

ISSN 0869-5733



Институт
металлургии и материаловедения
им. А. А. Байкова

МЕТАЛЛЫ

2023 5





ISSN 0869-5733

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

МЕТАЛЛЫ

2023 **5**



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

№5

СЕНТЯБРЬ—ОКТАБРЬ • 2023

Журнал основан

в январе 1959 года.

Выходит 6 раз в год

Москва • „ЭЛИЗ“

Москва • ООО „Объединенная редакция“

СОДЕРЖАНИЕ

- Гончаров К.В., Агамирова А.С., Садыхов Г.Б., Олюнина Т.В.** Восстановительный обжиг черного титаномагнетитового концентрата месторождения Гремяха-Вырмес с получением титанованадиевого шлака и гранулированного металла 3
- Балмаев Б.Г., Тужилин А.С., Ветчинкина Т.Н., Заблочкая Ю.В.** Исследование возможности переработки каолиновых глин Суворовского месторождения с получением коагулянтов 10
- 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 15
- Петров И.А., Бережной Д.В.** Влияние РЗЭ на процесс кристаллизации силумина заэвтектического типа 23
- 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... 33
- 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 44
- Гнесин Б.А., Карпов М.И., Аристова 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 60
- Головкин П.А.** О технологических причинах появления бугорков на металлографических шлифах прутков из сплава МН45-ВП 71
- 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 76
- 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 85
- Юрьев Б.П., Дудко В.А.** Разработка методик и экспериментальных установок для определения теплоемкости железорудных материалов 93
- Поварова Кира Борисовна** (к 90-летию со дня рождения) 102

УДК 669.295.3

ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ОБЖИГ ЧЕРНОВОГО ТИТАНОМАГНЕТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГРЕМЯХА-ВЫРМЕС С ПОЛУЧЕНИЕМ ТИТАНОВАНАДИЕВОГО ШЛАКА И ГРАНУЛИРОВАННОГО МЕТАЛЛА¹

©2023 г. К.В. Гончаров, А.С. Агамирова, Г.Б. Садыхов, Т.В. Олюнина

*ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (ИМЕТ) РАН,
Москва**E-mail: goncharov-imet@mail.ru**Поступила в редакцию 1 марта 2023 г.**После доработки 5 мая 2023 г. принята к публикации 16 мая 2023 г.*

Приведены результаты исследований по восстановительному обжигу черного титаномагнетитового концентрата месторождения Гремяха-Вырмес. Восстановительный обжиг брикетированной шихты проводили на угольной подложке с получением гранулированного металла и титанованадиевого шлака, пригодного для последующей гидрометаллургической переработки с извлечением титана и ванадия. Исследования по восстановительному обжигу выполняли в интервале температур 1450—1500 °С при разных расходах твердого восстановителя — кокса. Изучено влияние содержания кокса в смеси и температуры восстановления на состав получаемого титанованадиевого шлака. В результате твердофазного восстановления черного титаномагнетитового концентрата установлены оптимальные условия получения пригодного для дальнейшей переработки титанованадиевого шлака.

Ключевые слова: титаномагнетит; месторождение Гремяха-Вырмес; восстановление; титанованадиевый шлак; титан; пентаоксид ванадия; аносовит; гранулированный металл.

Россия по запасам титана занимает второе место в мире после Китая. Значительная часть запасов титана представлена титаномагнетитами. Титаномагнетит — минерал сложного состава, представляющий собой структуру распада первичного гомогенного высокотемпературного твердого раствора с выделением при снижении температуры самостоятельных фаз, располагающихся в магнетитовой матрице. В титаномагнетите месторождения Гремяха-Вырмес выделившимися фазами являются пластинчатые шпинель $MgAl_2O_4$ и ильменит $FeTiO_3$ [1].

Юго-восточный участок массива Гремяха-Вырмес, расположенный в центральной части Мурманской области, считается одним из крупнейших в России месторождений титаномагнетитовых и ильменитовых руд. На участке выявлены шесть рудных тел с общими прогнозными запасами около 87

млн. т руды при среднем содержании диоксида титана 13,4% [2—4]. Из руд данного месторождения при обогащении получают кондиционный ильменитовый и черновой титаномагнетитовый концентраты [5]. В настоящее время разработка этого месторождения признана нецелесообразной, так как отсутствует эффективный способ переработки титаномагнетитового концентрата с извлечением железа, ванадия и титана.

Современная промышленная переработка титаномагнетитовых концентратов в мире осуществляется двумя способами: пирометаллургическим и гидрометаллургическим.

В гидрометаллургическом способе предполагаются предварительный обжиг титаномагнетитов с реакционными щелочными добавками, водное выщелачивание огарка с извлечением ванадия в раствор, осаждение его из раствора в виде ванадата или поливанадата аммония, прокалку ванадатов с получением пентаоксида ванадия. Этот способ может в принципе применяться ко многим

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

рудам, однако он экономически эффективен только для переработки сырья с повышенным содержанием ванадия [6, с.42—47], а также при использовании твердого остатка в качестве железорудного сырья. Гидрометаллургический способ имеет ряд недостатков, к которым относятся большие материальные потоки и образование жидких отходов. Помимо этого при высоком содержании титана использование твердых остатков как железорудного сырья становится проблематичным.

Наиболее распространена пирометаллургическая переработка титаномагнетитов, которая осуществляется по двум схемам — коксодоменной (доменная плавка) и бескоксовой (электроплавка) [7—9]. Доменная плавка титаномагнетитов хорошо отработана для руд, содержащих до 4% TiO_2 . При более высоком содержании TiO_2 применяется электроплавка, однако этот способ довольно дорогостоящий и энергоемкий. Оба способа используются для выплавки ванадиевого чугуна, при этом титан безвозвратно теряется с низкотитанистыми отвальными шлаками.

В ИМЕТ РАН на базе фундаментальных исследований разработаны научные основы и технологические решения комплексной переработки титаномагнетитов с получением природнолегированной качественной стали и извлечением ванадия и титана. Для исследований использованы титаномагнетитовые концентраты около десяти месторождений России. Суть предлагаемой технологии состоит в следующем. Окатыши титаномагнетитовых концентратов подвергают предварительному восстановлению, затем ведут разделительную плавку с получением стального полупродукта, содержащего 0,05—0,35% V, и титанованадиевого шлака, содержащего 40—60% TiO_2 , 2,5—7% V_2O_5 . Стальной полупродукт перерабатывается в ковшах на качественную сталь. Из шлака гидрометаллургическим способом получают пентаоксид ванадия и синтетический рутил — ценное сырье для производства титана и пигментного диоксида титана хлоридным способом [10—12]. Однако применение электроплавки даже с учетом предварительной металлизации связано со значительными энергетическими затратами. Для их снижения в ИМЕТ РАН проводились исследования по восстановительному обжигу титаномагнетитовых концентратов Куранахского месторождения с прямым получением же-

леза и титанованадиевого шлака по технологии ITmk-3 [13].

Процесс ITmk-3 — это технология третьего поколения в производстве чугуна. Ее главная и уникальная особенность состоит в том, что восстановление и плавление углеродсодержащих окатышей осуществляется при относительно низкой температуре (1350 °C), причем горячий металл легко отделяется от шлака. По сравнению с обычными способами получения чугуна технология ITmk-3 имеет ряд следующих основных преимуществ: восстановление и шлакоотделение происходят в течение нескольких минут, металл легко отделяется от шлака и представляет собой готовый гранулированный продукт; более низкие требования к качеству восстановителя; относительно небольшой масштаб производства [14—16].

С учетом этого для изучения возможности использования черного титаномагнетитового концентрата месторождения Гремяха-Вырмес как комплексного железо-титанованадиевого сырья исследования по восстановительному обжигу концентрата проводили по технологии ITmk-3.

Материал и методы исследований. Для решения поставленной задачи использовали черновой титаномагнетитовый концентрат следующего химического состава, %:

Fe _{общ}	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃
53,26	76,15	10,94	3,87	3,91
CaO	MgO	V ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃
0,14	2,01	0,61	0,17	0,08
SO ₃	P ₂ O ₅	(K,Na) ₂ O		
1,16	0,05	0,35		

Восстановительный обжиг концентрата проводили в печи Таммана при разных температурах (1450—1500 °C) и добавках твердого восстановителя (кокса) в среде аргона. Титаномагнетитовый концентрат, флюсующую добавку (3% CaCO₃ от массы концентрата) и кокс измельчали до крупности –0,1 мм, смешивали в заданных пропорциях и прессовали брикеты. В качестве связующего применялся сульфит-целлюлозный щелок. Брикеты помещали в графитовый тигель, в его графитовой крышке имелось отверстие для термомпары. Использовали вольфрам-молибденовую термомпару. Время выдержки при заданной температуре составляло 5 мин. На дно тигля загружали подложку из измельченного до 1—2 мм кокса.

Микроскопический анализ полученных образцов шлаков проводили с помощью оптического микроскопа Carl Zeiss Axio Scope. Химический состав металла определяли с помощью прибора-анализатора CS6000 фирмы LECO. Рентгенофазовый анализ (РФА) шлаков выполняли на дифрактометре высокого разрешения Ultima IV фирмы Rigaku, микронзондовый анализ фаз шлаков — на растровом электронном микроскопе JXA-ISP 100. Содержание ванадия в металле определяли путем полного растворения навески металла в серной кислоте и последующего анализа раствора методом титрования солью Мора.

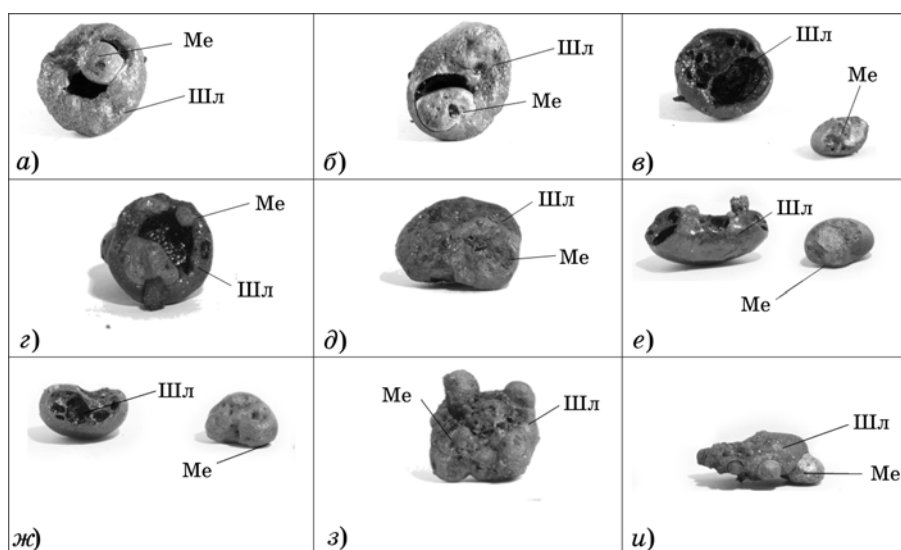
Результаты исследования и их обсуждение. В отличие от железных концентратов в титаномагнетитовых концентратах часть оксидов железа связана с диоксидом титана в разные фазы, что оказывает существенное влияние на процесс восстановления. Кроме того, при высоких температурах происходит восстановление диоксида титана до низших оксидов, что приводит к образованию новых шлаковых фаз, состав которых сильно зависит от таких факторов, как состав шихты, температура и длительность обжига и др. В условиях восстановительного обжига в металлическую фазу частично переходят кремний, марганец, ванадий, хром и другие элементы [17].

Исходный черновой титаномагнетитовый концентрат месторождения Гремяха-Вырмес согласно данным РФА представлен титано-

магнетитом, ильменитом и большим количеством силикатных минералов, среди них оливин $2(\text{Mg,Fe})\text{O}\cdot\text{SiO}_2$, альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и тремолит $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ [18].

Для эффективной переработки титаномагнетитового концентрата с применением способа прямого восстановления железа необходимо найти определенные условия, чтобы обеспечить одновременное наиболее полное восстановление железа в металлические гранулы с хорошим механическим их отделением от шлака и получение пригодного для дальнейшей переработки шлака с извлечением ванадия и титана. Для этого восстановительный обжиг проводили на угольной подложке с имитацией загрузки брикетов на под печи монослоем. Это необходимо также для изоляции одного брикета от другого, чтобы не допустить их спекания, которое впоследствии усложнит разделение продуктов. Для снижения температуры плавления, уменьшения вязкости шлака и улучшения коагуляции жидкого металла вводили небольшое количество флюсующей добавки CaCO_3 (ее оптимальное количество — 3% определено ранее [19]).

Установлено, что при обжиге брикетов в интервале температур 1450—1500 °С с добавками восстановителя 2—22% угольная подложка активно участвует в восстановлении концентрата. При температуре 1475 °С уже при расходе 2% кокса формируются гранулы металлического железа (фиг. 1) с извлечением в них 49% Fe. При добавке 16%



Фиг. 1. Внешний вид спеков, полученных в результате восстановления чернового титаномагнетитового концентрата при температуре 1475 °С при расходе восстановителя, %: а — 2; б — 8; в — 12; г — 16; д — 17; е — 18; ж — 20; з — 21; и — 22; Me — металл; Шл — шлак

кокса извлечение железа в гранулы составляет 94%, а при добавках 18—20% извлечение железа достигает ~100%. Расход кокса более 20% приводит к перевосстановлению шлака, увеличению его вязкости и, как следствие, ухудшению коагуляции металла. Разделение металлический и шлаковой фаз затрудняется и извлечение железа в гранулы уменьшается до 79—88%. Снижение температуры восстановления до 1450 °С приводит к уменьшению выхода металла на 3—10%, при этом качество разделения фаз остается примерно на том же уровне. При повышении температуры до 1500 °С коагуляция металла улучшается и облегчается разделение металла и шлака, но только при добавках кокса более 20%.

Таким образом, оптимальными условиями для полноты выхода гранул и улучшения отделения их от шлака являются расход кокса 18—20% и температура 1475 °С.

Полученный в установленных условиях металлический продукт в зависимости от расхода кокса содержит от 0,15 до 0,30% V и является низкокремнистым (0,010—0,112% Si) и высокоуглеродистым (1,59—2,11% C). В дальнейшем такой металл можно направить на конвертерный передел, что позволит получить не только качественную сталь, но и ванадиевый шлак с низким содержанием кремнезема. Это положительно скажется на эффективности дальнейшей переработки шлака [20].

Микроскопический анализ и РФА позволили выявить особенности формирования фазового состава титанованадиевых шлаков, полученных при температуре 1475 °С с добавками восстановителя от 2 до 22%. По данным РФА уже при расходе кокса 2% происходит частичное восстановление концентрата, что подтверждается наличием ульвошпинели Fe_2TiO_4 и аносовита (фиг. 2). Аносовит представляет собой сложный твердый раствор, состав которого характеризуется общей формулой $m[(Me)O_2 \cdot TiO_2] \cdot n[(Me)_2O_3 \cdot TiO_2] \cdot pTiO_2$. Он образуется в результате взаимного растворения титанатов трехвалентных элементов ($Al_2O_3 \cdot TiO_2$, $Ti_2O_3 \cdot TiO_2$, $Fe_2O_3 \cdot TiO_2$ и $Cr_2O_3 \cdot TiO_2$) и дититанатов двухвалентных элементов ($FeO \cdot 2TiO_2$, $MgO \cdot 2TiO_2$ и др.) [21]. Формирование при восстановительном обжиге аносовита существенно облегчает селективное извлечение ванадия из шлака при последующем его окислительном обжиге благодаря

легкому окислению в области температур 900—1000 °С с переходом ванадия в растворимые ванадаты и выделением основной части титана в виде рутильной фазы.

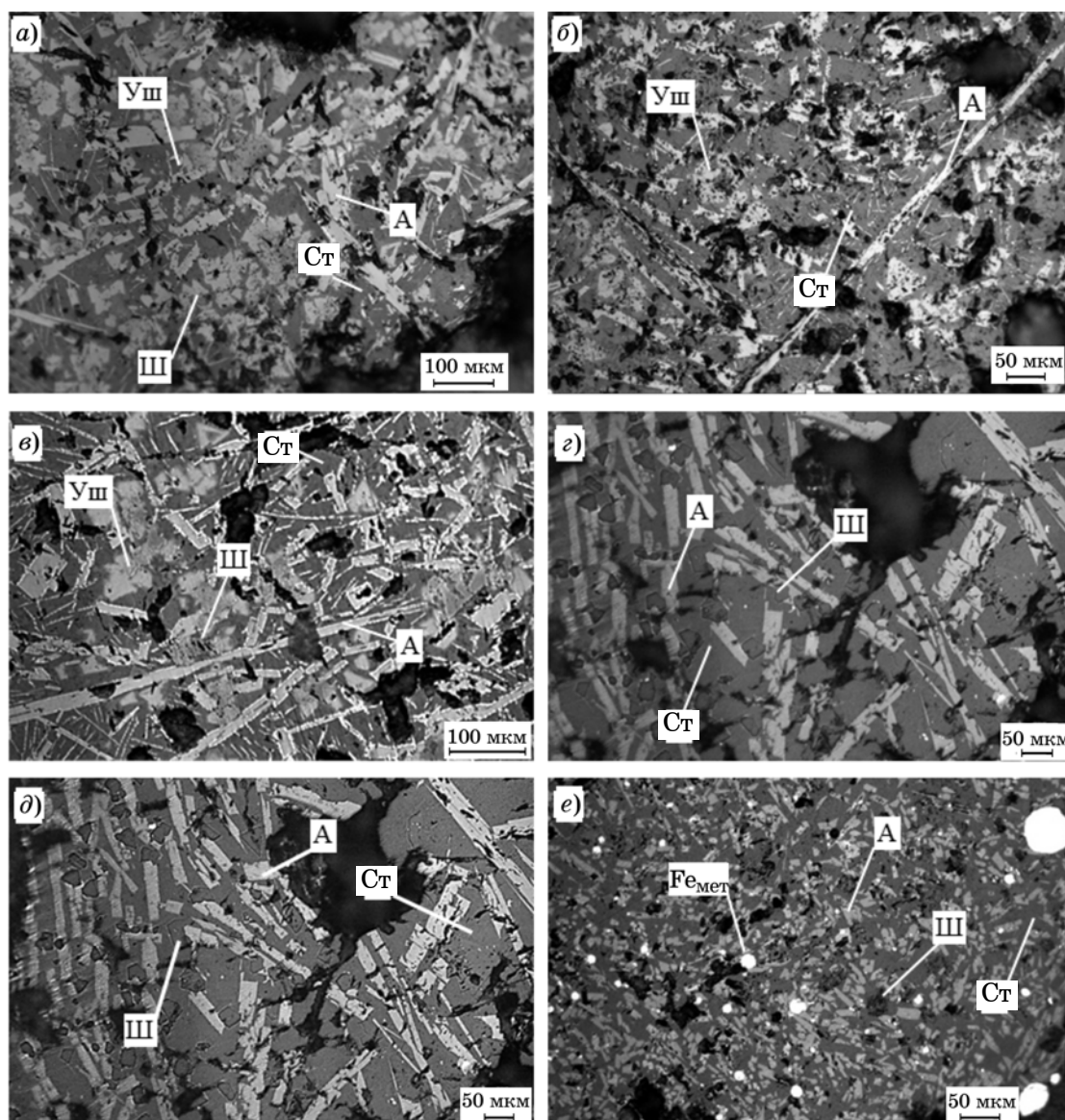
Наличие ульвошпинели свидетельствует о неполном восстановлении титаномагнетита. При этом металлических королек в объеме шлака практически нет, что говорит о хорошей коагуляции металлического железа.

Шлак, полученный в оптимальных условиях восстановительного обжига титаномагнетитового концентрата, состоит из аносовита, Al-Mg-шпинели, пироксена и стекла. Химический состав шлака, полученного в оптимальных условиях восстановительного обжига, следующий, %:

FeO	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
4,56	29,28	24,01	19,53	8,57
MgO	V ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	SO ₃
8,56	0,94	0,48	0,12	2,72
(K,Na) ₂ O				
1,18				

Результаты микронзондового анализа шлака (приведены далее в таблице) показали, что титан присутствует во всех фазах. Основной титансодержащей фазой является аносовит, который содержит 86—89% TiO₂ и 2,1—3,0% V₂O₅. Кроме того, значительное количество титана (12—20%) содержится в клинопироксене, ванадия в нем практически нет. Шпинель содержит 6,8—8,1% TiO₂ и 0,5—1,8% V₂O₅. Снижение температуры до 1450 °С или увеличение добавки карбоната кальция до 5% практически не влияют на химический состав фаз шлака.

Таким образом, в результате восстановительного обжига черного титаномагнетитового концентрата при температуре 1475 °С, расходах кокса 18—20% и карбоната кальция 3% образуются хорошо отделимые при магнитной сепарации железные гранулы. Металл может быть переработан с получением стали и ванадиевого шлака для производства пентаоксида ванадия. Титанованадиевый шлак восстановительного обжига далее предлагается перерабатывать по схеме окислительный обжиг—солянокислотное автоклавное выщелачивание с извлечением титана и ванадия. Титанованадиевый шлак, содержащий около 30% TiO₂ и 1% V₂O₅, подвергается окислительному обжигу без добавок при температуре 1200 °С в течение 30—



Фиг. 2. Микроструктуры шлаков, полученных восстановлением при 1475 °С и расходе кокса, %: а — 2; б — 8; в — 16; г — 18; д — 20; е — 22; Ш — шпинель; Уш — ульвошпинель; А — аносовит; Ст — стекло и силикаты; Fe_{мет} — металлическое железо

Результаты микрозондового анализа титанованадиевого шлака, полученного при расходе флюсующей добавки CaCO₃ 3–5%

CaCO ₃ , %	t, °С	Фаза шлака	Среднее содержание в фазе, %									
			Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	MnO	FeO
5	1450	Аносовит	—	4,5	4,1	—	—	—	88,9	2,1	0,1	0,3
3	1450		—	4,7	5,3	—	—	—	86,0	3,0	0,0	1,0
3	1475		—	4,0	5,5	—	—	—	88,8	2,1	0,1	0,2
5	1450	Mg-Al-шпинель	—	29,9	58,6	—	—	—	8,1	1,9	0,5	1,0
3	1450		—	30,1	60,1	—	—	—	6,8	1,8	0,6	1,0
3	1475		—	30,4	59,6	—	—	—	7,7	1,7	0,4	0,4
5	1450	Клинопироксен	—	7,9	15,2	30,9	—	25,1	19,2	0,5	0,3	1,0
3	1450		0,3	10,5	15,8	36,9	—	23,9	12,3	—	0,4	—
3	1475		—	10,7	15,5	37,5	0,1	23,5	12,0	0,3	0,3	0,3
3	1475	Стекло	4,8	5,6	24,8	47,1	2,2	9,2	5,8	—	0,1	0,3

60 мин. Полученный огарок выщелачивается соляной кислотой в две стадии — атмосферное и автоклавное выщелачивание.

На первой стадии выщелачивание огарка проводится солянокислым раствором, полученным на стадии автоклавного выщелачивания. При этом концентрация раствора доводится до 5—6% HCl. Процесс ведется при соотношении Т:Ж = 1:(4—5) и температуре 80 °С. Твердый остаток после отделения от маточного раствора направляется на автоклавное солянокислотное разложение, а маточный раствор — на поэтапную нейтрализацию с отдельным осаждением железа с ванадием, алюминия и магния в виде их гидроксидов и карбонатов. Отработанный раствор утилизируется с извлечением реагента-осадителя и получением товарного хлорида кальция [16, 22].

Автоклавное выщелачивание твердого остатка осуществляется в растворе 18% HCl при 180 °С в течение 120 мин. При этом практически все компоненты кроме TiO₂ и SiO₂ переходят в раствор, TiO₂ выделяется в осадок в виде рутила, а SiO₂ находится в аморфном виде. Солянокислотный раствор хлоридов направляется на атмосферное выщелачивание огарка, а твердый остаток подвергается обескремниванию путем выщелачивания в растворе 5—10% NaOH при температуре около 100 °С в течение 60 мин [23]. Конечный высокотитановый продукт содержит более 86% TiO₂ и может быть переработан известным хлорным способом с получением металлического титана или пигментного TiO₂.

Выводы. 1. Установлены оптимальные условия восстановительного обжига черного титаномагнетитового концентрата месторождения Гремяха-Вырмес с получением гранулированного железа и пригодного для переработки титанованадиевого шлака: температура восстановления 1475 °С, расход кокса 18—20%, флюсующая добавка карбоната кальция 3%.

2. Изучены химический, фазовый составы шлаков, а также межфазовое распределение элементов. Показано, что шлак состоит из аносовита, Al-Mg-шпинели, пироксена и стекла. Основной титансодержащей фазой является аносовит, который содержит 86—89% TiO₂ и 2,1—3,0% V₂O₅.

3. Показана возможность переработки шлака по схеме окислительный обжиг—со-

лянокислотное автоклавное выщелачивание с получением высокотитанового продукта (86% TiO₂) и извлечением ванадия и других ценных составляющих.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Резниченко, В.А. Титанаты. Научные основы, технология, производство / В.А. Резниченко, А.А. Аверин, Т.В. Олюнина. — М.: Наука, 2010. 267 с.
2. Горбунов, Г.И. Минеральные месторождения Кольского полуострова / Г.И. Горбунов, И.В. Бельков, С.И. Макиевский. — М.: Наука, 1981. 272 с.
3. Борисенко, Л.Ф. Комплексное использование титаномагнетитовых руд: обзор / Л.Ф. Борисенко, Л.М. Дельцын, В.А. Полубабкин, Е.Д. Усков. — М.: ЗАО «Геоинформмарк». 1997. 65 с. — (Лабораторное и технологическое исследование минерального сырья).
4. Шабалин, Л.И. Титаномагнетитовые месторождения (геология, генезис, перспективы промышленного использования) / Л.И. Шабалин. — Новосибирск: СНИИГГиМС, 2010. 174 с.
5. Ракаев, А.И. Изучение особенностей вещественного состава ильменит-титаномагнетитовых руд месторождения Юго-Восточная Гремяха (ЮГВ) и выбор рациональной схемы обогащения / А.И. Ракаев, С.А. Алексеев, Т.А. Морозова, Е.В. Черноусенко // Вестн. МГТУ. 2009. Т.12. №4. С.614—618.
6. Дерябин, Ю.А. Перспективы переработки чинейских титаномагнетитов / Ю.А. Дерябин, Л.А. Смирнов, А.А. Дерябин. — Екатеринбург: Сред.-Ур. кн. изд-во, 1999. С.42—47.
7. Леонтьев, Л.И. Пирометаллургическая переработка комплексных руд / Л.И. Леонтьев, Н.А. Ватолин, С.В. Шаврин, Н.С. Шумаков. — М.: Металлургия, 1997. 432 с.
8. Резниченко, В.А. Титаномагнетиты. Месторождения, металлургия, химическая технология / В.А. Резниченко, Л.И. Шабалин. — М.: Наука, 1986. 295 с.
9. Мизин, В.Г. Комплексная переработка ванадиевого сырья: химия и технология / В.Г. Мизин, Е.М. Рабинович, Т.П. Сирина, В.Г. Добош, М.Е. Рабинович, Т.И. Красненко. — Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 2005. 415 с.
10. Садыхов, Г.Б. Нефтеносные титановые пески Ярегского месторождения — решение проблемы титанового сырья в России / Г.Б. Садыхов, В.А. Резниченко, Ю.В. Заблочкина, Т.В. Олюнина, Н.Ю. Киришкина, К.Г. Анисонян, Д.Ю. Копьев, И.М. Зеленова // Титан. 2006. №1. С.12—19.
11. Погудин, Д.С. Исследование одностадийного процесса металлизации титаномагнетита месторождения Гремяха-Вырмес / Д.С. Погудин, А.А. Морозов, Г.Б. Садыхов, Т.В. Олюнина, Л.И. Леонтьев // Цв. металлы. 2011. №1. С.73—77.
12. Морозов, А.А. Энергосберегающие технологии в производстве титановых шлаков / А.А. Морозов, В.А. Резниченко // Титан. 2007. №1. С.15—20.
13. Гончаров, К.В. Одностадийный процесс прямого получения железа и титанованадиевого шлака из титаномагнетитовых концентратов и гидрометаллургическое извлечение ванадия из шлака: автореферат дис. ...канд. тех. наук / Гончаров Константин Васильевич. М., 2015. 22 с.

14. *Zhang, Shou-Rong*. The trends of ironmaking industry and challenges to chinese blast furnace ironmaking in XXI century / Shou-Rong Zhang // The 5th Int. Congr. on the Science and Technol. of Ironmaking (Shanghai, China). 2009. V.1. P.1—13.
15. *Chen, S.* Metalizing reduction and magnetic separation of vanadium titano-magnetite based on hot briquetting / S. Chen, M. Chu // Int. J. Miner. Metall. Mater. 2014. №21. P.225—233.
16. *Chen, S.* A new process for the recovery of iron, vanadium, and titanium from vanadium titanomagnetite / S. Chen, M. Chu // J. South. Afr. Inst. Min. Metall. 2014. №114. P.481—487.
17. *Васютинский, Н.А.* Титановые шлаки / Н.А. Васютинский. — М. : Металлургия, 1972. 208 с.
18. *Атмаджиди, А.С.* Обогащение чернового титаномagnetитового концентрата методом мокрой магнитной сепарации / А.С. Атмаджиди, К.В. Гончаров, Т.В. Олюнина, Г.Б. Садыхов // Цв. металлы. 2018. №9. С.19—24.
19. *Гончаров, К.В.* Восстановительный обжиг титаномagnetитового концентрата с получением титанованадиевого шлака, пригодного для последующего извлечения ванадия и титана / К.В. Гончаров, А.С. Агамирова, Т.В. Олюнина, Г.Б. Садыхов // Металлы. 2022. №4. С.3—9. — (К.В. Goncharov, A.S. Agamirova, T.V. Olyunina, G.B. Sadykhov, «Reduction Roasting of a Titanomagnetite Concentrate with the Formation of a Titanium–Vanadium Slag Suitable for the Subsequent Recovery of Vanadium and Titanium». Russian Metallurgy (Metally). 2022. №7. P.707—713.)
20. Смирнов, Л.А. Производство и использование ванадиевых шлаков / Л.А. Смирнов, Ю.А. Дерябин, А.А. Филиппенков, Ф.С. Раковский [и др.]. — М. : Металлургия, 1985. 126 с.
21. *Резниченко, В.А.* Искусственные титанаты / В.А. Резниченко, Г.А. Меняйлова. — М. : Наука, 1977. 136 с.
22. *Садыхов, Г.Б.* Поведение оксидных фаз при автоклавном кислотном разложении титанатных продуктов / Г.Б. Садыхов, В.А. Резниченко, И.А. Карязин, Л.О. Наумова // Металлы. 1998. №4. С.17—21.
23. *Садыхов, Г.Б.* Разработка научных основ и технологии комплексного использования титаномagnetитов с высоким содержанием диоксида титана : дис. ... докт. техн. наук / Садыхов Гусейнгулу Бахлуллолы. — Ин-т металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. — М., 2001. 48 с.

УДК 628.16

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ КАОЛИНОВЫХ ГЛИН СУВОРОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ КОАГУЛЯНТОВ¹

©2023 г. Б.Г. Балмаев, А.С. Тужилин, Т.Н. Ветчинкина, Ю.В. Заблоцкая

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

Поступила в редакцию 7 июня 2023 г.

После доработки 30 июня 2023 г. принята к публикации 21 июля 2023 г.

Изучены минеральный и химический составы каолиновой глины Суворовского месторождения с использованием методов рентгенофазового и атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционной плазмой. Оптимизированы условия термической прокалики и разложения каолиновой глины серной и соляной кислотами: температура прокаливания 650—700 °С; длительность прокаливания 60—90 мин. Степень извлечения Al_2O_3 из прокаленной глины в растворы серной кислоты составила 92—94%, в растворы соляной кислоты — 76—78%. Исследовано влияние на процесс разделения жидкой и твердой фаз разных флокулянтов. Показано, что использование полиакриламида увеличивает скорость фильтрации в 1,5—2 раза. Исследованы коагулирующие свойства сульфата и гидроксохлоридов алюминия: окисляемость, цветность, концентрация алюминия и железа в очищаемой воде. Испытанные коагулянты могут эффективно применяться при очистке питьевых и сточных вод при низких и высоких температурах в широком диапазоне рН очищаемых вод.

Ключевые слова: глина; коагулянт; флокулянт; каолинит; прокалика.

В современных условиях к важнейшим проблемам в промышленно развитых странах относится защита окружающей среды и одним из актуальных вопросов в этом направлении является защита водного бассейна от загрязнений вредными веществами. Немаловажны при этом вопросы рационального использования водных и минеральных ресурсов.

Основные источники централизованного водоснабжения — поверхностные воды, их доля в общем объеме водозабора составляет 68%, а подземных — 32% [1]. Исследования последних лет показали, что практически все поверхностные источники водоснабжения подверглись существенному воздействию антропогенных факторов. Загрязнения подземных вод заметно возросли из-за проникновения сточных и производственных вод в водоносные горизонты. Обработке с удалением избыточных примесей в настоящее время

подвергается около 90% поверхностной и не менее 30% подземной воды. Основной технологический прием для удаления из воды грубодисперсных примесей, находящихся во взвешенном состоянии, и коллоидных органических загрязнений, присутствующих в растворенном виде, основан на процессе коагуляции, т.е. на введении в воду коагулянтов. При коагуляционной очистке воды удаётся удалить 90—99% всевозможных микробиологических загрязнений. К основным показателям очистки воды относят мутность, цветность и перманганатную окисляемость. Из-за повышенного загрязнения источников воды традиционно применяемый для обработки воды сульфат алюминия стал недостаточно эффективным.

В настоящее время в России коагулянты получают в основном из дорогостоящего гидроксида алюминия. При этом потребность в высокоэффективных коагулянтах для очистки питьевой воды исчисляется десятками тысяч тонн в год. В связи с этим поиск новой сырьевой базы для получения коагулянт-

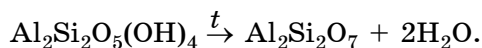
¹Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-01176-23-00.

тов является чрезвычайно актуальной задачей [2—11]. Одним из таких сырьевых источников может стать каолиновая глина Суворовского месторождения в Тульской области с балансовыми запасами 4 982 тыс. т по категории В+С1, 11 632 тыс. т по категории С2, а забалансовые запасы составляют 2 468 тыс. т [12].

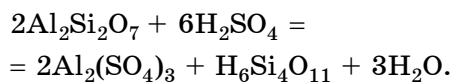
В работе представлены исследования по переработке данных каолиновых глин с получением коагулянтов.

Материал и методы исследования. Исследования каолиновой глины Суворовского месторождения показали, что основными минералами глины являются каолинит (48,4%), кварц (25,4%), гематит (1,9%), маггемит (2,6%), силлиманит (5,2%) и гроссит (9,4%). Химический анализ, выполненный методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционной плазмой, показал, что каолиновая глина в среднем содержит, %: Al_2O_3 32,1; Fe_2O_3 1,9; SiO_2 49,9; CaO 0,1; п.п.п. 17. В ней практически нет таких вредных примесей, как Sr, Cr, Cu, Be, Pb и др., которые могут оказать отрицательное влияние на состав полученных коагулянтов и загрязнять воду.

Результаты исследования и их обсуждение. *Взаимодействие прокаленной каолиновой глины с серной и соляной кислотами.* Основной минерал глины — каолинит практически не разлагается серной и соляной кислотами. Однако в процессе термической обработки каолиновых глин при температуре свыше 500 °С происходит разложение данного минерала за счет удаления связанной воды с образованием метакаолинита по реакции:



Метакаолинит — это смесь аморфного SiO_2 и Al_2O_3 . Он очень активен: в реакцию с кислотами будет вступать только Al_2O_3 , а SiO_2 по отношению к ним остается инертным. В результате алюминий переходит в раствор в большей степени, чем кремний. Основная реакция растворения метакаолинита в серной кислоте предположительно будет следующей:

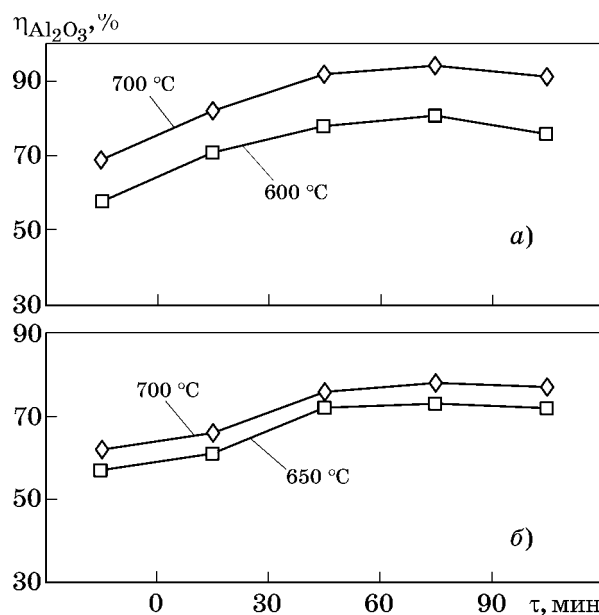


Исследования влияния параметров термического разложения глины на степень извле-

чения Al_2O_3 в сернокислотные и солянокислотные растворы проводились с варьированием двух параметров: температуры и длительности прокаливания. Прокаливание исходной глины, измельченной до крупности $\leq 0,5$ мм, осуществляли в муфельной печи. Температуру прокаливания изменяли от 600 до 700 °С; длительность нагрева до заданной температуры составляла 70—90 мин, длительность прокаливания изменяли от 60 до 120 мин.

Для определения степени извлечения Al_2O_3 в раствор эксперименты по разложению образцов прокаленной глины проводили в течение 90—120 мин в 20%-ных растворах соляной и серной кислот в реакторе с мешалкой, установленном в термостат. Температура пульпы составляла 80—90 °С. Полученную пульпу фильтровали на вакуумной установке в среднем 3—3,5 мин. Образующийся кек сушили и взвешивали, измеряли объем фильтрата и промывочных вод. Показатель рН фильтрата составил ~2,5. По результатам химического анализа растворов и кекка определяли извлечение глинозема в растворы серной и соляной кислот.

Влияние температуры прокаливания глины на степень извлечения Al_2O_3 в раствор при ее разложении серной и соляной кислотами показано на фиг. 1. При температуре прокаливания 600—650 °С в течение первых

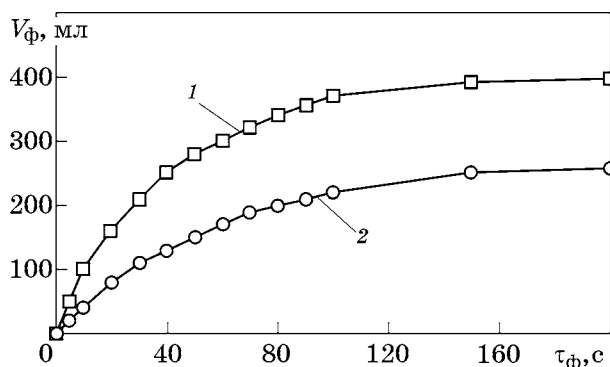


Фиг. 1. Зависимость степени извлечения Al_2O_3 серной (а) и соляной (б) кислотами из глины в процессе ее прокаливания при разных температурах (цифры у кривых)

60—90 мин степень извлечения Al_2O_3 в растворы растет. Увеличение длительности прокаливания τ до 120 мин не приводит к изменению степени разложения в HCl , а при использовании H_2SO_4 наблюдается даже незначительное ее снижение. Повышение температуры прокаливания до 700°C при разложении глины сернокислотными растворами позволяет достичь степени перевода Al_2O_3 в раствор более 90%. По данным химического анализа глина после прокаливания при температуре $650\text{--}700^\circ\text{C}$ в течение 60—90 мин содержит, %: Al_2O_3 38,5; Fe_2O_3 2,3; SiO_2 58,4; CaO 0,1. В результате последующего разложения глины 20%-ыми растворами серной и соляной кислот степень извлечения Al_2O_3 в растворы серной кислоты составила 92—94%, а в растворы соляной кислоты — 76—78%.

Следует отметить, что при повышении температуры прокаливания глины длительность фильтрации пульпы возрастает, так как образующийся аморфный глинозем может увеличивать вязкость пульпы, которая представляет собой сложную дисперсную систему. Она состоит из истинных растворов солей сульфатов или хлоридов алюминия и железа, коллоидных растворов кремниевых кислот, кремниевых солей и твердой фазы из частиц неразложившейся каолиновой глины (корунда, кварца, соединений железа). Растворы солей сульфатов, хлоридов алюминия и железа отделяют от твердой фазы методом отстаивания (осветления) или методом фильтрации.

В процессе разложения прокаленной глины кислотами в пульпах формируются коллоидные частицы, затрудняющие разделение жидкой и твердой фаз. В связи с этим влияние флокулянтов на процесс разделения жидкой и твердой фаз определяли для пульп разной кислотности. Известно, что заряд коллоидных частиц зависит от кислотности среды пульпы: в щелочной пульпе интенсивнее работают сильноанионные флокулянты (например, FLOPAM серии AL P), а в кислотной — слабокатионные. При испытании флокулянтов разных марок на кислых пульпах, содержащих гидроксохлорид алюминия (ГОХА) и сульфат алюминия, получено, что наибольшую эффективность показал слабокатионный флокулянт FO 4115 SSH. Его оптимальный расход составил 1,5—3,0 г/т.



Фиг. 2. Влияние длительности фильтрации $\tau_{\text{ф}}$ на количество выделившегося фильтрата $V_{\text{ф}}$ из пульпы с добавлением ПАА (1) и без него (2)

Разделение жидкой и твердой фазы — процесс достаточно длительный. При этом фильтруемость осадков, образующихся в процессе разложения алюминийсодержащего сырья, можно значительно улучшить при введении в пульпу синтетических высокомолекулярных флокулянтов [13, 14]. Наиболее широкое распространение для этих целей получил полиакриламид (ПАА).

По количеству выделившегося фильтрата $V_{\text{ф}}$ в зависимости от длительности фильтрации $\tau_{\text{ф}}$ можно изучить кинетику данного процесса. Результаты исследования по фильтрованию пульпы без добавления и с добавлением ПАА показаны на фиг. 2.

Количество получаемого фильтрата в зависимости от длительности фильтрации с добавлением в пульпу ПАА существенно больше по сравнению с количеством фильтрата, полученного без добавления ПАА за один и тот же промежуток времени. В частности, за 100 с фильтрации количество фильтрата без введения добавок ПАА постепенно увеличивается и достигает величины 220 мл, а при введении добавок ПАА в пульпу оно значительно выше: за то же время количество фильтрата 380 мл. Таким образом, при использовании ПАА за одно и то же время получено почти на 73% больше фильтрата. Удельное сопротивление осадка без введения ПАА — $10,9 \cdot 10^{11} \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^4$, с применением ПАА оно уменьшилось до $3,6 \cdot 10^{11} \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^4$.

Полученные после фильтрации кислые растворы, содержащие сульфат и ГОХА, после доведения их до определенной основности с помощью кальцинированной или каустической соды могут быть использованы в качестве коагулянтов для очистки питьевых или сточных вод.

Изучение коагулирующих свойств сульфата и гидроксохлоридов алюминия. Коагулирующие свойства полученных растворов сульфата и ГОХА оценивали, используя воду Волги. Выбранный коагулянт и его доза, условия проведения коагуляции должны обеспечивать получение плотных, тяжелых хлопьев, а также питьевую воду по качеству соответствующую нормам СанПиН с оптимальной ее стабильностью. На водопроводных станциях для коагуляционной очистки воды используется в основном сульфат алюминия. Его применение при изменяющемся качестве исходной воды в течение всего сезона приводит к получению питьевой воды с низкими значениями pH, повышенными концентрациями алюминия, к образованию значительного объема рыхлого осадка и высокой агрессивности и, как следствие, к коррозии трубопроводов и повышению содержания железа в питьевой воде у потребителя. В связи с этим для коагуляции воды целесообразно использовать образцы ГОХА разной основности: $Al(OH)Cl_2$, $Al(OH)_2Cl$, $Al_2(OH)_5Cl$ или их смеси. Основное отличие этих коагулянтов от сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$ заключается в том, что коагуляция с их использованием эффективно протекает при более высоких значениях pH и меньших изменениях щелочности. Снижение pH при использовании ГОХА определяется в основном модулем основности коагулянта. При этом pH обработанной воды будет увеличиваться от модуля основности 1/3 для $Al(OH)Cl_2$ до модуля основности 5/6 для $Al_2(OH)_5Cl$.

В экспериментах дозы коагулянтов D_k рассчитывались по содержанию Al_2O_3 . Для ускорения формирования хлопьев и их укрупнения использовался флокулянт Praestol, доза которого составляла 0,1 мг/л. В исследуемую воду объемом 0,5 л в интервале температур 18—20 °С добавляли 1% раствора коагулянта, интенсивно перемешивали (скорость вращения мешалки 180 мин^{-1}) в течение 2 мин. Затем вводили катионный флокулянт Praestol и медленно перемешивали раствор в течение 1 мин. Далее оставляли раствор на 40 мин для отстаивания. В ходе отстаивания визуально определяли размер и количество осевших хлопьев через 20 и 40 мин, после чего воду сливали через сифон в другую колбу, в которой определяли мутность. Затем при постоянном перемешивании фильтровали воду через плотный фильтр (синяя лента) с поддержанием высоты столба жидкости в воронке на одном уровне. Определяли щелочность фильтрата, его окисляемость, цветность, концентрации железа и алюминия. В отстаивной воде перед началом фильтрования измеряли pH. Результаты пробной коагуляции для оценки эффективности разработанных коагулянтов представлены в таблице.

Как видно из полученных результатов, испытанные коагулянты обладают хорошими коагулирующими свойствами и могут применяться при очистке питьевых и сточных вод. С увеличением дозы D_k вводимых коагулянтов от 10 до 20 мг/л показатели pH, щелочности, концентрации железа и алюми-

Результаты пробной коагуляции воды из Волги

№ п.п.	Вода и коагулянт	D_k , мг/л	Качество осветленной воды					Количество осевших хлопьев, %, для τ_{ϕ} , мин		Скорость фильтрования хлопьев, мл/мин
			pH	Fe, мкг/л	Al, мкг/л	Ок, мгО/л	Цв, град.	20	40	
1	Исходная вода	—	7,60	880	—	15	180	—	—	—
2	$Al_2(SO_4)_3$	10	6,80	67	98	8,9	25	—	20	3
		16	6,55	34,5	24	5,4	12	—	75	7,7
		20	6,45	23,5	20	5,1	6,0	—	85	10
3	100% $Al(OH)Cl_2$	10	6,87	49	113	7,30	33	35	55	5,24
		16	6,65	23	58	4,80	14,5	65	80	7,4
		20	6,55	10	48	3,75	10	70	85	8,1
4	70% $Al(OH)Cl_2$ + 30% $Al_2(OH)_5Cl$	10	7,45	67	67	6,93	26	55	80	3,15
		16	7,35	32	42	4,64	10	65	85	4,5
		20	7,30	18	28	3,78	7	75	85	7,05
5	85% $Al(OH)_2Cl$ + 15% $Al(OH)Cl_2$	10	7,20	—	92	7,26	32	60	80	6,4
		16	7,01	44	56	5,10	15	80	100	10,5
		20	6,88	32	44	4,16	9	90	98	11,6
6	90% $Al(OH)_2Cl$ + 10% $Al(OH)Cl_2$	10	7,30	80	105	8,0	18	70	85	7

ния, окисляемости (Ок), цветности (Цв) постепенно уменьшаются. Максимальная скорость фильтрования хлопьев получена при испытании $Al_2(SO_4)_3$ и смеси 85% $Al(OH)_2Cl$ + 15% $Al(OH)Cl_2$. Наилучшие результаты по снижению окисляемости и цветности показал коагулянт состава: 70% $Al(OH)Cl_2$ + 30% $Al_2(OH)_5Cl$.

Выводы. 1. Исследован химический и минеральный составы каолиновой глины Суворовского месторождения. Показано, что основными ее минеральными составляющими являются каолинит и кварц.

2. Определены оптимальные условия прокаливания каолиновой глины: температура прокаливания 650—700 °С; длительность прокаливания 60—90 мин. Получено, что степень извлечения Al_2O_3 из прокаленной глины в растворы серной кислоты составляет 92—94%, в растворы соляной кислоты — 76—78%.

3. Исследовано влияние на процесс разделения жидкой и твердой фаз флокулянтов. Наиболее эффективные свойства флокуляции на кислых пульпах показал слабокаатионный флокулянт FO 4115 SSH с достаточно высокой молекулярной массой. Показано, что при использовании в качестве флокулянта полиакриламида (ПАА) скорость фильтрования возрастает в 1,5—2 раза.

4. Исследованы коагулирующие свойства сульфата и гидроксохлоридов алюминия, полученных из глин Суворовского месторождения. Испытанные коагулянты обладают хорошими коагулирующими свойствами и могут применяться при очистке питьевых и сточных вод с высокой эффективностью при низких и высоких температурах в широком диапазоне значений pH очищаемых вод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Драгинский, В.Л. Коагуляция в технологии очистки природных вод / В.Л. Драгинский, Л.П. Алексеев, С.В. Гетманцев. М. : Науч. Изд., 2005. 576 с.
2. Chigondo, F. Extraction of water treatment coagulant from locally abundant kaolin clays / F. Chigondo, B.C. Nyamunda, V. Bhebhe // J. Chemistry. 2015. Art. ID 705837. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/705837>
3. Kuranga, I.A. Production and characterization of water treatment coagulant from locally sourced kaolin clays / I.A. Kuranga, A.B. Alafara, F.B. Halimah, A.M. Fausat, O.B. Mercy, B.C. Tripathy // J. Appl. Sci. Env. Management. 2018, January. V.22 (1). P.103—109.
- 3a. Tuzhilin, A.S. Comparative technical-and-economical evaluation of production costs of coagulant from tech-

- nical-grade aluminum hydroxide and hydroxide sludge / A.S. Tuzhilin, B.G. Balmaev, T.N. Vetchinkina // KnE Mater. Sci. : IV Congress «Fundamental research and applied developing of recycling and utilization processes of technogenic formations». 2020. V.6 (1). P.344—349. DOI : 10.18502/kms.v6i1.8108.
4. Shamshidinov, I.T. Optimization of the process of decomposition of aluminosilicate of clays with sulfuric acid / I.T. Shamshidinov, A.T. Mamadaliev, Z.N. Mamajanov // The First Intern. Conf. Eurasian Sci. Develop. 2014. P.270—275.
5. Наимов, Н.А. Комплексная переработка каолиновых глин месторождения «Зидды» / Н.А. Наимов, Дж.Р. Рузиев, Г. Аминджони, А.Х. Сафиев, Х.Э. Бобоев, Н.П. Мухамедиев, Р.С. Рафиев, Х. Сафиев // ДАН респ. Таджикистан. 2018. Т.61. №3. С.286—292.
6. Мамаджанов, З.Н. Изучение коагулирующей способности сульфата алюминия на основе ангренского каолина / З.Н. Мамаджанов, И.Т. Шамшидинов, А.Н. Абдуллаев, Л.А. Турсунов, О.И. Сайфидинов // Intern. Sci. J. — Science and Innovation. 2022. №4. P.199—207.
7. Аймурзаева, Л.Г. Технология получения адсорбента-коагулянта на основе ангренского каолина и мирабилита / Л.Г. Аймурзаева, Д.Ж. Жумаева // Universum : химия и биология: электрон. научн. журн. 2022. 2(92). URL : <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/13027>.
8. Мальцева, А.К. Использование отходов для очистки сточных вод от загрязняющих веществ / А.К. Мальцева, Т.А. Василенко // Сб. докл. Всероссийской научной конференции «Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды : фундаментальные и прикладные исследования». — Белгород : [б.и.]. 2020. С.306—309.
9. Тужилин, А.С. Производство коагулянта из технического гидроксида алюминия и гидроксидного осадка / А.С. Тужилин, Т.Н. Ветчинкина, Б.Г. Балмаев // Новые материалы и перспективные технологии : сб. матер. 5-го междисциплинарного форума с международным участием. — [S.n. : s.l.]. 2019. С.498—503.
10. Балмаев, Б.Г. Математическое моделирование и оптимизация процесса получения гидроксохлорида алюминия / Б.Г. Балмаев, А.С. Тужилин, А.Ю. Шебалкова, С.С. Киров // Цв. металлы. 2017. №3. С.57—62.
11. Пат. RU 2402487. МПК С2. Способ получения сульфата алюминия из обожженных каолиновых глин / Н.П. Лякишев, Ю.А. Лайнер, Б.Г. Балмаев, Л.М. Сурова, Г.А. Мильков, А.С. Тужилин, А.А. Соболевский, И.Н. Кривоногов. 27.10.2010.
12. Справка о состоянии и перспективах использования минерально-сырьевой базы Тульской области на 15.03.2021 г. [Электронный ресурс]. Режим доступа : <https://www.rosnedra.gov.ru/data/Fast/Files/202104/31701580550abd303ddc8f87dc2f5a2.pdf>
13. Гандурина, Л.В. Очистка сточных вод с применением синтетических флокулянтов / Л.В. Гандурина. — М. : «ДАР/ВОДГЕО», 2007. 198 с.
14. Аксенов, В.И. Применение флокулянтов в системах водного хозяйства : учеб. пособ. / В.И. Аксенов, Ю.В. Аникин, Ю.А. Галкин, И.И. Ничкова, Л.И. Ушакова, Н.С. Царев. — Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2008. 92 с.

