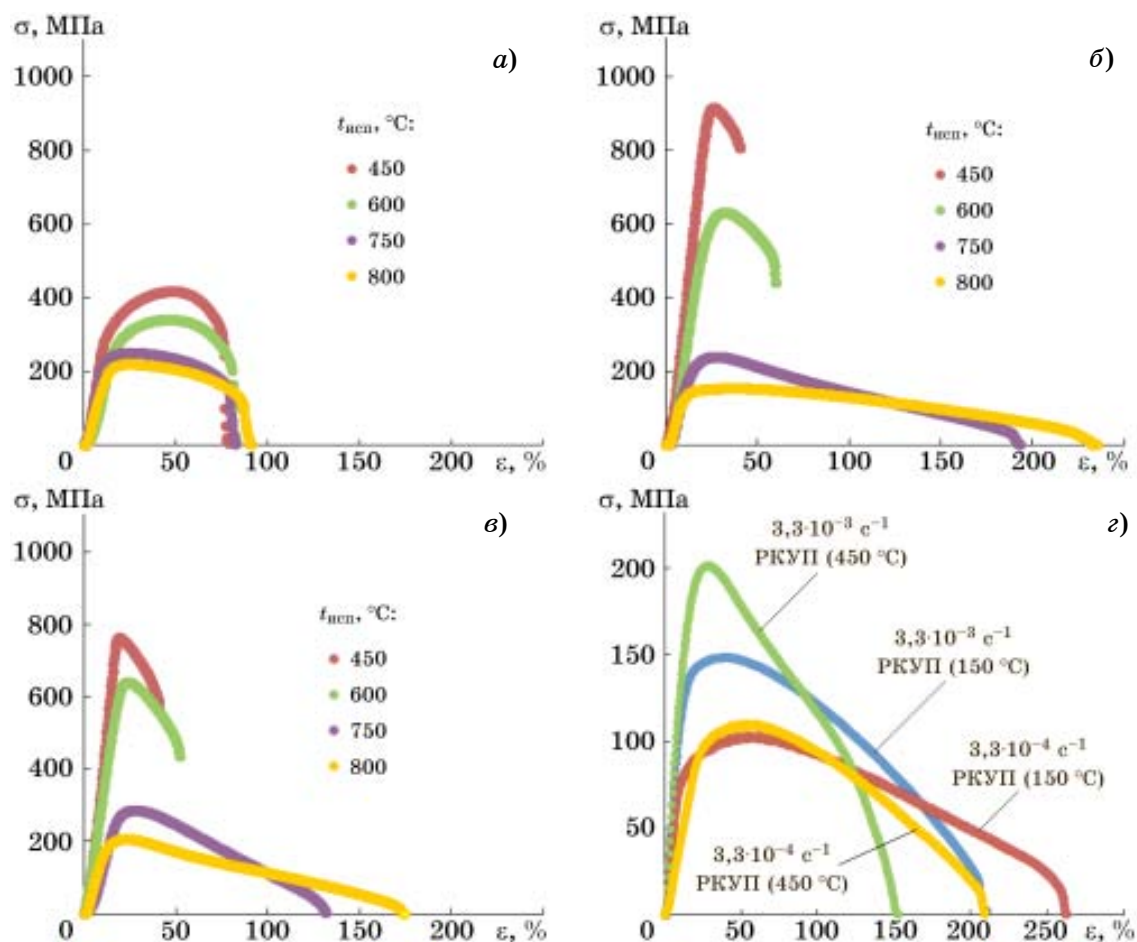
Экспериментальные результаты. Микроструктура КЗ и УМЗ стали подробно описана в части I настоящей работы. Тем не менее еще раз отметим, что в микроструктуре образцов КЗ стали присутствуют длинные включения δ -феррита (фиг. 2, а). Ширина частиц δ -феррита составляет 3—5 мкм, а их

длина достигает ~0,5 мм. По результатам рентгенофазового анализа (РФА) объемная доля частиц δ -феррита составляет ~2% (см. часть I). В структуре стали наблюдаются неметаллические включения, из них некоторые в виде агломератов (фиг. 2, б). Неметаллические включения представлены в основном

Таблица 1

**Результаты механических испытаний на растяжение
(предел прочности σ_B , МПа, и относительное удлинение до разрушения δ , %)
образцов стали 08X18H10T при разных температурах $t_{исп}$**

$t_{исп}, ^\circ\text{C}$	КЗ сталь		$N = 2$		$N = 3$				$N = 4$			
			$t_{РКУП}=450\text{ }^\circ\text{C}$		$t_{РКУП}=150\text{ }^\circ\text{C}$		$t_{РКУП}=450\text{ }^\circ\text{C}$		$t_{РКУП}=150\text{ }^\circ\text{C}$		$t_{РКУП}=450\text{ }^\circ\text{C}$	
	σ_B	δ	σ_B	δ	σ_B	δ	σ_B	δ	σ_B	δ	σ_B	δ
25	720	125	950	70	1100	40	950	65	1100	45	1020	60
450	420	65	800	40	870	35	720	20	920	22	760	30
600	350	65	650	50	600	50	600	48	630	45	640	45
750	250	70	—	—	120	250	290	105	240	185	290	120
800	220	75	250	110	150	200	200	150	152	220	205	160
900	—	—	—	—	—	—	98	190	—	—	—	—



Фиг. 3. Зависимости $\sigma(\epsilon)$ для сталей при повышенных температурах деформации: а — КЗ сталь; б — УМЗ сталь ($N = 4, 150\text{ }^\circ\text{C}$), в — УМЗ сталь ($N = 4, 450\text{ }^\circ\text{C}$); г — УМЗ сталь ($N = 3$, деформация с разными скоростями при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$)

частицами TiN и Ti(C,N). На фиг. 2, *а* самые крупные отдельные частицы отмечены белыми линиями. После РКУП сталь имеет УМЗ микроструктуру. Средний размер зерна аустенита после четырех циклов РКУП при 150 и 450 °С составляет соответственно 0,3—0,4 и 0,5—0,7 мкм. Отметим, что даже после РКУП при температуре 450 °С сталь имеет двухфазную аустенитно-мартенситную микроструктуру (см. часть I).

В табл. 1 приведены значения предела прочности σ_b и удлинения до разрушения δ при разных температурах испытаний образцов КЗ и УМЗ стали 08Х18Н10Т, полученной при температурах $t_{\text{РКУП}} = 150$ и 450 °С. На фиг. 3 представлены диаграммы деформации $\sigma(\epsilon)$ при испытаниях на растяжение при повышенных температурах.

Диаграммы растяжения $\sigma(\epsilon)$ для образцов КЗ стали имеют характерный вид для пластичных материалов (фиг. 3, *а*). Протяженность стадии локализованной пластической деформации намного меньше, чем протяженность стадии равномерной деформации. Кривые растяжения $\sigma(\epsilon)$ для образцов УМЗ сталей при температурах деформации 750 и 800 °С имеют вид, характерный для высокопластичных материалов — стадия незначительного деформационного упрочнения плавно переходит в длительную стадию устойчивого пластического течения (фиг. 3, *б, в*). Обобщение представленных в табл. 1 данных показывает, что повышение температуры деформации от 25 до 750 °С приводит к монотонному уменьшению σ_b от 720 до 250 МПа для КЗ стали и от 950—1100 до 240—290 МПа для УМЗ стали. На высоко-температурных кривых $\sigma(\epsilon)$ для КЗ и УМЗ сталей областей неустойчивого пластического течения не обнаружено.

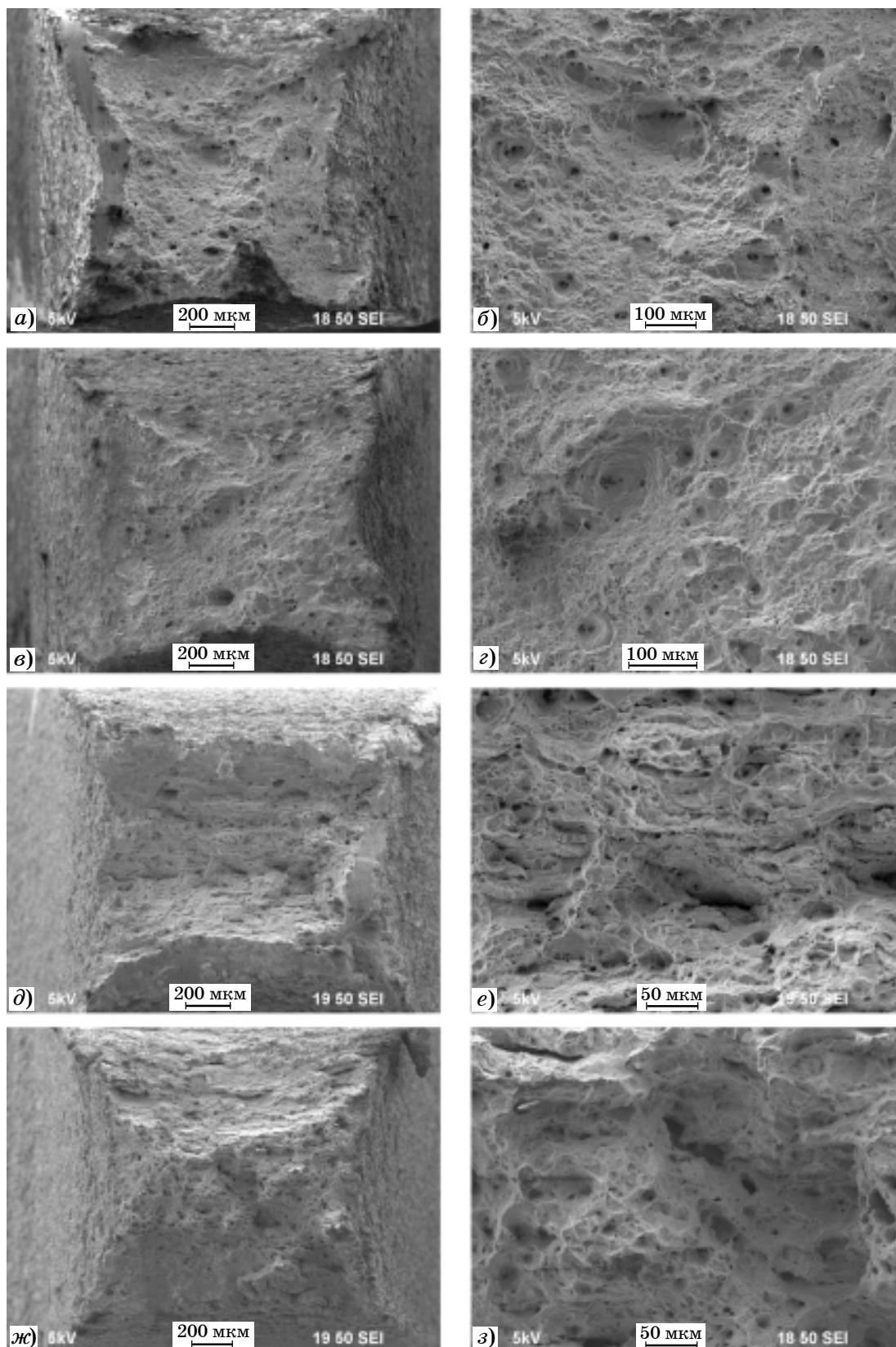
Отметим, что повышение температуры испытания приводит к немонотонному изменению относительного удлинения до разрушения УМЗ стали и это отличает ее от аналогичной зависимости для КЗ стали. Анализ представленных в табл. 1 данных показывает, что величина δ для КЗ стали монотонно уменьшается от 125 до 70% при повышении температуры деформации от 20 до 750 °С. При температуре испытания 800 °С пластичность КЗ стали незначительно увеличивается ($\delta \approx 90\%$). Как отмечалось в начале статьи, такой немонотонный (с миниму-

мом) характер зависимости $\delta(t)$ является типичным для КЗ аустенитных сталей.

Изломы образцов КЗ стали после испытаний на растяжение имеют вязкий характер (фиг. 4). Центральная волокнистая зона изломов образцов после испытаний при 450—600 °С представляет собой совокупность очень мелких ямок размером 5—10 мкм (фиг. 4, *а—г*). В волокнистой зоне присутствуют единичные глубокие поры, форма которых близка к сферической (см. фиг. 4, *б, г*). После испытаний при температурах 750—800 °С площадь радиальной зоны излома существенно увеличивается, а площадь зоны среза стремится к нулю. Размер и глубина ямок в волокнистой зоне излома КЗ стали после испытаний при 750—800 °С существенно увеличиваются, происходит слияние ямок в вытянутые пустоты длиной до 50 мкм. Важно отметить, что излом образцов КЗ стали остается вязким даже после испытаний на растяжение при 750—800 °С, хотя пластичность КЗ стали при этих температурах оказывается меньше, чем пластичность при комнатной температуре.

Характер зависимости $\delta(t)$ для УМЗ стали имеет более сложный характер: при повышении температуры испытания от 20 до 450 °С отмечается незначительное уменьшение δ (см. табл. 1); при дальнейшем повышении температуры деформации от 450 до 750—800 °С удлинение до разрушения УМЗ стали возрастает и в несколько раз превышает пластичность КЗ стали. Для образцов УМЗ стали, полученных при $N = 3$ и температуре $t_{\text{РКУП}} = 150$ °С, величина δ при температуре деформации 750 °С достигает 250%. Дальнейшее повышение температуры деформации вновь приводит к уменьшению величины δ образцов УМЗ стали.

Для определения величины коэффициента скоростной чувствительности напряжения течения m были проведены дополнительные исследования деформационного поведения образцов УМЗ сталей (РКУП, $N = 3, 4$) при скоростях деформации $3,3 \cdot 10^{-3}$ и $3,3 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹. В качестве примера на фиг. 3, *г* представлены зависимости $\sigma(\epsilon)$ для образцов УМЗ стали (РКУП, $N = 3$), деформируемых при температуре 800 °С с разными скоростями деформации $\dot{\epsilon}$. Анализ кривых $\sigma(\epsilon)$ показывает, что уменьшение скорости деформации от $3,3 \cdot 10^{-3}$ до $3,3 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ приводит к снижению напря-



Фиг. 4. Фрактографические данные (РЭМ) для образцов КЗ стали после испытаний при $t_{\text{исп}}$, °C: а, б — 450; в, г — 600; д, е — 750; ж, з — 800

жения течения и увеличению удлинения до разрушения. В исследуемом интервале скоростей на кривых $\sigma(\epsilon)$ при 800 °С участков неустойчивой деформации Людерса не обнаружено. Величину коэффициента скоростной чувствительности m определяли по углу наклона зависимости $\sigma_v(\dot{\epsilon})$ в логарифмических координатах. Для УМЗ сталей, полученных методом РКУП при температурах 150 и 450 °С, величина коэффициента m составляет 0,16—0,18 и 0,26—0,29 соответственно.

Металлографические исследования образцов УМЗ сталей после испытаний на растяжение при повышенных температурах свидетельствуют об интенсивном образовании пор в области разрушения (см. фиг. 1, б). Видны крупные вытянутые поры в зоне разрушения образца УМЗ стали. Длина некоторых пор достигает 100—150 мкм. В зоне разрушения также присутствуют мелкие микропоры, равномерно распределенные по поверхности образца после испытаний на растяжение.

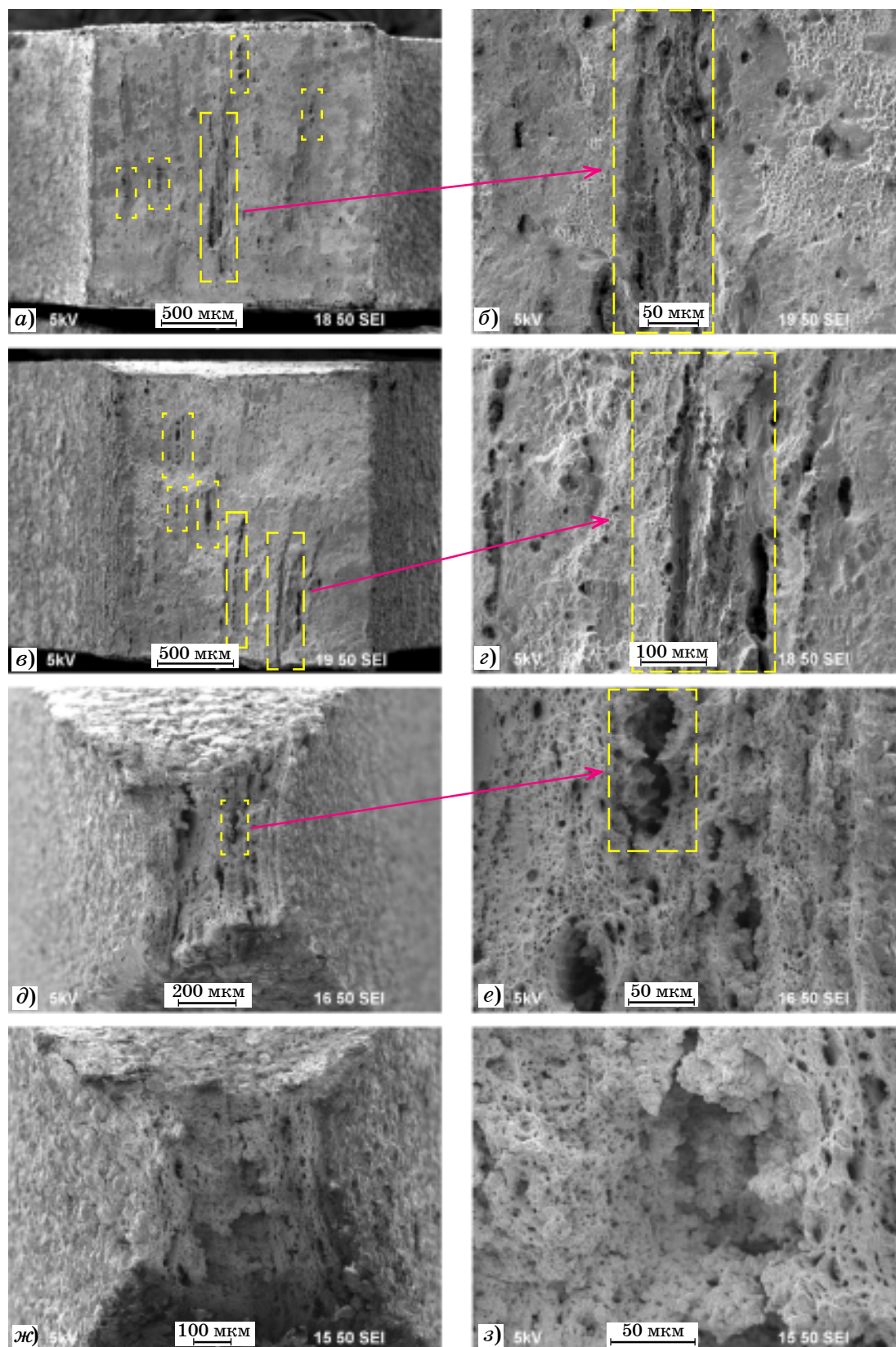
Фрактографический анализ образцов (фиг. 5, б) показывает, что с увеличением температуры испытания площади волокнистой и радиальной зон в изломе увеличиваются, а площадь зон среза уменьшается. При температуре испытания 600 °С площадь зоны среза не превышает 5—10% общей площади излома, а у УМЗ сталей ($t_{\text{РКУП}} = 450$ °С) зона среза отсутствует, что также свидетельствует о повышенной по сравнению с КЗ состоянием пластичности УМЗ материала.

Следует отметить, что характер изломов образцов УМЗ сталей, изготовленных РКУП при 150 °С (см. фиг. 5) и 450 °С (см. фиг. 6), различается. После испытаний на растяжение при низких температурах (450—600 °С) на поверхности изломов образцов УМЗ стали, изготовленных РКУП при $N = 4$ и температуре 150 °С, сохраняются протяженные пустоты длиной до 500 мкм (фиг. 5, а—г). Контуры наиболее крупных пустот для наглядности на фиг. 5 выделены штриховой линией. Аналогичные пустоты, являющиеся, вероятно, областями разрушения δ -феррита, наблюдаются в изломах КЗ стали и УМЗ стали после испытаний при комнатной температуре (см. часть I). С повышением температуры испытания площадь поперечного сечения образца уменьшается (см. фиг. 5, д, е) и вытянутые удлиненные пустоты трансформируются в равноосные поры (см. фиг. 5, ж, з).

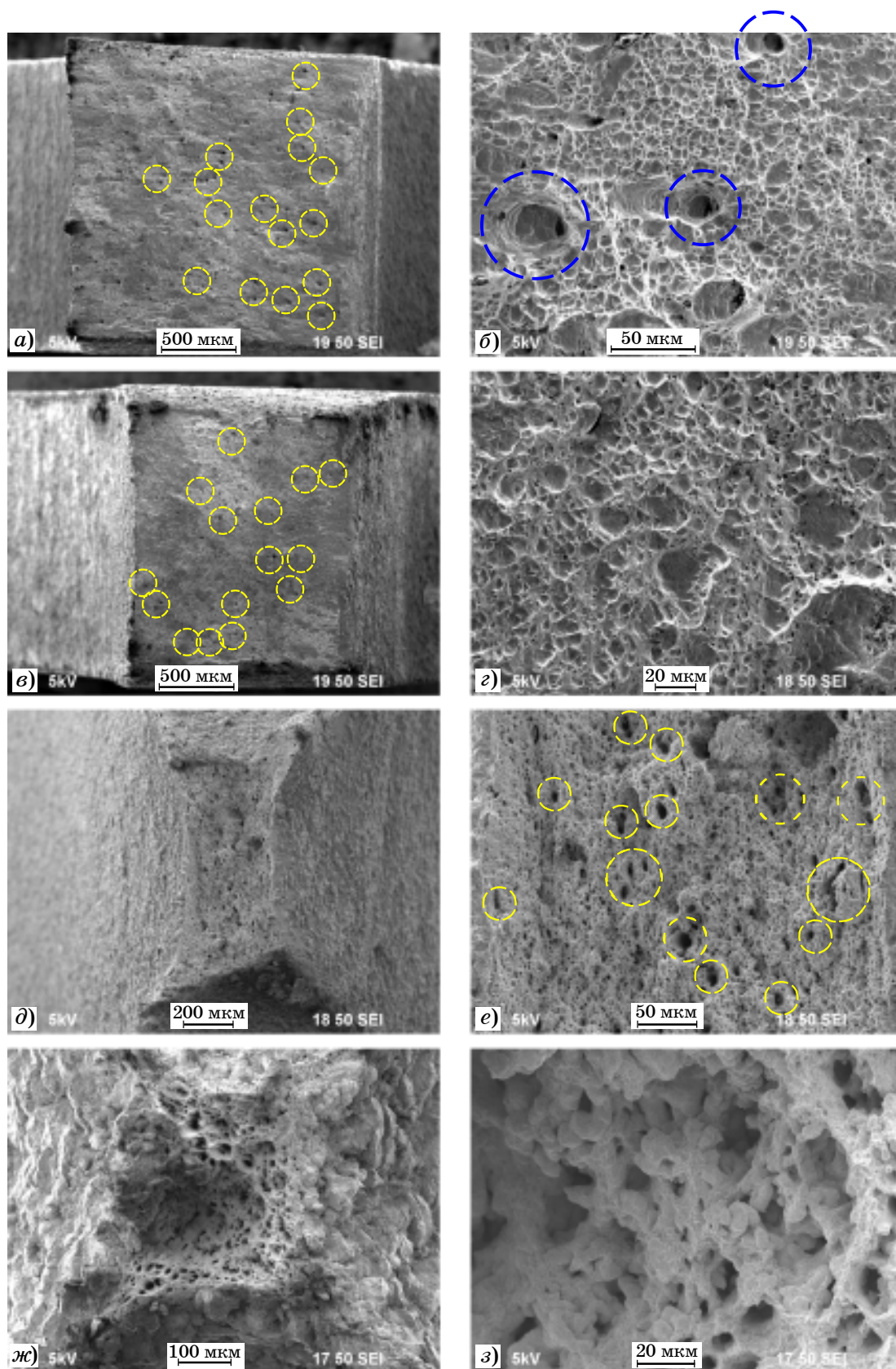
На фиг. 6 представлены результаты электронно-микроскопических исследований изломов образцов УМЗ стали, изготовленной РКУП при 450 °С. На поверхности изломов образцов данной УМЗ стали после испытаний на сверхпластичность при 450—600 °С присутствуют единичные крупные поры и мелкие ямки в центральной волокнистой зоне излома. Крупные поры на фиг. 6, а—в выделены штриховой линией. Наиболее крупные протяженные пустоты наблюдаются для образцов, мелкозернистая структура в которых была сформирована при одном и двух циклах РКУП при 450 °С, но отсутствуют в образцах после трех и четырех циклов РКУП при 450 °С. При повышении температуры испытания до 800 °С площадь радиальной зоны излома уменьшается, а волокнистая зона излома полностью состоит из ямок и пор разного размера (фиг. 6, д, е). Размер некоторых пор достигает 20 мкм (на фиг. 6, е наиболее крупные поры выделены штриховой линией). При дальнейшем повышении температуры растяжения до 900 °С площадь поперечного сечения образца существенно уменьшается (см. фиг. 6, ж), а излом имеет полностью вязкий характер и определяется совокупностью глубоких пор.

В недеформированной части образцов КЗ стали после испытаний на растяжение при повышенных температурах сохраняется однородная аустенитная микроструктура (фиг. 7, а). Средний размер зерна аустенита практически не зависит от температуры испытаний. На границах зерен аустенита при испытаниях на растяжение образуются субмикро- и микропоры (фиг. 7, б). В объеме недеформированных зерен аустенита видны крупные двойники. В деформированной части образцов КЗ сталей после испытаний на растяжение наблюдаются удлиненные зерна аустенита, окруженные равноосными зернами (фиг. 7, в, г). Эти вытянутые зерна аустенита сформировались, вероятно, в результате трансформации частиц α' -мартенсита.

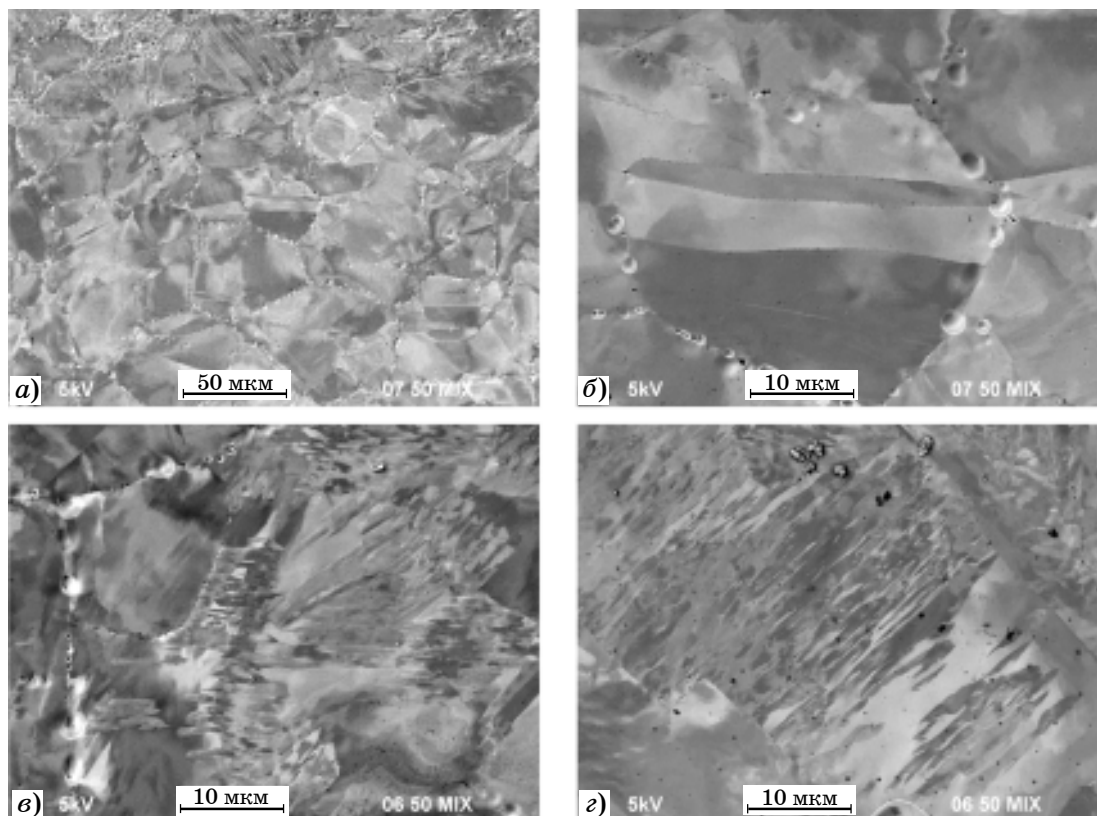
Эволюция микроструктуры УМЗ сталей при горячей деформации имеет более сложный характер. При пониженной температуре деформации (700—750 °С), близкой к температуре рекристаллизации, средний размер зерна в деформированной части образца оказывается несколько большим, чем средний размер зерна в недеформированной части (фиг. 8, а, б). При повышенных температу-



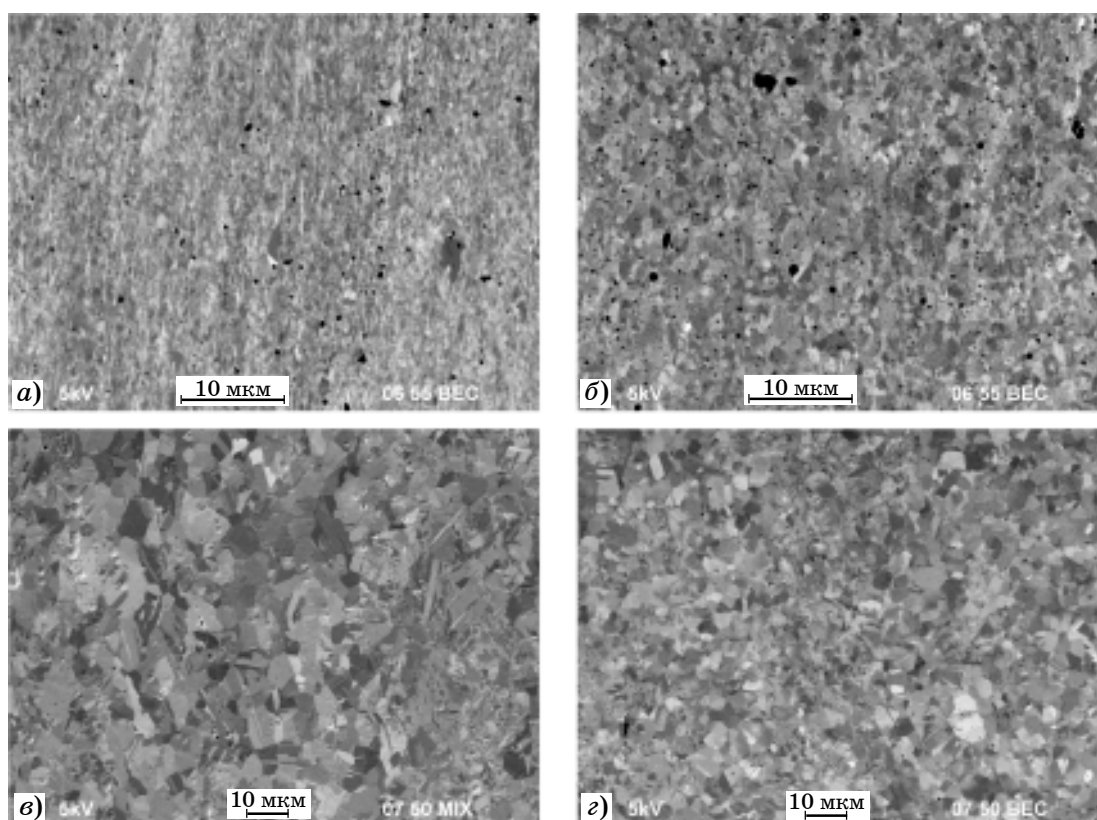
Фиг. 5. Фрактографические данные (РЭМ) для образцов УМЗ стали, изготовленных РКУП при $N = 4$ и температуре 150 °C, после испытаний при $t_{исп}$, °C: а, б — 450; в, г — 600; д, е — 750; ж, з — 800



Фиг. 6. Фрактографические данные (РЭМ) для образцов УМЗ стали, изготовленных РКУП при $N = 3$ и температуре $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, после испытаний при $t_{\text{исп}}$, $^{\circ}\text{C}$: а, б — 450; в, г — 600; д, е — 850; ж, з — 900



Фиг. 7. Микроструктуры (РЭМ) в недеформированной области (а, б) и в зоне разрушения (в, з) образцов КЗ стали после испытаний при температурах 750 и 800 °С (а, б, з)



Фиг. 8. Микроструктуры (РЭМ) в недеформированной части (а, в) и в области разрушения (б, з) образцов УМЗ стали (РКУП, $N = 3$, 450 °С) после испытаний на растяжение при температурах 750 (а, б) и 900 °С (в, з)

Микротвердость HV , ГПа, образцов стали 08X18H10T после испытаний на растяжение при разных температурах $t_{исп}$. В скобках указан средний размер рекристаллизованного зерна для образцов, испытанных при температурах 800 и 900 °С

$t_{исп}, ^\circ\text{C}$	КЗ сталь		$N = 2$		$N = 3$				$N = 4$			
			$t_{РКУП}=450\text{ }^\circ\text{C}$		$t_{РКУП}=150\text{ }^\circ\text{C}$		$t_{РКУП}=450\text{ }^\circ\text{C}$		$t_{РКУП}=150\text{ }^\circ\text{C}$		$t_{РКУП}=450\text{ }^\circ\text{C}$	
	зона I	зона II	зона I	зона II	зона I	зона II	зона I	зона II	зона I	зона II	зона I	зона II
25	2,15	3,71	3,49	4,34	3,91	4,45	3,47	4,38	3,99	4,50	3,51	4,46
450	1,87	2,95	—	—	—	—	3,64	3,55	4,07	4,13	3,76	3,75
600	1,88	2,68	2,94	3,38	4,05	3,63	3,56	3,49	4,25	3,75	3,77	3,60
750	1,76	2,38	—	—	—	—	2,79	2,77	3,33	2,52	3,38	2,71
800	1,84 (33 мкм)	2,26 (41 мкм)	2,40 (21,5 мкм)	2,54 (2 мкм)	2,13 (2,7 мкм)	2,39 (2,3 мкм)	2,15 (2,9 мкм)	2,48 (1,6 мкм)	2,96 (2,5 мкм)	3,05 (1,9 мкм)	2,21 (2,6 мкм)	2,29 (1,6 мкм)
900	—	—	—	—	—	—	1,90 (6,8 мкм)	1,99 (4,4 мкм)	—	—	—	—

Примечание: зона I — недеформированная область (область захватов); зона II — деформированная часть (область разрушения).

рах (800—900 °С) средний размер зерна аустенита в деформированной части образца оказывается меньше или близок к среднему размеру зерна аустенита в недеформированной части образцов (фиг. 8, в, г, табл. 2). Зерна в деформированной части имеют форму, близкую к равноосной; явно выраженных областей с вытянутыми зернами аустенита не обнаружено. Это позволяет предположить, что деформационно-стимулированный рост зерен аустенита происходит преимущественно при пониженных температурах деформации, а при более высоких температурах начинается динамическая рекристаллизация.

Представленные в табл. 2 результаты измерений микротвердости материала деформированной и недеформированной областей образцов свидетельствуют о протекании процессов рекристаллизации при высокотемпературных испытаниях УМЗ сталей. Анализ результатов показывает, что повышение температуры деформации от 450 до 800 °С приводит к снижению микротвердости в деформированной и недеформированной частях образцов УМЗ стали. Этот вывод подтверждается результатами исследований микроструктуры деформированной и недеформированной частей образцов после испытаний на растяжение (см. табл. 2).

Обсуждение результатов. Во-первых, рассмотрим природу кавитационного разрушения УМЗ сталей в условиях сверхпластичности. Кавитация ограничивает возможность достижения более высоких сверхпластических характеристик УМЗ сталей, в первую очередь предельного удлинения до разрушения. Отметим также, что кавитация является одним из известных механизмов разрушения материалов в условиях сверхпластичности [29—31].

Модель зарождения пор на частицах второй фазы, расположенных в тройных стыках границ зерен, в условиях сверхпластичности была описана в работах [30, 32]. Согласно этим данным зарождение пор в тройных стыках границ зерен обусловлено накоплениями в них нормальных компонент делокализованных дислокаций. Накопление дефектов приводит к повышению упругой энергии и внутренних напряжений на межфазных границах в условиях сверхпластичности [30]. Детальный характер образующихся дефектов рассмотрен в работах [33, 34]. Образующийся на частице второй фазы дефект может быть описан как дисклинационная петля с радиусом R , равным радиусу частицы, и мощностью $\omega(\tau)$. Мощность дисклинационной петли $\omega(\tau)$ увеличивается пропорционально числу дефектов, попадающих в

границы зерен: $\omega(\tau) = \psi_1 \dot{\epsilon}_v \tau$ [30, 32], где ψ_1 — геометрический фактор; $\dot{\epsilon}_v$ — скорость внутризеренной деформации; τ — длительность деформации (испытания). Увеличение мощности $\omega(\tau)$ приводит к увеличению запасенной упругой энергии дисклинационной петли. Как показано в работе [30], при достижении дисклинационной петлей критической мощности ω^* связанная с ней упругая энергия становится настолько большой, что включаются механизмы ее релаксации. При пониженных температурах релаксация запасенной энергии происходит путем образования микротрещины, а при повышенных температурах деформации — за счет образования микропор на межфазной границе [30].

Как показано выше, в микроструктуре стали 08X18H10T в исходном состоянии присутствуют крупные неметаллические включения TiN и Ti(C,N) (см. фиг. 2). Кроме того, при нагреве УМЗ стали происходит образование наночастиц σ -фазы (см. часть I). Перерезание таких частиц решеточными дислокациями затруднено, что приводит к образованию вокруг них дефектов дисклинационного типа. По нашему мнению, крупные включения TiN и Ti(C,N) служат источником образования крупных пор в зоне разрушения образцов в условиях горячей деформации, а частицы σ -фазы ответственны за образование микропор, равномерно расположенных по поверхности деформированной части образцов (см. [35]). Обычно частицы σ -фазы в аустенитной стали могут образовываться при трансформации (разложении) δ -феррита [3, 36], но в обычных условиях скорость образования частиц σ -фазы очень мала [3, 37, 38]. Некоторые работы свидетельствуют о возможности образования частиц σ -фазы при разложении α' -фазы [39] или непосредственно из γ -фазы [40, 41]. В случае образования σ -фазы на границах зерен аустенита скорость этого процесса лимитируется интенсивностью процесса диффузии хрома по границам зерен [38, 40]. Дислокации также могут быть областями зарождения и роста частиц σ -фазы [42]. Наиболее вероятной причиной ускорения выделения частиц σ -фазы в УМЗ сталях является трансформация частиц δ -феррита при одновременно неравновесном состоянии кристаллической решетки аустенита, в которой находится большое число дефектов. Следует также отметить возможное влияние интенсивной пластической деформации, которая

приводит к ускорению диффузионных процессов в материалах [13, 43].

Негативное влияние σ -фазы на высокотемпературную пластичность аустенитных сталей отмечено также в работах [44—46]. Наличие частиц σ -фазы может приводить к образованию пор и кавитации, так же как и в случае наличия частиц феррита в аустените [47]. Необходимо отметить, что частицы σ -фазы могут образовываться непосредственно при горячей деформации (см., например, [3, 45, 48, 49]), в том числе при сверхпластичности [50, 51]. При этом увеличение степени деформации и формирование высокой плотности разных дефектов в аустените способствуют повышению содержания σ -фазы [52—55]. Рост пор в условиях горячей деформации будет происходить пропорционально степени и скорости деформации [30—32]. Увеличение размера пор более некоторого критического значения будет приводить к преждевременному разрушению образца УМЗ стали.

Проанализируем теперь механизмы сверхпластической деформации УМЗ стали. Основное уравнение сверхпластической деформации имеет следующий вид [33, 55]:

$$\dot{\epsilon} = A(\sigma^*/G)^{1/m}(b/d)^p(D_{sp}/b^2)(G\Omega/k_B T), \quad (1)$$

где p — численный коэффициент ($p = 2$ или 3); $D_{sp} = D_0 \exp(Q_{sp}/k_B T)$ — эффективный коэффициент диффузии в условиях сверхпластичности; Q_{sp} — энергия активации; σ^* — напряжение течения (обычно принимают $\sigma^* = \sigma_B$); G — модуль сдвига; Ω — атомный объем; k_B — постоянная Больцмана; b — вектор Бюргерса.

В случае, когда в условиях сверхпластичности одновременно реализуются зернограницный механизм деформации ($\dot{\epsilon}_b$) и внутризеренная деформация ($\dot{\epsilon}_v$), реологическое уравнение часто представляют в виде:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_b + \dot{\epsilon}_v. \quad (2)$$

Для описания скорости зернограницной деформации $\dot{\epsilon}_b$ часто используют уравнение для зернограницного проскальзывания (ЗГП) [33, 55]:

$$\dot{\epsilon}_b = A_b(\sigma/G)^2(b/d)^2(G\Omega/k_B T)(\delta D_b/b^3), \quad (3)$$

где $A_b \approx 100$ — численный коэффициент; $\delta = 2b$ — ширина границы зерна; D_b — коэффициент зернограницной диффузии. Возможность реализации механизма ЗГП в мелко-

зернистой аустенитной стали при повышенных температурах деформации была показана в работах [16, 56].

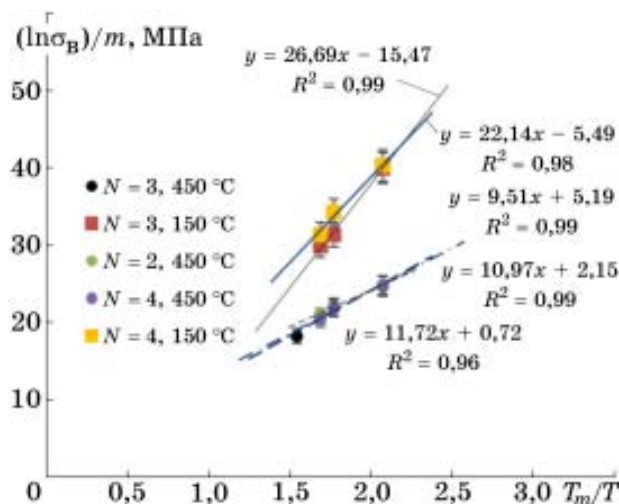
Для расчета скорости внутризеренной деформации $\dot{\epsilon}_v$ часто используют уравнение степенной ползучести [57]:

$$\dot{\epsilon}_v = A_v(\sigma/G)^n(D_v/b^2)(G\Omega/k_B T), \quad (4)$$

где A_v — постоянная Дорна; D_v — коэффициент объемной диффузии.