УДК 669.721'859'864.5:539.27

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДЕФОРМИРОВАННЫХ СПЛАВОВ Mg-Sm-Tb-Zr¹

©2023 г. **Е.А. Лукьянова, Л.Л. Рохлин, Т.В. Добаткина, И.Е. Тарытина,
Н.С. Мартыненко, О.В. Рыбальченко, Д.Р. Темралиева, П.Б. Страумал,
С.В. Добаткин, О.А. Овчинникова**

*ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
E-mail: helenelukyaynova@gmail.com*

Поступила в редакцию 29 марта 2023 г.

После доработки 31 мая 2023 г. принята к публикации 9 июня 2023 г.

Исследованы структура, кинетика старения и механические свойства сплавов новой системы Mg-Sm-Tb-Zr с разным содержанием редкоземельных металлов и их соотношением при получении горячим прессованием. Установлено разное влияние самария и тербия на процесс рекристаллизации при деформации и характер упрочнения сплавов при дополнительном старении в зависимости от его длительности в результате распада пересыщенного раствора на основе магния. Определены механические свойства сплавов после горячего прессования и старения, в том числе при нагреве в диапазоне температур до 300 °С.

Ключевые слова: магниевые сплавы; редкоземельные металлы; распад твердого раствора; механические свойства.

Магниевые сплавы являются наиболее легкими конструкционными материалами, их применение позволяет снижать вес изделий при сохранении ими прочности, поэтому они широко востребованы при создании транспортных средств и летательных аппаратов [1—4]. Повышение прочностных свойств магниевых сплавов, в том числе в условиях нагрева, является постоянной технологической задачей, подход к решению которой требует разработок сплавов на основе новых систем легирования. Для обеспечения высокой прочности магниевых сплавов при обычных и повышенных температурах целесообразно использование редкоземельных металлов [5]. Именно к магниевым сплавам, содержащим редкоземельные металлы, проявляется большой интерес. В основном проводимые исследования сосредоточены на сплавах с иттрием, гадолинием, в том числе с добавками других редкоземельных металлов [6—22].

В качестве новой системы, на основе которой могут быть созданы сплавы с улучшен-

ными свойствами, можно рассматривать систему Mg-Sm-Tb-Zr. Ее особенностью является то, что самарий и тербий относятся к разным подгруппам ряда лантана и имеют заметно различающуюся растворимость в твердом магнии [23, 24]. Ранее в системе Mg-Sm-Tb в области, богатой магнием, были изучены фазовые равновесия [25, 26] и показана возможность упрочнения сплавов на ее основе за счет распада пересыщенного магниевых твердого раствора при старении [27]. Целью настоящей работы было исследование структуры, кинетики старения и механических свойств деформированных сплавов Mg-Sm-Tb-Zr, полученных горячим прессованием.

Материалы и методы исследования. Объектом исследования были сплавы Mg-4,2%Sm-1,2%Tb-0,3%Zr, Mg-3,6%Sm-7,9%Tb-0,8%Zr и Mg-1,9%Sm-16,3%Tb-0,5%Zr (мас.%). Составы сплавов выбирали с разным соотношением содержания самария и тербия в них, но в пределах области магниевых твердого раствора при 500 °С, установленной в работе [25]. Сплавы выплавляли в электрической печи сопротивления в стальных тиглях с использованием защитного флюса ВИ-2, состав которых, мас.% : MgCl₂

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

38—46; KCl 32—40; CaF₂ 3—5; BaCl₂ 5—8; MgO 1,5; (NaCl+CaCl₂) <8. Для выплавки сплавов использовали следующие материалы: магний Mg96 (>99,96% Mg), самарий СмМ-1 (>99,82% Sm), тербий ТбМ-1 (>99,83% Tb). Самарий и тербий вводили в сплавы в виде предварительно приготовленных лигатур Mg-43,6%Sm, Mg-41%Tb, а цирконий — с использованием промышленной лигатуры Mg-9,6%Zr. Из тигля расплав отливался в нагретую до 350 °С стальную изложницу диаметром 52 мм. Содержание легирующих элементов в отливках сплавов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием индуктивно-связанной плазмы (Inductivity Coupled Plasma-Atomic Spectrometer) на приборе ULTIMA 2C (Jobin-YvonFirm).

Полученные слитки подвергались гомогенизационному отжигу при 515 °С в течение 6 ч для приведения структуры сплавов в равновесное при этой температуре состояние. Дальнейшее охлаждение слитков на воздухе обеспечивало образование в них пересыщенного твердого раствора на основе магния. Горячее прессование слитков диаметром 52 мм проводилось на вертикальном гидравлическом прессе с усилием 1,6 МН (160 тс) в прутки диаметром 14 мм со степенью деформации ~93% (коэффициент вытяжки ~13,8). Температура прессования составляла 430±10 °С, а температура контейнера была на 20—40 °С ниже температуры нагрева слитков. После прессования прутки охлаждались на воздухе, так как такая скорость охлаждения препятствовала распаду пересыщенного твердого раствора на основе магния.

Микроструктуру сплавов изучали на световом микроскопе Neophot 2, NU-2E (VEB Carl Zeiss, Jena, Германия) с использованием травителя для выявления зеренной структуры, содержащего 60% этиленгликоля, 20% уксусной кислоты, 1% азотной кислоты, 19% воды. Размер структурных элементов определялся методом случайных секущих с использованием программного обеспечения NEXSYS ImageExpert™ Pro 3.

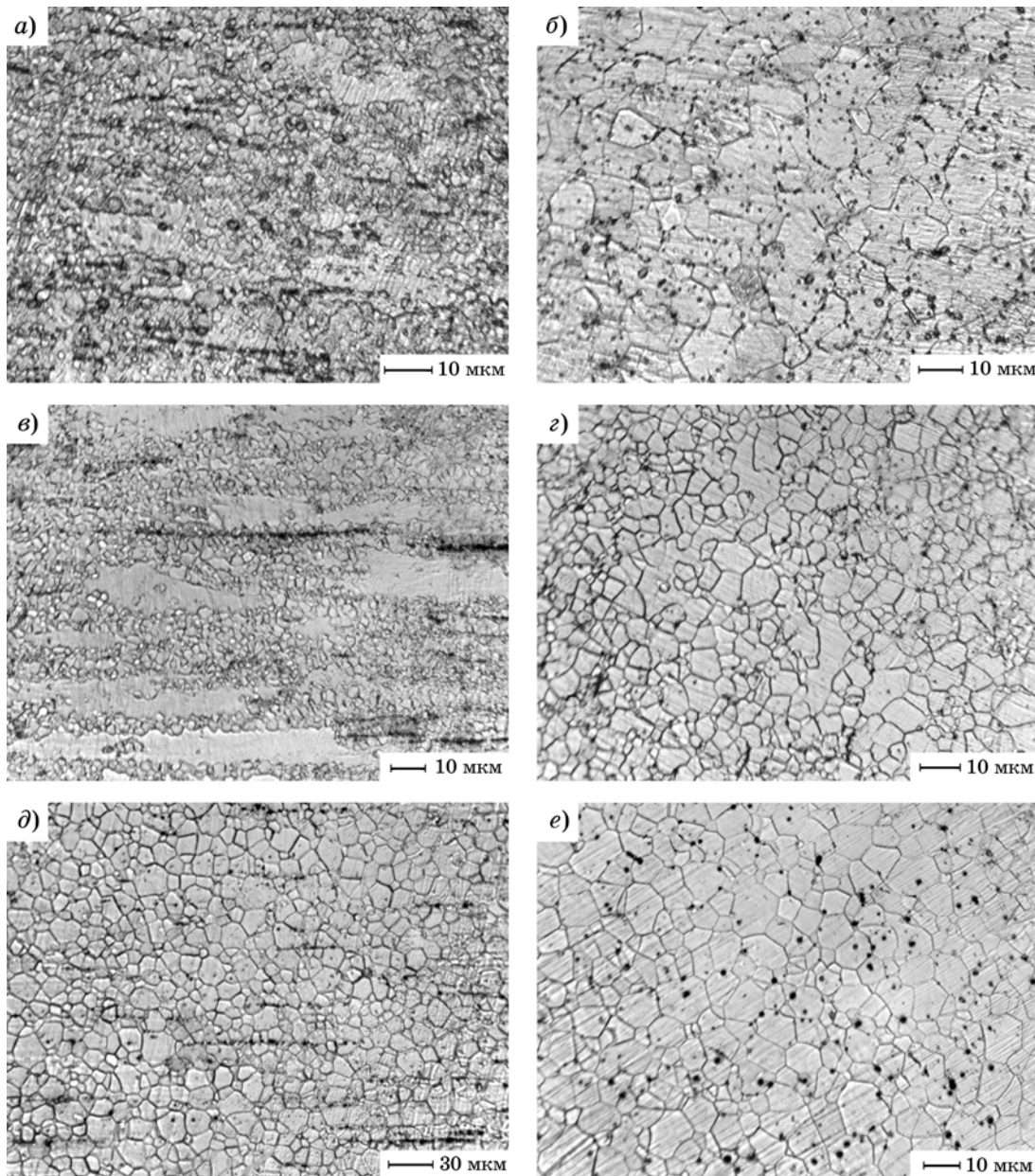
Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ исследовали образцы в виде фольг. Утонение фольг сплавов осуществлялось механической шлифовкой с последующей

струйной электролитической полировкой в 1%-ном растворе HClO₄ в спирте.

Для исследования кинетики распада твердого раствора на основе магния в сплавах после горячего прессования были изготовлены образцы для измерения твердости и удельного электросопротивления, которые подвергались изотермическому старению при температуре 200 °С с выдержками общей длительностью до 128 ч. Так как магниевый твердый раствор, содержащий самарий и тербий, имеет высокую устойчивость к распаду при охлаждении, старение сплавов проводилось непосредственно после горячего прессования. Твердость измеряли по методу Бриелля (ГОСТ 9012—59) на приборе ТШ-2М вдавливанием в испытываемый образец стального шарика диаметром 5 мм под действием нагрузки 2,5 кН (250 кгс). Удельное электросопротивление сплавов измеряли при комнатной температуре на образцах диаметром 6 мм на участке с расстоянием между клеммами 21,8 мм с помощью микрометра БСЗ-010-2. Рассчитанная погрешность измерений не превышала ±0,7%.

Механические свойства горячепрессованных, а также дополнительно состаренных прутков определяли при комнатной и повышенных (200—300 °С) температурах путем испытаний на растяжение круглых образцов диаметром 5 и рабочей длиной 28 мм на универсальной испытательной машине Instron 3382 со скоростью нагружения 1 мм/мин.

Результаты исследования и их обсуждение. В гомогенизированном при 515 °С состоянии структура всех сплавов состояла из зерен магниевых твердого раствора размером 70—90 мкм. На фиг. 1 представлена микроструктура сплавов после горячего прессования в направлениях относительно оси прессования в продольном (*a, в, д*) и поперечном (*б, г, е*). Структура сплава Mg-4,2%Sm-1,2%Tb-0,3%Zr (фиг. 1, *a*), в котором наибольшее содержание самария, была частично рекристаллизованной. В продольном направлении в ней наблюдались вытянутые вдоль оси прессования деформированные зерна и мелкие рекристаллизованные зерна со средним размером 2,86±0,11 мкм. Кроме того, помимо зерен магниевых твердого раствора, в богатом самарием сплаве после деформации присутствовали частицы богатых редкоземельными металлами фаз размером ~2 мкм, которые хорошо видны в попереч-



Фиг. 1. Микроструктуры горячепрессованных сплавов Mg-4,2%Sm-1,2%Tb-0,3%Zr (а, б), Mg-3,6%Sm-7,9%Tb-0,8%Zr (в, г) и Mg-1,9%Sm-16,3%Tb-0,5%Zr (д, е) в продольном (а, в, д) и поперечном (б, г, е) направлениях

ном направлении на фиг. 1, б. Поскольку содержание самария в данном сплаве близко к его максимальной растворимости в магнии [23], можно предположить, что это частицы богатой самарием фазы, которые образовались в процессе нагрева при деформации в результате распада пересыщенного магниевого твердого раствора, полученного после гомогенизации, предшествовавшей горячему прессованию. Согласно проведенным исследованиям фазовых равновесий в системе Mg-Sm-Tb [25] в области концентраций, богатой самарием, в которую попадает сплав Mg-

4,2%Sm-1,2%Tb-0,3%Zr, выделившиеся частицы принадлежат фазе $Mg_{41}(Sm,Tb)_5$.

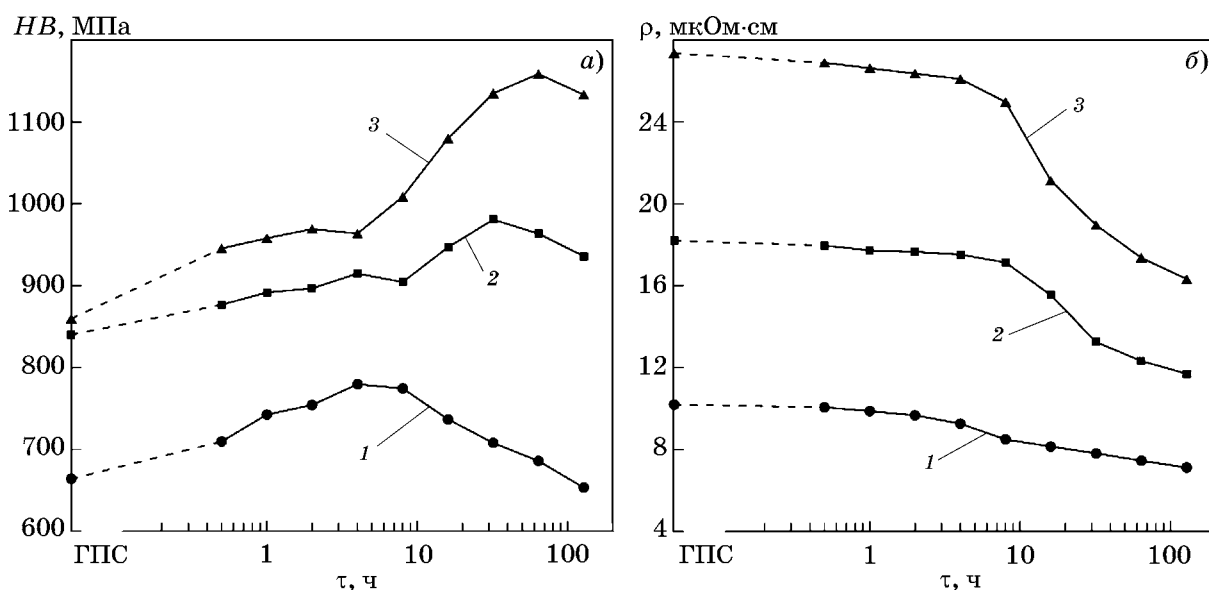
Структура сплава Mg-3,6%Sm-7,9%Tb-0,8%Zr была также частично рекристаллизованной (фиг. 1, в) и состояла из вытянутых деформированных зерен и мелких рекристаллизованных зерен размером $2,32 \pm 0,06$ мкм, однако рекристаллизация в нем прошла в несколько большей степени, чем в предыдущем сплаве. Других фаз, кроме зерен магниевого твердого раствора и темных включений α -Zr, не наблюдалось. Структура же сплава Mg-1,9%Sm-16,3%Tb-0,5%Zr

(фиг. 1, в), в котором содержится наибольшее количество тербия, оказалась полностью рекристаллизованной со средним размером зерен магниевого твердого раствора $11,15 \pm 0,32$ мкм.

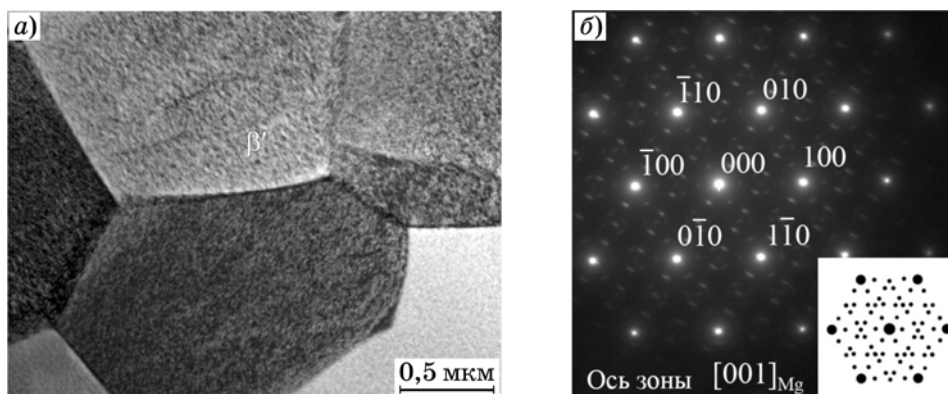
Таким образом, в зависимости от содержания самария и тербия и их соотношений в сплавах Mg-Sm-Tb-Zr рекристаллизация в процессе деформации в одних и тех же условиях протекает не одинаково, а именно: с увеличением содержания самария рекристаллизация замедляется. Очевидно, что отличия протекания рекристаллизации связаны с разной растворимостью самария и тербия в твердом растворе магния. Растворимость этих элементов определяет степень насыщения ими магниевого твердого раствора, а также характер его распада, который с понижением температуры сопровождается выделением богатых редкоземельными металлами фаз.

Наиболее четко особенности распада магниевого твердого раствора деформированных сплавов при разном соотношении содержания самария и тербия проявились в процессе изотермического старения при 200 °С. Как было показано в работе [27], именно при температуре старения 200 °С обеспечивается наибольшее упрочнение сплавов системы Mg-Sm-Tb. Кривые изменения твердости (фиг. 2, а) и удельного электросопротивления (фиг. 2, б) сплавов Mg-Sm-Tb-Zr с увеличением длительности старения характеризуют кинетику

распада магниевого твердого раствора. Полученные кривые показывают, что горячепрессованные сплавы упрочняются также при распаде магниевого твердого раствора, причем с увеличением содержания тербия упрочнение при дополнительном старении возрастает. Следует отметить различие общего хода кривых для сплавов с разным содержанием самария и тербия. Для сплава Mg-4,2%Sm-1,2%Tb-0,3%Zr с большим содержанием самария твердость непрерывно возрастает, достигает максимума при выдержке 4 ч, а затем снижается, что характерно для двойных сплавов с элементами цериевой подгруппы [5], к которой относится самарий. Для сплава Mg-1,9%Sm-16,3%Tb-0,5%Zr с наибольшим содержанием тербия в изменении твердости с увеличением длительности старения прослеживаются две стадии. На первой стадии (до 1 ч) отмечается небольшое повышение твердости, после чего она устанавливается на приблизительно одинаковом уровне. Затем, на второй стадии (при выдержке более 4 ч) происходит существенный рост твердости, максимум которой достигается при более длительной выдержке (64 ч) с последующим снижением. Кривая изменения твердости для сплава с большим содержанием тербия и малым самария соответствует двойным сплавам с элементами иттриевой подгруппы редкоземельных металлов [5]. В сплаве Mg-3,6%Sm-7,9%Tb-0,8%Zr кривая изменения твердости зани-



Фиг. 2. Влияние длительности старения τ при температуре 200 °С на твердость HV (а) и удельное электросопротивление ρ (б) горячепрессованных (ГПС) сплавов: 1 — Mg-4,2%Sm-1,2%Tb-0,3%Zr; 2 — Mg-3,6%Sm-7,9%Tb-0,9%Zr; 3 — Mg-1,9%Sm-16,3%Tb-0,5%Zr



Фиг. 3. Микроструктура (ПЭМ) сплава Mg-3,6%Sm-7,9%Tb-0,8%Zr (а) и электронограмма после старения при 200 °С, 64 ч (б)

мает промежуточное положение между двумя указанными сплавами. При этом, с одной стороны, также наблюдается двустадийность распада, а с другой, виден более пологий характер кривой, при котором максимальное значение твердости достигается при меньшей выдержке (24 ч). Таким образом, с увеличением содержания тербия и уменьшением содержания самария эффект упрочнения возрастает, а максимум упрочнения смещается в сторону больших выдержек.

В процессе старения наблюдается снижение удельного электросопротивления всех сплавов (фиг. 2, б), свидетельствуя об обеднении матрицы магниевого твердого раствора редкоземельными металлами. В случае сплава с большим содержанием самария сопротивление снижается плавно, а по мере увеличения содержания тербия характер снижения сопротивления становится более крутым.

Анализ микроструктуры и микродифракции деформированного сплава Mg-3,6%Sm-7,9%Tb-0,8%Zr, состаренного при 200 °С в течение 64 ч после достижения максимального упрочнения (фиг. 3), показал, что в результате распада пересыщенного магниевого твердого раствора выделяются упрочняющие мелкодисперсные частицы фазы с орторомбической решеткой, обозначаемой как β' . Фаза β' имеет когерентную связь с магниевой матрицей, а ее кристаллическая решетка ориентирована относительно матрицы тремя симметричными способами с осью симметрии, совпадающей с гексагональной осью кристаллической решетки магниевого твердого раствора [27].

Установленные закономерности кинетики распада пересыщенного магниевого твердого раствора в горячепрессованных сплавах

Mg-Sm-Tb-Zr в зависимости от содержания и соотношения содержаний самария и тербия согласуются с разным характером протекания рекристаллизации в этих сплавах. С увеличением содержания самария распад пересыщенного магниевого твердого раствора протекает быстрее, а деформация проходит с выделением кристаллов вторых фаз. Дисперсные частицы фаз в структуре более твердые, чем магниевая матрица, препятствуют перемещению дислокаций и скольжению по границам зерен, а значит, оказывают сдерживающее влияние на механизмы деформации и развитие рекристаллизации.

Возможность практического использования сплавов системы Mg-Sm-Tb-Zr с дорогостоящими редкоземельными металлами в качестве легких конструкционных материалов определяли, исследуя механические свойства для двух менее легированных сплавов (Mg-4,2%Sm-1,2%Tb-0,3%Zr и Mg-3,6%Sm-7,9%Tb-0,8%Zr) в исходном горячепрессованном состоянии и после старения при температуре 200 °С с выдержками длительностью 24 и 64 ч, при которых достигается наибольшее упрочнение при старении. Полученные результаты испытаний на растяжение при комнатной температуре приведены в табл. 1. В горячепрессованном состоянии сплавы демонстрируют высокий уровень прочностных свойств с хорошей пластичностью. Старение после горячего прессования позволяет дополнительно повысить прочность и сохранить пластичность. Сплав Mg-3,6%Sm-7,9%Tb-0,8%Zr с более высоким, чем у сплава 1, содержанием тербия имеет и более высокие значения пределов прочности и текучести. При этом лучшие свойства (предел прочности 343 МПа, условный пре-

Таблица 1

Механические свойства горячепрессованных сплавов Mg-4,2% Sm-1,2% Tb-0,3% Zr (1) и Mg-3,6% Sm-7,9% Tb-0,8% Zr (2) при испытаниях на растяжение при комнатной температуре

Сплав	Вид деформации до испытаний								
	горячее прессование			горячее прессование + старение при 200 °С, 24 ч			горячее прессование + старение при 200 °С, 64 ч		
	σ_B	$\sigma_{0,2}$	$\delta, \%$	σ_B	$\sigma_{0,2}$	$\delta, \%$	σ_B	$\sigma_{0,2}$	$\delta, \%$
	МПа			МПа			МПа		
1	224	149	22,9	281	177	15,7	265	171	14,3
2	267	196	15,8	327	267	5,0	343	267	7,9

Таблица 2

Механические свойства горячепрессованных сплавов, содержащих самарий или тербий, при испытаниях на растяжение при комнатной температуре по данным разных источников

Сплав	Обработка	σ_B	$\sigma_{0,2}$	$\delta, \%$	Источник
		МПа			
Mg-4%Sm-0,4% Zr	Горячее прессование	277	135	21	[28]
Mg-4% Y-4% Sm-0,5% Zr	Горячее прессование + старение	387	254	6	[29]
Mg-10,2% Gd-2,9% Sm-0,5Zr	То же	345	287	6,4	[30]
Mg-4% Tb	Горячее прессование	190	130	20	
	Горячее прессование + старение	220	150	16	
Mg-10,5% Tb	Горячее прессование	225	160	22	[5]
	Горячее прессование + старение	280	205	14	

Таблица 3

Механические свойства горячепрессованных сплавов Mg-4,2% Sm-1,2% Tb-0,3% Zr (1) и Mg-3,6% Sm-7,9% Tb-0,8% Zr (2), состаренных при температуре 200 °С, 64 ч, при повышенных температурах + испытания на растяжение

Сплав	$t = 200 \text{ }^\circ\text{C}$			$t = 250 \text{ }^\circ\text{C}$			$t = 300 \text{ }^\circ\text{C}$		
	σ_B	$\sigma_{0,2}$	$\delta, \%$	σ_B	$\sigma_{0,2}$	$\delta, \%$	σ_B	$\sigma_{0,2}$	$\delta, \%$
	МПа			МПа			МПа		
1	211	181	23,0	183	149	18,9	167	142	28,1
2	303	256	11,0	299	240	10,5	245	216	13,3

дел текучести 267 МПа при относительном удлинении 7,9%) достигаются после старения при длительной выдержке 64 ч. Сплав 1 (Mg-4,2% Sm-1,2% Tb-0,3% Zr) с большим, чем в сплаве 2, содержанием самария обладает лучшей пластичностью с относительным удлинением 22,9% в горячепрессованном состоянии, а наилучшее сочетание прочностных и пластических характеристик (предел прочности 281 МПа, условный предел текучести 177 МПа при относительном удлинении

15,7%) обеспечивается после старения при гораздо меньшей выдержке (24 ч). Уровень механических свойств указанных горячепрессованных сплавов системы Mg-Sm-Tb-Zr в целом близок к уровню свойств горячепрессованных сплавов, в составе которых присутствует самарий или тербий (табл. 2).

В табл. 3 представлены механические свойства сплавов системы Mg-Sm-Tb-Zr, полученные при испытаниях при температурах 200, 250 и 300 °С. Испытания при повы-

шенных температурах проводились на горячепрессованных сплавах после их дополнительного старения при 200 °С в течение 64 ч. Сплав с большим содержанием редкоземельных металлов обладает более высокими прочностными характеристиками при повышенных температурах испытаний, как и при комнатной температуре. С повышением температуры оба сплава постепенно разупрочняются, а их относительное удлинение возрастает. При этом механические свойства сплавов сохраняются на достаточно высоком уровне в рассматриваемом диапазоне температур испытаний, что предопределяет возможность надежной их работы в условиях нагрева.

Выводы. 1. Установлено, что в сплавах Mg-Sm-Tb-Zr в процессе горячего прессования происходит рекристаллизация, которая обеспечивает измельчение зерна гомогенизированной структуры сплавов. В зависимости от содержания самария и тербия рекристаллизация при деформации протекает не одинаково. С увеличением содержания самария рекристаллизация замедляется и полностью не завершается.

2. После горячего прессования сплавы системы Mg-Sm-Tb-Zr дополнительно упрочняются при старении в результате распада пересыщенного магниевого твердого раствора. С увеличением содержания тербия прочность повышается, однако время достижения максимального упрочнения при старении смещается в сторону более длительных выдержек.

3. В сплавах Mg-Sm-Tb-Zr в горячепрессованном состоянии обеспечивается хорошее сочетание прочностных характеристик и пластичности. Старение после горячего прессования способствует дополнительному повышению пределов прочности и текучести. При повышенных до 300 °С температурах сплавы сохраняют свои механические свойства на достаточно высоком уровне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu, B. Development and application of magnesium alloy parts for automotive OEMs : A review / B. Liu, J. Yang, X. Zhang, Q. Yang, J. Zhang, X. Li // *J. Magnesium and Alloys*. 2023. V.11. Is.1. P.15—47. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.12.015>
2. Волкова, Е.Ф. Новые исследования в области легирования и деформации современных магниевых сплавов. Обзор / Е.Ф. Волкова, М.В. Акинина, И.В. Мостяев, В.А. Дуюнова, А.А. Алиханян // *Металлы*. 2022. №2. С.3—13. —(Volkova, E.F. New studies in the field of alloying and deformation of modern

- magnesium alloys. Review / E.F. Volkova, M.V. Akini-na, I.V. Mostyaev, V.A. Duyunova, A.A. Alikhanyan // *Russian Metallurgy (Metally)*, 2022. V.3. P.191—199. <https://doi.org/10.1134/S0036029522030120>.)
3. You, S. Recent research and developments on wrought magnesium alloys / S. You, Y. Huang, K.U. Kainer, N. Hort. // *J. Magnesium and Alloys*. 2017. V.5. P.239—253. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2017.09.001>
 4. Mordike, B.L. Magnesium : properties-applications-potential / B.L. Mordike, T. Ebert // *Mater. Sci. Eng.* : A. 2001. V.302. P.37—45. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01351-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01351-4)
 5. Rokhlin, L.L. Magnesium alloys containing rare-earth metals : structure and properties / L.L. Rokhlin. — Ser. Advances in Metallic Alloys. Publ. CRC Press. 2003. V.3 (February 20). 256 p.
 6. Chen, X. Microstructure and high temperature mechanical properties of the Mg-Gd-Y(-Nd)-Zr alloy / X. Chen, Q. Li, J. Yan, P. Chen // *J. Mater. Res. Technol.* 2023. V.24. P.866—878. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.03.065>
 7. Chen, X. Creep behavior and creep mechanism of Mg-Gd-Y-Sm-Zr alloy / Q. Li, Y. Zhou, P. Chen // *Vacuum*. 2023. V.212. Art.112009. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.112009>
 8. Tang, C. The role of initial grain size on bimodal-grained microstructure and mechanical properties of an extruded Mg-Gd-Y-Nd-Zr alloy / C. Tang, L. Cui, H. Jiang, W. Liu, J. Li, X. Liu, H. Li // *J. Mater. Res. Technol.* 2023. V.23. P.4663—4677. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.02.056>
 9. Pang, H. Hot deformation behavior and microstructure evolution of Mg-Gd-Y(-Sm)-Zr alloys / H. Pang, Q. Li, X. Chen, P. Chen, X. Li, J. Tan // *J. Alloys and Compounds*. 2022. V.920. Art.165937. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165937>
 10. Ren, X. Formation of nanocrystalline grain structure in an Mg-Gd-Y-Zr alloy processed by high-pressure torsion / X. Ren, X. An, S. Ni, Y. Huang, M. Song // *Mater. Characterization*. 2022. V.191. Art.112088. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.112088>
 11. Zhao, S. High temperature mechanical properties and strain hardening mechanism of directionally solidified Mg-Gd-Y alloy / S. Zhao, Y. Xu, C. Geng, X. Lin, Q. Tang, Y. Dong // *Mater. Sci. Eng.* : A. 2022. V.833. Art.142337. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142337>
 12. Рохлин Л.Л. Свойства легкого конструкционного магниевого сплава типа ИМВ7-1 системы Mg-Y-Gd-Zr при введении в него добавок редкоземельных металлов цериевой группы: самария, неодима и лантана / Л.Л. Рохлин, Т.В. Добаткина, И.Е. Тарытина, Е.А. Лукьянова, О.А. Овчинникова // *Перспективные материалы*. 2022. №10. С.5—13. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2022-10-5-13>
 13. Li, J. Twin evolution in cast Mg-Gd-Y alloys and its dependence on aging heat treatment / J. Li, Z. Dong, X. Yi, D. Wu, R. Chen // *J. Magnesium and Alloys*. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.09.023>
 14. Wu, Y. Flow softening and dynamic recrystallization behavior of a Mg-Gd-Y-Nd-Zr alloy under elevated temperature compressions / Y. Wu, Y. Jia, S. Zhang, Y. Liu, H. Xiong, G. Chen, Flow softening and dynamic recrystallization behavior of a Mg-Gd-Y-Nd-Zr alloy under elevated temperature compressions // *J. Magnesium and Alloys*. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.11.009>

15. *Рохлин Л.Л.* Влияние самария на прочностные свойства сплавов системы Mg-Y-Gd-Zr / Л.Л. Рохлин, Т.В. Добаткина, И.Е. Тарытина, Е.А. Лукьянова, О.А. Овчинникова // *Металлы*. 2021. №2. С.18—23. — (Rokhlin, L.L. Effect of samarium on the strength properties of Mg-Y-Gd-Zr Alloys / L.L. Rokhlin, T.V. Dobatkina, I.E. Tarytina, E.A. Luk'yanova, O.A. Ovchinnikova // *Russian Metallurgy (Metally)*, 2021. V.3. P.267—271. <https://doi.org/10.1134/S0036029521030125>).
16. *Li, Y.* Exceptional aging hardening behaviour of nanocrystalline Mg-Y-Nd-Gd-Zr alloy prepared by high pressure torsion / Y. Li, C. Qu, J. Wang, R. Xu // *J. Alloys and Compounds*. 2020. V.813. Art.152123. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152123>
17. *Wang, B.* Dislocation arrays, precipitate bands and free zones in forged Mg-Gd-Y-Zr alloy / B. Wang, B. Tang, C. You, Y. Wan, Y. Gao, Z. Chen, L. Lu, C. Liu, J. Wang // *Mater. Sci. Eng. : A*. 2020. V.775. Art.138789. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138789>
18. *Yu, S.* Age-hardening and age-softening in nanocrystalline Mg-Gd-Y-Zr alloy / S. Yu, Y. Wan, C. Liu, J. Wang // *Mater. Characterization*. 2019. V.156. Art.109841. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.109841>
19. *Rokhlin, L.L.* Effect of cerium and erbium on the aging kinetics and the properties of an IMV7-1 alloy of the Mg-Y-Gd-Zr system / L.L. Rokhlin, E.A. Luk'yanova, T.V. Dobatkina, I.E. Tarytina, O.A. Ovchinnikova, D.R. Temralieva // *Russian Metallurgy (Metally)*, 2019. V.1. P.8—13. <https://doi.org/10.1134/S0036029519010105>
20. *Dobatkina, S.V.* Structure and mechanical properties of the Mg-Y-Gd-Zr alloy after high pressure torsion / S.V. Dobatkina, L.L. Rokhlin, E.A. Lukyanova, T.V. Dobatkina, N.Y. Tabachkova, M.Y. Murashkin // *Mater. Sci. Eng. : A*. 2016. V.667. P.217—223. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.05.003>
21. *Liu, N.* Microstructure evolution and mechanical properties of Mg-Gd-Sm-Zr alloys / N. Liu, Z. Zhang, L. Peng, W. Ding // *Mater. Sci. Eng. : A*. 2015. V.627. P.223—229. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.12.114>
22. *Lukyanova, E.A.* Reversion after ageing in an Mg-Y-Gd-Zr alloy / E.A. Lukyanova, L.L. Rokhlin, T.V. Dobatkina, N.I. Nikitina, N.Y. Tabachkova // *J. Alloys and Compounds*. 2015. V.635. P.173—179. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.115>
23. *Okamoto, H.* Mg-Sm (Magnesium-Samarium) / H. Okamoto // *J. Phase Equilibria and Diffusion*. 2009. V.30. №3. P.299. <https://doi.org/10.1007/s11669-009-9510-5>
24. *Cahn, R.W.* Binary alloy phase diagrams. 2 ed. / T.V. Massalski, Editor-in-Chief ; H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak // *Advanced Materials*. 1991. V.3. P.628—629. <https://doi.org/10.1002/adma.19910031215>
25. *Рохлин Л.Л.* Исследование фазовых равновесий в богатых магнием сплавах системы Mg-Sm-Tb в твердом состоянии / Л.Л. Рохлин, Т.В. Добаткина, Е.А. Лукьянова, И.Г. Королькова, А.С. Поликанова // *Металлы*. 2010. №4. С.99—106. — (Rokhlin, L.L. Phase equilibria in solid Mg-Rich Mg-Sm-Tb alloys / L.L. Rokhlin, T.V. Dobatkina, E.A. Luk'yanova, I.G. Korol'kova, A.S. Polikanova // *Russian Metallurgy (Metally)*, 2010. V.7. P.663—668. <https://doi.org/10.1134/S0036029510070141>).
26. *Лукьянова Е.А.* Исследование поверхности ликвидуса диаграммы состояния Mg-Sm-Tb / Е.А. Лукьянова, Л.Л. Рохлин, Т.В. Добаткина, И.Г. Королькова // *Металлы*. 2011. №3. С.99—105. — (Luk'yanova, E.A. Liquidus surface of the Mg-Sm-Tb phase diagram / E.A. Luk'yanova, L.L. Rokhlin, T.V. Dobatkina, I.G. Korol'kova // *Russian Metallurgy (Metally)*, 2011. V.5. P.484—490. <https://doi.org/10.1134/S0036029511050077>).
27. *Luk'yanova, E.A.* Study of the decomposition of the magnesium-based solid solutions in Mg-Sm-Tb alloys / E.A. Luk'yanova, L.L. Rokhlin, T.V. Dobatkina, N.Yu. Tabachkova // *The Physics of Metals and Metallography*. 2013. V.114. №7. P.604—615. <https://doi.org/10.1134/S0031918X13050049>
28. *Yuan, M.* Effect of Sm addition on the microstructure and mechanical properties of Mg-xSm-0,4Zr alloys / M. Yuan, C. He, Z. Dong, B. Jiang, B. Song, N. Guo, T. Liu, S. Guo, F. Pan // *J. Mater. Res. Technol.* 2023. V.23. P.4814—4827. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.02.114>
29. *Wang, Q.* Microstructure and creep behavior of the extruded Mg-4Y-4Sm-0,5Zr alloy / Q. Wang, D. Li, J.J. Blandin, M. Suñry, P. Donnadiu, W. Ding // *Mater. Sci. Eng. : A*. 2009. V.516. Is.1—2. P.189—192. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.03.084>
30. *Pang, H.* Effect of Sm on microstructures and mechanical properties of Mg-Gd(-Sm)-Zr alloys by hot extrusion and aging treatment / H. Pang, J. Bao, Q. Li, X. Chen, P. Chen, X. Li, J. Tan // *J. Mater. Res. Technol.* 2022. V.19. P.3877—3893. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.06.128>

УДК 621.746.628

ВЛИЯНИЕ РЗЭ НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СИЛУМИНА ЗАЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА

©2023 г. И.А. Петров, Д.В. Бережной

ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт
(национальный исследовательский университет)», Москва
E-mail: petrovia2@mai.ru

Поступила в редакцию 8 декабря 2022 г.

После доработки 25 апреля 2023 г. принята к публикации 30 мая 2023 г.

Рассмотрены теории и механизмы, объясняющие процессы модифицирования первичного кремния в заэвтектических силуминах. Проведены исследования процессов кристаллизации силумина заэвтектического типа, обработанного редкоземельными элементами (РЗЭ): иттрием, иттербием, самарием, эрбием, лантаном и неодимом. Получены значения температур фазовых превращений и параметры, учитывающие выделение твердой фазы в интервале температур кристаллизации. Показаны различия в параметрах кристаллизации и характере выделения твердой фазы у сплавов, модифицированных иттрием, иттербием, самарием, эрбием, церием и неодимом. Сделан вывод о необходимости проведения дальнейших исследований по уточнению механизма модифицирования использованными РЗМ первичного кремния в заэвтектических силуминах.

Ключевые слова: заэвтектический силумин; редкоземельные элементы (РЗЭ); модифицирование; первичный кремний; процесс кристаллизации.

Заэвтектические силумины широко используются в различных областях промышленности (аэрокосмической и автомобильной). Они обладают отличными свойствами, такими как хорошая теплопроводность, низкие плотность и коэффициент линейного расширения, повышенные жаропрочность и твердость, высокая износостойкость и коррозионная стойкость, хорошие литейные свойства. В результате заэвтектические силумины — реальная альтернатива традиционно чугуну, так как их производство обеспечивает возможность применения энергосберегающих технологий, что способствует решению экологических задач снижения расхода топлива и уменьшения выбросов вредных веществ в атмосферу. Заэвтектические силумины используются для производства поршней, блока двигателя, головки блока цилиндра и других изделий.

Важную роль для повышения эксплуатационных свойств заэвтектических силуминов играет измельчение их структуры. В первую очередь это относится к кристаллам первичного кремния, форма и величина которых оказывают существенное влияние на теплопро-

водность заэвтектических силуминов. Для сплавов, имеющих сложный фазовый состав, необходимый результат достигается микролегированием, модифицированием или комплексным модифицированием, при котором разные элементы воздействуют на разные структурные составляющие сплава [1].

Фазовый состав, структурные составляющие и характер кристаллизации любого промышленного литейного алюминиевого сплава — важнейшие показатели, которые определяют не только его эксплуатационные, но и технологические свойства [2]. При кристаллизации сплава формируется его внутренняя структура, являющаяся одним из определяющих факторов эксплуатационных свойств [3]. От особенностей процесса кристаллизации в большой степени зависит уровень основных литейных и технологических свойств сплава (жидкотекучесть, склонность к образованию горячих трещин и др.). Поэтому очень важно изучить комплекс параметров кристаллизационного процесса, научиться управлять их ходом и таким образом получать отливки с высокими механическими свойствами.

Процесс кристаллизации — сложный физико-химический процесс, скорость протекания которого существенно зависит от таких технологических факторов, как физические характеристики сплава, условия охлаждения отливки, температура заливки и виды обработки расплава, например модифицирование [4], которому посвящена данная статья.

Теоретическое обоснование. Для объяснения процесса модифицирования первичных кристаллов кремния используются «зародышевая» и адсорбционная теории.

Модифицирующий эффект наиболее распространенного модификатора заэвтектических силуминов — фосфора согласно существующим воззрениям связан с зародышевым действием частиц фосфида алюминия AlP, образующихся в сплавах Al-Si при введении фосфора. Считается, что в этом случае при кристаллизации зародыши кремния зарождаются на частицах AlP ввиду их кристаллографического подобия (решетка AlP — ГЦК, $a = 0,545$ нм, а решетка кремния — ГЦК, $a = 0,543$ нм) [5]. Доказательством справедливости «зародышевой» теории модифицирования фосфором служат обнаруживаемые в отдельных кристаллах первичного кремния включения, показанные на фиг. 1, которые по данным рентгеноспектрального микроанализа являются фосфидом алюминия.

В то же время объяснение модифицирующего влияния на первичный кремний некоторых элементов, таких как сера, селен, бериллий и ряд редкоземельных элементов (РЗЭ), с позиции чисто зародышевой теории нельзя назвать достаточным.

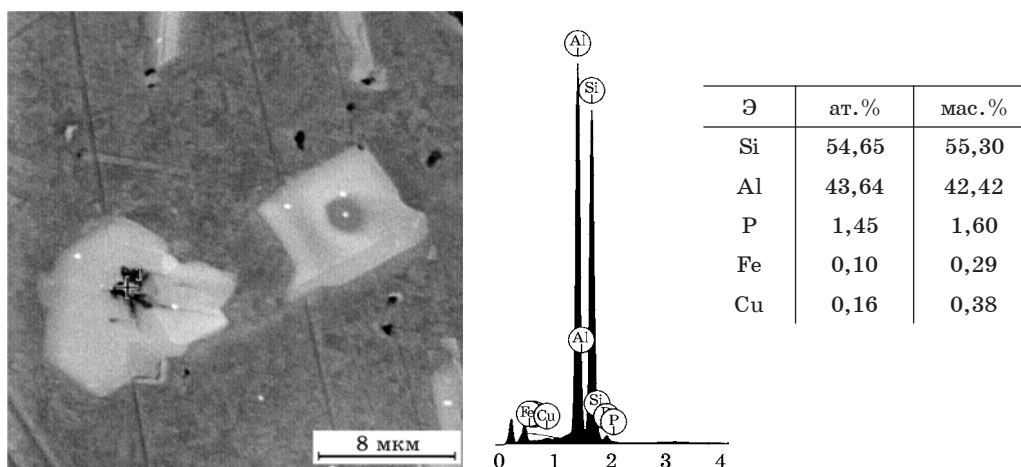
Развитие получили представления об ограничении роста кристаллов кремния вслед-

ствие скопления у поверхности растущего кристалла оттесняемых атомов алюминия, затрудняющих рост кристалла, т.е. препятствующих присоединению атомов кремния. Такие выводы в качестве альтернативы чисто зародышевой теории модифицирования заэвтектических силуминов приведены в работе [6] по исследованию добавок.

Другая теория модифицирования, изложенная в работах Г.В. Самсонова и М.Б. Альтмана [7], основана на модели конфигурационной локализации. Согласно этой гипотезе при введении в расплав модифицирующей добавки образуются группы атомов кремния с высокой статистической массой sp^3 -конфигураций как результата передачи нелокализованной части валентных электронов атомам модификатора (акцептора). Этот электронный обмен приводит к возникновению электронного упорядочения типа сиботаксических группировок, что рассматривается как первая стадия образования зародышей кристаллов.

Гипотеза, предложенная в работе [8], развивает представления о существовании в жидкости (расплаве) кластеров кремния Si_k с ковалентным типом связи и о влиянии модифицирующих добавок на количество подобных кластеров, которые выполняют функции центров при кристаллизации кремния. Образование кластеров Si_k при введении модифицирующих добавок можно связать с преимущественным взаимодействием атомов модифицирующей добавки и алюминия, вследствие чего кремний из раствора вытесняется и увеличивается доля кремния в состоянии Si_k .

В последнее время также общепризнаны следующие адсорбционные механизмы моди-



Фиг. 1. Микроструктура и элементный состав сплава Al-17%Si, модифицированного фосфором

фицирования кремния: TPPE (twin plane re-entrant edge — механизм «отравления» [9]) и ПТ (impurity-induced twinning [10]).

С учетом рассмотренных теорий можно сделать вывод, что механизмы модифицирования первичных кристаллов кремния сводятся, по-видимому, к затруднениям роста первичных кристаллов кремния из-за адсорбции атомов модификатора на гранях растущих кристаллов, а также к увеличению числа центров кристаллизации. Исходя из практического опыта и рассмотренных механизмов модифицирования, наиболее эффективным модификатором, измельчающим кристаллы первичного кремния, является фосфор.

В настоящее время применение РЗЭ в различных отраслях промышленности расширилось. В металлургической промышленности РЗЭ добавляют в сплавы на основе алюминия, магния и железа в небольших количествах в виде лигатуры или мишметалла в основном для улучшения механических характеристик сплавов. Известны многие исследования влияния РЗЭ на морфологию и размер первичного кремния в заэвтектических силуминах: Ce [11], Y [12], Nd [13], Er [14], Yb [15], Sm [16], La [17], Sc [18] и др. Помимо измельчения основных структурных составляющих заэвтектического силумина (первичный кремний и эвтектика (α +Si)), отмечено положительное влияние РЗЭ на морфологию Fe-содержащей фазы (из-за подавления образования игольчатой структуры) [19]. Механизм воздействия РЗЭ, несмотря на их модифицирующее влияние на первичный кремний, отличается от механизма при модифицировании фосфором. Так, при модифицировании РЗЭ не наблюдается образования дополнительных центров кристаллизации (зародышей) [20], что характерно при введении фосфора.

В целом механизм модифицирования первичных кристаллов кремния при использовании РЗЭ изучен недостаточно. В то же время можно предположить, что модифицирующее действие РЗЭ обусловлено такими факторами, как:

1) адсорбция модификатора на растущем кристалле (соответственно с ограничением его роста по механизму «отравления» TPPE или ПТ);

2) понижение температуры зародышеобразования кремниевой фазы и изменение как энергии межфазного взаимодействия на гра-

нице раздела твердой и жидкой фаз, так и поверхностной энергии твердого кремния [21, 22];

3) увеличение числа центров кристаллизации в результате образования дополнительных кластеров кремния Si_k .

Вероятно, существуют и другие факторы, которые имеют важное значение для модифицирования первичного кремния. Несомненно то, что вопрос изучения влияния эффекта модифицирования разными РЗЭ (Y, Yb, La, Nd, Sm и Er) на процесс кристаллизации заэвтектического силумина задача актуальная.

Анализ литературы [11—17] и данные собственных исследований послужили основанием для определения и обоснования диапазонов содержаний РЗЭ, соответствующих их необходимому влиянию на структуру и свойства разных заэвтектических силуминов с целью модифицирования первичных кристаллов кремния.

В настоящей работе проведены исследования влияния на процесс кристаллизации силумина заэвтектического типа следующих количеств¹ одиночных добавок РЗЭ, %: Y — 0,2; Yb — 0,5; La — 0,4; Nd — 0,35; Er — 0,5; Sm — 0,6. Получены значения температур фазовых превращений и параметры, учитывающие выделения твердой фазы в интервале кристаллизации.

Для исследования выбран заэвтектический силумин Al-17%Si с содержанием до 0,3% Fe. В структуре данного сплава присутствуют следующие фазы: первичные кристаллы кремния, эвтектика (α +Si), Fe-содержащая фаза (Al_5FeSi) и α -Al (матрица) [2]. Анализ фазового состава позволяет полагать, что кристаллизация происходит в несколько стадий: первая — зарождение кристаллов первичного кремния и их рост; вторая — образование вокруг кристаллов первичного кремния зон жидкости, сильно обедненных кремнием, что создает условия для зарождения так называемых псевдопервичных кристаллов (дендритов) α -Al [23]; третья — кристаллизация эвтектики по реакции $L \rightarrow \alpha + Si$. Так как исследуемый сплав содержит примесь железа, при кристаллизации возможно образование как двойной эвтектики (α +Si), так и эвтектик более сложного состава с содержанием железа по реакции $L \rightarrow \alpha +$

¹Здесь и далее в статье содержание элементов во всех особо не оговоренных случаях в мас.%. .

**Химический состав исследуемых силуминов
до (немодиф.) и после обработки расплава модифицирующим элементом**

Э, %	Базовый состав, %		Примеси, %							
	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	P	РЗЭ (фактич.)
Немодиф.	Осн.	17,00	0,290	0,001	0,0033	0,0007	0,0083	0,0081	<0,002	—
0,01 P	»	17,04	0,317	0,506	0,0036	0,0008	0,0089	0,025	0,0078	—
0,2 Y	»	17,13	0,246	0,001	0,0035	0,0012	0,0097	0,023	<0,002	0,21
0,35 Nd	»	17,19	0,505	0,006	0,0057	0,0005	0,012	0,018	<0,002	0,33
0,5 Er	»	17,06	0,293	0,002	0,0052	0,0010	0,015	0,056	<0,002	0,53
0,5 Yb	»	17,17	0,231	0,001	0,0034	0,0013	0,015	0,0036	<0,002	0,51
0,6 Sm	»	17,07	0,216	0,005	0,0026	0,0014	0,0068	0,028	<0,002	0,58
0,4 La	»	17,08	0,239	0,001	0,0028	0,0007	0,0085	0,0035	<0,002	0,44

+ Si + Al₅FeSi. Температуры кристаллизации указанных эвтектик близки [24].

Материалы и методика эксперимента. Объектом исследования служили опытные составы силуминов заэвтектического типа Al-17%Si, обработанные РЗЭ. Составы опытных сплавов приведены в табл. 1.

Экспериментальные плавки проведены в муфельной электрической печи сопротивления с предварительной дегазацией расплавов с помощью продувки инертным газом (аргоном). Модифицирующие РЗЭ вводили в сплав в виде лигатур состава: Al-10% Y, Al-5% Yb, Al-3,5% La, Al-10% Nd, Al-6% Er и Al-2% Sm. Их помещали на дно тигля при температуре расплава 750±5 °С. Традиционно фосфор вводился в расплав с помощью фосфорсодержащей лигатуры (Cu-P) при температуре 800±5 °С. После полного растворения лигатур расплав перемешивали и выстаивали в течение 15 мин. Затем разливали образцы для исследований в песчано-глинистую форму при температуре 710±5 °С.

Химический (элементный) состав опытных сплавов изучали с использованием искрового оптико-эмиссионного спектрометра Q4 TASMAR-170. Фактическое содержание РЗЭ определяли с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой ICAP 6300.

Из экспериментальных методов изучения процесса кристаллизации сплавов широкое распространение получил метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), поэтому термический анализ процесса кри-

сталлизации исследуемых сплавов выполнен на дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch DSC404 F3 Pegasus. Образцы перед испытанием в течение 24 ч выдерживали при комнатной температуре. Анализируемый образец и платиновый эталон помещали с термопарами (Pt-Rh) в тигельки из платины и устанавливали в нагревательную камеру установки. Испытания проводили в инертной среде аргона, при этом создавались одинаковые условия нагрева и охлаждения эталона и образца.

При анализе образцов исследуемых сплавов на дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch DSC404 F3 Pegasus с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus® Software для каждого образца получен массив данных, который использовался для построения функции выделения твердой фазы $f_s(t)$ в интервале температур кристаллизации.

Процесс кристаллизации характеризуется как температурными параметрами, так и тепловым эффектом, при этом тепловой эффект пропорционален площади пика фазового перехода на термоаналитической кривой. Для определения термического пика, вычисления его площади и соответствующей ему теплоты превращения разработана программа в среде программирования Delphi. Для расчета площади пика (по данным, полученным с помощью ДСК Netzsch DSC404 F3 Pegasus) в программе необходимо задать границы температур термического пика. После этого проводится расчет отношения

площади в исследуемом интервале температур t_i к площади, описанной дифференциальной кривой, при полной кристаллизации образца, т.е. до достижения температуры солидуса. В программе предусмотрен экспорт полученных данных и графиков в табличный процессор Excel.

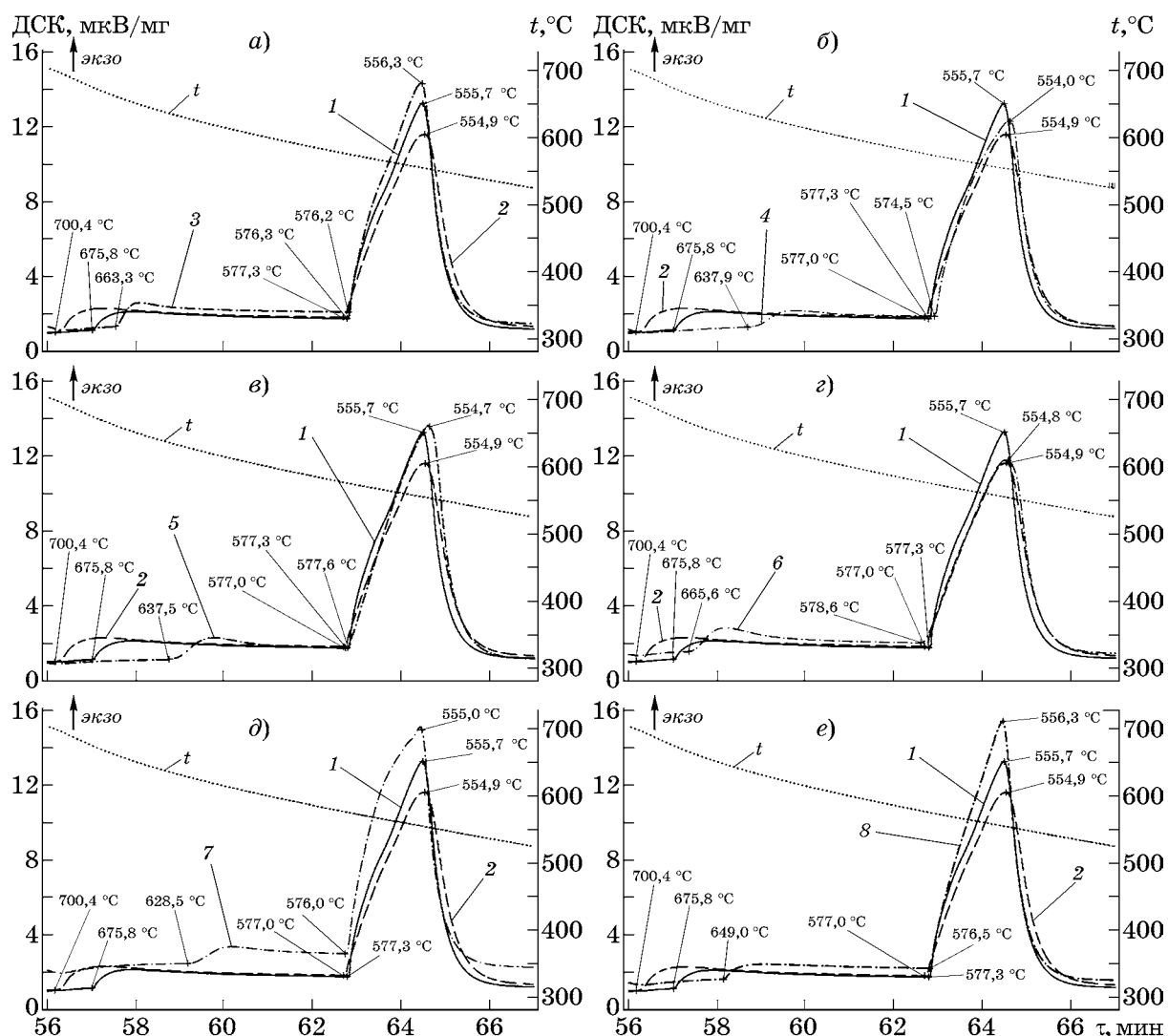
Результаты исследований и их обсуждение. В результате исследований определены температуры ликвидуса и солидуса, а также получены зависимости выделения твердой фазы в интервале температур кристаллизации. Температурные параметры кристаллизации сплава, зафиксированные на термограммах ДСК, приведены в табл. 2.

Анализ термограмм (фиг. 2, а) показал, что обработка сплава фосфором оказывает влияние на параметры кристаллизации сплава Al-17%Si. Температура ликвидуса (тем-

Температурные параметры, °С, процесса кристаллизации исследуемых силуминов базового состава Al-17% Si до (немодиф.) и после обработки расплава модифицирующими элементами

Э	$t_{лиq}^*$	$t_{сол}$	$\Delta t_{кр}$	$t_{нач.кр. эвт}$
Немодиф.	675,8	555,7	120,1	577,3
P	700,4	554,9	145,5	577,0
Y	663,3	556,3	107,0	576,2
Yb	637,9	554,0	83,9	574,5
Sm	637,5	554,7	82,8	577,6
Er	665,6	554,8	110,8	578,6
Nd	649,0	556,3	92,7	576,5
La	628,5	555,0	73,5	576,0

*Температура начала кристаллизации первичного кремния.



Фиг. 2. Термограммы а–е исследуемого сплава Al-17%Si: 1 — исходный (немодиф.); 2–8 — модифицированный рядом элементов (соответственно: 2 — P; 3 — Y; 4 — Yb; 5 — Sm; 6 — Er; 7 — La; 8 — Nd)

пература начала кристаллизации первичного кремния) значительно повышается (на 24,5 °С), а температура солидуса незначительно понижается (на 0,8 °С) относительно аналогичных показателей для исходного сплава. В результате интервал кристаллизации исследуемого сплава с фосфором расширяется на 25,4 °С относительно исходного сплава. Температура начала кристаллизации эвтектики (α +Si) модифицированного фосфором силумина остается близкой к температуре кристаллизации эвтектики (α +Si) исходного сплава и составляет 577,0 °С.

Повышение температуры ликвидуса, очевидно, связано с выделением соединения AlP. Температура его образования выше температуры ликвидуса исследуемого сплава согласно фазовым диаграммам Al-P [25] и Al-Si-P [26]. Температура начала кристаллизации эвтектики (α +Si) остается на уровне исходного сплава.

По данным ранее проведенных исследований [27, 28] модифицирование фосфором значительно расширяет диапазон температур зарождения кристаллов первичного кремния, уменьшая минимальное переохлаждение при зарождении и увеличивая максимальную температуру зарождения, что подтверждается результатами измерения ДСК.

В немодифицированном сплаве отсутствуют эффективные подложки (центры) для зарождения кристаллов первичного кремния в расплаве. Рост первичных кристаллов кремния в основном происходит на кластерах кремния Si_k и на включениях других примесей [8, 28–30]. В то же время в сплаве, модифицированном фосфором, образуется и существует в расплаве выше температуры ликвидуса большое количество частиц AlP. Они могут служить эффективными подложками для зарождения кристаллов первичного кремния в расплаве. Таким образом, для зарождения первичного кристаллов кремния требуется меньшее переохлаждение.

Анализ термограмм на фиг. 2, б–е показал, что обработка сплава исследуемыми РЗЭ оказывает влияние на параметры кристаллизации сплава Al-17%Si. Модифицирование сплава Al-17%Si исследуемыми РЗЭ приводит к понижению температуры ликвидуса, но каждый исследуемый элемент влияет на температуру начала кристаллизации первичного кремния по-разному. Наиболее значительное понижение температуры ликвидуса от-

носительно исходного сплава наблюдается у сплавов, модифицированных La, Sm, Yb и Nd: соответственно на 47,3 °С (фиг. 2, д); 38,3 °С (фиг. 2, е); 37,9 °С (фиг. 2, б) и 26,8 °С (фиг. 2, е). В меньшей степени понижение температуры ликвидуса наблюдается у сплавов, модифицированных Y и Er: соответственно на 12,5 °С (фиг. 2, а) и 10,2 °С (фиг. 2, з). В то же время модифицирование сплава Al-17%Si исследуемыми РЗЭ незначительно влияет на температуру солидуса. Наибольшее понижение температуры солидуса относительно исходного сплава наблюдается у сплавов, модифицированных Yb, Sm и Er: на 1,7 °С (фиг. 2, б); 1,0 °С (фиг. 2, е) и 0,9 °С (фиг. 2, з). В итоге интервал кристаллизации всех исследуемых сплавов с РЗЭ уменьшается относительно исходного сплава (см. табл. 2).

Модифицирование Yb, La и Y способствует понижению температуры начала кристаллизации эвтектики (α +Si) соответственно на 2,8 °С (фиг. 2, б); 1,3 °С (фиг. 2, д) и 1,1 °С (фиг. 2, а) относительно исходного сплава, что приводит к переохлаждению расплава и способствует модифицированию эвтектики. В то же время Er повышает на 1,3 °С температуру начала кристаллизации эвтектики (α +Si). А при модифицировании Sm и Nd температура начала кристаллизации эвтектики (α +Si) остается близкой к температуре кристаллизации эвтектики исходного сплава.

При введении исследуемых РЗЭ понижение температуры ликвидуса (температура начала кристаллизации первичного кремния), очевидно, связано с выделением интерметаллидов. Согласно фазовым диаграммам Al-Y, Al-Yb, Al-Er, Al-Nd, Al-Sm, Al-La [24, 31] и кристаллографическим параметрам исследуемых интерметаллидов [32] температуры их образования ниже температуры ликвидуса исследуемого сплава.

Исследуемые РЗЭ способствуют снижению диапазона температур зарождения кристаллов первичного кремния, увеличивая переохлаждение при зарождении и понижая температуру зарождения первичного кремния.

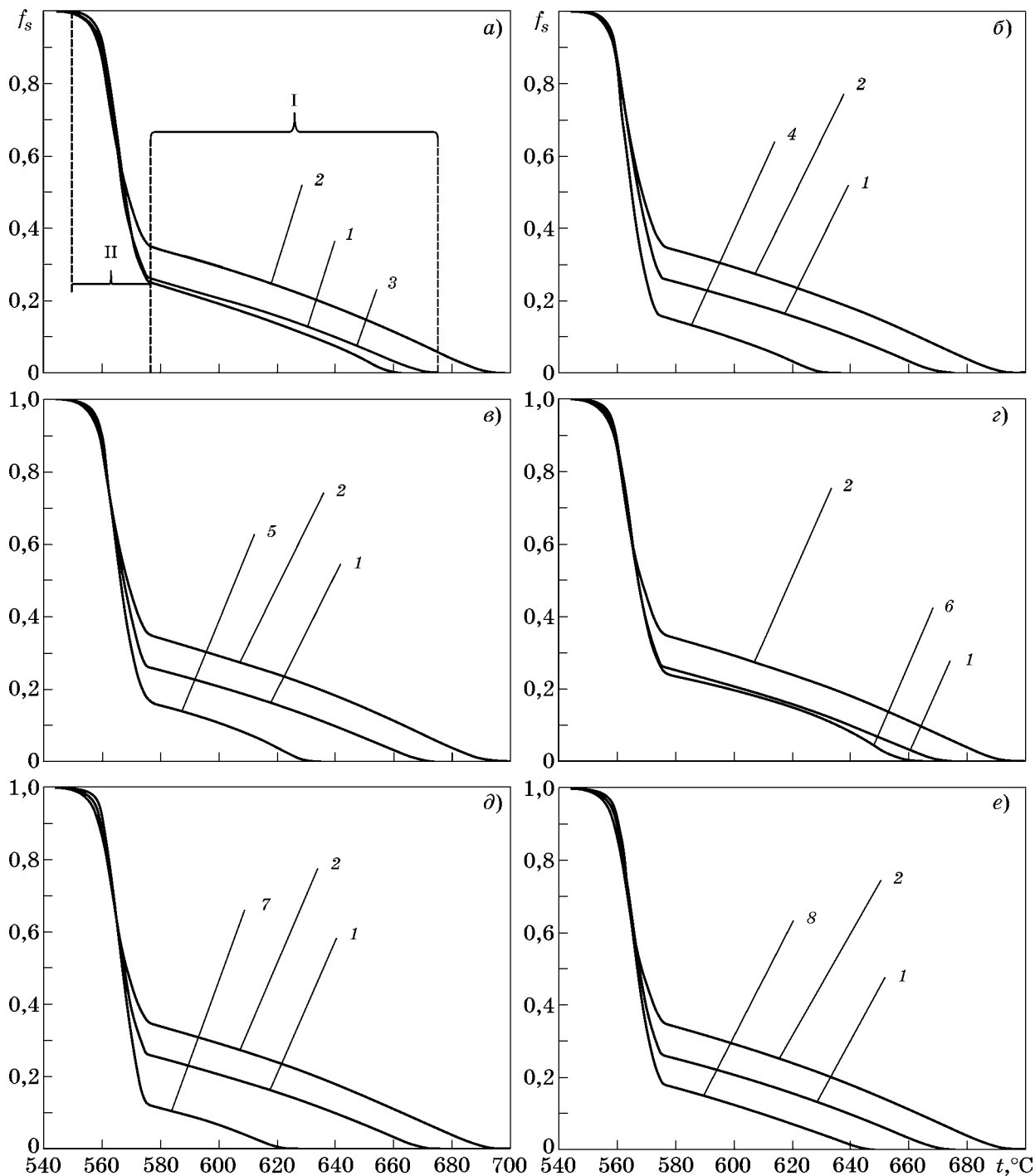
В предыдущих исследованиях авторы [22] предположили, что механизм TRPE роста первичного кремния в заэвтектическом силумине эффективно подавляется добавлением РЗЭ, а изменение энергии межфазного взаимодействия на границе раздела твердой и жидкой фаз, а также поверхностной энергии твердо-

го кремния является причиной модифицирующего эффекта РЗЭ в исследуемом сплаве.

Были построены графики зависимости выделения твердой фазы от температуры в процессе кристаллизации, рассчитанные на основании данных ДСК для исследуемых сплавов (исходного сплава Al-17%Si и спла-

вов с P, Y, Yb, La, Nd, Sm, Er), которые приведены на фиг. 3.

Анализ полученных графиков показал, что характер выделения твердой фазы в интервале кристаллизации различен. Как видно на фиг. 3, а, модифицирование фосфором на этапе зарождения и роста кристаллов пер-



Фиг. 3. Функции *a-e* выделения твердой фазы $f_s(t)$ в интервале температур кристаллизации исследуемого сплава Al-17%Si: 1 — исходный; 2–8 — модифицированный рядом элементов (соответственно: 2 — P; 3 — Y; 4 — Yb; 5 — Sm; 6 — Er; 7 — La; 8 — Nd); I — этап зарождения и роста кристаллов первичного кремния и псевдопервичных кристаллов α -Al; II — этап кристаллизации эвтектики

вичного кремния и псевдопервичных кристаллов α -Al приводит к значительному смещению процесса выделения твердой фазы в область более высоких температур относительно исходного сплава. В исследуемом сплаве доля твердой фазы, образующейся на этапе кристаллизации эвтектики, остается в диапазоне температур исходного сплава.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что фосфор оказывает воздействие в процессе кристаллизации заэвтектического силумина на образование первичного кремния и псевдопервичных кристаллов α -Al. Образующиеся при кристаллизации частицы AlP могут служить дополнительными центрами кристаллизации первичного кремния.

Модифицирование РЗЭ (Y, Yb, La, Nd, Sm, Er) на этапе зарождения и роста кристаллов первичного кремния и псевдопервичных кристаллов α -Al смещает процесс выделения твердой фазы в область более низких температур относительно исходного сплава (см. фиг. 3). Наиболее явное изменение характера выделения твердой фазы на этапе зарождения и роста кристаллов первичного кремния и псевдопервичных кристаллов α -Al в интервале кристаллизации наблюдается у исследуемых сплавов, модифицированных Yb, La, Sm и Nd (фиг. 3, б, в, д, е), а у исследуемых сплавов, модифицированных Y и Er (фиг. 3, а, г), изменение характера выделения твердой фазы на этом же этапе незначительно.

В то же время у исследуемого сплава, модифицированного Yb, La или Y, доля твердой фазы, образующейся на этапе кристаллизации эвтектики, немного смещается в область более низких температур относительно исходного сплава. По сравнению с исходным сплавом при модифицировании неодимом и самарием характер выделения твердой фазы существенно не меняется.

Анализ графиков на фиг. 3, г показал, что при введении эрбия характер выделения твердой фазы в интервале кристаллизации иной, чем у исследуемых сплавов, модифицированных другими РЗЭ. Меняется характер выделения твердой фазы на этапе зарождения и роста кристаллов первичного кремния и псевдопервичных кристаллов α -Al; интенсивность образования твердой фазы возрастает. В дальнейшем выделение твердой фазы на этапе кристаллизации эвтектики незначительно смещается в область бо-

лее высоких температур по сравнению с исходным сплавом.

Проведенные исследования показали, что воздействие на процесс кристаллизации заэвтектического силумина всех указанных РЗЭ двойное: в первую очередь они влияют на кристаллизацию первичного кремния и псевдопервичных кристаллов α -Al, а во вторую очередь — на кристаллизацию эвтектики (α +Si). При этом характер выделения твердой фазы в интервале кристаллизации сплавов, модифицированных исследуемыми РЗЭ, различен. Наибольшее влияние на прирост доли твердой фазы в процессе зарождения и роста кристаллов первичного кремния и псевдопервичных кристаллов α -Al оказывают Yb, La и Sm, а влияние Y и Er выражено слабее. При кристаллизации возрастает переохлаждение при зарождении первичных кристаллов кремния и эффективно подавляется адсорбционный механизм TPPE роста кристаллов первичного кремния в заэвтектическом силумине при модифицировании РЗЭ. Такие РЗЭ, как Yb, La, Y и Er, оказывают воздействие на процесс кристаллизации эвтектики (α +Si). Они модифицируют эвтектический кремний путем образования двойников в процессе роста его кристаллов по механизму ПТ и TPPE [4, 10]. Наиболее выраженное влияние на характер выделения твердой фазы на этапе кристаллизации эвтектики у иттербия, а наименее выраженное у самария и неодима.

Экспериментальные результаты термического анализа исследуемых сплавов согласуются с полученными зависимостями выделения твердой фазы от температуры в процессе кристаллизации.

Приведенные графики зависимости выделения твердой фазы от температуры в процессе кристаллизации и температуры фазовых превращений учитывают эффект модифицирования при кристаллизации исследуемых сплавов. Использование полученных результатов позволит значительно повысить точность компьютерного моделирования для исследуемых силуминов при их модифицировании РЗЭ [4, 33].

Выводы. 1. Все исследованные элементы в разной степени оказывают влияние на процесс кристаллизации исследуемого сплава Al-17%Si. Модифицирующая обработка исследуемыми РЗЭ (Y, Yb, Sm, Er, La, Nd) приводит к значительному понижению температуры

ликвидуса. Также модифицирование некоторыми РЗЭ (Yb, La и Y) способствует понижению температуры кристаллизации эвтектики (α +Si) и в результате происходит переохлаждение, которое способствует модифицированию.

2. Модифицирующая обработка фосфором значительно повышает температуры ликвидуса, что приводит к уменьшению переохлаждения и повышению максимальной температуры зарождения кристаллов первичного кремния. В то же время фосфор не оказывает влияния на кристаллизацию эвтектики (α +Si).

3. Исследуемые РЗЭ оказывают двойное воздействие на процесс кристаллизации заэвтектического силумина: в первую очередь влияют на первичный кремний и псевдопервичные кристаллы α -Al, а во вторую очередь — на эвтектику (α +Si). Однако характер выделения твердой фазы в интервале температур кристаллизации у сплавов, модифицированных исследуемыми РЗЭ, разный.

4. Отмечено действие нескольких модифицирующих механизмов, как по отдельности, так и совместных. Наблюдаемое переохлаждение и модифицирующее действие РЗЭ могут быть связаны как с зародышевым влиянием образующихся в расплаве частиц (дополнительных кластеров кремния Si_k), так и с адсорбцией модификатора на гранях растущего кристалла и соответственно с ограничением роста кристаллов. Существуют и другие факторы (например, скорость охлаждения), которые имеют решающее значение для модифицирования кремния. Поэтому следует отметить, что модифицирующий механизм при введении РЗЭ пока не до конца определен и требует дальнейшего исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shlyaptseva, A.D.* Complex structure modification and improvement of properties of aluminium casting alloys with various silicon content / A.D. Shlyaptseva, I.A. Petrov, A.P. Ryakhovsky, E.V. Medvedeva, V.V. Tcherdyntsev // *Metals*. 2021. V.11(12). P.1946.
2. *Белов, Н.А.* Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов : монография / Н.А. Белов. — М. : Изд. Дом МИСиС, 2010. 511 с.
3. *Вейник, А.И.* Теория затвердения отливки / А.И. Вейник — М. : Машгиз, 1960. 435 с.
4. *Петров, И.А.* Влияние РЗЭ на процесс кристаллизации силумина эвтектического типа / И.А. Петров, А.Д. Шляпцева // *Металлы*. 2022. №2. С.19—27. — (*Petrov, I.A.* Effect of REE on the solidification of eutectic silumin / I.A. Petrov, A.D. Shlyaptseva // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2022. P.204—210.)

5. *Никитин, К.В.* Модифицирование и комплексная обработка силуминов : учеб. пособ. / К.В. Никитин ; 2-е изд., перераб. и доп. — Самара : Изд. Самар. гос. техн. ун-та, 2016. 92 с.
6. *Ghosh, S.* [S. title] / S. Ghosh, W. Mott // *Modern Casting*. 1964. V.46. №6. P.721—732.
7. Модифицирование силуминов. — Киев : Изд. АН УССР, 1970.
8. *Строганов, Г.Б.* Сплавы алюминия с кремнием / Г.Б. Строганов, В.А. Ротенберг, Г.Б. Гершман. — М. : Metallurgia, 1977. 272 с.
9. *Day, M.G.* The microstructure and crystallography of aluminium-silicon eutectic alloys / M.G. Day, A. Hellawell // *Proceed. Royal Soc. London. Ser. A : Mathematical and Physical Sciences*. 1968. V.305. №1483. Jul. 23. P.473—491.
10. *Lu, S.Z.* The mechanism of silicon modification in aluminum-silicon alloys : Impurity induced twinning / S.Z. Lu, A. Hellawell // *Metall Mater. Trans. A*. 1987. V.18. P.1721—1733.
11. *Qinglin Li.* Effect of rare earth cerium addition on the microstructure and tensile properties of hypereutectic Al-20%Si alloy / Qinglin Li, Tiandong Xia, Yefeng Lan, Wenjun Zhao, Lu Fan, Pengfei Li // *J. Alloys Compounds*. 2013. V.562. P.25—32.
12. *Qinglin Li.* Effect of yttrium addition on the microstructures and mechanical properties of hypereutectic Al-20Si alloy / Qinglin Li, Tiandong Xia, Yefeng Lan, Wenjun Zhao, Lu Fan, Pengfei Li // *Mater. Sci. Eng. A*. 2018. V.722. P.47—57.
13. *Shi, W.X.* Effect of Nd on microstructure and wear resistance of hypereutectic Al-20%Si alloy / W.X. Shi, B. Gao, G.F. Tu, S.W. Li // *J. Alloys Compounds*. 2010. V.508. P.480—485.
14. *Qinglin Li.* Effects of rare earth Er addition on microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al-20% Si alloy / Qinglin Li, Tiandong Xia, Yefeng Lan, Pengfei Li, Lu Fan // *Mater. Sci. Eng. A*. 2013. V.588. P.97—102.
15. *Qinglin Li.* Mechanical properties and microstructural evolution of Yb-modified Al-20%Si alloy / Qinglin Li, Jinbao Li, Binqiang Li, Yuqian Zhu, Dexue Liu, Yefeng Lan, Shu Wang // *J. Mater. Eng. Performance*. 2018. V.27(7). P. 3499.
16. *Qinglin Li.* Effect of samarium (Sm) addition on the microstructure and tensile properties of Al-20%Si casting alloy / Qinglin Li, Jinbao Li, Binqiang Li, Yefeng Lan, Tiandong Xia // *Intern. J. Metalcasting*. 2018. V.12. Is.3. P.554—564.
17. *Hongkun Yi.* Morphologies of Si phase and La-rich phase in as-cast hypereutectic Al-Si-xLa alloys / Hongkun Yi, Di Zhang // *Mater. Letters*. 2003. V.57. Is.16—17. P.2523—2529.
18. *Kim, M.* Electron back scattering diffraction (EBSD) analysis of hypereutectic Al-Si alloys modified by Sr and Sc / M. Kim // *Met. Mater. Intern.* 2007. V.13. P.103—107.
19. *Петров, И.А.* Исследование влияния некоторых редкоземельных элементов на свойства силумина эвтектического типа / И.А. Петров, О.В. Телицына // *Технология легких сплавов*. 2021. №1. С.54—59.
20. *Chong Chen.* Influences of complex modification of P and RE on microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al-20Si alloy / Chong Chen, Zhong-Xia Liu, Bo Ren, Ming-Xing Wang, Yong-Gang Weng, Zhi-Yong Liu // *Trans. Nonferrous Metals Soc. China*. 2007. V.17. Is.2. P.301—306.

21. *Chang, J.Y.* Refinement of cast microstructure of hypereutectic Al-Si alloys through the addition of rare earth metals / J.Y. Chang, I.G. Moon, C.S. Choi // *J. Mater. Sci.* 1998. V.33(20). P.5015—5023.
22. *Chang, J.Y.* Rare earth concentration in the primary Si crystal in rare earth added Al-21wt. %Si alloy / J.Y. Chang, G.H. Kim, I.G. Moon, C.S. Choi // *Scripta Materialia.* 1998. V.39 (3). P.307—314.
23. *Волочко, А.Т.* Модифицирование эвтектических и первичных частиц кремния в силуминах. Перспективы развития / А.Т. Волочко // *Литье и металлургия.* 2015. №4 С.38—45.
24. *Мондольфо, Л.Ф.* Структура и свойства алюминиевых сплавов / Л.Ф. Мондольфо ; пер с англ. — М. : Металлургия, 1979. 640 с.
25. *Song-Mao Liang.* Thermodynamic assessment of the Al-P system based on original experimental data / Song-Mao Liang, Rainer Schmid-Fetzer // *Calphad.* 2013. V.42. P.76—85.
26. *Song-Mao Liang.* Phosphorus in Al-Si cast alloys : Thermodynamic prediction of the AlP and eutectic (Si) solidification sequence validated by microstructure and nucleation undercooling data / Song-Mao Liang, Rainer Schmid-Fetzer // *Acta Materialia.* 2014. V.72. P.41—56.
27. *Xu Yijiang.* Revealing the nucleation kinetics of primary Si particles in hypereutectic Al-Si alloys under the influence of P inoculation / Xu Yijiang, Deng Yun, Casari D., Mathiesen R.H., Liu Xiangfa, Li Yanjun // *J. Mater. Sci.* 2020. V.55. Is.32. P.15621—15635.
28. *Yijiang Xu.* Growth kinetics of primary Si particles in hypereutectic Al-Si alloys under the influence of P inoculation : Experiments and modeling / Yijiang Xu, Yun Deng, D. Casari, R.H. Mathiesen, Xiangfa Liu, Yanjun Li // *J. Alloys Comp.* 2021. V.854. Art.155323.
29. *Zhang, Z.-H.* Refinement and thermal analysis of hypereutectic Al-25% Si alloy / Z.-H. Zhang, X.-F. Bian, Y. Wang, X. Liu // *Trans. Nonferrous Metals Soc. China.* 2001. V.11 (3). P.374—377.
30. *Eskin, G.I.* Some control mechanisms of spatial solidification in light alloys / G.I. Eskin, D.G. Eskin // *Intern. J. Mater. Res. (Z. Metallkd).* 2004. V.95 (8). P.682—690.
31. *Okamoto, H.* ASM Handbook. V.3 : Alloy Phase Diagrams / H. Okamoto, M.E. Schlesinger, E.M. Mueller. — [s.l.] : ASM Intern. Mater. Park. 2016. 800 p.
32. *Ozen Gursoy.* Lanthanides : a focused review of eutectic modification in hypoeutectic Al-Si alloys / Ozen Gursoy, Giulio Timelli // *J. Mater. Res. Technol.* 2020. V.9. Is.4. P.8652—8666.
33. *Петров И.А.* Исследование процессов кристаллизации литейных алюминиевых сплавов, модифицированных рубидием / И.А. Петров, А.Д. Шляпцева, В.М. Квашнин // *Металлы.* 2021. №2. С.24—30. — (Petrov, I.A. Solidification of rubidium-modified cast aluminum alloys / I.A. Petrov, A.D. Shlyaptseva, V.M. Kvashnin // *Russian Metallurgy (Metally).* 2021. Is.3. P.272—277.)

УДК 669.721'71'5: 621.762.224

СТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ОБРАЗЦАХ ИЗ ПЛИТ СПЛАВА СИСТЕМЫ Al-Cu-Mg ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ КОРРОЗИОННОЙ СРЕДЫ ПОСЛЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННОГО НАГРЕВА

©2023 г. Е.Ф. Волкова, В.А. Дуюнова, И.В. Мостяев, А.А. Алиханян, М.В. Акинина

НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ, Москва

E-mail: lab24@viam.ru

Поступила в редакцию 26 декабря 2022 г.

После доработки 29 июня 2023 г. принята к публикации 17 июля 2023 г.

Изложены результаты исследования структуры, фазового состава, механических, коррозионных свойств плит из конструкционного алюминиевого сплава системы Al-Cu-Mg в разных состояниях. Проведен сравнительный анализ полученных результатов со свойствами серийного сплава-аналога — АК4-1. Установлено, что исследуемый сплав превосходит аналог по прочностным свойствам при комнатной и повышенной (до 175 °С) температурах на 9—12%. Величина ударной вязкости KCU сплава системы Al-Cu-Mg в 2 раза больше, чем у сплава АК4-1. Показано, что повышение прочностных и коррозионных свойств сплава после эксплуатационного нагрева может быть объяснено особенностями фазового состава и морфологией интерметаллических фаз, в том числе фаз переходных металлов, образующихся в небольших количествах в поверхностных слоях образцов.

Ключевые слова: сплав системы Al-Cu-Mg; плиты; эксплуатационный нагрев; механические свойства; коррозионные свойства; особенности фазового состава; фазы переходных металлов; морфология фаз.

В отечественном авиационном материаловедении дюралюмины (сплавы системы Al-Cu-Mg), как известно, — основные конструкционные металлические материалы. Конструкционные жаропрочные дюралюмины находят широкое применение в самолетостроении при изготовлении деталей авиационных изделий, предназначенных к эксплуатации в условиях повышенных температур и нагрузок [1—5]. Сплавы этой группы могут подвергаться разным видам термической обработки, отличаются благоприятным сочетанием высоких прочностных и пластических характеристик (для некоторых сплавов в широком диапазоне температур от –70 до 350—400 °С), хорошим уровнем усталостных свойств, технологичностью. Некоторые дюралюмины пригодны для получения качественных сварных соединений. Различие этих термически упрочняемых сплавов определяется составом, кристаллической структурой и свойствами дисперсных частиц интерметаллидов, выделяющихся из пересыщенного

твердого раствора и определяющих эффект упрочнения. Главное свойство этих интерметаллических соединений — очень высокая по сравнению с матрицей твердость.

Однако, как отмечается в работах отечественных и зарубежных исследователей, основным недостатком большинства сплавов этой группы — невысокий уровень коррозионной стойкости [6—9]. Для более успешного применения дюралюминов необходимы дополнительные исследования в области воздействия коррозионной среды на стойкость сплавов этой группы, направленные на изыскание возможности повышения их коррозионной стойкости.

В НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ разработан и запатентован конструкционный жаропрочный деформируемый сплав системы Al-Cu-Mg. По формальным признакам в соответствии с действующими нормативами и стандартами этот сплав может быть отнесен к группе дюралюминов. Следует отметить, что благодаря особеннос-

тям легирования он обладает комплексом повышенных статических и динамических характеристик, что отличает его от известных серийных дюралюминов. Разработка композиции этого сплава основана на оптимизации состава путем расчета и подбора эквивалентного содержания меди и магния [10—14]. Исходя из производственной необходимости, отработана технология изготовления плит сплава системы Al-Cu-Mg, полученная партия указанных полуфабрикатов. Для успешного их использования важно изучить влияние коррозионной среды, а также воздействия эксплуатационного нагрева на структуру и свойства данного сплава. Известно, что к указанной системе легирования принадлежит широко применяемый жаропрочный конструкционный сплав АК4-1 и его модификации (сплавы АК4-1ч, АК4-2ч и др.) [15—17], которые можно рассматривать в качестве сплавов-аналогов. В нашей работе сравнение основных характеристик проведено для исследуемого сплава и сплава АК4-1.

В статье приведены результаты исследования структурных и фазовых изменений в образцах плит сплава системы Al-Cu-Mg под воздействием коррозионной среды после эксплуатационного нагрева.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 10.10: Энергоэффективные, ресурсосберегающие и аддитивные технологии изготовления деформированных полуфабрикатов и фасонных отливок из магниевых и алюминиевых сплавов («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [18, 19].

Материал и методика проведения исследований. Объектом исследования послужили плиты из сплава системы Al-Cu-Mg (патент РФ № 2299256) толщиной 40 и 60 мм. Полученные после горячей прокатки плиты были подвергнуты термической обработке — закалке и искусственному старению (состояние T1). Особенности тонкой структуры изучены на образцах из плит сплава. При этом использованы современные методы исследования с применением просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Tescan G2 F20 S-TWIN с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа X-Max80T. Образцами служили фольги, приготовленные на установке Tенipol-5 фирмы STRUERS ме-

тодом электролитической струйной полировки в охлажденном кислотном-спиртовом электролите. Для части образцов исследование проведено на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Zeiss Evo Ma10 в режиме обратноотраженных электронов, когда контраст изображения формируется отраженными электронами за счет разности средних атомных масс компонентов сплава в исследуемых областях и определяется средним атомным номером фазы (композиционный контраст). Чем выше средний атомный номер исследуемой области (фазы), тем светлее данный участок выглядит на фотографии.

Механические свойства образцов сплава при одноосном растяжении и сжатии определены в соответствии с ГОСТ 1497 и ГОСТ 25.503 соответственно на испытательных машинах Zwick/Roell Z100 и Zwick/Roell Z250. Режим эксплуатационного нагрева: 200 °С, выдержка 100 ч.

Коррозионная стойкость определена в соответствии с ГОСТ 9.913 (ОК — общая коррозионная стойкость), ГОСТ 9.021 (МКК — межкристаллитная коррозия), ГОСТ 9.904 (РСК — расслаивающая коррозия).

Для испытаний по определению ОК использовали образцы сплава из долевого направления плит в состоянии T1. В соответствии с ГОСТ 9.913 применен метод полного погружения образцов в раствор 3% NaCl + 0,1% H₂O₂, длительность выдержки в растворе 90 сут.

Испытания образцов на МКК проводили по ГОСТ 9.021 с погружением образцов в раствор №2 (при температуре 30±5 °С), длительность выдержки в растворе 6 ч.

Испытания образцов на склонность к РСК по ГОСТ 9.904 осуществляли в рабочих емкостях при полном погружении образцов в раствор №2, длительность выдержки в растворе 2 сут.

При оценке коррозионных свойств использовали: аналитические лабораторные электронные весы DV215CD; микроскоп металлографический OLYMPUS GX-51; шкаф сушильный/воздушный стерилизатор типа FD115; штангенциркуль типа ШЦ-II-150-0,05; установка для испытаний материалов на коррозионное растрескивание.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ.

Результаты исследований и их обсуждение. Проведены испытания основных эксплуатационных характеристик плит из сплава системы Al-Cu-Mg. Результаты представлены в табл. 1 в сравнении с данными для аналогичных полуфабрикатов из сплава АК4-1. Анализ приведенных данных подтверждает преимущества исследуемого сплава системы Al-Cu-Mg. Особенно значительно превосходство изучаемого сплава в условиях испытаний при повышенных температурах. Так, предел ползучести при 150 °С на базе 100 ч ($\sigma_{0,2/100}^{150}$) плит из сплава системы Al-Cu-Mg толщиной 40 и 60 мм соответственно на 19 и 23% выше значений аналогичной характеристики для сплава АК4-1.

Квоты превосходства по величине временного сопротивления σ_B как при комнатной, так и при повышенной (до 175 °С) температурах также выше (на 9—12%). Ударная вязкость KCU сплава системы Al-Cu-Mg почти в 2 раза больше, чем у сплава АК4-1. Сравнение проведено на одном виде полуфабрикатов сплавов при прочих равных условиях.

Подробно изучены свойства плит сплава системы Al-Cu-Mg после воздействия эксплуатационного нагрева на образцах (продольные и поперечные) при растяжении в условиях комнатной температуры (табл. 2). Установлено, что режим эксплуатационного нагрева не снижает уровень основных изученных характеристик сплава. Особо следу-

Таблица 1

Сравнительные данные по механическим свойствам алюминиевых сплавов в закаленном и искусственно состаренном состоянии (режим T1)

Сплав	Толщина плиты, мм	Временное сопротивление, МПа, при температурах 20—175 °С			Предел ползучести при 150 °С на базе 100 ч $\sigma_{0,2/100}^{150}$, МПа	Ударная вязкость KCU, кДж/м ²
		σ_B	σ_B^{150}	σ_B^{175}		
Сплав системы Al-Cu-Mg ^{1*}	40	$\frac{460-465}{465}$	$\frac{415-415}{415}$	$\frac{390-395}{390}$	290	$\frac{170-185}{182}$
	60	$\frac{460-470}{465}$	$\frac{415-425}{420}$	$\frac{395-400}{400}$		300
АК4-1 (минимальные значения) ^{2*}	40—60	422	382	353	245	90

^{1*}Для экспериментального сплава в числителе — минимальное и максимальное значения характеристики, в знаменателе — среднее по результатам испытаний пяти образцов, вырезанных из плит в продольном их направлении.

^{2*}Авиационные материалы: справочник / под общ. ред. акад. РАН, проф. Е.Н. Каблова. — М.: Изд. ФГУП «ВИАМ». 2008. Т.4: Алюминиевые и бериллиевые сплавы. Ч.1 Деформируемые алюминиевые сплавы. Кн.1.

Таблица 2

Данные по механическим свойствам^{1*} плит из сплава системы Al-Cu-Mg после воздействия эксплуатационного нагрева^{2*} при испытаниях образцов растяжением при 20 °С

Толщина плиты, мм	Направление вырезки образца ^{3*}	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ_5 , %
		МПа		
40	Д	$\frac{440-445}{445}$	$\frac{380-385}{380}$	$\frac{6,9-8,9}{8,4}$
		$\frac{435-440}{440}$	$\frac{375-380}{380}$	$\frac{4,4-7,0}{6,2}$
60	Д	$\frac{430-440}{435}$	$\frac{365-375}{370}$	$\frac{8,1-9,2}{8,8}$
		$\frac{430-440}{435}$	$\frac{370-375}{370}$	$\frac{6,6-8,2}{7,6}$

^{1*}См. сноску ^{1*} в табл. 1.

^{2*}Режим эксплуатационного нагрева: $t = 200$ °С; длительность выдержки при этой температуре $\tau = 100$ ч.

^{3*}Д, П — вырезка из плиты соответственно в продольном и поперечном ее направлениях.

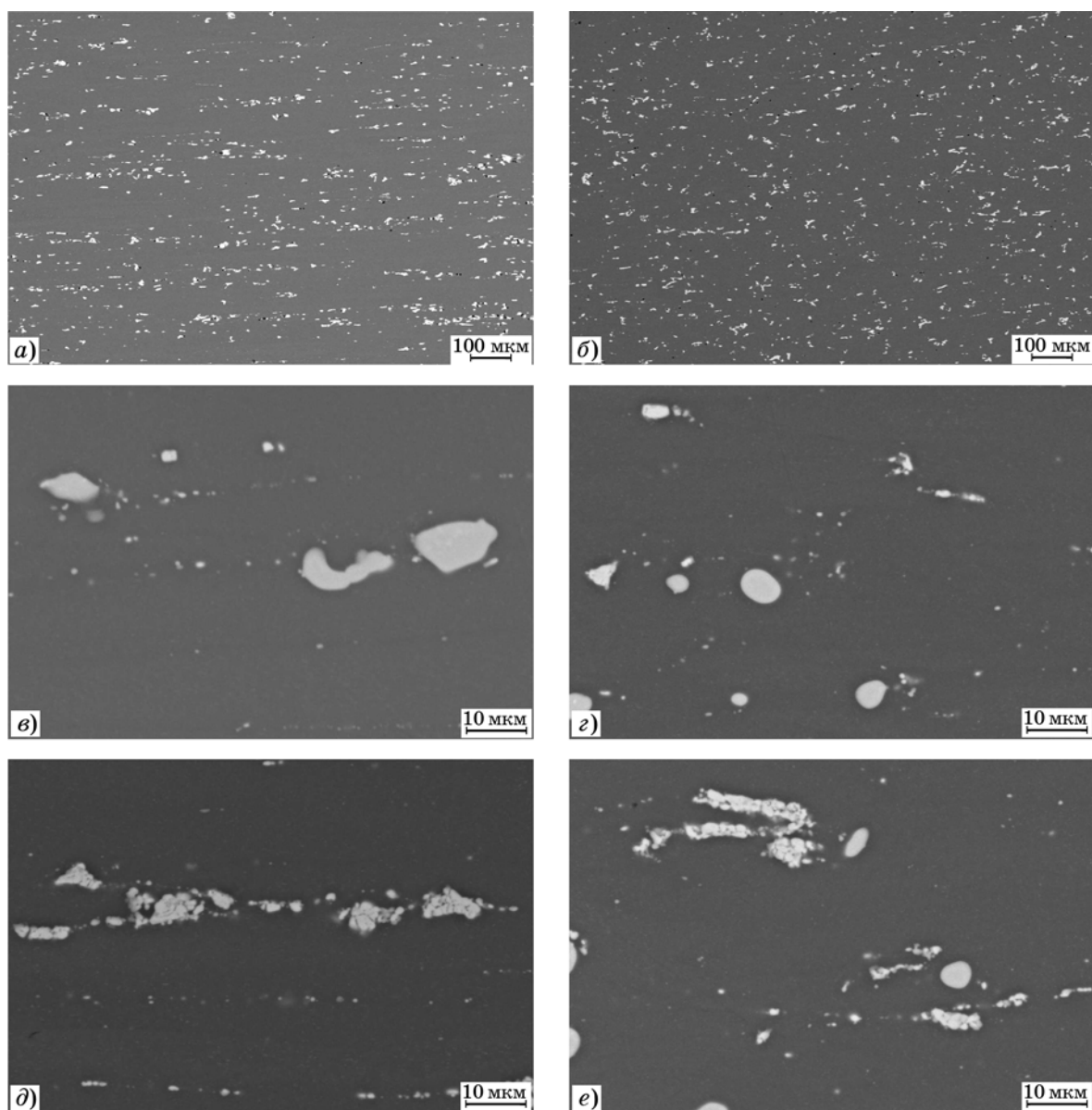
ет отметить факт практического отсутствия анизотропии по таким характеристикам при испытании на растяжение, как временное сопротивление σ_b и условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ сплава после его эксплуатационного нагрева. Уровень пластичности достаточно высок как в поперечном, так и в продольном направлениях плит, однако для относительного удлинения δ_5 анизотропия выявлена.

Результаты исследования на РЭМ микроструктуры плит сплава системы Al-Cu-Mg в состоянии Т1 в продольном и поперечном направлениях подтверждают наличие выделений частиц эвтектической фазы и интерметалли-

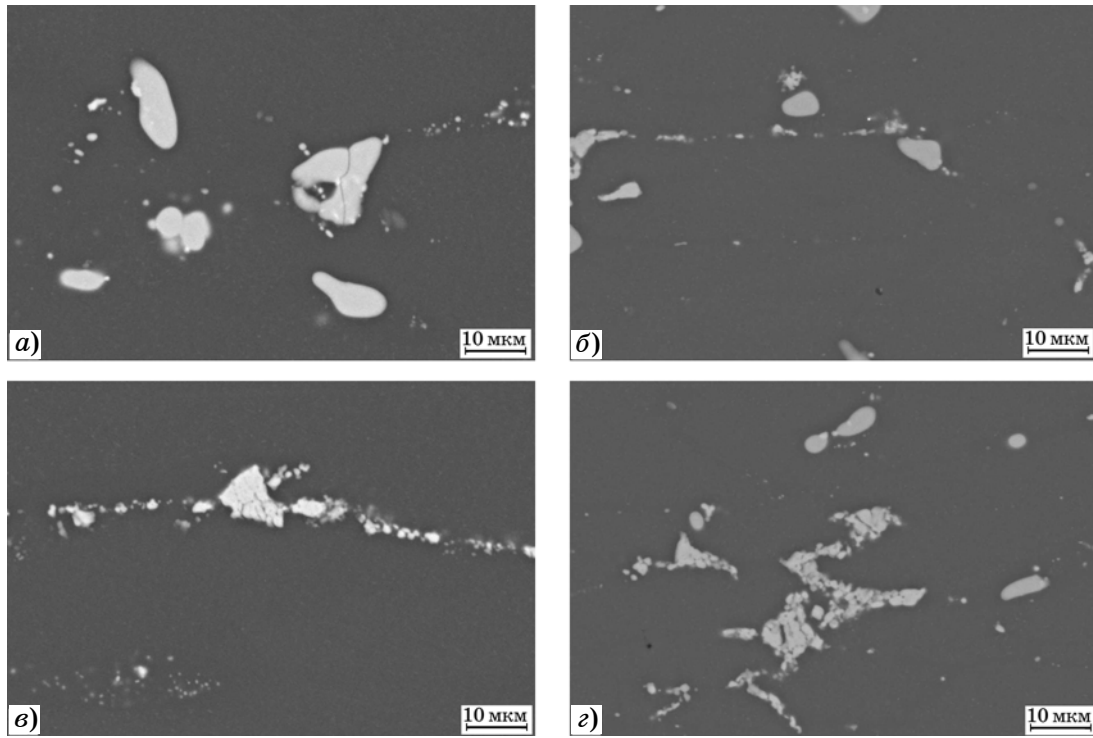
ческих включений и их достаточно равномерное распределение в структуре (фиг. 1, а, б).

Установлено, что морфология частиц эвтектической фазы по границам зерен и дисперсных частиц в объеме зерен для плит толщиной 40 и 60 мм практически идентична (фиг. 1, в—е, фиг. 2, а—г).

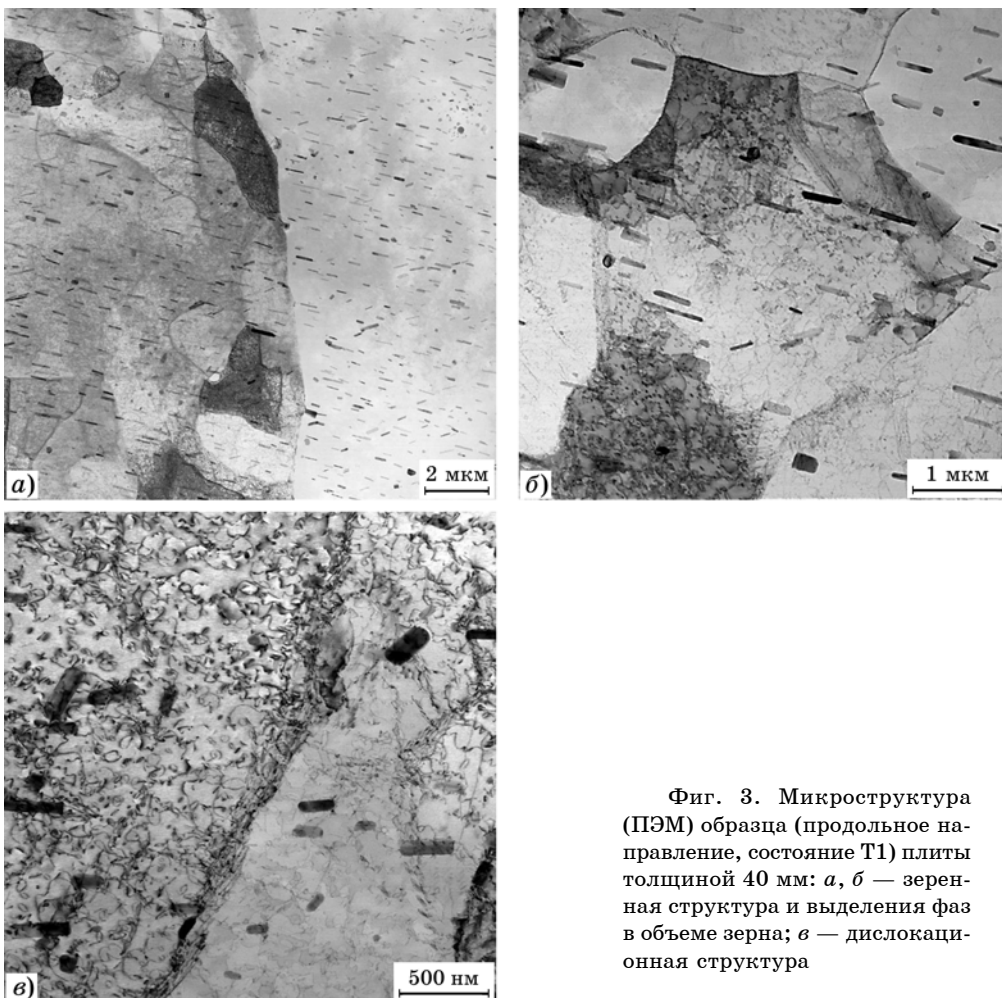
Исследования тонкой структуры плит сплава в состоянии Т1 с помощью ПЭМ подтверждают, что наряду с зерненным строением формируется и субзеренная структура, что является отличительной особенностью данного сплава и было впервые выявлено в работе [20]. Размеры субзерен составляют в среднем от 500 нм до 2 мкм (фиг. 3, а, б).