При деформации мелкозернистых сплавов в неоптимальных для сверхпластичности режимах внутризеренная деформация ($\dot{\epsilon}_v$) вносит основной вклад в общую скорость деформации ($\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_b + \dot{\epsilon}_v$) [33, 55]. Это сопровождается низкими значениями коэффициента скоростной чувствительности ($m < 0,5$) [55]. Заметим также, что при горячей деформации образцов УМЗ стали 08X18H10T значения коэффициента m не соответствовали оптимальному значению $m = 0,5$. Это позволяет предположить, что вклад внутризеренной деформации ($\dot{\epsilon}_v$) достаточно велик при горячей деформации УМЗ сталей 08X18H10T.

Используя уравнение (1) можно оценить эффективную энергию активации сверхпластической деформации УМЗ стали 08X18H10T. В соответствии с уравнением (1) величина Q_{sp} [в единицах $k_B T_m$] может быть определена по углу наклона зависимости $(\ln \sigma^*)/m - T_m/T$, где $T_m = 1810$ К — температура плавления железа. Как видно из фиг. 9, зависимости $(\ln \sigma_v)/m - T_m/T$ в интервале температур 600—800 °С с хорошей точностью могут быть интерполированы прямыми линиями. Коэффициент достоверности линейной аппроксимации превышает $R^2 > 0,90$. Проведенный анализ показывает, что величина Q_{sp} для УМЗ стали, изготовленной методом РКУП при температуре 450 °С ($m = 0,27$), составляет 9,5—11,7 $k_B T_m$ (143—176 кДж/моль) и оказывается близкой к значению энергии активации зернограницной диффузии в аустените ($Q_b \approx 159$ кДж/моль [57]). Для УМЗ стали, изготовленной методом РКУП при температуре 150 °С ($m = 0,16$), эффективная энергия активации деформации составляет 22,1—26,7 $k_B T_m$ (332—402 кДж/моль), что заметно больше величины энергии активации объемной диффузии в аустените ($Q_v \approx 270$ кДж/моль [57]), но близко к характерным значениям энергии активации горячей деформации аустенитных сталей [57]. Следует



Фиг. 9. Температурная зависимость напряжения течения в координатах $(\ln \sigma_v)/m - T_m/T$ (к расчету эффективной энергии активации горячей деформации УМЗ стали)

отметить, что средний размер зерна в области разрушения (зона II) образцов, изготовленных при $t_{РКУП} = 150$ °С, больше среднего размера зерна в деформированной части образцов, изготовленных методом РКУП при $t_{РКУП} = 450$ °С. В соответствии с уравнением (1) при $\dot{\epsilon} = \text{const}$ рост зерен должен приводить к повышению напряжения течения σ_v (см. также работы [34, 55, 58, 59]). Как видно из табл. 1, при $t_{исп} = 750—800$ °С напряжение течения для УМЗ стали 08X18H10T, изготовленной при $t_{РКУП} = 150$ °С, оказывается меньше, чем у образцов УМЗ стали, полученных при $t_{РКУП} = 450$ °С.

По нашему мнению, причина данного противоречия связана с влиянием наночастиц σ -фазы, которые препятствуют интенсивной миграции границ зерен. Интенсивное образование частиц σ -фазы в условиях сверхпластической деформации УМЗ стали 08X18H10T ($t_{РКУП} = 450$ °С) приводит к снижению скорости деформационно-стимулированного роста зерен в соответствии с уравнением Зинера (см. [60]) и, как следствие, к увеличению скорости ЗГП в соответствии с уравнением (3).

Интенсивный деформационно-стимулированный рост зерен при горячей деформации УМЗ стали ($t_{РКУП} = 150$ °С) приводит к уменьшению вклада ЗГП в соответствии с уравнением (3), а вклад степенной ползучести (см. уравнение (4)) в общую скорость горячей деформации (уравнение (2)) становится более существенным. Это приводит к повыше-

нию эффективной энергии активации горячей деформации УМЗ стали, величина которой становится близкой к значению энергии активации степенной ползучести (см. фиг. 9). Из равенства $\dot{\epsilon}_b = \dot{\epsilon}_v$ может быть вычислен критический размер зерна аустенита d^* , при котором произойдет изменение доминирующего механизма горячей деформации аустенитной стали:

$$d^* = \sqrt{(A_b / A_v)b(G / \sigma)(\delta D_b / D_v)}. \quad (5)$$

При $A_b=100$, $A_v=4,3 \cdot 10^5$ [57], $b=2,58 \cdot 10^{-10}$ м, $G = 81$ ГПа, $\delta D_0 = 7,5 \cdot 10^{-14}$ м³/с [57], $Q_b = 159$ кДж/моль [57] ($\sim 10,6 k_B T_m$), $D_{v0} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ м²/с, $T = 1073$ К получим, что $d^* \approx 0,16$ мкм. Поскольку это значение намного меньше, чем наблюдаемый в эксперименте средний размер зерна (см. табл. 2), можно предположить, что внутризеренная деформация может вносить существенный вклад в общую скорость деформации УМЗ стали в данных температурно-скоростных условиях.

По нашему мнению, основная причина расхождения результатов расчетов с экспериментальными данными объясняется неравновесным состоянием границ зерен УМЗ металла в условиях сверхпластической деформации [13, 58, 61—63]. (Расчет критического значения d^* проводился с использованием параметров диффузии по равновесным границам зерен.) В условиях сверхпластической деформации границы зерен УМЗ металла содержат повышенную плотность дефектов: дислокаций ориентационного несоответствия (ДОН) и продуктов их делокализации — скользящих компонент делокализованных дислокаций. Внесенные в границы зерен дефекты изменяют свободный объем границ зерен и приводят к снижению коэффициента зернограницной диффузии [58, 61—64]. Хорошего соответствия результатов расчетов с экспериментальными данными ($d^* \approx 2$ мкм, см. табл. 2) удастся добиться при величине энергии активации зернограницной диффузии $\sim 7,6 k_B T_m$ (~ 114 кДж/моль). Такое снижение энергии активации зернограницной диффузии часто наблюдается при сверхпластической деформации УМЗ металлов [13, 61, 64].

Выводы. 1. Зависимость удлинения образца до разрушения от температуры деформации ультрамелкозернистой (УМЗ) стали 08X18H10T имеет немонотонный характер с

минимумом при 450 °С. Аналогичный характер зависимости $\delta(t)$ наблюдается для крупнозернистой стали. Увеличение числа циклов равноканального углового прессования (РКУП) приводит к уменьшению удлинения до разрушения при температуре 450 °С.

2. Хорошая пластичность УМЗ стали 08X18H10T отмечена при температурах деформации 600—900 °С. В заданных температурно-скоростных условиях (600—900 °С, скорость деформации $3,3 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹) основными механизмами горячей деформации УМЗ стали являются зернограницное проскальзывание и степенная ползучесть. Величина коэффициента скоростной чувствительности m варьируется от 0,16—0,18 до 0,26—0,29, что свидетельствует о существенном вкладе внутризеренной деформации в пластичность УМЗ стали. Соотношение вкладов ползучести и зернограницного проскальзывания определяется скоростью деформационно-стимулированного роста зерен и накоплением дефектов на мигрирующих границах зерен.

3. Максимальное значение удлинения образцов до разрушения ($\delta_{\max} = 250\%$) в УМЗ стали 08X18H10T ограничено процессом их кавитационного разрушения. Формирование крупных пор на неметаллических включениях TiN и Ti(C,N), а также образование микропор на частицах σ -фазы приводят к преждевременному разрушению образцов УМЗ стали.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сагарадзе, В.В. Коррозионное растрескивание аустенитных и ферритоперлитных сталей / В.В. Сагарадзе, Ю.И. Филиппов, М.Ф. Матвиенко [и др.]. — Екатеринбург : Изд. УрО РАН, 2004. 228 с.
2. Сагарадзе, В.В. Упрочнение и свойства аустенитных сталей / В.В. Сагарадзе, А.И. Уваров. — Екатеринбург : Изд. ИФМ им. М.Н. Михеева РАН, 2013. 720 с.
3. Lo, K.H. Recent developments in stainless steels / Lo K.H., Shek C.H., Lai J.K.L. // Mater. Sci. Eng. R. 2009. V.65. Is.4—6. P.39—104.
4. Järvenpää, A. Processing and properties of reversion-treated austenitic stainless steels / A. Järvenpää, M. Jaskari, A. Kisko, P. Karjalainen // Metals. 2020. V.10. Is.2. P.281.
5. Sohrabi, M.J. Deformation-induced martensite in austenitic stainless steels : A review / M.J. Sohrabi, M. Naghizadeh, H. Mirzadeh // Arch. Civil Mech. Eng. 2020. V.20. Is.3. P.124.
6. Tikhonova, M. Microstructure and mechanical properties of austenitic stainless steels after dynamic and post-dynamic recrystallization treatment / M. Tikhonova, R. Kaibyshev, A. Belyakov // Adv. Eng. Mater. 2018. V.20. Is.7. Art.1700960.
7. Cheng, G.-J. Warm ductility enhanced by austenite reversion in ultrafine-grained duplex steel / Cheng

- G.-J., Gault B., Huang C.-Y. [et al.] // *Acta Materialia*. 2018. V.148. P.344—354.
8. Cao, Z. Revealing the superplastic deformation behaviors of hot rolled 0.10C5Mn2Al steel with an initial martensitic microstructure / Cao Z., Wu G., Sun X. [et al.] // *Scripta Materialia*. 2018. V.152. P.27—30.
9. Cheng, G.-J. Extraordinary warm ductility of a Mn-rich high-strength steel achieved at temperature below $0.5T_m$ / Cheng G.-J., Lai Z.-H., Jia T. [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A*. 2021. V.803. Art.140704.
10. Chen, S. High-temperature plasticity enhanced by multiple secondary phases in a high-Si austenitic stainless steel / Chen S., Liang T., Ma G. [et al.] // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 2022. V.35. Is.9. P.1519—1530.
11. Valiev, R.Z. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement / R.Z. Valiev, T.G. Langdon // *Progress in Mater. Sci.* 2006. V.51. Is.7. P.881—981.
12. Новиков, И.И. Сверхпластичность сплавов с ультрамелким зерном / И.И. Новиков, В.К. Портной. — М. : Металлургия, 1981. 168 с.
13. Segal, V.M. Fundamentals and engineering of severe plastic deformation / V.M. Segal, I.J. Beyerlein, C.N. Tome, V.N. Chuvil'deev, V.I. Kopylov. — N.Y. : Nova Science Publ., 2010. 542 p.
14. Lu, Z. Role of grain size and shape in superplasticity in metals / Lu Z., Huang X., Huang J. // *Frontiers in Mater.* 2021. V.8. Art.641928.
15. Sun, G.S. Low temperature superplasticity-like deformation and fracture behavior of nano/ultrafine-grained metastable austenitic stainless steel / G.S. Sun, L.X. Du, J. Hu // *Mater. Design*. 2017. V.117. P.223—231.
16. Xu, D.M. On the deformation mechanism of austenitic stainless steel at elevated temperatures : A critical analysis of fine-grained versus coarse-grained structure / Xu D.M., Li G.Q., Wan X.L. [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A*. 2020. V.773. Art.138722.
17. Tsuchiyama, T. Effect of initial microstructure on superplasticity in ultrafine grained 18Cr-9Ni stainless steel / Tsuchiyama T., Nakamura Y., Hidaka H., Takai S. // *Mater. Trans.* 2004. V.45. Is.7. P.2259—2263.
18. Katoh, M. Thermo-mechanical treatment with multi-direction upsetting for improvement of superplasticity in SUS304 / M. Katoh, Y. Torisaka // *Tetsu-to-Hanage / J. Iron Steel Inst. Japan*. 2003. V.9. Is.10. P.34—39.
19. Astafurova, E. On the superplastic deformation in vanadium-alloyed high-nitrogen steel / E. Astafurova, V. Moskvina, M. Panchenko [et al.] // *Metals*. 2020. V.10. Is.1. P.27.
20. Пат. RU 2488637. МПК C1. Способ получения заготовок сталей аустенитного класса с нанокристаллической структурой / Кайбышев Р.О., Беяков А.Н., Тихонова М.С., Дудко В.А. ; заяв. №2011148539/02 от 29.11.2011 ; опубл. 27.07.2013. Бюл.21. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=37513969>
21. Jiang, X.-G. Cavitation and cavity-induced fracture during superplastic deformation / Jiang X.-G., Earthman J.C., Mohamed F.A. // *J. Mater. Sci.* 1994. V.29. Is.21. P.5499—5514.
22. Jeong, H.-B. Ultralow-temperature superplasticity of high strength Fe-10Mn-3,5Si steel / Jeong H.-B., Choi S.-W., Kang S.-H., Lee Y.-K. // *Mater. Sci. Eng. A*. 2022. V.848. Art.143408.
23. Misra, R.D.K. Phase reversed transformation-induced nanograined microalloyed steel : Low temperature superplasticity and fracture / R.D.K. Misra, J. Hu, I.V.S. Yashwanth [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A*. 2016. V.668. P.105—111.
24. Kang, S.-H. Grain boundary sliding during high-temperature tensile deformation in superplastic Fe-6,6Mn-2,3Al steel / Kang S.-H., Choi S.-W., Im Y.-D., Lee Y.-K. // *Mater. Sci. Eng. A*. 2020. V.780. Art.139174.
25. Misra, R.D.K. Relationship of grain size and deformation mechanism to the fracture behavior in high strength — high ductility nanostructured austenitic stainless steel / Misra R.D.K., Wan X.L., Challa V.S.A. [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A*. 2015. V.626. P.41—50.
26. Zergani, A. Mechanical response of a metastable austenitic stainless steel under different deformation modes / A. Zergani, H. Mirzadeh, R. Mahmudi // *Mater. Sci. Techn.* 2021. V.37. Is.1. P.103—109.
27. Zergani, A. Unraveling the effect of deformation temperature on the mechanical behavior and transformation-induced plasticity of the SUS304L stainless steel / A. Zergani, H. Mirzadeh, R. Mahmudi // *Steel Res. Intern.* 2020. V.91. Is.9. Art.2000114.
28. Sakai, T. Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions / T. Sakai, A. Belyakov, R. Kaibyshev [et al.] // *Progress in Mater. Sci.* 2014. V.60. P.130—207.
29. Pulino-Sagradi, D. Effect of temperature and strain rate on cavitation in a superplastic duplex stainless steel / D. Pulino-Sagradi, A.M.M. Nazar, J.-J. Ammann, R.E. Medrano // *Acta Materialia*. 1997. V.45. Is.11. P.4663—4666.
30. Perevezentsev, V.N. The theory of structural superplasticity. IV. Cavitation during superplastic deformation / V.N. Perevezentsev, V.V. Rybin, V.N. Chuvil'deev // *Acta Metallurgica et Materialia*. 1992. V.40. Is.5. P.915—924.
31. Чувильдеев, В.Н. Исследование сверхпластичности высокопрочных субмикроструктурных алюминиевых сплавов Al-0,5Mg-Sc / В.Н. Чувильдеев, М.Ю. Грязнов, С.В. Шотин [и др.] // *Металлы*. 2021. №5. С.70—85. — (V.N. Chuvil'deev, M.Yu. Gryaznov, S.V. Shotin [et al.] «Superplasticity of High-Strength Submicrocrystalline Al-0.5Mg-Sc Aluminum Alloys». *Russian Metallurgy (Metally)*. 2021. №9. P.1102—1115.)
32. Перевезенцев, В.Н. Зарождение пор на межфазной границе преципитат-матрица в условиях сверхпластической деформации / В.Н. Перевезенцев, В.В. Рыбин, В.Н. Чувильдеев // *Поверхность : Физика, химия, механика*. 1986. №11. С.130—139.
33. Perevezentsev, V.N. The theory of structural superplasticity. I. The physical nature of the superplasticity phenomenon / V.N. Perevezentsev, V.V. Rybin, V.N. Chuvil'deev // *Acta Metallurgica et Materialia*. 1992. V.40. Is.5. P.887—894.
34. Perevezentsev, V.N. The theory of structural superplasticity. II. Accumulation of defects on the intergranular and interphase boundaries. Accommodation of the grain-boundary sliding. The upper bound of the superplastic strain rate / V.N. Perevezentsev, V.V. Rybin, V.N. Chuvil'deev // *Acta Metallurgica et Materialia*. 1992. V.40. Is.5. P.895—905.
35. Patankar, S.N. Sigma phase precipitation during superplastic forming of duplex stainless steel / S.N.

- Patankar, M.J. Tan // *Materials at High Temperatures*. 2022. V.19. Is.1. P.41—44.
36. Wang, Q. δ -Ferrite formation and its effect on the mechanical properties of heavy-section AISI 316 stainless steel casting / Q. Wang, S. Chen, L. Rong // *Met. Mater. Trans. A*. 2020. V.51. Is.6. P.2998—3008.
37. Padilha, A.F. Decomposition of austenite in austenitic stainless steels / A.F. Padilha, P.R. Rios // *ISIJ Intern.* 2002. V.42. Is.4. P.325—327.
38. Schwind, M. σ -Phase precipitation in stabilized austenitic stainless steels / M. Schwind, J. Källqvist, J.-O. Nilsson [et al.] // *Acta Materialia*. 2000. V.48. Is.10. P.2473—2481.
39. Kosec, L. Transformation of austenite during isothermal annealing at 600—900 °C for heat-resistant stainless steel / L. Kosec, Š. Šavli, S. Kožuh [et al.] // *J. Alloys Comp.* 2013. V.567. P.59—64.
40. Kherrouba, N. Experimental study and simulation of the σ phase precipitation in the stabilized 316Ti austenitic stainless steel / N. Kherrouba, B. Mehdi, R. Kouba [et al.] // *Mater. Chem. Phys.* 2021. V.266. Art.124574.
41. Barcik, J. Mechanism of σ -phase precipitation in Cr-Ni austenitic steel / J. Barcik // *Mater. Sci. Techn.* 1988. V.4. Is.1. P.5—15.
42. Thorvaldsson, T. Precipitation reactions in Ti-stabilized austenitic stainless steel / T. Thorvaldsson, G.L. Dunlop // *Metal Sci.* 1980. V.14. Is.11. P.513—518.
43. Разумов, И.К. Неравновесные фазовые превращения в сплавах при интенсивной пластической деформации / И.К. Разумов, А.Е. Ермаков, Ю.Н. Горностырев, Б.Б. Страумал // *Успехи физ. наук*. 2020. Т.190. №8. С.785—810.
44. Liu, Z. High-temperature creep property deterioration of the alumina-forming austenitic steel: Effect of σ phase / Liu Z., Ma Q., Jiang C. [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A*. 2022. V.846. Art.143126.
45. Kral, P. Creep resistance of S304H austenitic stainless steel processed by high-pressure sliding / P. Kral, J. Dvorak, V. Sklenicka [et al.] // *Materials*. 2022. V.15. Is.1. P.331.
46. Sourmail, T. Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels / T. Sourmail // *Mater. Sci. Techn.* 2001. V.17. Is.1. P.1—14.
47. Warren, A.D. The role of ferrite in type 316H austenitic stainless steels on the susceptibility to creep cavitation / A.D. Warren, L.J. Griffiths, R.L. Harniman [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A*. 2015. V.635. P.59—69.
48. Hsieh, C.-C. Dispersion strengthening behavior of σ phase in 304 modified stainless steels during 1073 K hot rolling / Hsieh C.-C., Lin D.-Y., Wu W. // *Metals and Mater. Intern.* 2007. V.13. Is.5. P.359—363.
49. Zhou, Q. An insight into oversaturated deformation-induced sigma precipitation in Super304H austenitic stainless steel / Zhou Q., Liu J., Gao Y. // *Mater. Design*. 2019. V.181. Art.108056.
50. Li, S. Effect of microstructure changes on the superplasticity of 2205 duplex stainless steel / Li S., Ren X., Ji X., Gui Y. // *Mater. Design*. 2014. V.55. P.146—151.
51. Hsieh, C.-C. Precipitation behavior of σ phase in 19Cr-9Ni-2Mn and 18Cr-0.75Si stainless steels hot-rolled at 800 °C with various reduction ratios / Hsieh C.-C., Lin D.-Y., Wu W. // *Mater. Sci. Eng. A*. 2007. V.467. Is.1—2. P.181—189.
52. Zhou, Q. Interpretation for the fast sigma phase precipitation in the high intensity shot peened nanocrystalline Super304H stainless steel / Zhou Q., Wang R., Zheng Z., Gao Y. // *Appl. Surface Sci.* 2018. V.462. P.804—814.
53. Zhou, Q. The heritage of the twin microstructure in the sigma phase formed from deformed austenite / Zhou Q., Liu J., Gao Y. // *J. Alloys Comp.* 2020. V.849. Art.156424.
54. Park, S.H.C. Rapid formation of the sigma phase in 304 stainless steel during friction stir welding / S.H.C. Park, Y.S. Sato, H. Kokawa [et al.] // *Scripta Materialia*. 2003. V.49. Is.12. P.1175—1180.
55. Nieh, T.G. Superplasticity in metals and ceramics / T.G. Nieh, J. Wadsworth, O.D. Sherby. — Cambridge: Univ. Press, 1997. 273 p.
56. Jian, M. Processing of submicron grain 304 stainless steel / M. Jian, T. Christman // *J. Mater. Res.* 1996. V.11. Is.11. P.2677—2680.
57. Фрост, Г.Дж. Карты механизмов деформации / Г.Дж. Фрост, М.Ф. Эшби. — Челябинск: Металлургия, 1989. 328 с.
58. Чуви́льдеев, В.Н. Влияние размера зерна и структурного состояния границ зерен на параметры низкотемпературной и высокоскоростной сверхпластичности нано- и микрокристаллических сплавов, полученных методами интенсивного пластического деформирования / В.Н. Чуви́льдеев, А.В. Щавлева, А.В. Нохрин [и др.] // *ФТТ*. 2010. Т.52. Вып.5. С.28—37.
59. Чуви́льдеев, В.Н. Деформационное упрочнение в условиях структурной сверхпластичности / В.Н. Чуви́льдеев, О.Э. Пирожникова, А.В. Нохрин, М.М. Мышляев // *ФТТ*. 2007. Т.49. Вып.4. С.650—657.
60. Мартин, Дж. Стабильность микроструктуры металлических систем / Дж. Мартин, Р. Доэрти. — М.: Атомиздат, 1978. 280 с.
61. Чуви́льдеев, В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения / В.Н. Чуви́льдеев. — М.: Физматлит, 2004. 304 с.
62. Чуви́льдеев, В.Н. Анализ влияния температуры интенсивного пластического деформирования на диффузионные свойства границ зерен ультрамелкозернистых металлов / В.Н. Чуви́льдеев, М.М. Мышляев, А.В. Нохрин [и др.] // *Металлы*. 2017. №3. С.67—76. — (V.N. Chuvil'deev, M.M. Myshlyayev, A.V. Nokhrin, «Effect of the severe plastic deformation temperature on the diffusion properties of the grain boundaries in ultrafine-grained metals». *Russian Metallurgy (Metally)*. 2017. №5. P.413—425.)
63. Чуви́льдеев, В.Н. Микромеханизм деформационно-стимулированной зернограницной самодиффузии. Часть 3. Влияние потоков решеточных дислокаций на диффузионные свойства границ зерен / В.Н. Чуви́льдеев, О.Э. Пирожникова // *ФММ*. 1996. Т.82. №1. С.105—115.
64. Чуви́льдеев, В.Н. Анализ изменения диффузионных свойств неравновесных границ зерен при рекристаллизации и сверхпластической деформации субмикрокристаллических металлов и сплавов / В.Н. Чуви́льдеев, А.В. Нохрин, О.Э. Пирожникова [и др.] // *ФТТ*. 2017. Т.59. №8. С.1561—1569.

УДК 669.539.382:669.17:625.1

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ В ГОЛОВКЕ РЕЛЬСОВ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ ПОСЛЕ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

@2023 г. Ю.Ф. Иванов^{1*}, М.А. Порфирьев^{2*}, В.Е. Громов^{2*},
Р.Е. Крюков^{2*}, Ю.А. Шлярова^{2*}

^{1*}Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск

^{2*}Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк

E-mail: gromov@physics.sibsiu.ru

Поступила в редакцию 28 июня 2023 г.

После доработки 26 июля 2023 г. принята к публикации 14 августа 2023 г.

Методами просвечивающей электронной микроскопии выполнен анализ изменения структуры, фазового состава, дислокационной субструктуры в головке длинномерных дифференцированно закаленных рельсов категории ДТ400ИК специального назначения из стали Э90ХАФ вдоль радиуса скругления выкружки на поверхности и на расстоянии 2 и 10 мм от нее после пропущенного тоннажа 187 млн. т брутто в процессе полигонных испытаний. Отмечено формирование изгибных контуров экстинкции, свидетельствующих об упругонапряженном состоянии головки рельсов в результате длительной эксплуатации. Выявлены источники кривизны кручения кристаллической решетки. Рассмотрены механизмы разрушения пластин цементита и повторного выделения частиц наноразмерной карбидной фазы.

Ключевые слова: тонкая структура; поверхность; рельсы; скалярная плотность дислокаций; цементит; разрушение.

Железнодорожные рельсы, представляющие стратегический продукт страны с разветвленной сетью дорог, традиционно являются актуальным объектом прикладных и фундаментальных исследований [1, 2]. В связи с наметившейся в последние годы тенденцией возрастания скоростей и интенсивности железнодорожного транспорта в разряд актуальных задач выходит создание рельсов с высокими эксплуатационными характеристиками. Срок службы и эксплуатационная стойкость объемно и дифференцированно закаленных рельсов во многом определяется структурно-фазовым состоянием стали, механическими свойствами, условиями эксплуатации и др. В рельсах при современных скоростях движения железнодорожных составов и высоких контактных давлениях уже при сравнительно небольшом пропущенном тоннаже в поверхностных слоях наблюдается сильное изменение структуры металла, отмечаются аномально высокие значения микротвердости и распад цементита [3—12]. В последние годы внимание исследователей в области физического материаловедения

привлечено к анализу различных аспектов рельсовой стали при деформации [13—20]. Анализ поведения рельсов при длительной эксплуатации и причин деградации структуры и свойств, приводящей к последующему их изъятию, представляет значительный научный и практический интерес. Процессы формирования и эволюции структурно-фазовых состояний и свойств поверхностных слоев рельсов при длительной эксплуатации обуславливают сложный комплекс взаимосвязанных научных и технических вопросов. Важность информации в этой области определяется глубиной понимания фундаментальных проблем физики конденсированного состояния, с одной стороны, и практической значимостью проблемы, с другой.

На металлургическом предприятии АО «Евраз ЗСМК» (Новокузнецк)¹ три года назад начато производство 100-м рельсов специального назначения повышенной износо-

¹Предприятие АО «Евраз Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат», Кемеровская область—Кузбасс.

стойкости и контактной выносливости категории ДТ400ИК. Сформированная микроструктура таких рельсов должна в условиях сверхдлительной эксплуатации обеспечивать сохранение заданных эксплуатационных свойств и исключать возможность протекания процессов разрушения с катастрофическими последствиями. Для формирования высоких эксплуатационных свойств таких рельсов при совершенствовании режимов дифференцированной закалки необходимо понимание природы и закономерностей образования структурно-фазовых состояний в поверхностных слоях головки рельсов по разным направлениям после разных объемов пропущенного тоннажа.

Ранее было установлено, что изменение относительного содержания разных типов структуры, скалярной и избыточной плотности дислокаций, объемной доли карбидной фазы и атомов углерода вдоль разных направлений в головке рельсов общего назначения категории ДТ350 из доэвтектоидной стали носит градиентный характер [21—23]. Для рельсов категории ДТ350 процессы преобразования структурно-фазовых состояний и дефектной структуры при длительной эксплуатации на поверхности выкружки рельсов развиваются в большей степени относительно поверхности катания [1].

Настоящая работа проведена с целью анализа формирования структурно-фазовых состояний и дислокационной субструктуры в поверхностных слоях выкружки рельсов из заэвтектоидной стали после эксплуатации.

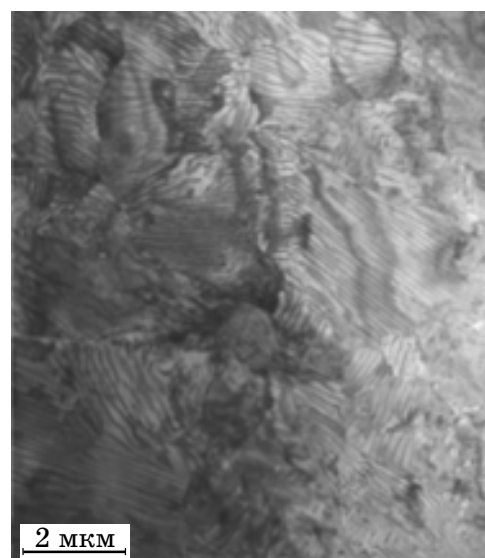
Материал и методика исследования.

Объектом исследования были образцы дифференцированно закаленных рельсов категории ДТ400ИК из стали Э90ХАФ производства АО «Евраз ЗСМК» после пропущенного тоннажа 187 млн. т брутто в процессе полигонных испытаний на экспериментальном кольце АО «ВНИИЖТ» (Щербинка)². Элементный состав регламентирован ГОСТ 51685—2013 и ТУ 24.10.75111-298-057576.2017РЖД. Морфологию структуры и фазового состава, дислокационную субструктуру определяли методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, прибор JEOL JEM2100F) [24—26]. Выполнены исследования металла

²Акционерное общество «Всероссийский научно-исследовательский институт железнодорожного транспорта».



Фиг. 1. Образец рельса после пропущенного тоннажа 187 млн. т и схема, объясняющая приготовление объектов исследования 1—3 (соответственно образцы поверхностного металла и слоев на расстоянии 2 и 10 мм от поверхности по радиусу скругления выкружки)

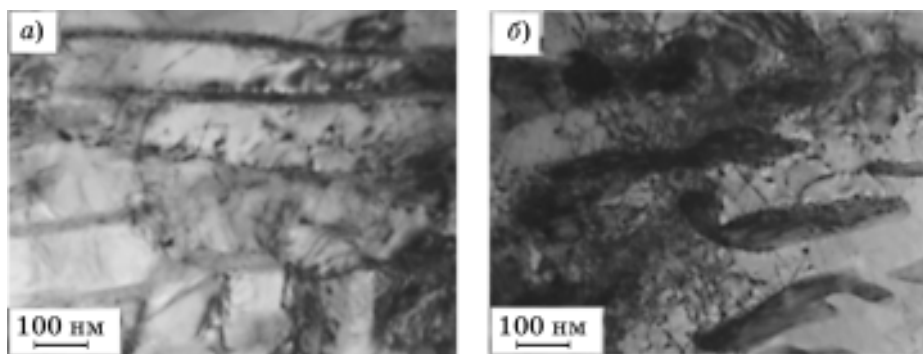


Фиг. 2. Перлитная структура рельсовой стали заэвтектоидного состава. Изображение получено методом STEM анализа

в головке рельсов вдоль радиуса скругления выкружки на поверхности и на расстояниях 2 и 10 мм от нее (фиг. 1). Методика оценки скалярной плотности дислокаций изложена в работах [1, 27].

Результаты исследования и их обсуждение. Структура стали представлена зернами перлита преимущественно пластинчатой морфологии (фиг. 2) размером 0,6—3 мкм. В пластинах феррита перлитных колоний наблюдается дислокационная субструктура³. Основными типами дислокационной субструктуры являются структура, сформированная хаотически распределенными дисло-

³Метод STEM анализа — научный совокупный подход (science, technology, engineering, mathematics).



Фиг. 3. Электронно-микроскопическое изображение хаотически распределенных дислокаций (а) и сетчатой дислокационной субструктуры (б)

кациями (фиг. 3, а) и сетчатая дислокационная субструктура (фиг. 3, б).

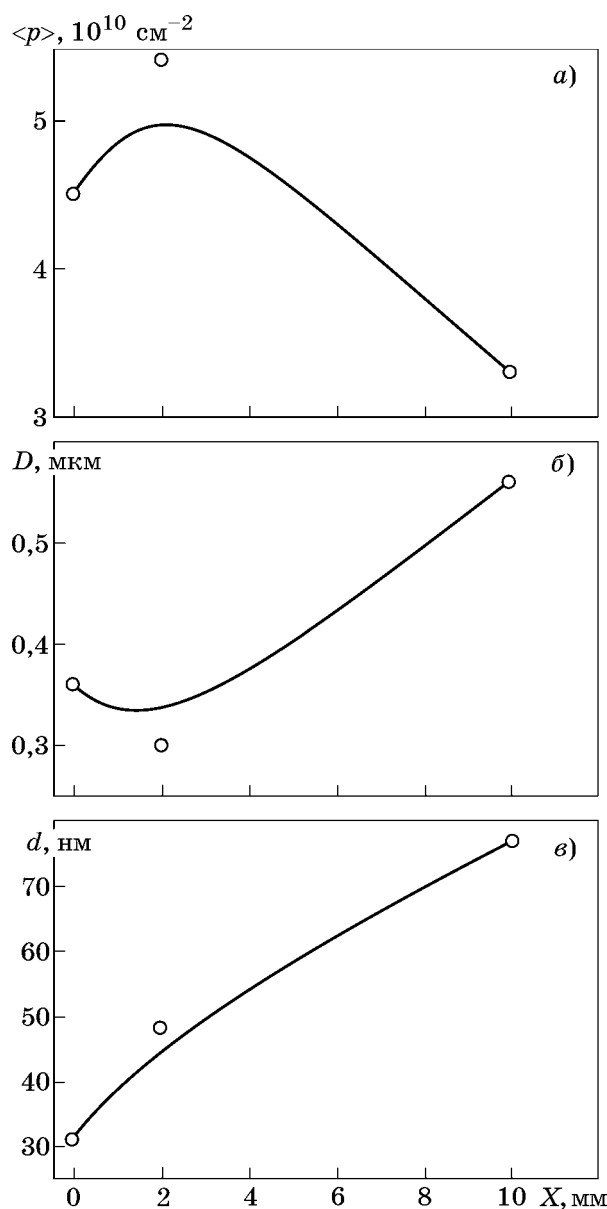
Выполненные исследования показывают, что скалярная плотность дислокаций исследуемой стали увеличивается по мере приближения к поверхности выкружки рельсов, достигая максимального значения на расстоянии 2 мм от поверхности (фиг. 4, а).

Ферритные пластины перлитной структуры фрагментированы. Поперечные размеры фрагментов ограничены расстоянием между пластинами цементита и практически не зависят от расстояния до поверхности выкружки. Продольные средние размеры фрагментов увеличиваются по мере удаления от поверхности выкружки и изменяются соответственно кривой на фиг. 4, б.

В пластинах цементита также наблюдается фрагментированная структура, которая наиболее отчетливо выявляется на темнопольных изображениях. Анализ структуры пластин цементита показывает, что продольные размеры фрагментов увеличиваются по мере удаления от поверхности выкружки (фиг. 4, в).

Выявлено присутствие на электронно-микроскопических изображениях структуры тонких фольг изгибных контуров экстинкции, что свидетельствует о кривизне кручения кристаллической решетки анализируемого материала [1, 21—23]. В исследуемой стали изгибные контуры экстинкции наблюдаются как в ферритных пластинах, так и в пластинах цементита. Контуров первого типа, наблюдаемые в ферритных пластинах, могут распространяться на все зерно перлита, начинаясь и заканчиваясь на его границах.

Источником кривизны кручения материала в этом случае являются границы раздела зерен или колоний перлита. Контуров вто-



Фиг. 4. Зависимости скалярной плотности дислокаций (а), продольных размеров фрагментов ферритных пластин (б), продольных размеров фрагментов пластин цементита (в) от расстояния X до поверхности выкружки

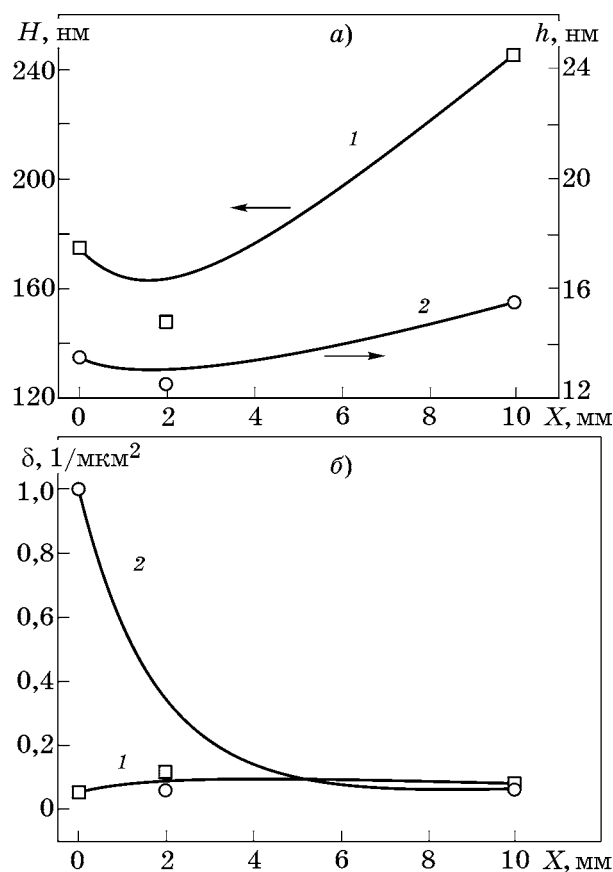
рого типа располагаются в пределах отдельно взятой пластины феррита. В этом случае источником кривизны кручения кристаллической решетки материала являются границы раздела пластин феррита и цементита.

В качестве характеристик степени изгиба кручения кристаллической решетки металла рельс использовали среднюю толщину (поперечные размеры) контура и число контуров на единице площади фольги. Анализируя результаты исследований, приведенные на фиг. 5, а, можно отметить, что средние поперечные размеры экстинкционных контуров обоих типов изменяются немонотонным образом по мере удаления от поверхности выкружки и достигают минимальных значений на глубине 2 мм. Учитывая хорошо известные факты, указывающие на обратно пропорциональную зависимость поперечных размеров контуров и величины внутренних напряжений в материале [1, 21—23], можно констатировать, что наиболее напряженным является подповерхностный слой металла рельсов. При этом амплитуда напряжений, формирующихся у межфазной границы (границы раздела пластин цементита и феррита), на порядок выше амплитуды напряжений, формирующихся у внутрифазных границ (границы зерен перлита). Ранее для объемно-закаленных рельсов после пропущенного тоннажа 1000 млн. т в слое на расстоянии 2 мм от поверхности также отмечался высокий уровень дефектности

Представленные на фиг. 5, б результаты, демонстрирующие градиент удельной плотности контуров (число контуров экстинкции на единице площади фольги), свидетельствуют о ярко выраженной зависимости от расстояния плотности контуров второго типа, достигающей максимальной величины на поверхности выкружки. Этот факт указывает на высокую плотность концентраторов напряжения именно у межфазных границ раздела.

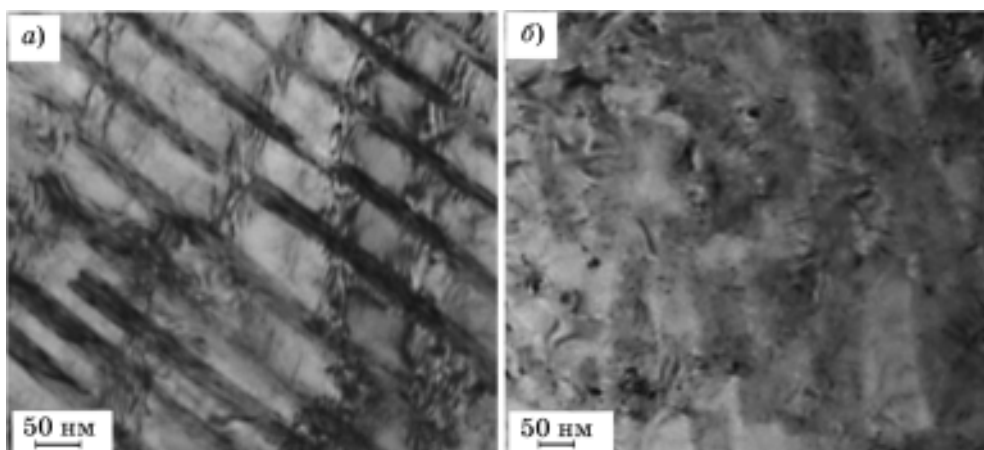
Значительно реже контуры экстинкции наблюдаются в пластинах цементита. Поперечные размеры таких контуров практически не зависят от расстояния от поверхности выкружки и изменяются в пределах 8—13 нм.

В ряде работ, обзор которых представлен в монографии [1], показано, что деформационное воздействие на структуру перлита пластинчатой морфологии при больших степенях деформирования сопровождается преоб-



Фиг. 5. Зависимости поперечных размеров изгибных контуров экстинкции (а) и их удельной плотности (б) от расстояния X до поверхности выкружки: 1, 2 — контуры соответственно первого и второго типа

разованием пластин цементита, протекающим преимущественно по двум основным механизмам [1]. Во-первых, по механизму растворения с выходом атомов углерода в ядра дислокаций с последующим выносом их в объем ферритных пластин и образованием там наноразмерных частиц карбидной фазы глобулярной формы (возможность реализации данного механизма обусловлена тем, что энергия связи атомов углерода с дислокациями выше энергии связи атомов углерода в частицах цементита). Во-вторых, по механизму разрезания пластин цементита движущимися дислокациями с последующим перемещением осколков в объеме деформируемого зерна перлита. В предельном случае измельчение пластин цементита приводит к их растворению. Согласно классическим представлениям диффузия углерода протекает в поле напряжений, создаваемом дислокационной субструктурой, которая формируется вокруг пластин цементита. При этом степень распада цементита, как прави-



Фиг. 6. Электронно-микроскопические изображения структуры рельсов: *а* — в слое на глубине 2 мм от поверхности выкружки (можно видеть частицы цементита в объеме пластин феррита); *б* — поверхностный слой

ло, определяется величиной плотности дислокаций и типом субструктуры [28, 29].