Фиг. 1. Микроструктура (РЭМ) образцов сплава системы Al-Cu-Mg из плиты (состояние Т1) толщиной 40 мм, вырезанных в продольном (а, в, д) и поперечном (б, г, е) направлениях: а, б — общий вид; в, г — частицы эвтектической фазы по границам зерен; д, е — дисперсные частицы в объеме зерен



Фиг. 2. Микроструктура (РЭМ) образцов сплава системы Al-Cu-Mg из плиты (состояние Т1) толщиной 60 мм, вырезанных в продольном (а, в) и поперечном (б, г) направлениях: а, б — частицы эвтектической фазы по границам зерен; в, г — дисперсные частицы в объеме зерен



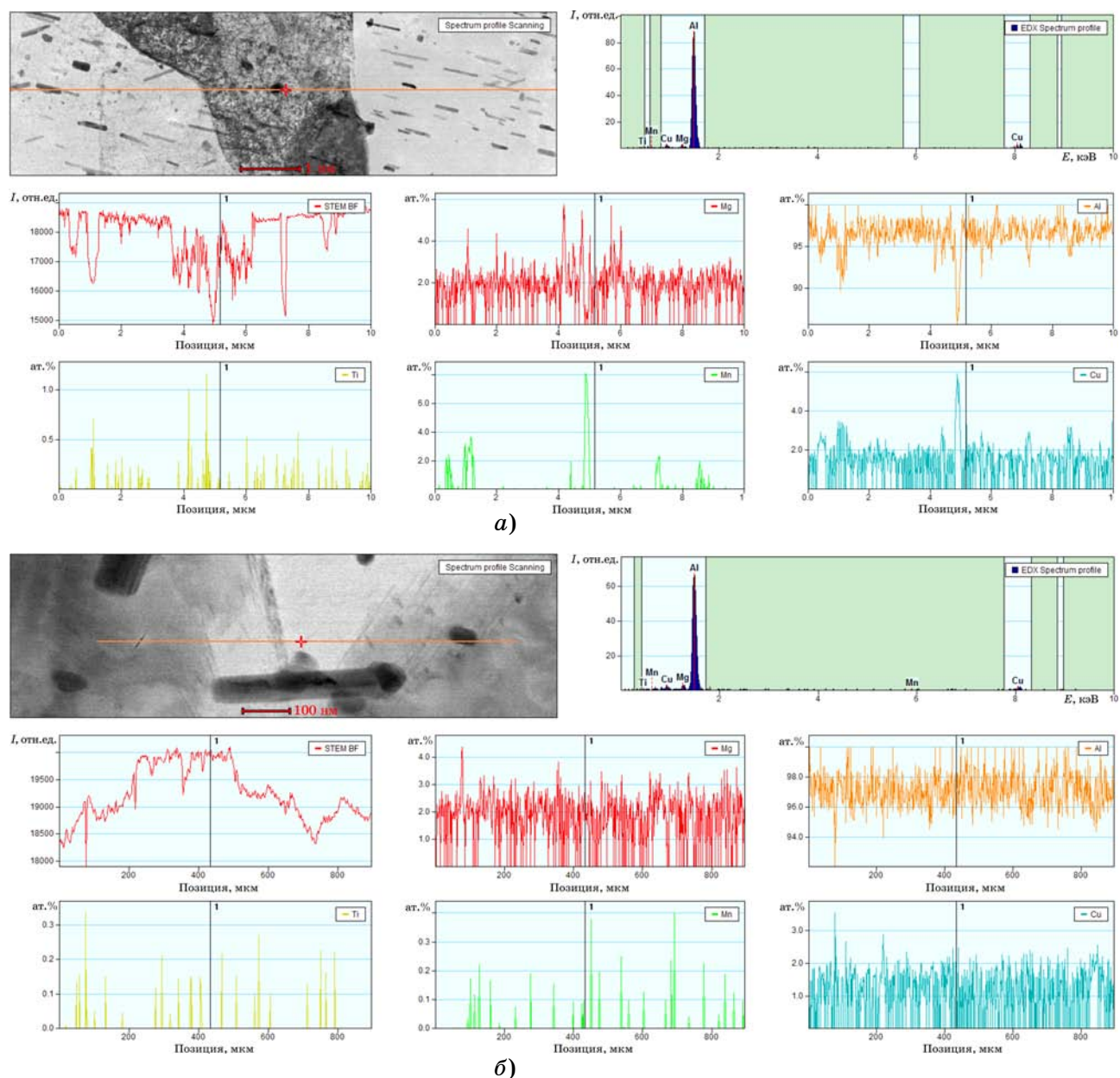
Фиг. 3. Микроструктура (ПЭМ) образца (продольное направление, состояние Т1) плиты толщиной 40 мм: а, б — зеренная структура и выделения фаз в объеме зерна; в — дислокационная структура

Дислокационная структура сплава крайне сложна и характеризуется наличием дислокационных петель и геликоидальных дислокаций (фиг. 3, *в*). Такой характер дислокационной структуры, как правило, тормозит миграцию вакансий, снижает скорость перемещения атомов, что является решающим фактором повышения жаропрочных свойств сплава.

Данные рентгеноспектрального микроанализа по распределению легирующих компонентов в структурных элементах образцов получены на ПЭМ при высоких разрешениях в 1 и 100 нм (фиг. 4, *а, б*). Доказано, что в объеме и на границах субзерен и зерен исследо-

ванных образцов формируются частицы упрочняющей фазы, содержащей значительное количество одних (Cu, Mg) и в малых долях других (Mn и Ti) элементов. При этом частицы упрочняющей фазы сопоставимы по размерам в структуре всех исследованных образцов: ширина частиц 100—200 нм, длина варьируется от 500 нм до 2 мкм. В объеме зерен и реже на границах наблюдаются более крупные частицы, в составе которых марганец и медь. Преимущественно на субграницах наблюдается дисперсная фаза, содержащая медь, магний и титан (см. фиг. 3, *а, б*; фиг. 4, *а, б*).

В предыдущих исследованиях [16, 20, 21] установлено, что это частицы *S'*-фазы, фор-



Фиг. 4. Результаты исследования (ПЭМ) образца (продольное направление) из плиты толщиной 40 мм: *а, б* — распределение легирующих компонентов в структурных элементах образца

мирующей в структуре сплавов группы дюралюминов в процессе искусственного старения из стабильной S -фазы (Al_2CuMg). Частицы S' -фазы отличаются более высокой микротвердостью и термостабильностью (вплоть до 350—400 °С) по сравнению с другими упрочняющими фазами (Al_2Cu , Mg_2Si , $AlMgZn$ и др.), которые, как правило, присутствуют в фазовом составе дюралюминов [16, 13]. Очевидно, что наличие подобной термостабильной фазы, ее благоприятная морфология также должны способствовать проявлению жаропрочных свойств у изучаемого сплава системы $Al-Cu-Mg$.

Особое внимание в настоящей работе уделено испытаниям коррозионной стойкости образцов из плит сплава системы $Al-Cu-Mg$. Все исследования проведены на образцах без защитных покрытий, результаты приведены в табл. 3 и 4.

Величина потери массы образцов для плит обеих толщин при испытании на общую коррозионную стойкость (ОК) составляет в среднем 5,5—6,1 г/(м²·сут). После воздействия агрессивной среды в течение

90 сут в процессе испытания на ОК отмечается снижение уровня основных механических свойств материала: σ_b на 24—25%; $\sigma_{0,2}$ на 18—19%; δ_5 на 67,6—71,3%.

Согласно результатам анализа значения характеристик коррозии для плит толщиной 40 и 60 мм весьма близки, за исключением склонности к МКК. Сравнительное изучение полученных данных позволяет констатировать, что эксплуатационный нагрев в целом благоприятно влияет на коррозионные характеристики. Так, результаты по МКК в состоянии после эксплуатационного нагрева плит толщиной 40 мм улучшаются не менее чем в 2 раза, а для плит толщиной 60 мм — на ~28%. Наиболее заметно положительное влияние эксплуатационного нагрева на характеристику РСК, значения которой снижаются в 2 раза для плит обеих толщин: с 7—8 до 3—4 баллов (см. табл. 4).

Закономерность снижения балла по РСК под влиянием длительных температурных воздействий отмечается и для деформированных полуфабрикатов других дюралюминов, в том числе для плит из сплава АК4-1 [20]:

Таблица 3

Общая коррозионная стойкость^{1*} плит сплава системы $Al-Cu-Mg$

Толщина плиты, мм	K_{OK} , г/(м ² ·сут)	Снижение механических свойств, %, после выдержки в растворе в течение $\tau_{OK} = 90$ сут		
		$\Delta\sigma_{0,2}$	$\Delta\sigma_b$	$\Delta\delta_5$
40	5,9—6,6	8,8—46,7	12,5—50,3	45,0—87,0
	6,1	19,1	25,1	67,6
60	5,1—5,9	9,1—44,1	14,7—44,9	53,9—87,8
	5,5	18,3	24,5	71,3

^{1*}См. сноску ^{1*} в табл. 1.

Таблица 4

Склонность к межкристаллитной (МКК) и расслаивающей (РСК) коррозии плит сплава системы $Al-Cu-Mg$

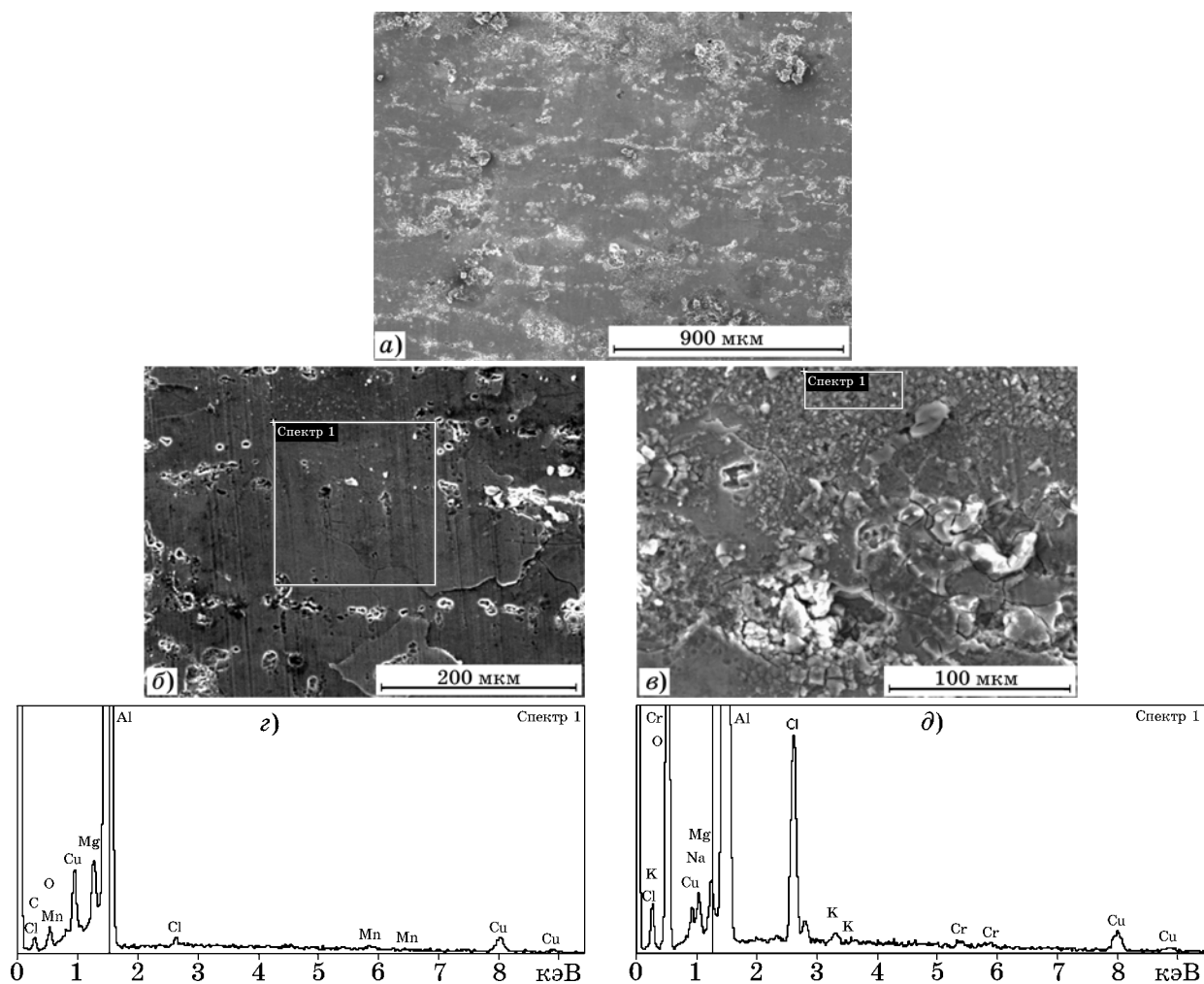
Толщина плиты, мм	Состояние образца	Склонность к коррозии	
		к МКК, мкм	к РСК, балл
40	Без нагрева	204—255	7—8
	После нагрева при 200 °С, 100 ч	102—148	3—4
60	Без нагрева	179—230	7—8
	После нагрева при 200 °С, 100 ч	128—159	3—4

Примечание. Эксперименты с образцами, вырезанными из плиты в долевом ее направлении.

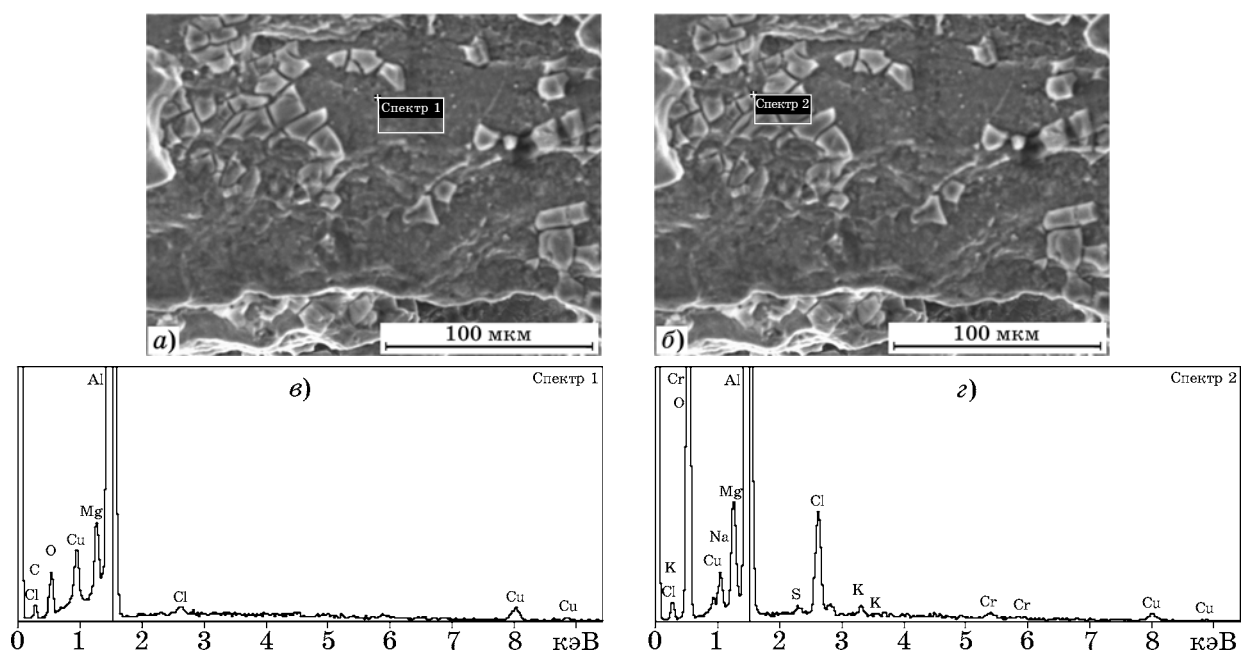
проведение старения плит из этого сплава по «смягчающим» режимам способствует повышению коррозионной стойкости и снижению склонности к РСК с 8 до 6—7 баллов.

Известно, что критерием оценки склонности к РСК, определяемой в баллах, является изменение внешнего вида поверхности образцов сплава. С использованием РЭМ нами изучена поверхностная структура образцов в исходном состоянии Т1 (фиг. 5), в состоянии Т1 + эксплуатационный нагрев при 200 °С, 100 ч (фиг. 6), а также образцов в состоянии Т1 + эксплуатационный нагрев + коррозионные испытания по ГОСТ 9.904 (фиг. 7).

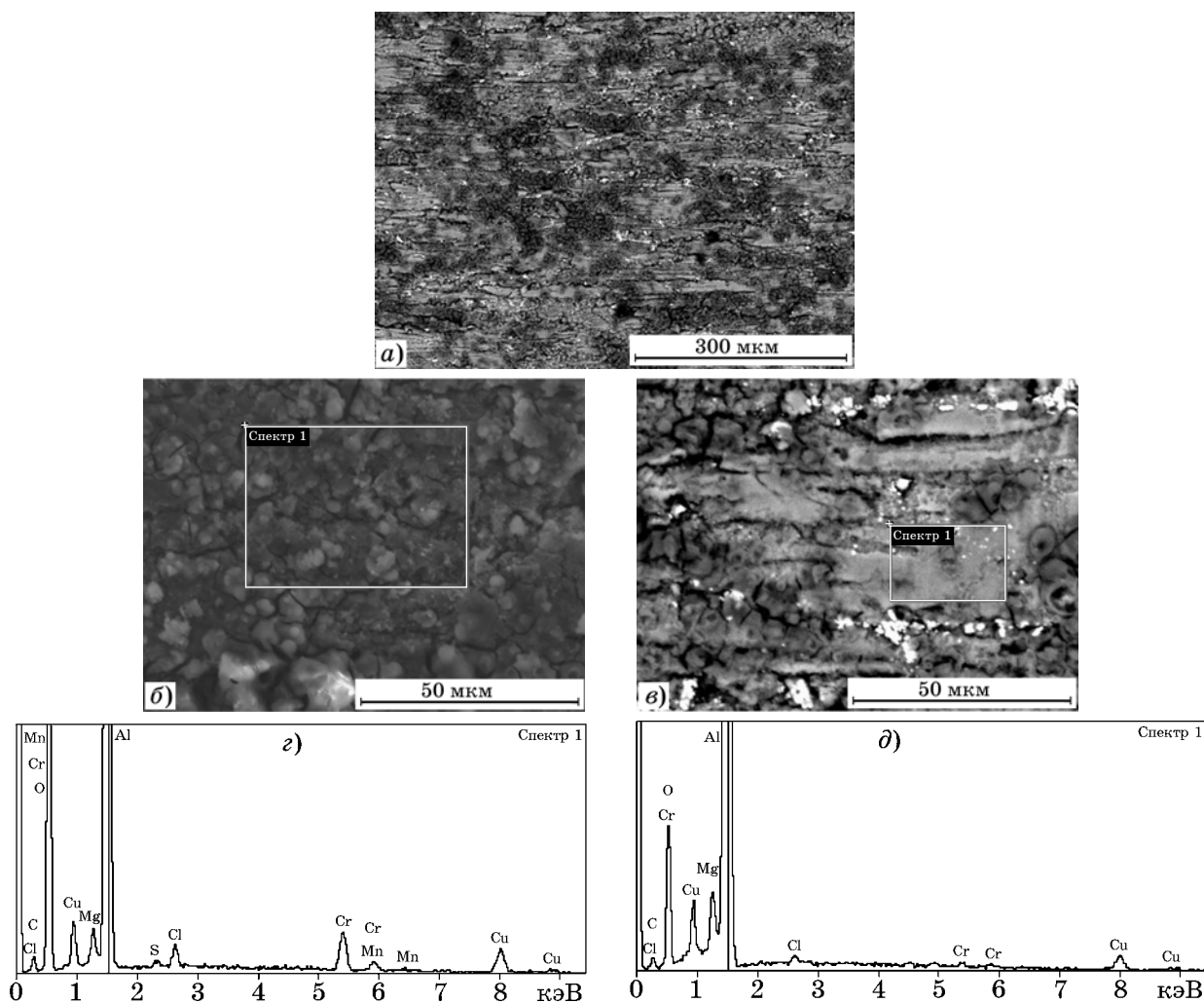
В спектрограммах для разных участков на поверхности образца сплава в исходном



Фиг. 5. Структура (РЭМ) и результаты электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) поверхности образцов из плит сплава системы Al-Cu-Mg в исходном состоянии T1: *a* — общий вид; *б, в* — участок поверхности; *г* — ЭЗМА участка на *б*; *д* — ЭЗМА участка на *в*



Фиг. 6. Структура (РЭМ) и результаты ЭЗМА поверхности образцов из плит сплава системы Al-Cu-Mg в состоянии T1 + эксплуатационный нагрев: *a, б* — внешний вид разных участков поверхности; *в, г* — спектрограммы с отмеченных участков поверхности



Фиг. 7. Структура (РЭМ) и результаты ЭЗМА поверхности образцов из плит сплава системы Al-Cu-Mg в состоянии Т1 + эксплуатационный нагрев + коррозионные испытания по ГОСТ 9.904: *a* — внешний вид; *б, в* — внешний вид разных участков на *a*; *з, д* — спектрограммы, соответствующие отмеченным участкам поверхности на *б* и *в*

состоянии Т1 наряду с пиками основных элементов сплава и кислорода присутствуют пики хлора, серы, калия, хрома. Величина этих пиков указывает на небольшое содержание этих элементов (фиг. 5, *з, д*).

Поверхностная структура образца в состоянии Т1 + эксплуатационный нагрев при 200 °С, 100 ч (фиг. 6, *a—г*) указывает на наличие измененного слоя на поверхности, который отличается от материала в центральной зоне присутствием кислорода. Некоторые микроучастки поверхностного слоя содержат хром (см. фиг. 6, *з*). Окисление материала идет по границам зерен. По границам зерен в значительных количествах наблюдаются оксиды основных элементов — алюминия и магния. В спектрограммах кроме пиков основных элементов сплава и кислорода выявлены пики хлора, серы, кремния

и высокие пики хрома (см. фиг. 6, *з*). Обращает на себя внимание тот факт, что хром (переходный металл) как малая легирующая добавка изучаемого сплава в процессе эксплуатационного нагрева образует в поверхностных слоях сплава интерметаллиды, наночастицы которых располагаются, как правило, по границам зерен (фиг. 6, *б, з*).

В образцах сплава в состоянии Т1 + эксплуатационный нагрев + коррозионные испытания по ГОСТ 9.904 в спектрограммах для разных участков поверхности также установлено наличие наряду с основными элементами сплава и кислородом таких элементов, как хлор, сера, хром, марганец (фиг. 7, *a—д*).

Как и в предыдущем случае, в измененном слое на поверхности образца в отличие от материала в центральной зоне обнаружен кислород. Выявлены достаточно высокие

пики хрома, а также второго переходного металла — марганца (см. фиг. 7, з, д), дополнительно содержащихся в сплаве. Очевидно, воздействие коррозионной среды в этом случае способствует дальнейшему формированию по границам зерен интерметаллидов, содержащих переходные металлы. При этом происходят определенные изменения морфологии частиц интерметаллидов. В научнотехнической литературе есть сведения о том, что присутствие в составе сплава переходных металлов улучшает коррозионную стойкость после проведения определенных видов термической обработки (в частности, «смягчающих отжигов») [20]. Это можно объяснить влиянием частиц интерметаллидов переходных металлов на определенное изменение формы зерен и характера их границ. Зерна становятся более вытянутыми в направлении оси главной деформации с извилистыми границами, что удлиняет пути коррозионного поражения, так как коррозионное поражение распространяется в первую очередь по границам зерен. Как результат — стойкость к коррозии повышается. При воздействии длительных температурных нагревов (в данном случае, эксплуатационный нагрев) интенсивность рассмотренного явления возрастает [20, 22]. Как следует из результатов испытания коррозионных свойств плит из сплава системы Al-Cu-Mg, склонность к РСК образцов в состоянии Т1 + эксплуатационный нагрев + коррозионные испытания по ГОСТ 9.904 снижается от 7—8 до 3—4 балла. Одновременно значительно уменьшается склонность сплава к МКК. Для плит толщиной 40 мм это снижение в среднем двукратное, а для плит толщиной 60 мм составляет ~28% (см. табл. 4).

Выводы. Анализ результатов всесторонних исследований структуры, фазового состава, механических и коррозионных свойств образцов из плит сплава системы Al-Cu-Mg в исходном состоянии Т1 (закалка + искусственное старение), в состоянии Т1 + эксплуатационный нагрев при 200 °С, 100 ч, а также состояние Т1 + эксплуатационный нагрев + коррозионные испытания по ГОСТ 9.904 позволяет заключить следующее.

1. В структуре сплава присутствуют равномерно распределенные частицы упрочняющих эвтектической фазы и интерметаллических включений; их расположение по границам и в объеме зерен практически иден-

тично для плит толщиной 40 и 60 мм. Для сплава характерно образование субзеренной структуры (размер субзерен 2—5 мкм) и особой дислокационной структуры, отличающейся наличием дислокационных петель и геликоидальных дислокаций.

2. В качестве основной упрочняющей фазы следует рассматривать S' -фазу, формирующуюся в структуре сплава в процессе искусственного старения из стабильной S -фазы (Al_2CuMg). Частицы S' -фазы характеризуются более высокой микротвердостью и термостабильностью; свой вклад вносят и другие упрочняющие фазы (Al_2Cu , Mg_2Si , $AlMgZn$ и др.), выделяющиеся в объеме и по границам зерен в виде дисперсных частиц (ширина частиц 100—200 нм, а длина варьируется от 500 нм до 2 мкм).

3. Особенности структурного, фазового и дислокационного строения сплава системы Al-Cu-Mg объясняют его преимущество относительно сплава-аналога АК4-1 по ряду характеристик: предел ползучести при 150 °С на базе 100 ч ($\sigma_{0,2/100}^{150}$) на 19—23% выше, чем у сплава-аналога АК4-1; значения временного сопротивления σ_b при комнатной и повышенной до 175 °С температурах выше на 9—12%, а превышение величины ударной вязкости KCU составляет почти в 2 раза.

4. Эксплуатационный нагрев приводит к определенным структурно-фазовым изменениям, оказывающим благоприятное влияние на механические свойства плит толщиной 40 и 60 мм: прочностные свойства плит стабилизируются на достаточно высоком уровне, а их анизотропия практически исчезает.

5. К положительному эффекту эксплуатационного нагрева следует также отнести заметное повышение коррозионных характеристик сплава. Результаты по межкристаллитной коррозии улучшаются для плит толщиной 40 мм не менее чем в 2 раза, а для плит толщиной 60 мм — на ~28%. Склонность к расслаивающей коррозии снижается в 2 раза для плит обеих толщин: от 7—8 балла до 3—4 балла. Это связано с изменениями морфологии частиц интерметаллидов, образованных в том числе переходными металлами (хром, марганец), которые вызывают изменение формы зерен и характера их границ, вследствие чего пути коррозионного поражения удлиняются и процесс коррозии замедляется.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колобнев, Н.И. Жаропрочность алюминиевых деформируемых сплавов / Н.И. Колобнев // *Авиац. матер. и технол.* 2016. №1. С.32—36. DOI : 10.18577/2071-9140-2016-0-1-32-36.
2. Антипов, В.В. Перспективы развития алюминиевых, магниевых и титановых сплавов для изделий авиационно-космической техники / В.В. Антипов // *Авиац. матер. и технол.* 2017. №S. С.186—194. DOI : 10.18577/2071-9140-2017-0-S-186-194.
3. Антипов, В.В. Современные алюминиевые и алюминий-литиевые сплавы / В.В. Антипов, Ю.Ю. Клочкова, В.А. Романенко // *Авиац. матер. и технол.* 2017. №S. С.195—211. DOI : 10.18577/2071-9140-2017-0-S-195-211.
4. Илларионов, Э.И. Алюминиевые сплавы в авиакосмической технике / Э.И. Илларионов, Н.И. Колобнев, П.З. Горбунов, Е.Н. Каблов ; под общ. ред. Е.Н. Каблова. — М. : Наука, 2001. 192 с.
5. Коновалов, В.В. Исследование корреляционных зависимостей между механическими свойствами авиационных материалов / В.В. Коновалов, С.В. Дубинский, А.Д. Макаров, А.М. Доценко // *Авиац. матер. и технол.* 2018. №2 (51). С.40—46.
6. Chirkov, E.F. Universal structural weldable aluminum alloy 1151 with improved corrosion resistens for operation at elevated and cryogenic temperature / E.F. Chirkov, I.N. Fridlyander, V.V. Cherkassov // *Proc. ICAA-6. Toyohashi (Japan).* 1998. V.3. P.2041—2049.
7. Totten, G.E. Handbook of aluminum : V.1 : Physical metallurgy and processes / G.E. Totten, D.S. MacKenzie (Eds.). — Marcel Dekker, Inc. 2003. 1309 p.
8. Селиванов, А.А. Исследование качества поверхности листов из сплавов системы Al-Mg-Cu / А.А. Селиванов, Е.А. Ткаченко, В.А. Бабанов, А.И. Асташкин // *Тр. ВИАМ : электрон. науч.-технич. журн.* 2022. №8 (114). Ст.02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 28.10.2022) DOI : 10.18577/2307-6046-2022-0-8-14-30.
9. Антипов, В.В. 90-летняя практика противокоррозионной защиты / В.В. Антипов, В.А. Дуюнова, М.А. Фомина, Т.П. Французова, И.А. Козлов // *Тр. ВИАМ : электрон. науч.-технич. журн.* 2022. №6 (112). Ст.10. URL <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 28.10.2022) DOI 10.18577/2307-6046-2022-0-6-108-126.
10. Чирков, Е.Ф. Закономерности изменений горячеломкости и жидкотекучести жаропрочных алюминиевых сплавов системы Al-Cu-Mg в зависимости от содержания Cu, Mg и добавок переходных металлов / Е.Ф. Чирков // *Авиац. матер. и технол. Вып. «Перспективные алюминиевые, магниевые и титановые сплавы для авиационной техники».* — М. : Изд. ВИАМ. 2002. С.104—125.
11. Чирков, Е.Ф. О природе воздействия Cu и Mg на эволюцию структуры и жаропрочности алюминиевых сплавов системы Al-Cu-Mg / Е.Ф. Чирков // *Технология легких сплавов.* 2002. №4. С.64—70.
12. Chirkov, E.F. Fundaments of developing compositions for weldable wrought aluminum alloys with enhanced heat resistance / E.F. Chirkov // *Proc. ICAA-9. (Australia).* 2005. P.692—699.
13. Чирков, Е.Ф. Темп разупрочнения при нагревах — критерий оценки жаропрочности конструкционных сплавов систем Al-Cu-Mg и Al-Cu / Е.Ф. Чирков // *Авиац. матер. и технол.* 2013. №S. С.11—19.
14. Селиванов, А.А. Высокопрочный алюминиевый деформируемый свариваемый сплав В-1963 для деталей силового набора изделий современной авиационной техники / А.А. Селиванов, Е.А. Ткаченко, О.И. Попова, В.В. Бабанов // *Тр. ВИАМ : электрон. науч.-технич. журн.* 2017. №2 (50). Ст.01. URL : <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 02.06.2022) DOI : 10.18577/2307-6046-2017-0-2-1-1.
15. Телешов, В.В. Развитие технологии производства плит из жаропрочного деформируемого алюминиевого сплава АК4-1 в связи с их структурой и механическими свойствами. Ч.1. Сплавы системы Al-Cu-Mg-Fe-Ni и технология изготовления плит / В.В. Телешов // *Технология легких сплавов.* 2014. №3. С.14—28.
16. Телешов, В.В. Развитие технологии производства плит из жаропрочного деформируемого алюминиевого сплава АК4-1. Ч.2. Особенности структуры плоских слитков и прокатанных из них плит / В.В. Телешов // *Технология легких сплавов.* 2014. №4. С.6—22.
17. Селиванов, А.А. Оптимизация режимов искусственного старения кованных и катаных полуфабрикатов из жаропрочного алюминиевого сплава АК4-1ч / А.А. Селиванов, К.В. Антипов, А.И. Асташкин, Б.В. Овсянников // *Тр. ВИАМ : электрон. науч.-технич. журн.* 2018. №4 (64). Ст.02. URL : <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 28.10.2022) DOI : 10.18577/2307-6046-2018-0-4-9-19.
18. Каблов, Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / Е.Н. Каблов // *Авиац. матер. и технол.* 2015. №1. С.3—33. DOI : 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
19. Каблов, Е.Н. Материалы нового поколения — основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России / Е.Н. Каблов // *Интеллект и технологии.* 2016. №2 (14). С.16—21.
20. Каримова, С.А. Коррозионная стойкость алюминиевых сплавов для изделий авиационной техники / С.А. Каримова // *Защита металлов.* 1993. Т.29. №5. С.729—734.
21. Волкова, Е.Ф. Особенности структуры и свойств плит из конструкционного алюминиевого сплава системы Al-Mg-Cu / Е.Ф. Волкова, И.В. Мостяев, А.А. Алиханян, М.В. Акинина // *Технология легких сплавов.* 2022. №4. С.26—35.
22. Алюминий и его сплавы // *Современные технологии производства.* Дата размещения 17.05.2019. URL : <https://www.extxe.com> (дата обращения 27.11.2022).

УДК 620.18:620.17:539.374:669.14.018.8

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ,
РЕЛАКСАЦИОННОЙ И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ
УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 08X18N10Т,
ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ РКУ-ПРЕССОВАНИЯ.
II. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ И СТОЙКОСТИ
ПРОТИВ МЕЖКРИСТАЛЛИТНОЙ КОРРОЗИИ^{1,2}**

©2023 г. **В.И. Копылов, В.Н. Чувильдеев, А.В. Нохрин, Н.А. Козлова,
М.К. Чегуров, Н.В. Мелехин**

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

Поступила в редакцию 26 декабря 2022 г.

После доработки 31 мая 2023 г. принята к публикации 28 июня 2023 г.

Исследована релаксационная стойкость и коррозионная стойкость образцов ультрамелкозернистой (УМЗ) стали 08X18N10Т, полученной методом равноканального углового прессования (РКУП) при температурах 150 и 450 °С. Для УМЗ стали, обладающей высокими значениями предела макроупругости и предела текучести, показано снижение коэффициента Холла—Петча, обусловленное фрагментацией частиц δ-феррита при РКУП. Установлено, что образцы УМЗ стали обладают в 2—3 раза более высокой релаксационной стойкостью по сравнению с крупнозернистой сталью. Отмечено, что РКУП приводит к повышению скорости общей коррозии. При этом, несмотря на снижение коррозионной стойкости, образцы УМЗ сталей обладают высокой стойкостью к межкристаллитной коррозии. Установлено, что снижение коррозионной стойкости УМЗ стали обусловлено увеличением объемной доли мартенсита деформации при РКУП.

Ключевые слова: аустенитная сталь; мелкозернистая микроструктура; релаксационная стойкость; коррозионная стойкость.

К современным аустенитным сталям разработчики высокоответственных конструкций предъявляют повышенные требования по прочности, релаксационной и коррозионной стойкости [1, 2]. В нашей работе объект исследования — аустенитная сталь 08X18N10Т с повышенным содержанием частиц δ-феррита (см. часть I).

Для аустенитных сталей одним из самых опасных повреждающих процессов является межкристаллитная коррозия (МКК), которая в нестабилизированных титаном сталях провоцируется выделением частиц карбидов хрома $Me_{23}C_6$, или σ-фазы, по границам зерен аустенита [3]. Следует также от-

метить, что частицы карбидов хрома $Me_{23}C_6$, Fe_3C , или σ-фазы, могут выделяться при высокотемпературном отжиге аустенитной фазы, содержащей частицы δ-феррита [3]. В работах [4—6] сообщается о возможности деформационного старения аустенитных сталей, а также деформационно-стимулированного образования частиц σ-фазы [3, 7—9], отрицательно влияющих на коррозионную стойкость стали. Наличие частиц δ-феррита также снижает коррозионную стойкость аустенитных сталей, особенно стойкость к МКК [10—12], и неоднозначно влияет на склонность аустенитных сталей к коррозионному растрескиванию под напряжением [1, 13], усталостную прочность [3, 14] и сопротивление ползучести [3, 15].

Традиционный способ повышения прочности аустенитных сталей — это комбина-

¹См. часть I. Металлы. 2023. №4. С.60—75.

²Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант №22-19-00238).

ция интенсивной пластической деформации (ИПД) при комнатной или пониженной температурах с последующим отжигом [2, 3, 16—20]. В процессе холодной деформации крупнозернистой (КЗ) метастабильной аустенитной стали измельчаются зерна аустенита и образуется мартенсит (иногда его содержание превышает 50%) [6, 16, 18, 20, 21]. Содержание мартенсита в аустенитной стали увеличивается при повышении степени деформации [3, 16] и уменьшается при росте скорости деформации [20—22]. Следует подчеркнуть отрицательное влияние мартенсита на коррозионную стойкость аустенитной стали [3, 23—26]. В ходе отжига мартенсит превращается в аустенит, что позволяет сформировать мелкозернистую микроструктуру аустенита с повышенной прочностью в соответствии с соотношением Холла—Петча [3, 16, 17, 25, 27]. Такая комбинированная обработка мелкозернистых сталей обеспечивает получение хорошего сочетания повышенной прочности и пластичности при комнатной температуре [3, 16, 18, 22, 25, 28—33].

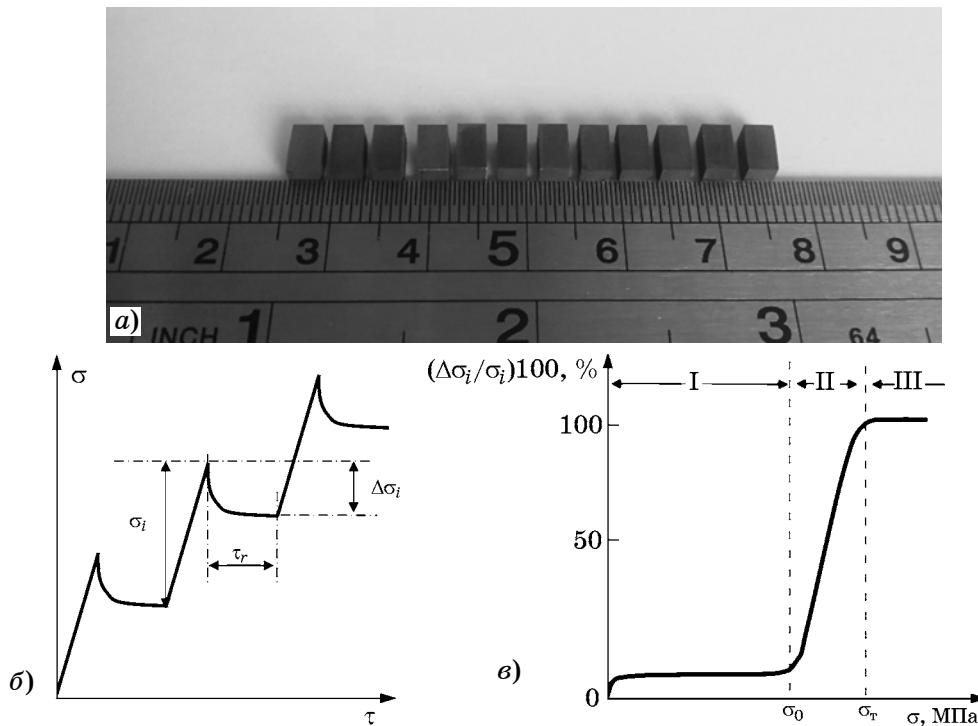
Методы ИПД — эффективный способ формирования ультрамелкозернистых (УМЗ) сталей с повышенной объемной долей мартенсита при комнатной температуре. При этом интересно отметить, что заметное содержание мартенсита деформации удается получить при равноканальном угловом пресовании (РКУП) [34—38], что достаточно неожиданно, поскольку скорость деформации при РКУП намного выше, чем в обычной прокатке [39—41], а увеличение скорости деформации приводит к уменьшению содержания мартенсита [20—22]. Это, в свою очередь, позволяет при отжиге деформированных образцов получать стали с предельно малым размером зерна аустенита [38, 42, 43]. Таким образом, ИПД можно рассматривать в качестве эффективного метода получения сверхпрочных аустенитных сталей с предельно малым размером зерна. В ряде случаев методом ИПД в получаемых УМЗ аустенитных сталях достигается одновременное сочетание повышенной прочности и пластичности [42—44].

Коррозионная стойкость наноструктурных и УМЗ аустенитных сталей активно исследуется [23—26, 45—47], однако следует отметить наличие в настоящее время множества противоречивых данных о коррозионной стойкости УМЗ сталей. Некоторые

авторы утверждают, что формирование УМЗ структуры не влияет на коррозионную стойкость аустенитной стали [48] или ее влияние не имеет однозначного характера [47, 49]. Имеются также данные о том, что ИПД приводит к снижению коррозионной стойкости стали [50, 51]. В ряде работ говорится о более высокой коррозионной стойкости УМЗ сталей по сравнению с аналогичным КЗ состоянием [24, 25, 45, 47, 52—58]. В работах [59, 60] показано, что за счет ИПД можно повысить коррозионную стойкость аустенитной стали 321 (аналог стали X18H10T), несмотря на образование мартенсита. Это очень интересный результат, поскольку, как уже отмечалось выше, обычно предполагается, что мартенсит снижает коррозионную стойкость аустенитной стали. Отмечено, что ИПД может влиять на коррозионную стойкость УМЗ сталей в результате изменения: параметров неметаллических включений [46]; концентрации хрома на границах зерен аустенита [53] или в поверхностном слое образца аустенитной стали [60]. В работах [34—36] сообщается о возможности образования частиц σ -фазы при отжиге УМЗ стали 08X18H10T. Аналогичный результат получен в нашей работе (см. часть I). Выделение частиц σ -фазы может оказывать отрицательное влияние на коррозионную стойкость УМЗ аустенитных сталей.

Как уже отмечалось в части I, высокая релаксационная стойкость стали имеет особую важность при разработке машиностроительного крепежа, так как при этом обеспечивается необходимый уровень прижимного усилия в течение длительного времени эксплуатации. Повышение релаксационной стойкости материалов, имеющих высокую прочность, позволит повысить прижимное усилие крепежа и сохранить его в течение заметно большего времени эксплуатации.

Проблеме исследования механизмов релаксационной стойкости КЗ материалов посвящено множество экспериментальных работ и классических монографий (см., например, [61—63]). Основным механизмом релаксации напряжений в КЗ материалах обусловлен скольжением дислокаций и ползучестью [61—63]. При уменьшении среднего размера зерна существенную роль в процессе релаксации напряжений при повышенных температурах начинают играть процессы на границах зерен, в том числе зернограничное



Фиг. 1. К методике релаксационных испытаний: *a* — общий вид образцов; *b* — схема нагружения при релаксационных испытаниях; *в* — общий вид кривой релаксации

проскальзывание [64]. Для КЗ материалов обычно предполагается, что чем выше уровень внутренних напряжений, тем меньше глубина релаксации (величина снижения напряжения за заданный интервал времени), поэтому традиционным способом повышения их релаксационной стойкости является деформационное упрочнение [61, 65]. С этой точки зрения УМЗ сталь — перспективный материал для высокопрочного релаксационно-стойкого крепежа.

Влияние размера зерна на релаксацию напряжений изучено для некоторых КЗ материалов [66—69], механизмы релаксации напряжений в УМЗ металлах в настоящее время исследованы мало. Отметим работы [68, 70—74], в которых показано, что ИПД может приводить к снижению релаксационной стойкости металлов, а также наблюдается более быстрое и значительное снижение напряжения в них с течением времени. Это связано с тем, что при релаксационных испытаниях УМЗ материалов одновременно с аккомодационным перераспределением решеточных дислокаций [71, 72] может реализовываться зернограничное проскальзывание [68, 70, 73, 74] или имеет место взаимодействие дислокаций с границами зерен [68, 71]. Таким образом, можно сделать вывод, что механизмы

релаксации напряжений в УМЗ и КЗ материалах различаются, причем механизмы релаксации напряжений в УМЗ металлах остаются плохо изученными.

Цель настоящей работы — изучение влияния ИПД и отжига на релаксационную стойкость и стойкость к МКК аустенитной стали 08X18H10T.

Материалы и методики исследования. Объектом изучения была метастабильная аустенитная сталь 08X18H10T. Формирование УМЗ структуры в стали проводилось методом РКУП при температурах 150 и 450 °С; число циклов N прессования изменяли от одного до четырех. Детально режимы обработки образцов описаны в части I.

Релаксационные испытания проводили по методике, указанной в работе [75]. Использовали прямоугольные образцы сечением 3×3 и высотой 6 мм (фиг. 1, *a*). Нагружение осуществлялось со скоростью 0,13%/с в течение 0,3 с, после чего образец находился при постоянном напряжении σ_i в течение заданной длительности релаксации ($\tau_r = 60$ с). В процессе релаксации фиксировалась зависимость изменения напряжения от длительности испытания $\Delta\sigma_i(\tau)$, после чего осуществлялся следующий шаг нагружения (фиг. 1, *b*). В результате эксперимента фиксиро-

валась зависимость глубины релаксации от величины приложенной нагрузки $\Delta\sigma(\sigma_i)$ (фиг. 1, в). Полученная зависимость использовалась для определения величин предела макроупругости σ_0 и физического предела текучести σ_T . Общие требования к проведению релаксационных испытаний образцов на сжатие (осадку) установлены в ГОСТ Р 57173—2016.

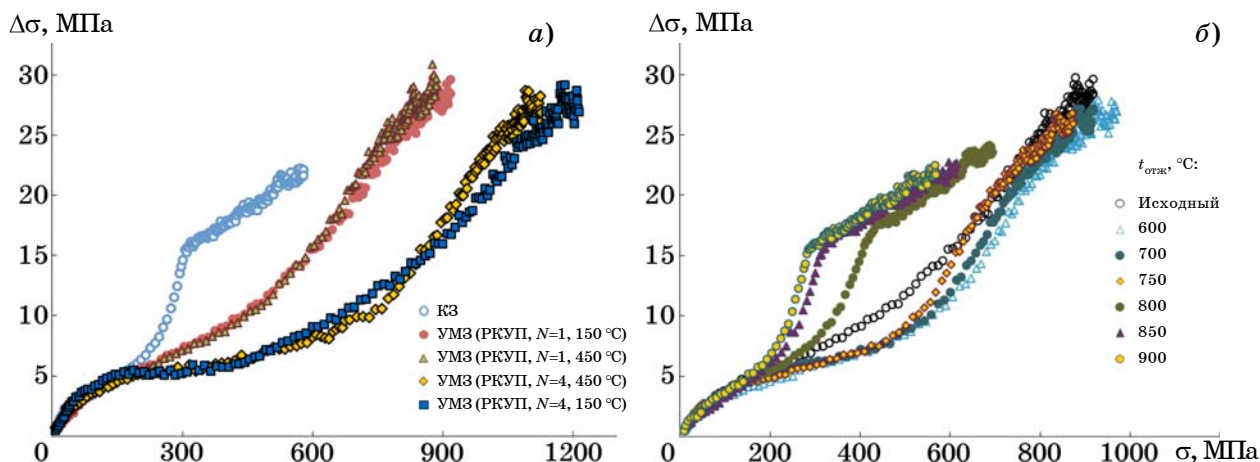
Исследование стойкости сталей к МКК проводилось на потенциостате-гальваностате Р-8 по ГОСТ 9.914—91 методом потенциодинамической реактивации (метод ПДР). Для коррозионных испытаний при комнатной температуре использовали водный раствор 10% H_2SO_4 + 0,0025 г/л KSCN. Исследуемый образец поляризовался при потенциале -550 мВ в течении 2 мин. Потенциодинамическая кривая напряжение—плотность тока снималась в интервале потенциалов от -550 до $+1200$ мВ со скоростью 3 мВ/с. Склонность стали к МКК определяли как отношение площадей под кривыми пассивации (S_1) и реактивации (S_2): $K_{МКК} = S_1/S_2$. В соответствии с ГОСТ 9.914—91 повышение коэффициента $K_{МКК}$ до $\sim 0,11$ означает, что аустенитная сталь проявляет повышенную склонность к МКК.

В этой же среде получали тафелевскую зависимость $\lg j(E)$, по которой стандартным образом определяли величины плотности тока коррозии ($j_{кор}$, А/м²) и потенциала коррозии ($E_{кор}$, мВ). Скорость коррозии рассчитывали по формуле: $v_{кор} = 8,76j_{кор}M/\rho F$, где M — мольная масса металла, г/моль; ρ — плотность металла, г/см³; $F = 96500$ Кл — число Фарадея. Перед проведением корро-

зионных исследований поверхность образцов $5 \times 10 \times 10$ мм подвергалась механической шлифовке и полировке. Контрольные испытания на стойкость против МКК проводились по ГОСТ 6232—2003 путем кипячения образцов в растворе 25% H_2SO_4 + $CuSO_4$. Характер разрушения поверхности после коррозионных испытаний анализировали с помощью металлографического микроскопа Leica IM DRM.

Для исследования термической стабильности структуры и свойств УМЗ стали ее образцы отжигали в воздушной печи в интервале температур от 300 до 900 °С с охлаждением в воде. Время изотермической выдержки составляло 60 мин.

Экспериментальные результаты. Релаксационная стойкость. На фиг. 2, а представлены кривые релаксации $\Delta\sigma(\sigma)$ для образцов КЗ и УМЗ стали. Кривая релаксации $\Delta\sigma(\sigma)$ для КЗ стали имеет классический трехстадийный характер, на которой достаточно отчетливо выделяются стадии макроупругой, микро- и макропластической деформации. Отметим, что, как видно из фиг. 2, а, при напряжении менее 150—170 МПа, кривые релаксации $\Delta\sigma(\sigma)$ КЗ и УМЗ стали близки между собой и существенных различий в глубине релаксации не наблюдается. В области микропластической деформации при увеличении напряжения от 150—170 до 300—320 МПа в образцах КЗ стали глубина релаксации начинает резко повышаться и достигает ~ 15 МПа при напряжении 320 МПа. При дальнейшем повышении напряжения до 580—600 МПа в области макропластической



Фиг. 2. Результаты релаксационных испытаний: а — кривые релаксации образцов КЗ и УМЗ стали; б — кривые релаксации образцов УМЗ стали (РКУП, N = 1, t = 150 °С) после отжига при разных температурах $t_{отж}$

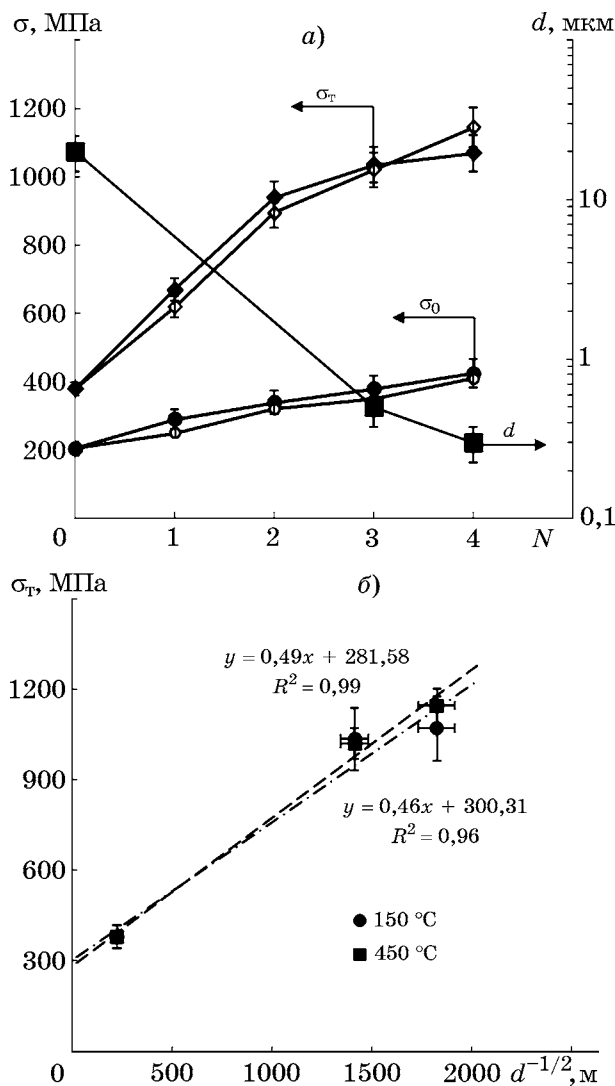
деформации наблюдается плавное повышение глубины релаксации КЗ стали до $\Delta\sigma \approx 20$ МПа.