Выполненные в настоящей работе исследования выявили оба механизма разрушения цементита. В слое, расположенном на глубине 2 мм от поверхности выкружки, основным механизмом разрушения пластин цементита является механизм растворения с последующим выделением в объеме пластин феррита наноразмерных частиц карбида железа (фиг. 6, *а*). В поверхностном слое выкружки реализуются оба механизма преобразования пластин цементита — растворение и разрушение путем перерезания движущимися дислокациями (фиг. 6, *б*).

Выводы. 1. Методами просвечивающей электронной микроскопии показано, что после длительной эксплуатации структура рельсов представлена зернами перлита преимущественно пластинчатой морфологии. В пластинах феррита перлитных колоний наблюдается дислокационная субструктура, скалярная плотность дислокаций которой увеличивается по мере приближения к поверхности выкружки рельса, достигая максимального значения на расстоянии 2 мм от поверхности. Пластины феррита и цементита перлитной структуры фрагментированы, продольные размеры фрагментов уменьшаются по мере приближения к поверхности выкружки.

2. Выявлено присутствие на электронно-микроскопических изображениях структуры изгибных контуров экстинкции, свидетельствующее об упругонапряженном состоянии головки рельсов. Концентраторами напряжений являются границы раздела зерен пер-

лита (внутрифазные границы) и границы раздела пластин феррита и цементита (межфазные границы). Амплитуда напряжений, формирующихся у межфазной границы, на порядок выше амплитуды напряжений, формирующихся у внутрифазных границ.

3. Установлено, что максимальное количество концентраторов напряжений, формирующихся у межфазных границ раздела, максимально на поверхности выкружки рельсов. Выявлены два механизма преобразования пластин цементита: растворение пластин с уходом атомов углерода на движущиеся дислокации и разрезание пластин цементита движущимися дислокациями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yuriev, A.A. Structure and properties of lengthy rails after extreme long-term operation / A.A. Yuriev, Yu.F. Ivanov, V.E. Gromov, Yu.A. Rubannikova, M.D. Starostenkov, P.Y. Tabakov. — Millersville (USA) : Materials Research Forum LLC, 2021. 190 p.
2. Gromov, V.E. Microstructure of quenched rails / V.E. Gromov, A.B. Yuriev, K.V. Morozov, Y.F. Ivanov. — [S.l.] : Cambridge, ISP Ltd, 2016. 153 p.
3. Ivanisenko, Yu. Shear-induced $\alpha \rightarrow \gamma$ transformation in nanoscale Fe-C composite / Yu. Ivanisenko, I. MacLaren, X. Sauvage, R.Z. Valiev, H.-J. Fecht // Acta Materialia. 2006. V.54. P.1659—1669. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.034>.
4. Lojkowski, W. The mechanical properties of the nanocrystalline layer on the surface of railway tracks / W. Lojkowski, Y. Millman, S.I. Chugunova, I.V. Goncharova, M. Djahanbakhsh, G. Bürkle, H.-J. Fecht // Mater. Sci. Eng.: A. 2001. V.303. №1—2. P.209—215. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01948-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01948-1).
5. Lojkowski, W. Nanostructure formation on the surface of railway tracks / W. Lojkowski, M. Djahanbakhsh, G. Bürkle, S. Gierlotka, W. Zielinski, H.-J. Fecht // Mater. Sci. Eng.: A. 2001. V.303. P.197—208. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01947-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01947-X).

6. *Ivanisenko, Yu.* Microstructure modification in the surface layers of railway rails and wheels: effect of high strain rate deformation / Yu. Ivanisenko, H.J. Fecht // *Steel Tech.* 2008. V.3. №1. P.19—23.
7. *Takahashi, J.* Atom probe tomography analysis of the white etching layer in a rail track surface / J. Takahashi, K. Kawakami, M. Ueda // *Acta Materialia*. 2010. V.58. P.3602—3612. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.02.030>.
8. *Benoit, D.* The tridimensional gradient of microstructure in worn rails — Experimental characterization of plastic deformation accumulated by RCF / D. Benoit, B. Salima, R. Marion // *Wear*. 2017. V.392, 393. P.50—59.
9. *Benoit, D.* Multiscale characterization of head check initiation on rails under rolling contact fatigue : Mechanical and microstructure analysis / D. Benoit, B. Salima, R. Marion // *Wear*. 2016. V.366, 367. P.383—391.
10. *Chen, H.* Understanding cementite dissolution in pearlitic steels subjected to rolling-sliding contact loading : A combined experimental and theoretical study / Chen H., Ji Y., Zhang C., Liu W., Yang Z., Chen L.-Q., Chen L. // *Acta Materialia*. 2017. V.141. P.193—205.
11. *Ma, L.* Fatigue crack growth and damage characteristics of high-speed rail at low ambient temperature / Ma L., Guo J., Liu Q.-Y., Wang W.-J. // *Eng. Failure Analysis*. 2017. V.82. P.802—815.
12. *Masoumi, M.* Role of microstructure and crystallographic orientation in fatigue crack failure analysis of a heavy haul railway rail / M. Masoumi, A. Sinatorra, H. Goldenstein // *Eng. Failure Analysis*. 2019. V.96. P.320—329.
13. *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.
14. *Shi, X.-J.* Wear behavior of high-speed wheel and rail steels under various hardness matching / Shi X.-J., Zhang X.-X., Diao G.-J., Yan Q.-Z. // *J. Mater. Eng. Performance*. 2022.
15. *Cookson, J.M.* The role of the environment in the rolling contact fatigue cracking of rails / J.M. Cookson, P.J. Mutton // *Wear*. 2011. V.271. P.113—119.
16. *Rui, P.* Investigation into the microstructure evolution and damage on rail at curved tracks / P. Rui, C. Yuda, L. Hu, E. Shiju, R. Ruiming // *Wear*. 2022. V.504, 505. Art.204420.
17. *Yoshikazu, K.* Influence of a decarburised layer on the formation of microcracks in railway rails : On-site investigation and twin-disc study / K. Yoshikazu, U. Naotaka, L. Hu, M. Motohide, N. Shoji // *Wear*. 2022. V.504, 505. Art.204427.
18. *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, F.M. Fernandes, A. Sinatorra, P.R. Mei // *Wear*. 2022. V.494, 495. Art.204253.
19. *Michaël, S.* On the genesis of squat-type defects on rails — toward a unified explanation / S. Michaël // *Wear*. 2021. V.478, 479. Art.203906.
20. *Liang, Z.* Comparison of the damage and microstructure evolution of eutectoid and hypereutectoid rail steels under a rolling-sliding contact / Liang Z., Wei B., Zhenyu H., Wenjian W., Yue H., Haohao D., Roger L., Enrico M., Qiyue L., Jun G. // *Wear*. 2022. V.492, 493. Art.204233.
21. *Громов, В.Е.* Деформационное преобразование структуры и фазового состава поверхности рельсов при сверхдлительной эксплуатации / В.Е. Громов, Ю.Ф. Иванов, Р.В. Кузнецов, А.М. Глезер, Ю.А. Шлярова, О.А. Перегудов // *Деформация и разрушение материалов*. 2022. №1. С.35—39. DOI : 10.31044/1814-4632-2022-1-35-39.
22. *Кузнецов, Р.Е.* Градиенты структуры, фазового состава и дислокационной субструктуры рельсов при сверхдлительной эксплуатации / Р.Е. Кузнецов, В.Е. Громов, Ю.Ф. Иванов, В.Е. Кормышев, Ю.А. Шлярова, А.А. Юрьев // *Изв. Алтайского гос. ун-та*. 2022. №1. С.44—50. [https://doi.org/10.14258/izvasu\(2022\)1-06](https://doi.org/10.14258/izvasu(2022)1-06)
23. *Григорович, К.В.* Формирование тонкой структуры перлитной стали при сверхдлительной пластической деформации / К.В. Григорович, В.Е. Громов, Р.В. Кузнецов, Ю.Ф. Иванов, Ю.А. Шлярова // *Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки*. 2022. Т.503. С.8—12. DOI : 10.31857/S2686740022020079.
24. *Egerton, F.R.* Physical principles of electron microscopy / F.R. Egerton. — Basel : Springer International Publishing, 2016. 196 p.
25. *Kumar, C.S.S.R.* Transmission electron microscopy. Characterization of nanomaterials / C.S.S.R. Kumar. — N.Y. : Springer, 2014. 717 p.
26. *Carter, C.B.* Transmission electron microscopy / C.B. Carter, D.B. Williams. — Berlin : Springer International Publishing, 2016. 518 p.
27. *Конева, Н.А.* Дислокационная структура и физические механизмы упрочнения металлических материалов / Н.А. Конева, Э.В. Козлов // *Перспективные материалы. Структура и методы исследования (учеб. пособ.)* / под ред. Д.Л. Мерсона. — Тула : ТГУ; М. : МИСиС, 2006. С.267—320.
28. *Gavriljuk, V.G.* Decomposition of cementite in pearlitic steel due to plastic deformation / V.G. Gavriljuk // *Mater. Sci. Eng. A*. 2003. V.345. P.81—89. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00358-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00358-1)
29. *Цементит в углеродистых сталях* / под ред. В.М. Счастливцева. — Екатеринбург : Изд-во УМЦ ЦПИ, 2017. 380 с.

УДК 669.255'26'28':539.4.015.1

АНАЛИЗ ЭВОЛЮЦИИ МИКРОСТРУКТУРЫ СПЛАВА Co-28Cr-6Mo В ПРОЦЕССЕ ГОРЯЧЕЙ ДЕФОРМАЦИИ¹

©2023 г. Ю.В. Гамин^{1*}, Т.Ю. Кин^{1*}, С.П. Галкин^{1*},
А. Махмуд Альхадж Али^{1*}, М.М. Карашаев^{1*}, А.Г. Падалко^{2*}

^{1*}Национальный исследовательский технологический университет МИСИС (НИТУ
МИСИС), Москва

E-mail: y.gamin@mail.ru

^{2*}ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской
академии наук (ИМЕТ РАН), Москва

Поступила в редакцию 3 июля 2023 г.

После доработки 18 августа 2023 г. принята к публикации 29 августа 2023 г.

Проведен анализ деформационного поведения и эволюции микроструктуры сплава Co-28Cr-6Mo в процессе испытаний на одноосное сжатие. Испытания проводились при температурах 1000, 1100 и 1200 °С и скоростях деформации 1, 10 и 50 с⁻¹ на установке Gleeble 3800. Получены кривые сопротивления деформации и определены значения пиковых напряжений. Деформационное поведение сплава характеризуется возрастанием напряжения течения с увеличением скорости деформации и его снижением при повышении температуры. Пиковое напряжение зафиксировано при более высоких степенях деформации при понижении температуры и увеличении скорости деформации. Деформация в диапазоне температур 1000—1100 °С сопровождается процессами деформационного упрочнения и частичной динамической рекристаллизации. После деформации при 1200 °С микроструктура образцов представляет собой равноосные рекристаллизованные зерна, а микротвердость не зависит от скорости деформации. В то же время повышение скорости деформации при температурах 1000—1100 °С приводит к незначительному снижению микротвердости. Полученные данные могут быть использованы при выборе режимов деформации сплава Co-28Cr-6Mo с использованием промышленных способов обработки давлением.

Ключевые слова: сплавы системы Co-Cr-Mo; эволюция микроструктуры; динамическая рекристаллизация; двойники деформации; режим деформации.

Сплавы системы Co-Cr-Mo используются в медицине в качестве материала для изготовления хирургического инструмента и составных элементов имплантов тазобедренного сустава [1, 2]. Повышенный интерес к данным сплавам обусловлен их высокими механическими свойствами, стойкостью к коррозии и износу. Преимущественно сплавы системы Co-Cr-Mo используют в виде литых заготовок, что в значительной степени является причиной их ограниченных пластических свойств и способствуют сокращению срока эксплуатации изготавливаемых изделий из-за преждевременного износа. Добиться существенного повышения механических

свойств данных сплавов, в частности пластических, удастся различными методами обработки давлением. Однако из-за особенностей фазовых и структурных превращений в процессе пластической деформации важность приобретает задача выбора режимов деформации. Процессы изменения микроструктуры, происходящие во время горячей пластической деформации (деформационное упрочнение, полигонизация или динамическая рекристаллизация (ДР)), оказывают существенное влияние на конечные механические свойства продукции и ее качество [3]. В зависимости от деформационных и температурно-скоростных условий возможно получение не только разного уровня механических свойств, но и осуществление деформации без образования дефектов [4]. К основным способам исследования микроструктурных

¹Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-19-00477, <https://rscf.ru/project/23-19-00477/>.

трансформаций в процессе пластической деформации относятся испытания на сжатие, растяжение или кручение образцов при заданных температурно-скоростных параметрах [5—7]. Так, в работе [8] исследовалось влияние параметров термомеханической обработки (ТМО), в частности горячей деформации при сжатии, на микроструктуру и свойства сплава на основе системы Co-Cr-Mo. Показано, что начало динамической рекристаллизации и выделения различных фаз определяется как функция от температуры, а пластичность и прочность сплава по данным [9] во многом зависят от полученного размера зерна. При этом на формирование структуры и свойств значительно влияет наличие или отсутствие фазового перехода $\gamma \rightarrow \varepsilon$.

По результатам многочисленных экспериментов [10, 11] на процессы динамической рекристаллизации влияют не только условия ТМО, но и начальный размер зерна, частицы вторичных фаз, энергия дефектов упаковки и др. Таким образом, несмотря на ряд проведенных исследований, влияние пластической деформации и процессов, протекающих во время нее, на свойства сплавов на основе системы Co-Cr-Mo остается неочевидным. По этой причине выявление зависимостей структурообразования и формирования свойств в процессах обработки давлением представляется перспективным направлением исследований.

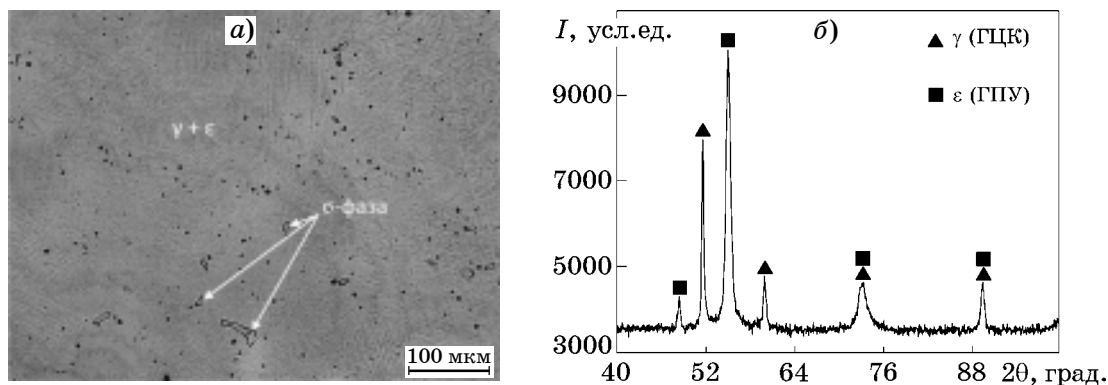
Данная работа проводилась с целью определения зависимости формирования микроструктуры сплава Co-28Cr-6Mo от температуры и скорости деформации при горячей деформации сжатием для последующего выбора оптимальных технологических параметров режима деформации.

Материалы и методы исследования. Экспериментальный сплав имел следующий состав, мас. %: Co — основа; Cr 28; Mo 6; Ni 0,7; Fe 0,5; Si 0,3; C 0,013; S 0,004.

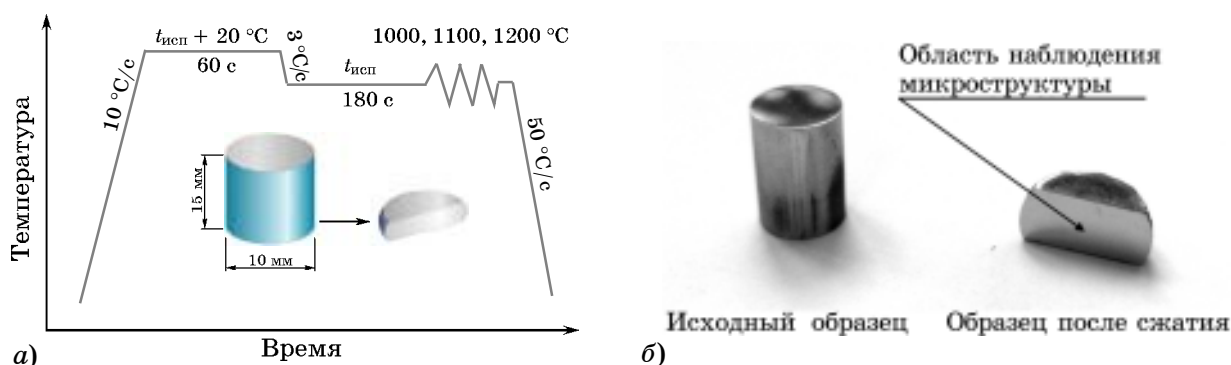
Исходный слиток данного сплава диаметром 55 мм получен в вакуумно-индукционной печи. Далее для обеспечения равномерной микроструктуры перед процессом испытаний на сжатие проводили отжиг слитка при температуре 1230 °C в течение 6 ч с последующей закалкой в воде. Как показано на фиг. 1, а, микроструктура исходной заготовки после отжига представляет собой равноосные зерна со средним размером 150—200 мкм. Рентгеноструктурный анализ (XRD) сплава показал (фиг. 1, б), что структура состоит из смеси аустенитной γ -фазы (ГЦК) и мартенситной ε -фазы (ГПУ). На рентгенограмме не выявлено пиков, соответствующих интерметаллидной σ -фазе, по причине малого ее количества, однако на оптических снимках видны локальные незначительные частицы данной фазы, расположенные по границам зерен.

Из слитка были изготовлены цилиндрические образцы диаметром 10 и высотой 15 мм. Испытания на сжатие проводили на установке Gleeble 3800 в вакууме при температурах 1000, 1100 и 1200 °C и скоростях деформации 1, 10 и 50 с⁻¹. После завершения деформации в образцах их охлаждали с высокой скоростью для фиксации микроструктуры. Основные условия проведения эксперимента отражены на диаграмме, приведенной на фиг. 2, а. По результатам испытаний получены кривые сопротивления деформации сплава.

Исследование микроструктуры проведено с помощью оптического микроскопа в центре



Фиг. 1. Исходная микроструктура образца сплава Co-28Cr-6Mo после гомогенизации (а) и рентгенограмма его образца (б)



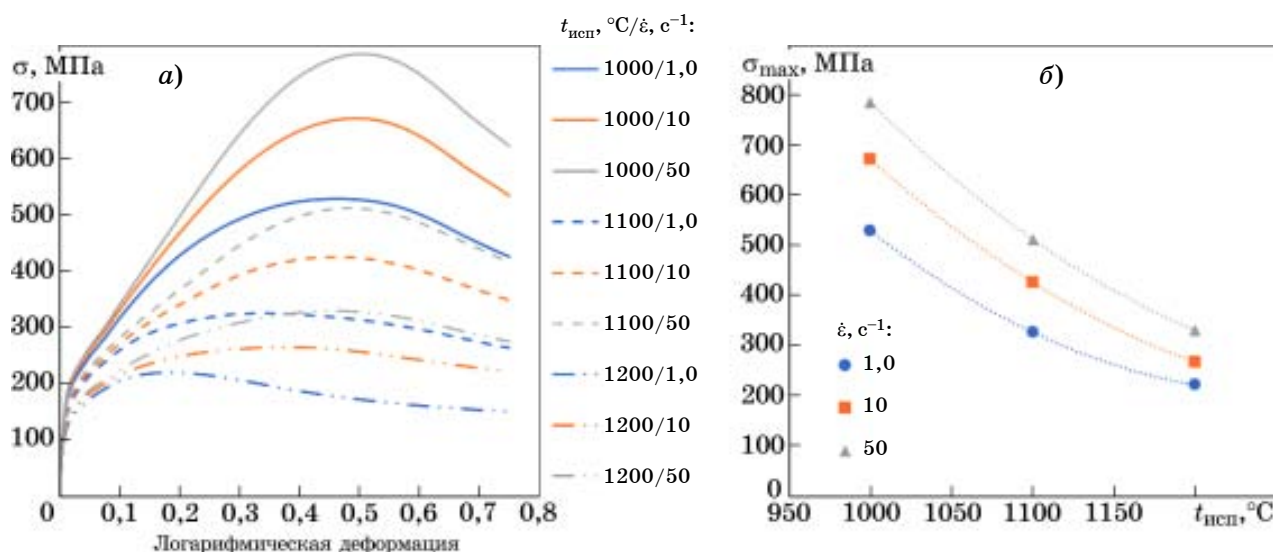
Фиг. 2. Диаграмма термомеханических испытаний (а) и внешний вид образцов сплава Co-28Cr-6Mo (б)

образца в продольном его сечении (фиг. 2, б). Предварительно поверхность образцов, предназначенных для исследования, шлифовали и полировали с помощью абразивной бумаги разной зернистости, далее подвергали электролитическому травлению при рабочем напряжении 6 В в растворе H_2SO_4 и метанола (9:1).

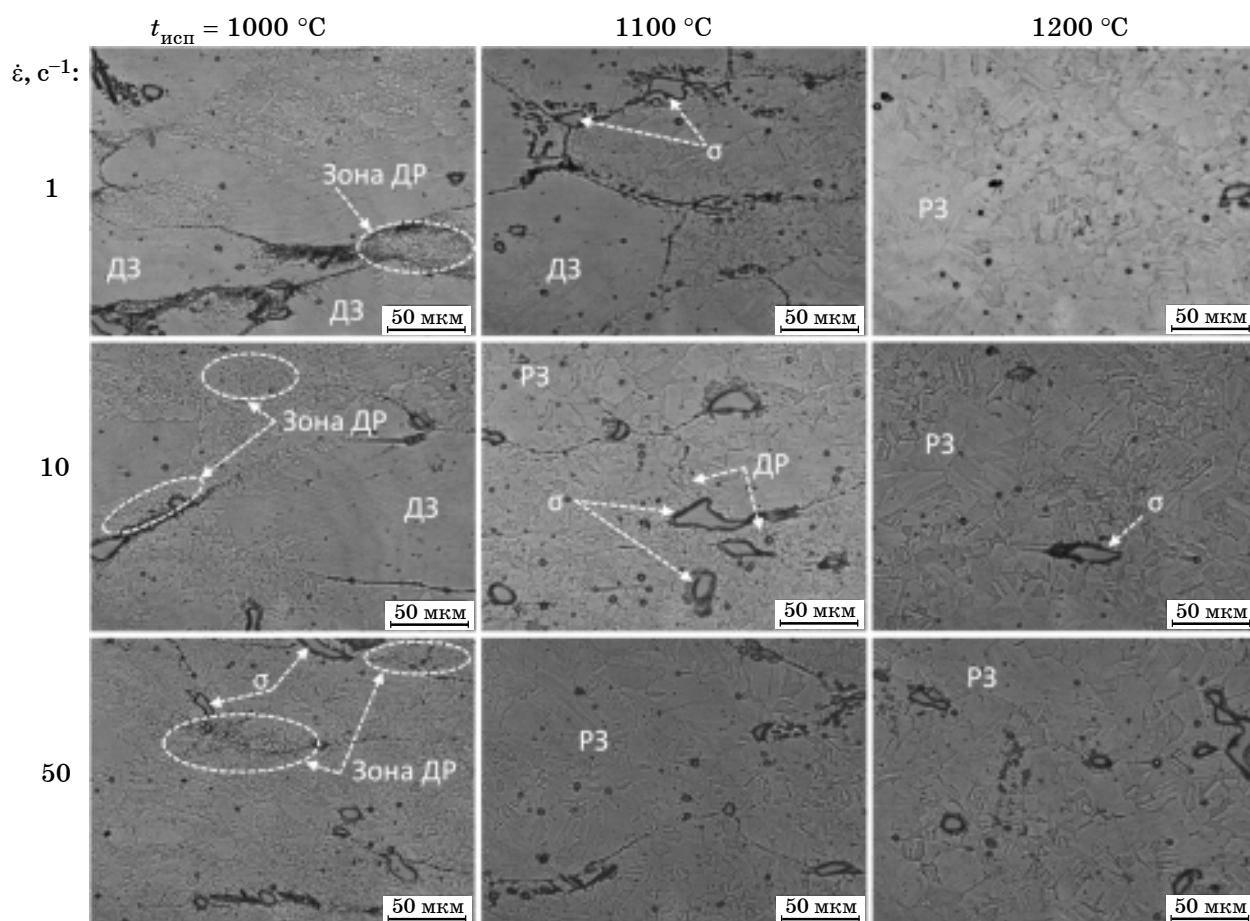
Микротвердость измеряли на универсальном твердомере DUROLINE MH-6 (длительность выдержки 5 с, нагрузка 10Н (1 кгс)) по методу Виккерса в указанной на фиг. 2, б области наблюдения микроструктуры минимум пять раз для каждого образца.

Результаты исследования и их обсуждение. На фиг. 3, а показаны кривые сопротивления деформации сплава Co-28Cr-6Mo при испытании образцов на сжатие, на фиг. 3, б приведены значения пиковых напряжений при разных температурах и скоростях деформации.

Полученные результаты показали, что сопротивление деформации достигает максимального пикового напряжения (~800 МПа) при температуре 1000 °C и скорости деформации 50 c^{-1} , а минимальное значение (~210 МПа) зафиксировано при 1200 °C и скорости деформации 1 c^{-1} (фиг. 3. а). Деформационное поведение сплава характеризуется возрастанием напряжения течения с увеличением скорости деформации и его снижением при повышении температуры испытания. Для всех вариантов температурно-скоростных условий испытаний на начальном этапе деформации отмечаются резкий рост напряжения до достижения пикового значения, а затем снижение напряжения с разной степенью интенсивности. При этом пиковое напряжение наблюдается при более высоких степенях деформации с понижением температуры и увеличением скорости деформации. Резкое снижение напряжения течения



Фиг. 3. Сопротивление деформации сплава Co-28Cr-6Mo при разных температурах $t_{исп}$ и скоростях $\dot{\epsilon}$ деформации (а) и пиковое напряжение (б)



Фиг. 4. Микроструктура образцов сплава Co-28Cr-6Mo при разных температурах и скоростях деформации (ДР — динамическая рекристаллизация; ДЗ — деформированные зерна; РЗ — рекристаллизованные зерна)

может быть следствием интенсивного развития процесса рекристаллизации, в то время как незначительное снижение или неизменное напряжение течения при увеличении степени деформации может говорить о процессах возврата.

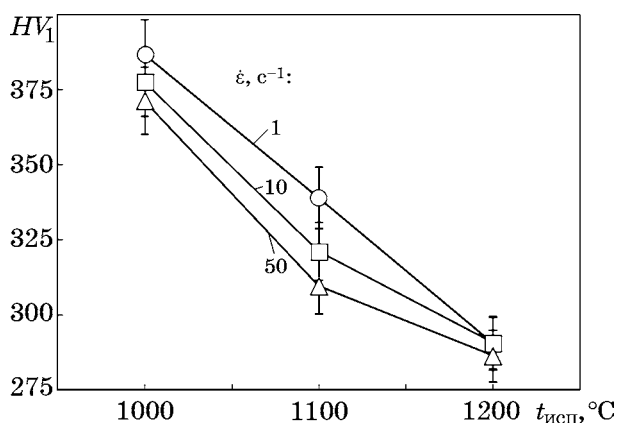
Стоит отметить, что характер изменения пикового напряжения $\sigma_{\max}$ в зависимости от температуры (фиг. 3, б) одинаков при всех трех скоростях деформации, а именно наблюдается снижение значений с повышением температуры испытания. Это, в свою очередь, указывает на возможность деформации сплава при повышенных температурах с целью получения необходимой пластичности за счет снижения сопротивления деформации.

На фиг. 4 видно, как изменяется микроструктура сплава Co-28Cr-6Mo в зависимости от температуры и скорости деформации в процессе испытаний на сжатие.

При температуре 1000 °C начало динамической рекристаллизации выражено наиболее ярко. В образцах, полученных при ма-

лых скоростях деформации (1 с^{-1}), наблюдаются преимущественно деформированные крупные исходные зерна и небольшое количество мелких зародышей динамически рекристаллизованных зерен, расположенных вблизи границ и в областях интерметаллидной σ -фазы. С увеличением скорости деформации количество динамически рекристаллизованных зерен возрастает, однако сохраняется неравномерная структура с наличием областей с остаточными исходными зернами. Тенденция к увеличению доли рекристаллизованного зерна с увеличением скорости деформации наблюдалась также при повышении температуры деформации до 1100 и 1200 °C, кроме этого отмечено увеличение размера рекристаллизованных зерен.

Изменение микроструктуры при температуре 1100 °C в диапазоне исследуемых скоростей деформации характеризуется образованием динамически рекристаллизованных зерен при скорости деформации 1 с^{-1} , но в значительно большей степени, чем при



Фиг. 5. Микротвердость образцов сплава Co-28Cr-6Mo после горячей деформации сжатием

1000 °C. С увеличением скорости деформации количество исходных деформированных крупных зерен сокращается, но при этом не устраняется полностью, что указывает на незавершившийся процесс динамической рекристаллизации. Также различимы исходные границы зерен и неполное растворение интерметаллидной фазы в их близости, что может оказывать влияние на технологическую пластичность сплава.

При температуре деформации 1200 °C и преимущественно при скоростях деформации 10 и 50 с⁻¹ микроструктура образцов сплава представляет собой равномерную структуру с равноосными зернами со средним размером 45–50 мкм и с большим количеством двойников отжига, что указывает на процесс постдинамической и статической рекристаллизации. При скорости деформации 1 с⁻¹ отмечается некоторая неравномерность микроструктуры, выраженная наличием крупных зерен в мелкозернистой области. При этом следует отметить снижение количества интерметаллидной фазы для 1200 °C в сравнении с другими температурами деформации. В данном случае температура нагрева образцов (1200+20 °C) и суммарная длительность выдержки (240 с) способствуют частичному растворению интерметаллидной σ-фазы.

Увеличение скорости и повышение температуры деформации приводят к увеличению доли рекристаллизованной микроструктуры в сплаве, что наглядно демонстрируют снимки микроструктуры на фиг. 4.

Результаты измерений микротвердости образцов после испытаний на сжатие (фиг. 5) показали снижение значений HV₁ при повышении температуры испытаний независимо

от скорости деформации, что согласуется с данными проведенного анализа микроструктуры сплава. Повышение температуры деформации оказывает влияние на сопротивление деформации сплава, приводя к интенсификации разупрочнения и более раннему началу этих процессов.

Выводы. 1. Деформационное поведение сплава Co-28Cr-6Mo, подвергнутого горячей деформации при разных температурно-скоростных режимах, характеризуется возрастанием напряжения течения с увеличением скорости деформации и его снижением при повышении температуры. С понижением температуры и увеличением скорости деформации пиковое напряжение наблюдается при более высоких степенях деформации, что указывает на преобладание процесса деформационного упрочнения на начальном этапе деформирования.

2. При температуре 1000 °C преобладающими механизмами эволюции микроструктуры являются деформационное упрочнение и неполная динамическая рекристаллизация. При 1200 °C происходит формирование равноосной рекристаллизованной зеренной структуры, а также уменьшение доли интерметаллидной σ-фазы.

3. Зародыши динамически рекристаллизованных зерен формируются на границах зерен и в областях интерметаллидной σ-фазы.

4. Увеличение скорости и повышение температуры деформации приводят к увеличению относительной доли и размера рекристаллизованных зерен.

5. Микротвердость сплава практически не зависит от скорости деформации при 1200 °C. Увеличение скорости деформации при температурах 1000–1100 °C приводит к незначительному снижению микротвердости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Niinomi, M. Development of new metallic alloys for biomedical applications / Niinomi M., Nakai M., Hieda J. // *Acta Biomaterialia*. 2012. V.8. №7. P.3888–3903.
2. Ibrahim, M.Z. Biomedical materials and techniques to improve the tribological, mechanical and biomedical properties of orthopedic implants : A review article / Ibrahim M.Z., Sarhan A.A.D., Yusuf F., Hamdi M. // *J. Alloys and Comp.* 2017. V.714. P.636–667.
3. Yamashita, Y. Dynamic recrystallization behavior of biomedical CCM alloy with additions of C and N / Yamashita Y., Li Y., Onodera E., Matsumoto H., Chiba A. // *Mater. Trans.* 2010. V.51. Is.9. P.1633–1639.
4. Guo, S. An investigation on the hot deformation behavior and processing maps of Co–Ni–Cr–W-based

- superalloy / Guo S., Wu S., Guo J., Shen Y., Zhang W. // J. Manufact. Proc. 2022. V.74. P.100—111.
5. Chiba, A. Construction of processing map for biomedical Co-28Cr-6Mo-0,16N alloy by studying its hot deformation behavior using compression tests / Chiba A., Lee S-H., Matsumoto H., Nakamura M. // Mater. Sci. Eng. A. 2009. V.513, 514. P.286—293.
 6. Gamin, Y.V. Development of temperature-rate modes of hot deformation of the Co-28Cr-6Mo alloy based on processing maps / Y.V. Gamin, A.V. Korotitskiy, T.Y. Kin, S.P. Galkin, S.A. Kostin, E.O. Tikhomirov // Steel Transl. 2022. V.52. №11. P.1027—1036.
 7. Dovzhenko, N.N. Deformation behavior during hot processing of the alloy of the Al-Mg system economically doped with scandium / N.N. Dovzhenko, S.V. Rushchits, I.N. Dovzhenko, S.B. Sidelnikov, D.S. Voroshilov, A.I. Demchenko, V.N. Baranov, A.I. Bezrukikh, P.O. Yuryev // Intern. J. Adv. Manufact. 2021. V.115. P.2571—2579.
 8. Hassani, F.Z. Hot compression deformation characteristics and microstructural evolution of a Co-Cr-Mo-C alloy : Effect of precipitate and martensitic transformation / F.Z. Hassani, M. Ketabchi, G.R. Ebrahimi, S. Bruschi // Mater. Sci. Eng. A. 2016. V.657. P.383—392.
 9. Huang, P. Athermal ε -martensite in a Co-Cr-Mo alloy : grain size effects / P. Huang, H.F. López // Mater. Lett. 1999. V.39. P.249—253.
 10. Li, Y. Dynamic recrystallization in biomedical Co-29Cr-6Mo-0,16N alloy with low stacking fault energy / Li Y., Koizumi Y., Chiba A. // Mater. Sci. Eng. A. 2016. V.668. P.86—96.
 11. Huang, K. A review of dynamic recrystallization phenomena in metallic materials / K. Huang, R.E. Logé // Mater. Design. 2016. V.111. P.548—574.
 12. Гамин, Ю.В. Анализ микроструктуры, фазового состава и свойств сплава Co-29Cr-6Mo в литом и отожженном состоянии / Ю.В. Гамин, Т.Ю. Кин, Е.О. Тихомиров // Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов. Сб. тезисов. Научно-технический семинар. — М. : [б.и.]. 2022. С.120.

УДК 536.74: 624.762-2

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВА НА ОСНОВЕ 2Ni-Al-Mn

©2023 г. М.Л. Бусурина, О.Д. Боярченко, К.В. Захаров, Д.Е. Андреев,
Ю.Г. Морозов, А.Е. Сычев

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова РАН, Черноголовка, МО
E-mail: busurina@ism.ac.ru*

*Поступила в редакцию 22 марта 2023 г.
После доработки 30 мая 2023 г. принята к публикации 11 июля 2023 г.*

Впервые комбинированным методом СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез) и центробежного литья получен интерметаллидный сплав на основе системы 2Ni-Mn-Al. По данным рентгенофазового анализа основная фаза продукта СВС — твердый раствор алюминид никеля $(\text{Ni,Mn})_3\text{Al}$ с частичным замещением никеля марганцем. Исследование микроструктуры показало, что содержание алюминия по границам основной фазы $(\text{Ni,Mn})_3\text{Al}$ пониженное. Среднее значение микротвердости синтезированного сплава составило 8500 ± 45 МПа, а максимальное значение микротвердости — 11500 МПа. Сплав обладает мягкими магнитными свойствами. Максимальная намагниченность в поле 796 кА/м (10 кЭ) $J_s = 1,1 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ (эме/г) при коэрцитивной силе $H_c = 14,3 \text{ кА/м}$ (179,7 Э).

Ключевые слова: СВС-металлургия; сплавы системы Ni-Mn-Al; намагниченность; микроструктура; твердый раствор.

Для решения задачи повышения ресурса деталей и конструкционных элементов при максимально высоких температурах и нагрузках ведутся постоянные работы с целью получения новых материалов. Перспективные материалы для длительной эксплуатации при высоких рабочих температурах, достигающих 1150—1300 °С, получены комбинацией физико-механических свойств интерметаллидных соединений на основе системы Ni-Al [1—5]. Создание таких конструкционных материалов с улучшенными характеристиками может быть достигнуто при помощи легирования двойной системы Ni-Al рядом металлов (Ti, Mo, Co, Cr, Re, Ru) [3, 5]. Так, в работе [3] показано, что в условиях направленной кристаллизации на образцах сплавов, состав которых находится в двухфазной области $\gamma' + \beta$ системы Ni_3Al -NiAl, легированной кобальтом и хромом, формируется структура в виде ориентированных вдоль направления кристаллизации дендритов. Это позволило повысить как кратковременную, так и длительную прочность исследуемых сплавов. Алюмиды никеля обладают высоким сопротивлением к окислению по сравнению с другими

высокотемпературными сплавами и материалами, используемыми для нанесения защитных покрытий [6], аномальной зависимостью предела текучести от температуры нагрева. Интерметаллид Ni_3Al содержит примерно 73—77 ат.% Ni и имеет кубическую кристаллическую структуру $L1_2$, которая химически и структурно стабильна.

Исследование свойств соединений на основе тройных интерметаллидных систем расширяет возможности применения этих интерметаллидов не только как конструкционных сплавов, но и как функциональных материалов для применения в электронике и электротехнике. Интерметаллидные соединения с общей формулой X_2YZ , где X, Y — металлы переходной группы, а Z — элементы III и IV групп Периодической системы, относятся к сплавам Гейслера, которые обладают эффектом сверхупругости и памяти формы, проявляют магнитооптические и магнитокалорические свойства, а также способны изменять свойства под воздействием магнитного поля [7, 8]. Сплав Гейслера на основе системы Ni-Mn-Al имеет полностью упорядоченную сверхструктуру типа $L2_1$ с

объемно-центрированной кубической решеткой или частично упорядоченную структуру B2 [9].

Фазообразование в тройной интерметаллической системе Ni-Mn-Al в значительной степени определяется взаимной растворимостью элементов, а также их коэффициентами диффузии. Сплавы Гейслера на основе Ni-Mn-Al, обладающие структурным переходом, сопровождающимся изменением магнитных свойств, являются объектом интенсивных фундаментальных и прикладных исследований, о чем можно судить по большому числу публикаций, посвященных исследованию данных материалов [7–12]. Марганец является единственным медленно диффундирующим элементом ($D = 6 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при 400°C [13]), который обладает значительной растворимостью в алюминии (порядка 0,5–0,7 ат.%, или 1–1,4 мас.%), она почти в два раза больше, чем у металлов переходной группы. По сравнению с медью, магнием и алюминием коэффициенты диффузии переходных металлов в алюминии при 400°C на несколько порядков меньше. Для примера приведем измеренные коэффициенты диффузии D переходных металлов при 400°C , $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$: Al — $3,25 \cdot 10^{-15}$ [14]; Mn — $6,24 \cdot 10^{-19}$ [15]; Ni — $2,05 \cdot 10^{-15}$ [16]. Сплавы системы Al-Mn ввиду малой скорости диффузии марганца в алюминии склонны к образованию аномально пересыщенных твердых растворов и дисперсионному упрочнению [17].

При изучении объемной диффузии среди 3d-переходных металлов были отмечены аномалии диффузии в алюминии, проявления которых изменяются от наиболее сильных (Cr, Mn, Fe) до ослабленных (Co, Ni и Cu). Непрерывные ряды твердых растворов образуются между NiAl и некоторыми изоморфными моноалюминиды MeAl, где Me — Co, Fe, Ru, Cu. Атомы Fe, Co, Ru, Cu замещают преимущественно атомы никеля в β -NiAl, а атомы Mn могут замещать атомы как Al, так и Ni [18].

В сплавах на основе системы Ni-Mn-Al обнаружены также магнитные превращения, которые в зависимости от химического состава и термической обработки представляют собой переход из антиферромагнитного состояния в парамагнитное, смешанное антиферромагнитное и ферромагнитное или в некомпенсированное антиферромагнитное [10, 19]. Для сплава Ni_2MnAl характерно на-

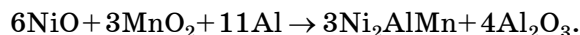
личие температуры упорядочения, при котором структура B2 переходит в структуру L_{21} . Температура Кюри T_C сплава Ni_2MnAl находится в районе 373 K [20]. Фаза Ni_2MnAl принадлежит к пространственной группе $Fm\bar{3}m$ (225) и имеет кубическую структуру [7]. В системе сплавов Ni-Al-Mn наблюдаются три термодинамически стабильных фазы [21, 22].

В настоящей работе для получения тройных сплавов на основе 2Ni-Al-Mn применен самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Метод СВС в отличие от других способов создания сплавов на основе алюминида никеля [23] позволяет синтезировать высокотемпературные сплавы без использования специализированных печей, что уменьшает общее энергопотребление процесса за счет расхода энергии химической реакции [24]. Ранее в работе [25] методом СВС с предварительным механоактивированием смеси из исходных порошков никеля, алюминия и марганца получены сплавы с разным содержанием марганца, содержащие твердый раствор (Ni,Mn)Al. В случае, когда один или несколько реагентов и продуктов СВС-реакции находятся в расплавленном (жидкофазном) состоянии, центробежное воздействие оказывает существенное влияние на скорость горения, химический и фазовый составы, макро- и микроструктуру продуктов. Этот феномен достаточно подробно изучен [26]. Для реализации жидкофазного СВС-процесса используются высокоэкзотермические смеси оксидов металлов, металлов-восстановителей и неметаллов [27, 28]. В работе [29] СВС осуществлен в поле центробежных сил (при перегрузке $100g$) для системы ($\text{NiO} + \text{MnO}_2 + \alpha\text{-Al}$), предназначенной для получения алюмонасыщенных интерметаллидов с химической формулой MeAl_3 — прекурсоров катализаторов.

Цель данной работы — получение сплава состава 2Ni-Al-Mn методом СВС из реакционной смеси оксидов NiO, MnO_2 и алюминия для возможного получения сплава Гейслера Ni_2MnAl и последующего изучения его структуры и магнитных свойств.

Материалы и методики экспериментов. В СВС-экспериментах была использована смесь следующих порошков оксидов металлов: NiO ($d < 40 \text{ мкм}$, чистота 99,0%), MnO_2 ($d < 100 \text{ мкм}$, чистота 99,7%) и Al ($d < 50 \text{ мкм}$, чистота 99,7%). Синтез проводился в квар-

цевом стаканчике ($h = 100$ мм, $d = 30$ мм) при перегрузке 500g. Расчет компонентов смеси осуществлялся для следующего уравнения реакции:

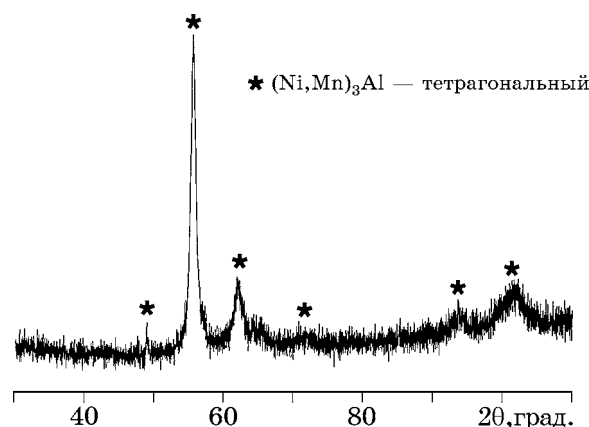


Проведенный термодинамический анализ показал, что адиабатическая температура горения в данной системе составляет 2474 °С, а энтальпия образования $H = -1027$ Дж/К.

Вследствие низкой конверсии в целевой продукт (Ni_2AlMn) марганца из его оксида в сравнении с никелем был заложен 10%-ный избыток по массе от стехиометрии. Таким образом, соотношение компонентов в составе экзотермической смеси было следующим, мас. %: NiO 43,47; MnO_2 27,78 и Al 28,75. Оксиды никеля и марганца предварительно перемешивали в керамической ступке, далее помещали в барабанный смеситель с алюминием и перемешивали 15 мин. Реакционную смесь в количестве 44 г засыпали в кварцевую форму и после уплотнения на вибростол помещали в центробежную установку [28]. Иницирование СВС-реакции осуществлялось с помощью вольфрамовой спирали при пропускании электрического тока. После синтеза, фазоразделения на оксидный и металлический слои и последующего остывания продукты извлекали из формы для изучения. Их анализ проводился только на металлическом слое образца.

Анализ фазового состава продуктов СВС выполняли на дифрактометре ДРОН-3М в CuK_α -излучении. Исследование микроструктуры синтезированных сплавов осуществляли на микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55 с системой микроанализа INCA Energy 350 XT Oxford Instruments. Измерения магнитных характеристик проводили на вибрационном магнетометре EG&G PARC M4500 в магнитных полях до 796 кА/м. Микротвердость $HV_{0,1}$ измеряли на приборе ПМТ-3 в соответствии с ГОСТ 3450—76 при нагрузке 1Н (100 гс) и длительности выдержки 10 с.

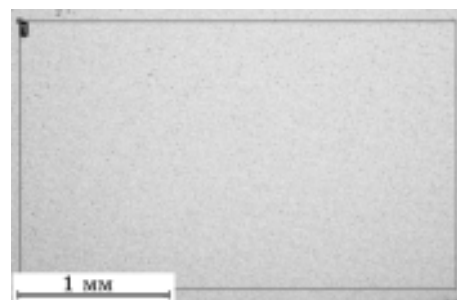
Анализ результатов и их обсуждение. Рентгенофазовый анализ (РФА) показал (фиг. 1), что синтезированный сплав представляет собой однофазный продукт на основе твердого раствора марганца в алюминиде никеля $(\text{Ni,Mn})_3\text{Al}$ с тетрагональной решеткой [PDF-71-883].



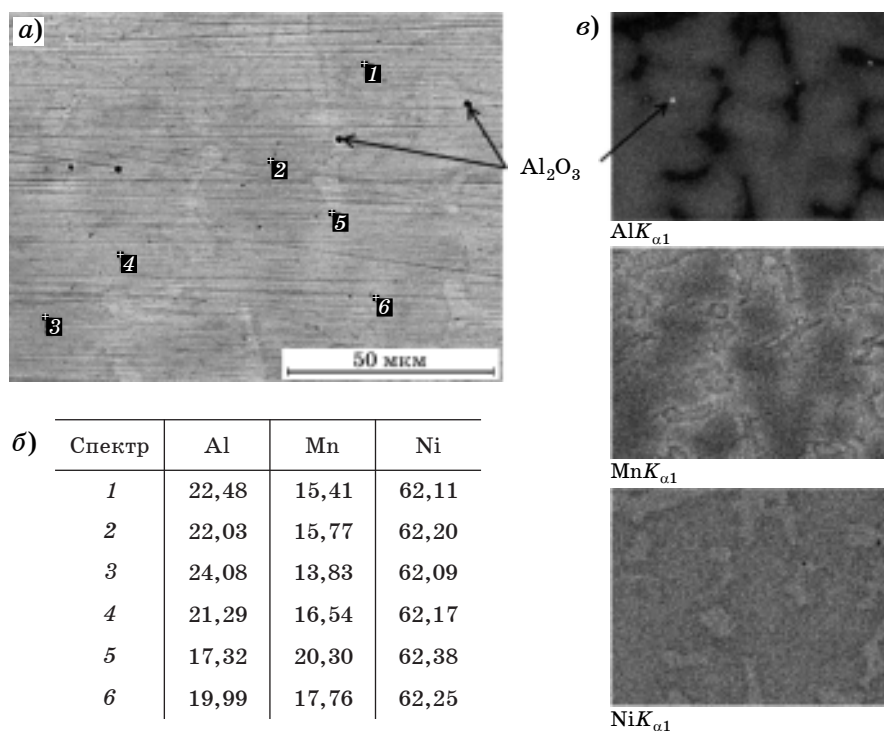
Фиг. 1. Дифрактограмма образца синтезированного сплава 2Ni-Al-Mn

Микроструктура синтезированного сплава приведена на фиг. 2. По данным энергодисперсионного анализа, выполненного на площади 2×3 мм², сплав имеет следующий химический состав, ат. %: Al 20,31; Mn 17,54; Ni 62,15. Состав достаточно точно соответствует составу фазы на основе твердого раствора $\beta'-(\text{Mn}_x\text{NiAl}_{1-x})$. Эти результаты совпадают с данными РФА, который показал, что синтезированный сплав является однофазным. Кроме основной фазы выявлено присутствие незначительного количества включений оксида алюминия Al_2O_3 размером до 5 мкм.

Исследование микроструктуры при высоком разрешении и проведенное картирование (фиг. 3) показали неравномерное распределение компонентов (Ni, Al и Mn). Согласно данным энергодисперсионного анализа содержание никеля в разных точках (см. фиг. 3, а, точки 1—6) практически постоянно и составляет 62,2 ат. %. Содержание алюминия и марганца незначительно меняется в пределах 17,3—24,1 и 15,4—20,3 ат. % соответственно. Повышенная концентрация алюминия наблюдается в основном в глобу-



Фиг. 2. Характерная микроструктура синтезированного сплава 2Ni-Al-Mn

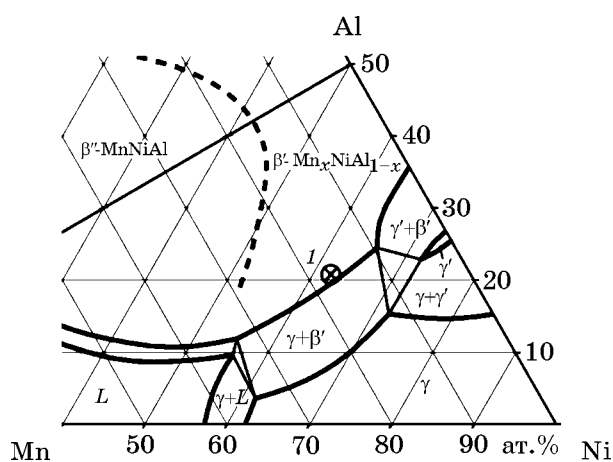


Фиг. 3. Фотография микроструктуры (а), данные энерго-дисперсионного анализа и распределение элементов, ат. % (б, в)

лярных областях размером до 30 мкм. По границам основной фазы (Ni,Mn)₃Al выявлены участки, обедненные алюминием.

На фиг. 4 представлен фрагмент изотермического сечения системы Ni-Al-Mn ($t = 1100\text{ °C}$ [30]), на котором показана точка 1, соответствующая составу синтезированного сплава, а именно области существования твердого раствора β' -(Mn_xNiAl_{1-x}), причем точка находится близко к границе раздела фаз β' -Mn_xNiAl_{1-x}/(γ + β').

Синтезированный образец представляет собой плотный беспористый продукт. Изме-

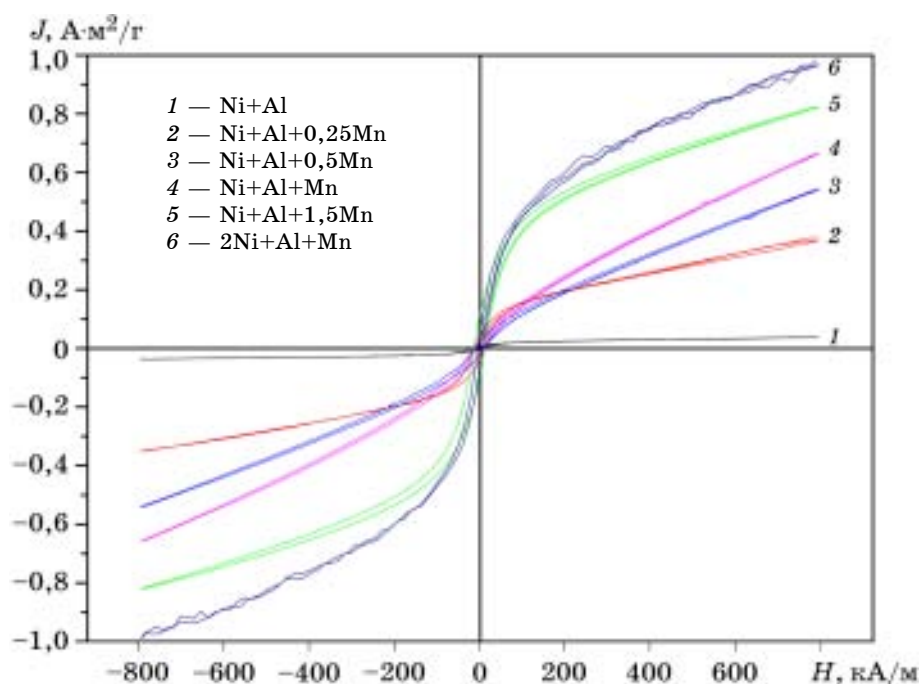


Фиг. 4. Фрагмент изотермического сечения системы Ni-Al-Mn ($t = 1100\text{ °C}$ [30])

рение микротвердости дало среднее значение $HV_{0,1} = 8500 \pm 45$ МПа. Полученное максимальное значение $HV_{0,1} = 11500$ МПа выше микротвердости чистого алюминид никеля Ni₃Al (7000 МПа).

На фиг. 5 графики зависимости удельной намагниченности J от величины магнитного поля H , измеренные при комнатной температуре, относятся к синтезированным образцам Ni-Al-Mn разного состава. Кривые 1—5 по данным работы [25] приведены для сравнения с кривой 6 изменения намагниченности от магнитного поля для порошка марганца, использованного в данной работе. Видно, что исследуемый состав 2Ni+Al+Mn при комнатной температуре показывает гистерезисную кривую намагничивания, обычно наблюдаемую в магнитомягких ферромагнитных материалах.

Коэрцитивная сила H_c синтезированного сплава 2Ni-Al-Mn равна 14,3 кА/м. Результаты показывают полную воспроизводимость кривой гистерезиса $B-H$ при многочисленных повторях. Увеличение коэрцитивной силы может быть связано с уменьшением размеров зерен. Коэрцитивная сила увеличивается до тех пор пока не будет достигнут критический диаметр размера зерна, который действует как единая область. Дальнейшее



Фиг. 5. Измеренные при комнатной температуре кривые удельной намагниченности для разных составов Ni-Al-Mn: 1–5 — данные работы [25]; 6 — данные авторов настоящей работы

увеличение содержания Mn ($x > 0,5$) приводит к уменьшению коэрцитивной силы и росту намагниченности насыщения J_s , что может быть следствием огрубления структуры вдоль границ зерен.

Выводы. 1. Впервые комбинированным методом СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез) и центробежного литья получен однофазный интерметаллидный сплав на основе системы 2Ni-Mn-Al.

2. Рентгенофазовый анализ синтезированного материала показал, что формирования фазы Гейслера не произошло, а основной фазой продукта является раствор алюминида никеля (Ni,Mn)₃Al. При исследовании микроструктуры и проведении энергодисперсионного анализа выявлено обеднение алюминием по границам основной фазы.

3. Среднее значение микротвердости синтезированного сплава составило 8500 ± 45 МПа. Максимальное значение микротвердости достигало 11500 МПа.

4. Полученный сплав обладает мягкими магнитными свойствами, максимальная намагниченность в поле 796 кА/м (10 кЭ) составила $1,1 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ (эме/г) при коэрцитивной силе 14,3 кА/м, демонстрируя полную воспроизводимость кривой гистерезиса $B-H$ при многочисленных повторях.

5. Синтезированные литейные сплавы могут найти потенциальное применение в

качестве жаропрочных материалов, лигатур, наполнителей, а также в качестве магнитомягких материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Базылева, О.А. Тенденции развития интерметаллидных сплавов на основе никеля / О.А. Базылева, О.Г. Оспенникова, Э.Г. Аргинбаева, Е.Ю. Летникова, А.В. Шестаков // *Авиац. матер. и технол.* 2017. №5. С.104–115. DOI : 10.18577/2071-9140-2017-0-S-104-115.
2. Bochenek, K. Advances in processing of NiAl intermetallic alloys and composites for high temperature aerospace applications / K. Bochenek, M. Basista // *Progr. Aerosp. Sci.* 2015. V.79 №1–2. P.1–11. DOI : 10.1016/j.paerosci.2015.09.003.
3. Бондаренко, Ю.А. Исследования по созданию новой высокотемпературной жаростойкой матрицы на основе интерметаллидов NiAl-Ni₃Al / Ю.А. Бондаренко, О.А. Базылева, А.И. Раевских, А.Р. Нарский // *Науч.-техн. журн. и тр. «ВИАМ».* 2018. Т.11. С.3–11. [dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-11-3-11](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-11-3-11).
4. Zhou, Q. Fabrication and characterization of the Ni-Al energetic structural material with high energy density and mechanical properties / Zhou Q., Hu Q.W., Wang B., Zhou B.B., Chen P.W., Liu R. // *J. Alloys Compd.* 2020. V.832. Art.154894. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154894>
5. Awotunde, M.A. NiAl intermetallic composites : a review of processing methods, reinforcements and mechanical properties / M.A. Awotunde, O.O. Ayodele, A.O. Adegbenjo, A.M. Okoro, M.B. Shongwe, P.A. Olubambi // *Intern. J. Advanc. Manuf. Technol.* 2019. V.104. P.1733–1747. doi.org/10.1007/s00170-019-03984-9.
6. Wu, D. Corrosion behavior of Ni and nickel aluminide coatings exposed in a biomass fired power plant for

- two years / Wu D., K. Dahl, T. Christiansen, M. Montgomery, J. Hald // *Surf. Coat. Technol.* 2019.
7. Graf, T. Simple rules for the understanding of Heusler compounds / T. Graf, C. Felser, S. Parkin // *Progress in Solid State Chemistry*. 2011. V.39. P.1—50. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001>.
 8. Белослудцева, Е.С. Микроструктура и свойства сплавов с эффектами памяти формы на основе интерметаллида Ni-Mn, легированных Ti, Al, Ga и Fe / Е.С. Белослудцева, А.В. Пущин, А.Э. Свирид, В.Г. Пущин, Т.П. Толмачев // *Вестн. Перм. нац. исслед. политехн. ун-та. Машиностроение. Материаловедение*. 2019. Т.2. №3. С.33—41.
 9. Sutou, Y. Ordering and martensitic transformations of Ni₂AlMn Heusler alloys / Sutou Y., Ohmuna I., Kainuma R., Ishida K. // *Metal. Mater. Trans. A*. 1998. V.29. P.2225—2227. <https://doi.org/10.1007/s11661-998-0047-8>.
 10. Gejima, F. Magnetic transformation of Ni₂AlMn Heusler-type shape memory alloys / F. Gejima, Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida // *Metal. Mater. Trans. A*. 1999. V.30. P.2721—2723. <https://doi.org/10.1007/s11661-999-0312-5>.
 11. Lyange, M.V. Structural and magnetic properties of Ni-Mn-Al Heusler alloys : a review / M.V. Lyange, E. Barmina, V. Khovaylo // *Mater. Sci. Found. Online* : 2015-03-23. V.81—82. P.232—242. <https://www.scientific.net/MSFo.81-82.232>.
 12. Soegijono, B. Structure and magnetic properties of Ni-Al and Ni-Mn-Al compound produced by arc melting / B. Soegijono, H. Notonegoro, J. Setiawan // *U.P.B. Sci. Bull. Ser. B*. 2018. V.80. №4. P.259—266.
 13. Knipling, K.E. Criteria for developing castable, creep-resistant aluminum-based alloys : a review / K.E. Knipling, D.C. Dunand, D.N. Seidman // *Z. Metallkd.* 2006. V.97. №3. P.246—265. DOI : 10.3139/146.101249.
 14. Dais, S. Nuclear-magnetic-resonance study of self-diffusion in aluminium / S. Dais, R. Messer, A. Seeger // *Mater. Sci. Forum*. 1987. V.15—18. January. P.419—424. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.15-18.419>
 15. Rummel, G. Diffusion of implanted 3d-transition elements in aluminum. Pt.I. : Temperature dependence / G. Rummel, T. Zunkley, M. Eggersmann, K. Freitag, H. Mehrer // *Z. Metallkd.* 1995. V.86. P.122—130.
 16. Erdelyi, G. Determination of diffusion coefficient of Zn, Co and Ni in aluminium by a resistometric method / G. Erdelyi, D.L. Beke, F.J. Kedves, I. Godeny // *Phil. Mag.* 1978. V.38. P.445—462. doi.org/10.1080/13642817808246394.
 17. Kainuma, R. Phase equilibria and stability of the B2 phase in the Ni-Mn-Al and Co-Mn-Al systems / R. Kainuma, M. Ise, K. Ishikawa, I. Ohnuma, K. Ishida // *J. Alloys Comp.* 1998. V.269. P.173—180. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00127-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00127-3).
 18. Поварова, К.Б. Физико-химические закономерности взаимодействия алюминидов никеля с легирующими элементами. I. Образование твердых растворов на основе алюминидов никеля / К.Б. Поварова, Н.К. Казанская, А.А. Дроздов, А.Е. Морозов // *Металлы*. 2006. №5. С.58—71. — (К.Б. Povarova, N.K. Kazanskaya, A.A. Drozdov, A.E. Morozov «Physicochemical laws of the interaction of nickel aluminides with alloying elements. I. Formation of nickel aluminide-based solid solutions». Russian Metallurgy (Metally). 2006. V.5. P.415—426.)
 19. Kainuma, R. Ordering, martensitic and ferromagnetic transformations in Ni-Al-Mn Heusler shape memory alloys / R. Kainuma, F. Gejima, Y. Sutou, I. Ohnuma, K. Ishida // *Mater. Trans.* 2000. V.41. P.943—949. doi.org/10.2320/matertrans1989.41.943.
 20. Kanomata, T. Effect of hydrostatic pressure on the magnetic transition temperatures of MnRhAs / Kanomata T., Shirakawa K., Yasui H., Kaneko T.J. // *Magn. Magn. Mater.* 1987. V.68. Is.3. September. P.286—290. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(87\)90002-3](https://doi.org/10.1016/0304-8853(87)90002-3).
 21. Kositsyn, S.V. Phase and structural transformations in the alloys based on monoaluminide of nickel / S.V. Kositsyn, I.I. Kositsyna // *Usp. Fiz. Met.* 2008. V.9. №2. P.195—258. <https://doi.org/10.15407/ufm.09.02.195>.
 22. Balanetskyy, S. The Al-rich region of the Al-Mn-Ni alloy system. Pt.I. Ternary phases at 750—950 °C / S. Balanetskyy, G. Meisterernst, M. Feuerbacher // *J. Alloys and Comp.* 2011. V.509. Is.9. P.3787—3794. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.185>.
 23. Azhagarsamy, P. Nickel aluminide intermetallic composites fabricated by various processing routes : a review / P. Azhagarsamy, K. Sekar, K.P. Mural // *Mater. Sci. Technol.* 2022. V.38. №9. P.556—571. doi.org/10.1080/02670836.2022.2062648.
 24. Merzhanov, A.G. Self-propagating high-temperature synthesis of refractory inorganic compounds / A.G. Merzhanov, I.P. Borovinskaya // *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. 1972. V.204. №2. P.366—369.
 25. Sytshev, A.E. Combustion synthesis and magnetic properties of Ni-Al-Mn based alloy / A.E. Sytshev, N.A. Kochetov, P.A. Lazarev, Yu.G. Morozov, S.G. Vadchenko, I.D. Kovalev, M.L. Busurina // *Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2022. V.31. P.95—103. <https://doi.org/10.3103/S106138622202011X>.
 26. Yuhvid, V.I. Effect of convective motion on the flame structure in combustion waves propagating in heterogeneous systems under natural and artificial gravity conditions / V.I. Yuhvid // *Combust Explos Shock Waves*. 2009. V.45. P.421—427. <https://doi.org/10.1007/s10573-009-0052-2>.
 27. Andreev, D.E. Regular features of combustion of CaO₂/Al/Ti/Cr/B hybrid mixtures / D.E. Andreev, V.N. Sanin, V.I. Yuhvid, D.Yu. Kovalev // *Combust Explos Shock Waves*. 2011. V.47. P.671—676. <https://doi.org/10.1134/S0010508211060074>.
 28. Sanin, V.N. Production of intermetallic catalysts of deep CO and hydrocarbon oxidation / V.N. Sanin, D.E. Andreev, E.V. Pugacheva, S.Ya. Zhuk, V.N. Borshch, V.I. Yuhvid // *Inorg. Mater.* 2009. V.45. P.777—784. <https://doi.org/10.1134/S0020168509070139>.
 29. Yuhvid, V.I. Combustion of titanium oxide based thermite systems with a complex reducing agent and an energy additive under the influence of overload / V.I. Yuhvid, D.E. Andreev, D.M. Ikornikov, V.N. Sanin, N.V. Sachkova, I.D. Kovalev // *Combust Explos Shock Waves*. 2019. V.55. P.671—677. <https://doi.org/10.1134/S0010508219060066>.
 30. MSI Eureka in Springer Materials. Partial isothermal section at 1100 °C. Figure 4 from Al-Mn-Ni Ternary Phase Diagram Evaluation / Tomoo Suzuki and MSIT® (1993) Effenberg, G. (Ed.). https://materials.springer.com/msi/phase-diagram/docs/sm_msi_r_10_015076_01_full_LnkDia3.

УДК 669.245

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЪЕМНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ НИКЕЛЯ, СОДЕРЖАЩИХ ПРИМЕСЬ ОЛОВА¹

©2023 г. К.С. Филиппов, С.Н. Анучкин, А.А. Александров

*ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
E-mail: ksfilipp45@gmail.com**Поступила в редакцию 22 сентября 2022 г.**После доработки 15 июля 2023 г. принята к публикации 24 августа 2023 г.*

Влияние примесей на структурные и физико-химические свойства расплавов рассмотрено с целью улучшения рабочих свойств литейных жаропрочных сплавов. Изменения в состоянии расплавов никеля в зависимости от содержания примеси олова и температуры исследовали по параметрам таких структурно-чувствительных свойств, как плотность и поверхностное натяжение. Установлено, что с увеличением в расплавах никеля содержания олова до сотых долей процента возрастают их плотность и компрессионный эффект, но дальнейшее увеличение его содержания до 0,6 мас.% сопровождается значительным снижением данных свойств. Показано формирование устойчивого кластерного раствора на основе никеля с повышением значений плотности и поверхностного натяжения при содержании олова 0,02 мас.%. С повышением температуры до 1650 °С свойства расплавов характеризовались небольшим снижением поверхностного натяжения и плотности при сохранении вида зависимостей.

Ключевые слова: расплавы системы Ni-Sn; плотность; компрессия; поверхностное натяжение; адсорбция; структура.

Проблема снижения уровня содержания ряда вредных примесей в жаропрочных и специальных сплавах сопоставима с задачей правильного выбора и рационального использования легирующих компонентов. В условиях производственной плавки главными источниками загрязнения сплава примесями цветных металлов становятся оборотный лом и легирующие добавки [1]. Задача предотвращения попадания примесей цветных металлов в металлический расплав относится к нерешенным и трудновыполнимым. В частности, в никелевых сплавах возможно относительно высокое содержание олова. Причина данной проблемы зависит от растворимости олова в никеле [2]. При температуре 1130 °С растворимость составляет 10,6 ат.%. Ионные диаметры наиболее вредных примесей висмута, свинца, олова, сурьмы достигают размеров, при которых отсутствует растворимость в твердом растворе, а в случае внедрения в его кристаллическую решет-

ку появляются дефекты в структуре металла. Примеси цветных металлов (висмут, свинец, олово и сурьма), имея высокую степень влияния на никелевые сплавы при их содержании менее одной тысячной процента, способны снизить жаропрочность почти в два раза. Олово остается малоизученной вредной примесью в сравнении с другими. При рассмотрении свойств расплавов, содержащих олово, обычно учитывают свойства более изученных элементов — висмута и свинца на основании больших атомных радиусов и отсутствия практической растворимости в твердых растворах. В процессе кристаллизации и охлаждения эти примеси, имея низкую температуру плавления, способствуют развитию нежелательных процессов, заполняя границы между зернами легкоплавкой эвтектикой, что приводит к снижению механической прочности. Размеры зерна и межзеренного пространства становятся фактором влияния на прочностные свойства металла. С использованием электронно-микроскопической автордиографии С.З. Бокштейн [3] определил, что легкоплавкие элементы, к которым так-

¹Работа выполнена по государственному заданию № 075-00715-22-00.

же относится олово, способны увеличить диффузионную ширину границ зерен, а тугоплавкие, наоборот, — уменьшить. Процессы диффузии и самодиффузии отдельных элементов в граничных зонах протекают интенсивнее, чем в объеме. Опережая начало изменений в объеме зерна, примесь начинает локализоваться в относительно тонких зонах межкристаллитных соединений. Поэтому, независимо от состояния металла в объеме, свойства в целом будут определяться адсорбционной способностью и диффузионной подвижностью компонентов в межкристаллитных зонах. Межкристаллитные границы в поликристаллических металлах представляют собой непрерывную сильно разветвленную сеть, распространяющуюся на весь объем металла. В зависимости от адсорбционной емкости границ влияние малых примесей на свойства стали и сплавов может быть разным. В условиях образования зернистой структуры металла со средним размером зерна достаточно содержания 0,002—0,003 мас.% компонента в растворе для полного заполнения области границы [4]. Как показано в работе [5], с увеличением в сплавах никеля содержания висмута от 0,002 до 0,005 мас.% возрастает их разрушаемость при горячей обработке давлением. Чем сильнее примесь понижает поверхностную энергию границ зерен, тем значительнее ее переход в зону границ, т.е. тем выше здесь ее содержание. Уровень энергии атомов, расположенных в зоне границ, выше, чем в кристаллитах. Состояние, в котором находятся граничные слои, облегчает и интенсифицирует процессы самодиффузии различных элементов. Поэтому по границам разрушение начнется быстрее, чем в объеме зерна. Представления о важной роли сегрегации примеси в процессе межзеренного охрупчивания и анализ механизмов влияния на прочность границ изложены в работе [6]. Самодиффузия олова в никеле и железе при повышенных температурах протекает преимущественно по границам зерен и с повышением температуры возрастает. Малые добавки компонента, введенные в сплавы, способны изменять диффузионную подвижность атомов особенно по границам кристаллитов.

Поверхностное натяжение является важнейшей характеристикой межфазной поверхности, способной влиять на ход металлургических процессов. Результаты расчетов

при изучении структурных свойств металлических расплавов и различных физико-химических свойств металлов также зависят от этой характеристики. Данные об изменении поверхностного натяжения и плотности в зависимости от состава расплавов никеля и железа, в том числе и от примесей цветных металлов, приведены в работах [7—11]. Результаты измерения поверхностного натяжения в системе Fe-Sn указаны для всего диапазона содержаний олова. По работе [11] максимум адсорбции олова ~4 или 10 ат.% выявлен в объеме металла.

Согласно данным [12] состав и структура — взаимосвязанные характеристики; различия в содержании кислорода и других примесей в области очень низких концентраций в жидком железе способны оказать существенное влияние на свойства железа. Углерод, кислород и азот в области сверхнизких концентраций (10^{-5} — 10^{-7} мас.%) оказывают очень сильное влияние на свойства железа [13, 14]. Можно предположить, что низкие содержания примесей цветных металлов также оказывают существенное влияние на свойства металла. С повышением содержания примесей до сотых долей процента относительно небольшие колебания состава практически перестают влиять на структуру и свойства образцов. Снизить содержание примеси в граничном слое можно закалкой от температур выше точки плавления эвтектики (за счет распада химических соединений с примесью и ее последующего перехода в зерно), а также закалкой из расплава.

Сведения о свойствах растворов (рассмотренных с использованием активностей) для наиболее вредных легкоплавких цветных металлов (олово, висмут, свинец, сурьма) в железных и никелевых расплавах при низких их содержаниях практически отсутствуют. Измерения активности позволяют оценить отклонения в поведении реальных растворов от идеальных. Вредное влияние этих примесей наблюдается и при тысячных и десятитысячных долях процента их содержания. Отклонения от закона Рауля в растворах, имеющих низкую упругость пара, можно исследовать, используя методы определения физических величин. В расплавах никеля, содержащих тысячные и сотые доли массового процента примесей свинца, висмута, и сурьмы, по данным [15—17] большая ве-

роятность появления отрицательных отклонений от закона Рауля при изменении параметров плотности.

У олова высокая температура кипения, значительно превышающая температуру промышленной металлургической плавки, низкая упругость пара, что препятствует свободному испарению олова с поверхности расплава [18, 19]. Другие примеси цветных металлов (свинец, висмут) по сравнению с оловом легче удаляются в вакууме из расплавов никеля и железа. Как показано в работе [19], процесс испарения в вакууме различных примесей из железных и никелевых расплавов — реакция первого порядка. Скорость процесса пропорциональна концентрации и замедляется при ее снижении. Поэтому удаление примесей цветных металлов до безопасного уровня представляет достаточно сложную задачу для вакуумной металлургии. В процессе вакуумирования металла плавки [19] за 40 мин наиболее полно (до 10^{-4} мас.%) из расплава удалялись свинец и висмут, хуже сурьма и олово. В условиях эксперимента скорость процесса удаления примеси зависела от состава расплава, температуры его нагрева, интенсивности перемешивания. Дополнительная продувка расплава вакуумной плавки аргоном [20] позволила повысить скорость удаления примесей цветных металлов в 5 раз относительно плавки без продувки. По данным [20] наиболее вероятная степень испарения олова при электронно-лучевом переплаве стали 03X18H12 составила 50% от 0,0015 мас.% — величины, принятой за исходный состав. Скорость удаления вредной примеси сильно сдерживается развитием диффузионных процессов, что обычно соотносят со структурными особенностями самих расплавов.

Известные процессы рафинирования металлических расплавов пока не обеспечивают нужной степени очистки от вредных примесей. Повышение качества металла разного назначения зависит также от условий формирования его структуры и свойств в жидком состоянии. Чтобы получить новые знания необходимы дополнительные исследования, включая жидкое состояние металлов. Исследования структурных и физико-химических свойств расплавов представляют значительный интерес, так как от их состояния зависят свойства твердого металла. Данная работа выполнена с целью развития представ-

лений о механизме влияния примеси олова на структурные и физико-химические свойства расплавов никеля и минимизации последствий вредного воздействия примеси на служебные свойства твердого металла.

Материалы и методика эксперимента. В настоящей работе исходили из влияния примеси олова на структурные и физико-химические свойства расплава никеля как основы жаропрочных сплавов. Экспериментальные плавки готовили на основе чистого никеля, содержащего примеси олова, кислорода и азота. Образцы плавил в электрической печи сопротивления с графитовым нагревателем под вакуумом с использованием защитного экрана, препятствующего взаимодействию расплава с атмосферой. Основу плавки составлял чистый никель (марка ДНК), а легирующим компонентом было чистое олово (марка ОВЧ-000). Для снижения содержания кислорода в исходном металле плавки его рафинировали обдувом через фурму смесью газов гелия с добавкой 10% водорода в течение 60 мин с последующим вакуумированием.

Готовый слиток резали на части, которые в дальнейшем служили лигатурой для приготовления образцов с низким содержанием олова. Содержание олова в лигатуре устанавливали по данным анализа с использованием атомно-адсорбционного спектрометра Agilent AA240FS, оно составило 0,60 мас.%. Содержание кислорода и азота определяли на анализаторе LECO TC 600. Для приготовления образцов опытных плавки полученную лигатуру добавляли в чистый никель. Состав образцов плавки 1—7 приведен в табл. 1. Образцы готовили в корундовых тиглях при температуре 1550 °С в среде аргона особой чистоты.

Плотность и поверхностное натяжение определяли в одном опыте методом большой капли [21] с использованием горизонтальной установки на основе электрической печи сопротивления с графитовым нагревателем. Для изоляции образца от атмосферы графитового нагревателя внутри нагревателя устанавливали молибденовый экран в виде цельнокатаной трубы. Внутри экрана создавали проточную среду инертного газа вокруг рабочего образца. Газ подавали с герметично закрытого торца экрана. В плавках использовали аргон высокой чистоты. В трубе на подставке размещали исследуемый об-

Таблица 1

Содержание примесей в экспериментальных образцах сплава системы Ni-Sn

Примесь	Содержание примеси, мас. %, в образце опытной плавки						
	1	2	3	4	5	6	7
[Sn]	—	0,005	0,01	0,02	0,03	0,05	0,6
[O]	0,0013	0,0016	0,0017	0,0014	0,0011	0,0012	0,001
[N]	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005

разец и вольфрам-рениевую термопару. Подложка образца имела вид корундовой чашки. Края чашки затачивали с двух сторон «на нож» до образования правильной окружности, способствующей формированию симметричной капли. Масса исследуемых образцов составляла около 20 г. Центрирование подложки в пространстве контролировали по проекции сильно увеличенного изображения на матовый экран с использованием оптического устройства. В начальный период нагрева образца в трубе создавали вакуум, к моменту плавления образец находился в среде аргона. После расплавления металла и выдержки на экране получали увеличенное в 15 раз изображение капли. Выдержка между измерениями профиля капли составляла 5 мин, температурный интервал 20—30 °С. Объем капли рассчитывали с использованием компьютерных программ на основе метода интегрирования таблично заданной функции. Погрешность расчетов не превышала 0,1% величины объема капли. Точность определения плотности расплава составила до 0,01 г/см³, поверхностного натяжения методом Дорсея — ±2%. Объем подложки определяли пикнометрическим методом.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Известные процессы рафинирования металлических расплавов от вредных примесей не всегда позволяют получить нужную степень очистки. Установлено также, что металлические расплавы способны однозначно отвечать на изменения свойств в твердом металле даже при малых добавках примесного элемента. Поэтому при изучении систем с низким содержанием примеси необходимо использовать надежный и чувствительный к изменениям свойств расплава метод оценки результатов экспериментов. При изучении влияния вредной примеси олова на свойства расплава никеля эффект от взаимодействия оценивали из температур-

ных и концентрационных зависимостей плотности и поверхностного натяжения. Принимая во внимание, что структурные и физико-химические свойства расплавов зависят от знака и величины температурных коэффициентов $d\sigma/dT$, dp/dT температурных зависимостей поверхностного натяжения σ и плотности ρ . Температурная зависимость поверхностной энергии в основном определяется изменением колебательной энергии атомов ионной подсистемы в переходном слое металла. Температурный коэффициент поверхностного натяжения учитывает удельную на единицу поверхности работу выхода электрона из объема на поверхность, адсорбционные явления, изменение парциально-молярных площадей, степень развития температурного гистерезиса. Величина температурного коэффициента плотности dp/dT зависит от колебательной энергии атомов, координационного числа, сил межчастичного взаимодействия, сжимаемости, учитывает степень влияния температурного гистерезиса. Производные температурных зависимостей выражают темп роста или снижения объемных и поверхностных изменений в расплаве от условий плавки.

Температурные зависимости плотности и поверхностного натяжения расплавов чистого никеля и никеля, содержащего примесь олова, строили в режиме нагрева и охлаждения расплава. Результаты исследований представлены в табл. 2 и графически на фиг. 1 и 2. Видно, что с повышением температуры плотность и поверхностное натяжение расплавов снижаются, а при охлаждении они соответственно возрастают. Для расплавов никеля, содержащих тысячные и сотые доли процента олова, отмечен компрессионный эффект в виде увеличения плотности относительно чистого никеля, что предполагает наличие сильных связей в системе Ni-Sn. Максимальной величине компрессионного

Таблица 2

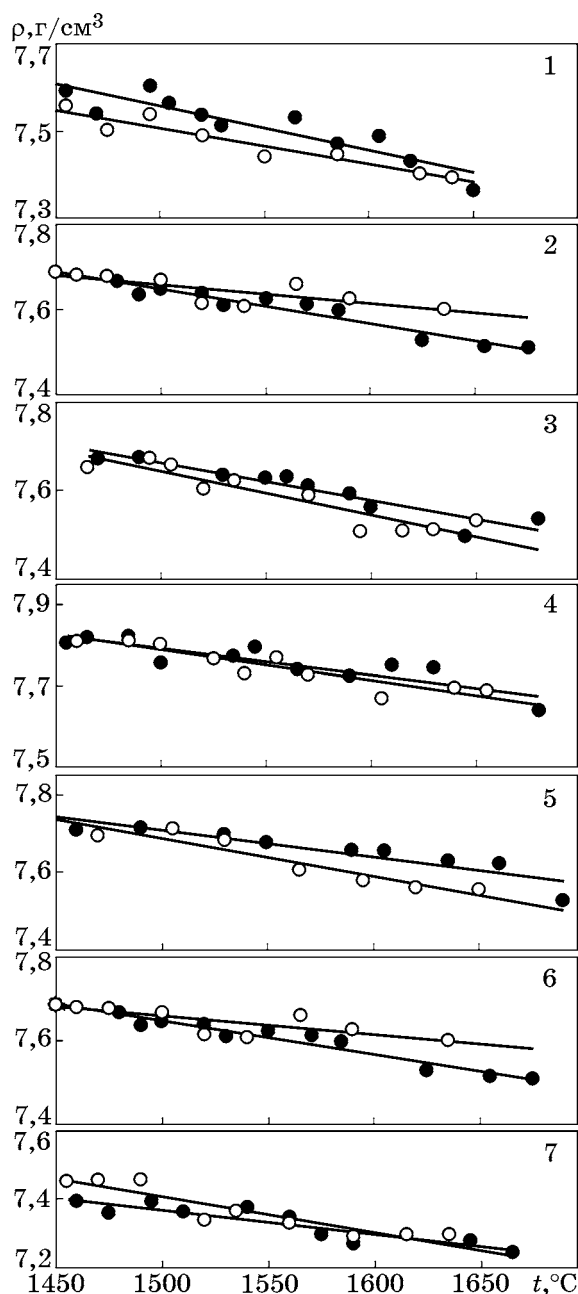
Значения плотности, поверхностного натяжения и коэффициента адсорбции расплавов никеля и никеля, содержащего примеси олова, в режиме нагрева и охлаждения

Показатель	Опытная плавка						
	1	2	3	4	5	6	7
Нагрев							
[Sn], мас. %	—	0,005	0,01	0,02	0,03	0,05	0,6
ρ , г/см ³ (1480 °C)	7,58	7,685	7,68	7,80	7,73	7,67	7,33
ρ , г/см ³ (1650 °C)	7,42	7,52	7,54	7,67	7,60	7,52	7,26
σ , мДж/м ² (1480 °C)	1650	1600	1590	1600	1580	1570	1500
σ , мДж/м ² (1650 °C)	1575	1545	1540	1560	1560	1550	1480
$\Gamma \cdot 10^5$, моль/см ³ (1480 °C)	0	35	42	35	50	57	106
$\Gamma \cdot 10^5$, моль/см ³ (1650 °C)	0	19	23	10	10	16	61
Охлаждение							
ρ , г/см ³ (1480 °C)	7,52	7,67	7,66	7,80	7,70	7,67	7,43
ρ , г/см ³ (1650 °C)	7,35	7,58	7,50	7,70	7,54	7,60	7,256
σ , мДж/м ² (1480 °C)	1625	1595	1580	1600	1600	1590	1545
σ , мДж/м ² (1650 °C)	1580	1540	1540	1540	1540	1550	1470
$\Gamma \cdot 10^5$, моль/см ³ (1480 °C)	0	21	32	18	18	25	57
$\Gamma \cdot 10^5$, моль/см ³ (1650 °C)	0	26	26	26	26	19	71

эффекта отвечал состав с 0,02 мас.% Sn (сплав 4). Формирование расплава с экстремальной величиной компрессионного эффекта от состава предполагает более сильное взаимодействие разноименных атомов и установление предпочтительных соотношений в кластере. С повышением содержания олова до десятых долей процента, в нашем случае до 0,6 мас.%, зависимость становится обратной (см. сплав 7). Плотность сплава снижается относительно плотности чистого металла, что предполагает ослабление компрессионного эффекта и сил межчастичного взаимодействия разноименных атомов. Температурные зависимости поверхностного натяжения сплава никеля с оловом (см. фиг. 2) хорошо коррелируют с аналогичными зависимостями плотности в режиме нагрева и охлаждения расплава: последовательный нагрев и охлаждение расплава приводит соответственно к монотонному росту и снижению как плотности, так и поверхностного натяжения. Самые низкие значения плотности и поверхностного натяжения формируются

в сплаве, содержащем 0,6 мас.% Sn. При таком содержании олова в сплаве в процессе нагрева и охлаждения на политемах плотности и поверхностного натяжения обнаруживается положительный температурный гистерезис, имеющий признаки формирования более однородного расплава.