В сравнении с образцами КЗ стали кривые релаксации $\Delta\sigma(\sigma)$ для образцов УМЗ стали имеют более плавный характер, причем стадия ярко выраженной макропластической деформации практически отсутствует. Как видно из фиг. 2, а, стадия микропластической деформации достаточно плавно переходит в стадию макропластической деформации. Увеличение числа циклов РКУП приводит к смещению кривых $\Delta\sigma(\sigma)$ в область более высоких напряжений. Из данных на фиг. 2, а следует, что глубина релаксации $\Delta\sigma \approx 20$ МПа в образцах УМЗ сталей, полученных после одного цикла РКУП, достигается при напряжении 670—690 МПа, а в образцах УМЗ сталей, полученных после четырех циклов РКУП, данная глубина релаксации достигается при напряжении 935—950 МПа ($t_{\text{РКУП}} = 450$ °С) и 990—1010 МПа ($t_{\text{РКУП}} = 150$ °С).

Таким образом, можно сделать вывод, что обработка аустенитной стали методом РКУП приводит к повышению ее релаксационной стойкости — увеличению предела макроупругости (см. далее) и уменьшению глубины релаксации при повышенных нагрузках.

После рекристаллизационного отжига параметры релаксационной стойкости УМЗ сталей снижаются: как видно из фиг. 2, б, повышение температуры отжига более 650—700 °С приводит к смещению кривых релаксации $\Delta\sigma(\sigma)$ в область меньших напряжений. После отжига при температурах 800—900 °С кривые релаксации деформированных образцов стали 08Х18Н10Т имеют обычный трехстадийный характер, соответствующий кривой релаксации $\Delta\sigma(\sigma)$ образцов КЗ стали (см. фиг. 2, а).

Влияние отжига на пределы макроупругости и текучести стали. Для КЗ стали в состоянии поставки значения пределов макроупругости и текучести соответственно следующие: $\sigma_0 = 205$ МПа и $\sigma_T = 380$ МПа. После обработки стали методом РКУП значения показателей механических свойств стали возрастают. По мере увеличения числа циклов РКУП до $N = 2$ и 4 при $t_{\text{РКУП}} = 450$ °С предел макроупругости увеличивается до 340 и 425 МПа, а предел текучести — до 940 и 1070 МПа соответственно (фиг. 3, а). Значения пределов текучести и макроупругости УМЗ стали слабо зависят от температуры РКУП — при снижении температуры РКУП



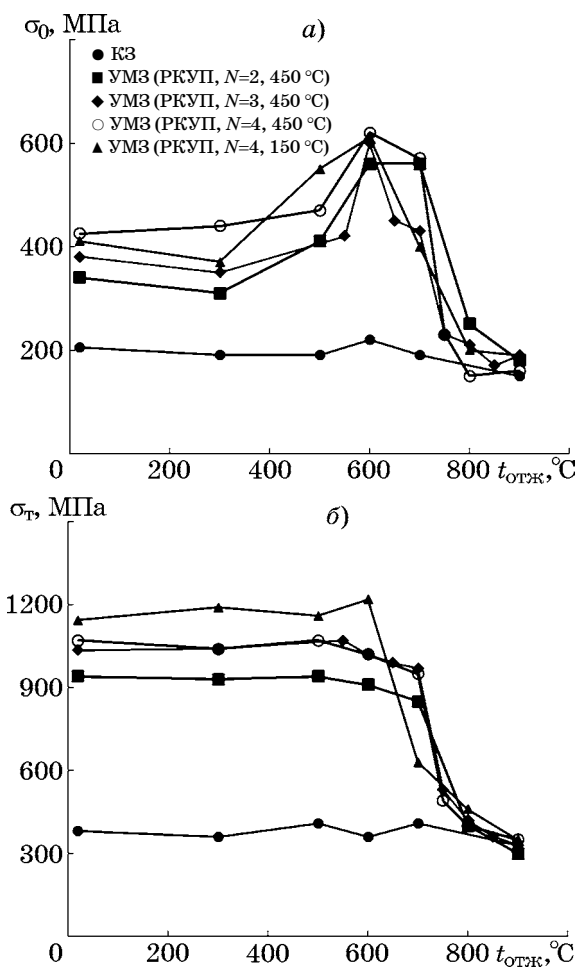
Фиг. 3. Результаты исследований механических свойств УМЗ стали 08Х18Н10Т ($t_{\text{РКУП}} = 450$ °С): а — зависимость среднего размера зерна d и механических свойств стали от числа циклов РКУП (светлые точки — $t_{\text{РКУП}} = 450$ °С, темные точки — $t_{\text{РКУП}} = 150$ °С); б — зависимость предела текучести от размера зерна в координатах $\sigma_T - d^{-1/2}$

($N = 4$) от 450 до 150 °С величина предела текучести возрастает от 1070 до 1145 МПа, а предел макроупругости снижается от 425 до 410 МПа.

Анализ зависимости $\sigma_T(d)$ показывает, что в координатах $\sigma_T - d^{-1/2}$ данная зависимость с хорошей точностью интерполируется прямой линией (фиг. 3, б). Это свидетельствует о выполнении соотношения Холла—Петча:

$$\sigma_T = \sigma_0 + Kd^{-1/2}, \quad (1)$$

где K — коэффициент зернограничного упрочнения, описывающий вклад структурного состояния границ зерен в прочность метал-



Фиг. 4. Изменение предела макроупругости (а) и предела текучести (б) в зависимости от температуры отжига в течение 1 ч образцов КЗ и УМЗ стали 08Х18Н10Т

ла. Средняя величина коэффициента K , определенная по зависимости на фиг. 3, б, находится в пределах: $K = 0,46—0,49 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

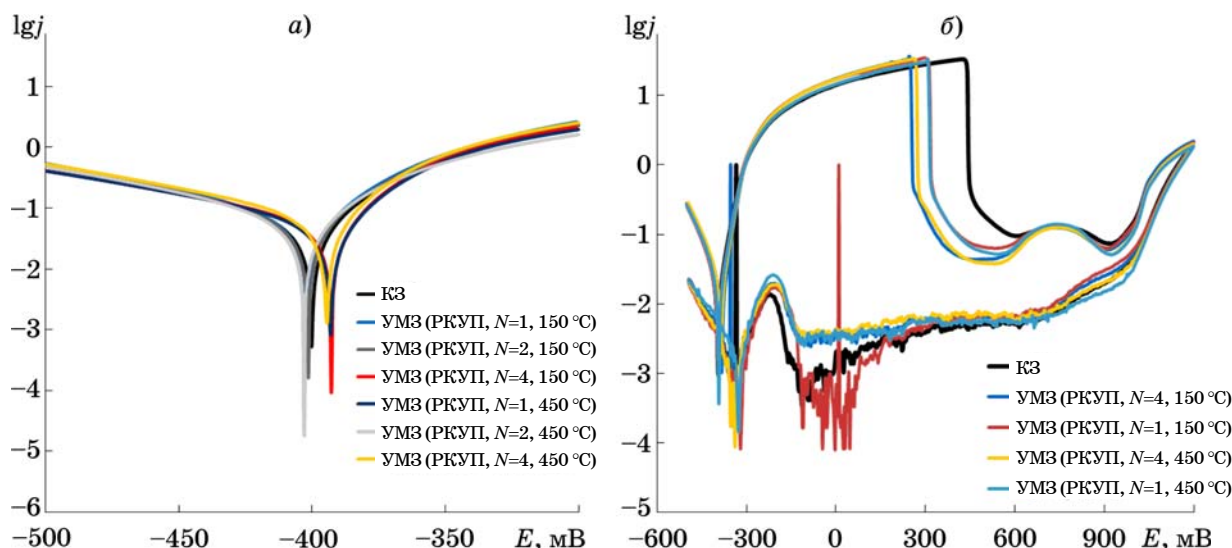
Построены кривые зависимости предела макроупругости (фиг. 4, а) и предела текучести (фиг. 4, б) от температуры отжига в течение 1 ч образцов УМЗ стали, полученных при разном числе циклов РКУП. Видно, что характер зависимости $\sigma_0(t_{отж})$ трехстадийный. На первой стадии отжига (20—300 °C) значение σ_0 постоянное, на второй стадии (500—600 °C) наблюдается увеличение предела макроупругости, что, вероятно, является следствием выделения частиц второй фазы. На третьей стадии отжига при температурах более 600 °C величина σ_0 уменьшается до значения, характерного для КЗ стали в состоянии поставки. Разупрочнение УМЗ стали на данной стадии отжига связано с развитием процессов рекристаллизации, приводящих к увеличению размера зерна.

Зависимости $\sigma_T(t_{отж})$ имеют обычный двухстадийный характер (фиг. 4, б). Отметим, что повышение предела макроупругости при температуре 600 °C, обусловленное выделением частиц второй фазы, не приводит к увеличению предела текучести, как этого можно было бы ожидать в соответствии с законом Холла—Петча (см. уравнение (1)). Полученный результат свидетельствует о том, что на данной стадии активно протекают процессы зернограницного возврата, которые приводят к уменьшению плотности дефектов в границах зерен [76].

Заметим также, что значения σ_0 и σ_T КЗ стали вплоть до температуры отжига 700 °C практически не изменяются. После нагрева до более высокой температуры наблюдается незначительное уменьшение σ_0 и σ_T . После отжига при температуре 900 °C значения σ_0 и σ_T для образцов КЗ и УМЗ стали становятся близкими между собой.

Коррозионная стойкость. На фиг. 5, а представлены тафельские кривые $\lg j(E)$ для образцов КЗ и УМЗ стали, а результаты электрохимических испытаний обобщены в таблице. Видно, что характер зависимостей $\lg j(E)$ обычный. При этом образцы КЗ стали имеют меньшую скорость коррозии, чем образцы УМЗ. Для образцов УМЗ стали, полученных методом РКУП при $t = 450$ °C, значения средней плотности тока коррозии $j_{кор}$ (средняя скорость коррозии $v_{кор}$) оказываются на 10—15% выше аналогичных характеристик для образцов УМЗ стали, полученных РКУП при температуре 150 °C.

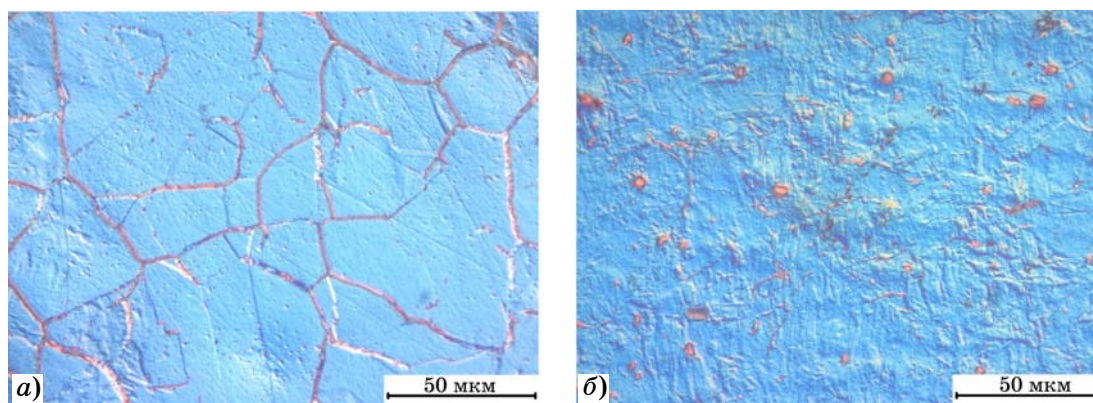
На фиг. 5, б представлены зависимости $\lg j(E)$, иллюстрирующие результаты испытаний методом ПДР по ГОСТ 9.914—91, а результаты испытаний обобщены в таблице. Из данных таблицы следует, что отношение площадей под кривыми пассивации (S_1) и реактивации (S_2) мало, т.е. значение $K_{МКК} = S_1/S_2$ оказывается много меньше предельной величины $K_{max} = 0,11$. Полученный результат свидетельствует о том, что КЗ и УМЗ стали обладают высокой стойкостью против МКК. Вместе с тем величина коэффициента $K_{МКК}$ для образцов УМЗ сталей оказывается в 1,5—2,5 раза больше, чем для образцов КЗ стали. По данным металлографического анализа поверхности крупных частиц δ -феррита являются областями ускоренного коррозионного разрушения поверхности при потенциодинамических испытаниях (фиг. 6, а).



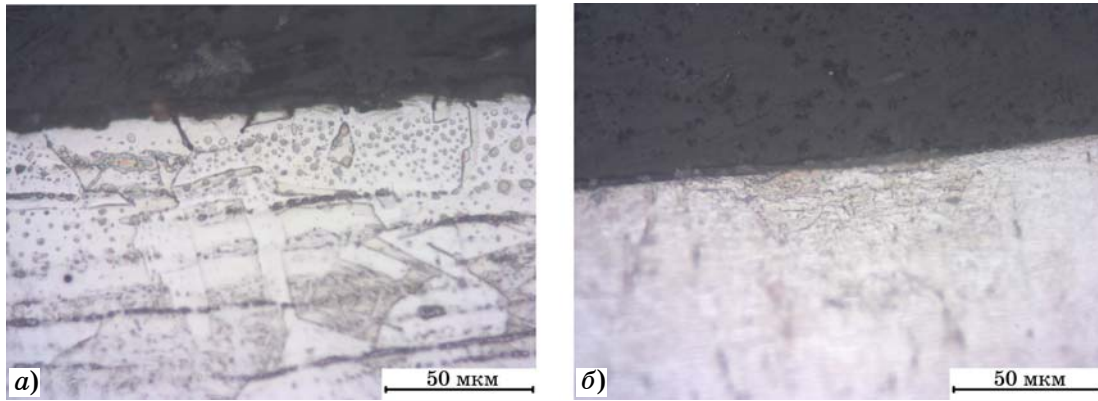
Фиг. 5. Результаты электрохимических исследований образцов КЗ и УМЗ стали: а — тафелевские кривые $\lg j(E)$; б — результаты испытаний на МКК методом ПДР

Результаты коррозионных испытаний образцов КЗ и УМЗ стали

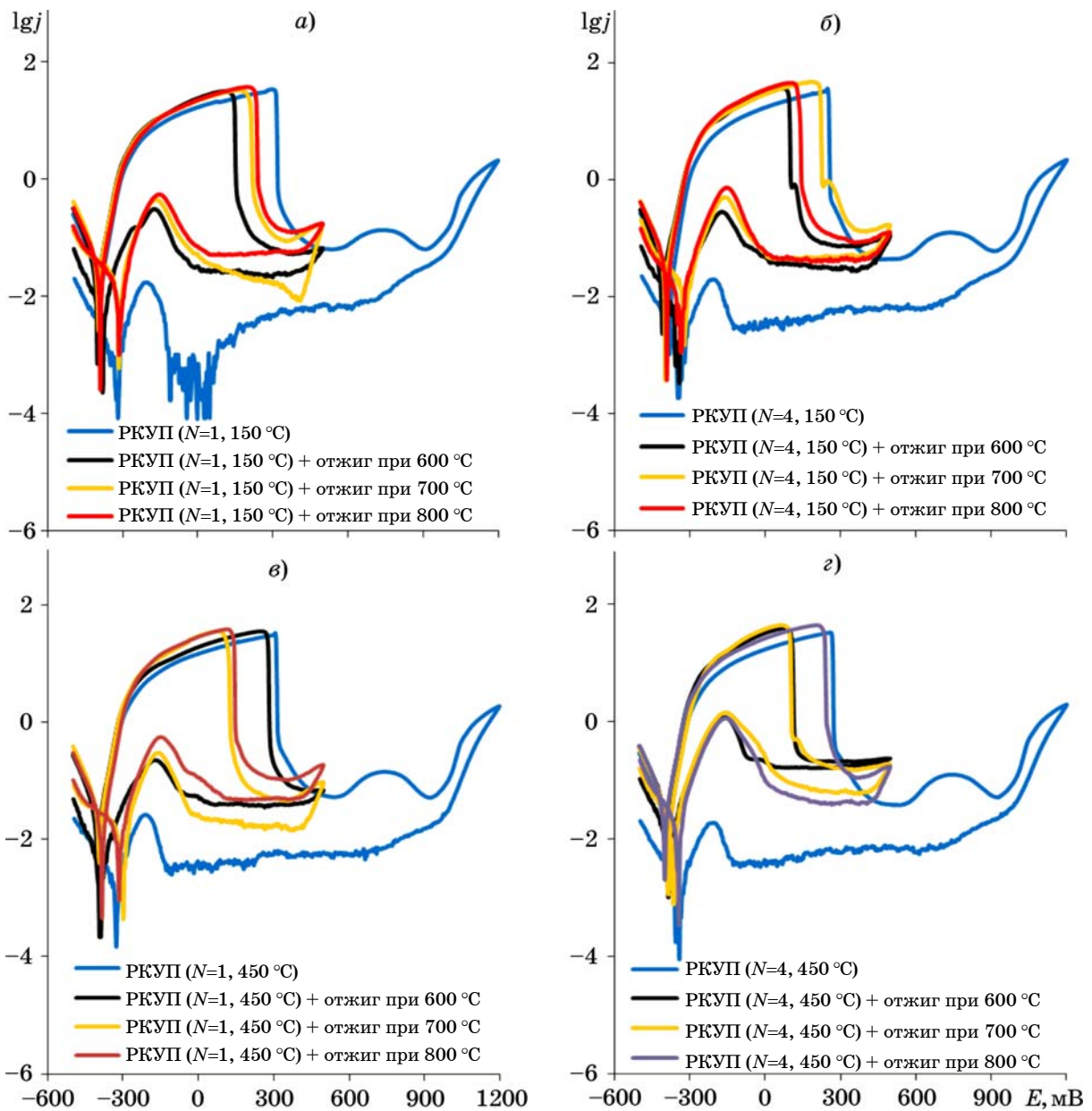
Обработка образцов стали	Результаты испытаний по методу Тафеля			Испытания методом ПДР по ГОСТ 9.914—91		Испытания на МКК по ГОСТ 6232—2003
	$E_{кор}$, мВ	$j_{кор}$, мА/см ²	$v_{кор}$, мм/год	$K_{МКК}$, $\times 10^4$	характер коррозии	характер коррозии
Исходное (КЗ) состояние	-403	0,073	0,58	0,93	По границам зерен	МКК или питтинговая коррозия
РКУП, $N = 1, t = 150$ °C	-402	0,072	0,56	1,64	Общая	Питтинговая коррозия
РКУП, $N = 2, t = 150$ °C	-403	0,083	0,64	1,96	»	То же
РКУП, $N = 3, t = 150$ °C	-404	0,084	0,65	2,07	»	—
РКУП, $N = 4, t = 150$ °C	-404	0,084	0,65	2,34	»	—
РКУП, $N = 1, t = 450$ °C	-404	0,092	0,71	2,78	»	Питтинговая коррозия
РКУП, $N = 2, t = 450$ °C	-406	0,084	0,64	3,25	»	—
РКУП, $N = 3, t = 450$ °C	-406	0,099	0,77	2,41	»	—
РКУП, $N = 4, t = 450$ °C	-403	0,097	0,75	2,22	»	—



Фиг. 6. Микрофотографии поверхности образцов стали КЗ (а) и УМЗ (б: $N = 4, t_{отж} = 450$ °C) после испытаний методом ПДР по ГОСТ 9.914—91



Фиг. 7. Микрофотографии поверхности образцов стали КЗ (а) и УМЗ (б: $N = 4$, $t_{\text{отж}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$) после испытаний в кипящем растворе кислоты по ГОСТ 6232—2003



Фиг. 8. Результаты исследований влияния температуры отжига (600, 700, 800 °C, 1 ч) на коррозионную стойкость УМЗ стали при испытаниях методом ПДР. Зависимости $\lg j(E)$ для образцов УМЗ стали, полученных методом РКУП при числе циклов $N=1$ (а, в), 4 (б, г) и температурах 150 (а, б) и 450 °C (в, г)

На поверхности образцов УМЗ стали следов МКК не наблюдается (фиг. 6, б).

Результаты стандартных испытаний на стойкость против МКК по ГОСТ 6232—2003 подтвердили высокую коррозионную стойкость УМЗ сталей. Как видно на фиг. 7, а, после испытания в течение 24 ч на поверхности КЗ стали видны прокорродировавшие вытянутые частицы δ -феррита. На некоторых участках поверхности видны коррозионные дефекты МКК или питтинговая коррозия (фиг. 7, а) глубиной не более 10—15 мкм. На поверхности образцов УМЗ стали, структура в которых сформирована после одного или двух циклов РКУП, наблюдаются единичные коррозионные питтинги. На поверхности образцов УМЗ стали ($N = 4$) коррозионные дефекты отсутствуют (фиг. 7, б).

На фиг. 8 представлены результаты испытаний методом ПДР образцов УМЗ сталей после отжига в течение 1 ч при температурах 600, 700, 800 °С. Отжиг способствует увеличению склонности образцов УМЗ стали к МКК. Как видно из фиг. 8, вне зависимости от режима РКУП отжиг приводит к росту площади под кривой реактивации и, как следствие, к повышению коэффициента $K_{МКК}$. При этом следует подчеркнуть, что величина коэффициента $K_{МКК}$ остается меньше порогового значения $K_{\max} = 0,11$, что свидетельствует о высокой стойкости отожженных УМЗ сталей к МКК.

Таким образом, образцы УМЗ стали обладают одновременно высокой релаксационной стойкостью и высокой стойкостью против МКК. Это позволяет эффективно использовать УМЗ сталь 08X18H10T для изготовления релаксационно-стойкого машиностроительного крепежа, работающего в условиях воздействия повышенных нагрузок и коррозионно-агрессивных сред.

Обсуждение результатов. Расчет вкладов в предел макроупругости и предел текучести. Величина σ_T аустенитной стали может быть вычислена с помощью уравнения Холла—Петча (1), в котором значение σ_0 в первом приближении может быть определено как сумма вкладов [77, 78]:

$$\sigma_0 = \sigma_{PN} + \sum A_i C_i + \alpha_1 M G b \sqrt{\rho_v} + 2\alpha_2 M G b / \lambda. \quad (2)$$

В уравнении (2) приведены следующие вклады: σ_{PN} — напряжение сопротивления

кристаллической решетки; $\sigma_c = \sum A_i C_i$ — вклад легирующих элементов в упрочнение аустенита (A_i — вклад в упрочнение аустенита i -го легирующего элемента, концентрация которого составляет C_i); $\sigma_d = \alpha_1 M G b \sqrt{\rho_v}$ — вклад дислокационного упрочнения (ρ_v — плотность решеточных дислокаций); $\sigma_p = 2\alpha_2 M G b / \lambda$ — вклад частиц второй фазы (λ — расстояние между частицами); $G = 81$ ГПа — модуль сдвига; $b = 0,258$ нм — вектор Бюргера; $\alpha_1 = 0,3—0,67$ — численный коэффициент, зависящий от характера распределения и взаимодействия решеточных дислокаций; $\alpha_2 = 0,5$ — численный коэффициент; $M = 3,1$ — коэффициент Тейлора.

В соответствии с данными [77, 78] вклад кристаллической решетки легированного аустенита для сталей и жаропрочных никелевых сплавов составляет $\sigma_{PN} = 60—70$ МПа. Вкладом частиц второй фазы в первом приближении можно пренебречь, поскольку выделившиеся частицы достаточно крупные и расположены далеко одна от другой (см. часть I): при $\lambda = 5—10$ мкм вклад частиц второй фазы составляет $\sigma_d \approx 10$ МПа.

Поскольку вклад никеля в упрочнение аустенита мал [77, 78], можно предположить, что основной вклад в величину σ_0 стали ($\sigma_0 = 240$ МПа) вносит дислокационное упрочнение. Величина $\sigma_d = \sigma_0 - \sigma_{PN} = 170—180$ МПа при $\alpha_1 = 0,3$ соответствует плотности решеточных дислокаций $\rho_v \approx 8 \cdot 10^{13} \text{ м}^{-2}$, а при $\alpha_1 = 0,67$ плотность $\rho_v \approx 1,5 \cdot 10^{13} \text{ м}^{-2}$.

При средней величине $K = 0,46$ МПа·м^{1/2} (см. ранее) и $d_\gamma \approx 20$ мкм вклад зернограничного упрочнения $\sigma_{гз} = K d^{-1/2}$ в КЗ стали составляет ~105 МПа.

Рассчитанное значение предела текучести КЗ стали $\sigma_T = 240 \text{ МПа} + 105 \text{ МПа} = 345$ МПа оказывается меньше, чем экспериментально измеренная величина (380 МПа).

По нашему мнению, есть две основные причины расхождения результатов расчетов и экспериментальных данных. Во-первых, следует отметить, что в микроструктуре аустенитной стали присутствуют полосы δ -феррита, которые могут препятствовать протеканию процессов микро- и макропластической деформации. Традиционный подход к расчету предела текучести стали с такой композитной структурой состоит в учете объемной доли и предела текучести аустенита и δ -феррита: $\sigma_T = f_\gamma \sigma_{T(\gamma)} + f_\delta \sigma_{T(\delta)}$, где f_γ и f_δ — объемные доли аустенита (γ -Fe) и δ -ферри-

та; $\sigma_{T(\gamma)}$ и $\sigma_{T(\delta)}$ — пределы текучести аустенита и δ -феррита соответственно. Однако в настоящее время нет возможности корректно измерить величину предела текучести δ -феррита ($\sigma_{T(\delta)}$). В связи с этим корректная оценка влияния таких мезобарьеров на величину предела текучести, к сожалению, пока невозможна.

Во-вторых, необходимо учитывать влияние структурно-фазового состояния границ зерен на величину коэффициента Холла—Петча. Оно может приводить к существенному отличию средней величины K , рассчитанной по зависимости $\sigma_T - d^{-1/2}$, от значения коэффициента Холла—Петча в КЗ (K_0) и УМЗ (K_1) стали. В работах [3, 16, 75, 79, 80] показано, что величины коэффициента K для УМЗ и КЗ металлов могут существенно различаться. Отметим также, что в традиционном подходе к определению среднего значения коэффициента K по углу наклона зависимости $\sigma_T - d^{-1/2}$ подразумевается постоянство значений σ_0 и K для исследуемого множества величин $\{\sigma_{T1}, \sigma_{T2}, \dots, \sigma_{Tn}\}$ и $\{d_1, d_2, \dots, d_n\}$. Как видно из фиг. 3, а и 4, а, значение предела макроупругости σ_0 при РКУП и последующем отжиге УМЗ стали изменяется.

Отметим также, что интенсивность роста пределов макроупругости σ_0 и текучести σ_T с увеличением числа циклов РКУП разная (фиг. 4, а). Анализ представленных на фиг. 4, а данных показывает, что в исходном состоянии $\sigma_{гз} = \sigma_T - \sigma_0 = Kd^{-1/2} = 175$ МПа, а при увеличении числа циклов до $N = 3-4$ ($t_{РКУП} = 450$ °С) вклад $\sigma_{гз}$ повышается до 645—655 МПа. Это означает, что величина коэффициента $K = (\sigma_T - \sigma_0)d^{1/2}$ (см. уравнение (1)) с увеличением числа циклов РКУП монотонно уменьшается. Расчет показывает, что величина K для КЗ стали составляет 0,78 МПа·м^{1/2}, а после трех и четырех циклов РКУП при температуре 450 °С она уменьшается соответственно до 0,46 и 0,35 МПа·м^{1/2}. Аналогичный эффект наблюдается для образцов УМЗ стали, полученной методом РКУП при температуре 150 °С. Таким образом, можно сделать вывод, что величина коэффициента Холла—Петча в УМЗ стали оказывается меньше, чем в КЗ стали.

Уменьшение величины K при РКУП связано, по нашему мнению, с фрагментацией сильно вытянутых частиц δ -феррита (толщина таких частиц до 10 мкм, а длина до 500 мкм). Пересекающие зерна аустенита более твер-

дые частицы δ -феррита (см. часть I, фиг. 1), могут блокировать распространение пластической деформации в зернах аустенита и препятствовать «передаче» пластической деформации из одного зерна аустенита в другое. Сильная фрагментация таких частиц при РКУП помогает устранить дополнительный тип препятствий «барьерного» типа и способствует облегчению пластической деформации на микро- и макроуровнях.

Фактором, способствующим уменьшению значения K в УМЗ стали, может быть также затруднение образования дислокационных скоплений у неравновесных границ зерен с избыточной плотностью дефектов. В соответствии с данными [76] дислокации ориентационного несоответствия (ДОН) и продукты их делокализации, попавшие в границы зерен при ИПД, создают дальнедействующее поле внутренних напряжений, затрудняющих движение дислокаций и образование дислокационных скоплений вблизи границ зерен УМЗ материала.

Если для КЗ стали принять, что $K = 0,78$ МПа·м^{1/2} и $d_\gamma = 20$ мкм, то вклад зернограничного упрочнения составит $\sigma_{гз} = 175$ МПа. В этом случае получим, что для КЗ стали рассчитанное с учетом поправки на величину K значение $\sigma_T = 240 + 175 = 415$ МПа. Рассчитанная величина предела текучести хорошо соответствует экспериментально измеренной величине ($\sigma_T = 380$ МПа).

Значения пределов макроупругости и текучести УМЗ стали после четырех циклов РКУП составляют соответственно 410—425 и 1070—1145 МПа. Поскольку при РКУП вклады σ_{PN} , σ_c и σ_p не изменяются, увеличение предела макроупругости на 30—45 МПа обусловлено, по нашему мнению, увеличением плотности решеточных дислокаций до $\sim 1,2 \cdot 10^{14}$ м⁻² (при $\alpha_1 = 0,3$), а увеличение предела текучести — уменьшением размера зерна до субмикронного уровня.

Как видно из фиг. 4, а, отжиг УМЗ стали при температуре 600 °С приводит к повышению предела макроупругости на $\Delta\sigma_0 \approx 200$ МПа. Отметим, что отжиг УМЗ стали при данной температуре сопровождается выделением наночастиц σ -фазы, размер которых $R \approx 10-15$ нм (см. часть I). Предположим, что влияние наночастиц σ -фазы на величину предела макроупругости описывается уравнением Орована [77, 78]:

$$\Delta\sigma_0 = \alpha_2 M G b \sqrt{f_v} / R, \quad (3)$$

где f_v — объемная доля выделяющихся частиц σ -фазы.

Подставляя в уравнение (3) $G = 81$ ГПа, $b = 0,258$ нм, $\alpha_2 = 0,5$, $M = 3,1$ и $R = 15$ нм, получим, что повышение предела макроупругости составит $\Delta\sigma_0 \approx 250$ МПа. Хорошее соответствие расчетов экспериментальным данным (см. фиг. 4, а) свидетельствует о том, что наблюдаемое повышение предела макроупругости при отжиге УМЗ стали обусловлено выделением частиц σ -фазы.

Отметим, что масштаб увеличения предела текучести $\Delta\sigma_T$ при отжиге УМЗ стали оказывается намного меньше, чем масштаб увеличения предела макроупругости $\Delta\sigma_0$ (см. фиг. 4). По-видимому, это связано с протеканием процессов зернограничного возврата, которые приводят к уменьшению плотности ДОН и продуктов их делокализации (нормальных и скользящих компонент делокализованных дислокаций) [76]. Снижение плотности зернограничных дефектов в соответствии с данными [76] будет приводить к уменьшению их вклада в величину предела текучести. Одновременное уменьшение вклада зернограничных дефектов, создающих дальнедействующие поля внутренних напряжений, и увеличение предела макроупругости, обусловленное выделением частиц σ -фазы, приводят к слабому изменению предела текучести при отжиге УМЗ стали.

Релаксационная стойкость. Как было показано выше, УМЗ сталь обладает более высокой, чем КЗ сталь, релаксационной стойкостью. При одном и том же приложенном напряжении глубина релаксации $\Delta\sigma$ в УМЗ стали оказывается намного меньше (см. фиг. 2, а). Проанализируем механизмы релаксации напряжений УМЗ стали, обуславливающие ее повышенную релаксационную стойкость.

Основным механизмом релаксации напряжений является аккомодационная перестройка дислокационной структуры [61—63]. В КЗ материалах при комнатной температуре таким механизмом наиболее часто является скольжение решеточных дислокаций в поле равномерно распределенных точечных дефектов. Зависимость скорости деформации $\dot{\epsilon}$ от напряжения σ в этом случае может быть описана формулой:

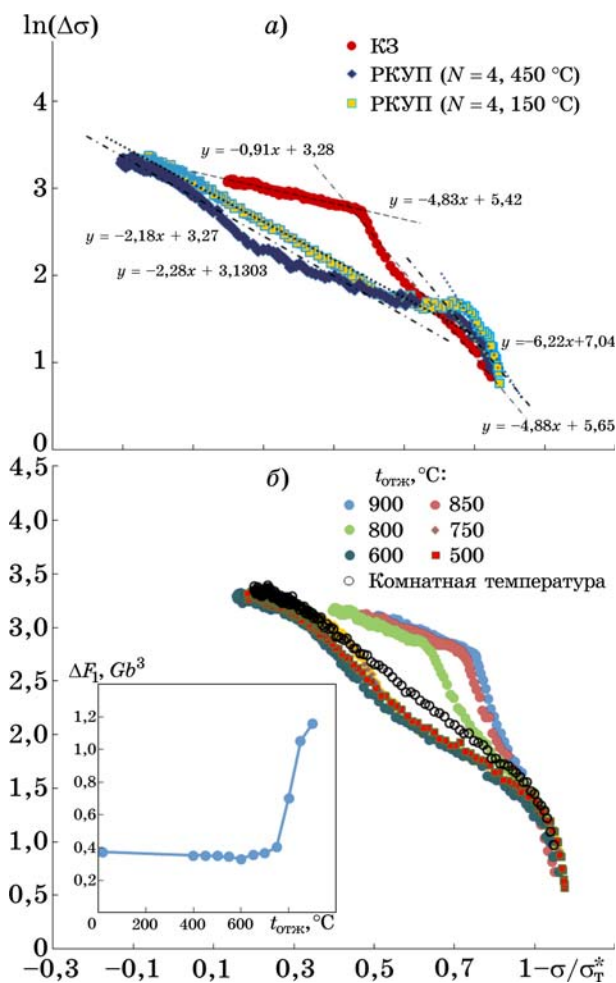
$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(-\frac{\Delta F}{k_B T} \{1 - \sigma / \sigma_T^*\}\right), \quad (4)$$

где $\dot{\epsilon}_0$ — предэкспоненциальный множитель; ΔF — свободная энергия преодоления препятствий, зависящая от типа препятствий (энергия активации пластической деформации); k_B — постоянная Больцмана; σ_T^* — атермическое напряжение течения при 0 К, процедура расчета которого описана в работе [81].

В первом приближении скорость пластической деформации может быть принята пропорциональной скорости релаксации напряжений: $\dot{\epsilon} = \dot{\sigma}/E$, где E — модуль упругости. Скорость релаксации можно вычислить: $\dot{\sigma} = \Delta\sigma/\tau_r$. Поскольку значение длительности релаксации $\tau_r = 60$ с и $E = 217$ ГПа для всех образцов одинаковы, величина свободной энергии $\Delta F/k_B T$ может быть определена по углу наклона зависимости $\ln(\Delta\sigma) - 1 - \sigma/\sigma_T^*$ (фиг. 9).

Как видно из фиг. 9, а, характер зависимости $\ln(\Delta\sigma) - 1 - \sigma/\sigma_T^*$ для КЗ стали двустадийный. В области микропластической деформации свободная энергия преодоления точечных препятствий $\Delta F_1 \approx 4,8 k_B T$ ($\sim 0,62 Gb^3$), что хорошо соответствует литературным данным ($\sim 0,5 Gb^3$ для сталей AISI 304 и AISI 316 [81]). Это позволяет сделать вывод, что на стадии микропластической деформации основным механизмом релаксации напряжений является скольжение решеточных дислокаций. При повышенных напряжениях свободная энергия преодоления препятствий стремится к $\Delta F_2 \approx 0,9 k_B T$ ($\sim 0,12 Gb^3$). В соответствии с классификацией [82] препятствия с $\Delta F < 0,2 Gb^3$ относятся к «слабым» препятствиям для движения дислокаций. В случае КЗ стали, деформируемой в области макропластической деформации, такими препятствиями могут выступать границы зерен аустенита.

В УМЗ сталях стадия с повышенной свободной энергией $\Delta F_1 \approx (4,9 - 6,2)k_B T$ ($\sim (0,63 - 0,80)Gb^3$) наблюдается только при малых напряжениях. В области микро- и макропластической деформации величина свободной энергии преодоления препятствий составляет $\Delta F_2 \approx (2,2 - 2,3)k_B T$ ($\sim (0,28 - 0,30)Gb^3$). В УМЗ металлах границы зерен являются основным типом препятствий для скольжения решеточных дислокаций [76]. В связи с этим можно предположить, что протяженная стадия микропластической деформации характеризует преодоление решеточными дислокациями границ зерен.



Фиг. 9. Зависимость глубины релаксации от величины приложенного напряжения в координатах $\ln(\Delta\sigma) - 1 - \sigma/\sigma_T^*$. а — сравнение КЗ и УМЗ сталей (анализ данных, представленных на фиг. 2, а); б — влияние температуры отжига на кривые релаксации УМЗ стали (анализ данных, представленных на фиг. 2, б)

Отметим, что значение ΔF_2 в УМЗ стали ($\sim(0,28-0,30) Gb^3$) оказывается заметно больше, чем в КЗ стали ($\sim 0,12 Gb^3$). Согласно данным [76] неравновесные границы зерен УМЗ металлов имеют повышенную плотность ДОН, характеризуемых плотностью $\rho_b \Delta b$, и продуктов их делокализации — скользящих и нормальных компонент вектора Бюргера делокализованных дислокаций, характеризуемых плотностями w_t и w_n соответственно. Формируемые при РКУП на границах зерен дефекты создают дальнедействующие поля внутренних напряжений, которые препятствуют скольжению решеточных дислокаций в объеме зерен аустенита и затрудняют образование дислокационных скоплений у границ зерен [76]. Этот фактор является, по нашему мнению, основной причиной повыше-

ния свободной энергии преодоления решеточными дислокациями границ зерен (ΔF_2) в УМЗ стали.

В пользу данного предположения косвенно свидетельствует изменение свободной энергии ΔF_2 при отжиге УМЗ стали (фиг. 9, б). Как видно из фиг. 9, б, отжиг УМЗ стали приводит к изменению характера кривой релаксации $\Delta\sigma(\sigma)$. При отжиге УМЗ стали до температуры 700 °С, соответствующей температуре начала рекристаллизации, свободная энергия существенно не изменяется: $\Delta F_2 \approx (2,70-2,92)k_B T$, или $(0,34-0,37) Gb^3$. После отжига при температуре 750—800 °С вид зависимости $\ln(\Delta\sigma) - 1 - \sigma/\sigma_T^*$ становится двустадийным, а величина ΔF_2 монотонно уменьшается. Интересно отметить, что величина свободной энергии ΔF_1 для отожженной УМЗ стали монотонно возрастает от $5,6k_B T$ ($0,70 Gb^3$) при $t_{отж} = 800$ °С до $9,2k_B T$ ($1,16 Gb^3$) при $t_{отж} = 900$ °С (см. фиг. 8, б). Этот результат, по нашему мнению, связан с выделением частиц σ -фазы при нагреве (см. часть I).

Таким образом, причиной повышенной релаксационной стойкости УМЗ стали является формирование дальнедействующих полей внутренних напряжений от неравновесных границ зерен, которые препятствуют свободному движению решеточных дислокаций.

Дополнительным фактором, способствующим повышению релаксационной стойкости при РКУП, может быть изменение фазового состава стали. Как следует из анализа результатов рентгеновских исследований, в стали после четырех циклов РКУП содержится от 7—8% ($t_{РКУП} = 150$ °С) до 17—18% ($t_{РКУП} = 450$ °С) более прочных частиц α' -мартенсита (см. часть I). При одинаковом внешнем напряжении глубина релаксации напряжений (аккомодационной перестройки дефектной структуры) в более прочной α' -фазе будет меньше, чем в пластичной γ -фазе. В связи с этим увеличение содержания прочных частиц α' -фазы может способствовать повышению релаксационной стойкости УМЗ стали.

Коррозионная стойкость. Анализ результатов коррозионных испытаний показывает, что РКУП приводит к незначительному повышению скорости коррозии $v_{кор}$, рассчитанной по методу Тафеля. Кроме этого, по результатам потенциодинамических испытаний УМЗ сталь 08X18H10T обладает

более высокой склонностью к МКК по сравнению с КЗ сталью. Подчеркнем, что, несмотря на обнаруженное снижение коррозионной стойкости, УМЗ сталь полностью соответствует требованиям ГОСТ 9.914—91 по стойкости против МКК.

Основной причиной повышения скорости коррозии и снижения стойкости к МКК в УМЗ сталях является, по нашему мнению, увеличение объемной доли α' -мартенсита и, как следствие, формирование двухфазной ($\gamma + \alpha'$) микроструктуры. Частицы α' -мартенсита деформации, химический состав которых отличается от состава аустенита, имеют более высокую скорость коррозии (растворения). Поэтому повышение объемной доли α' -фазы будет приводить к увеличению скорости общей коррозии в соответствии с обычным правилом: $v_{\text{кор}} = f_{\gamma}v_{\gamma} + f_{\alpha}v_{\alpha}$, где v_{γ} , v_{α} — скорости растворения γ - и α' -фаз.

Формирование двухфазной микроструктуры приводит к появлению микрогальванических пар аустенит— α' -мартенсит, границы которых являются местами ускоренного коррозионного разрушения при электрохимических испытаниях на МКК. Таким образом, при повышении объемной доли мартенсита деформации создаются условия для роста скоростей общей коррозии и МКК.

Фактором, способствующим снижению стойкости стали против МКК после РКУП, может быть также перераспределение легирующих элементов (хрома и никеля) при ИПД. Как показано в работе [82], границы зерен нанокристаллической аустенитной стали Fe-12% Cr-30% Ni (сталь X12H30) с размером зерна ~60 нм после ИПД обогащены никелем, но имеют пониженную концентрацию хрома. Теоретически было предсказано, что с повышением температуры ширина приграничной обогащенной никелем зоны будет увеличиваться [83]. Деформационно-стимулированная сегрегация атомов никеля на границах зерен аустенита была использована для объяснения эффекта образования ферромагнитных кластеров на границах зерен сталей X12H30 и X12H40 в ходе ИПД [82]. Такое деформационно-стимулированное расслоение твердого раствора в УМЗ стали 08X18H10T должно способствовать ускорению электрохимической коррозии вблизи границ зерен.

Образование частиц σ -фазы является еще одним фактором, который следует учитывать

при анализе результатов коррозионных испытаний УМЗ стали. Как показано в части I, при отжиге образцов УМЗ стали наблюдается выделение наночастиц σ -фазы, неравномерно распределенных в объеме зерен. Анализ представленных на фиг. 8 результатов коррозионных испытаний методом ПДР показал, что отжиг в интервале температур 600—800 °С, сопровождающийся выделением частиц σ -фазы, приводит к снижению стойкости УМЗ стали к МКК. При этом следует отметить, что, поскольку частицы преимущественно располагаются в объеме зерен и существенного выделения частиц σ -фазы на границах зерен аустенита не происходит, наблюдаемое снижение стойкости против МКК — результат весьма неожиданный. По нашему мнению, одной из основных причин наблюдаемого эффекта является обеднение границ зерен аустенита по хрому, которое было описано в работе [82].

Выводы. 1. Отмечается, что ультрамелкозернистая (УМЗ) сталь обладает повышенной релаксационной стойкостью — более высокой величиной предела макроупругости и меньшей величиной глубины релаксации (при заданной величине приложенного напряжения) по сравнению с крупнозернистой сталью. Повышенная релаксационная стойкость УМЗ стали обусловлена особым механизмом релаксации внутренних напряжений, связанных с взаимодействием решеточных дислокаций с неравновесными границами зерен УМЗ стали. Вероятной причиной повышения релаксационной стойкости УМЗ стали может быть также присутствие более прочных частиц мартенсита деформации, в которых затруднена аккомодационная перестройка дислокационной структуры.

2. Процесс равноканального углового прессования (РКУП) приводит к снижению коррозионной стойкости аустенитной стали — наблюдается повышение скорости общей коррозии и увеличение склонности стали к межкристаллитной коррозии. Снижение коррозионной стойкости обусловлено, в первую очередь, наличием частиц мартенсита деформации, которые имеют большую по сравнению с исходным состоянием скорость растворения. Присутствие частиц мартенсита деформации приводит к появлению в микроструктуре стали микрогальванических пар мартенсит—аустенит, по границам зерен которых возможно ускоренное протекание меж-

кристаллитной коррозии (МКК). Важно при этом отметить, что, несмотря на некоторое снижение коррозионной стойкости УМЗ стали, ее характеристики по-прежнему соответствуют всем требованиям нормативной документации (например, ГОСТ 9.914—91) по стойкости против МКК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 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.
- 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.
- 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.
- Jeong, S.W. Comparative study of hardening mechanisms during aging of a 304 stainless steel containing α' -martensite / Jeong S.W., Kang U.G., Choi J.Y., Nam W.J. // J. Mater. Eng. Performance. 2012. V.21. Is.9. P.1937—1942.
- Zergani, A. Evolutions of mechanical properties of AISI 304L stainless steel under shear loading / A. Zergani, H. Mirzadeh, R. Mahmudi // Mater. Sci. Eng. A. 2020. V.791. Art.139667.
- Mola, J. Dynamic strain aging mechanisms in a metastable austenitic stainless steel / Mola J., Luan G., Huang Q. [et al.] // Acta Materialia. 2021. V.212. Art.116888.
- 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 Mater. Intern. 2007. V.13. Is.5. P.359—363.
- 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.
- 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.
- Bai, G. Intergranular corrosion behavior associated with delta-ferrite transformation of Ti-modified Super304H austenitic stainless steel / Bai G., Lu S., Li Y. // Corrosion Sci. 2015. V.90. P.347—358.
- Arganis-Juárez, C.R. Sensitization of an austenitic stainless steel due to the occurrence of δ -ferrite / C.R. Arganis-Juárez, A. Vázquez, N.F. Garza-Montes-de-Oca, R. Colás // Corrosion Rev. 2019. V.37. Is.2. P.179—186.
- Shi, H. Hot salt corrosion of additively manufactured stainless steel 316L and Inconel 718 in $MgCl_2/KCl/NaCl$ chloride salt at 700 °C / Shi H., Wu T., Gong Q. [et al.] // Corrosion Sci. 2022. V.207. Art.110561.
- Wang, J. Effect of δ -ferrite on the stress corrosion cracking behavior of 321 stainless steel / Wang J., Su H., Chen K. [et al.] // Corrosion Sci. 2019. V.158. Art.108079.
- Wang, Q. Role of δ -ferrite in fatigue crack growth of AISI 316 austenitic stainless steel / Wang Q., Chen S., Lu X. [et al.] // J. Mater. Sci. Technol. 2022. V.114. P.7—15.
- Warren, A.D. The role of ferrite in type 316H austenitic stainless steels on the susceptibility to creep cavitation / A.D. Warren, I.J. Griffiths, R.L. Harniman [et al.] // Mater. Sci. Eng. A. 2015. V.635. P.59—69.
- 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.
- Tikhonova, M. Microstructure and mechanical properties of austenitic stainless steels after dynamic and post-dynamic recrystallization treatment / M. Tikhonova, R. Kaibyshev, A. Belyakov // Advanced Eng. Mater. 2018. V.20. Is.7. Art.1700960.
- Panov, D.O. Excellent strength-toughness synergy in metastable austenitic stainless steel due to gradient structure formation / D.O. Panov, R.S. Chernichenko, S.V. Naumov [et al.] // Mater. Letters. 2021. V.303. Art.130585.
- Panov, D. Mechanisms on the reverse martensite-to-austenite transformation in metastable austenitic stainless steel / D. Panov, E. Kudryavtsev, R. Chernichenko [et al.] // Metals. 2021. V.11. Is.4. P.599.
- Sohrabi, M.J. Deformation-induced martensite in austenitic stainless steels : A review / M.J. Sohrabi, M. Naghizadeh, H. Mirzadeh // Archives of Civil and Mechanical Eng. 2020. V.20. Is.3. P.124.
- Shen, Y.F. Twinning and martensite in a 304 austenitic stainless steel / Y.F. Shen, X.X. Li, X. Sun [et al.] // Mater. Sci. Eng. A. 2012. V.552. P.514—522.
- Talonen, J. Formation of shear bands and strain-induced martensite during plastic deformation of metastable austenitic stainless steels / J. Talonen, H. Hänninen // Acta Materialia. 2007. V.55. Is.18. P.6108—6118.
- Gupta, R.K. The influence of nanocrystalline structure and processing route on corrosion of stainless steel : A review / R.K. Gupta, N. Birbilis // Corrosion Sci. 2015. V.92. P.1—15.
- Shit, G. The effect of severe plastic deformation on the corrosion resistance of AISI type 304L stainless steel / G. Shit, S. Ningshen // J. Mater. Eng. Perform. 2020. V.29. Is.9. P.5696—5709.
- He, Q. Gradient microstructure design in stainless steel : A strategy for uniting strength-ductility synergy and corrosion resistance / He Q., Wei W., Wang M.-S. [et al.] // Nanomaterials. 2021. V.11. Is.9. Art.2356.
- Chen, X. Emergence of micro-galvanic corrosion in plastically deformed austenitic stainless steels / Chen X., Gussev M., Balonis M. [et al.] // Mater. Design. 2021. V.203. Art.109614.
- Yanushkevich, Z. Hall-Petch relationship for austenitic stainless steels processed by large strain warm rolling / Z. Yanushkevich, S.V. Dobotkin, A. Belyakov, R. Kaibyshev // Acta Materialia. 2017. V.136. P.39—48.
- Du, C. A 2.9 GPa strength nano-gradient and nano-precipitated 304L-type austenitic stainless steel / Du C., Liu G., Sun B. [et al.] // Materials. 2020. V.13. Is.23. Art.5382.
- Misra, R.D.K. Microstructure and deformation behavior of phase-reversion-induced nanograined/ultrafine-grained austenitic stainless steel / R.D.K. Misra, S. Nayak, S.A. Mali [et al.] // Met. Mater. Trans. A. 2009. V.40. P.2498—2509.

30. *Amininejad, A.* Improvement of strength-ductility balance of SAE 304 stainless steel by asymmetric cross rolling / A. Amininejad, R. Jamaati, S.J. Hosseini-pour // *Mater. Chem. Phys.* 2020. V.256. Art.123668.
31. *Li, J.* Superior strength and ductility of 316L stainless steel with heterogeneous lamella structure / Li J., Cao Y., Gao B. [et al.] // *J. Mater. Sci.* 2018. V.53. Is.14. P.10442—10456.
32. *Shirdel, M.* Enhanced mechanical properties of microalloyed austenitic stainless steel produced by martensite treatment / M. Shirdel, H. Mirzadeh, M.H. Parsa // *Advanced Eng. Mater.* 2015. V.17. Is.8. P.1226—1233.
33. *Misra, R.D.K.* Relationship of grain size and deformation mechanism to the fracture behavior in high strength — high ductility nanostructured austenitic stainless steel / R.D.K. Misra, X.L. Wan, V.S.A. Challa [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A.* 2015. V.626. P.41—50.
34. *Rybal'chenko, O.V.* Strength of ultrafine-grained corrosion-resistance steels after severe plastic deformation / O.V. Rybal'chenko, S.V. Dobatkin, L.M. Kaputkina [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. V.387—389. Is.1—2. P.244—248.
35. *Добаткин, С.В.* Формирование субмикроструктурной структуры в аустенитной стали 08Х18Н10Т при РКУ прессовании и нагреве / С.В. Добаткин, О.В. Рыбальченко, Г.И. Рааб // *Металлы.* 2006. №1. С.48—54.
36. *Dobatkin, S.V.* Structure formation, phase transformations and properties in Cr-Ni austenitic steel after equal-channel angular pressing and heating / S.V. Dobatkin, O.V. Rybal'chenko, G.I. Raab // *Mater. Sci. Eng. A.* 2007. V.463. Is.1—2. P.41—45.
37. *Добаткин, С.В.* Структура и усталостная прочность стали 08Х18Н10Т после равноканального углового прессования и нагрева / С.В. Добаткин, В.Ф. Терентьев, В. Скродцки [и др.] // *Металлы.* 2012. №6. С.45—56.
38. *Косицына, И.И.* Формирование высокопрочного и высокопластичного состояния в метастабильных аустенитных сталях методом равноканально-углового прессования / И.И. Косицына, В.В. Сагарадзе, В.И. Копылов // *ФММ.* 1999. Т.88. №5. С.84—89.
39. *Segal, V.* Equal-channel angular extrusion (ECAE) : From a laboratory curiosity to an industrial technology / V. Segal // *Metals.* 2020. V.10. Is.2. P.244.
40. *Segal, V.* Review : Modes and processes of severe plastic deformation / V. Segal // *Materials.* 2018. V.11. Is.7. P.1175.
41. *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.
42. *Huang, C.X.* Mechanical behaviors of ultrafine-grained 301 austenitic stainless steel produced by equal-channel angular pressing / Huang C.X., Yang G., Wang C. [et al.] // *Met. Mater. Trans. A.* 2011. V.42. Is.7. P.2061—2071.
43. *Tirekar, S.* Towards engineering of mechanical properties through stabilization of austenite in ultrafine grained martensite-austenite dual phase steel processed by accumulative roll bonding / S. Tirekar, H.R. Jafarian, A.R. Eivani // *Mater. Sci. Eng. A.* 2017. V.684. P.120—126.
44. *Liu, M.* Achieving excellent mechanical properties in type 316 stainless steel by tailoring grain size in homogeneously recovered of recrystallized nanostructures / Liu M., Gong W., Zheng R. [et al.] // *Acta Materialia.* 2022. V.226. Art.117629.
45. *Miyamoto, H.* Corrosion of ultrafine grained materials by severe plastic deformation, an overview / H. Miyamoto // *Mater. Trans.* 2016. V.57. Is.5. P.559—572.
46. *Ura-Bińczyk, E.* Effect of grain refinement on the corrosion resistance of 316L stainless steel / E. Ura-Bińczyk // *Materials.* 2021. V.14. Is.24. Art.7517.
47. *Krawczynska, A.T.* Mechanical properties and corrosion resistance of ultrafine grained austenitic stainless steel processed by hydrostatic extrusion / A.T. Krawczynska, W. Chrominski, E. Ura-Bińczyk [et al.] // *Mater. Design.* 2017. V.136. P.34—44.
48. *Krawczynska, A.T.* Intergranular corrosion resistance of nanostructured austenitic stainless steel / A.T. Krawczynska, M. Gloc, K. Lublinska // *J. Mater. Sci.* 2013. V.48. Is.13. P.4517—4523.
49. *Pisarek, M.* Effect of hydrostatic extrusion on the corrosion resistance of type 316 stainless steel / M. Pisarek, P. Kedzierzawski, M. Janik-Czachor, K.J. Kurzydowski // *Corrosion.* 2008. V.64. Is.2. P.131—137.
50. *Chen, X.* Emergence of micro-galvanic corrosion in plastically deformed austenitic stainless steel / X. Chen, M. Gussev, M. Balonis [et al.] // *Mater. Design.* 2021. V.203. Art.109614.
51. *Pisarek, M.* Effect of hydrostatic extrusion on passivity breakdown on 303 austenitic stainless steel in chloride solution / M. Pisarek, P. Kedzierzawski, M. Janik-Czachor, K.J. Kurzydowski // *J. Solid State Electrochemistry.* 2009. V.13. Is.2. P.283—291.
52. *Jinlong, L.* The effect of grain refinement and deformation on corrosion resistance of passive film formed on the surface of 304 stainless steel / L. Jinlong, L. Hongyun, L. Tongxiang, G. Wenli // *Mater. Res. Bull.* 2015. V.70. P.896—907.
53. *Hung, E.* Impact of nanostructuring on the corrosion resistance and hardness of irradiated 316 austenitic stainless steels / E. Hung, R. Prasath Babu, I. Monnet [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V.392. P.1026—1035.
54. *Wang, S.G.* Enhanced localized and uniform corrosion resistances of bulk nanocrystalline 304 stainless steel in high-concentration hydrochloric acid solutions at room temperature / Wang S.G., Sun M., Xu Y.H. [et al.] // *J. Mater. Sci. Technol.* 2018. V.34. Is.12. P.2498—2506.
55. *Tiamiyu, A.A.* Corrosion behavior of metastable AISI 321 austenitic stainless steel : Investigating the effect of grain size and prior plastic deformation on its degradation pattern in saline media / A.A. Tiamiyu, U. Eduok, J.A. Szpunar, A.G. Odeshi // *Sci. Rep.* 2019. V.9. Art.12116.
56. *Zhang, H.* Effect of grain ultra-refinement on corrosion behavior of ultra-high strength high nitrogen stainless steel / Zhang H., Xue P., Wu L.H. [et al.] // *Corrosion Sci.* 2020. V.174. Art.108847.
57. *Wang, S.G.* Synchronous optimization of strengths, ductility and corrosion resistances of bulk nanocrystalline 304 stainless steel / Wang S.G., Sun M., Liu S.Y. [et al.] // *J. Mater. Sci. Technol.* 2020. V37. P.161—172.
58. *Lei, Y.B.* Enhanced mechanical properties and corrosion resistance of 316L stainless steel by pre-forming

- a gradient nanostructured surface layer and annealing / Lei Y.B., Wang Z.B., Zhang B. [et al.] // *Acta Materialia*. 2021. V.208. Art.116773.
59. *Mordyuk, B.N.* Effect of structure evolution induced by ultrasonic peening on the corrosion behavior of AISI-321 stainless steel / B.N. Mordyuk, G.I. Prokopenko, M.A. Vasylyev, M.O. Iefimov // *Mater. Sci. Eng. A*. 2007. V.458. Is.1—2. P.253—261.
 60. *Tiamiyu, A.A.* Effect of prior plastic deformation and deformation rate on the corrosion resistance of AISI 321 austenitic stainless steel / A.A. Tiamiyu, U. Eduok, A.G. Odeshi, J.A. Szpunar // *Mater. Sci. Eng. A*. 2019. V.745. P.1—9.
 61. *Бордзыка, А.М.* Релаксация напряжений в металлах и сплавах / А.М. Бордзыка, Л.Б. Гецов. — М. : Наука, 1978. 256 с.
 62. Микропластичность : сб. статей под ред. В.Н. Геминова, А.Г. Рахштадта / пер. с англ. Е.К. Захарова. — М. : Металлургия, 1972. 340 с.
 63. *Головин, С.А.* Микропластичность и усталость металлов / С.А. Головин, А. Пушкар. — М. : Металлургия, 1980. 240 с.
 64. *Luo, J.* Investigation of high-temperature stress relaxation behavior of Ti-6Al-4V sheet / Luo J., Xiong W., Li X., Chen J. // *Mater. Sci. Eng. A*. 2019. V.743. P.755—763.
 65. *Liu, P.* Relationship between constant-load creep, decreasing-load creep and stress relaxation of titanium alloy / Liu P., Zong Y., Shan D., Guo B. // *Mater. Sci. Eng. A*. 2015. V.638. P.106—113.
 66. *Peng, H.-L.* Effect of grain size on high-temperature stress relaxation behavior of fine-grained TC4 titanium alloy / Peng H.-L., Li X.-F., Chen X. [et al.] // *Trans. Nonferrous Metals Soc. China*. 2020. V.30. Is.3. P.668—677.
 67. *Butt, M.Z.* On the strength and stress-relaxation response of fine-grained Cu-42,2at%Zn-0,6at%Pd alloy polycrystals / M.Z. Butt, M.S. Khiliji // *J. Alloys Compounds*. 2009. V.479. Is.1—2. P.252—256.
 68. *Suzuki, Y.* Effect of surface area of grain boundaries on stress relaxation behavior in pure copper over wide range of grain size / Y. Suzuki, K. Ueno, K. Murasawa [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A*. 2020. V.794. Art.139585.
 69. *Butt, M.Z.* Loss a stress equivalence in the strain-rate sensitivity of flow stress in fine-grain polycrystalline copper / M.Z. Butt, M. Ashraf // *Phys. Status Solidi (a)*. 1999. V.173. Is.2. P.349—356.
 70. *Mohebbi, M.S.* Stress relaxation and flow behavior of ultrafine grained AA1050 / M.S. Mohebbi, A. Akbarzadeh, Y.-O. Yoon, S.-K. Kim // *Mechanics of Mater.* 2015. V.89. P.23—34.
 71. *Wang, Y.M.* Temperature-dependend strain rate sensitivity and activation volume of nanocrystalline Ni / Wang Y.M., Hamza A.V., Ma E. // *Acta Materialia*. 2006. V.54. Is.10. P.2715—2726.
 72. *Kapoor, R.* Deformation behavior of an ultrafine-grained Al-Mg alloy produced by equal-channel angular pressing / R. Kapoor, J.K. Chakravartty // *Acta Materialia*. 2007. V.55. Is.16. P.5408—5418.
 73. *Ko, Y.G.* Load relaxation behavior of ultra-fine grained Ti-6Al-4V alloy / Ko Y.G., Kim J.H., Lee C.S. [et al.] // *Mater. Sci. Forum*. 2005. V.475—479. P.2955—2960.
 74. *Goyal, A.* Grain boundary sliding and strain rate sensitivity of coarse and fine/ultrafine grained 5082 aluminum alloys / A. Goyal, V. Doquet, A. Pouya // *Met. Mater. Trans. A*. 2020. V.51. Is.3. P.1109—1122.
 75. *Чувильдеев, В.Н.* Влияние процессов возврата и рекристаллизации на параметры соотношения Холла—Петча в субмикроструктурных металлах. I. Экспериментальные исследования / В.Н. Чувильдеев, А.В. Нохрин, М.М. Мышляев [и др.] // *Металлы*. 2018. №1. С.81—102. — (V.N. Chuvil'deev, A.V. Nokhrin, M.M. Myshlyayev [et al.] «Effect of Recovery and Recrystallization on the Hall—Petch Relation Parameters in Submicrocrystalline Metals: I. Experimental Studies». *Russian Metallurgy (Metally)*. 2018. №1. P.71—89.)
 76. *Чувильдеев, В.Н.* Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения / В.Н. Чувильдеев. — М. : Физматлит, 2004. 304 с.
 77. *Пиккеринг, Ф.Б.* Физическое металловедение и разработка сталей / Ф.Б. Пиккеринг. — М. : Металлургия, 1982. 182 с.
 78. *Гольдштейн, М.И.* Металлофизика высокопрочных сплавов / М.И. Гольдштейн, В.С. Литвинов, Б.М. Бронфин. — М. : Металлургия, 1986. 312 с.
 79. *Чувильдеев, В.Н.* Влияние процессов возврата и рекристаллизации на параметры соотношения Холла—Петча в субмикроструктурных металлах. II. Модель расчета параметров соотношения Холла—Петча / В.Н. Чувильдеев, А.В. Нохрин, М.М. Мышляев [и др.] // *Металлы*. 2018. №3. С.73—87. — (V.N. Chuvil'deev, A.V. Nokhrin, M.M. Myshlyayev [et al.] «Effect of Recovery and Recrystallization on the Hall—Petch Relation Parameters in Submicrocrystalline Metals: II. Model for Calculating the Hall—Petch Relation Parameters». *Russian Metallurgy (Metally)*. 2018. №3. P.487—499.)
 80. *Чувильдеев, В.Н.* Влияние процессов возврата и рекристаллизации на параметры соотношения Холла—Петча в субмикроструктурных металлах. III. Модель влияния процессов возврата и рекристаллизации на параметры соотношения Холла—Петча / В.Н. Чувильдеев, А.В. Нохрин, М.М. Мышляев [и др.] // *Металлы*. 2018. №5. С.83—87. — (V.N. Chuvil'deev, A.V. Nokhrin, M.M. Myshlyayev [et al.] «Effect of Recovery and Recrystallization on the Hall—Petch Relation Parameters in Submicrocrystalline Metals: III. Model for the Effect of Recovery and Recrystallization on the Hall—Petch Relation Parameters». *Russian Metallurgy (Metally)*. 2018. №5. P.867—879.)
 81. *Фрост, Г.Дж.* Карты механизмов деформации / Г.Дж. Фрост, М.Ф. Эшби. — Челябинск : Металлургия, 1989. 328 с.
 82. *Кузнецов, А.Р.* Исследование деформационно-стимулированной сегрегации в сплаве Fe-Cr-Ni / А.Р. Кузнецов, С.А. Стариков, В.В. Сагарадзе [и др.] // *ФММ*. 2004. Т.98. №3. С.65—71.
 83. *Дерягин, А.И.* Низкотемпературное механоиндуцированное атомное расслоение в хромоникелевых сталях / А.И. Дерягин, В.А. Завалишин, В.В. Сагарадзе, А.Р. Кузнецов // *ФММ*. 2000. Т.89. №6. С.82—93.

УДК 669.28: 620.192.64: 669-131

ЭВОЛЮЦИЯ ДЕФЕКТОВ ПРИ ХОЛОДНОЙ ПРОКАТКЕ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ МОЛИБДЕНА¹

©2023 г. **Б.А. Гнесин, М.И. Карпов, И.М. Аристова, И.Б. Гнесин, Д.В. Прохоров,
Е.Ю. Постнова, В.И. Внуков, И.С. Желтякова, Т.С. Строганова**

*ФГБУН Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна (ИФТТ) РАН,
Черноголовка МО
E-mail: gnesin@issp.ac.ru*

*Поступила в редакцию 12 января 2023 г.
После доработки 2 февраля 2023 г. принята к публикации 24 февраля 2023 г.*

В экспериментальной работе кратко описана технология многократного электронно-лучевого плавления, позволяющая получать низколегированные сплавы молибдена с другими карбидообразующими элементами и углеродом. Два новых описанных в работе сплава допускают деформацию холодной прокаткой до толщины 0,17 мм. На основе модифицированного выражения Головина—Симса показано, что сплав с дисперсными карбидами (размер 30—200 нм) упрочняется при холодной прокатке значительно сильнее, чем сплав, в котором присутствуют только крупные (≥ 1 мкм) карбиды. Прослежена эволюция дефектов сплошности при холодной прокатке с увеличением степени деформации.

Ключевые слова: карбиды в низколегированных сплавах молибдена; электронная микроскопия тонких фольг; холодная прокатка тонких листов молибдена; сканирующая электронная микроскопия высокого разрешения; образование трещин и расслоений.

Изделия из молибдена и его сплавов необходимы для многих практических применений, связанных с использованием высоких температур, что объясняется относительно высоким уровнем механических свойств в этих условиях у сплавов тугоплавкого молибдена [1, 2]. В ряде приложений очень важна малая величина коэффициента термического расширения молибдена и его сплавов [3].

В промышленных масштабах реализованы два основных технологических варианта работы со сплавами молибдена, различающиеся способом получения заготовки для последующей деформации. Исторически первым, разработанным и освоенным в начале 20 в., был вариант порошковой технологии, для которого максимальные температуры любой технологической операции всегда существенно ниже температуры ликвидуса молибденового сплава [4]. С середины 20 в. потребность в изделиях большого размера привела к развитию второго варианта технологии, связанного с получением слитка молибдена или его

сплавов, что неизбежно требует превышения температуры ликвидуса. Для получения слитков молибдена использовали как дуговую [5], так и электронно-лучевую (ЭЛП) плавку [6—8].

Порошковый и плавильный варианты получения заготовки для последующей пластической деформации позволяют легировать молибден в широком диапазоне составов. При этом варианты с введением в молибден упрочняющих его дисперсных частиц оксидов характерны преимущественно для порошковой технологии [3, 9—11]. Введение упрочняющих в сплавы молибдена дисперсных карбидов доступно как для порошковой технологии [12, 13], так и для технологии, основанной на выплавке слитка [7, 14, 15].

Нам известны работы, в которых доказано влияние дисперсных частиц на образование трещин при значительной пластической деформации металлических сплавов. Например, в работе [16] оценили влияние частиц оксидов на развитие трещин при механических испытаниях молибденовых сплавов, полученных по порошковой технологии. В ра-

¹Работа выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН.

боте [17] изучали влияние трехмерной сетки неметаллических включений на развитие трещин при прокатке ферритных сталей.

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию развития с ростом степени деформации холодной прокаткой трещин и других нарушений сплошности холоднокатаных листов двух новых низколегированных сплавов молибдена, содержащих карбиды, заготовки для деформации которых были получены с помощью ЭЛП.

Общим для данной работы и работ [16, 17] является то, что и карбиды в молибдене, и частицы оксидов в молибдене, и неметаллические включения в стали при относительно невысоких температурах в принципе не могут пластически деформироваться совместно с матрицей при больших деформациях.

Материалы и методика эксперимента.

Исследовали два новых низколегированных сплава молибдена, полученные в результате последовательного многократного применения ЭЛП. Составы сплавов с указанием содержания основных легирующих элементов приведены в таблице. Получение холоднокатаных листов двух новых сплавов молибдена и заготовок для их прокатки осуществлено в ИФТТ РАН на его собственном технологическом оборудовании.

Содержание основных легирующих элементов в исследованных сплавах молибдена (числитель — мас.%; знаменатель — ат.%)

Сплав	Ta	C	Hf	Zr	Ti
ЛМ1	$\frac{0,35}{0,19}$	$\frac{0,01}{0,08}$	—	—	—
ЛМ2	$\frac{0,40}{0,21}$	$\frac{0,02}{0,16}$	$\frac{0,30}{0,16}$	$\frac{0,15}{0,16}$	$\frac{0,20}{0,40}$

Оба сплава (ЛМ1 и ЛМ2) низколегированные, содержание любого легирующего элемента в полученных слитках не превышает 0,5 ат.%; они относятся к сплавам, содержащим углерод и карбидообразующие элементы. В сплаве ЛМ2, на который имеется патент РФ [18], содержание введенного углерода 200 ppm, а в сплаве ЛМ1 его содержание вдвое меньше (100 ppm).

Особенностью данной работы является многократное применение ЭЛП. В дополнение к первоначальной ЭЛП на установке ЕМО-250 в ИФТТ РАН после механической обработки слитка с разделением его на части проведено еще не менее трех—четырёх

переплавов на установке ИФТТ РАН. Реализован процесс ЭЛП плоских заготовок, позволяющий сканировать электронный луч по поверхности переплавляемого слитка. При этом переплавляемый материал располагался поверх водоохлаждаемого медного кристаллизатора с размерами 150×200 мм, плавление удавалось осуществить на глубину не менее 10—12 мм от верхней поверхности плоского слитка. Последовательно проведенные процессы ЭЛП с неоднократным переворачиванием слитка вокруг горизонтальной оси способствовали не только увеличению однородности химического состава сплавов, но и уменьшению концентрации трещин, пузырей и пор в заготовках под дальнейшую горячую прокатку, хотя, как это выяснилось по результатам данной работы, и не позволили полностью устранить эти дефекты. После обрезки боковых кромок плоского слитка получены заготовки сплавов ЛМ1 и ЛМ2 для горячей прокатки толщиной 15—20 мм, не разрушившиеся при проходах в валках диаметром 170 мм вакуумного прокатного стана при горячей прокатке вплоть до толщины листов 2,68 мм сплава ЛМ1 и 2,81 мм сплава ЛМ2.

По окончании горячей прокатки и обрезки боковых кромок дальнейшую холодную пластическую деформацию листов обоих сплавов шириной около 80 мм провели на стане кварто 110×300×320 при скорости прокатки 6 м/мин. До толщины около 0,8 мм листы обоих молибденовых сплавов перед каждым проходом в валках подогревали, погружая в нагретую до 280 °С кремнийорганическую жидкость ПФМС, что предотвратило их хрупкое разрушение при холодной прокатке. Прокатку листов тоньше 0,8 мм до конечной толщины 0,17 мм удалось провести при комнатной температуре.

Для исследованных сплавов молибдена с температурой плавления $t_{пл} \approx 2623$ °С прокатка с толщины 2,68 мм для сплава ЛМ1 и 2,81 мм для сплава ЛМ2 должна рассматриваться как холодная [19], поскольку температура деформации с этой толщины всегда была существенно ниже $0,3t_{пл}$ (596 °С, в том числе и после нагрева в жидкой ПФМС).

При холодной прокатке на стане кварто отслеживали положение нониуса рабочих валков прокатного стана, определяющее не только зазор между рабочими валками, но в соответствии с формулой Головина—Симса

[20, 21] и уровень усилий, развиваемых при прокатке листов. Толщину полученных листов измеряли микрометром после каждого прохода в валках прокатного стана.

Микроструктуру сплавов контролировали на всех этапах технологии методом оптической микроскопии с помощью оснащенного видеокамерой микроскопа Neophot-32, используя способ цветного травления молибдена [22], отличающийся от ранее известного способа [23] цветного травления молибдена и его сплавов.

Металлографические шлифы готовили, применяя шлифовку и полировку алмазными порошками с последовательно уменьшаемым размером зерна, вплоть до размеров зерен основной фракции 1/0 мкм. Перед исследованием методом СЭМ на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Supra 50VP образцы подвергали кратковременному электролитическому травлению в концентрированной серной кислоте.

Фольги для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) листов обоих сплавов молибдена толщиной 0,17 мм готовили струйной полировкой в соответствии с рекомендациями изобретения [24]. Микроструктуру исследовали на участках фольг с характерной толщиной до 100—200 нм на просвечивающих электронных микроскопах JEM-100CX и JEM-2100 с ускоряющими напряжениями соответственно 100 и 200 кВ.

Плотность листов молибденовых сплавов оценивали методом Архимеда [25], используя результаты взвешивания образцов на воздухе и в дистиллированной воде при комнатной температуре.

Полученные результаты и их обсуждение. Для горячей прокатки относительно толстых листов ферритной стали на многоклетевом прокатном стане применима традиционная формула Головина—Симса [20]:

$$h_i = Z_i + P_i/R, \quad (1)$$

где h_i — толщина листа после i -го прохода; Z_i — уменьшение раствора валков от исходного положения, которое трудно определить, поскольку специальная процедура настройки практически нереализуема; P_i — усилие прокатки в i -м проходе (его проще измерить, что обычно и делают); R — жесткость клетки прокатного стана.

Для горячей прокатки ферритной стали в сомкнутых валках в работе [21] предложен

модифицированный вариант формулы Головина—Симса:

$$h_k = h_0 - P/R, \quad (2)$$

где h_k — толщина листа после прохода; h_0 — толщина перед проходом; P — усилие прокатки; R — жесткость клетки прокатного стана.

Для холодной прокатки тонких листов малоподатливого для пластической деформации металла нами предложен следующий вариант модифицированной формулы Головина—Симса:

$$\delta h_i = Z_i - P_i/R^*, \quad (3)$$

где δh_i — изменение толщины в i -м проходе; Z_i — уменьшение межвалкового зазора в сравнении с положением перед началом холодной прокатки, после предварительной настройки стана на нулевое обжатие, $Z_0 = 0$; P_i — усилие прокатки в i -м проходе; R^* — модуль жесткости, зависящий как от жесткости стана, так и от податливости прокатываемого металла, т.е. его величина может изменяться с деформацией.

При прокатке тонких, как в нашем случае, листов из сплавов молибдена валки приходится сближать вплоть до полного смыкания, а для получения листов тоньше 0,3 мм даже переводить рабочие валки в положение, формально соответствующее отрицательной величине межвалкового зазора. При этом прокатный стан работает подобно сжатой пружине за счет упругих деформаций при выборе всех зазоров в деталях клетки. Величина R^* в выражении (3) имеет смысл «эффективного» модуля жесткости, который помимо упругих свойств элементов конкретной конструкции прокатного стана определяется и пластической податливостью сплава.

Несмотря на явное различие выражений (1)—(3), все они описывают один реально наблюдаемый эффект: чтобы обжать прокатываемый лист на величину Δ , зазор между валками необходимо уменьшить на величину $>\Delta$ и размер такого превышения зависит как от конструкции прокатного стана, так и от свойств прокатываемого металла.

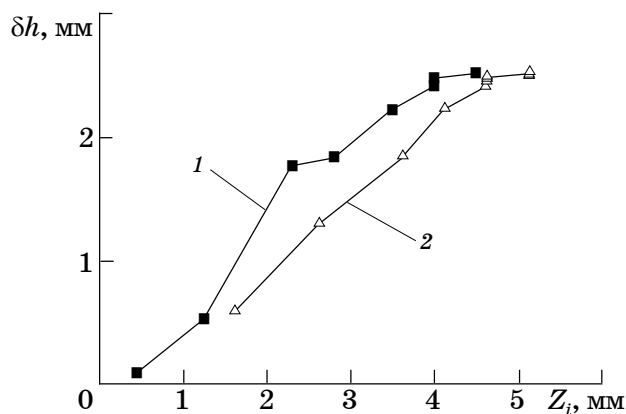
Для холодной прокатки обоих сплавов молибдена в работе использовали один и тот же одноклетевый прокатный стан после одной и той же процедуры предварительной настройки исходного положения валков. В

нашем случае настройка зазора валков, соответствующего $Z_0 = 0$, была проведена по заготовке из сплава ЛМ1 толщиной 2,68 мм. Для экспериментального определения положения нониуса, соответствующего Z_0 , стан был настроен на минимальное «закусывание» этой заготовки, когда $Z_0 = 0$ и $\delta h_0 = 0$. При этом старались сделать так, чтобы по всей ширине рабочей поверхности валков образец сплава ЛМ1 исходной толщины нельзя было бы продвинуть между валками, которые с доступной точностью, оцениваемой нами не хуже, чем $\pm 0,05$, выставляли параллельно один другому. Уменьшение межвалкового зазора при холодной прокатке проводили, сохраняя параллельность валков перед каждым проходом. К началу холодной прокатки исходные толщины листов были близки 2,68 мм для сплава ЛМ1 и 2,81 мм для сплава ЛМ2. Это позволило сопоставить усилия, требуемые для холодной прокатки обоих сплавов.

Как следует из результатов, представленных на фиг. 1, линейная аппроксимация в зависимости (2) является лишь первым приближением, что объясняется как особенностями конструкции использованного прокатного стана, так и изменениями в реальной структуре металла при его холодной прокатке, приводящими к его заметному упрочнению.

В том, что для получения листов толщиной 0,17 мм из заготовки с исходной толщиной 2,68 мм для сплава ЛМ1 и 2,81 мм для сплава ЛМ2 рабочие валки пришлось сближать соответственно на 4,5 и даже на 5,13 мм, нет ничего удивительного. В исходном состоянии перед первым проходом рабочие валки фактически были нагружены лишь собственным весом; при дальнейшей прокатке постепенно были выбраны зазоры и упругие деформации в нажимном устройстве, в подшипниках, в других деталях прокатной клетки. На сомкнутых вплотную валках происходит захват и прокатка относительно тонких листов с характерным стуком при выходе металла из валков, когда валки вновь смыкаются после завершения прохода.

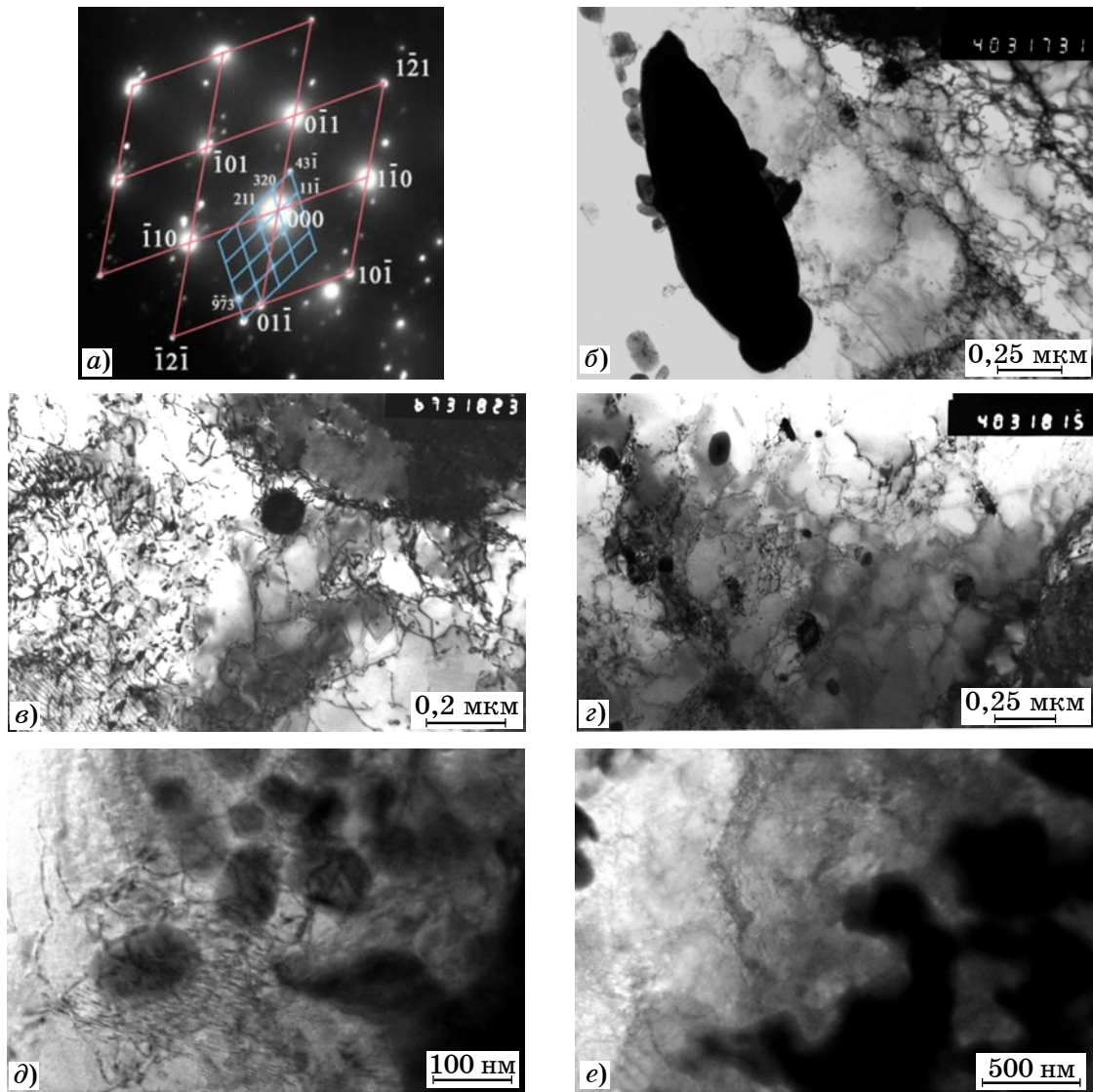
Из приведенного на фиг. 1 следует, что в ходе прокатки оба сплава заметно упрочняются, что проявляется в наблюдаемом уменьшении наклона кривой аппроксимирующей зависимости $\delta h_i(Z_i)$ с ростом степени деформации. Для получения листов толщиной



Фиг. 1. Уменьшение толщины δh_i листов сплавов ЛМ1 (1) и ЛМ2 (2) в зависимости от уменьшения межвалкового зазора Z_i , (исходное положение $Z_0 = 0$ $i = 0$ не отмечено) по мере увеличения числа проходов i вплоть до конечной толщины листов 0,17 мм. Приведены результаты для всех проходов

0,17 мм из сплава ЛМ2 валки пришлось сближить на 5,13 мм и потребовалось одиннадцать проходов, тогда как для прокатки сплава ЛМ1 на ту же конечную толщину листа валки были сближены на 4,5 мм и оказалось достаточным девять проходов. При прокатке в один и тот же межвалковый зазор прокатного стана лист сплава ЛМ1 неизменно оказывался после прохода тоньше, чем лист сплава ЛМ2. Эти обстоятельства наглядно демонстрирует факт более сильного, чем в случае сплава ЛМ1, упрочнения сплава ЛМ2 при холодной прокатке. Поскольку конечные толщины для обоих сплавов были одинаковы, к моменту окончания прокатки абсциссы на фиг. 1 совпали.

Причина более сильного упрочнения сплава ЛМ2 с деформацией становится понятной из сопоставления полученных с помощью ПЭМ данных о реальной структуре холоднокатаных листов из этих сплавов (фиг. 2 и 3). Так, на всех изображениях на фиг. 2 в холоднокатаных листах сплава ЛМ2 присутствуют многочисленные темные частицы. Проведенный на частице (фиг. 2, б) с поперечным размером 50—100 нм анализ микродифракции (фиг. 2, а) показал, что кристаллическая решетка частицы изоморфна гексагональному карбиду молибдена β' -Mo₂C как низкотемпературному карбиду со стехиометрией Mo₂C в соответствии с диаграммой состояния системы Mo-C [26] (фиг. 4). В работе [27] для порошкового сплава Mo-Nf-C был выявлен гексагональный карбид β' -Mo₂C, более низкотемпературный, чем орторомбичес-



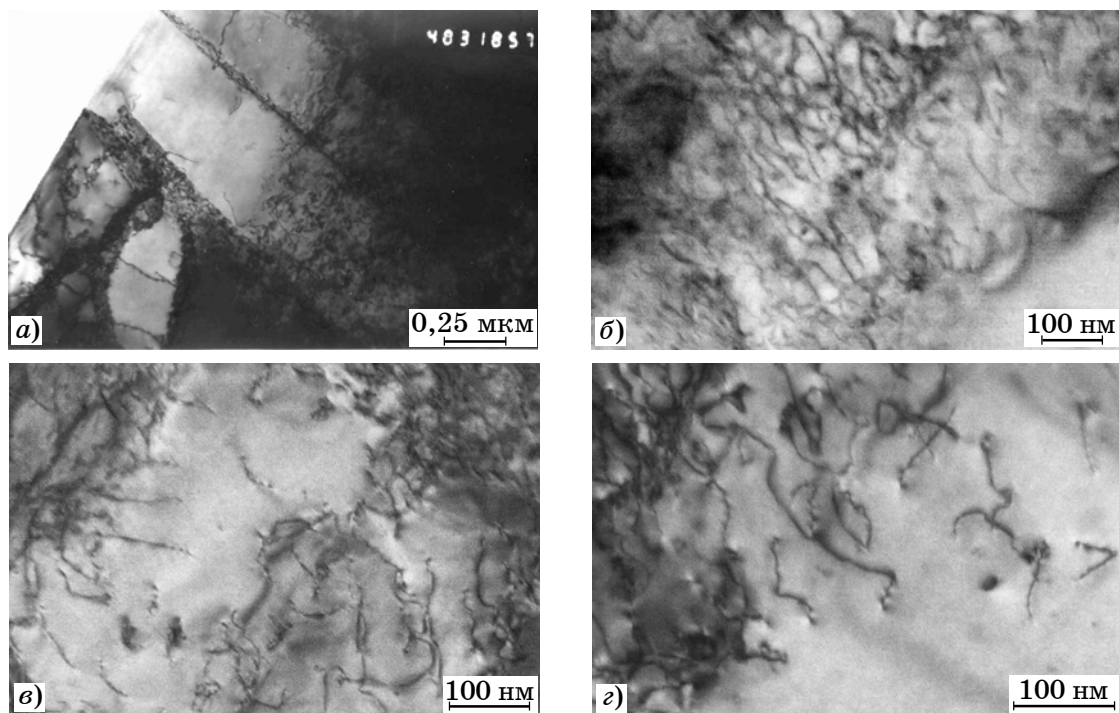
Фиг. 2. Результаты анализа ПЭМ листов сплава ЛМ2 после холодной прокатки до толщины 0,17 мм; *a, б* — соответственно микродифракция от отдельно расположенного карбида и его изображение в части объема сплава молибдена; *в–е* — примеры карбидных частиц

кий β - Mo_2C , что естественно, поскольку в работе [27] применена именно порошковая, требующая менее высоких температур, а не плавильная технология получения молибденового сплава.

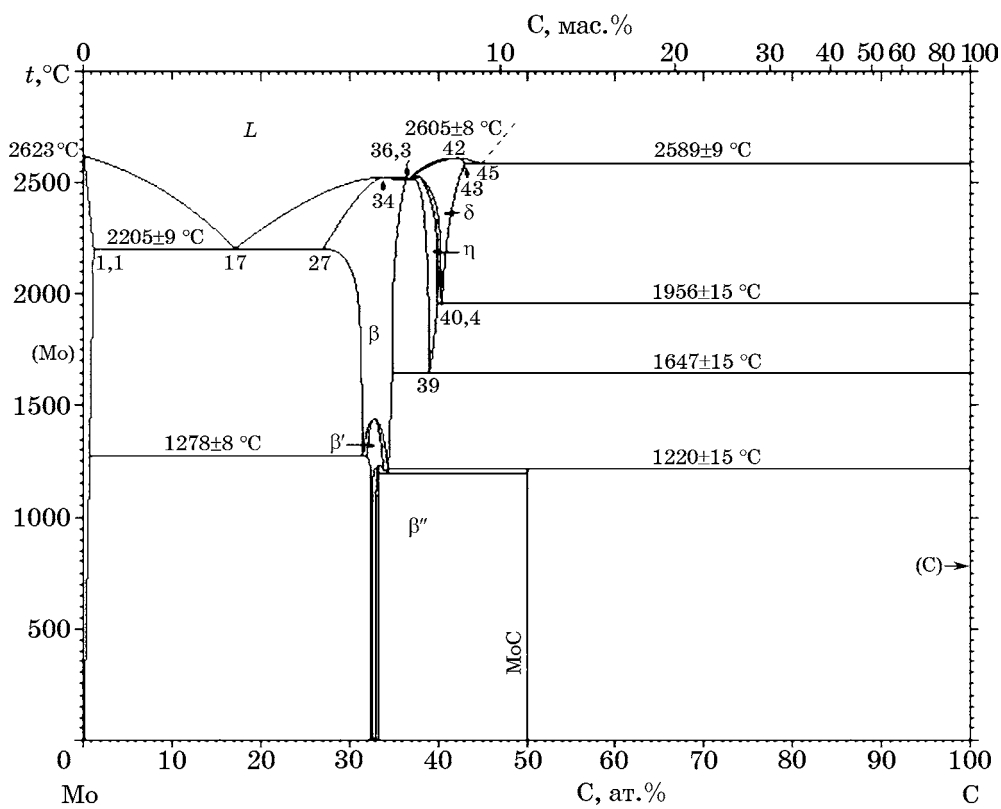
В выявленных многочисленных карбидах на фиг. 2 не исключено присутствие наряду с молибденом некоторого количества имеющих в составе сплава ЛМ2 других карбидообразующих элементов (Hf, Zr, Ta, и Ti). Но карбид, указанный на фиг. 2, *б*, изоморфен именно гексагональному карбиду молибдена β' - Mo_2C , что неудивительно, поскольку молибден — активный карбидообразующий элемент и в сплаве ЛМ2 его содержится во много раз больше, чем легирующих. Карбиды других элементов (Hf, Zr, Ta, и Ti) имеют

кубическую решетку, и микродифракция позволила бы надежно отличить их от микродифракции гексагонального карбида молибдена β' - Mo_2C . При этом, аналогично результатам работы [27], в сплаве ЛМ2 вполне возможно присутствие в карбиде Mo_2C помимо молибдена и других карбидообразующих элементов. Разнообразие формы и размеров карбидов, наблюдаемых в сплаве ЛМ2, не исключает присутствие в листе толщиной 0,17 мм карбидов, различающихся фазовым и химическим составом.

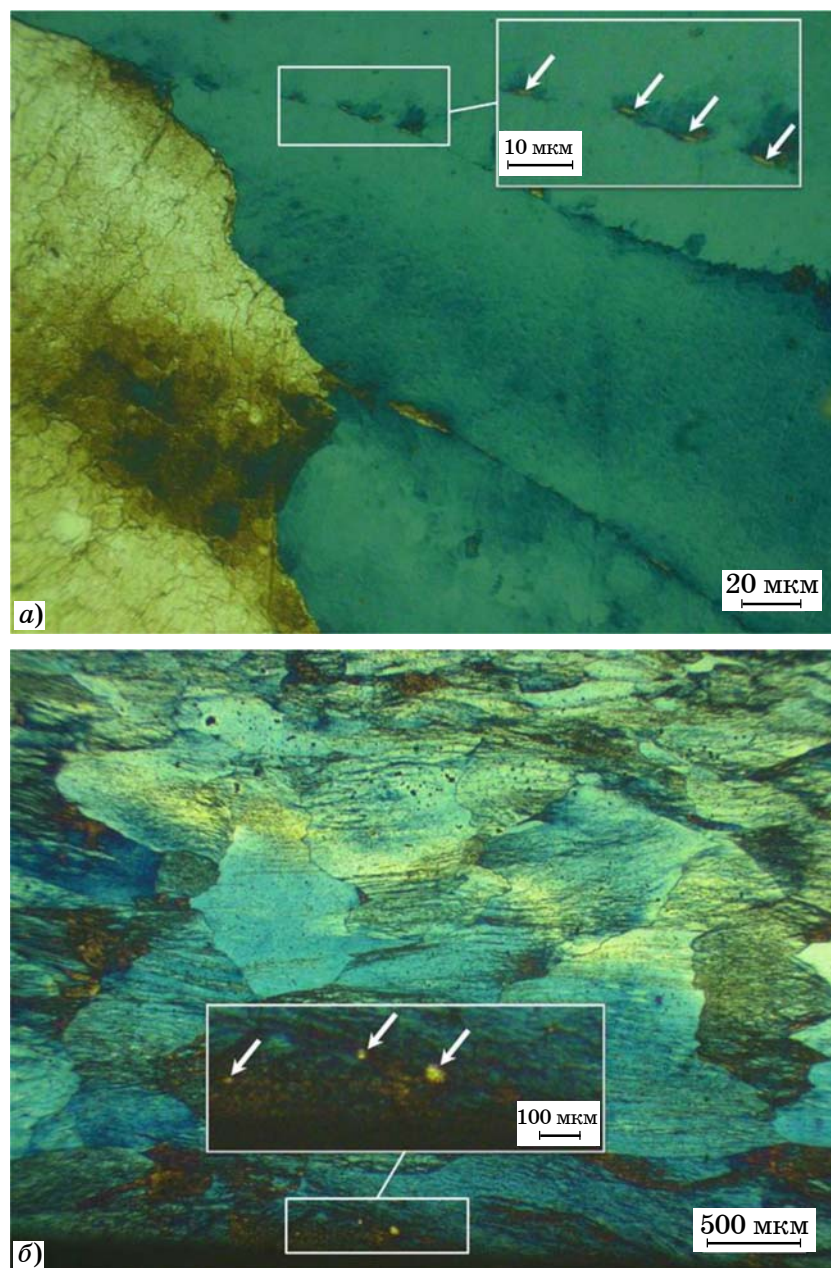
Характерные размеры обнаруженных в сплаве ЛМ2 мелких карбидов находятся преимущественно в интервале 30—200 нм (см. фиг. 2, *в–д*). Встречаются и существенно более крупные карбиды (см. фиг. 2, *б, е*), их



Фиг. 3. Результаты анализа ПЭМ листов сплава ЛМ1 после холодной прокатки до толщины 0,17 мм: а—г — примеры, демонстрирующие отсутствие карбидных частиц в пределах ячеек, образовавшихся в сплаве при холодной прокатке



Фиг. 4. Диаграмма состояния системы Мо-С по данным [26]



Фиг. 5. Микроструктуры сплавов ЛМ1 (а) и ЛМ2 (б) в состоянии перед началом холодной прокатки. Цветное травление по способу [22]. Стрелки указывают на карбиды с размерами >1 мкм (в сплаве ЛМ1 они расположены по границам зерен, унаследованных от слитка и претерпевших деформацию горячей прокаткой; в сплаве ЛМ2 крупные карбиды встречаются как на границах, так и внутри старых зерен)

характерные размеры достигают нескольких микрометров. Практически наверняка это карбиды молибдена, поскольку концентрация других карбидообразующих элементов, ввиду их малого содержания в сплаве, для образования относительно крупных карбидов маловероятна. Необходима диффузия элементов к карбиду из относительно обширной области, в то время как концентрация молибдена в сплаве велика и длительная диффузия для образования крупного карбида молибдена не потребуется.

Примеры микроструктуры сплавов, полученной с помощью оптической микроскопии, приведены на фиг. 5. Не удивительно, что крупные карбиды в сплаве ЛМ2 удалось выявить этим методом (фиг. 5, б) в структуре, соответствующей заготовке данного сплава толщиной 2,81 мм для последующей холодной прокатки.

Ранее при измерениях микротвердости на подобных частицах в технически чистом молибдене, полученном после ЭЛП, с помощью той же металлографической методики

было установлено присутствие аналогичных крупных карбидов. Источником углерода для образования карбидов был углерод либо из переплавленных штабиков молибдена, т.е. введенный со связкой для компактирования, либо из атмосферы печи с графитными нагревателями при производстве штабиков; обычное его содержание 2—5 ppm. Оказалось, что уровень микротвердости этих частиц в несколько раз выше, чем у молибденовой матрицы вокруг частицы. К тому же рентгеновский микроанализ показал явное присутствие в них заметного количества углерода. Поэтому идентификация таких частиц как карбидов молибдена кажется нам вполне оправданной. Кроме того, в работе [28] для выявления карбидов использовали цветное травление в соответствии с методикой работы [23] и с помощью метода дифракции обратнорассеянных электронов, ПЭМ и микроанализа также был обоснован вывод, согласно которому они были идентифицированы как карбиды с формулой Mo_2C .

В сплаве ЛМ1 (см. фиг. 3) ни в одном из приблизительно 40 рассмотренных полей зрения с помощью ПЭМ не удалось выявить ни одного мелкого карбида, хотя это несколько неожиданно, поскольку, как и в случае сплава ЛМ2, молибдена в сплаве ЛМ1 много. Учитывая различия в уровне легирования дополнительно введенным углеродом, в сплаве ЛМ1 можно было бы ожидать присутствия карбидов примерно в 2 раза меньшем количестве, чем в сплаве ЛМ2, но оказалось, что это не так.

Достаточно крупные карбиды, с размерами около 1 мкм и более в сплаве ЛМ1 удалось обнаружить только по границам деформированных зерен в заготовке после горячей прокатки до толщины 2,68 мм, исходной для холодной прокатки (см. фиг. 5, а). Отмеченная особенность выделения карбидов в сплаве ЛМ1 может быть связана с условиями кристаллизации в области диаграммы Mo-Ta-C, соответствующей содержанию легирующихся в сплаве ЛМ1.

Холодная прокатка привела к формированию в листах сплавов ЛМ1 и ЛМ2 толщиной 0,17 мм ячеистой структуры в молибденовой матрице (см. фиг. 2 и 3), характерной [29, 30] для холодной деформации прокаткой более 90%, как и в нашем случае. Карбиды молибдена, которые сами не могут претерпевать пластическую деформацию при

комнатной температуре, в одних случаях (см. фиг. 2, б, з) находятся хотя бы частью своей поверхности как бы внутри ячеек (на этих участках и в непосредственном контакте с карбидами не видно даже отдельных дислокаций), а в других случаях (см. фиг. 2, б, в) карбиды со всех сторон окружены дефектами, связанными с деформацией молибденовой матрицы.

Оценка объемной доли мелких карбидов молибдена по данным ПЭМ не может быть проведена корректно, без грубых допущений. Если для сечения структуры плоским шлифом точечный метод Глаголева, [31] позволяет с помощью металлографической методики надежно определять объемную долю наблюдаемой фазы, то в случае тонких фольг, изучаемых методом ПЭМ, изображения карбидов могут соответствовать различным слоям по глубине фольги, а видимая площадь изображения карбидов соответствует проекциям карбидов на плоскость наблюдения.

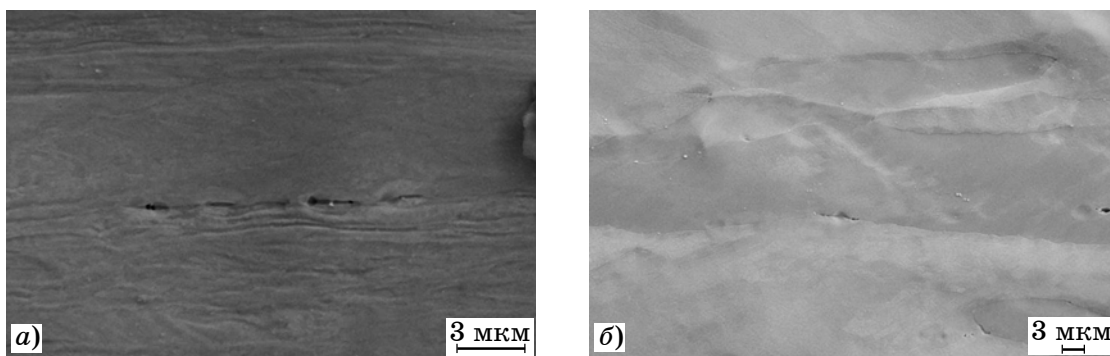
Площадь проекции частицы на эту плоскость либо больше, либо равна площади любого сечения частицы плоскостью, параллельной плоскости наблюдения. Поэтому доля площади изображения, приходящаяся на карбиды и наблюдаемая с помощью ПЭМ, обычно заметно больше, чем реальная. Кроме того, проекции изображений карбидов, залегающих на разной глубине, могут накладываться одна на другую (см. фиг. 2, д), что также мешает корректной оценке объемной доли карбидов.

Априорная оценка объемной доли карбидов γ в молибденовом сплаве может быть выполнена следующим образом. Предположим, что весь введенный углерод находится в виде карбидов Mo_2C . Если пренебречь исходным содержанием углерода в переплавляемых штабиках молибдена, то объемная доля γ для дополнительно введенного в сплав углерода, присутствующего в виде карбида Mo_2C , может быть оценена по содержанию дополнительно введенного до плавки углерода η (мас.%) с учетом известных величин плотностей молибдена (ρ_{Mo}) и его карбида ($\rho_{\text{Mo}_2\text{C}}$) согласно выражению:

$$\gamma = \eta(\rho_{\text{Mo}}/\rho_{\text{Mo}_2\text{C}})/\tau, \quad (4)$$

где τ — массовая доля углерода в соединении Mo_2C .

Подставляя в выражение (4) значения $\rho_{\text{Mo}} = 10,24 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{Mo}_2\text{C}} = 9,11 \text{ г/см}^3$ (для ор-



Фиг. 6. Дефекты сплошности в сплаве ЛМ2 (СЭМ высокого разрешения на разных этапах холодной прокатки) в состоянии после горячей прокатки: *a* — толщина листа 2810 мкм; *b* — толщина листа 480 мкм. Шлифы выполнены вдоль направления прокатки и поперек толщины листов

торомбической модификации Mo_2C) и $\tau \approx 12,011/(191,92+12,011) = 0,05889$, получим:

$$\gamma = 19,09\eta. \quad (5)$$

После подстановки для сплава ЛМ2 $\eta = 0,0002$ (200 ppm) получим, что в нем объемная доля карбидов $\gamma = 0,38$ об.%, что не противоречит данным ПЭМ, поскольку на доступных полях зрения оценка по методу Глаголева дала величину $\gamma^* = 0,5—0,8$ об.%. При этом выборку использованных полей зрения нельзя считать ни случайной, ни статистически значимой. Как и ожидалось, метод Глаголева в нашем случае дал завышенную оценку. Обычно большее внимание привлекают обнаруженные карбиды, а не «пустые» места, да и распределение карбидов в сплаве ЛМ2 неоднородно. Важно, что в сплаве ЛМ1 мелкие карбиды, подобные присутствующим в сплаве ЛМ2, вообще не были обнаружены.

Сканирующая электронная микроскопия высокого разрешения шлифов, приготовленных в плоскости, параллельной направлению прокатки и нормали к поверхности листов, показала, что трещины расслоения могут возникать и расти вблизи именно карбидных частиц (фиг. 6), пластическая деформация которых при холодной прокатке невозможна и потому несовместна с деформацией молибденовой матрицы сплава. На фиг. 6 хорошо заметны места образования трещин выкрошивания вокруг карбидных частиц и наблюдаются образованные по цепочкам залегания карбидов трещины расслоения, длина которых возрастает с увеличением степени деформации от ~ 3 мкм при толщине 2,81 мм до ~ 8 мкм при толщине 0,48 мм.