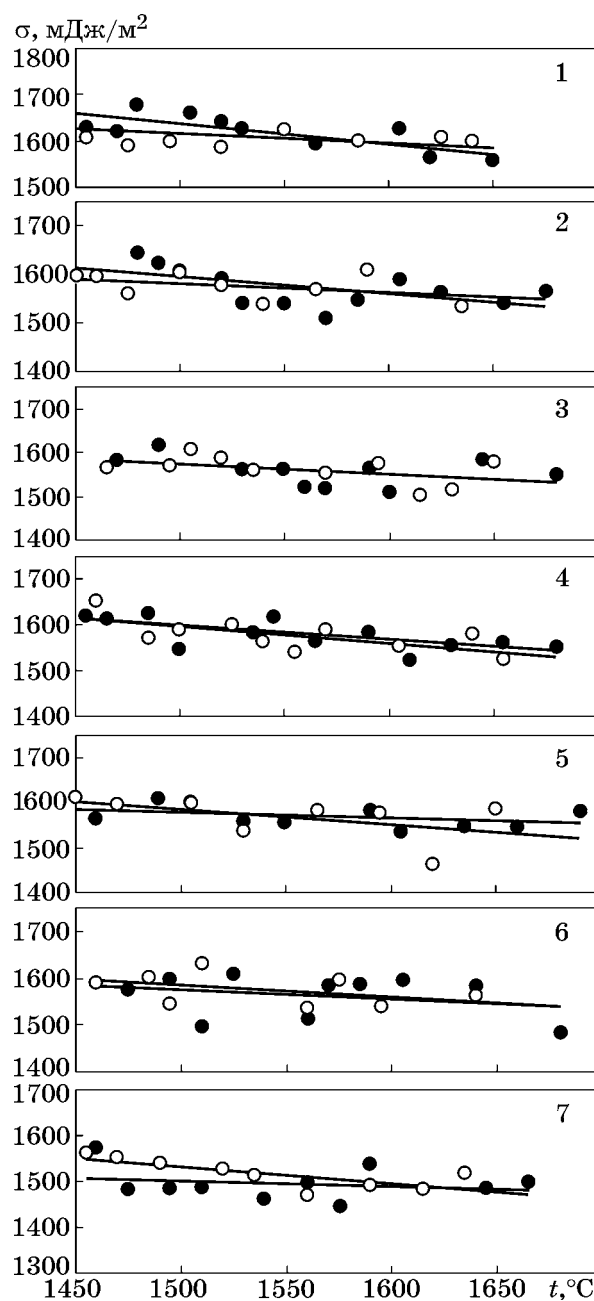
Значения плотности и поверхностного натяжения, снятые с температурных зависимостей, использовали для построения изотерм плотности и поверхностного натяжения (см. табл. 2 и фиг. 3—5) при температурах 1480 и 1650 °C. Более высоким значениям величин соответствовали более низкие температуры. Во всех случаях микродобавки олова в расплавы никеля приводили к повышению значений плотности и компрессионному эффекту. Из графика плотности (см. фиг. 3) максимальные значения функции видны в области содержания 0,02 мас.% Sn, причем более высокие значения плотности достигнуты при температуре 1480 °C. При охлаждении общий вид зависимости сохранился, но при температуре 1650 °C он стал



Фиг. 1. Температурная зависимость плотности ρ расплавов опытных плавок 1—7 (см. табл. 1) в режиме нагрева (●) и охлаждения (○)

более размытым. Во всех случаях добавка олова в расплавы никеля способствовала повышению значений плотности. Максимальные значения достигнуты в области состава с 0,02 мас.% Sn.

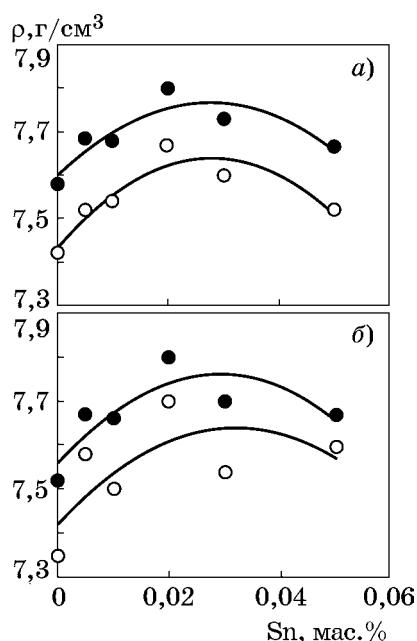
Полученные результаты предполагают усиление межчастичного взаимодействия в отмеченной области составов и формирование устойчивого кластерного раствора. В интервалах содержания олова до 0,005—0,01 или до 0,03—0,05 мас.% одновременно наблюдалось снижение плотности и устойчи-



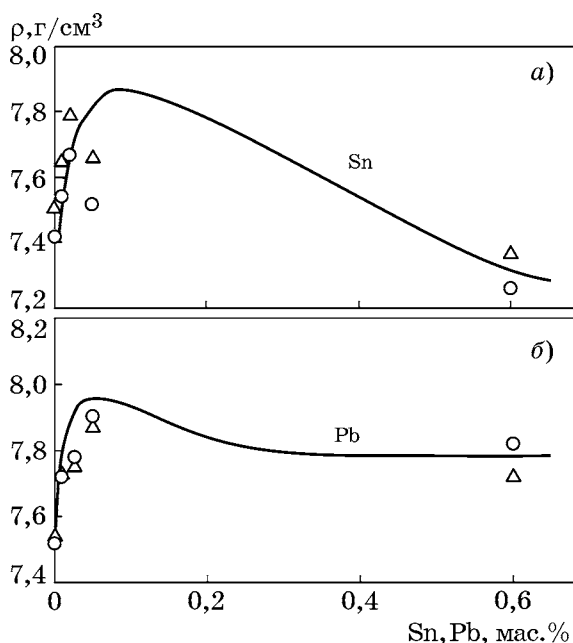
Фиг. 2. Температурная зависимость поверхностного натяжения σ расплавов опытных плавок 1—7 (см. табл. 1) в режиме нагрева (●) и охлаждения (○)

вости кластерного раствора. В режиме охлаждения (см. фиг. 3, б) при температуре 1650 °C из-за разрыхления структуры расплава вид кривых получался размытым с потерей четкой зависимости плотности от состава. Из полученных результатов следует усиление межчастичного взаимодействия в определенной области составов и формирование кластерного раствора с прочным кластером.

По совокупности имеющихся признаков такие элементы, как олово и свинец, обычно

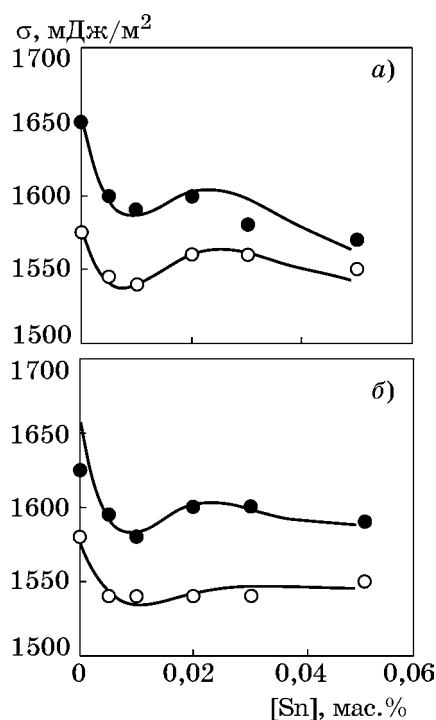


Фиг. 3. Зависимость плотности расплава никеля от содержания олова при температурах 1480 (●) и 1650 °C (○) в режиме нагрева (а) и охлаждения (б)



Фиг. 4. Вид изотерм плотности расплавов никеля с низким и высоким до 0,6 мас.% содержанием олова при температуре 1480 (а) и свинца при 1500 °C (б) в режиме нагрева (○) и охлаждения (△)

рассматриваются как лигатура, способная подобным образом влиять на изменение свойств металлических расплавов. Добавки свинца в количестве сотых и десятых долей массовых процентов [22] вызывают появление компрессионного эффекта относительно чистого никеля. Ход изотерм плотности (см.



Фиг. 5. Зависимость поверхностного натяжения расплава никеля от содержания примеси олова при температурах 1480 (●) и 1650 °C (○) в режиме нагрева (а) и охлаждения (б)

фиг. 4) в области составов, учитывающих вклад в свойства расплавов относительно высоких и низких содержаний олова и свинца, указывает на их достаточно близкую сходимость в области тысячных и сотых процента содержания и сильное различие при достижении десятых долей процента содержания. Существующие различия в свойствах расплавов могут находиться в «генетической» зависимости от свойств их твердых сплавов. Известно влияние олова в сплавах на расширение зоны диффузионной подвижности атомов по границам кристаллитов [3]. Поэтому в расплавах с увеличением содержания олова заметной может быть реакция от сокращения «оседлой жизни» атома около центра равновесия. Перемещение атомов из временных положений равновесия в соседние места имеет трансляционный характер. Трансляционное движение приводит к образованию локальных разрежений, или дырок (место, откуда атом уже ушел, но другим атомом оно еще не занято). Так как в окружении атомов появляются дырки, плотность жидкого металла становится ниже. Следовательно, с увеличением содержания олова наблюдается усиление зависимости свойств расплава от вклада скачкообразного

движения атомов и разрыхления структуры расплава.

Согласно кластерной модели кристаллизации [23] образованию кристаллического зародыша из переохлажденного раствора предшествует стадия, когда упаковка кластеров основы металла приобретает максимальную величину. Коэффициент упаковки максимально увеличивается ($k_y = 0,74$), при этом образуется кластерный каркас. В этом случае примеси находятся в статистической упаковке (СУ) атомов, на долю которой приходится 0,26 части объема. Процесс кристаллизации завершается спонтанным переходом 0,26 части СУ атомов в кластерный каркас и выделением теплоты кристаллизации. Примеси, составляющие часть СУ атомов, при спонтанном переходе и компрессионном эффекте должны сильно стягивать окружающие атомы растворителя, воздействуя на кластерный каркас и деформируя его. Дырки, как и газообразные элементы (кислород, углерод, азот, водород), находясь в зоне СУ атомов, создают благоприятные условия для образования газовых зародышей в местах адсорбции и коагуляции дырок на подложке из атомов металлической основы. В твердом металле между кристаллитами формируется зона с повышенной диффузионной подвижностью атомов. При дополнительном нагреве металла их диффузионная подвижность усиливается, вследствие чего возрастает количество вакансий с отрицательным влиянием на межкристаллитную прочность. Добавки олова, инициирующие диффузионную подвижность атомов, подобно температурному фактору могут влиять на образование вакансий. Поэтому негативное влияние олова на плотность, жаропрочность, формирование газовой гетерогенности и другие физические характеристики литого металла можно считать ожидаемым.

Зависимость поверхностного натяжения расплава никеля от содержания олова представлена в виде изотерм на фиг. 5 в режиме нагрева и охлаждения при температурах 1480 и 1650 °С. Вид графических зависимостей поверхностного натяжения хорошо коррелирует с аналогичными зависимостями плотности в режиме нагрева и охлаждения. При нагреве выявляется максимум значений функции при 0,02 мас.% Sn, как и на кривых плотности, на которых максимум значений также соответствует данной кон-

центрации. Из этого следует увеличение межчастичного взаимодействия в этой области составов и формирование устойчивого поверхностного раствора на кластерной основе. В режиме охлаждения воздействие температурного фактора не способствовало условиям формирования определенно выраженной экстремальной зависимости поверхностного натяжения от состава.

Рост значений поверхностного натяжения под влиянием примесных элементов и соответствующее ему увеличение поверхностной энергии в литейных жаропрочных сплавах может иметь негативное влияние на их служебные свойства. Степень такого влияния будет определять несоответствие повышенной поверхностной энергии между кристаллитами основы γ -фазы и упрочняющей γ' -фазы. Локальное увеличение поверхностной энергии при 0,02 мас.% Sn может способствовать усилению развития диффузионных явлений по границе раздела фаз. Изменив диффузионные характеристики компонентов на границе кристаллитов, можно изменить и свойства материала в целом. Усиление компрессионных свойств расплава будет способствовать появлению дополнительных напряжений в твердом металле из-за воздействия на параметры кристаллических решеток основы сплава и упрочняющей фазы.

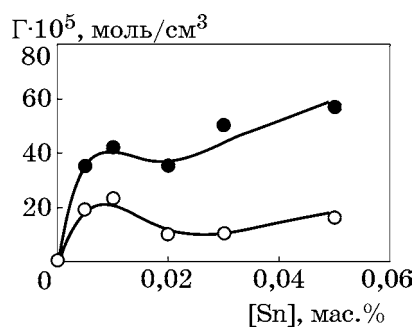
Свойства расплава можно исследовать, используя зависимость между величинами поверхностного натяжения и адсорбции компонента на границе раздела фаз. В области низких концентраций компонента адсорбция описывается законом Генри. В этом случае уравнение адсорбции имеет вид:

$$\Gamma = C/RTd\sigma/dC. \quad (1)$$

Откуда

$$\begin{aligned} \sigma_0 - \sigma &= \Gamma RT, \\ \Gamma &= (\sigma_0 - \sigma)/RT, \end{aligned} \quad (2)$$

где σ_0 — поверхностное натяжение растворителя; σ — поверхностное натяжение раствора; R — универсальная газовая постоянная; T — температура. Формула (2) позволяет рассчитать адсорбцию вещества на поверхности (Γ) в зависимости от концентрации олова в объеме раствора (C) и температуры (T). Результаты расчетов величины адсорбции компонентов в сплавах системы Ni-Sn представлены графическими зависимо-



Фиг. 6. Изотермы адсорбции Г олова в никеле при температурах 1480 (●) и 1650 °C (○) в режиме нагрева

стями на фиг. 6 и в табл. 2 при температурах 1480 и 1650 °C. Из графических зависимостей на фиг. 6 следует, что при содержании 0,02 мас.% Sn адсорбционные характеристики раствора резко снижаются, что соответствует усилению межчастичного взаимодействия в объеме с образованием прочного кластера. Нагрев расплава до температуры 1650 °C сопровождался снижением значений адсорбции Г, определяющих переход избытка компонента с поверхности в объем. В меньшей степени это имело влияние на распад кластерного раствора системы с прочным кластером в области содержания 0,02 мас.% Sn. В последнем случае виды зависимостей при низкой и высокой температурах достаточно хорошо коррелируют между собой, что отражает действие одних законов, формирующих свойства расплава без преобладающего влияния температурного фактора.

Выводы. 1. Проведено исследование физико-химических и структурных свойств расплавов никеля с оловом по параметрам плотности и поверхностного натяжения. С использованием температурных и концентрационных зависимостей установлено, что в исследованном концентрационном интервале с увеличением содержания олова до тысячных и сотых долей процента в расплавах никеля возрастают плотность и компрессионный эффект, формируются отрицательные отклонения от закона Рауля. С увеличением содержания олова до половины процента отмечено значительное снижение плотности и формирование положительных отклонений от закона Рауля.

2. Показано, что существующие различия в свойствах расплавов могут находиться в «генетической» зависимости от формирования твердой фазы из-за влияния олова на расширение зоны диффузионной подвижно-

сти границы кристаллитов. Характер зависимости плотности расплава от состава по олову может определяться усилением вклада от скачкообразного перемещения атомов, увеличения количества дырок и соответствующего роста газовой гетерогенности. С повышением содержания олова в сплаве в зоне границы между кристаллитами возрастает количество вакансий, снижающих прочностные характеристики сплава.

3. Установлено появление устойчивого кластерного раствора на основе никеля относительно образования прочного кластера в области низких содержаний олова (0,02 мас.%), где плотность увеличивалась до максимальных значений при возникновении предпочтительных соотношений в кластере между разноименными атомами при низких и высоких температурах опыта.

4. Отмечено, что с большой степенью вероятности примесь олова, находящаяся в части статической упаковки атомов, создавая компрессионный эффект, должна сильно стягивать атомы растворителя, деформируя кластерный каркас никелевых сплавов.

5. Установлено формирование устойчивого поверхностного кластерного раствора на основе никеля с повышением значений поверхностного натяжения в области содержания 0,02 мас.% Sn в объемном растворе. С повышением температуры до 1650 °C свойства расплавов характеризовались небольшим снижением поверхностного натяжения и сохранением вида зависимостей.

6. Показано, что с увеличением поверхностного натяжения после введения олова адсорбционные характеристики раствора резко снижаются в соответствии с усилением межчастичного взаимодействия в объеме и образованием прочного кластера. Нагрев до температуры 1650 °C способствовал дальнейшему снижению значений адсорбции, определяющих переход избытка вещества с поверхности в объем.

7. В литейных никелевых жаропрочных сплавах при выборе легирующих компонентов следует также учитывать их взаимодействие с примесными элементами, вносящими свой вклад в поверхностное натяжение и поверхностную энергию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов, Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей / Е.Н. Каблов. — М. : МИСиС, 2001. 632 с.

2. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : в 3 т. / под общ. ред. Н.П. Лякишева. — М. : Машиностроение, 2001. Т.3. Кн.1. 872 с.
3. Бокштейн, С.З. Диффузия и структура металлов / С.З. Бокштейн. — М. : Металлургия, 1973. 206 с.
4. Крянгин, И.Р. Кинетика структурных превращений и разрушение жаропрочных сплавов при длительных испытаниях / И.Р. Крянгин, И.Л. Миркин, Л.П. Трусов // МиТОМ. 1967. №8. С.8—19.
5. Рябов, А.В. Совершенствование методики экспериментального исследования растворимости висмута в никеле / А.В. Рябов, Е.А. Трофимов // Вестн. Юж.-Ур. гос. ун-та. Сер. Металлургия. 2010. №34. С.32—34.
6. Сарак, В.И. Интеркристаллитная хрупкость стали / В.И. Сарак, М.В. Селиванов. — М. : Черметинформация, 1979. 62 с.
7. Анучкин, С.Н. Исследование поверхностных свойств расплавов на основе никеля методом большой капли. I. Поверхностное натяжение / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, М.В. Загумеников, В.В. Сидоров, В.Е. Ригин // Металлы. 2010. №1. С.15—20. — (Anuchkin, S.N. Study of the surface properties of nickel-based melts by the constrained drop method. I. Surface tension / S.N. Anuchkin, V.T. Burtsev, M.V. Zagumennikov, V.V. Sidorov, V.E. Rigin // Russian Metallurgy (Metally), 2010. №1. P.13—17.)
8. Анучкин, С.Н. Исследование поверхностных свойств расплавов на основе никеля методом большой капли. II. Плотность / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, М.В. Загумеников, В.В. Сидоров, В.Е. Ригин // Металлы. 2010. №3. С.3—7. — (Anuchkin, S.N. Study of the surface properties of nickel-based melts by the sessile drop method. II. Density / S.N. Anuchkin, V.T. Burtsev, M.V. Zagumennikov, V.V. Sidorov, V.E. Rigin // Russian Metallurgy (Metally), 2010. №5. P.371—374.)
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. Keene, B.J. Review of data for the surface tension of iron and its binary alloys / B.J. Keene // Intern. Mater. Rev. 1988. V.33. №1. P.1—37.
12. Баум, Б.А. Металлические жидкости / Б.А. Баум. — М. : Наука, 1979. 120 с.
13. Металлография железа : в 3 т. / под. ред. Ф.Н. Тавадзе. — М. : Металлургия, 1972. Т.1. 246 с.
14. Каменецкая, Д.Ц. Железо высокой степени чистоты / Д.Ц. Каменецкая, И.Б. Пилецкая, В.И. Ширяев. — М. : Металлургия, 1978. 248 с.
15. Филиппов, К.С. Исследование объемных и поверхностных свойств расплавов никеля, содержащих примесь свинца / К.С. Филиппов // ФХОМ. 2019. №5. С.74—82.
16. Филиппов, К.С. Исследование объемных и поверхностных свойств расплавов никеля, содержащих примесь висмута, по параметрам плотности и поверхностного натяжения / К.С. Филиппов // Металлы. 2017. №4. С.77—83. — (Filippov, K.S. Volume and surface properties of nickel melts containing bismuth impurity determined from the density and the surface tension / K.S. Filippov // Russian Metallurgy (Metally), 2017. №7. P.606—611.)
17. Филиппов, К.С. Исследование объемных и поверхностных свойств расплавов никеля, содержащих примесь сурьмы / К.С. Филиппов // Металлы. 2018. №4. С.86—95. — (Filippov, K.S. Volume and surface properties of antimony-containing nickel melts / K.S. Filippov // Russian Metallurgy (Metally), 2018. №7. P.677—684.)
18. Несмеянов, А.Н. Давление пара химических элементов / А.Н. Несмеянов. — М. : Изд-во АН СССР, 1961. 395 с.
19. Бояршинов, В.А. Рафинирующие переплавы стали и сплавов в вакууме / В.А. Бояршинов, А.Г. Шалимов, А.И. Щербаков, И. Петрман, И. Неудлы. — М. : Металлургия, 1979. 304 с.
20. Чернов, В.Г. О кинетике испарения примесей из расплавов железа и никеля в вакууме / В.Г. Чернов // Металлы. 1972. №3. С.76—80.
21. 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.
22. Филиппов, Е.С. Плотность и поверхностное натяжение концентрированного расплава свинца в никеле / К.С. Филиппов // Металлы. 2016. №2. С.75—79. — (Filippov, K.S. Density and surface tension of a concentrated lead melt in nickel / K.S. Filippov // Russian Metallurgy (Metally), 2016. №3. P.235—238.
23. Филиппов, Е.С. Строение, физика и химия металлургических процессов / Е.С. Филиппов. — М. : Металлургия, 1995. 303 с.

УДК 661.665:66.091:669.35.154

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИСПЕРСНОГО КОБАЛЬТА С РАСПЛАВОМ МЕДИ В УСЛОВИЯХ НИЗКОЧАСТОТНОЙ ВИБРАЦИИ^{1,2}

©2023 г. Л.Е. Бодрова, Э.Ю. Гойда, А.Б. Шубин, О.М. Федорова

*ФГБУН Институт металлургии (ИМЕТ) УрО РАН, Екатеринбург
E-mail: bodrova-le@mail.ru**Поступила в редакцию 20 апреля 2023 г.**После доработки 11 июля 2023 г. принята к публикации 28 июля 2023 г.*

Исследована возможность повышения твердости связки Co-Cu в одностадийном процессе получения композитов WC-Cu-Co с применением предкристаллизационной низкочастотной вибрации (НЧВ). Сплавы Cu-Co и WC-Cu-Co получены реактивной инфильтрацией жидкой меди в некомпактированные порошки WC и Co в условиях НЧВ их композиций (80 Гц, 10 мин при 1300—1350 °С). Исследован их фазовый и химический составы, структура и твердость. Впервые экспериментально показано, что метастабильные образования (замороженные области несмешиваемости двух жидкостей) являются прекурсорами дендритов (Co) и имеют с ними одинаковый состав. Показано, что характер распределения кобальта по высоте слитков сплавов Cu-Co и по фазовым составляющим зависит от содержания кобальта, воздействия вибрации, геометрического положения слоев исходных компонентов и от температуры. Определены оптимальные условия получения однородного распределения кобальта по всему расплаву. Показано, что кобальт обеспечивает дисперсионное твердение металлической связки Cu-Co за счет формирования твердых растворов (Cu) уже на стадии синтеза сплавов Cu-Co и WC-Cu-Co. При этом сохраняется потенциал дополнительного упрочнения последующей термической обработкой или сменой режима охлаждения.

Ключевые слова: инфильтрация расплава; низкочастотная вибрация; взаимодействие; связка Cu-Co; композит WC-Cu-Co.

Твердые сплавы на основе WC-Co являются одним из самых востребованных и широко используемых композитов, задействованных в горнодобывающей, нефтяной и газовой промышленности [1—4], благодаря таким высоким механическим свойствам, как твердость, износостойкость, ударная вязкость, прочность на разрыв. Проведены многочисленные исследования по разработке специальных связующих составов, альтернативных кобальту, которые обеспечили бы сплавам повышение их функциональных свойств, а именно тепло- и электропроводности, коррозионной стойкости, экологичности и др. [5—8].

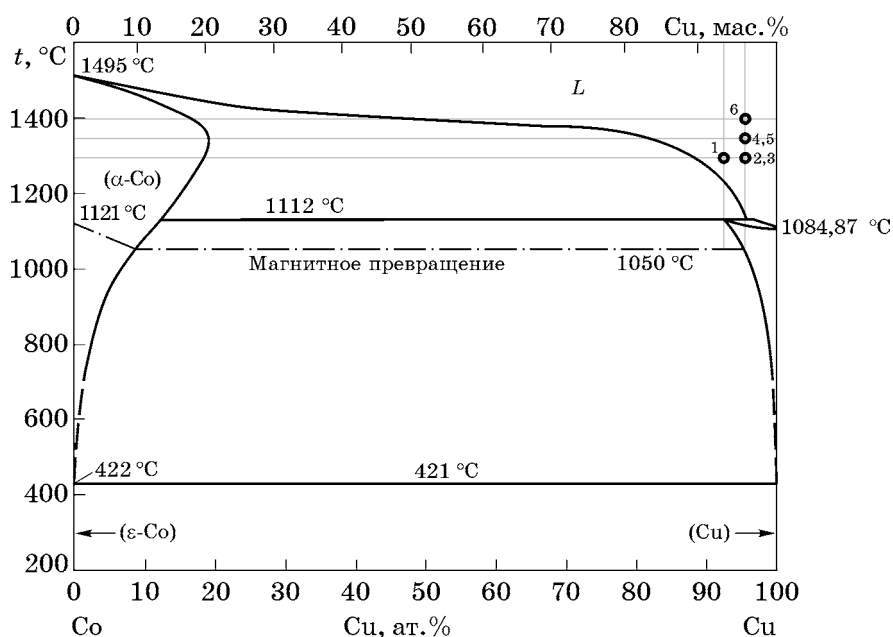
Растет интерес к альтернативным связующим сплавам с частичной или полной заменой кобальта медью. По данным [6] связ-

ка состава Cu-Co смачивает частицы WC лучше, чем чистая медь, т.е. обеспечивается более прочная адгезия на границе фаз. В работе [7] при сравнении механических свойств композитов WC-10%Co и WC-10%Cu получено, что при близких значениях твердости композит WC-10%Cu имеет более высокое сопротивление ползучести до 1273 К. При этом всегда актуальным остается поиск более экономичных технологий синтеза этих материалов.

В ИМЕТ УрО РАН разрабатывается оригинальный способ одностадийного получения композитов жидкофазной пропиткой упрочняющих фаз расплавом металла в условиях кратковременной предкристаллизационной низкочастотной вибрации (НЧВ) [9—11]. В работе [11] таким способом получены слоистые композиты WC-Cu, в рабочих слоях которых содержится 50—80 мас.% WC. Эти слои имеют беспористую структуру и бескаркасную упаковку частиц WC в медной связке, что обеспечивает композитам особые свойства.

¹Работа выполнена по Госзаданию ИМЕТ УрО РАН номер госрегистрации темы в ЕГИСУ НИОКТР 122020100287-1.

²Результаты получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Урал-М».



Фиг. 1. Диаграмма состояния системы Cu-Co (1—6 — экспериментальные сплавы)

Данная работа — продолжение проводимых авторами исследований. Ее цель — продемонстрировать возможность упрочнения медной матрицы кобальтом в одностадийном процессе получения композиционных сплавов WC-Cu-Co с применением НЧВ. В работе выявлены и использованы особенности процессов дисперсионного упрочнения при синтезе сплавов Cu-Co за счет образования-распада твердых растворов на основе меди.

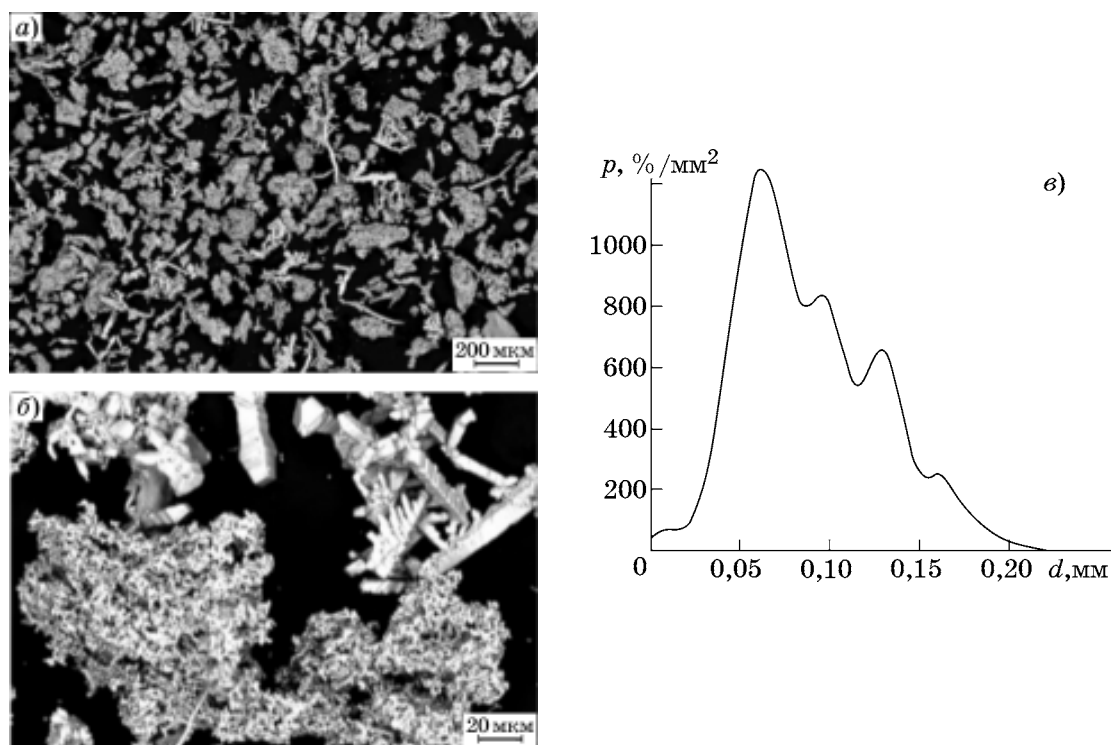
Получение двойных метастабильных твердых растворов в системе Cu-Co (фиг. 1 [12]) проблематично, так как она характеризуется высокой положительной энергией смешения. Эта задача решается созданием развитой контактной поверхности частиц меди и кобальта разными способами, например: интенсивным и длительным механо-сплавливанием в высокоэнергетических мельницах; взаимным плакированием; использованием аморфных и нанокристаллических порошков; напылением чередующихся слоев меди и кобальта на свежесколотый монокристалл NaCl; высокоскоростным нагревом—охлаждением; кручением под высоким давлением в камере Бриджмена [13—15].

Материалы и методики экспериментов. Исследования проведены на модельных сплавах, для приготовления которых использовали прутковую медь (99,98% Cu) ЗАО «Кыштымский медеэлектролитный завод»; порошок кобальта электролитический, полученный в ООО «НПП Наука» (г. Екатеринбург)

из кобальтовой пластины марки К0 (ГОСТ 123—2018); порошок WC марки С1 ОАО «Кировградский завод твердых сплавов»; порошок никеля марки ПНЭ-1.

Размеры частиц кобальта определяли на анализаторе CAMSIZER XT0182 («Retsch Technology GmbH») методом сухого измерения в потоке сжатого воздуха. Для визуализации процессов взаимодействия и изучения возможности использования порошков кобальта без дополнительной обработки их не измельчали и не подвергали химической обработке. Морфология частиц кобальта представлена на фиг. 2, а, б. Видно, что из большинства частиц формируются губчатые образования разных размеров, а небольшая часть частиц кобальта кристаллизуется в форме дендритов (на фиг. 2, в показана зависимость плотности ρ распределения частиц разного размера).

Сплавы Cu-Co получали реактивной инфльтрацией жидкой меди в некомпактированный порошок кобальта (свободная насыпка порошка кобальта на поверхность слитка меди или на дно графитового тигля) в условиях НЧВ их композиций (табл. 1). Тигель с компонентами нагревали в печи сопротивления в среде проточного аргона, выдерживали 20 мин без перемешивания расплава, далее его подвергали НЧВ при 80 Гц в течение 10 мин на лабораторной установке [16]. Тигель с расплавом охлаждали на воздухе до комнатной температуры. Сплавы сравнения вибрационной обработке не подвергались.



Фиг. 2. Морфология (а, б) и характер распределения частиц порошка кобальта разного размера d (в)

Таблица 1

Условия получения сплавов (см. фиг. 1)

Сплав	Co _{общ} , мас. %	t , °C	НЧВ	Δt^* , °C	Примечание**
1	6,7	1300	+	50	Co/Cu
2	4,5	1300	-	190	Co/Cu
3	4,5	1300	+	190	Co/Cu
4	4,5	1350	+	240	Cu/Co
5	4,5	1350	+	240	WC/Co/Cu
6	4,5	1400	-	290	Механическое перемешивание (МП)
7	-	1400	-	300	Cu+4,5% Ni (МП)

*Перегрев относительно линии ликвидуса.

**Схема расположения слоев (сверху вниз).

Общее время нахождения всех расплавов при максимальной температуре (см. табл. 1) составляло 30 мин.

Полученные сплавы разрезали по высоте слитка. Шлифы готовили с использованием комплекса пробоподготовки Tetramin-30 фирмы Struers.

Структуру сплавов и элементный состав фаз изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss EVO 40, оснащенного системой для энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) IncaX-Act Oxford Instruments, а также на инвертированном металловедчес-

ком микроскопе OLYMPUS GX-51 с программным обеспечением SIAMS-700.

Рентгенофазовый анализ (РФА) шлифов выполнен на дифрактометре XRD-7000 Shimadzu в CuK_α -излучении с использованием приставки для вращения шлифа в горизонтальной плоскости со скоростью 30 мин^{-1} для снижения влияния текстуры.

Твердость³ сплавов по Бринеллю (H_B) измеряли на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z050 по ГОСТ 9012—59

³Измерение твердости в сильно пористых слоях не проводили.

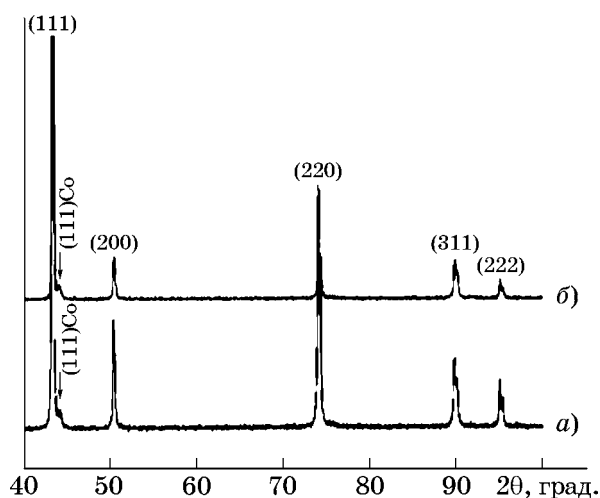
(ИСО 410-82, ИСО 6506—81) при нагрузке 0,6 кН (62,5 кгс) и диаметре шарика 2,5 мм.

Результаты экспериментов. Сплавы Cu-Co получали в виде цилиндрических слитков диаметром 8 и 10 мм и высотой 30 и 34 мм. Исследование распределения кобальта по высоте слитка в атомных и массовых процентах проведено на СЭМ при РСМА относительно больших (1—15 мм²) площадей образцов, а в объемных процентах — на световом микроскопе.

Сплав 1. Анализ структуры, состава и твердости слитка по высоте показал, что весь кобальт распределился по высоте слитка в два слоя. По данным РСМА средний состав верхнего слоя слитка высотой около 12 мм соответствовал сплаву Cu90Co10 (мас. %), а нижний высотой ~18 мм — сплаву Cu96Co4.

Такое распределение кобальта в слитке согласуется с данными измерений твердости *HV* по высоте слитка: в верхнем слое 840 ± 10 МПа, в нижнем — 785 ± 15 МПа.

Дифрактограммы верхней и нижней частей слитка сплава 1 системы Cu-Co представлены на фиг. 3. Их анализ показал, что кристаллические фазы являются твердыми растворами на основе меди и кобальта. Средние значения параметров решетки твердых растворов (Cu) в слоях сплава ниже, чем параметр кристаллической решетки исходной меди (0,36220 нм), так как атомный радиус кобальта меньше, чем у меди (0,125 и 0,128 нм соответственно). В слоях с содержанием 4 и 10 мас. % Co параметры равны 0,36161 и 0,36151 нм соответственно.



Фиг. 3. Дифрактограммы нижнего (а — Cu96Co4) и верхнего (б — Cu90Co10) слоев сплава 1

Из дифракционных отражений кобальта проявляется только самый сильный максимум (111). Он характеризует метастабильную высокотемпературную ГЦК модификацию. Межплоскостные расстояния для сплавов состава Cu96Co4 и Cu90Co10 возрастают от 0,2043 нм (исходный порошок кобальта) до 0,2046 и 0,2051 нм соответственно, что указывает на повышение содержания меди в твердом растворе (Co).

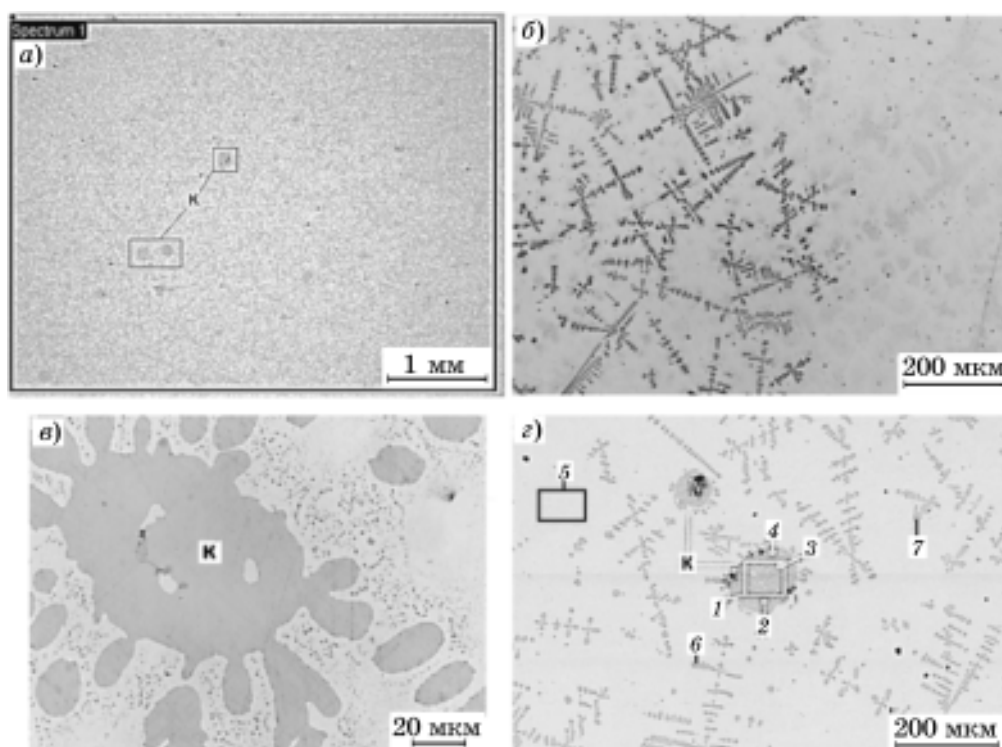
Микроструктура верхнего слоя и межслойная граница для сплава 1 представлены на фиг. 4. Оба слоя содержат сравнительно мало пор (1—3%). Небольшая часть сплава закристаллизовалась в форме сфер (или дисков) диаметром ≤ 120 мкм, внутри которых имеются вкрапления более мелких сфер, богатых медью. Из фиг. 4, в видно, что эти фазы являются прекурсорами для последующего зарождения и роста дендритов (Co).

Наблюдаемые сфероподобные прекурсоры дендритов (Co) подтверждают сведения о существовании в системе Cu-Co области несмешиваемости двух жидкостей, появляющейся при переохлаждении расплава ниже линии ликвидуса на 90—100 °C и более [12]. Из данных РСМА (табл. 2) видно, что состав этих «замороженных» областей переохлаждения мало отличается от состава дендритов (Co).

Анализ элементного состава фаз в обеих частях слитка сплава 1 показал, что кобальт находится не только в составе дендритов (Co), но и в твердом растворе меди (Cu) и продуктах его распада (см. фиг. 4, табл. 2). Таким образом, проведенный эксперимент позволил сделать важный вывод о возможности получения в указанных условиях однофазного твердого раствора на основе меди (Cu) при доперитектическом содержании кобальта.

Такой состав сплава обеспечивает повышение его твердости в результате дисперсионного твердения. Первые этапы упрочнения происходят уже в процессе синтеза сплава. За счет этого твердость слоя Cu96Co4 мало отличается от твердости слоя Cu90Co10, где содержание кобальта в 2,5 раза выше (785 ± 15 и 840 ± 10 МПа соответственно).

Потенциал дальнейшего упрочнения сплава без огрубления структуры дендритами кобальта можно реализовать соответствующей термической обработкой, так как в решетке твердого раствора (Cu) еще осталась часть кобальта.



Фиг. 4. Микроструктура сплава 1 (*а—г*). На *а* — общий вид верхнего слоя (рамка охватывает площадь анализа состава); *б* — межслойная граница; на *в* и *г*: К — прекурсоры дендритов (Co); 1—7 — номера спектров РСМА в местах анализа состава (см. табл. 2)

Таблица 2

Состав Со-фаз в сплавах 1 и 2 по данным РСМА (фиг. 4, 5)

Место анализа	Площадь анализа, мкм ²	Содержание элемента				Примечание
		Со	Си	Со	Си	
		мас. %		ат. %		
Фиг. 4, а	4,8×3,6*	9,5	90,5	10,2	89,8	Весь шлиф
Фиг. 4, з, т.1	70×80	80,86	19,14	82,0	18,0	Прекурсоры дендритов (Со)
» , т.2	5×5	85,3	14,7	86,2	13,8	
» , т.3	5×5	85,3	14,7	86,2	13,8	
» , т.4	5×5	83,5	16,5	84,5	15,5	
» , т.5	100×50	2,9	97,1	3,1	96,9	(Cu)
» , т.6	5×5	84,3	15,7	85,3	14,7	Дендрит (Со)
» , т.7	5×5	83,7	16,3	84,7	15,3	
Фиг. 5, в, т.1	13×13	84,5	15,5	85,4	14,6	Прекурсоры дендритов (Со)
» , т.2	10×10	85,2	14,8	86,1	13,9	
» , т.3	10×10	84,6	15,4	85,5	14,5	
» , т.4	30×30	2,8	97,2	3,0	97,0	(Cu)
» , т.5	20×20	3,2	96,8	3,4	96,6	

*Площадь, мм².

Сплав 2. В сплаве сравнения, полученном в отсутствие вибрации, кобальт также в основном сохраняется в верхнем слое слитка. Однако относительная высота этого слоя меньше, чем в обработанном сплаве, примерно в 3 раза, а концентрация кобальта в указанном слое в 2,5 раза выше (примерный состав слоя по данным РСМА Cu75Co25 (мас. %)). Перерасчет общего химического состава показывает, что содержание кобальта в нижнем слое составляет ~1%. На фиг. 5 представлены фрагменты этой структуры.

В фазовом составе верхнего слоя Cu75Co25 аналогично сплаву 1 присутствуют как длинные дендриты (Co), так и прекурсоры дендритов (Co) (фиг. 5, см. табл. 2). Однако относительное содержание таких прекурсоров намного больше, чем в обработанном сплаве. Кроме того, нижний и средний слои сплава 2 отличаются от сплава 1 большим количеством пор (фиг. 5, *г*).

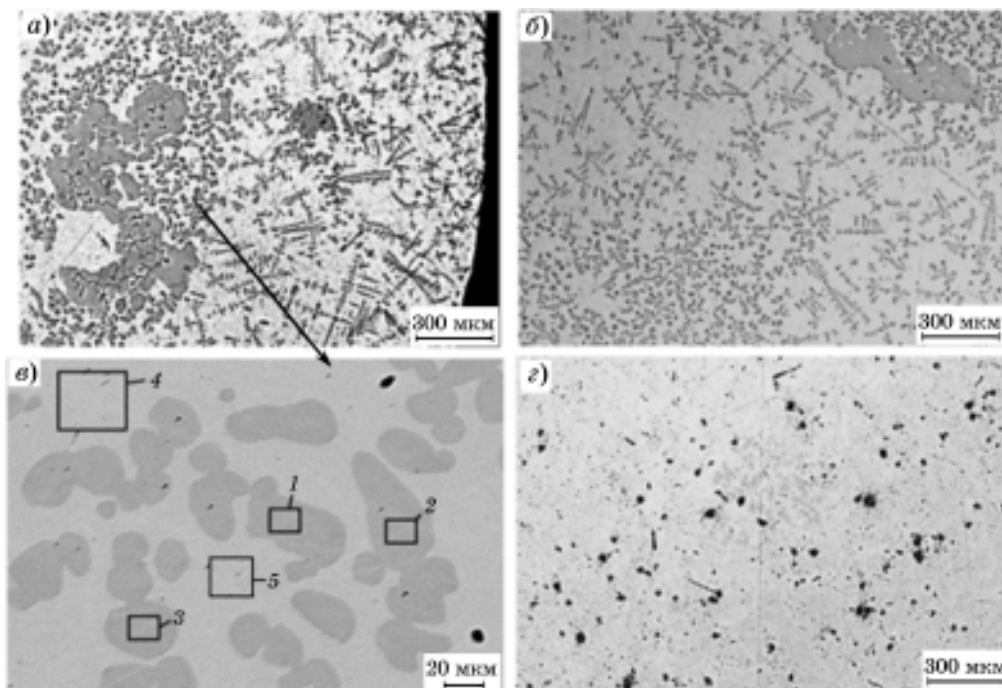
Сравнение структур сплавов 1 и 2 показывает, что однородное распределение кобальта в объеме расплава происходит только при воздействии НЧВ и при его содержании ниже перитектического значения (~5 мас. %) в виде твердого раствора (Cu) и продуктов его распада. В связи с этим в последующих экспериментах содержание кобальта изначально было выбрано в пределах этого содержания, а именно 4,5 мас. %.

Сплав 3. Загрузка порошка кобальта на поверхность слитка меди привела к распределению кобальта по высоте слитка, аналогичному таковому в сплаве 1. Однако в отличие от сплава 1 содержание кобальта и соответственно твердость (фиг. 6) несколько ниже; в структуре отсутствуют дендриты (Co) и межслойные границы.

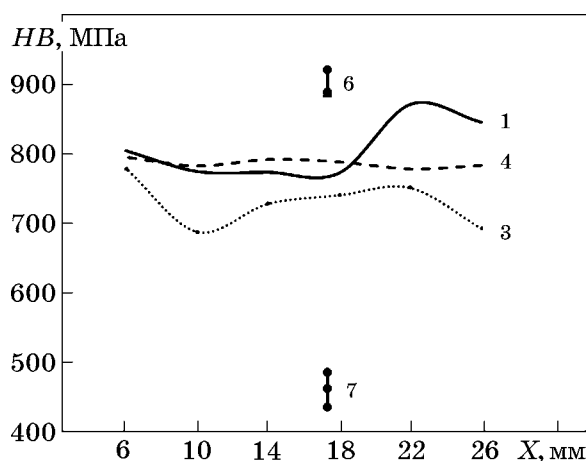
Сплав 4. При пропитке порошка кобальта, находящегося на дне тигля, при небольшом повышении температуры НЧВ получен сплав с наиболее равномерным распределением кобальта по всей высоте слитка. По данным РСМА общее содержание кобальта составило в верхней части слитка ~4,3 мас. %, в нижней — 4,5 мас. %. Измеренная твердость коррелирует с составом по данным РСМА.

Сравнительное распределение кобальта в сплавах демонстрирует изменение их твердости по высоте слитков (фиг. 6). Из графиков следует, что твердость всех сплавов значительно превышает твердость меди, а также твердость сплава $\text{Cu-4,5\%Ni}$, упрочненного никелем.

Максимальное значение твердости имеет сплав 6, полученный без вибрации при многократном МП расплава $\text{Cu-4,5\%Co}$ графитовым стержнем при 1400 °С. Это говорит о важности степени перегрева расплава. Однако сплав $\text{Cu-4,5\%Ni}$, полученный в аналогичных условиях, напротив, имеет самую низ-



Фиг. 5. Микроструктура сплава 2: *а, в, г* — вертикальный разрез слитка; *б* — то же, горизонтальный; 1—5 — номера спектров РСМА в местах анализа состава (см. табл. 2)



Фиг. 6. Твердость сплавов по высоте слитков 1, 3, 4, 6, 7 сплава (см. табл. 1). Сплавы 1, 3, 4 — продольный разрез слитков; 6, 7 — поперечный; X — расстояние от дна слитка

кую твердость, так как сплавы Cu-Ni не склонны к дисперсионному твердению [12]. Этот факт подтверждает наши предположения о важности потенциала дисперсионного упрочнения связующей матрицы для композитов WC-Cu-Me.

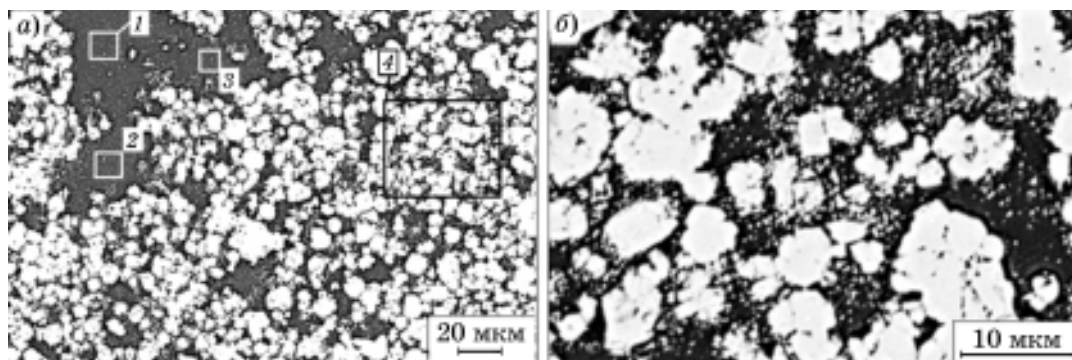
Сплав 5. Композиционный сплав WC-Cu-Co получен при НЧВ композиции WC/Co/Cu, в которой порошок кобальта расположен меж-

ду порошком WC и слитком меди, опущенным на дно тигля. Структура полученного сплава показана на фиг. 7.

Результаты анализа состава металлической матрицы композита представлены в табл. 3. Видно, что во всех участках матрицы, независимо от ее размеров и местоположения относительно скоплений WC, содержится некоторое количество кобальта (ниже перитектического значения). Это должно обеспечить повышение твердости матрицы без огрубления структуры как при синтезе композита, так и при соответствующей его обработке под дисперсионное твердение.

Обсуждение результатов. Характер распределения кобальта по высоте слитков сплавов Cu-Co, как следует из результатов экспериментов, зависит (при прочих равных условиях) от его содержания, от воздействия НЧВ, от геометрического положения слоев исходных компонентов и от температуры.

В общем случае на твердые частицы кобальта в расплаве меди действуют гравитационные силы, силы капиллярного давления, вибрационные силы, силы химического взаимодействия. Учесть и промоделировать все происходящие процессы крайне сложно.

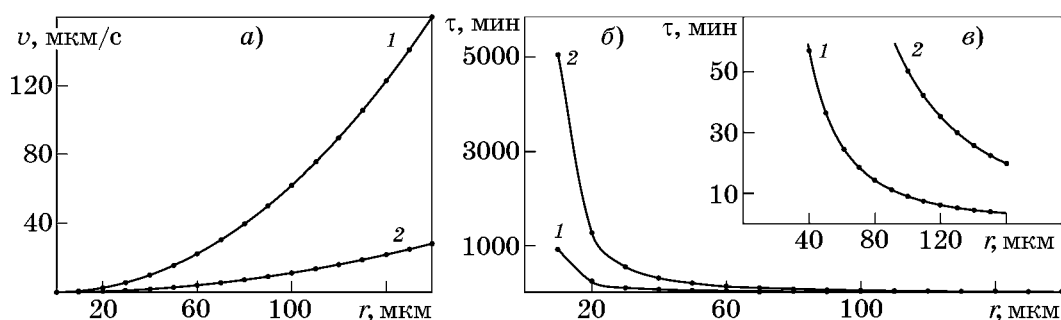


Фиг. 7. Фрагменты микроструктуры сплава 5: черная фаза — (Cu, Co); 1—4 — номера спектров РСМА в табл. 3

Таблица 3

Элементный состав фрагментов структуры композита 5 по данным РСМА (фиг. 7, а)

Место анализа на фиг. 7, а	Площадь анализа, мкм ²	Содержание элемента										Основная фаза
		Co	W	Cu	C	Cu/Co	Co	W	Cu	C	Cu/Co	
		мас. %					ат. %					
1	11×11	4,8	—	95,2	—	19,8	5,2	—	94,8	—	18,2	(Cu)
2	8×8	4,7	1,8	91,3	2,3	19,4	4,6	0,6	83,7	11,2	18,2	(Cu)
3	≤5×5	3,8	1,7	92,2	2,2	24,3	3,8	0,6	84,9	10,8	22,3	(Cu)
4	40×30	1,6	64,4	28,6	—	17,9	2,1	27,3	35,1	—	16,7	WC



Фиг. 8. Скорость v и длительность τ оседания частиц в расплаве по Стоксу: 1 — для шаров; 2 — для лепестков

Можно попробовать оценить влияние некоторых сил, используя закон Стокса для частиц, погруженных на поверхности расплава. Плотности кобальта и меди в твердом состоянии практически совпадают ($\sim 8,8$ и $8,9$ г/см³ соответственно), однако при расплавлении плотность меди становится меньше плотности кобальта ($\sim 8,0$ г/см³ при 1300°C), что определяет возможность гравитационного оседания частиц. Расчеты можно провести для первого этапа экспериментов, пока частицы кобальта на поверхности расплава меди еще не растворились в ней.

Согласно уравнению Стокса распределение частиц по высоте расплава, т.е. их оседание в жидкости будет происходить со скоростью

$$v = Kgr^2(\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{ж}})/\mu, \quad (1)$$

где g — ускорение силы тяжести; r — радиус частицы; $\rho_{\text{ч}}$ — плотность вещества частицы; $\rho_{\text{ж}}$ — плотность жидкости; μ — коэффициент вязкости жидкости, K — коэффициент ($K \approx 0,222$ для шаров, $0,143$ для дисков и $0,040$ для чешуек).

Из фиг. 2 видно, что исходный порошок кобальта неоднороден по форме и размерам. По данным CAMSIZER распределение частиц кобальта по размерам имеет четыре максимума: при $\sim 60, 90, 140$ и 160 мкм (см. фиг. 2, в). В основном частицы кобальта образуют конгломераты разных размеров, близкие по форме к пористым шарам, состоящим из отдельных спекшихся лепестков. Следует ожидать, что растворение кобальта начнется с наиболее тонких перегородок и шары будут распадаться на лепестки. На фиг. 8 приведены результаты расчетов скорости и длительности оседания частиц возможных форм. Видно, что мелкие частицы ~ 10 мкм любой морфологии осядут на дно тигля за $1000\text{—}5000$ мин, что значительно превышает

длительность эксперимента. Крупные сплошные шары размером $60\text{—}160$ мкм осядут намного быстрее (за $5\text{—}60$ мин), за время, уже сопоставимое с длительностью эксперимента. Однако в реальности скорости намного меньше.

При оседании частиц кобальта в расплаве протекают процессы обновления их поверхностей из-за взаимодействия кобальта и меди, что приводит постепенно к растворению частиц кобальта в меди. Из-за этого скорость оседания частиц в соответствии с уравнением (1) будет снижаться, так как размеры частиц уменьшаются, вязкость расплава (Cu, Co) возрастает, а разность плотностей — убывает. Кроме того, шары пористые, не сплошные, т.е. длительность их оседания также увеличивается. Таким образом, гравитационные силы нельзя считать основными движущими силами растворения кобальта и его распределения по объему расплава. Такой вывод подтверждает также эксперимент с размещением порошка кобальта на дно тигля-изложницы (сплав 4), в результате которого получено наиболее однородное распределение кобальта по всему расплаву (см. фиг. 6).

В связи с изложенным логично предположить, что наиболее важными активаторами процесса растворения кобальта в меди являются температурный перегрев расплава и/или низкочастотная вибрация, которые значительно активизируют диффузию, снимают кинетические затруднения на микро- и макроуровне.

Выводы. 1. Взаимодействие жидкой меди и частиц твердого кобальта при температуре выше линии ликвидуса, диффузионные процессы в расплаве, образование твердых растворов, кристаллизация дендритов (Co) из их прекурсоров активизируются предкристаллизационной низкочастотной вибрацией (НЧВ).

2. Впервые экспериментально показано, что в системе Cu-Co метастабильные образования («замороженные» области несмешиваемости двух жидкостей) являются прекурсорами дендритов (Co) и имеют с ними одинаковый состав: 81—85 мас.% Co.

3. Показана возможность упрочнения медной матрицы кобальтом в одностадийном процессе получения композитов WC-Cu-Co жидкофазной пропиткой некомпактированных порошков с применением НЧВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левашов, Е.А. История отечественных твердых сплавов / Е.А. Левашов, В.С. Панов, И.Ю. Коняшин // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2017. №3. С.14—21. DOI : dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-3-14-21.
2. Konyashin, I. Wettability of tungsten carbide by liquid binders in WC-Co cemented carbides : Is it complete for all carbon contents? / I. Konyashin, A.A. Zaitsev, D. Sidorenko, E.A. Levashov, B. Ries, S.N. Konischev, M. Sorokin, A.A. Mazilkin, M. Herrmann, A. Kaiser // Intern. J. Refract. Metals and Hard Mater. 2017. P.134—148.
3. Loginov, P.A. In situ observation of hardmetal deformation processes by transmission electron microscopy : in 2 parts. Pt. II : Deformation caused by tensile loads / P.A. Loginov, A.A. Zaitsev, I. Konyashin, D.A. Sidorenko, A.S. Orekhov, E.N. Avdeenko, E.A. Levashov // Intern. J. Refract. Metals and Hard Mater. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105017>.
4. Garcia, J. Cemented carbide microstructures : a review / J. Garcia, V.C. Ciprés, A. Blomqvist, B. Kaplan // Intern. J. Refract. Metals & Hard Mater. 2019. P.40—68. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.12.004>.
5. Dias, M. WC-Cu thermal barriers for fusion applications / M. Dias, F. Guerreiro, E. Tejado, J.B. Correia, U.V. Mardolcar, M. Coelho, T. Palacios, J.Y. Pastor, P.A. Carvalho, E. Alves // Surf. Coat. Technol. 2018. P.222—226. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.02.086>.
6. Silva, V.L. Copper wettability on tungsten carbide surfaces / V.L. Silva, C.M. Fernandes, A.M.R. Senos // Ceramics Intern. 2016. P.1191—1196. Available online at www.sciencedirect.com.
7. Shinoda, Yu. Development of creep-resistant tungsten carbide copper cemented carbide / Yu. Shinoda, Yu. Yanagisawa, T. Akatsu, F. Wakai, H. Fujii // Mater. Trans. 2009. V.50. №6. P.1250—1254. — (Special Issue on Joining Technology for New Metallic Glasses and Inorganic Materials). DOI : 10.2320/matertrans.ME20080.
8. Cardoso, J.P. WC-Cu (AlSi304) composites processed from high energy ball milled powders / J.P. Cardoso, J. Puga, A.M. Ferro Rocha, C.M. Fernandes, A.M.R. Senos // Intern. J. Refract. Metals & Hard Mater. 2019. Art.104990. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.104990>.
9. Bodrova, L.E. Smart-microstructures of composites for electrical contacts with frameless packing of Cr and W in copper / L.E. Bodrova, S.Yu. Melchakov, A.B. Shubin, E.Yu. Goyda // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2021. V.31. P.2773—2786. DOI : 10.1016/S1003-6326(21)65692-3.
10. Гойда, Э.Ю. Дугостойкость на воздухе сплавов WC-Cr₃C₂-Cu с бескаркасной упаковкой карбидов / Э.Ю. Гойда, И.О. Гилев, Л.Е. Бодрова, А.Б. Шубин // Перспективные материалы. 2022. №12. С.20—31. DOI : 10.30791/1028-978X-2022-12-20-31. — (Goyda E.Yu. Arc Resistance in Air of WC-Cr₃C₂-Cu Alloys with Frameless Packing of Carbides / E.Yu. Goyda, I.O. Gilev, L.E. Bodrova, A.B. Shubin // Inorgan. Mater. : Appl. Res. 2023. V.14. №2. P.479—487. ISSN 2075-1133. DOI : 10.1134/S2075113323020168).
11. Бодрова, Л.Е. Структура и свойства слоистых композитов WC-Cu, полученных в условиях вибрации / Л.Е. Бодрова, Э.Ю. Гойда, А.Б. Шубин, О.А. Королев // Перспективные материалы. 2023. №9.
12. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : в 3 т. / под ред. Н.П. Лякишева. — М. : Машиностроение, 1997. Т.2. 1024 с.
13. Когтенкова, О.А. Фазовые переходы смачивания границ зерен в перитектических сплавах медь—кобальт / О.А. Когтенкова, А.Б. Страумал, Н.С. Афоникова, А.А. Мазилкин, К.И. Колесникова, Б.Б. Страумал // ФТТ. 2016. Т.58. Вып.4. С.721—724.
14. Tolmachev, T.P. Mechanical alloying and fracture features of non-equilibrium Cu-Co alloys / T.P. Tolmachev, V.P. Pilyugin, A.M. Patselov, A.I. Ancharov, A.V. Inozemtsev // Diagnostics, Resource and Mechan. Mater. Struct. 2018. Is.6. P.18—26.
15. Исхаков, Р.С. Сплавы Co-Cu, полученные механическим сплавлением из порошковых прекурсоров с различной контактной поверхностью и энергонасыщенностью / Р.С. Исхаков, Л.А. Кузовникова, Е.А. Денисова, С.В. Комогорцев, А.Д. Бадаев // ФММ. 2009. Т.107. №5. С.513—519.
16. Ignat'ev, E. Low frequency technique for alloys production / E. Ignat'ev, E. Pastukhov, L. Bodrova. — Saarbrücken : LAP LAMBERT Akad. Publ., 2013. 170 p.

УДК 546.655.4

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ¹

©2023 г. Е.О. Насакина, М.А. Сударчикова, А.С. Баикин, А.А. Мельникова,
А.В. Михайлова, Н.А. Дормидонтов, П.А. Прокофьев, С.В. Конушкин,
К.В. Сергиенко, М.А. Каплан, М.А. Севостьянов, А.Г. Колмаков

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской
академии наук (ИМЕТ РАН), Москва
E-mail: nasakina@mail.ru

Поступила в редакцию 11 мая 2023 г.

После доработки 27 июля 2023 г. принята к публикации 14 августа 2023 г.

Методом магнетронного распыления с применением последующего отжига получены нано- и микроразмерные поверхностные слои диоксида церия CeO_2 на основе титанового сплава ВТ6. Структуру образцов определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии, электронной Оже-спектроскопии, энергодисперсионной спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Показаны линейная зависимость толщины поверхностного слоя от длительности его осаждения и нелинейный ее рост при увеличении мощности источника питания, увеличение шероховатости поверхности, расслаивание и разрыхление поверхностного слоя, предположительно связанные с отжигом. В образцах с поверхностным слоем тоньше 750 нм обнаружено формирование подслоя TiO_2 , Al_2O_3 и CeVO_4 , а при слое <300 нм весь диоксид церия расходовался на объединение с диоксидом ванадия до ванадата.

Ключевые слова: магнетронное распыление; диоксид церия; отжиг; твердость;

Диоксид церия все более широко используется в ряде наукоемких отраслей промышленности, в частности для производства электрохимических элементов [1—8], фотокатализа [9, 10], катализа [11, 12], для создания новых видов тепловых барьеров, теплоизоляционных материалов [13—15], просветляющих покрытий для солнечных батарей [16], оптических приборов [17] и др., благодаря высоким температуре плавления и коэффициенту теплового расширения, низкой теплопроводности и валентному переходу Ce^{3+} — Ce^{4+} . Оксид церия уже давно используется в качестве полирующего материала из-за его абразивных свойств. Благодаря относительно низкой токсичности он считается потенциальным заменителем хрома в антикоррозионных защитных покрытиях [18, 19]. В то же время отмечается как нейтральное, а в ряде

случаев в опытах *in vitro* и *in vivo* даже стимулирующее, так и однозначно отрицательное его действие [20—23]. Показано, что свойства оксида церия зависят от размерного фактора [24], поверхностного заряда [25], способа получения [26, 27] и концентрации [28].

В связи с этим ведутся исследования разных методов получения покрытий из оксида церия, в том числе плазмохимического осаждения из паровой фазы [29], импульсного лазерного осаждения [30] и магнетронного катодного напыления [31—39]. Одной из основных проблем при этом является формирование поверхностного слоя не из чистого CeO_2 , а его смеси с нестехиометрическим Ce_2O_3 , что ведет к снижению механических, гидрофобных и других свойств, поэтому многие современные работы направлены на поиск наилучших методов, приводящих к формированию единой стехиометрической фазы. Один из таких методов включает отжиг, следующий за процессом осаж-

¹Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 21-73-00268, <https://rscf.ru/project/21-73-00268/>.

дения покрытия из металлического церия или его оксидов [35, 36, 38, 39].

В данной работе исследовалось влияние постотжига на формирование методом магнетронного распыления слоистых композиционных материалов с поверхностным слоем из диоксида церия на основе титанового сплава ВТ6 медицинского назначения.

Материалы и методика эксперимента. Создание слоистых композиционных материалов проводили с использованием магнетрона на постоянном токе в газовой среде аргона на установке Torr International (США).

При использовании для создания поверхностных слоев метода магнетронного распыления исключается перегрев подложки бомбардирующими электронами благодаря их удержанию у распыляемой мишени, что крайне важно для материалов подложки с низкими температурами плавления или с чувствительной к температурным изменениям фазовой структурой, как, например, сверхупругие титановые сплавы. Термическая обработка дает возможность варьировать статические свойства и циклические нагрузки в условиях эксплуатации с широким диапазоном деформаций и чрезвычайно важна для стабилизации свойств, формования изделий и успешного применения продукта.

В качестве распыляемой мишени использовались диски из химически чистого церия. В связи с активным окислением церия в кислородсодержащей среде перед каждым напылением поверхность мишени зачищалась, в том числе с помощью ионного травления. В качестве основы для композитов использовались пластины из титанового сплава ВТ6 размером 10×10×0,5 мм. Предварительно пластины обрабатывали в течение 5 мин с помощью препарата Polinox (ООО «Джитул», Россия), представляющего собой смесь азотной, плавиковой и серной кислот в глицерине. Для очистки, активации и полировки поверхность подложки перед напылением подвергалась предварительному ионному травлению бомбардировкой ионами аргона в течение 3 мин при напряжении и силе тока $U_g = 900$ В и $I_g = 80$ мА соответственно.

Поверхностные слои получали при следующих условиях процесса: $I \approx 135\text{—}865$ мА, $U \approx 323\text{—}347$ В, мощность источника питания $P_{\text{расп}} \approx 43\text{—}300$ Вт (в данной работе это соответствует диапазону $P_{\text{расп}}$, обозначенно-

му как 10—70%); длительность напыления $\tau_{\text{расп}} = 5\text{—}30$ мин; дистанция напыления (расстояние от мишени до подложки) 150 мм. Температура на поверхности подложек не превышала 150 °С. Рабочее и остаточное давления в вакуумной камере составляли соответственно ~0,4 и $4 \cdot 10^{-4}$ Па. Через 2 сут после осаждения для естественного снятия активации новообразованной поверхности образцы отжигали в кислородсодержащей среде при температуре 400 °С.

Морфологию и послойный элементный состав поверхности материалов исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi TM4000 (Япония), снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа (ЭДА), электронном Оже-спектрометре JAMP-9500F (JEOL, Япония) в сочетании с ионным травлением при бомбардировке аргоном под углом 30°. Рентгеновские дифрактограммы при проведении рентгенофазового анализа (РФА) получены на приборе ДРОН-3М («Буревестник», Россия) в CoK_α -излучении в геометрии параллельного пучка.

Рельеф и топографию поверхности образцов исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на комплексе Solver Pro M (NT-MDT, Россия) полуконтактным методом.

Результаты исследований и их обсуждение. В зависимости от изменяемых параметров (длительность и мощность распыления) получали поверхностные слои диоксида церия толщиной от десятков до почти тысячи нанометров (табл. 1). Было отмечено, что при толщине поверхностного слоя <750 нм наряду с диоксидом церия образуются оксиды металлов подложки в виде TiO_2 ,

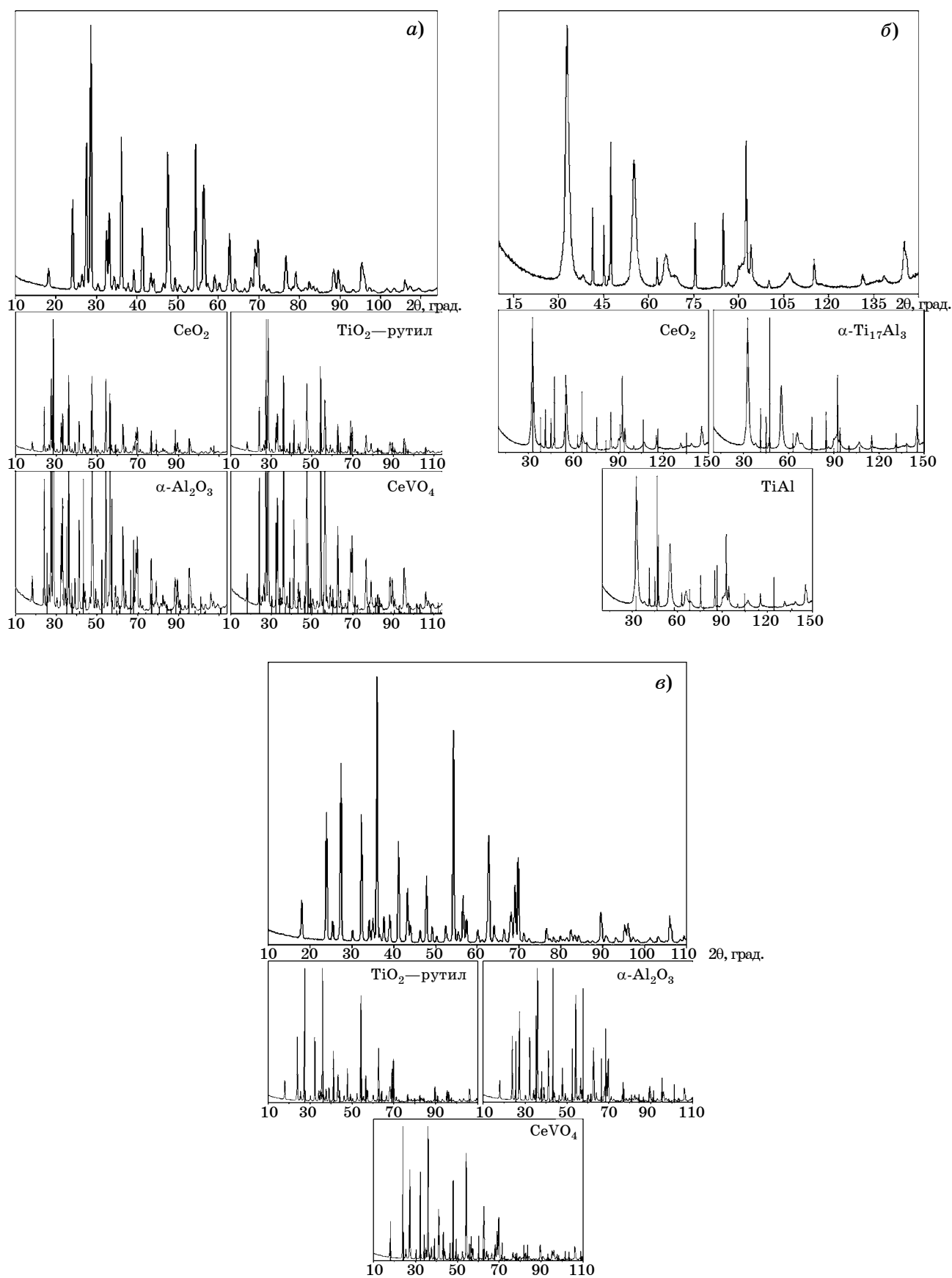
Таблица 1

Характеристика полученных образцов композиционного материала CeO_2 -ВТ6 по данным РФА и СЭМ

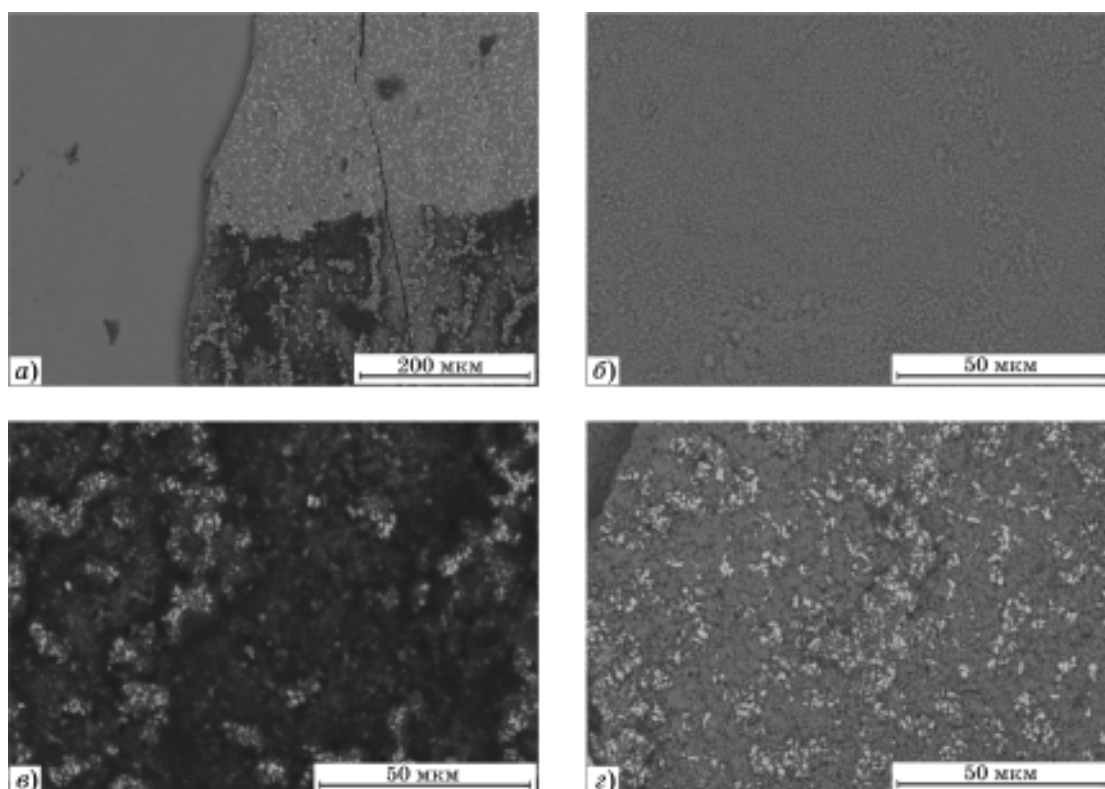
$\tau_{\text{расп}}$, мин	Толщина слоя диоксида церия, нм, при мощности распыления, %			
	20	30	50	70
30	210**	703*	790	943
20	—	468,8*	516*	—
12,5	—	293**	326*	—
5	35**	120**	132**	157**

*Отмечен подслои из TiO_2 , Al_2O_3 и CeVO_4 .

**Оксид церия только в виде CeVO_4 .



Фиг. 1. Результаты РФА образцов композиционного материала CeO_2 -BT6, полученных при разных условиях: *а* — мощность распыления 50%, за 20 мин; *б* — то же, за 30 мин; *в* — мощность распыления 30%, за 12,5 мин



Фиг. 2. Результаты исследования СЭМ образца композиционного материала CeO_2 -BT6, полученного при мощности распыления 50% за 20 мин: *a* — общий вид расслоившегося материала; *б–г* — три зоны анализа, соответствующие табл. 2

Al_2O_3 и CeVO_4 , которых не было в слое большей толщины, причем при толщине слоя < 300 нм весь диоксид церия расходуется на взаимодействие с диоксидом ванадия до ванадата (фиг. 1). На фиг. 2, *a* видно расслоение полученного материала на три зоны, в каждой из которых был проведен анализ химического состава (фиг. 2, *б–г*; табл. 2). По результатам анализа зоны были определены соответственно как подложка, верхний слой диоксида церия и смешанный оксидный слой между ними. Предположительно, из оксидов остальных металлов формируется подслой под слоем CeO_2 , если толщина

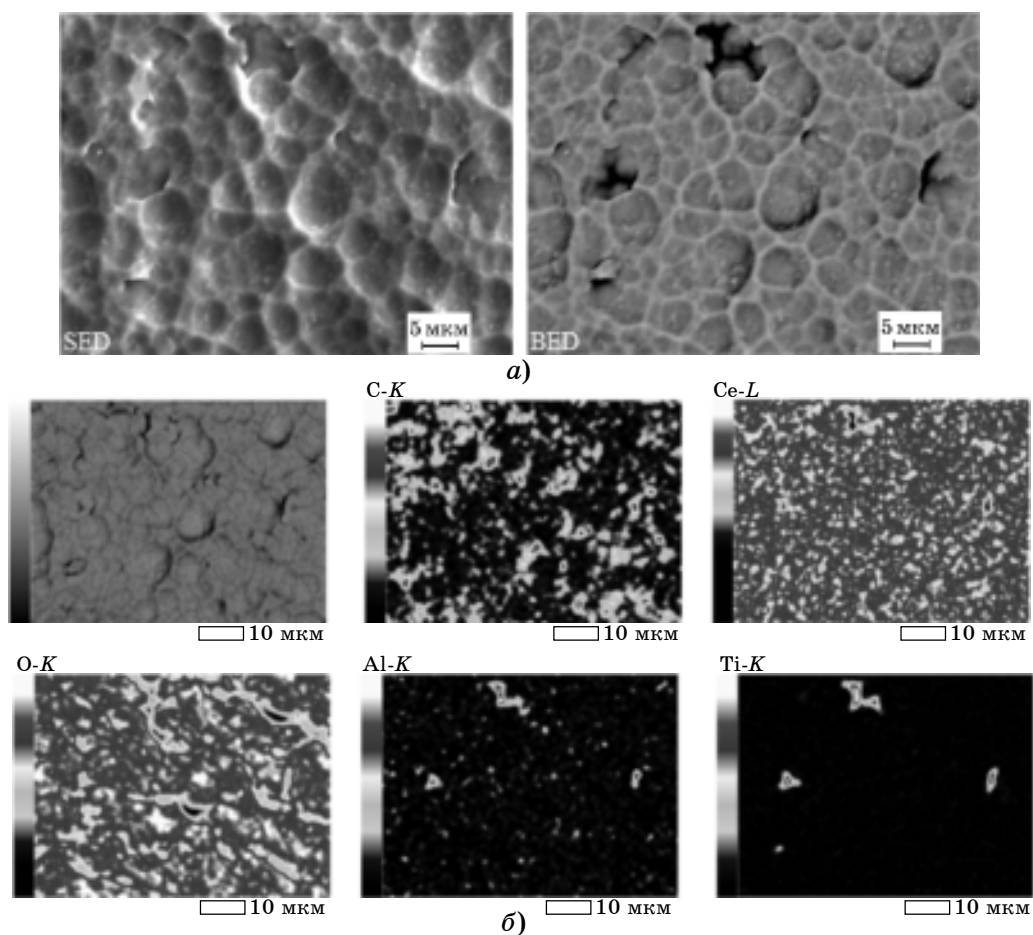
последнего позволяет избытку кислорода продиффундировать в подложку. Формирование слоя диоксида церия стехиометрического состава независимо от условий осаждения происходит в виде самостоятельного слоя, отвечающего по фазовому составу набору дифракционных пиков при значениях 2θ , град.: 28,61; 33,14; 47,57; 56,35; 59,13 и др., что соответствует плоскостям (111), (200), (220), (311), (222) и др., т.е. плоскостям кубической структуры типа флюорит с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ (см. фиг. 1).

Наблюдалось линейное увеличение толщины слоя с ростом длительности осаждения при любой мощности распыления (см. табл. 1), что согласуется с данными предыдущих исследований других металлов — тантала и титана [40, 41], а также работ по получению покрытия CeO_2 на кремниевых подложках [36, 38, 39]. С ростом мощности в пределах одного значения длительности осаждения толщина поверхностного слоя также возрастала, однако с сильными отклонениями от линейной закономерности (см. табл. 1). Поскольку на многих образцах наблюдались дефекты в поверхности, отслаивание маленьких (микроразмерных) и довольно крупных

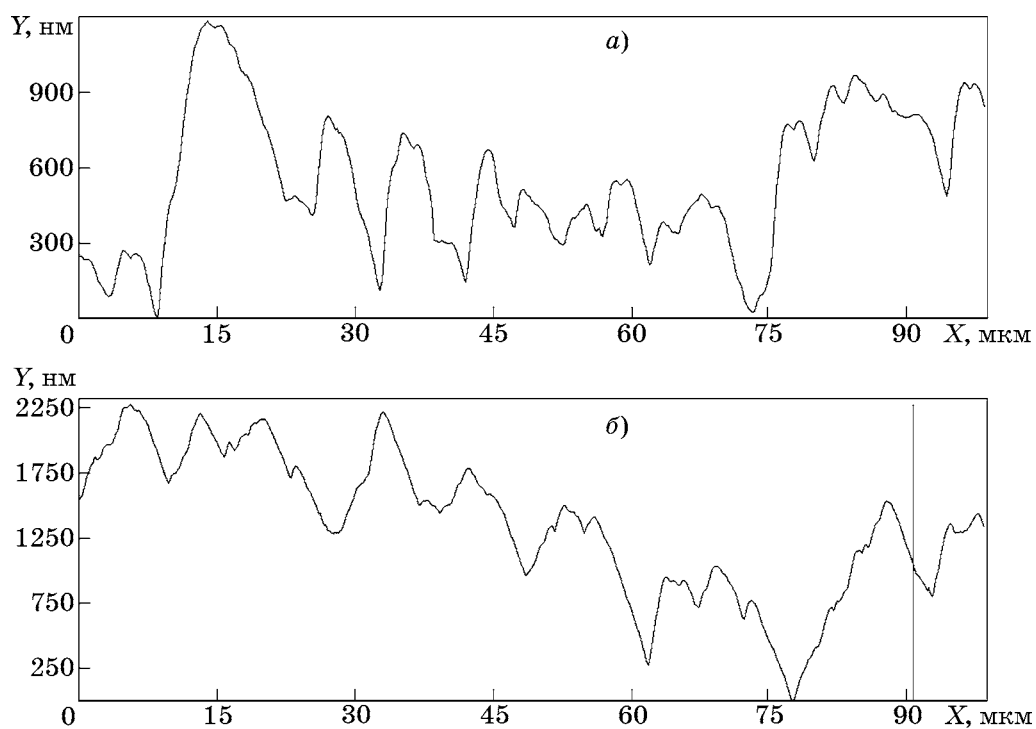
Таблица 2

Результаты послойного ЭДА образца композиционного материала CeO_2 -BT6, полученного при мощности распыления 50% за 20 мин (см. фиг. 2, *б–г*)

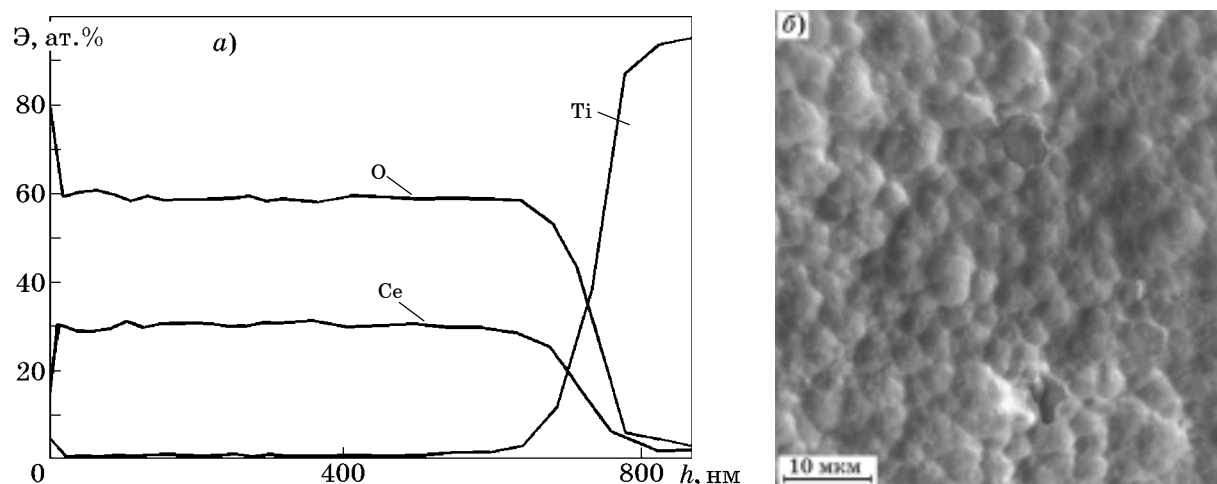
Зона анализа	Содержание элемента, ат. %				
	O	Al	Ti	V	Ce
<i>б</i>	68,9	6,1	25,1	—	—
<i>в</i>	60,4	11,3	19,6	2,0	2,3
<i>г</i>	65,24	—	2,76	1,06	29



Фиг. 3. СЭМ-изображение поверхности (а) и результаты элементного картирования (б) для образца композиционного материала CeO_2 -BT6, полученного при мощности распыления 70% за 30 мин



Фиг. 4. Профиль поверхности исходной подложки образца композиционного материала CeO_2 -BT6, полученного при мощности распыления 30% за 12,5 мин, до (а) и после (б) отжига



Фиг. 5. Профиль распределения элементов (Э) по глубине h в поверхностной области образца композиционного материала CeO_2 -BT6, полученного при мощности распыления 50% за 30 мин (а) и исследования СЭМ анализируемой области (б)

(миллиметровых) участков по толщине поверхностного слоя (см. фиг. 2), флуктуации значений толщин от общей закономерности могут быть объяснены потерей части покрытия. В то же время разрыхлением поверхности после релаксации и рекристаллизации, вызванной отжигом [32, 35, 39], можно объяснить и увеличение мнимой толщины поверхностного слоя. Например, на фиг. 3, а можно наблюдать рыхлые поры через весь поверхностный слой почти микроразмерной толщины до подложки.