Такие места выкрошивания не только четко выделяют трещины расслоения, но и позволяют объяснить трудности тонкой полировки шлифов в связи с повреждением их поверхности выкрошенными карбидными частицами, легко царапающими более мягкий молибден.

Механизм образования трещин при пластической деформации вблизи карбидных частиц известен для сталей [32—34]. Подобные явления наблюдали также для порошкового сплава молибдена, упрочненного частицами оксидов [16]. Трещины расслоения, редкие и короткие после горячей прокатки, значительно усиливаются в ходе холодной прокатки уже до толщины 0,48 мм. Это позволяет понять, почему плотность образцов сплава ЛМ2 снижалась от $\sim 10,18$ г/см³ при толщине листа 2,81 мм до $\sim 10,00$ г/см³ при толщине 0,17 мм.

Выводы. 1. Рассмотренные в работе два сплава молибдена демонстрируют принципиально разное распределение карбидов в структуре тонких холоднокатаных листов из них. В сплаве ЛМ2 содержится много эффективно его упрочняющих дисперсных (30—200 нм) карбидов и некоторое количество крупных карбидов. В сплаве ЛМ1 дисперсные карбиды вообще не выявлены, а крупные карбиды располагаются по границам зерен, где они хорошо заметны в состоянии после горячей прокатки. Получена априорная оценка объемной доли карбидов молибдена в сплаве ЛМ2.

2. К сожалению, примененные технологии плавки и горячей прокатки не позволили полностью устранить такие дефекты, как поры и трещины, в заготовке для холодной прокатки. При дальнейшей холодной прокат-

ке унаследованная от заготовки дефектность только возрастает. Показано, что зародыши трещин расслоения могут развиваться по «строчкам» карбидов, по границам которых при значительной пластической деформации молибденовой матрицы могут образовываться трещины.

3. Сопоставлены пластические податливости при холодной деформации прокаткой двух исследованных сплавов молибдена с углеродом и карбидообразующими элементами. С помощью эксперимента по холодной прокатке продемонстрировано более заметное упрочнение молибденового сплава ЛМ2 с мелкодисперсными карбидами в сравнении со сплавом ЛМ1, в котором мелкодисперсные карбиды не были обнаружены. Для рассмотренного случая холодной прокатки тонких листов для определения их толщины после очередного прохода предложен аналог формулы Головина—Симса.

Авторы признательны И.Д. Петухову за помощь в отборе образцов при проведении эксперимента по прокатке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Takida, T.* Mechanical properties of fine-grained, sintered molybdenum alloys with dispersed particles developed by mechanical alloying / T. Takida, H. Kurishita, M. Mabuchi, T. Igarashi, Y. Doi, T. Nagae // *Mater. Trans.* 2004. V.45. №1. P.143—148.
2. *Hu, P.* High temperature mechanical properties of TZM alloys under different lanthanum doping treatments / Hu P., Yang F., Deng J., Chang T., Hu B., Tan J., Wang K., Cao W., Feng P., Yu H. // *J. Alloys and Compounds.* 2017. V.711. P.64—70.
3. *Leichtfried, G.* Molybdenum alloys for glass-to-metal seals / G. Leichtfried, G. Thurner, R. Weirather // *Intern. J. Refract. Metals and Hard Mater.* 1998. V.16. №1. P.13—22.
4. *Агте, К.* Вольфрам и молибден / К. Агте, И. Вацек ; пер. с чеш. — М. : Энергия, 1964.
5. *Моргунова, Н.Н.* Сплавы молибдена / Н.Н. Моргунова, Б.А. Клыпин, В.А. Бояршинов [и др.]. — М. : Металлургия, 1975. 392 с.
6. *Gnesin, B.A.* High-purity solid solution as a new type of molybdenum alloy / B.A. Gnesin, M.I. Karpov, V.G. Glebovsky // *J. Advanced Mater.—SAMPE.* 2001. V.33. №3. P.3—9.
7. *Семененко, В.Е.* Дисперсионное упрочнение сплавов Mo-Zr-C / В.Е. Семененко, Н.Н. Пилипенко // *Вопросы атомной науки и техники.* — Харьков : ФТИ, 2008. С.316.
8. *Pink, E.* Refractory metals and their alloys / E. Pink, R. Eck // *Mater. Sci. Technol.* 2006. September. DOI : 10.1002./9783527603978.mst0088
9. *Sun, G.D.* Nanostructured oxide dispersion strengthened Mo alloys from Mo nanopowder doping with oxide nanoparticles / G.D. Sun, G.H. Zhang, K.C. Chou // *J. Mater. Res. Technol.* 2019. V.8. №6. P.5753—5762.
10. *Jiang, D.* Effect mechanism of oxide doping on the microstructure and mechanical properties of Mo-Y₂O₃ alloys / Jiang D., Dong Z., Du Z., Zhao Q., Wang H., Ma Z. / *Mater. Sci. Eng. A.* 2022. V.831. Art.142344.
11. *Liu, G.* Nanostructured high-strength molybdenum alloys with unprecedented tensile ductility / Liu G., Zhang G.J., Jiang F., Ding X.D., Sun Y.J., Sun J., Ma E. // *Nature Mater.* 2013. V.12. №4. P.344—350.
12. *Igarashi, T.* Strengthening and toughening of molybdenum by carbide particles / T. Igarashi // *J. Jap. Soc. Powder and Powder Metallurgy.* 2002. V.49. №3. P.163—171.
13. *Lang, D.* On the chemistry of the carbides in a molybdenum base Mo-Hf-C alloy produced by powder metallurgy / D. Lang, C. Pöhl, D. Holec, J. Schatte, E. Povoden-Karadeniz, W. Knabl, H. Clemens, S. Primig // *J. Alloys and Compounds.* 2016. V.654. P.445—454.
14. *Semenenko, V.E.* Influence of heat treatment on the strength of the Mo-Zr-C alloys / V.E. Semenenko, A.I. Ovcharenko, M.M. Pylypenko // *PAST : Pure Mater. Superconductors Series.* 2014. №1. P.89.
15. *Klopp, W.D.* Mechanical properties of electron-beam-melted molybdenum and dilute Mo-Re alloys / W.D. Klopp, W.R. Witzke // *J. Less Common Metals.* 1973. V.24. Is.4. P.427—443.
16. *Hu, P.* Crack initiation mechanism in lanthanum-doped titanium-zirconium-molybdenum alloy during sintering and rolling / Hu P., Zhou Y.H., Deng J., Li S.L., Chen W.J., Chang T., Hu B., Wang K., Feng P., Volinsky A.A. // *J. Alloys and Compounds.* 2018. V.745. P.532—537.
17. *Yang, Y.* Inclusion evolution in solid steel during rolling deformation : a review / Yang Y., Zhan D., Qiu G., Li X., Jiang Z., Zhang H. // *J. Mater. Res. Technol.* 2022. V.18. P.5103—5115.
18. Пат. РФ №2774718. МПК C22C27/04. Жаропрочный сплав на основе молибдена / Прохоров Д.В., Карпов М.И., Внуков В.И., Гнесин Б.А., Гнесин И.Б., Желтякова И.С., Строганова Т.С., Логачева А.И., Логачев И.А., Гусаков М.С., Григорович К.В. ; — приор. от 16.12.2021; опубл. 22.06.2022.
19. *Голенков, В.А.* Теория обработки металлов давлением / В.А. Голенков, С.Л. Яковлев, С.А. Головин [и др.]. — М. : Машиностроение, 2009. 442 с.
20. *Меерович, И.М.* Повышение точности листового проката / И.М. Меерович, А.Н. Герцев, В.С. Горелик, Э.Я. Классен. — М. : Металлургия. 1969. 261 с.
21. *Осинов, И.А.* Анализ современной схемы производства горячекатаного листа : квалификационная работа. ЮУрГУ. 22.03.02. — 2018-096-00.00.00ПЗ.
22. SU 1019268 A1. МПК G01N 1/28 Способ приготовления образцов для металлографического анализа молибдена / Гнесин Б.А. Заявка №3354872 ; заявл. 20.11.1981 ; опубл. 23.05.1983.
23. *Hasson, R.* Metallography of molybdenum in color / R. Hasson // *Microscope.* 1968. V.16. №329. P.334.
24. Авт. св. СССР №1730215. Электролит для струйного электрополирования / Тастенбеков Т.А., Мухтаров Р.Х., Касымов М.К., Колобов Ю.Р. ; приор. от 28.04.1990.
25. *Гаузнер, С.И.* Измерение массы, объема и плотности / С.И. Гаузнер, С.С. Кивилис, А.П. Осокина, А.Н. Павловский. — М. : Изд-во стандартов, 1972.
26. *Massalski, T.B.* Binary alloy phase diagrams : 2nd ed. / T.B. Massalski, editor-in-chief; H. Okamoto, PR

- Subramanian, L. Kacprzak, editors. — Ohio : ASM international, Materials Park, 1990.
27. *Lang, D.* On the chemistry of the carbides in a molybdenum base Mo-Hf-C alloy produced by powder metallurgy / D. Lang, C. Pöhl, D. Holec, J. Schatte, E. Povoden-Karadeniz, W. Knabl, H. Clemens, S. Primig // *J. Alloys and Compounds*. 2016. V.654. P.445—454.
28. *Pöhl, C.* Metallographic characterization of the molybdenum based alloy MHC by a color etching technique / C. Pöhl, J. Schatte, H. Leitner // *Mater. Characterization*. 2013. V.77. P.63—69.
29. *Sevillano, J.G.* Large strain work hardening and textures / J.G. Sevillano, P. Van Houtte, E. Aernoudt // *Progress in Mater. Sci.* 1980. V.25. №2—4. P.69—134.
30. *Рыбин, В.В.* Большие пластические деформации и разрушение металлов / В.В. Рыбин. — М. : Металлургия, 1986. 224 с.
31. *Салтыков, С.А.* Стереометрическая металлография : Стереология металлических материалов : учеб. пособ. / С.А. Салтыков. — М. : Металлургия, 1976. 270 с.
32. *Giang, N.A.* Influence of carbide particles on crack initiation and propagation with competing ductile-brittle transition in ferritic steel / N.A. Giang, M. Kuna, G. Hütter // *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*. 2017. V.92. P.89—98.
33. *Степанкин, И.Н.* К вопросу совершенствования структуры инструментальных сталей / И.Н. Степанкин, Д.В. Куис, Е.П. Поздняков, А.Б. Найзабеков, С.Н. Лежнев // *Актуальные вопросы машиноведения*. 2021. Вып.10. С.262—264.
34. *Долженко, А.С.* Микроструктура и ударная вязкость высокопрочной низколегированной стали после темпформинга / А.С. Долженко, П.Д. Долженко, А.Н. Беляков, Р.О. Кайбышев // *ФММ*. 2021. Т.122. №10. С.1091—1100.

УДК 691.73: 669.245: 539.219

О ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРИЧИНАХ ПОЯВЛЕНИЯ БУГОРКОВ НА МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ШЛИФАХ ПРУТКОВ ИЗ СПЛАВА МН45-ВП

©2023 г. П.А. Головкин

АО «Плутон», Москва
E-mail: p.golovkin@pluton.msk.ru

Поступила в редакцию 6 февраля 2023 г.

После доработки 13 июня 2023 г. принята к публикации 11 июля 2023 г.

С учетом особенностей медно-никелевого сплава МН45-ВП типа константан вакуумной плавки выявлены возможные причины появления на металлографических шлифах его прутков характерных бугорков как разновидности поверхностного эффекта типа «ус». Отмечено, что образование бугорков — следствие диффузионных процессов, вызванных повышенной неоднородностью химического состава материала. Также указывается, что причина этой неоднородности связана с отсутствием в составе индукционной плавильной печи специальных электромагнитных устройств для перемешивания расплава, составляющие которого разделены по показателям магнитной восприимчивости, т.е. длительность выдержки расплава при подстуживании в процессе дегазации недостаточная.

Ключевые слова: сплав; индукционная плавка; подстуживание расплава; магнитная восприимчивость; гомогенизация; ковка; прутки; диффузия; пороки типа «ус» и бугорок; точные детали; электровакуумные приборы.

Немагнитный медно-никелевый сплав вакуумной плавки типа константан МН45-ВП, требования к пруткам из которого определены ТУ Яе0.021.153 [1], используется, в частности, для изготовления деталей электровакуумных приборов, где востребованы такие его свойства, как вакуумная плотность и неизменность размеров точных деталей. Сплав не входит в перечень ГОСТ 492 [2] на серийные никелевые и медно-никелевые сплавы, и его химический состав, приведенный в таблице, также определен ТУ [1]. Следует отметить, что в ТУ Яе0.021.153 [1] не содержатся требования к структуре и свойствам материала прутков, к допустимости в нем дефектов, которые могут представлять

опасность для деталей рабочей зоны электровакуумных приборов [3].

Материал и методика эксперимента. Исследовался материал готовых прутков из сплава МН45-ВП. Приготовление металлографических шлифов осуществлялось с использованием шлифовально-полировального оборудования фирмы Struers. Металлографический анализ шлифов проведен после травления по рекомендованным для медно-никелевых сплавов методикам [4] с применением инвертированного микроскопа Olympus IX-71 с увеличениями $\times 50$ и $\times 100$. Количественный химический анализ, проведенный с использованием оптико-эмиссионного спектрометра ПАПУАС-4, показал соответствие

Химический состав, мас.%, сплава МН45-ВП*

Cu	Ni	Mn	C	Si	Mg	Zn	Pb
Основа	44—46	≤0,05	≤0,05	≤0,06	≤0,03	≤0,002	—
Bi	P	As	O	H	N	S	Cd
≤0,002	≤0,01	≤0,002	≤0,005	≤0,005	≤0,002	≤0,005	≤0,002

*Суммарное содержание примесей <0,13 мас.%. .

металлического материала требованиям ТУ. Однако, если учесть обусловленную возможностями указанного прибора усредненность полученных показаний, то в рамках возможностей задействованного оборудования неизбежно противоречие результатов химического анализа и металлографического исследования, показавшего наличие в шлифах материала бугорков. При этом точные методы определения точечного химического состава металлического материала, сочетающие, например, электронную микроскопию, рентгенофлуоресцентный анализ [5] и масс-спектрометрию с тлеющим разрядом [6], с учетом стоимости данного оборудования остаются недоступными для большинства заводских лабораторий, поэтому опорой для исследователей служат в основном только доступные справочные и теоретические источники информации.

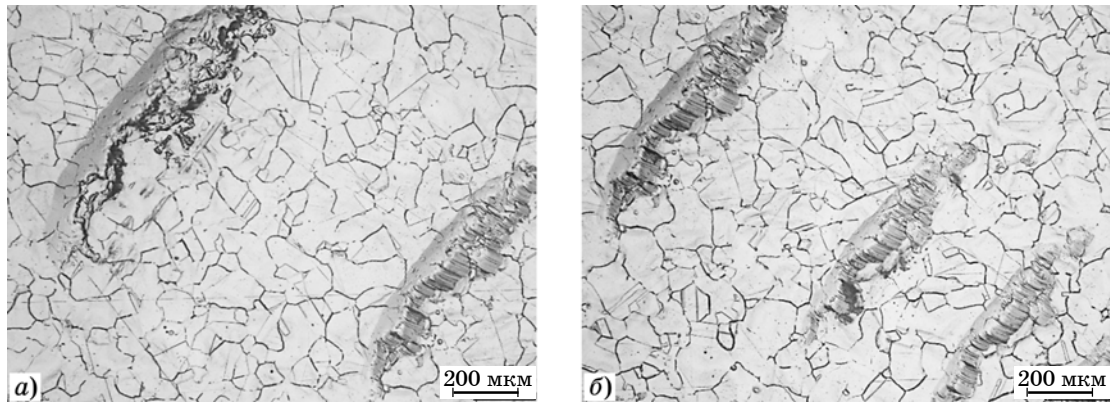
Причины появления бугорков на металлографических шлифах прутков. Основной способ получения слитков сплава МН45-ВП — вакуумная индукционная плавка (ВИП), основанная на нагреве шихты электромагнитными полями. Особенность технологии ВИП приводит к неравномерному распределению в расплаве его составляющих [7] с разной электромагнитной восприимчивостью [8]. Согласно теории ближнего поля при небольших перегревах в жидких металлах сохраняется ближний порядок [9] объединенных в отдельные микрообласти атомов с определенной степенью размытости их решеток [10]. Этим объясняется относительно малое значение сдвига Найта, описывающего изменение магнитной восприимчивости при плавлении [11]. Поэтому, несмотря на прохождение при нагреве никеля через точку Кюри, в нем сохраняется спонтанная намагниченность, и даже в расплавленном состоянии при перегреве в несколько сотен градусов [8] из-за спонтанной магнитоупорядоченности [12] расплав никеля более восприимчив к воздействию электромагнитных полей. Поэтому в медно-никелевом расплаве магнитная восприимчивость никеля выше, чем у парамагнитной меди, и он окажется в большей степени перемещен в центр расплавленного сгустка, чем медь [7].

На практике, если печь ВИП не оснащена специальным магнитным устройством для перемешивания расплава [13], то химический состав от центра образованного сгустка к его

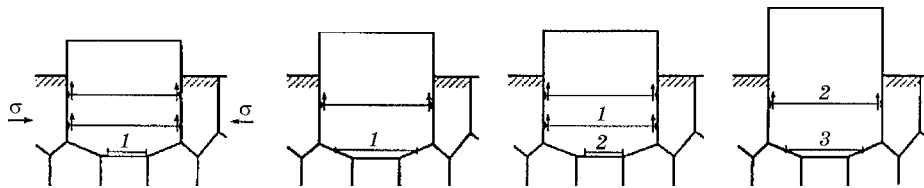
краям будет сильно различаться: содержание никеля к середине этого сгустка окажется выше. Такая неравномерность может проявлять себя при дальнейшей обработке слитка и отразиться на материале готовых деталей в составе электровакуумных приборов. Таким образом, если усреднение химического состава не будет выполнено на этапе подстуживания при минимальной мощности работы нагревателей, то неравномерность состава сохранится и неизбежно перейдет в материал получаемого слитка. Далее, если производитель откажется и от проведения гомогенизационного отжига слитка, эта неравномерность в нужной степени не сможет быть преодолена ни при кузнечном переделе слитка, ни при прокатке или ковке готовых прутков.

Данные о диффузионных постоянных двойных систем показывают, что при температуре 1000 °С в паре Ni-Cu проникновение меди в никель происходит по разным данным от трех [14] до восьми [15] раз быстрее, чем наоборот (никеля в медь), и содержание меди на поверхности их раздела достигает 84% [14]. Активно протекает диффузия и в медно-никелевых сплавах. При 1000 °С парциальные коэффициенты взаимной диффузии для сплавов (Ni-40% Cu)/(Ni-60% Cu) составляют $9 \cdot 10^{-12}$ и $2,8 \cdot 10^{-12}$ см²/с соответственно. Из этих данных следует, что проникновение меди в никель происходит в 3,2 раза быстрее, чем никеля в медь [14]. При этом в равновесном составе на границе раздела содержится 54% Cu [14], что точно отвечает содержанию меди согласно ТУ [1] и обеспечивает стабильность характеристик сплава.

Следует отметить характерное для сплавов системы Cu-Ni стремление к самоупорядочиванию, что выражается через параметр ближнего порядка Уоррена-Каули. Для данной системы его значение больше нуля, что свойственно для относительного меньшинства сплавов [16]. Однако недопустимое упрощение технологии делает материал нестабильным. Стремясь к достижению равновесного состояния, сплав претерпевает значительные диффузионные изменения при технологических переделах, теплосменах и вылеживании, следствием чего и являются показанные на фиг. 1 усы и бугорки на поверхности металлографических шлифов как места стока диффундирующих атомов [14]. Из-за направленного массопереноса меди в



Фиг. 1. Микроснимки (а, б) с поверхностным эффектом в виде бугорков из множества усов (исходные зерна частично разрушены). $\times 100$



Фиг. 2. Схема образования бугорков и усов [14]: 1–3 — условное обозначение формирующихся микрообъемов перемещаемого вещества

область с повышенным содержанием никеля на границе зерен возникает разность напряжений. Как результат, вовне выдавливается материал образца (схематично это показано на фиг. 2).

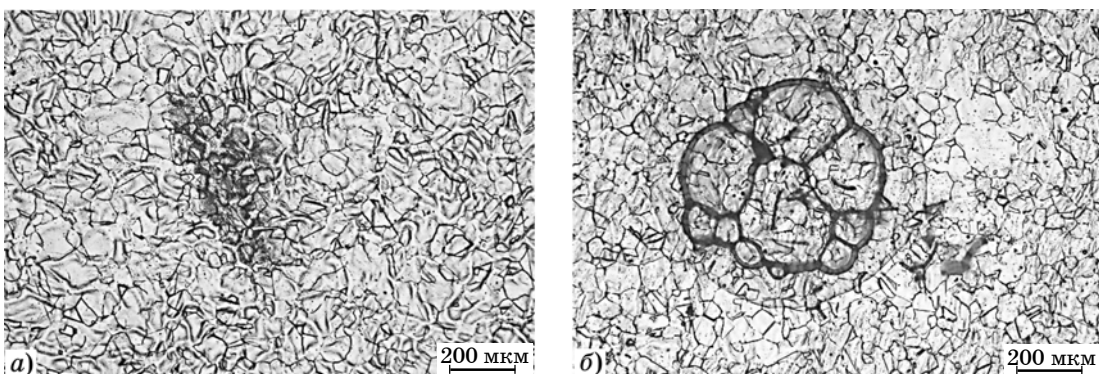
Математически данный процесс можно описать, в частности, как решение задачи диффузии в осесимметричную область, которая растет вдоль своей оси с постоянной скоростью и в целом подчиняется параболической зависимости относительно этой оси [17], что и проявляется в характере поверхностей бугорков (фиг. 3).

Приведенная на фиг. 2 модель — сильно упрощенная схема формирования эффектов типа бугорки или усы. Упрощенной является и постановка указанной математической задачи, поскольку бугорки состоят из мно-

жества рядом стоящих, подобно сотам, усостолбиков, что хорошо видно в местах излома поверхности шлифов на фотографиях фиг. 1. При этом рост бугорков может приводить к формированию как холмообразных выпуклостей, так и грибоподобных образований, одно из которых приведено на фотографии фиг. 3, б.

В отношении наблюдаемой на фиг. 1 повторяемости бугорков на некотором расстоянии одного от другого можно отметить, что, видимо это следствие дополнительного влияния образующихся при полировке шлифов стоячих волн, способствующих ускоренной диффузии в материале, как это происходит при ультразвуковом воздействии [18].

Конечно, если бы растущие бугорки не удалялись полировочным абразивом при



Фиг. 3. Виды химической неоднородности (а) и сформировавшегося бугорка из целых неразрушенных зерен (б). $\times 50$

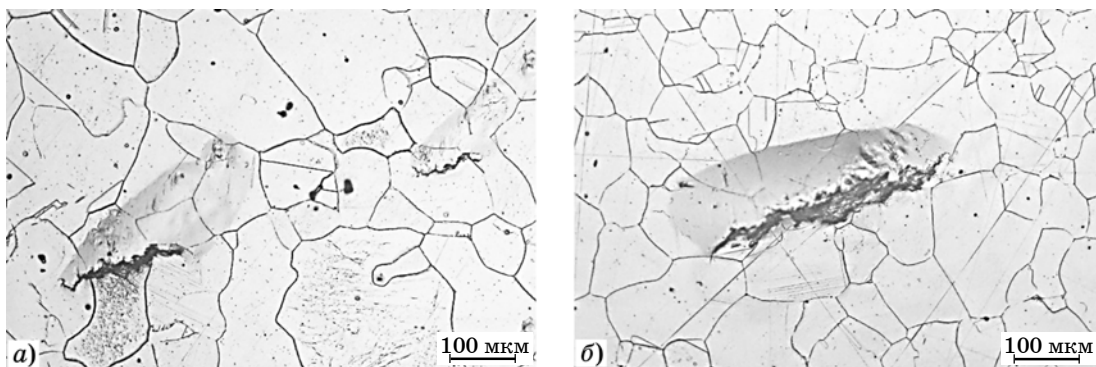
подготовке шлифа, они могли быть гораздо больших размеров. На фиг. 1 наблюдаются лишь остаточные следы протекающих в металлическом материале явлений, когда воздействие стоячих волн прекращено. В любом случае движущая сила образования бугорков вызвана стремлением материала уменьшить свою химическую неоднородность, т.е. непосредственная причина их образования связана с разделением по признаку магнитной восприимчивости составляющих исходного расплава, а также с отказом изготовителя от гомогенизационного отжига слитка.

Переходящая в материал деталей химическая неоднородность может привести к их короблению во время технологических и рабочих теплосмен. Как следствие, это влияет на служебные характеристики готового прибора в случае изменения, например, зазора между его деталями, и др. Другой опасностью может стать возможное нарушение вакуумной плотности тонкостенных деталей трещинами напряжения, пример которых в местах роста бугорков приведен на фиг. 4. Подпитываемые диффузионными процессами, такие трещины, имеющие даже поверхностный характер, могут стать концентраторами напряжений во время теплосмен, в пе-

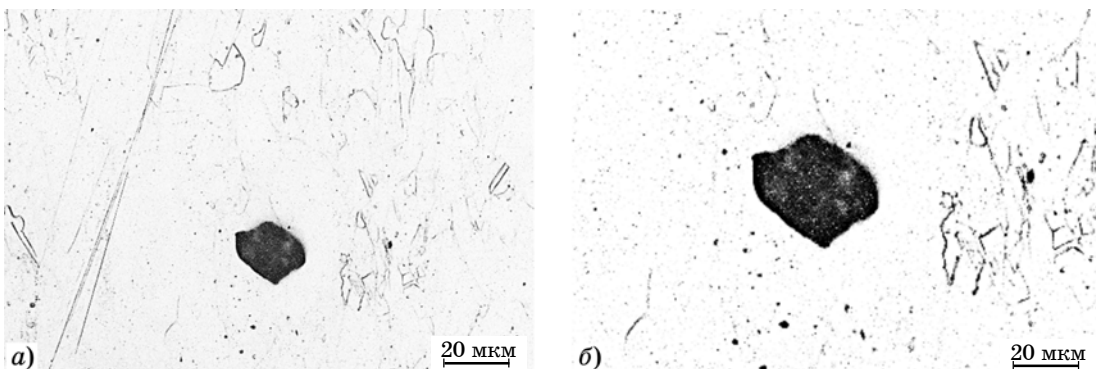
риод испытательных и рабочих нагрузок на прибор, т.е. развиться в критические для его вакуумной плотности дефекты.

Как на отражение эффекта Френкеля [19] следует указать и на другое очевидное явление в виде образования микропустот в местах наибольшего исхода меди при ее диффузии в никель. Наличие микропустот в материале вакуумно-плотных тонкостенных деталей не желательно. В работе [20] отмечается, что в начале своего существования диффузионные поры имеют полиэдрическую форму и ввиду большого числа граней обычно описываются как сферические, к которым и приближаются по форме по мере своего роста. Однако с момента, когда отвод диффундирующего вещества начинает уравниваться напряжением на поверхности поры, и далее пора начинает терять свою геометрическую устойчивость и схлопываться. Такая пора с остатками неперемещенного вещества на ее внутренних стенках показана на фиг. 5.

Описанные явления в металлическом материале и их природа указывают на то, что исходный расплав должен быть либо перемешан специальными электромагнитными устройствами [20], либо, при их отсутствии, уравновешен при подстуживании во время



Фиг. 4. Трещины в бугорках (а, б) на торцевом шлифе прутков из сплава НВ45-ВП. $\times 100$



Фиг. 5. Крупные полиэдрические диффузионные поры (а, б). $\times 200$

дегазации, а готовый слиток должен быть отожжен. Если изготовитель не выполняет некоторые необходимые операции, то материал готовых прутков будет отличаться высокой неоднородностью химического состава, проявлением чего и может стать появление бугорков.

Выводы. 1. Появление на поверхности металлографических шлифов эффектов типа «ус» и бугорок — следствие активно протекающих в металлическом материале диффузионных процессов, вызванных повышенной неравномерностью его химического состава.

2. При отсутствии в составе индукционных плавильных печей перемешивающих устройств составляющие расплав микрообласти оказываются разделенными по величине магнитной восприимчивости. В этом случае при отказе от проведения подстуживания при дегазации и модифицировании расплава не удается получить достаточно однородный по химическому составу слиток.

3. Отказ от гомогенизации химически неоднородного слитка приводит к активизации диффузионных процессов в металлическом материале как при его ковке и прокатке в получаемые прутки, так и далее в материале готовых деталей под воздействием теплосмен, вибрационных, ультразвуковых и иных воздействий.

4. Недостаточная однородность химического состава не позволяет обеспечить в материале из сплава МН45-ВП необходимое для изготовления точных деталей постоянство его свойств и их размеров. В свою очередь, протекающие в склонном к упорядочиванию неоднородном по химическому составу материале диффузионные процессы могут вызвать образование в деталях пороков, опасных для вакуумной плотности готовых приборов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ТУ Яе0.021.153. Прутки из медно-никелевых сплавов вакуумной плавки / взамен ТУ 11-19 с 01.01.1984. — М. : п/я 4315, ОЗТМиТС, 1983. 16 с.
2. ГОСТ 492—2006. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые, обрабатываемые давлением. Марки. — М. : Стандартиформ, 2011. 14 с.
3. *Гладков, А.С.* Металлы и сплавы для электровакуумных приборов (серия «Электронное материаловедение») / А.С. Гладков, В.М. Амосов, Ч.В. Копецкий, А.М. Левин / под общей ред. А.И. Шокина. — М. : Энергия, 1969. 600 с.

4. *Баранова, Л.В.* Металлографическое травление металлов и сплавов : справочник / Л.В. Баранова, Э.Л. Дёмина. — М. : Металлургия, 1986. 256 с.
5. *Абрамов, А.В.* Рентгенофлуоресцентный анализ : учеб.-метод. пособ. / А.В. Абрамов, А.А. Пупышев ; под общ. ред. А.В. Абрамова. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017. 96 с.
6. *Алексеев, А.В.* Применение метода масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом в анализе никелевых сплавов / А.В. Алексеев, П.В. Якимович // Тр. ВИАМ. 2020. Т.8 (90). С.101—108.
7. *Повх, И.Л.* Магнитная гидродинамика в металлургии / И.Л. Повх, А.Б. Капуста, Б.В. Чекин. — М. : Металлургия, 1974. 240 с.
8. *Физические величины : справочник / кол. авт. под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова.* — М. : Энергоатомиздат, 1991. 1231 с.
9. *Ватолин, Н.А.* Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов / Н.А. Ватолин, Э.А. Пастухов. — М. : Наука, 1980. 188 с.
10. *Курдюмов, А.В.* Плавка и затвердевание сплавов цветных металлов / А.В. Курдюмов, М.В. Пикун, Р.А. Бахтияров. — М. : Металлургия, 1968. 228 с.
11. *Вилсон, Д.Р.* Структура жидких металлов и сплавов / Д.Р. Вилсон ; пер. с англ. — М. : Металлургия, 1972. 247 с.
12. *Карр, В.* Магнострикция / В. Карр // Магнитные свойства металлов и сплавов : сб. статей / пер. с англ. Л.А. Шубиной ; под ред. С.В. Вонсовского — М. : Изд-во иностр. лит-ры (редакция литературы по физике), 1961. 448 с.
13. *Тир, Л.Л.* Электромагнитные устройства для управления циркуляцией расплава в электропечах / Л.Л. Тир, М.Я. Столов. — М. : Металлургия, 1975. 224 с.
14. *Гегузин, Я.Е.* Диффузионная зона / Я.Е. Гегузин. — М. : Наука, Главная редакция физ.-мат. лит-ры, 1979. 344 с.
15. *Шьюмон, П.* Диффузия в твердых телах / П. Шьюмон ; пер. с англ. Б.С. Бокштейна. — М. : Металлургия, 1966. 196 с.
16. *Кацнельсон, А.А.* Ближний порядок в твердых растворах металлов / А.А. Кацнельсон // Соросовский образовательный журнал. 1999. №11. С.110—116.
17. *Райченко, А.И.* Математическая теория диффузии в приложениях / А.И. Райченко. — Киев : Наукова думка, 1981. 396 с.
18. *Кулемин, А.В.* Ультразвук и диффузия в металлах / А.В. Кулемин. — М. : Металлургия, 1978. 200 с.
19. *Сторожук, Н.В.* Конкуренция эффектов Френкеля и Киркендалла при взаимной диффузии / Н.В. Сторожук, А.М. Гусак // Металлофизика. Новейшие технологии. 2014. Т.36. С.367—374. — (Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова, Киев)
20. *Куманин, В.И.* Механизмы зарождения и роста пор в металлах и сплавах при ползучести / В.И. Куманин, С.В. Алексеев // Фазовые превращения, механические свойства металлов и сплавов : между. сб. науч. тр. ; под ред. проф., д.т.н. М.Е. Блантера. — М. : Изд-во Всесоюз. заоч. машиностроительного ин-та, 1980. Вып.4. С.90—102.

УДК 669.27.054.85

ИССЛЕДОВАНИЕ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РЕНИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ КАРБОНАТА АММОНИЯ И РАСЧЕТ ЕЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ¹

©2023 г. О.Г. Кузнецова, А.М. Левин, А.О. Больших, О.М. Левчук, М.А. Каплан

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

Поступила в редакцию 15 мая 2023 г.

После доработки 28 июля 2023 г. принята к публикации 30 августа 2023 г.

Кондуктометрическим методом исследованы зависимости удельной электропроводности водных растворов карбоната аммония и растворов системы карбонат аммония—перренат аммония от содержания реагентов в диапазоне их концентрации 0,1—1,8 моль/л для $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 0,01—0,1 моль/л для NH_4ReO_4 и температур растворов в интервале 20—50 °С. Выявлено линейное увеличение электропроводности с повышением температуры электролитов и нелинейное с ростом концентрации реагентов. Рассчитаны величины температурных коэффициентов электропроводности и значения энергии активации электропроводности в исследованном диапазоне концентраций и температур. Отмечено снижение энергии активации электропроводности с повышением температуры раствора. Полученная расчетом величина энергии активации электропроводности указывает на диффузионный характер переноса заряда.

Ключевые слова: удельная электропроводность; перренат аммония; карбонат аммония; температурный коэффициент электропроводности; энергия активации.

Рений — очень востребованный металл в современной промышленности, особенно в авиакосмической отрасли и в производстве специальных сталей и сплавов. Он также применяется в катализаторах процессов нефтехимического синтеза [1—3]. В условиях отсутствия собственных промышленно освоенных источников для производства первичного рения в РФ практически все образующиеся ренийсодержащие отходы представляют значительный интерес для переработки. При этом особую важность имеют отходы производства рения и его двойные сплавы с молибденом, вольфрамом и никелем, поскольку позволяют извлекать ценные компоненты с применением упрощенных технологических схем по сравнению с переработкой многокомпонентных жаропрочных и тяжелых сплавов [1, 3—6].

В настоящее время для переработки вторичного ренийсодержащего сырья наиболее эффективны гидрометаллургические техно-

логии. Применительно к отходам из чистого рения и его двойных сплавов с вольфрамом и молибденом перспективны электрохимические процессы с использованием аммиачных электролитов, поскольку при этом практически напрямую можно получать соответствующие растворимые аммиачные соединения указанных металлов, в том числе перренат аммония NH_4ReO_4 (далее ПРА), который является важнейшим прекурсором в процессах получения металлического рения методами порошковой металлургии [7—9]. В то же время широкому применению такого распространенного электролита, как гидроксид аммония, препятствует низкая электропроводность его растворов [10, 11]. Улучшение данной технологической характеристики может быть достигнуто посредством его оборота, т.е. использования в качестве электролита растворов системы NH_4OH -ПРА.

Ранее электропроводность растворов ПРА и растворов системы NH_4OH -ПРА была изучена в зависимости от состава и температуры [5, 12]. При этом показано, что величина

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

удельной электропроводности (УЭП) этих растворов существенно выше таковой для чистых растворов гидроксида аммония. При 20 °С она не превышает значения 17—18 мСм/см, а при 50 °С достигает 30 мСм/см. Вместе с тем установленные величины значительно ниже электропроводности щелочных и содовых растворов, применение которых, однако, нецелесообразно вследствие присутствия в растворе посторонних ионов (катионы щелочных металлов) и проблем, возникающих при выделении соответствующих перренатов из электролита и конверсии их в ПРА.

С учетом указанного значительный интерес для процессов рециклинга рения представляют растворы карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ — достаточно распространенного в химической технологии и гидрометаллургии реагента, но весьма редко применяемого в процессах электрохимической переработки техногенных отходов. Следует также отметить, что сведения о свойствах растворов карбоната аммония применительно к электрохимической переработке металлических лома, скрапа и отходов тугоплавких редких металлов в научной периодике весьма незначительны, тогда как этот реагент обладает рядом ценных для гидроэлектрохимической технологии качеств. Прежде всего следует отметить его достаточно большую растворимость в воде при невысоких температурах [13]. При этом он гидролизуеться как по аниону, так и по катиону, создавая достаточно щелочную среду, высвобождая одновременно ионы OH^- и NH_4^+ . Весьма важным свойством является термическая неустойчивость карбоната аммония. При температуре выше 60 °С он разлагается как в водном растворе, так и в твердой фазе с образованием в качестве конечных продуктов газообразных CO_2 , NH_3 , H_2O [14]. Из этого следует, что упариванием водного раствора карбоната аммония, содержащего перренат-анионы, можно напрямую осадить ПРА, свободный от содержания карбоната аммония и катионов щелочных металлов, что особенно важно при последующем получении металлического рения.

Таким образом, можно предположить, что растворы карбоната аммония перспективны для использования в электрохимических технологиях рециклинга рения из вторичного сырья и техногенных отходов, хотя сведений

о физико-химических свойствах и, в частности, о электропроводности водных растворов карбоната аммония и растворов системы карбонат аммония—ПРА в научной периодике не обнаружено. В нашей работе исследовалась зависимость УЭП водных растворов карбоната аммония и растворов системы $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -ПРА от концентрации реагентов и температуры.

Материалы и методика эксперимента. Исследования проводили в диапазоне концентраций индивидуального раствора карбоната аммония 0,1—1,8 моль/л (далее — М), а для раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -ПРА в диапазонах концентраций рения 0,01—0,1 М (в пересчете на металл) и карбоната аммония 0,5 и 1 М. Температура варьировалась в диапазоне 20—50 °С. По полученным данным определены значения УЭП при 20 °С, рассчитаны температурные коэффициенты электропроводности и величины энергии активации УЭП.

Измерения УЭП проводили с помощью кондуктометра Анион 7020 производства «Инфраспек-Аналит» в закрытой термостатируемой ячейке без использования автоматической температурной компенсации. Заданную температуру в ячейке поддерживали с помощью термостата ТW-2.03 с точностью 0,1 °С. Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду, карбонат аммония квалификации «ХЧ» и перренат аммония состава NH_4ReO_4 марки AP-0.

Аппроксимацию выявляемых зависимостей УЭП от температуры в случае их линейности проводили по методике, описанной в работе [15], получая эмпирическое уравнение:

$$\chi = at + b, \quad (1)$$

где χ — УЭП, мСм/см; t — температура, °С; a , b — коэффициенты в уравнении линейной регрессии.

По уравнению (1) рассчитывали величину УЭП при 20 °С (χ_{20}). Взаимосвязь УЭП раствора и его температуры описывается также формулой Кольрауша [10], которая в случае линейной зависимости представляется в виде уравнения первой степени:

$$\chi_2 = \chi_1[1 + \alpha(t_2 - t_1)], \quad (2)$$

где χ_1 , χ_2 — УЭП раствора соответственно при температурах t_1 и t_2 , мСм/см; α — температурный коэффициент электропроводности, 1/°С.

Величина α в подавляющем большинстве случаев в справочной литературе приводится для температур 20 или 25 °С (α_{20} или α_{25} соответственно). Используя уравнение (2), по методике, представленной в работе [16], можно рассчитать величину УЭП при 20 °С (χ_{20}) и соответствующий ей температурный коэффициент электропроводности α_{20} .

Величина энергии активации УЭП ($E_{\text{акт}}$) может быть рассчитана по уравнению из работ [17, 18]:

$$E_{\text{акт}} = \frac{RT_2^2}{T_3 - T_1} \frac{\chi_3 - \chi_1}{\chi_2}, \quad (3)$$

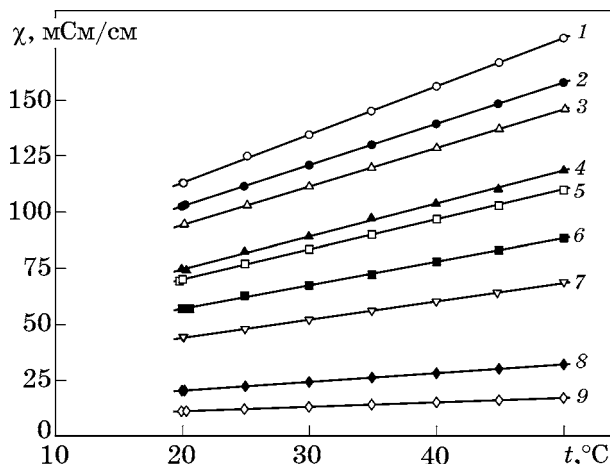
где $E_{\text{акт}}$ — энергия активации УЭП при температуре T_2 , кДж/моль; R — универсальная газовая постоянная; χ_1, χ_2, χ_3 — значения УЭП, См/м, соответствующие температурам T_1, T_2, T_3 , К.

При линейной зависимости УЭП от температуры для преобразования уравнения (3) возможно применение полученного эмпирического уравнения (1), что, как показано в работе [16], существенно упрощает расчет, использующий полученные ранее коэффициенты a и b в уравнении линейной регрессии.

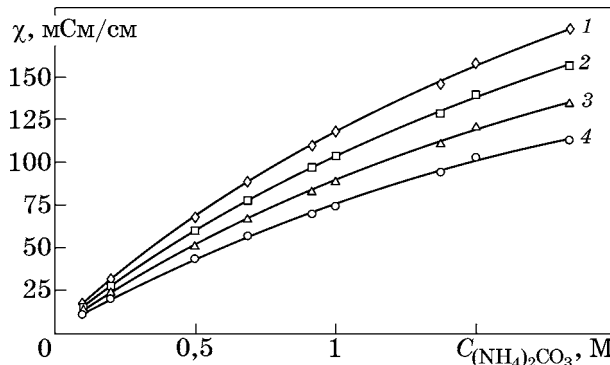
При этом следует отметить, что авторы работ [17—20] под энергией активации УЭП подразумевают энергию, необходимую для того, чтобы ион-носитель заряда мог преодолеть взаимодействие с окружающими ионами и переместиться в соседнюю вакансию, обеспечивая перенос заряда.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Удельная электропроводность растворов карбоната аммония. На фиг. 1 приведены температурные зависимости УЭП растворов карбоната аммония при разных концентрациях реагента. Установлено, что УЭП исследованных растворов линейно возрастает с повышением температуры во всем диапазоне концентраций $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. При этом, как следует из фиг. 2, зависимость УЭП растворов карбоната аммония от концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в электролите линейной не является, особенно в области низких концентраций.

Приведенные на фиг. 1 линейные зависимости аппроксимировали по уравнению (1) с получением коэффициентов a и b , на основании которых по уравнению (2) рассчитаны величины УЭП при 20 °С (χ_{20}) и темпе-



Фиг. 1. Температурные зависимости УЭП растворов карбоната аммония разной концентрации $C_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}$, М: 1 — 1,83; 2 — 1,5; 3 — 1,37; 4 — 1,0; 5 — 0,92; 6 — 0,69; 7 — 0,5; 8 — 0,2; 9 — 0,1



Фиг. 2. Зависимость УЭП раствора карбоната аммония от его концентрации при температуре, °С: 1 — 50; 2 — 40; 3 — 30; 4 — 20

ратурных коэффициентов электропроводности (α_{20}). В табл. 1 приведены эти значения, а также соответствующие величины достоверности аппроксимации R^2 .

Видно, что температурный коэффициент электропроводности заключается в диапазоне 0,018—0,019, что может быть использовано в кондуктометрах с автоматической компенсацией температуры при измерении электропроводности растворов карбоната аммония.

Представляет интерес сопоставление полученных данных по электропроводности карбоната аммония с известными справочными данными по УЭП щелочных растворов, особенно для наиболее распространенных в процессах электрохимической переработки металлических отходов рения (а также вольфрама и молибдена) растворов гидроксида и карбоната натрия. В работах [10, 11]

Значения параметров a , b , R^2 уравнения (1) и величин χ_{20} и α_{20} в растворах карбоната аммония

$C_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}$, М	Параметр			χ_{20} , мСм/см	α_{20} , 1/°С
	a	b	R^2		
0,1	0,202	7,0712	0,9999	11,11	0,0182
0,2	0,3856	12,812	0,9996	20,52	0,0188
0,5	0,8113	27,556	0,9998	43,78	0,0185
0,69	1,051	35,928	0,9993	56,95	0,0185
0,92	1,3295	43,481	0,9997	70,07	0,0190
1,0	1,4679	45,162	0,9990	74,56	0,0197
1,37	1,7101	60,217	0,9999	94,42	0,0181
1,5	1,8321	66,224	0,9996	102,8	0,0178
1,83	2,1567	70,106	0,9998	113,2	0,0190

приведены данные при температуре 25 °С, которые были дополнительно пересчитаны по концентрации реагентов, а полученные нами результаты соответственно были приведены к температуре справочных данных.

Пересчитанная УЭП для 1 и 2 М растворов гидроксида натрия составляет 164 и 289 мСм/см соответственно, в то же время значения χ_{25} для разных растворов карбоната аммония следующие: для 1М — 81,9 мСм/см, для 1,37 М — 103,0 мСм/см, для 1,5 и 1,83 М — 112,0 и 124,0 мСм/см. Сравнение 1 М растворов показывает, что УЭП раствора карбоната аммония примерно в 2 раза ниже, чем УЭП раствора гидроксида натрия. По данным тех же авторов [10, 11] при 25 °С значения УЭП 0,962 и 1,906 М растворов карбоната натрия составляют соответственно 52,1 и 80,3 мСм/см, что примерно в 1,55 раза ниже электропроводности растворов карбоната аммония в сопоставимых концентрациях.

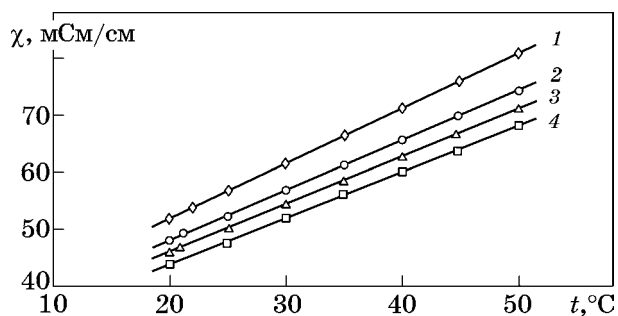
Таким образом, следует вывод, что по сравнению с растворами карбоната натрия растворы карбоната аммония более предпочтительны для электрохимической переработки металлических отходов рения, вольфрама, молибдена вследствие их более высокой электропроводности. В отношении растворов гидроксида натрия следует отметить, что, несмотря на более низкую, чем у растворов NaOH, электропроводность, растворы $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ не вносят в получаемые соединения постороннего

иона натрия, а избыток карбоната аммония легко удаляется при упаривании электролита и кристаллизации соответствующих аммонийных солей перерабатываемых металлов.

Удельная электропроводность ренийсодержащих растворов карбоната аммония. Прежде всего следует отметить, что ПРА переходит в водный раствор до концентрации 0,2 М [5], при этом присутствие в электролите карбоната аммония снижает растворимость реагента. Исходя из этого, диапазон исследуемых концентраций NH_4ReO_4 был ограничен следующими значениями: 0,1 М для раствора с постоянной концентрацией $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,5 и 0,075 М для раствора с постоянной концентрацией $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1,0 М.

Температурные зависимости УЭП ренийсодержащих растворов исследованы для растворов с концентрацией $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,5 и 1,0 М. Полученные данные на примере раствора с концентрацией карбоната аммония 0,5 М представлены на фиг. 3. При этом для улучшения визуального представления зависимости при концентрациях Re(VII) 0,025 и 0,075 М не приведены.

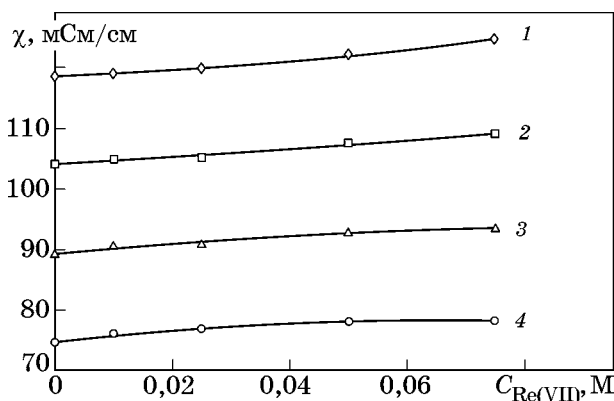
Видно, что, как и для чистых растворов перрената аммония [5] и карбоната аммония, характер полученных зависимостей линейный, при этом наблюдается существенное увеличение УЭП при повышении температуры раствора. Аналогичные линейные зависимости получены и для растворов с концен-



Фиг. 3. Температурные зависимости УЭП растворов $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,5 М + Re(VII) при концентрации $C_{\text{Re(VII)}}$, М: 1 — 0,1; 2 — 0,05; 3 — 0,01; 4 — 0

трацией $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1,0 М. Кроме того, величина УЭП незначительно повышается с возрастанием содержания рения в растворе, что иллюстрируется на фиг. 4 на примере раствора с концентрацией $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1,0 М.

Линейный характер зависимостей позволяет их аппроксимировать с получением эмпирического уравнения (1), которое описывает связь УЭП с температурой, а рассчитанные при этом коэффициенты a и b позволяют определить величину УЭП при любой температуре в пределах исследованного диапазона, в том числе УЭП при 20 °С (χ_{20}) и температурный коэффициент электропроводности (α_{20}).



Фиг. 4. Влияние концентрации Re(VII) на электропроводность раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1,0 М + Re(VII) при температуре, °С: 1 — 50; 2 — 40; 3 — 30; 4 — 20

В табл. 2 приведены значения коэффициентов a и b уравнения (1), соответствующие величины достоверности аппроксимации R^2 , а также значения χ_{20} и α_{20} для растворов $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ + Re(VII). Получен диапазон значений температурного коэффициента электропроводности от 0,018 до 0,020, что близко к значениям, полученным для чистых растворов карбоната аммония, и может быть использовано в кондуктометрах с автоматической компенсацией температуры при измерении электропроводности растворов системы $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -ППА.

Таблица 2

Значения параметров a , b , R^2 уравнения (1) и величин χ_{20} , α_{20} в растворах карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ + Re(VII)

$C_{\text{Re(VII)}}, \text{M}$	Параметр			$\chi_{20}, \text{mS/cm}$	$\alpha_{20}, 1/^\circ\text{C}$
	a	b	R^2		
Растворы системы $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,5 М + Re(VII)					
0	0,8113	27,556	0,9998	43,8	0,01852
0,01	0,8364	29,287	0,9998	46,01	0,01818
0,025	0,8769	28,691	0,9999	46,2	0,01898
0,05	0,8765	30,493	0,9998	48,02	0,01825
0,075	0,9160	30,404	0,9999	48,7	0,01881
0,1	0,9691	32,445	0,9999	51,8	0,01871
Растворы системы $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1,0 М + Re(VII)					
0	1,4679	45,162	0,9990	74,56	0,01969
0,01	1,4008	48,769	0,9999	76,8	0,01824
0,025	1,4570	46,810	0,9998	75,95	0,01918
0,05	1,4623	48,957	0,9999	78,2	0,01870
0,075	1,5579	46,742	0,9998	77,9	0,01999

Таким образом, исследованиями показано существенное линейное увеличение УЭП при повышении температуры растворов системы $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -ПРА, тогда как величина УЭП с возрастанием концентрации рения в растворе при постоянной температуре меняется весьма незначительно. Определены температурные коэффициенты электропроводности указанных растворов, которые могут быть использованы как в кондуктометрических исследованиях, так и в технологических расчетах процессов электрохимического растворения рения в аммиачно-карбонатных электролитах, содержащих перренат аммония.