Также отмечается, что увеличение количества кислорода влияет на размер получаемого зерна CeO_2 ; наряду с измельчением зерна отмечается рост шероховатости [33, 37–39], что видно на фиг. 4, тогда как высокая шероховатость в случае тонких поверхностных слоев существенно влияет на результаты анализа.

О послойном химическом составе и морфологии поверхности композиционного материала без подслоя оксидов остальных металлов можно судить по данным фиг. 5. Результаты химического анализа показали высокую сходимость во всех точках анализа.

Таким образом, в целом отжиг, следующий за осаждением оксида церия, показал неудовлетворительные результаты, поэтому не рекомендован как стадия технологии получения стехиометрического диоксида церия.

Выводы. 1. Получены слоистые композиционные материалы с поверхностными слоями диоксида церия стехиометрического

состава толщиной от 35 до 943 нм и основой из титанового сплава BT6.

2. Отмечены линейная зависимость толщины поверхностного слоя от длительности его осаждения, нелинейный рост толщины слоя при увеличении мощности распыления, увеличение шероховатости поверхности, расслаивание и разрыхление поверхностного слоя, предположительно связанные с проводимым после осаждения отжигом.

3. В образцах с поверхностным слоем <750 нм выявлено формирование подслоя оксидов TiO_2 , Al_2O_3 и CeVO_4 , а при толщине слоя <300 нм весь диоксид церия расходуется на объединение с диоксидом ванадия до ванадата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee, W. Oxygen surface exchange at grain boundaries of oxide ion conductors / W. Lee, H.J. Jung, M.H. Lee, Y.B. Kim, J.S. Park, R. Sinclair, F.B. Prinz // *Adv. Funct. Mater.* 2012. V.22. P.965–971. DOI : 10.1002/adfm.201101996.
2. Cho, S. Microstructural and electrical properties of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ thin-film electrolyte in solid-oxide fuel cells / Cho S., Yoon J., Kim J.H., Zhang X., A. Manthiram, Wang H. // *J. Mater. Res.* 2011. V.26. P.854–859. DOI : 10.1557/jmr.2010.72.
3. Sønderby, S. Strontium diffusion in magnetron sputtered gadolinia-doped ceria thin film barrier coatings for solid oxide fuel cells / S. Sønderby, P.L. Popa, J. Lu, B.H. Christensen, K.P. Almqvist, L.P. Nielsen, P. Eklund // *Adv. Energy Mater.* 2013. №3. P.923–929. DOI : 10.1002/aenm.201300003.
4. Tian, D. Enhanced performance of symmetrical solid oxide fuel cells using a doped ceria buffer layer / Tian D., Lin B., Yang Y., Chen Y., Lu X., Wang Z., Liu W., Traversa E. // *Electrochim. Acta.* 2016. V.208. P.318–324. DOI : 10.1016/j.electacta.2016.04.189.

5. *Jaiswal, N.* A brief review on ceria based solid electrolytes for solid oxide fuel cells / N. Jaiswal, K. Tanwar, R. Suman, D. Kumar, S. Uppadhyaya, O. Parkash // *J. Alloys Compd.* 2019. V.781. P.984—1005. DOI : 10.1016/j.jallcom.2018.12.015.
6. *Raza, R.* Functional ceria-based nanocomposites for advanced low-temperature (300—600 °C) solid oxide fuel cell : a comprehensive review / R. Raza, Zhu B., A. Rafique, M.R. Naqvi, P. Lund // *Mater. Today Energy.* 2020. V.15. Art.100373. DOI : 10.1016/j.mtener.2019.100373.
7. *Singh, B.* Low temperature solid oxide electrolytes (LT-SOE) : a review / B. Singh, S. Ghosh, S. Aich, B. Roy // *J. Power Sources.* 2017. V.339. P.103—135. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2016.11.019.
8. *Paier, J.* Oxygen defects and surface chemistry of ceria : quantum chemical studies compared to experiment / J. Paier, C. Penschke, J. Sauer // *Chem. Rev.* 2013. V.113. P.3949—3985.
9. *Bamwenda, G.R.* Cerium dioxide as a photocatalyst for water decomposition to O₂ in the presence of Ce⁴⁺_{aq} and Fe³⁺_{aq} species / G.R. Bamwenda, H. Arakawa // *J. Molecular Catal. A : Chemical.* 2000. V.161. P.105—113.
10. *Gao, H.* Cerium oxide coating of titanium dioxide pigment to decrease its photocatalytic activity / Gao H., Qiao B., Wang T.-J., Wang D., Jin Y. // *Industr. Eng. Chem. Res.* 2014. V.53. P.189—197.
11. *Torrente-Murciano, L.* Shape-dependency activity of nanostructured CeO₂ in the total oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons / L. Torrente-Murciano, A. Gilbank, B. Puertolas, T. Garcia, B. Solsona, D. Chadwick // *Appl. Catalys. B : Environ.* 2013. V.132, 133. P.116—122.
12. *Vorokhta, M.* HAXPES study of CeO_x thin film-silicon oxide interface / M. Vorokhta, I. Matolinová, M. Dubau, S. Haviar, I. Khalakhan, K. Ševčíková, T. Mori, H. Yoshikawa, V. Matolin // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V.303. P.46—53.
13. *Hierso, J.* Nanostructured ceria based thin films (≤1μm) as cathode/electrolyte interfaces / J. Hierso, P. Boy, K. Valle, J. Vulliet, F. Blein, C. Laberty-Robert, C. Sanchez // *J. Solid State Chem.* 2013. V.197. P.113—119.
14. *Shen, D.* Effect of cerium and lanthanum additives on plasma electrolytic oxidation of AZ31 magnesium alloy / Shen D., Ma H., Guo C., Cai J., Li G., He D., Yang Q. // *J. Rare Earths.* 2013. V.31. P.1208—1213.
15. *Cao, X.Q.* Ceramic materials for thermal barrier coatings / X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stoeffer // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004. V.24. P.1—10.
16. *Lin, K.-S.* Synthesis, characterization, and application of 1-D cerium oxide nanomaterials : A review / K.-S. Lin, S. Chowdhury // *Intern. J. Mol. Sci.* 2010. V.11. P.3226—3251.
17. *Patsalas, P.* Optical performance of nanocrystalline transparent ceria films / P. Patsalas, S. Logothetidis, C. Metaxa // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V.81. P.466—468.
18. *Azimi, G.* Hydrophobicity of rareearth oxide ceramics / G. Azimi, R. Dhiman, H.M. Kwon, A.T. Paxson, K.K. Varanasi // *Nat. Mater.* 2013. V.12. P.315—320.
19. *Fahrenholtz, W.G.* Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of aluminum alloys / W.G. Fahrenholtz, M.J. O'Keefe, H. Zhou, J.T. Grant // *Surf. Coat. Technol.* 2002. V.155. P.208—213.
20. *Auffan, M.* CeO₂ nanoparticles induce DNA damage towards human dermal fibroblasts in vitro / M. Auffan, J. Rose, T. Orsiere, M. De Meo, A. Thill, O. Zeyons, O. Proux, A. Masion, P. Chaurand, O. Spalla, A. Botta, M.R. Wiesner, J.-Y. Bottero // *Nanotoxicology.* 2009. №3. P.161—169.
21. *Filippova, A.D.* Low-temperature inactivation of enzyme-like activity of nanocrystalline CeO₂ sols / A.D. Filippova, M.M. Sozarukova, A.E. Baranchikov, A.A. Egorova, K.A. Cherednichenko, V.K. Ivanov // *Rus. J. Inorganic Chem.* 2022. V.67. №12. P.1948—1955. DOI : 10.1134/S0036023622601581.
22. *Popov, A.L.* Synthesis and biocompatibility study of ceria-mildronate nanocomposite in vitro / A.L. Popov, D.D. Kolmanovich, N.R. Popova, S.S. Sorokina, O.S. Ivanova, N.N. Chukavin, A.B. Shcherbakov, T.O. Kozlova, S.A. Kalashnikova, V.K. Ivanov // *Nanosystems : Physics, Chemistry, Mathematics.* 2022. V.13(1). P.96—103. DOI : 10.17586/2220-8054-2022-13-1-96-103.
23. *Petrova, V.A.* Bacterial cellulose composites with polysaccharides filled with nanosized cerium oxide : characterization and cytocompatibility assessment / V.A. Petrova, I.V. Gofman, A.S. Golovkin, A.I. Mishanin, N.V. Dubashynskaya, A.K. Khripunov, E.M. Ivan'kova, E.N. Vlasova, A.L. Nikolaeva, A.E. Baranchikov, Y.A. Skorik, A.V. Yakimansky, V.K. Ivanov // *Polymers.* 2022. V.14(22). Art.5001. DOI : 10.3390/polym14225001.
24. *Huang, S.F.* Cerium caused life span shortening and oxidative stress resistance in *Drosophila melanogaster* / Huang S.F., Li Z.Y., Wang X.Q., Wang Q.X., Hu F.F. // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2010. V.73. №1. P.89—93.
25. *Щербаков, А.Б.* Нанокристаллический диоксид церия — перспективный материал для биомедицинского применения / А.Б. Щербаков, В.К. Иванов, Н.М. Жолобак, О.С. Иванова, Е.Ю. Крысанов, А.Е. Баранчиков, Н.Я. Спивак, Ю.Д. Третьяков // *Биофизика.* 2011. Т.56. №6. С.995—1015.
26. *Karakoti, A.S.* Preparation and characterization challenges to understanding environmental and biological impacts of ceria nanoparticles / A.S. Karakoti, P. Munusamy, K. Hostetler, V. Kodali, S. Kuchibhatla, G. Orr, J.G. Pounds, J.G. Teeguarden, B.D. Thrall, D.R. Baer // *Eur. Appl. Surf. Intern. Analysis.* 2011. V.44. №8. P.882—889.
27. *Zhang, Y.W.* Facile alcoholthermal synthesis, size-dependent ultraviolet absorption and enhanced CO conversion activity of ceria nanocrystals / Zhang Y.W., Si R., Liao C.S., Yan C.H., Xiao C.X., Kou Y. // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V.107. P.10159—10167.
28. *Pierscionek, B.K.* Nanoceria have no genotoxic effect on human lens epithelial cells / B.K. Pierscionek, Li Y., A.A. Yasseen, L.M. Colhoun, R.A. Schachar, Chen W. // *Nanotechnology.* 2010. V.21. №3. Art.035102.
29. *Barreca, D.* Nucleation and growth of nanophase CeO₂ thin films by plasma-enhanced CVD / D. Barreca, A. Gasparotto, E. Tondello, C. Sada, S. Polizzi, A. Benedetti // *Chem. Vap. Depos.* 2003. №9. P.199—206.
30. *Balakrishnan, G.* A study of microstructural and optical properties of nanocrystalline ceria thinfilms prepared by pulsed laser deposition / G. Balakrishnan, S.T. Sundari, P. Kuppusami, P.C. Mohan, M.P. Srinivasan, E. Mohandas, V. Ganesan, D. Sastikumar // *ThinSolid Films.* 2011. V.519. P.2520—2526.

31. *Steenberge, S.V.* Influence of oxygen flow and film thickness on the texture and microstructure of sputtered ceria thin films / S.V. Steenberge, W.P. Leroy, D. Depla // *ThinSolid Films*. 2014. V.553. P.2—6.
32. *Shi, Z.* Effect of bias voltage on the properties of CeO_{2-x} coatings prepared by magnetron sputtering / Shi Z., Shum P., Zhou Z., Li L. K.-Y. // *Surf. Coat. Technol.* 2017. V.326 B. P.411—416. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.11.104>.
33. *Shi, Z.* Effect of oxygen flow ratio on the wetting behavior, microstructure and mechanical properties of CeO_{2-x} coatings prepared by magnetron sputtering / Shi Z., Shum P., Zhou Z., Li L. K.-Y. // *Surf. Coat. Technol.* 2017. V.20. P.333—338. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.12.055>.
34. *Khalakhan, I.* Au- CeO_2 nanoporous films/carbon nanotubes composites prepared by magnetron sputtering / I. Khalakhan, M. Vorokhta, M. Chundak, V. Matolin // *Appl. Surf. Sci.* 2013. V.267. P.150—153. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.08.106>.
35. *Yamamoto, S.* Orientational control of CeO_2 films on sapphire substrates grown by magnetron sputtering / S. Yamamoto, M. Sugimoto, H. Koshikawa, T. Hakoda, T. Yamaki // *J. Crystal Growth*. 2017. V.468. P.262—267. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.12.038>.
36. *Kim, L.* Effects of deposition parameters on the crystallinity of CeO_2 thin films deposited on Si(100) substrates by r.f.-magnetron sputtering / Kim L., Kim J., Jung D., Park C.-Y., Yang C.-W., Roh Y. // *Thin-Solid Films*. 2000. V.360. №1—2. P.154—158. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)01087-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)01087-1).
37. *Kabir, M.S.* Structure and properties of hydrophobic CeO_{2-x} coatings synthesized by reactive magnetron sputtering for biomedical applications / M.S. Kabir, P. Munroe, V. Gonçales, Z. Zhou, Z. Xie // *Surf. Coat. Technol.* 2018. V.349. P.667—676. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.06.031>.
38. *Mickan, M.* Optimized magnetron sputtering process for the deposition of gadolinia doped ceria layers with controlled structural properties / M. Mickan, P. Coddet, J. Vulliet, A. Caillard, T. Sauvage, A.-L. Thomann // *Surf. Coat. Technol.* 2020. V.398. Art.126095. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126095>.
39. *Park, I.* Grain growth and mechanical properties of CeO_{2-x} films deposited on Si(100) substrates by pulsed dc magnetron sputtering / Park I., Lin J., J.J. Moore, M. Khafizov, D. Hurley, Manuel M.V., T. Allen // *Surf. Coat. Technol.* 2013. V.217. P.34—38. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.11.068>.
40. *Кузьмичёв, А.И.* Магнетронные распылительные системы : в 2 кн. Кн.1. Введение в физику и технику магнетронного распыления / А.И. Кузьмичёв. — К. : Аверс, 2008. 244 с.
41. *Nasakina, E.O.* Study of Co-deposition of tantalum and titanium during the formation of layered composite materials by magnetron sputtering / E.O. Nasakina, M.A. Sudarchikova, K.Y. Demin, A.B. Mikhailova, K.V. Sergienko, S.V. Konushkin, M.A. Kaplan, A.S. Baikin, M.A. Sevostyanov, A.G. Kolmakov // *Coatings*. 2023. V.13. P.114. <https://doi.org/10.3390/coatings13010114>.

УДК 544.723. 054.8

КИНЕТИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ УДАЛЕНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (III) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СМОЛОЙ Dowex G-26(H)

©2023 г. А.А. Гейдаров^{1*}, Н.И. Аббасова^{1*}, З.А. Джаббарова^{1*},
А.А. Ибрагимов^{2*}, Г.И. Алышанлы^{1*}

^{1*}Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева НАН Азербайджана, Баку
E-mail: arif.heyderov.54@mail.ru

^{2*}Азербайджанский технический университет, Баку

Поступила в редакцию 22 мая 2023 г.

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

Исследованы факторы, влияющие на адсорбцию железа (III) сильноокислотной катионообменной смолой Dowex G-26(H). В их числе доза адсорбента, pH раствора, длительность контакта, начальная концентрация Fe(III) в растворе и температура. По результатам экспериментов построены изотермы адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха. Обе изотермы вполне удовлетворительно описывают адсорбцию Fe(III) адсорбентом Dowex G-26(H). Об этом свидетельствуют высокие значения (близки к единице) коэффициента детерминации (R^2). Теоретически рассчитанная емкость адсорбента при разных температурах ($T = 293—313$ K) составляет 166,6—196,1 мг·г⁻¹. Определены кинетические и термодинамические параметры процесса (ΔH° , ΔS° , ΔG°). Положительные значения, полученные для стандартного изменения как энтропии (ΔS°), так и энтальпии (ΔH°), позволяют предположить, что адсорбция ионов Fe(III) на смоле — процесс эндотермический и протекает самопроизвольно.

Ключевые слова: адсорбция; смола Dowex G-26(H); адсорбционная емкость сорбента; изотермы адсорбции; кинетика; термодинамика.

Железо — важный микроэлемент для жизнедеятельности человека, но в больших дозах этот элемент может представлять опасность для здоровья и даже стать ядом. Сточные воды и технологические растворы при добыче руды помимо цветных металлов содержат высокие концентрации Fe(III) — в пределах 50—95 000 мг/дм³. Всемирная организация здравоохранения рекомендует ПДК (предельная допустимая концентрация) по Fe(III) в питьевой воде ниже 0,3 мг/л [1].

Методы очистки промышленных сточных вод, содержащих тяжелые металлы, часто рассчитаны лишь на снижение токсичности. Физико-химические процессы очистки, такие как адсорбция, ионный обмен, мембранная фильтрация, электродиализ, обратный осмос, ультрафильтрация, часто используются при очистке сточных вод [2].

Одним из перспективных способов, позволяющих селективно извлекать ионы Fe(III), является сорбция. Представленные в статье методы основаны на изучении кинетических

свойств и получении изотерм адсорбции, являющихся одной из важнейших характеристик механизма адсорбции. Параметры изотермы оценены по результатам экспериментов по сорбции катионов Fe(III).

Сорбционный способ очистки промышленных растворов в ряде случаев оказывается наиболее технологически и экономически предпочтительным, в частности при их значительных объемах и низких содержаниях целевых компонентов [3]. Всевозможные адсорбенты, такие как активированный уголь [4, 5], нанобиосорбенты [6], цеолиты [7], материалы для электрокоагуляции [8], зола [9], модифицированный клиноптилолит [10], использовались в исследованиях для удаления из сточных вод загрязняющих веществ, особенно железа.

Изучению удаления ионов железа путем сорбции посвящены многие работы, авторы которых анализируют данные равновесной адсорбции с использованием моделей Ленгмюра и Фрейндлиха [2, 10—14].

Развитие синтеза новых ионообменных материалов, отличающихся высокой обменной емкостью и селективностью, делает целесообразным более широкое применение сорбции при переработке растворов медно-цинковой технологии. В связи с этим в настоящей работе исследована возможность извлечения Fe(III) из технологических растворов с использованием смолы Dowex G-26(H) компании Sigma and Aldrich Co (USA).

Изучением адсорбционной способности смолы Dowex G-26 из технологических растворов в работах [15—17] показано, что этот адсорбент проявляет более высокую адсорбционную способность по ионам Ca^{2+} , Na^+ , Al^{3+} , Zr^{4+} , Cu^{2+} . В работе [16] для удаления ионов Ca^{2+} и Na^+ из раствора карбоната лития использовали смолу Dowex G-26. Найдено, что эти ионы могут быть эффективно удалены из раствора карбоната лития за 4 мин при pH 7. При этом чистота карбоната лития составила 99,9%, а степень извлечения — ~87,6%.

В работе [17] для отделения ванадия от алюминия и циркония из алюминатного раствора также использовали сильнокислотную катионообменную смолу Dowex G-26. Отмечена наибольшая эффективность адсорбции циркония из раствора при pH 13 (90—94%), а алюминий максимально адсорбируется при pH 12,5.

Результаты исследований подтвердили потенциальную возможность использования смолы Dowex G-26(H) в качестве эффективного адсорбента для извлечения ионов Fe(III) из жидкой фазы как при малых, так и высоких его концентрациях. В то же время остался невыясненным вопрос о кинетических и термодинамических характеристиках процесса адсорбции Fe(III) на этой смоле.

Данная работа выполнена с целью исследования адсорбции ионов Fe(III) на смоле Dowex G-26(H) для расчета термодинамических и кинетических параметров этого процесса, необходимых для проектирования и эксплуатации сорбционных установок.

Материалы и методики эксперимента. Для сорбционных исследований подготовили монокомпонентные растворы на основе сульфата Fe(III) с концентрацией в пределах 5—200 мг·л⁻¹. Такие концентрации соответствуют концентрации металла в техногенных растворах.

Использованы химически чистые реагенты, такие как $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, серная и соляная кислоты, гидроксид натрия и др., а также катионообменная смола Dowex G-26(H) без дополнительной очистки.

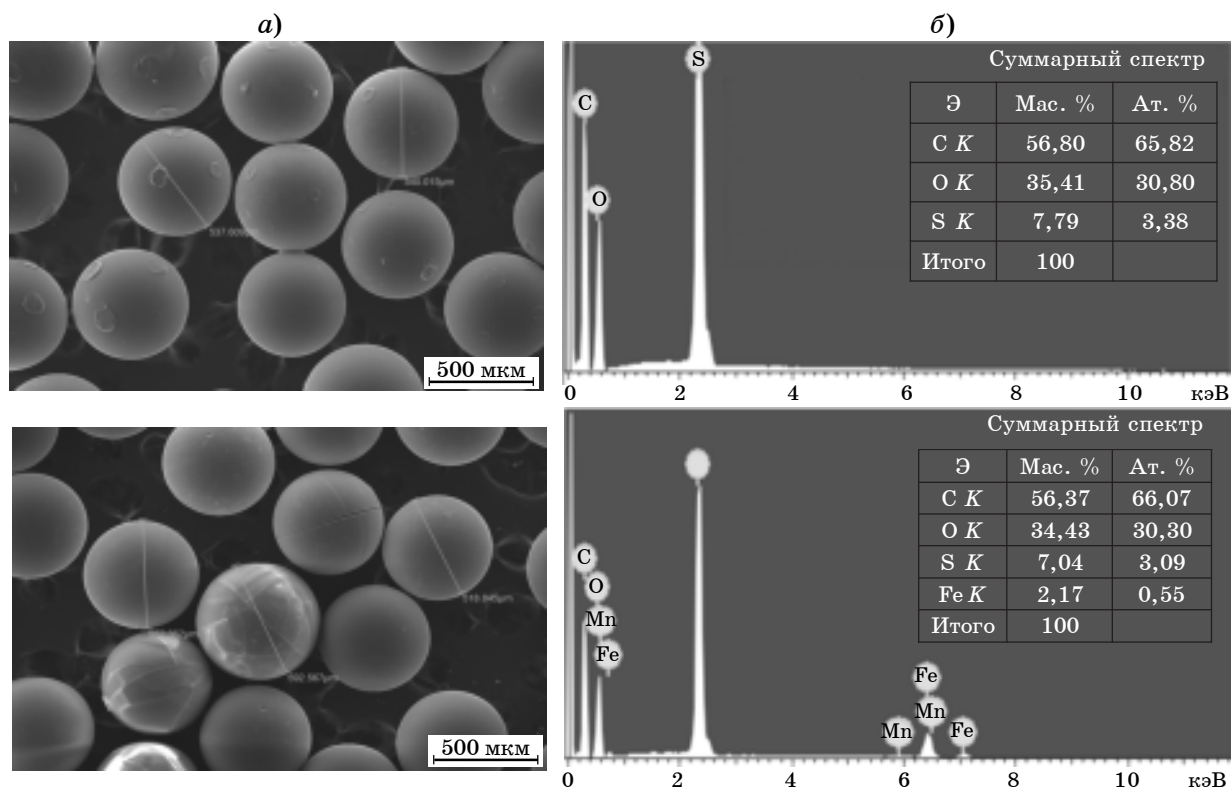
Смола Dowex G-26(H) относится к монофункциональным сильнокислотным катионитам полимеризационного типа, получена сульфохлорированием гранулированного сополимера стирола и дивинил бензола. Для ее активации компания-поставщик Sigma and Aldrich Co (США) применяла соляную кислоту. Основные показатели смолы Dowex G-26(H) приведены ниже:

Средний диаметр зерна, мм	0,6—0,7
Диапазон pH	0—14
Максимальная рабочая температура, °C	130
Содержание воды, %	45—52
Плотность частиц, г·мл ⁻¹	1,22
Ионная конверсия, %	99,7
Регенерант H_2SO_4 , %	1—10
Средний размер частиц, мкм	650±50

Характеристики исходной смолы Dowex G-26(H) и смолы, насыщенной катионом Fe^{3+} , получены по данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) (фиг. 1). После адсорбции наблюдается наличие полимерных нитей адсорбированных катионов Fe(III). По данным ЭДС анализа твердая фаза содержит, мас. %: С 56,37; О 34,43; S 7,04 и Fe 2,17.

Процесс адсорбции Fe(III) из растворов проводили в статических условиях на встряхивателе в течение времени, требуемого для установления адсорбционного равновесия. При этом определяли концентрацию Fe(III) до и после сорбции.

Данные для построения изотерм адсорбции Fe(III) при температурах, отличных от комнатной (30—40 °C), снимали в термостатированной установке, снабженной мешалкой. Навеску адсорбента массой от 0,05 до 0,5 г помещали в колбу Эрленмейера с 50 или 100 мл раствора Fe(III) известных концентрации и pH. Растворы перемешивали со скоростью 100 мин⁻¹ до установления адсорбционного равновесия; pH раствора регулировали 0,1 М серной кислотой или 0,1 М гидроксидом натрия. По окончании процесса сорбции растворы фильтровались и концентрация ионов Fe(III) в растворах контролировалась стандартными методами количествен-



Фиг. 1. Результаты анализов (а — СЭМ; б — ЭДС) исходной смолы Dowex G-26(H) до (верх) и после (низ) сорбции катионов Fe(III)

ного анализа. Погрешность измерения составляла 0,02 мг/л [18].

Статическую адсорбционную емкость сорбента ($Q_{\text{равн}}$, мг·л⁻¹) вычисляли по формуле:

$$Q_{\text{равн}} = (C_0 - C_{\text{равн}})V/m, \quad (1)$$

где C_0 , $C_{\text{равн}}$ — исходная и равновесная концентрации Fe(III) в растворе, мг·л⁻¹; V — объем раствора, л; m — навеска адсорбента, г.

Степень извлечения ω оценивали долей адсорбированного вещества, мас.%, относительно исходного

$$\omega = \frac{(C_0 - C_{\text{равн}})}{C_0} 100. \quad (2)$$

Для изучения адсорбционной способности сорбента по отношению к ионам Fe(III) строили изотермы и кинетические кривые адсорбции.

Для определения термодинамических параметров адсорбции ионов Fe(III) изотермы адсорбции получены при pH 3,5 и температурах 20 (комнатная), 30 и 40 °C (293, 303 и 313 K). Для каждой изотермы измеряли наклон кривой в точке с нулевой концент-

рацией сорбата по уравнению аппроксимации (изотерма Ленгмюра). Далее по температурной зависимости этого наклона рассчитывали энтропию и энтальпию адсорбции.

Для определения наиболее подходящей модели адсорбционного процесса использовались следующие линеаризованные уравнения изотерм сорбции, описывающие адсорбционное равновесие: изотерма Ленгмюра:

$$\frac{C_{\text{равн}}}{Q_{\text{равн}}} = \frac{1}{K_L Q_{\text{max}}} + \frac{C_{\text{равн}}}{Q_{\text{max}}}; \quad (3)$$

изотерма Фрейндлиха:

$$\lg Q_{\text{равн}} = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_{\text{равн}}, \quad (4)$$

где Q_{max} — максимальная адсорбционная емкость, мг·л⁻¹; K_L — константа равновесия Ленгмюра, связанная со свободной энергией адсорбции, л·мг⁻¹; $C_{\text{равн}}$ — равновесная концентрация адсорбата (иона Fe(III)) в растворе, мг·л⁻¹; $Q_{\text{равн}}$ — количество ионов Fe(III), адсорбированных единицей массы адсорбента, мг·л⁻¹; K_F — константа равновесия Фрейндлиха; n — эмпирическая константа.

Изотерма Ленгмюра означает, что свободная энергия адсорбции не зависит от степени заполнения поверхности, и предсказывает насыщение твердой поверхности ($Q_{\max} = Q_{\text{равн}}$) при монослойном покрытии адсорбата при высоких значениях $C_{\text{равн}}$ и линейную адсорбцию при низких значениях $C_{\text{равн}}$.

Результаты исследований и их обсуждение. Изотермы адсорбции. Влияние дозы адсорбента. К важным параметрам при определении эффективности адсорбционной емкости сорбента относится доза адсорбента. При исследовании влияния количества адсорбента на удаление ионов Fe(III) использовали разные его дозы $m_{\text{адс}}$ в диапазоне 0,05—0,5 г и pH 3,5 при исходной концентрации металла 100 мг·л⁻¹. Результаты проиллюстрированы на фиг. 2.

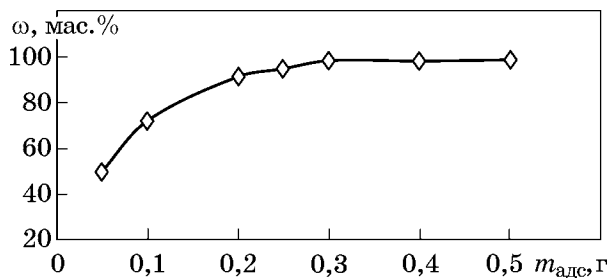
Видно, что адсорбция Fe(III), оцениваемая по степени извлечения ионов последнего, возрастает от 40 до 90% с увеличением дозы адсорбента в пределах 0,05—0,2 г. Дальнейшее ее увеличение на процесс сорбции не влияет.

Влияние длительности контакта. При исследовании этого важного параметра для оценки эффективности адсорбции ионов Fe(III) длительность контакта варьировали от 10 до 240 мин. Результаты исследования водного раствора с концентрацией металла 100 мг/л представлены на фиг. 3.

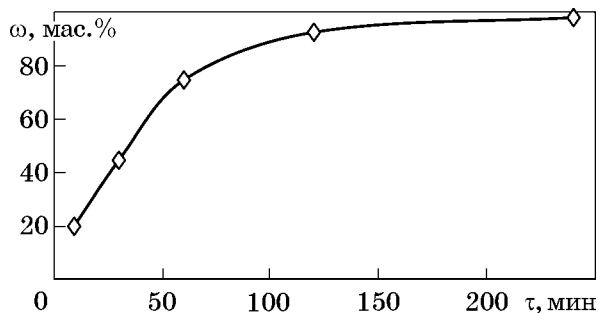
Из графика видно, что скорость адсорбции ионов Fe(III) на смоле очень высока и адсорбционное равновесие достигается в течение 2 ч. За это время сорбируется основное количество Fe(III). Достигнуто значение $\omega = 92,5\%$. При увеличении длительности контакта до 4 ч сорбировалось 98% Fe(III).

Зависимость степени адсорбции Fe(III) на смоле Dowex G-26 от pH среды. Установлено заметное влияние на сорбцию кислотности среды. Из результатов эксперимента, представленных на фиг. 4, следует, что адсорбционная способность возрастает с увеличением pH до 4,0. Максимальная адсорбция Fe(III) в статических условиях достигается при кислотности в пределах pH 2—4.

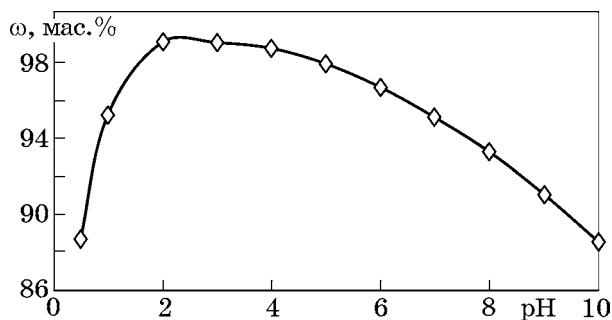
Влияние исходной концентрации Fe(III) на процесс адсорбции. Данное исследование выполняли при исходной концентрации Fe(III) в диапазоне 5—200 мг·л⁻¹ и pH 3,5. На фиг. 5 видно, что степень сорбции ионов железа уменьшается с увеличением их начальной концентрации в растворах. При относи-



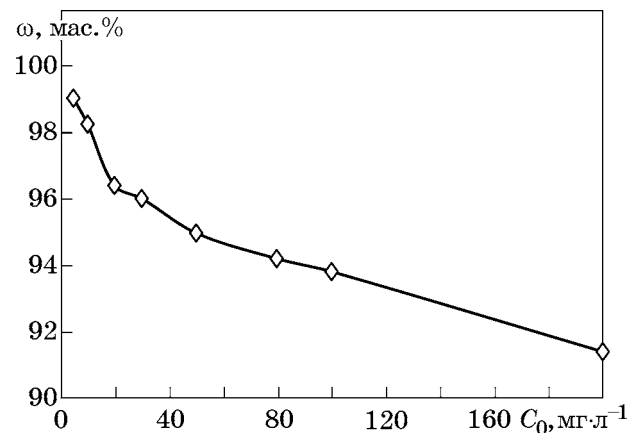
Фиг. 2. Влияние дозы адсорбента на эффективность сорбции Fe(III). Характеристика раствора: $C_0 = 100 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, pH 3,5, длительность контакта 120 мин, $t = 25^\circ\text{C}$, $V = 0,05 \text{ л}$



Фиг. 3. Эффективность сорбции Fe(III) в зависимости от длительности контакта со смолой в растворе с характеристиками: $C_0 = 100 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, pH 3,5, $m_{\text{адс}} = 0,2 \text{ г}$, $t = 25^\circ\text{C}$



Фиг. 4. Влияние pH раствора на эффективность сорбции Fe(III) адсорбентом Dowex G-26 ($C_0 = 100 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, длительность контакта 180 мин, доза адсорбента 0,2 г, объем раствора $V = 0,05 \text{ л}$, $t = 25^\circ\text{C}$)



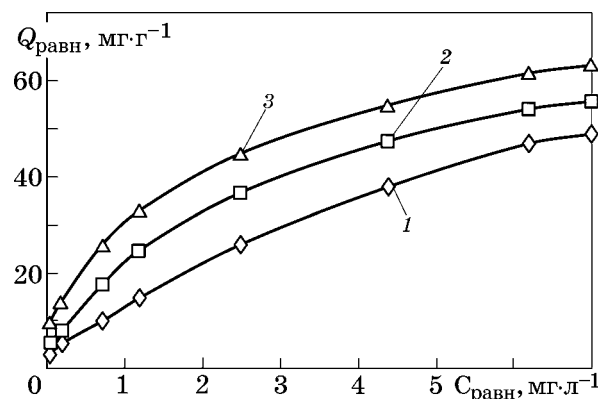
Фиг. 5. Влияние исходной концентрации ионов Fe(III) на эффективность сорбции ($m_{\text{адс}} = 0,2 \text{ г}$, $V = 100 \text{ мл}$, pH 3,5, $\tau = 1 \text{ ч}$)

тельно низких концентрациях ионов Fe(III) в растворе (5—30 мг·л⁻¹) и дозе адсорбента 2 г·л⁻¹ степень удаления Fe(III) достигает 99,02—96%.

Итак, проведенное исследование показало, что на эффективность сорбции существенное влияние оказывают pH среды, длительность контакта и начальная концентрация ионов Fe(III) в растворе.

Влияние температуры на процесс адсорбции. Влияние температуры на адсорбционный процесс сложное [19]. При ее повышении возрастает скорость диффузии молекул адсорбата как во внешний пограничный слой, так и во внутрь пор, в результате снижается вязкость раствора. Кроме того, изменение температуры влияет на равновесную емкость адсорбента для конкретного адсорбата. Влияние температуры исследовано при pH 3,5 и при трех ее значениях: 293 (комнатная), 303 и 313 К (фиг. 6). Из графиков на фиг. 6 видно, что количество сорбируемых ионов Fe(III) увеличивается с повышением температуры, т.е. адсорбционная емкость сорбента с повышением температуры возрастает.

Кинетические кривые адсорбции ионов Fe(III) на адсорбенте при разных температу-



Фиг. 6. Зависимость адсорбции ионов Fe(III) от равновесной концентрации раствора при температуре T , К: 1 — 293; 2 — 303; 3 — 313

рах позволили определить температурную зависимость константы равновесия Ленгмюра (K_L), максимальную адсорбционную емкость ($Q_{\max}$) и коэффициент детерминации (R^2) (табл. 1).

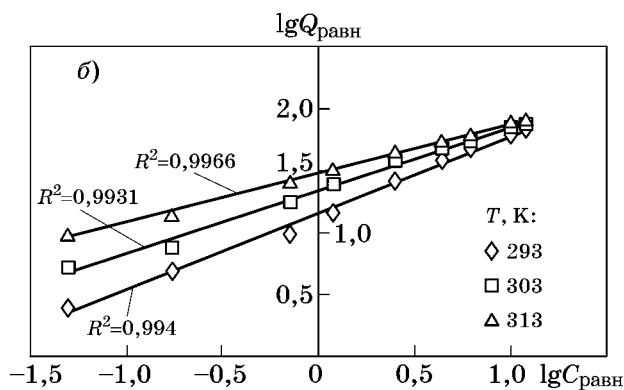
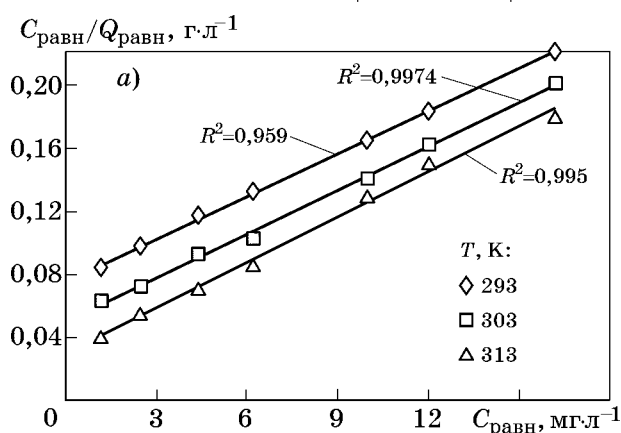
Изотермы хорошо аппроксимируются уравнением Ленгмюра. Значения $Q_{\max}$ и K_L рассчитывались графическим способом (фиг. 7, а). В линейных координатах тангенс угла наклона прямой равен $1/Q_{\max}$, а пересечение — $1/Q_{\max}K_L$.

Высокие значения коэффициентов детерминации (R^2), близкие единице (см. табл. 1),

Таблица 1

Зависимость значений констант изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха от температуры (адсорбент — смола Dowex G-26(H))

T , К	Константа Ленгмюра			Константа Фрейндлиха		
	$Q_{\max}$, мг·г ⁻¹	K_L , л·мг ⁻¹	R^2	K_F	$1/n$	R^2
293	166,6	0,08	0,959	14,49	0,6807	0,995
303	172,4	0,112	0,9974	24,6	0,5027	0,997
313	196,1	0,17	0,995	30,3	0,3995	0,959



Фиг. 7. Линейные графики изотерм адсорбции железа (III) адсорбентом Dowex G-26: а — изотермы Ленгмюра; б — изотермы Фрейндлиха

Таблица 2

Термодинамические параметры процесса адсорбции ионов Fe(III) на катионите Dowex G-26 при разных температурах и pH3,5

T, K	$K_{\text{адс}}$	$\Delta G^\circ, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta S^\circ, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\Delta H^\circ, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	R^2
293	13,328	-6,308	140,7	34,955	0,9963
303	19,308	-7,458	139,9		0,9963
313	33,34	-9,125	140,8		0,9963

свидетельствуют о том, что данные по адсорбции соответствуют моделям Ленгмюра и Фрейндлиха и хорошо координируются с тремя выбранными температурами. Однако, при температуре 20 °C получено, что значение R^2 по Фрейндлиху ($R^2 = 0,995$) больше по сравнению с коэффициентом детерминации по Ленгмюру ($R^2 = 0,959$). Следует отметить, что теоретически рассчитанная емкость насыщения адсорбента составляет 166,6—196,1 мг·л⁻¹ при разных температурах и зависит только от адсорбата, от его природы, а значения K_L составляют 0,08—0,17 л·мг⁻¹ и увеличиваются с повышением температуры, т.е. адсорбент обладает наибольшей адсорбционной способностью.

Значения интенсивности адсорбции получены непосредственно по наклону прямой Фрейндлиха, а адсорбционная емкость ($Q_{\text{равн}}$) рассчитана от точки пересечения линейного графика $\lg Q_{\text{равн}} - \lg C_{\text{равн}}$ (фиг. 7, б). Более высокое дробное значение ($1/n = 0,68 - 0,399$) означает, что на систему действуют большие адсорбционные силы [20] (см. табл. 1).

Термодинамические исследования. Чтобы ответить на вопрос: процесс адсорбции — самопроизвольный процесс или нет, выполнены термодинамические исследования. Изменения энтальпии (ΔH°), свободной энергии (ΔG°) и энтропии (ΔS°) для процесса адсорбции Fe(III) адсорбентом Dowex G-26(H) рассчитаны по следующим уравнениям:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{адс}}, \quad (5)$$

$$\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)/T. \quad (6)$$

Вначале вычисляются значения константы равновесия процесса адсорбции при разных температурах: $K_{\text{адс}} = Q_{\text{макс}}/K_L$. Например, для $T = 293 \text{ K}$ по данным табл. 1 получим $K_{\text{адс}} = 166,6 \cdot 0,08 = 13,328$ (табл. 2).

Из уравнений (5) и (6) можно получить зависимость константы равновесия адсорбции ($\ln K_{\text{адс}}$) от температуры ($1/T$):

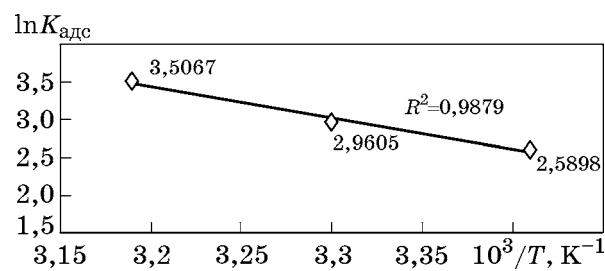
$$\ln K_{\text{адс}} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}. \quad (7)$$

Установив экспериментальную зависимость константы равновесия адсорбции ($\ln K_{\text{адс}}$) от ($1/T$), можно определить интегральную теплоту адсорбции, т.е. энтальпию ΔH° (фиг. 8). Аналитический способ расчета интегральной теплоты адсорбции основан на следующем уравнении:

$$\Delta H = \frac{RT_1 T_2 \ln(K_2/K_1)}{T_2 - T_1}. \quad (8)$$

Изменения свободной энергии (ΔG°) и энтропии (ΔS°) для процесса адсорбции ионов Fe(III) адсорбентом рассчитаны по уравнениям (5) и (6) (см. табл. 2).

Положительное значение ΔH° указывает на эндотермический характер адсорбционного процесса ($\Delta H^\circ = 34,955 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) и адсорбция ионов Fe(III) на смоле обусловлена в основном физическими силами. Из литературы [21] известно, что если значение ΔH° невелико (10—40 кДж·моль⁻¹), то можно говорить о физической адсорбции ионов, обусловленной физическими силами. Положи-



Фиг. 8. Зависимость константы равновесия адсорбции Fe(III) $K_{\text{адс}}$ от температуры

тельные значения энтропии ($\Delta S^\circ = 0,14$ кДж·моль⁻¹·К⁻¹) указывают на увеличение хаотичности на границе раздела твердое вещество/раствор при адсорбции. Отрицательные значения изменения свободной энергии ΔG° (от $-6,308$ до $-9,125$ кДж·моль⁻¹) указывают на самопроизвольный характер адсорбции. С повышением температуры значения свободной энергии уменьшаются. В табл. 2 обобщены полученные значения термодинамических параметров.

Выводы. 1. В результате исследования сорбции ионов Fe(III) из модельных растворов в статических условиях при разных температурах на катионите Dowex G-26(H) получены изотермы адсорбции. Изотермы адсорбции адекватно описываются уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха.

2. Показано, что максимальная адсорбционная емкость сорбента по отношению к ионам Fe(III) при комнатной температуре составила 166,6 мг·г⁻¹.

3. Изучены термодинамика и кинетика процесса сорбции и определены ее термодинамические и кинетические параметры. Термодинамические параметры (ΔG° , ΔH° , ΔS°) рассчитывали с использованием констант равновесия адсорбции, полученных на основе изотермы Ленгмюра. Показано, что адсорбция ионов Fe(III) на смоле протекает самопроизвольно и является эндотермическим процессом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gordan, B.W.H.Q. Guidelines for drinking organization water quality / B.W.H.Q. Gordan. — Geneva : Utah edition W.H.O., 2022. 614 p.
2. el-Sherif, I.Y. Removal of Mn(II) and Fe(II) ions from aqueous solution using precipitation and adsorption methods / I.Y. el-Sherif, N.A. Fathy, A.A. Nanna // J. Appl. Sci. Res. 2013. №9. P.233—239.
3. Касимов, А.Г. Сорбционная очистка растворов медно-никелевого производства с использованием ионитов «Pirolite» / А.Г. Касимов, Н.С. Арешина, И.Э. Мальц, Т.Р. Зинкович, М.А. Михайленко // Краткие сообщения. Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т.11. №5. С.689—692.
4. Pyrzynska, K. Comparative study of heavy metal ions sorption onto activated carbon, carbon nanotubes, and carbon-encapsulated magnetic nanoparticles / K. Pyrzynska, M. Bystrejewski // Colloids. Surt. A. Physicochem. Eng. Asp. 2010. Is.362. P.102—109.
5. Moreira, R.F.P.M. Removal of iron from water using adsorbent carbon / R.F.P.M. Moreira, V.S. Madeira, H.J. Sose, E. Humeres // Separat. Sci. Technol. 2004. V.39. № 2. P.271—285.
6. Mohammed, A.Z. Removal of iron and manganese from groundwater sources using nano-biosorbents / A.Z.

- Mohammed, D. Allahyar, A.S. Behrauz // Chem. Biol. Technol. Agriculture. 2022. V.9. №3. P.1—14.
7. Ostroski, L.C. The removal of Fe(III) ions by adsorption onto zeolite columns / L.C. Ostroski, M.A. de Barros, S.D. da Silva, J.H. Dantas, P.A. Arroyo // Ads. Sci. Technol. 2007. V.25. P.757—768.
8. Vasudevan, S. Removal of iron from drinking water by electrocoagulation : adsorption and kinetics studies / S. Vasudevan, I. Sayaraj, J. Lakshmi, G. Sozhan // Korean J. Chem. Eng. 2009. V.26. P.1058—1064. DOI : 10.1007/S11814-009-0176-9.
9. Das, B. Removal of iron from groundwater by ash / B. Das, P. Hazarika, G. Saikia, H. Kalita, D.C. Goswani, H.B. Das, R.K. Datta // J. Hazard. Mater. 2007. V.141. P.834—841.
10. Salimi, A.H. Total iron removal from aqueous solution by using modified clinoptilolite / A.H. Salimi, A. Shamshiri, E. Laberi, H. Bonakdari, A. Akhbari [et al.] // Ain. Shams Eng. J. 2022. V.13. Art.101495.
11. Pandova, I. A study of using natural sorbent to reduce iron cations from aqueous solutions / I. Pandova, M. Rimar, A. Panda, S. Vilcek, M. Kusnerova, M. Harnicarova // Intern. J. Environmental Res. Publik Health. 2020. May. V.17(10). P.3686.
12. Robinson-Lora, M.A. Efficient metal removal and neutralization of acid mine drainage by crab-shell chitin under batch and continuous-flow conditions / M.A. Robinson-Lora, R.A. Brennan // Bioresour Technol. 2009. V.100. P.5063—5071.
13. Cama, J. Disolution kinetics of synthetic zeolite NaP₁ and Hs implication to zeolite treatment of contaminated waters / J. Cama, C. Ayora, X. Querol, J. Gemor // Env. Sci. Technol. 2005. P.4871—4878.
14. Milonje, S. Sorption of ferric and ferrous ions on silica / S. Milonje, S.D. Cupic, L. Gerovic // Mater. Sci. Forum. 2006. V.518. P.67—72.
15. Nguyen, V.N. Copper recovery from low concentration waste solution using DOWEX G-26 resin / Nguyen V.N., Lee Ch., Sha M.K., Yoo K., Seong S. // Hydrometallurgy. 2009. P.97237—97242.
16. Chen, W. Recycle of vanadium from aluminium slag of ferrovanadium / Chen W., Liu T., Leb Ch. // IOP. Conf. Ser. : Mater. Sci. Eng. 2020. V.720. Art.012001.
17. Chen, W. Purification of lithium carbonate from sulphate solutions through hydrogenation using the DOWEX G-26 resin / Chen W., Lee C., Ho H. // Appl. Sci. 2018. V.8. P.2252.
18. Бахвалов, А.В. Методика ускоренного определения содержания железа в воде / А.В. Бахвалов // Проблемы современной науки и образования. 2015. № 11(41). С.65—69.
19. Khezami, L. Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons : kinetic and equilibrium studies / L. Khezami, R. Capart // J. Hazard Mater. 2005. V.31. Is.123(1—3). P.223—231
20. Reed, B.E. Modeling Cd adsorption in single and binary adsorbent (PAC) systems / B.E. Reed, M.R. Matsumoto // J. Environmen. Eng. 1993. V.119. №2. P.332—348.
21. Адсорбция на однородной твердой поверхности. Уравнение Ленгмюра : методические указания к выполнению расчетной лабораторной работы по дисциплинам «Поверхностные явления и дисперсные системы» и «Коллоидная химия» для студентов ИПР / сост. Е.В. Михеева. — Томск : Изд-во Томск. политех. ун-та. 2011. 36 с.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Virginie Suhonen см. Кузнецов Н.С.
 —Аббасова Н.И. см. Гейдаров А.А.
 —Агамирова А.С. см. Гончаров К.В.
Агафонов Д.Г., Садыхов Г.Б., Олюнина Т.В. Некоторые особенности дробного осаждения редкоземельных металлов и марганца из солянокислотных растворов карбонатом аммония 6
 —Акинина М.В. см. Волкова Е.Ф.
 —Александров А.А. см. Анучкин С.Н.
 —Александров А.А. см. Банных И.О.
 —Александров А.А. см. Филиппов К.С.
 —Алиханян А.А. см. Волкова Е.Ф.
 —Алымов М.И. см. Устюхин А.С.
 —Алышанлы Г.И. см. Гейдаров А.А.
 —Андреев В.А. см. Шелест А.Е.
 —Андреев Д.Е. см. Бусурина М.Л.
Анисонян К.Г., Копьев Д.Ю., Заблоцкая Ю.В., Олюнина Т.В., Садыхов Г.Б. Исследования солянокислотного разложения глинистых шламов кремнисто-титановых руд 1
 —Анисонян К.Г. см. Заблоцкая Ю.В.
 —Антипов В.И. см. Гулевский В.А.
Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В. Исследование взаимодействия экзогенных наночастиц оксида алюминия с оловом и сурьмой в расплавах кобальта. II. Поверхностное натяжение и плотность 1
Анучкин С.Н., Александров А.А., Филиппов К.С. Взаимодействие экзогенных наночастиц оксида циркония с оловом в жаропрочных никелевых сплавах 2
 —Анучкин С.Н. см. Филиппов К.С.
 —Аристова И.М. см. Гнесин Б.А.
 —Ашмарин А.А. см. Банных И.О.
 —Ашмарин А.А. см. Лукин Е.И.
 —Бабаева П.Г. см. Гейдаров А.А.
Бабенко А.А., Шартдинов Р.Р., Сметанников А.Н., Лобанов Д.А., Уполовникова А.Г. Построение диаграмм вязкости шлаков, содержащих оксиды хрома и бора, методом симплексных решений 3
 —Баикин А.С. см. Насакина Е.О.
 —Баикин А.С. см. Рохлин Л.Л.
 —Балаш П.В. см. Сказочкин А.В.
Балмаев Б.Г., Тужилин А.С., Ветчинкина Т.Н. Исследование двустадийного способа выщелачивания западно-африканских бокситов 2
Балмаев Б.Г., Тужилин А.С., Ветчинкина Т.Н., Заблоцкая Ю.В. Исследование возможности переработки каолиновых глин Суворовского месторождения с получением коагулянтов 5
Банных И.О., Ашмарин А.А., Бецофен С.Я., Лукин Е.И., Севальнев Г.С., Блинов Е.В., Александров А.А. Исследование влияния степени деформации при испытаниях на растяжение на текстуру, фазовый состав и остаточные напряжения в α - и γ -фазах стали ВНС9-Ш 4
 —Банных И.О. см. Лукин Е.И.
 —Банных И.О. см. Пенкин А.Г.
 —Белов Р.Д. см. Кусманов С.А.
 —Бережной Д.В. см. Петров И.А.
 —Бецофен С.Я. см. Банных И.О.
 —Бецофен С.Я. см. Лукин Е.И.
 —Бецофен С.Я. см. Петров Л.М.
 —Битков Г.А. см. Линников О.Д.
 —Блинов Е.В. см. Банных И.О.
 —Блинов Е.В. см. Лукин Е.И.
Бодрова Л.Е., Гойда Э.Ю., Шубин А.Б., Федорова О.М. Взаимодействие дисперсного кобальта с расплавом меди в условиях низкочастотной вибрации 6
 —Больших А.О. см. Кузнецова О.Г.
 —Бондаренко Г.Г. см. Боровицкая И.В.
 —Бондаренко Г.Г. см. Сказочкин А.В.
Боровицкая И.В., Демин А.С., Комолова О.А., Латышев С.В., Масляев С.А., Михайлова А.Б., Монахов И.С., Морозов Е.В., Пименов В.Н., Бондаренко Г.Г., Гайдар А.И., Логачев И.А., Матвеев Е.В. Влияние импульсных пучково-плазменных воздействий на структурные характеристики и механические свойства поверхностного слоя в сплаве Инконель 718 4
 —Бочвар Н.Р. см. Рыбальченко О.В.
 —Боярченко О.Д. см. Бусурина М.Л.
Бровман Т.В. Исследование прокатных холодильников при конвективном теплообмене 4
 —Брюквин В.А. см. Кузнецов Н.С.
 —Бурцев В.Т. см. Анучкин С.Н.
Бусурина М.Л., Боярченко О.Д., Захаров К.В., Андреев Д.Е., Морозов Ю.Г., Сычев А.Е. Синтез, структура и магнитные свойства сплава на основе 2Ni-Al-Mn 6
 —Быкадоров А.Н. см. Лукин Е.И.
 —Вдовиченко Р.А. см. Тамбовский И.В.
 —Ветчинкина Т.Н. см. Балмаев Б.Г.
 —Виноградов Л.В. см. Гулевский В.А.
 —Витязь П.А. см. Григорьева Т.Ф.
 —Власенко В.А. см. Лаченков С.А.
 —Внуков В.И. см. Гнесин Б.А.
 —Вознесенская Н.М. см. Севальнев Г.С.
Волкова Е.Ф., Дуюнова В.А., Мостяев И.В., Алиханян А.А., Акинина М.В. Структурные и фазовые изменения в образцах из плит сплава системы Al-Cu-Mg под воздействием коррозионной среды после эксплуатационного нагрева 5
 —Ворожева Е.Л. см. Лукин А.С.
 —Восмериков С.В. см. Григорьева Т.Ф.
 —Гайдар А.И. см. Боровицкая И.В.
 —Галкин В.И. см. Преображенский Е.В.
 —Галкин Е.В. см. Преображенский Е.В.
 —Галкин С.П. см. Гамин Ю.В.
Гамин Ю.В., Кин Т.Ю., Галкин С.П., Махмуд Альхадж Али А., Карашаев М.М., Падалко А.Г. Анализ эволюции микроструктуры сплава Co-28Cr-6Mo в процессе горячей деформации 6

- Ганиев И.Н., Ходжаназаров Х.М., Одиназода Х.О., Ходжаев Ф.К. Кинетика окисления свинцового баббита БЛи ($\text{PbSb}_{15}\text{Sn}_{10}\text{Li}$), модифицированного литием, в твердом состоянии 2
- Гейдаров А.А., Бабаева П.Г., Гулиева А.А., Алышанлы Г.И., Джаббарова З.А. Исследование адсорбции фосфат-ионов из алюминатных растворов нанокompозитом Fe-AU 4
- Гейдаров А.А., Аббасова Н.И., Джаббарова З.А., Ибрагимов А.А., Алышанлы Г.И. Кинетические и термодинамические исследования удаления ионов железа (III) из водных растворов смолой Dowex G-26(H) 6
- Гельчинский Б.Р. см. Окулов Р.А.
- Глухарева С.В. см. Попов Н.Н.
- Гнесин Б.А., Карпов М.И., Аристов И.М., Гнесин И.Б., Прохоров Д.В., Постнова Е.Ю., Внуков В.И., Желтякова И.С., Строганова Т.С. Эволюция дефектов при холодной прокатке низколегированных сплавов молибдена 5
- Гнесин И.Б. см. Гнесин Б.А.
- Гойда Э.Ю. см. Бодрова Л.Е.
- Головкин П.А. О технологических причинах появления бугорков на металлографических шлифах прутков из сплава МН45-ВП 5
- Гончаров К.В., Агамирова А.С., Садыхов Г.Б., Олюнина Т.В. Восстановительный обжиг черного титаномagnetитового концентрата месторождения Гремяха-Вырмес с получением титанованадиевого шлака и гранулированного металла 5
- Гордеева М.И. см. Петров Л.М.
- Горохов И.С. см. Кусманов С.А.
- Григорович К.В. см. Петров Л.М.
- Григорьева Т.Ф., Ковалёва С.А., Жорник В.И., Деяткина Е.Т., Восмериков С.В., Витязь П.А., Ляхов Н.З. Особенности структуры и свойств порошков механосинтезированных оловянных бронз и спеченных материалов на их основе 1
- Гриневиц Д.В., Митрофанов О.В., Яковлев Н.О., Гулина И.В., Князев Л.А., Монахов А.Д. Численно-экспериментальное исследование комбинированного влияния концентраторов напряжения типов отверстие и вмятина на механические свойства конструктивно-подобных образцов 1
- Гришин Е.Н. см. Попов Н.Н.
- Громов В.Е. см. Иванов Ю.Ф.
- Грязнов М.Ю. см. Копылов В.И.
- Гулевский В.А., Виноградов Л.В., Антипов В.И., Колмаков А.Г., Мирошкин Н.Ю., Гулевский В.В. Повышение эффективности и качества пропитки алюминиевым расплавом пористого углеродного материала посредством гальванической модификации его поверхности 1
- Гулевский В.В. см. Гулевский В.А.
- Гулиева А.А. см. Гейдаров А.А.
- Гулина И.В. см. Гриневиц Д.В.
- Деяткина Е.Т. см. Григорьева Т.Ф.
- Дементьев В.А., Лаченков С.А., Касьянов В.С., Кириллова В.М., Сдобырев В.В. Микролегированные сплавы молибдена для создания поверхностно-ионизационных эмиттеров 2
- Дементьев В.А. см. Лаченков С.А.
- Демин А.С. см. Боровицкая И.В.
- Джаббарова З.А. см. Гейдаров А.А.
- Добаткин С.В. см. Лукьянова Е.А.
- Добаткин С.В. см. Мартыненко Н.С.
- Добаткин С.В. см. Рыбальченко О.В.
- Добаткина Т.В. см. Лукьянова Е.А.
- Добаткина Т.В. см. Рохлин Л.Л.
- Дормидонтов Н.А. см. Насакина Е.О.
- Дрогобужская С.В. см. Локшин Э.П.
- Дружинина М.Э. см. Севальнёв Г.С.
- Дудко В.А. см. Юрьев Б.П.
- Дуюнова В.А. см. Волкова Е.Ф.
- Дуюнова В.А. см. Леонов А.А.
- Ермишкин В.А. см. Михайлов Д.Л.
- Желтякова И.С. см. Гнесин Б.А.
- Жорник В.И. см. Григорьева Т.Ф.
- Жучков Д.В. см. Пумпянский Д.А.
- Заблоцкая Ю.В., Анисонян К.Г., Садыхов Г.Б., Копьев Д.Ю., Литвинова И.С. Изучение кинетических закономерностей сернокислотного выщелачивания шлама кварц-лейкокситовых песчаников 6
- Заблоцкая Ю.В. см. Анисонян К.Г.
- Заблоцкая Ю.В. см. Балмаев Б.Г.
- Захаров К.В. см. Бусурина М.Л.
- Зеленский В.А. см. Устюхин А.С.
- Зуфман В.Ю. см. Ковалев И.А.
- Ибрагимов А.А. см. Гейдаров А.А.
- Иванов Ю.Ф., Порфирьев М.А., Громов В.Е., Крюков Р.Е., Шлярова Ю.А. Структурно-фазовые состояния в головке рельсов специального назначения после длительной эксплуатации 6
- Кадыров Р.У. см. Севальнёв Г.С.
- Каплан М.А. см. Кузнецова О.Г.
- Каплан М.А. см. Насакина Е.О.
- Карашаев М.М. см. Гамин Ю.В.
- Карелин Р.Д. см. Шелест А.Е.
- Карпов М.И. см. Гнесин Б.А.
- Касьянов В.С. см. Дементьев В.А.
- Кин Т.Ю. см. Гамин Ю.В.
- Кириллова В.М. см. Дементьев В.А.
- Кириллова В.М. см. Лаченков С.А.
- Китай А.Г. см. Линников О.Д.
- Князев Л.А. см. Гриневиц Д.В.
- Ковалев Д.Ю. см. Устюхин А.С.
- Ковалев И.А., Кочанов Г.П., Львов Л.О., Зуфман В.Ю., Огарков А.И., Шорников Д.П., Тарасов Б.А., Коновалов А.А., Шокодько А.В., Стрельникова С.С., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Кинетика высокотемпературной нитридации сплавов на основе Zr-U 3
- Ковалёва С.А. см. Григорьева Т.Ф.
- Козлова Н.А. см. Копылов В.И.
- Колмаков А.Г. см. Гулевский В.А.
- Колмаков А.Г. см. Насакина Е.О.
- Комолова О.А. см. Боровицкая И.В.
- Коновалов А.А. см. Ковалев И.А.
- Конушкин С.В. см. Кузнецова О.Г.
- Конушкин С.В. см. Насакина Е.О.

- Копылов В.И., Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Грязнов М.Ю., Шотин С.В., Сметанина К.Е., Табачкова Н.Ю.** Исследование прочности, релаксационной и коррозионной стойкости ультрамелкозернистой аустенитной стали 08X18H10T, полученной методом РКУ-прессования. I. Исследование микроструктуры и прочности 4
- Копылов В.И., Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Козлова Н.А., Чегуров М.К., Мелехин Н.В.** Исследование прочности, релаксационной и коррозионной стойкости ультрамелкозернистой аустенитной стали 08X18H10T, полученной методом РКУ-прессования. II. Исследование релаксационных свойств и стойкости против межкристаллитной коррозии 5
- Копылов В.И., Чувильдеев В.Н., Грязнов М.Ю., Шотин С.В., Нохрин А.В., Лихницкий К.В., Чегуров М.К., Пирожникова О.Э.** Исследование прочности, релаксационной и коррозионной стойкости ультрамелкозернистой аустенитной стали 08X18H10T, полученной методом РКУ-прессования. III. Деформационное поведение при повышенных температурах 6
- Копьев Д.Ю. см. Анисонян К.Г.
—Копьев Д.Ю. см. Заблоцкая Ю.В.
—Кораблева С.С. см. Кусманов С.А.
—Костина В.С. см. Костина М.В.
- Костина М.В., Ригина Л.Г., Костина В.С., Кудряшов А.Э., Федорцов Р.С.** Расчетная оценка растворимости азота и фазового состава в стали на основе Fe-13% Cr при ее дополнительном легировании (Mn, Mo, V, Nb) 2
- Костылева А.А. см. Попов Н.Н.
—Кочанов Г.П. см. Ковалев И.А.
—Крашанинин В.А. см. Окулов Р.А.
—Крит Б.Л. см. Тамбовский И.В.
—Крюков Р.Е. см. Иванов Ю.Ф.
—Кудряшов А.Э. см. Костина М.В.
- Кузнецов Н.С., Virginie Suhonen, Набойченко С.С., Мамяченков С.В., Нафталъ М.Н., Брюквин В.А.** Разработка и внедрение эффективного способа управления распределением селена в технологии сульфатного выщелачивания плавильных продуктов на предприятии «Norilsk nickel HARJAVALTA OY» 2
- Кузнецова О.Г., Левин А.М., Конушкин С.В., Цыбин О.И., Больших А.О.** Электрохимическая переработка отходов тяжелых вольфрамовых сплавов в растворах карбоната аммония 1
- Кузнецова О.Г., Левин А.М., Больших А.О., Левчук О.М., Каплан М.А.** Исследование удельной электропроводности ренийсодержащих растворов карбоната аммония и расчет ее энергии активации 5
- Кулагин С.П. см. Михайлов Д.Л.
- Кусманов С.А., Тамбовский И.В., Мухачева Т.Л., Белов Р.Д., Горохов И.С., Никифоров Р.В., Кораблева С.С., Кусманова И.А.** Электролитно-плазменное модифицирование стальной и титановой поверхностей комбинированием катодного азотирования и анодного полирования 3
- Кусманов С.А. см. Тамбовский И.В.
—Кусманова И.А. см. Кусманов С.А.
—Ладьянов В.И. см. Овчаренко П.Г.
- Латышев С.В. см. Боровицкая И.В.
- Лаченков С.А., Власенко В.А., Кириллова В.М., Дементьев В.А., Сдобырев В.В.** Критические плотности тока в магнитных сверхпроводниках $Du_{1-x}Er_xRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ ($x = 0,2; 0,4$) 2
- Лаченков С.А. см. Дементьев В.А.
—Левин А.М. см. Кузнецова О.Г.
—Левчук О.М. см. Кузнецова О.Г.
- Леонов А.А., Дуюнова В.А., Трофимов Н.В., Уридия З.П., Мухина И.Ю.** Исследование влияния режимов термической обработки на структуру и свойства пожаробезопасного литейного магниевого сплава системы Mg-P3M-Zr 1
- Линников О.Д., Китай А.Г., Битков Г.А.** Об образовании настывей при автоклавном окислительном выщелачивании концентратов упорных сульфидных золотосодержащих руд 4
- Литвинова И.С. см. Заблоцкая Ю.В.
—Лихницкий К.В. см. Копылов В.И.
—Лобанов Д.А. см. Бабенко А.А.
—Логачев И.А. см. Боровицкая И.В.
- Локшин Э.П., Тареева О.А., Дрогобужская С.В.** Исследование разложения эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии в азотно- и солянокислотных средах 2
- Локшин Э.П., Тареева О.А.** Переработка титаномagnetитового концентрата методом сорбционной конверсии 4
- Лукин А.С., Феоктистова А.С., Ворожева Е.Л., Сметанин К.С., Шифрин И.Н., Мурысёв В.А., Соменов С.А.** Содержание общего кислорода в жидкой стали как критерий оценки неметаллических включений в трубных сталях 3
- Лукин Е.И., Ашмарин А.А., Банных И.О., Бецефен С.Я., Блинов Е.В., Севальнев Г.С., Черненко Д.В., Быкадоров А.Н.** Исследование влияния величины обжатия при холодной прокатке на фазовый состав, текстуру и остаточные напряжения в стали 20X15АНЗМД2 6
- Лукин Е.И. см. Банных И.О.
- Лукьянова Е.А., Рохлин Л.Л., Добаткина Т.В., Тарытина И.Е., Мартыненко Н.С., Рыбальченко О.В., Темралиева Д.Р., Страумал П.Б., Добаткин С.В., Овчинникова О.А.** Структура и механические свойства деформированных сплавов Mg-Sm-Tb-Zr 5
- Лукьянова Е.А. см. Мартыненко Н.С.
—Лукьянова Е.А. см. Рохлин Л.Л.
—Лукьянова Е.А. см. Рыбальченко О.В.
—Львов Л.О. см. Ковалев И.А.
—Ляхов Н.З. см. Григорьева Т.Ф.
- Мальцева А.Н. см. Пумпянский Д.А.
—Мамяченков С.В. см. Кузнецов Н.С.
- Манашев И.Р.** Изучение возможности переработки отсеков феррованадия в режиме горения 3
- Мартыненко Н.С., Темралиева Д.Р., Лукьянова Е.А., Рыбальченко О.В., Рыбальченко Г.В., Огарков А.И., Тарытина И.Е., Юсупов В.С., Добаткин С.В.** Влияние ротационнойковки на структуру, механические и коррозионные свойства сплава Mg-1,1% Zn-1,7% Dy 3
- Мартыненко Н.С. см. Лукьянова Е.А.
—Мартыненко Н.С. см. Рыбальченко О.В.
—Масляев С.А. см. Боровицкая И.В.

- Матвеев Е.В. см. Боровицкая И.В.
 —Махмуд Альхадж Али А. см. Гамин Ю.В.
 —Мелехин Н.В. см. Копылов В.И.
 —Мельникова А.А. см. Насакина Е.О.
 —Миляев И.М. см. Устюхин А.С.
 —Минина Н.А. см. Михайлов Д.Л.
 —Минина Н.А. см. Пенкин А.Г.
 —Мирошкин Н.Ю. см. Гулевский В.А.
 —Митрофанов О.В. см. Гриневич Д.В.
- Михайлов Д.Л., Ермишкин В.А., Минина Н.А., Кулагин С.П.** Исследование кинетических характеристик твердофазного превращения сплавов Х30Н60М9 и Х23Н65М13 в температурном интервале 500—650 °С по данным термогравиметрического анализа 5
- Михайлова А.Б. см. Боровицкая И.В.
 —Михайлова А.В. см. Насакина Е.О.
 —Мокрушина М.И. см. Овчаренко П.Г.
 —Монахов А.Д. см. Гриневич Д.В.
 —Монахов И.С. см. Боровицкая И.В.
 —Морозов В.И. см. Тамбовский И.В.
 —Морозов Е.В. см. Боровицкая И.В.
 —Морозов Ю.Г. см. Бусурина М.Л.
 —Мостяев И.В. см. Волкова Е.Ф.
 —Мурсыев В.А. см. Лукин А.С.
 —Мухачева Т.Л. см. Кусманов С.А.
 —Мухачева Т.Л. см. Тамбовский И.В.
 —Мухина И.Ю. см. Леонов А.А.
- Набойченко С.С. см. Кузнецов Н.С.
- Насакина Е.О., Сударчикова М.А., Баикин А.С., Мельникова А.А., Михайлова А.В., Дормидонтов Н.А., Прокофьев П.А., Конушкин С.В., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г.** Влияние отжига на структуру поверхностных слоев диоксида церия, полученных методом магнетронного распыления 6
- Нафтали М.Н. см. Кузнецов Н.С.
 —Никифоров Р.В. см. Кусманов С.А.
 —Нохрин А.В. см. Копылов В.И.
- Овчаренко П.Г., Чекмышев К.Э., Мокрушина М.И., Ладьянов В.И.** О кристаллизации карбида титана из расплавов триады железа 1
- Овчинникова О.А. см. Лукьянова Е.А.
 —Огарков А.И. см. Ковалев И.А.
 —Огарков А.И. см. Мартыненко Н.С.
 —Огарков А.И. см. Рыбальченко О.В.
 —Одиназода Х.О. см. Ганиев И.Н.
- Окулов Р.А., Крашанинин В.А., Гельчинский Б.Р., Ремпель А.А.** Влияние силы тяжести на движение частиц титанового порошка в плазменном потоке 3
- Олюнина Т.В. см. Агафонов Д.Г.,
 —Олюнина Т.В. см. Анисонян К.Г.
 —Олюнина Т.В. см. Гончаров К.В.
- Падалко А.Г. см. Гамин Ю.В.
 —Палёнов И.Р. см. Тамбовский И.В.
 —Палтиевич А.Р. см. Преображенский Е.В.
- Пенкин А.Г., Банных И.О., Минина Н.А., Теплов А.О.** Исследование механизмов разрушения стали 09Г2С методом акустической эмиссии 3
- Перкас М.М. см. Шелест А.Е.
- Петров И.А., Бережной Д.В.** Влияние РЗЭ на процесс кристаллизации силумина заэвтекктического типа 5
- Петров Л.М., Григорович К.В., Бецофен С.Я., Смирнова А.Н., Спрыгин Г.С., Гордеева М.И.** Оценка эффективности воздействия плазменных потоков на поверхность стали 30ХГСА при нанесении электродуговых вакуумных ионно-плазменных покрытий 1
- Пименов В.Н. см. Боровицкая И.В.
 —Пирожникова О.Э. см. Копылов В.И.
- Поварова Кира Борисовна** (к 90-летию со дня рождения) 5
- Попов В.Н., Черепанов А.Н.** Численное моделирование лазерной сварки пористой и монолитной титановых пластин 1
- Попов Н.Н., Пресняков Д.В., Гришин Е.Н., Сысоева Т.И., Глухарева С.В., Рыжов И.С., Костылева А.А.** Влияние условий наведения деформации на структурно-фазовое состояние и термомеханические характеристики свойств сплава Ni_{49,5}Ti₄₈Hf_{2,5} с высокотемпературным эффектом памяти формы 2
- Попов Н.Н., Пресняков Д.В., Рыжов И.С., Костылева А.А.** Влияние термической обработки на механические и термомеханические характеристики сплава Ti₅₀Pd₃₀Ni₂₀ с высокотемпературным эффектом памяти формы 6
- Порфирьев М.А. см. Иванов Ю.Ф.
 —Постнова Е.Ю. см. Гнесин Б.А.
- Преображенский Е.В., Галкин В.И., Палтиевич А.Р., Галкин Е.В.** Применение искусственного интеллекта для анализа процесса изготовления лейнера 1
- Пресняков Д.В. см. Попов Н.Н.
 —Прокофьев П.А. см. Насакина Е.О.
 —Прохоров Д.В. см. Гнесин Б.А.
 —Пруцков М.Е. см. Рыбальченко О.В.
- Пумпянский Д.А., Пышминцев И.Ю., Хаткевич В.М., Мальцева А.Н., Жучков Д.В.** Особенности формирования прочностных характеристик труб из массовых марок нержавеющей стали аустенитного класса при комнатной и повышенных температурах 2
- Пумпянский Д.А., Пышминцев И.Ю., Хаткевич В.М., Худнев А.А.** Водородное охрупчивание трубных сталей 3
- Пышминцев И.Ю. см. Пумпянский Д.А.
- Рааб А.Г. см. Рыбальченко О.В.
 —Ремпель А.А. см. Окулов Р.А.
 —Ригина Л.Г. см. Костина М.В.
 —Рогачев С.О. см. Шелест А.Е.
 —Романенко Д.Н. см. Севальнёв Г.С.
- Рохлин Л.Л., Лукьянова Е.А., Добаткина Т.В., Тарытина И.Е., Баикин А.С.** Влияние ротационнойковки на структуру и свойства магниевых сплавов системы Mg-Y-Gd-Zr 2
- Рохлин Л.Л. см. Лукьянова Е.А.
 —Рыбальченко Г.В. см. Мартыненко Н.С.
 —Рыбальченко Г.В. см. Рыбальченко О.В.
- Рыбальченко О.В., Мартыненко Н.С., Рыбальченко Г.В., Табачкова Н.Ю., Лукьянова Е.А., Темралиева Д.Р., Тарытина И.Е., Пруцков М.Е., Огарков А.И., Рааб А.Г., Бочвар Н.Р., Добат-**

- кин С.В. Влияние равноканального углового прессования и последующего старения на структуру и механические свойства сплавов Al-Mg₂Si с добавками переходных металлов 4
- Рыбальченко О.В. см. Лукьянова Е.А.
- Рыбальченко О.В. см. Мартыненко Н.С.
- Рыжов И.С. см. Попов Н.Н.
- Садыхов Г.Б. см. Агафонов Д.Г.
- Садыхов Г.Б. см. Анисонян К.Г.
- Садыхов Г.Б. см. Гончаров К.В.
- Садыхов Г.Б. см. Заблочная Ю.В.
- Самойлова И.И. см. Севальнёв Г.С.
- Самохин А.В. см. Анучкин С.Н.
- Сдобырев В.В. см. Дементьев В.А.
- Сдобырев В.В. см. Лаченков С.А.
- Севальнёв Г.С., Дружинина М.Э., Вознесенская Н.М., Романенко Д.Н., Самойлова И.И., Кадыров Р.У. Структурные изменения поверхностных слоев при испытании на изнашивание высокопрочной аустенитной стали ВНС-53 4
- Севальнёв Г.С. см. Банных И.О.
- Севальнёв Г.С. см. Лукин Е.И.
- Севостьянов М.А. см. Насакина Е.О.
- Семенов А.П., Цыренов Д.Б.-Д., Семенова И.А. Синтез нанокompозитных покрытий TiN-Cu на принципе сопряжения процессов вакуумно-дугового испарения, магнетронного распыления и распыления ионным пучком 2
- Семенова И.А. см. Семенов А.П.
- Сергиенко К.В. см. Насакина Е.О.
- Сказочкин А.В., Бондаренко Г.Г., Балаш П.В. Метод локальной маркировки металлической поверхности с помощью ультрадисперсных частиц минералов 3
- Сметанин К.С. см. Лукин А.С.
- Сметанина К.Е. см. Копылов В.И.
- Сметанников А.Н. см. Бабенко А.А.
- Смирнова А.Н. см. Петров Л.М.
- Солнцев К.А. см. Ковалев И.А.
- Сомов С.А. см. Лукин А.С.
- Спрыгин Г.С. см. Петров Л.М.
- Страумал П.Б. см. Лукьянова Е.А.
- Стрельникова С.С. см. Ковалев И.А.
- Строганова Т.С. см. Гнесин Б.А.
- Сударчикова М.А. см. Насакина Е.О.
- Суминов И.В. см. Тамбовский И.В.
- Сысоева Т.И. см. Попов Н.Н.
- Сычев А.Е. см. Бусурина М.Л.
- Табачкова Н.Ю. см. Копылов В.И.
- Табачкова Н.Ю. см. Рыбальченко О.В.
- Тамбовский И.В., Кусманов С.А., Мухачева Т.Л., Крит Б.Л., Суминов И.В., Хмыров Р.С., Палёнов И.Р., Вдовиченко Р.А., Морозов В.И. Повышение твердости и износостойкости технического титана анодной электролитно-плазменной цементацией 3
- Тамбовский И.В. см. Кусманов С.А.
- Тарасов Б.А. см. Ковалев И.А.
- Тареева О.А. см. Локшин Э.П.
- Тарытина И.Е. см. Лукьянова Е.А.
- Тарытина И.Е. см. Мартыненко Н.С.
- Тарытина И.Е. см. Рохлин Л.Л.
- Тарытина И.Е. см. Рыбальченко О.В.
- Темралиева Д.Р. см. Лукьянова Е.А.
- Темралиева Д.Р. см. Мартыненко Н.С.
- Темралиева Д.Р. см. Рыбальченко О.В.
- Теплов А.О. см. Пенкин А.Г.
- Трофимов Н.В. см. Леонов А.А.
- Тужилин А.С. см. Балмаев Б.Г.
- Уполовникова А.Г. см. Бабенко А.А.
- Уридия З.П. см. Леонов А.А.
- Устюхин А.С., Зеленский В.А., Миляев И.М., Алымов М.И., Ковалев Д.Ю., Шустов В.С. Исследование магнитных гистерезисных свойств изотропных магнитотвердых сплавов системы Fe-Cr-Co, легированных вольфрамом 4
- Федорова О.М. см. Бодрова Л.Е.
- Федорцов Р.С. см. Костина М.В.
- Феоктистова А.С. см. Лукин А.С.
- Филиппов К.С., Анучкин С.Н., Александров А.А. Исследование объемных и поверхностных свойств расплавов никеля, содержащих примесь олова 6
- Филиппов К.С. см. Анучкин С.Н.
- Хаткевич В.М. см. Пумпянский Д.А.
- Хмыров Р.С. см. Тамбовский И.В.
- Ходжаев Ф.К. см. Ганиев И.Н.
- Ходжаназаров Х.М. см. Ганиев И.Н.
- Худнев А.А. см. Пумпянский Д.А.
- Цыбин О.И. см. Кузнецова О.Г.
- Цыренов Д.Б.-Д. см. Семенов А.П.
- Чегуров М.К. см. Копылов В.И.
- Чекмышев К.Э. см. Овчаренко П.Г.
- Черепанов А.Н. см. Попов В.Н.
- Черненко Д.В. см. Лукин Е.И.
- Чернявский А.С. см. Ковалев И.А.
- Чувильдеев В.Н. см. Копылов В.И.
- Шартдинов Р.Р. см. Бабенко А.А.
- Шелест А.Е., Юсупов В.С., Рогачев С.О., Андреев В.А., Карелин Р.Д., Перкас М.М. Изучение дополнительной возможности воздействия упругопластической знакопеременной деформации на свойства металлических материалов при их обработке на роликоправильной машине 1
- Шелест Анатолий Ефимович (к 90-летию со дня рождения) 4
- Шифрин И.Н. см. Лукин А.С.
- Шлярова Ю.А. см. Иванов Ю.Ф.
- Шокодько А.В. см. Ковалев И.А.
- Шорников Д.П. см. Ковалев И.А.
- Шотин С.В. см. Копылов В.И.
- Шубин А.Б. см. Бодрова Л.Е.
- Шустов В.С. см. Устюхин А.С.
- Юрьев Б.П., Дудко В.А. Разработка методик и экспериментальных установок для определения теплоемкости железорудных материалов 5
- Юсупов В.С. см. Мартыненко Н.С.
- Юсупов В.С. см. Шелест А.Е.
- Яковлев Н.О. см. Гриневич Д.В.



ДОРОГИЕ ЧИТАТЕЛИ!

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

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

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

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

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

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

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

Подписано к печати 01.11.2023 г. Дата выхода в свет 22.11.2023 г. Формат 60×88¹/₈
Усл.печ.л. 13,44 Уч.-изд.л. 13,75 Тираж 21 экз. Бесплатно Зак.29

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