Расчет энергии активации удельной электропроводности растворов карбоната аммония и растворов системы $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -ПРА. Важной характеристикой термодинамических процессов является их энергия активации, которая для процесса переноса зарядов в растворе может быть представлена в виде энергии активации электропроводности. При этом расчет термодинамических характеристик растворов, и в частности энергии активации УЭП, основанный на использовании экспериментально определенных величин, сопровождается некоторыми сложностями, связанными с точностью измерений. Согласно данным [17–20] погрешность расчета энергии активации зависит в основном от природы электролита, концентрации реагентов в растворе и его температуры. Кроме того, она связана с ошибкой измерения величины УЭП. Так, по данным [17, 18] относительная погрешность расчета энергии активации при температурах 10–20 °С составляет 5–10%, а при температуре электролита 80–90 °С она возрастает до 15–20%. Это связывают, в том числе, с погрешностью определения величины разности УЭП $\chi_3 - \chi_1$ в уравнении (3) при соответствующих значениях температуры в случае проведения расчета по оригинальной формуле авторов работы [18]. Однако доработка этого уравнения с учетом линейной зависимости УЭП от температуры и применения полученной эмпирической зависимости (1) позволяет нивелировать данную ошибку. Вместе с тем необходимо учитывать мнение авторов [21, 22], которые прямо указывают, что вне зависимости от природы электролита и численного значения энергии активации УЭП ошибка в определении ее абсолютной величины может достигать $\pm 0,8$ кДж/моль.

Сведения об УЭП растворов перрената аммония и величинах ее энергии активации приведены в работе [5], а на основании данных табл. 1 рассчитаны значения энергии активации УЭП некоторых растворов карбоната аммония, которые приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что во всем исследованном диапазоне концентраций $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ полученные значения энергии активации УЭП указывают на диффузионный характер переноса зарядов в растворах, что коррелирует с данными работ [17, 18]. На это же указывает и уменьшение энергии активации при повышении температуры раствора, что находится в соответствии с данными работы [20].

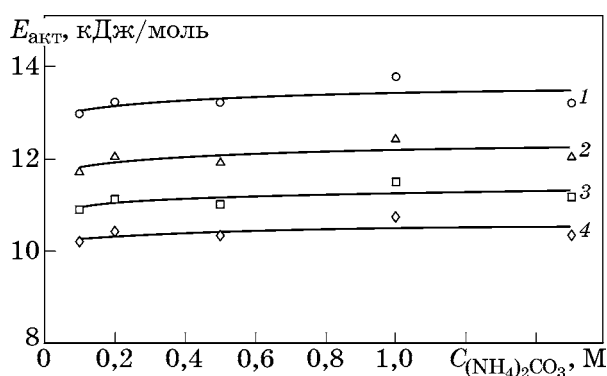
Таблица 3

Энергия активации УЭП ряда растворов $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, кДж/моль, при разных температурах

$C_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}$, М	Температура, К			
	293	303	313	323
0,1	12,97	11,74	10,90	10,20
0,2	13,40	12,07	11,12	10,42
0,5	13,22	11,93	11,01	10,33
1,0	14,05	12,56	11,50	10,73
1,5	12,71	11,53	10,69	10,06
1,83	13,59	12,21	11,23	10,51

На фиг. 5 представлено изменение величины энергии активации УЭП в зависимости от концентрации карбоната аммония в растворе при разных температурах.

Видно, что для растворов карбоната аммония характерным является крайне незначительное изменение величины энергии ак-



Фиг. 5. Энергия активации УЭП растворов карбоната аммония в зависимости от концентрации реагента при температуре, °С: 1 — 20; 2 — 30; 3 — 40; 4 — 50

тивации УЭП в сторону ее увеличения при повышении концентрации реагента в растворе. Следует отметить, что для растворов гидроксида аммония по данным [17, 18] изменение величины энергии активации УЭП характеризуется более явным ее возрастанием при увеличении концентрации NH_4OH в растворе.

В табл. 4 представлены результаты расчетов величины энергии активации УЭП растворов системы карбонат аммония—ПРА с разной концентрацией реагентов. Из приведенных данных видно, что во всем исследованном интервале концентраций реагентов величина энергии активации УЭП снижается с повышением температуры раствора.

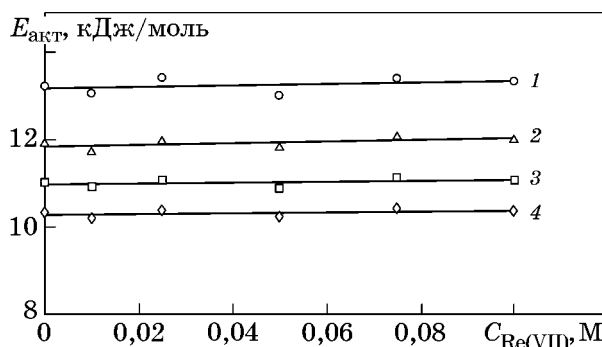
Для исследованных растворов на фиг. 6 и 7 представлены зависимости величины энергии активации УЭП от концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и рения в электролите при разных температурах.

Из представленных данных следует, что во всем исследованном диапазоне концентраций реагентов полученные значения энергии активации УЭП указывают на диффузионный характер переноса зарядов в растворах карбоната аммония и растворах системы $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -ПРА, что коррелирует с дан-

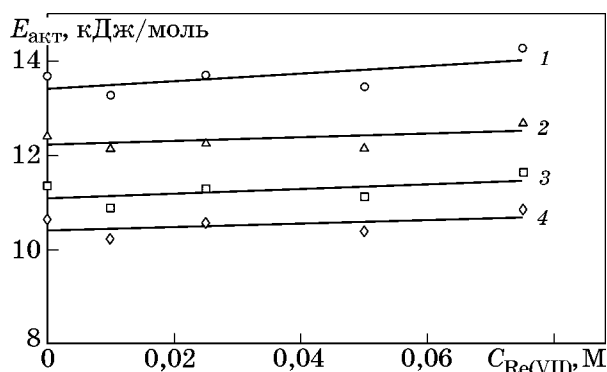
Таблица 4

Значения энергии активации УЭП растворов системы $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -ПРА, кДж/моль, при разных температурах

$C_{\text{Re(VII)}}, \text{M}$	Температура, К			
	293	303	313	323
Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,5 М				
0	13,22	11,93	11,01	10,33
0,01	12,97	11,73	10,83	10,20
0,025	13,53	12,16	11,20	10,48
0,05	13,02	11,78	10,88	10,23
0,075	13,41	12,07	11,12	10,42
0,1	13,34	12,02	11,08	10,38
Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1,0 М				
0	14,05	12,66	11,50	10,73
0,01	13,01	11,77	10,88	10,22
0,025	13,69	12,28	11,29	10,56
0,05	13,34	12,02	11,08	10,39
0,075	14,27	12,71	11,63	10,84



Фиг. 6. Изменение энергии активации электропроводности раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,5 М + Re(VII) в зависимости от концентрации Re(VII) и температуры, °С: 1 — 20; 2 — 30; 3 — 40; 4 — 50



Фиг. 7. Изменение энергии активации электропроводности раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1,0 М + Re(VII) в зависимости от концентрации Re(VII) и температуры, °С: 1 — 20; 2 — 30; 3 — 40; 4 — 50

ными авторов [17, 18]. На это же указывает и снижение величины энергии активации при повышении температуры раствора, что подчеркивают авторы [19—22] на примере сильных электролитов.

Следует отметить, что, с учетом указанной в работах [17—19] относительной погрешности расчета значений энергии активации ее величина весьма незначительно связана с концентрацией рения в растворе. Однако представленные зависимости указывают на некоторую тенденцию к увеличению при возрастании концентрации металла в электролите.

При этом авторы [20] отмечают, что снижение энергии активации УЭП растворов при повышении их температуры может быть вызвано, в том числе, явлением разрушения собственной структуры раствора, в частности с разрывом водородных связей, что облегчает миграцию ионов под действием внешнего электрического поля. Кроме того, по данным

[19] в случае проводимости воды уменьшенные энергии активации с повышением температуры обусловлено также облегчением процесса разориентации молекул, а для водных растворов неорганических соединений и с облегчением движения молекул, усилением трансляционного движения ионов, что способствует образованию «дырок» в структуре раствора, необходимых для передвижения носителей заряда. Увеличение же энергии активации УЭП раствора при повышении содержания в электролите гидроксида аммония, судя по выводам авторов [21, 22], может быть обусловлено возрастанием вязкости системы, усилением межионного взаимодействия и активизацией процессов межмолекулярной ассоциации.

Выводы. 1. Кондуктометрическим методом исследована удельная электропроводность (УЭП) растворов карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в диапазоне концентраций реагента 0,1—1,8 моль/л (далее М). Изучено влияние состава раствора и его температуры на величину УЭП и выявлено ее линейное возрастание с повышением температуры электролита и увеличением концентрации реагента. Установлено, что в сопоставимых по составу и температуре условиях величина УЭП раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ примерно в 2 раза ниже электропроводности раствора гидроксида натрия, однако на 50% превышает такую для карбоната натрия.

2. Показано линейное возрастание УЭП с повышением температуры растворов двойной системы карбонат аммония—перренат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -ПРА) и выявлено, что при постоянных температурах и концентрациях $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ УЭП электролита нелинейно повышается с увеличением содержания ПРА $(\text{NH}_4\text{ReO}_4)$.

3. Для исследованных растворов на основании полученных зависимостей рассчитаны температурные коэффициенты электропроводности, их значения находятся в следующих диапазонах: 0,018—0,019 для растворов $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; 0,018—0,020 для растворов двойной системы $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - NH_4ReO_4 . Эти значения могут быть использованы как в кондуктометрических исследованиях, так и в технологических расчетах процессов электрохимического растворения рения в аммиачно-карбонатных электролитах, содержащих ПРА.

4. Определены величины энергии активации УЭП для растворов карбоната аммония и растворов системы карбонат аммония—ПРА и показано их уменьшение с повышением температуры электролитов. Полученные значения энергии активации указывают на диффузионный характер переноса зарядов в растворах исследуемой системы. Выявлено весьма незначительное влияние на величину энергии активации УЭП содержания реагентов в растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петухов, О.Ф. Рений / О.Ф. Петухов, К. Санакулов, М.А. Курбанов, У.З. Шарафутдинов. — Навои: Типография НГМК, 2020. 388 с.
2. Werner, T.T. Rhenium mineral resources : A global assessment / T.T. Werner, G. M. Mudd, S. M. Jowitt, D. Huston. // Resources Policy. 2023. V.82. Art.103441, ISSN 0301-4207. DOI : 10.1016/j.resourpol.2023.103441.
3. Shen, L. Review of rhenium extraction and recycling technologies from primary and secondary resources / L. Shen, F. Tesfaye, X. Li, D. Lindberg, P. Taskinen // Minerals Eng. 2021. V.161. Art.106719. DOI : 10.1016/j.mineng.2020.106719.
4. Agapova, L.Ya. Complex electrochemical processing of technogenic wastes of rhenium-containing heat-resistant nickel alloys / L.Ya. Agapova, S.K. Kilibaeva, Z. Abisheva, A.S. Sharipova // Non-ferrous Metals. 2020. V.48. №1. P.24—30.
5. Кузнецова, О.Г. Исследование удельной электропроводности растворов перрената аммония и расчет ее энергии активации / О.Г. Кузнецова, А.М. Левин, О.И. Цыбин, А.О. Больших, В.Г. Леонтьев // Металлы. 2022. №5. С.9—16. — (О.Г. Kuznetsova, A.M. Levin, O.I. Tsybin, A.O. Bol'shikh, V.G. Leont'ev. «Electrical conductivity of ammonium perrenate solution and the calculation of its activation energy». Russian Metallurgy (Metally). 2022. №9. P.990—995.)
6. Палант, А.А. Технология рения / А.А. Палант, И.Д. Трошкина, А.М. Чекмарев, А.И. Костылев. — М.: ООО «Галлея-Принт». 2015. 329 с.
7. Касиков, А.Г. Рециклинг рения : монография / А.Г. Касиков, А.М. Петрова. — М. : ИЦ РИОР, НИЦ ИНФРА-М, 2014. 95 с.
8. Колобов, Г.А. Рециклинг рения из отходов суперсплавов / Г.А. Колобов, В.В. Павлов, А.К. Печерица, А.Д. Прохорова // Металлургия. 2019. №2 (40). С.44—50.
9. Загородняя, А.Н. Современное состояние производства перрената аммония в Казахстане / А.Н. Загородняя, З.С. Абишева, А.С. Шарипова // Сб. матер. междунар. науч.-практ. конф. «Рений, Вольфрам, Молибден — 2016. Научные исследования, технологические разработки, промышленное применение» (Москва, 24—25 марта 2016 г.) — М. : ОАО «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ». 2016. С.27—31.
10. Справочник по электрохимии / под ред. А.М. Сухотина. — Л. : Химия, 1981. 488 с.
11. Добош, Д. Электрохимические константы : справочник для электрохимиков / Д. Добош ; пер. с англ. и венгр. — М. : Мир, 1980. 365 с.

12. *Левин, А.М.* Исследование удельной электропроводности ренийсодержащих растворов гидроксида аммония / А.М. Левин, О.Г. Кузнецова, М.А. Севостьянов // «Перспективные направления взаимодействия науки и общества в целях инновационного развития» (Воронеж, 09.03.2020 г.) : сб. статей Междунар. науч.-практ. конф. — Уфа : OMEGA SCIENCE, 2020. С.17—20. DOI : 10.13140/RG.2.2.15397.01767.
13. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. — СПб. : АНО НПО «Профессионал», 2004. 998 с.
14. *Кнунянц, И.Л.* Химическая энциклопедия : в 5 т. / И.Л. Кнунянц, Н.Н. Кулов, Н.С. Зефилов. — М. : Советская энциклопедия. 1988. Т.1. 625 с.
15. *Афифи, А.* Статистический анализ : Подход с использованием ЭВМ / А. Афифи, С. Эйзен ; пер. с англ. — М. : Мир, 1982. 488 с.
16. *Кузнецова, О.Г.* Исследование электропроводности аммиачно-щелочных растворов и определение ее энергии активации. / О.Г. Кузнецова , А.М. Левин, М.А. Севостьянов, О.И. Цыбин , А.О. Больших // *Металлы*. 2019. №5. С.93—97. — (O.G. Kuznetsova, A.M. Levin, M.A. Sevost'yanov, O.I. Tsybin, A.O. Bol'shikh. «Electrical conductivity of ammonia-alkali solution and its activation energy». Russian Metallurgy (Metally). 2019. №9. P.921—925)
17. *Щербаков, В.В.*, Электропроводность системы аммиак-вода / В.В. Щербаков, Ю.М. Артемкина, Т.Н. Пономарева, А.Д. Кириллов // *ЖНХ*. 2009. Т.54. №2. С.321—323.
18. *Щербаков, В.В.* Электропроводность и диэлектрическая проницаемость водных растворов аммиака / В.В. Щербаков , З. Салем , В.И. Ермаков, А.Ф. Воробьев // *Электрохимия*. 1992. Т.28. С.283—286.
19. *Влаев, Л.Т.* Энергия активации электропроводности водных растворов серной кислоты, селеновой кислоты и теллурата калия / Л.Т. Влаев, В.Г. Георгиева // *Электрохимия*. 2004. Т.40. №6. С.768—772.
20. *Машина, А.Н.* Температурная зависимость энергии активации электропроводности водных растворов сильных электролитов. / А.Н. Машина, Ю.М. Артемкина, В.В. Щербаков // *Успехи в химии и химической технологии*. 2017. Т.31. №4. С.49—51.
21. *Иванов, А.А.* Электропроводность водных растворов кислот в бинарных и тройных водно-электролитных системах / А.А. Иванов // *ЖНХ*. 2008. Т.53. №12. С.2081—2097.
22. *Щербаков, В.В.* Электропроводность концентрированных водных растворов пропионовой кислоты, пропионата натрия и их смеси / В.В. Щербаков, Ю.М. Артемкина, Т.Н. Пономарева // *Электрохимия*. 2008. Т.44. №10. С.1275—1280.

УДК 536.424.1

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДОФАЗНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ СПЛАВОВ Х30Н60М9 и Х23Н65М13 В ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ 500—650 °С ПО ДАННЫМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

©2023 г. Д.Л. Михайлов^{1*}, В.А. Ермишкин^{2*}, Н.А. Минина^{2*}, С.П. Кулагин^{2*}^{1*}ООО «Промдеталь», Великий Новгород

E-mail: oopromkey@gmail.com

^{2*}ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

E-mail: vermishkin@imet.ac.ru

Поступила в редакцию 17 ноября 2022 г.

После доработки 4 апреля 2023 г. принята к публикации 27 апреля 2023 г.

Приведены результаты исследования структурных состояний однофазных сплавов Х30Н60М9 и Х23Н65М13 для условий нагрева образцов со скоростью 1,0 °С/мин. Структурные состояния образцов сплавов получены закалкой в воде. Температуры закалки сплавов составили соответственно 1107 и 1135 °С. Приведены результаты термического анализа образцов рассматриваемых сплавов в условиях инертного газа (аргона) без проведения его доочистки от кислорода, объемная доля которого составила до 0,003 мас.%. Характеристикой состояния структуры предложен показатель скорости увеличения массы (привес) образца. По экспериментальным результатам увеличения масс образцов предложен оригинальный способ расчета этого кинетического показателя как скорости твердофазного превращения (далее коэффициент превращения k). Рассмотрены истинные значения увеличения массы (привесы), отнесенные к истинным значениям температур в температурном интервале 500—650 °С, когда шкалы переменных и значений переменных показаны в интервале значений 0...1. В результате выполнения работы найдено подтверждение улучшенных теплофизических характеристик для сплава Х30Н60М9 в рассматриваемом температурном интервале в сравнении со сплавом Х23Н65М13. Расчетные показатели коэффициентов превращения образцов сплавов подтверждены опытными данными определения количества энтальпии в рассматриваемых градациях температурного интервала, для чего расчетом определены площади под графиками ДТА образцов сплавов Х30Н60М9 и Х23Н65М13 для условий нагрева образцов со скоростью 1,0 °С/мин. Установлено, что распад структуры твердого раствора для сплава Х23Н65М13 более выражен в температурном интервале 500—650 °С.

Ключевые слова: сплав Х30Н60М9; сплав Х23Н65М13; доля; увеличение массы (привес); истинные значения; структурное состояние; термогравиметрический анализ.

В настоящее время отечественная металлургия испытывает дефицит в жаропрочном, коррозионно-стойком сплаве, годном для условий эксплуатации в кислых средах, с возможностью применения в температурном интервале до 700 °С. В качестве решения этой задачи в работе предложены композиции Ni-Cr-Mo, в которых никель — матрица, а массовая доля участия легирующих элементов (Cr, Mo) находит равновесие с соответствующими фазами для необходимого температурного интервала эксплуатации. Исследованы однофазные (ГЦК фаза) сплавы Х30Н60М9 [1] и Х23Н65М13 [2]. Сплав Х23Н65М13 (марка ХН62М) в настоящее

время предлагается как перспективный материал с высокими механическими и коррозионными свойствами, с возможностью использования его для монтажа технологического оборудования для передела минерального сырья с участием хлоридов в условиях повышенных температур до 700 °С.

Ранее установлено [2—5], что однофазные структуры рассматриваемых никелевых композиций в результате нагрева в температурном диапазоне 400—700 °С упрочняются, теряя свои служебные свойства, по причине старения, изменения структуры, выпадения избыточной фазы. В указанном диапазоне температур растет плотность дис-

локаций, выпадают карбиды, сигма-фаза, металлические ОЦК фазы хрома и молибдена, интерметаллидные фазы, например по типу $Ni_2(CrMo)$.

В зарубежной литературе предложен прогноз структурного состояния в случае склонности к выпадению избыточных фаз, в частности $Ni_2(CrMo)$ [3], при длительном нагреве в температурном диапазоне 400—700 °С для никелевых композиций $Ni_{0,66}Cr_{1-x}Mo_x$ (x — содержание, ат. %). Структурное состояние предлагается оценивать с помощью показателя отношения содержаний легирующих элементов (Mo/Cr) в атомных процентах. Чем ниже этот показатель, тем однородней и стабильней структура сплава. Например, для рассматриваемых однофазных сплавов получим: $Mo/Cr_{(X30H60M9)} = 0,23 < Mo/Cr_{(X23H65M13)} = 0,404$. Также в статье [3] предложена формула расчета температуры растворения (°С) избыточной упрочняющей фазы $Ni_2(CrMo)$: $t_f = 625,8 + 217,4x - 70,9x^2$, где x — это показатель Mo/Cr. Для расчетного показателя $Mo/Cr_{(X30H60M9)} = 0,23$ температура растворения упрочняющей фазы $t_{f1} = 672,12$ °С, а для показателя $Mo/Cr_{(X23H65M13)} = 0,404$ температура $t_{f2} = 702,06$ °С. Поэтому вывод данной работы о том, что распад структуры твердого раствора более выражен и существенен для сплава X23H65M13 по причине выпадения избыточной фазы $Ni_2(CrMo)$, мнением зарубежных исследователей [3] подтверждается.

В данной работе предлагается оригинальный инструмент оценки кинетики твердофазного превращения структур никелевых сплавов и, как следствие, их структурного состояния и работоспособности.

Материалы и экспериментальные методы. Исследовались образцы, изготовленные из отечественных жаропрочных коррозионно-стойких никелевых сплавов X30H60M9 и X23H65M13. Данные о их химическом составе приведены в массовых процентах. В составе сплава X30H60M9 (ВИАМ), %: Cr 29,6; Mo 8,75; Al 0,21; Fe 0,011; Mn 0,0033; C 0,0089; La 0,0012; Si 0,018; S 0,0025; P 0,00746. В составе сплава X23H65M13 (марка ХН62М, Электросталь), %: Cr 23,21; Mo 12,78; Al 0,11; Fe 0,47; Mn 0,03; C 0,005; Nb 0,03; Si 0,06; S 0,003; P 0,004.

Режим испытания сплавов: скорость нагрева образцов 1,0 °С/мин в инертном газе

(аргон высокой чистоты); диапазон температур 400—850 °С. В процессе испытания записаны кривые изменения массы образцов сплавов. Анализ термогравиметрических (ТГ) кривых позволил получить сравнительные оценки скорости увеличения массы (привес) образцов сравниваемых сплавов в температурном интервале 500—650 °С.

Теоретические данные. Рассмотрим увеличение массы как кинетическую характеристику структуры. Отнесем увеличение массы на текущем этапе i к суммарному увеличению массы на конечном этапе и обозначим это как долю привеса образца в истинных значениях:

$$\Delta m_i / \Delta m_\Sigma = M_i. \quad (1)$$

В уравнении (1) M_i — кинетический показатель твердофазного превращения на i -том этапе, зависящий от температуры, т.е. являющийся функцией температуры $M_i(t)$ (аргумент функции — температура, а значение функции — отношение $\Delta m_i / \Delta m_\Sigma$). Показатели, приведенные на абсциссе и ординате графиков, рассчитаны в истинных значениях интервала (0...1). Запишем уравнение (1) в виде следующей функции:

$$f(t_i/t_\Sigma) = (\Delta m_i / \Delta m_\Sigma). \quad (2)$$

Предлагая соответствие аргумента значению функции f на полученных экспериментальных данных, имеем соответствие двух множеств:

$$t_i/t_\Sigma := \Delta m_i / \Delta m_\Sigma. \quad (3)$$

При соблюдении однозначного соответствия двух множеств (когда f определена как биекция и когда существует обратная функция f^{-1} , для которой $f^{-1}(y) = x \Leftrightarrow f(x) = y$) используем логарифмическую функцию в программном комплексе Excel, аппроксимируем ее как функцию натурального логарифма с коэффициентом детерминации не менее 0,85, т.е.

$$\Delta m_i / \Delta m_\Sigma = \ln(t_i/t_\Sigma).$$

Далее, предлагая также в графическом редакторе Excel экспоненциальную функцию как обратную функцию натурального логарифма, запишем

$$t_i/t_\Sigma = \exp(\Delta m_i / \Delta m_\Sigma) = y. \quad (4)$$

Таблица 1

Исходные данные по привесам, долям привесов в температурном интервале 500—650 °С при нагреве со скоростью 1,0 °С/мин

$t_i, ^\circ\text{C}$	Привес образца $\Delta m_i, \text{мг}$		Доля привеса $\Delta m_i/\Delta m_\Sigma$		Доля t_i/t_Σ
	X30H60M9	X23H65M13	X23H65M13	X30H60M9	
(·) 500 –					
525	0	0,016	0,070796	0	0,8076923
540	0,0066	0,0329	0,145575	0,070213	0,8307692
545	0,0058	0,034	0,150442	0,061702	0,8384615
550	0,00796	0,04285	0,189602	0,084681	0,8461538
575	0,0397	0,1005	0,44469	0,42234	0,8846154
585	0,0497	0,1194	0,528319	0,528723	0,9
595	0,0560	0,1375	0,608407	0,595745	0,9153846
615	0,0673	0,1656	0,732743	0,715957	0,9461538
620	0,0660	0,173	0,765487	0,702128	0,9538462
625	0,0860	0,1964	0,869027	0,914894	0,9615385
$t_\Sigma = 650$	0,0940	0,2260	1	1	1

Чтобы узнать скорость увеличения массы (привес) образца как скорость изменения кинетической характеристики, необходимо вычислить производную функции y , т.е. $y'(t) = (1/\Delta m_\Sigma) \exp(\Delta m_i/\Delta m_\Sigma)$. Коэффициент в показателе степенной функции (4) характеризует скорость привеса образца для функции (2), т.е. является кинетической характеристикой изменения состояния.

Экспериментальные данные. Шаг 1. Температура из температурного интервала и привесы переводим в доли (истинные значения, табл. 1).

Шаг 2. Приводим в соответствие множества данных; температурные интервалы и привесы (все в долях, все в истинных значениях).

Шаг 3. С использованием полученных данных выбираем функцию в программном комплексе Excel, аппроксимируем ее к логарифмической с коэффициентом детерминации не менее 0,85; при этом большее число разбивок исследуемого температурного интервала приближает коэффициент детерминации к единице. Этим шагом подтверждаем логарифмическую зависимость аргумента (температуры) от значения функции (привеса образца).

Шаг 4. Меняем значения абсциссы на значения ординаты и значения ординаты на значения абсциссы, т.е. температура — ордината, привес — абсцисса. Назначаем функцию в Excel, аппроксимируем ее к экспо-

ненциальной. При этом необходимо учитывать, что коэффициент детерминации должен быть не менее 0,85.

Шаг 5. Дифференцируем экспоненциальную функцию, получаем выражение для расчета скорости твердофазного превращения.

Расчетно-графическая часть. В качестве иллюстрации способа приводится расчет по данным табл. 2.

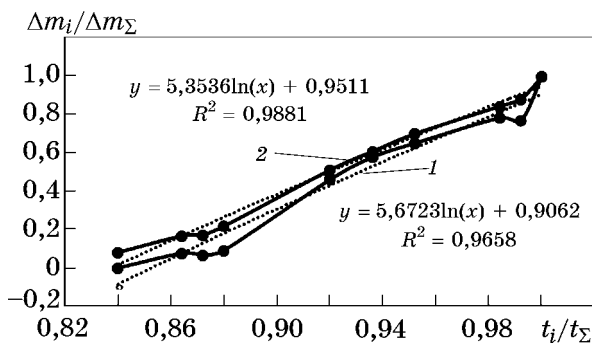
Используя эти данные при выполнении экспериментальных шагов 1—3, подтверждаем логарифмическую зависимость $\Delta m_i/\Delta m_\Sigma = \ln(t_i/t_\Sigma)$ с коэффициентом детерминации не менее 0,85 (фиг. 1): по оси абсцисс — доли температур t_i/t_Σ , по оси ординат — доли привесов $\Delta m_i/\Delta m_\Sigma$ в температурном интервале 500—625 °С. Подтверждено, что графики соответствуют логарифмической зависимости $\Delta m_i/\Delta m_\Sigma = \ln(t_i/t_\Sigma)$ для сплавов X30H60M9 (1) и X23H65M13 (2).

Далее после выполнения шагов 4 и 5 получаем обратную экспоненциальную функцию, дифференцируем ее и рассчитываем скорость привеса, коэффициент скорости превращения k обоих сплавов (фиг. 2, а, б). Для сплава X23H65M13 скорость превращения $k_2 = 0,186$ как численное значение представленной на фиг. 2, а производной функции $f'(\Delta m_i/\Delta m_\Sigma) = 0,186$ для температурной точки 625 °С в температурном интервале 500—625 °С.

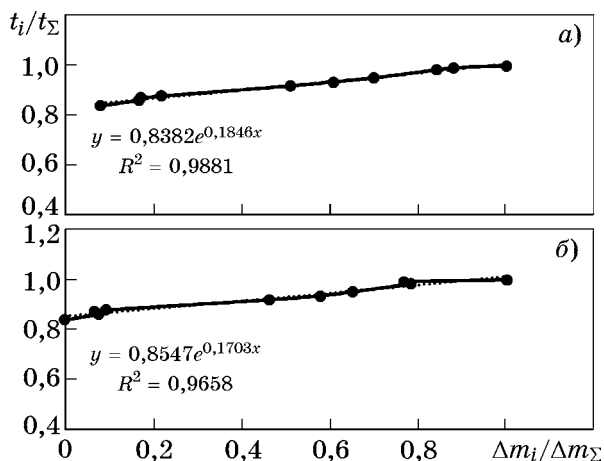
Для сплава X30H60M9 скорость превращения $k_1 = 0,173$ как численное значение

Экспериментальные данные по привесам, долям привесов в температурном интервале 500—625 °С

$t_i, ^\circ\text{C}$	Привес образца $\Delta m_i, \text{мг}$		Доля t_i/t_Σ	Доля привеса $\Delta m_i/\Delta m_\Sigma$	
	Х30Н60М9	Х23Н65М13		Х30Н60М9	Х23Н65М13
(-) 500 °С –					
525	0	0,0160	0,840	0	0,081466
540	0,0066	0,0329	0,864	0,076744	0,167515
545	0,0058	0,0340	0,872	0,067442	0,173116
550	0,00796	0,04285	0,880	0,092558	0,218177
575	0,0397	0,1005	0,920	0,461628	0,511711
585	0,0497	0,1194	0,936	0,577907	0,607943
595	0,0560	0,1375	0,952	0,651163	0,700102
615	0,0673	0,1656	0,984	0,782558	0,843177
620	0,0660	0,1730	0,992	0,767442	0,880855
$t_\Sigma = 625$	0,0860	0,1964	1	1	1



Фиг. 1. Подтверждение логарифмической зависимости $\Delta m_i/\Delta m_\Sigma = \ln(t_i/t_\Sigma)$



Фиг. 2. Определение вида функции роста доли привеса сплавов Х23Н65М13 (а) и Х30Н60М9 (б)

представленной на фиг. 2, б производной функции $f'(\Delta m_i/\Delta m_\Sigma) = 0,173$ для температурной точки 625 °С в температурном интервале 500—625 °С.

Остальные коэффициенты превращения в соответствующих температурных интервалах (табл. 3) были пересчитаны аналогичным образом для сплавов Х30Н60М9 ($r_1(k_1, h_1)$) и Х23Н65М13 ($r_2(k_2, h_2)$).

Обсуждение результатов вычислений. Расчетные данные подтверждены экспериментально: проведена количественная оценка энтальпии образцов, для чего на дериватографе TGA/SDTA851eLF/1600 С с помощью программы «STARe» (версия 11.00a(Build 4393) «MettlerToledo» AG 1993-2012) были подсчитаны площади под графиками ДТА. Образцы в рассматриваемых температурных интервалах нагревались со скоростью 1,0 °С/мин. Размерность энтальпии с·°С определяли с помощью интегральной суммы, площади под графиком ДТА.

Коэффициент корреляции в температурном интервале 500—650 °С подтвердил высокую связь расчетных и экспериментальных данных, т.е. коэффициента твердофазного превращения k и удельной энтальпии $H_m = H/m$ (m — масса образца). Для сплава Х23Н65М13 получен коэффициент корреляции r_2 , а для сплава Х30Н60М9 — r_1 (см. табл. 3).

Данные для расчета коэффициента корреляции r для множеств $\{k_i\}$ и $\{H_{mi}\}$ в интервале температур 500—650 °С

Интервал, °С	k_1	H_1	H_{m1} , с·°С/мг	k_2	H_2	H_{m2} , с·°С/мг
500—550	0,0436	45,72	0,2922	0,076	51,57	0,4638
500—575	0,0659	53,70	0,3432	0,0998	-2,15	-0,0193
500—585	0,093	47,67	0,3047	0,1136	-39,65	-0,3566
500—595	0,1059	116,37	0,7437	0,129	118,5	1,0658
500—615	0,1332	348,89	2,2296	0,158	362,04	3,2563
500—620	0,138	390,45	2,4952	0,167	353,48	3,1792
500—625	0,173	495,33	3,1654	0,186	374,63	3,3695
500—650	0,19	816,55	5,2181	0,214	862,73	7,7596
	$r_1(k_1, H_1)$			$r_2(k_2, H_2)$		
	0,926327			0,9067		

Принята размерность энтальпии H_i — с·°С. Масса m_1 , образца сплава Х30Н60М9 составляет 156,431 мг, масса m_2 образца сплава Х23Н65М1 — 111,180 мг, погрешность измерения изменения массы образца — 0,02 мг. Удельные значения энтальпий H_{mi} в табл. 3 пересчитаны на единицу массы.

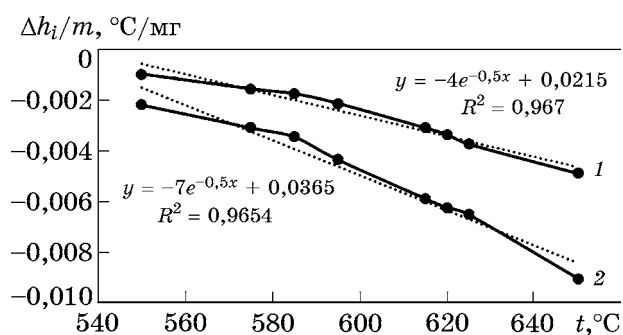
В настоящей работе предлагается способ оценки структурного состояния сплава посредством коэффициента превращения массы образца (его привеса). Экспериментально подтверждено, что данный способ характеризует высокую связь коэффициента превращения k_i и удельной энтальпии H_{mi} с коэффициентом корреляции r не менее 0,9.

Использование энтальпии в работе допустимо при выполнении двух условий: постоянная масса образца и постоянное давление. В качестве аргумента можно предложить факт незначительности привеса (до 0,2% массы образца). В этом случае свободная энергия Гиббса (внутренняя энергия) будет определяться энтальпией.

Если рассмотреть энтальпию с точки зрения квантово-механической модели для случая высоких температур, когда $h\nu \ll k_B T$ (где k_B — постоянная Больцмана; T — термодинамическая температура, К) и тепловое равновесие происходит согласно распределению Больцмана, то в этом случае средняя энергия осциллятора будет определена как $\bar{U} \cong k_B T$ [6]. Таким образом, в случае высоких температур средняя энергия осциллятора близка к классической, т.е. пропорциональна подведенной температуре, что подтверждает возможность оценки состояния микрострукту-

ры термодинамическим параметром — энтальпией, которая является функцией температуры. На основании этого можем заключить, что способ оценки состояния микроструктуры коэффициентом превращения также может быть предложен в качестве инструмента для исследований, так как он также является функцией температуры и коррелирует с энтальпией. Необходимо отметить, что предложенный способ является более эффективным инструментом, так как определить площадь пика теплового эффекта под графиком ДТА для структур металлических материалов (сплавов) затруднительно [7] по причине частого отсутствия пика теплового эффекта. Например, тепловой эффект может быть выражен не явно (см. в табл. 3 значения H_2 для температурных интервалов 500—575 и 500—585 °С не были определены).

В частном случае (для получения более корректного математического соответствия) в работе предложена характеристика теплового состояния системы, для чего был предложен параметр теплового состояния Δh_i . Параметр Δh_i — экспериментальный и определен как разность температур образца и печи. Скорость его изменения $v(\Delta h_i)$ получена аппроксимацией (при условии, что коэффициент детерминации не менее 0,9) зависимости изменения теплового состояния Δh_i , отнесенного к единице массы образца (т.е. удельного значения $\Delta h_i/m$, °С/мг), от приложенной температуры в интервале 500—650 °С (фиг. 3, табл. 4). Результат подтвердил мнение о том, что меньший коэффици-



Фиг. 3. Зависимости изменения удельного теплового состояния структур сплавов (1 — X30H60M9; 2 — X23H65M13) от температуры

ент превращения соответствует меньшей скорости изменения теплового состояния в температурном интервале 500—650 °С.

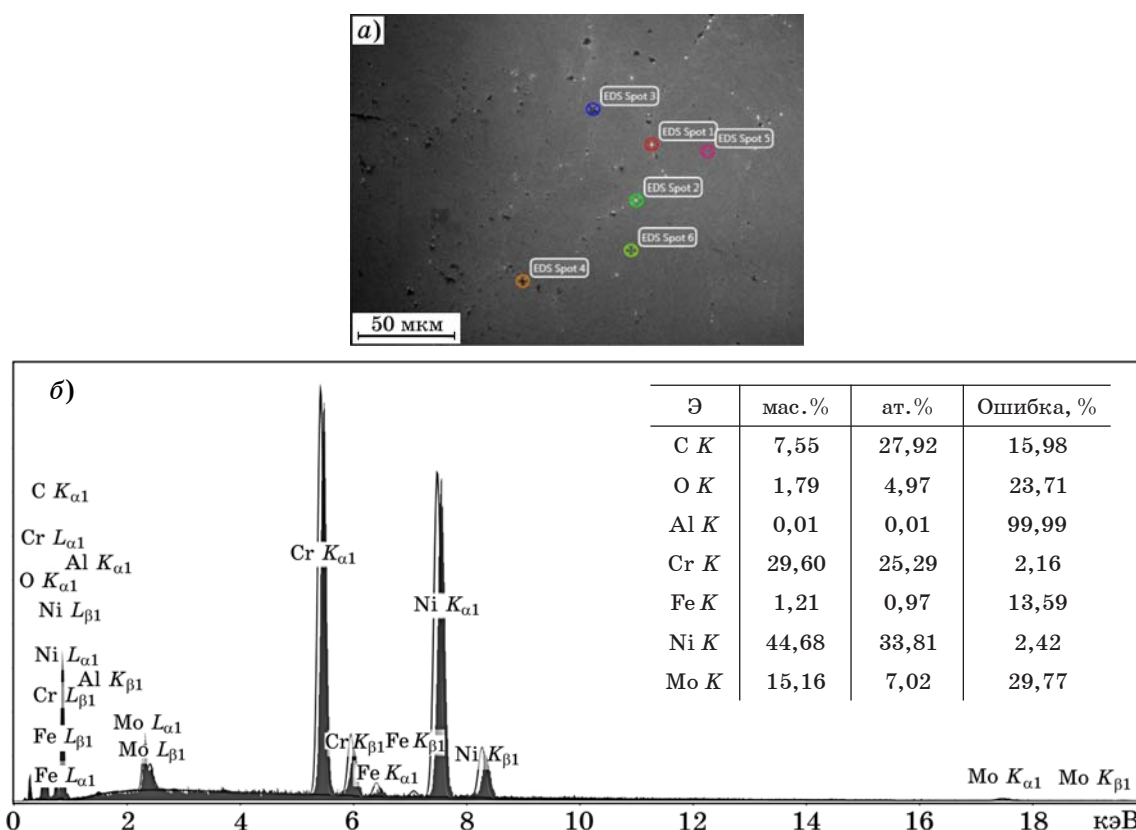
В Excel получены зависимости 1 для сплава X30H60M9 и 2 для сплава X23H65M13 (см. фиг. 3). Аппроксимацией зависимостей получены функции, дифференцированием которых определены значения производных. Далее значения производных взяты по модулю, определены скорости изменения удельного теплового состояния сплавов X30H60M9, X23H65M13 соответственно: $v_1 = |-4 \cdot 10^{-5}| < v_2 = |-7 \cdot 10^{-5}|$ в температурном интервале 500—650 °С. Получено, что ско-

Данные для определения зависимостей $\Delta h_i/m = f(t_i)$ исследованных сплавов в интервале температур 500—650 °С

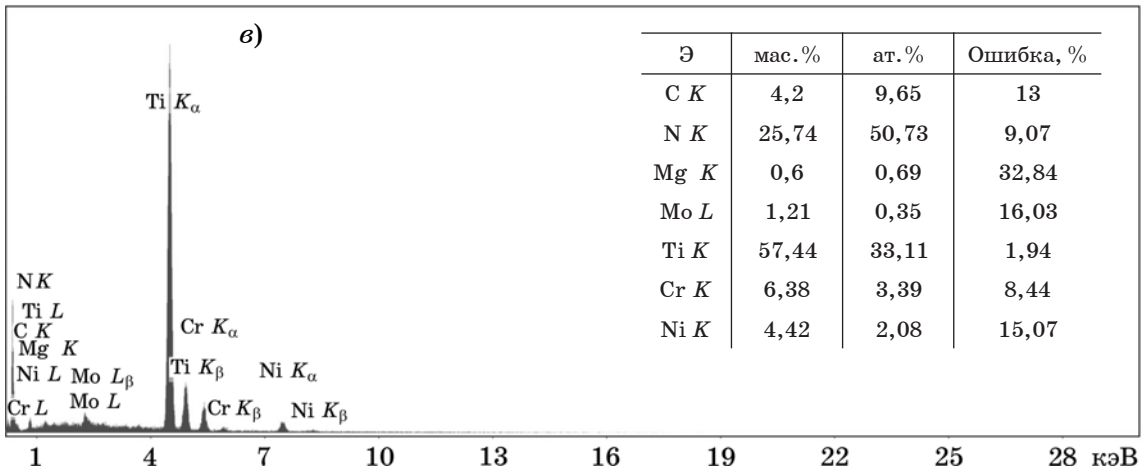
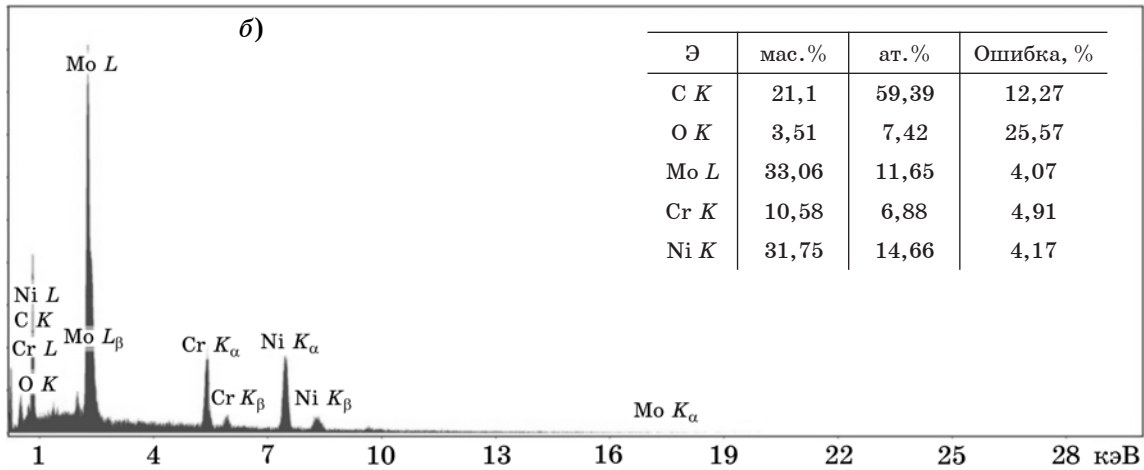
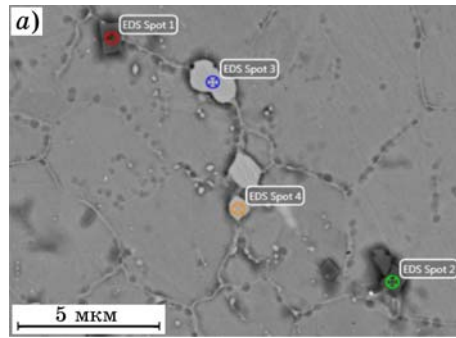
Интервал, °С	$\Delta h_1, ^\circ\text{C}$	$\Delta h_1/m_1, ^\circ\text{C}/\text{МГ}$	$\Delta h_2, ^\circ\text{C}$	$\Delta h_2/m_2, ^\circ\text{C}/\text{МГ}$
500—550	-0,15	-0,0001	-0,24	-0,0022
500—575	-0,24	-0,0015	-0,34	-0,0031
500—585	-0,27	-0,0017	-0,38	-0,0034
500—595	-0,33	-0,0021	-0,48	-0,0043
500—615	-0,48	-0,0031	-0,65	-0,0058
500—620	-0,52	-0,0033	-0,69	-0,0062
500—625	-0,58	-0,0037	-0,72	-0,0065
500—650	-0,76	-0,0049	-1,0	-0,009

рость изменения удельного теплового состояния (скорость поглощения тепла) образца сплава X23H65M13 больше в сравнении с образцом сплава X30H60M9.

Экспериментально установлен прирост масс для образца сплава X30H60M9 с 538,27 °С, а для образца сплава X23H65M13 с 449,07 °С. Появление этих температурных точек еще требует дальнейшего изучения,



Фиг. 4. Микроструктура поверхности образца сплава X30H60M9 (а) после температурной выдержки при 625 °С (среда — воздух; длительность выдержки 1000 ч) и результаты его EDS анализа (б)



Фиг. 5. Микроструктура поверхности образца сплава X23H65M13 (а) после температурной выдержки при 625 °С (среда — воздух; длительность выдержки 1000 ч) и результаты определения элементного состава (EDS анализ) образца сплава X23H65M13 для фаз spot3 (б), spot4 (в), spot1 (г), spot2 (д). В местах spot1 и spot2 выявлен карбонитрид титана (химическая формула $[(Ti)_{0,65}(NC)_{0,35}]_M$, здесь M — массовое содержание). В химическом составе сплава X23H65M13 допустимо содержание до 0,16 мас.% Ti

однако можно предположить, что это — результат высокотемпературного окисления и свидетельствует о начале трансформации структур сплавов. Для сплава X30H60M9 это демонстрирует фиг. 4. Химический состав областей выпадения фаз на фиг. 4, а (spot1, spot2, spot4, spot5, spot6) идентичен рассмотренному (см. spot3). Места выпадения фаз декорируют границы зерен. Наличие в структуре сплава избыточных фаз подтверждается результатами элементного анализа образ-

ца (EDS анализ). Показано, что это оксикарбидная фаза хрома с молибденом, с высоким содержанием хрома, с участием фазы на основе хрома (α -фаза) с ОЦК кристаллической решеткой [8, 10, 12]. Аналогичные данные для сплава X23H65M13 демонстрирует фиг. 5.

Были обнаружены избыточные фазы. Это оксикарбидная фаза хрома с молибденом, с высоким содержанием молибдена и участием α -фазы молибдена [9, 11, 12]. Химический состав в области spot3 на фиг. 5 иден-

тичен рассмотренному (см. spot4). Места выпадения избыточных фаз расположены на границах зерен.

Следует сделать вывод, что привесы масс для образца 1 (сплав Х30Н60М9) и образца 2 (сплав Х23Н65М13) — результат взаимодействия вещества сплавов с кислородом в столь малых количествах (до 0,003 мас.%) и это указывает на взаимодействие фаз сплавов в разных аллотропических формах (γ и α) с кислородом, на эволюцию структуры от гомогенного γ -состояния к гетерогенному состоянию [8—10] с участием α -форм.

Выводы. 1. Установлено, что способ оценки структурного состояния сплава с помощью коэффициента привеса (увеличения массы образца) k позволяет качественно оценивать структурные превращения образцов. Экспериментально посредством определения площади под кривой на графиках дифференциального термического анализа (ДТА) определены количества энтальпии для сплавов Х30Н60М9 и Х23Н65М13 в рассматриваемых температурных интервалах. Коэффициенты превращения k приведены в соответствии с количествами энтальпии для ряда температурных интервалов. Установлен коэффициент корреляции (не менее 0,9).

2. Получено, что значения энтальпии для сплава Х23Н65М13 в рассматриваемых температурных интервалах больше, чем для сплава Х30Н60М9. Следовательно, при одинаковых условиях проведения эксперимента влияние температуры на состояние структуры сплава Х23Н65М13 оказалось существенней, что также подтверждается скоростью изменения удельного теплового состояния (для данного сплава показатели k , ΔH , v увеличены).

3. Очевидно, что в случае отсутствия явно выраженного теплового эффекта, показатель увеличения массы образца (привес) коррелирует с количествами энтальпий и служит объективной оценкой состояния структуры однофазных сплавов, указывает на превращение структуры твердого раствора, на присутствии неравновесных фаз (появление избыточной свободной энергии). Таким образом, чем выше скорость привеса (коэффициент превращения k), тем менее стабильно структурное состояние образца.

4. Полученные в ходе работы результаты свидетельствуют о худшей по сравнению со сплавом Х30Н60М9 термической стабильно-

сти сплава Х23Н65М13 в рассматриваемых интервалах температур по причине более существенного превращения структуры его твердого раствора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. РФ RU2613805. МПК С22С 19/05 (2006.01), С22С 30/00 (2006.1). Коррозионно-стойкий сплав на основе никеля. Михайлов Д.Л. — №2016105314 ; заявл. 2016.02.17 ; опубл. 21.03.2017.
2. Харин, П.А. Эксплуатационные и технологические свойства сплава ХН62М / П.А. Харин, Н.Г. Зинченко [и др.] // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2019. №34. С.48—58.
3. Pai, H.C. Influence of Mo addition on the solvus temperature of Ni₂(Cr,Mo) phase in Ni₂(Cr,Mo) alloys / H.C. Pai, M. Sundararaman, B.C. Maji, A. Biswas, M. Krishnan // J. Alloys and Compounds. 2010. V.491. P.159—164.
4. Гамбург, А.С. Исследование нового никелевого сплава ХН62М на стойкость к межкристаллитной коррозии / А.С. Гамбург, А.О. Гусев, А.Ф. Гибадуллина [и др.] // Уральская школа молодых металлургов : сб. матер. и докл. XIX Междунар. науч.-техн. Уральской школы-семинара металлургов — молодых ученых (Екатеринбург, 19—21 ноября 2018). — Екатеринбург : Изд-во Уральского ун-та, 2018. С.389—392.
5. Sabir, F. Study of heat treatment effects on mechanical and structural properties of steel G-35 based on nickel / F. Sabir, O. Ben Lenda, S. Saissi, K. Marbough, L. Zerrouk, A. Ibenfassi, A. Jourani, R. Boulif, E. Saad // J. Sci. Arts Year. 2015. №3(32). P.269—284.
6. Петрунин, Г.И. Теплофизические свойства вещества Земли. Ч.1 / Г.И. Петрунин, В.Г. Попов. — М. : Физический факультет МГУ, 2011. 68 с.
7. Бахриденова, Д.Б. Определение кажущейся энергии активации по кривым ДТА / Д.Б. Бахриденова, А.Б. Алыкенова, К.Ж. Жумашев, А.К. Торговец. — Тимиртау: Карагандинский гос. индустр. ун-т (Респ. Казахстан), 2012.
8. Обзор от компании HAYNES (USA) — производителя никелевых сплавов. <https://www.haynesintl.com/alloys/corrosion-guide/metallurgy>
9. Xishan Xie. The precipitation and strengthening behavior of Ni₂(Mo,Cr) in HASTELLOY® C-22HS® alloy, a newly developed high molybdenum Ni-base superalloy / Xishan Xie, Yanping Zeng, Lizhong Kou, Jianxin Dong, L.M. Pike, Dwaine Klarstrom // Superalloys 2008 : proceedings of the XI Intern. Symp. on Superalloys. DOI : 10.7449/2008/Superalloys_2008_799_805.
10. Jianxin Dong. Structure control of a new-type high-Cr superalloy / Jianxin Dong, Zhongnan Bi, Ning Wang, Xishan Xie, Zhigang Wang // Superalloys. 2008. V.41. P.50. DOI : 10.7449/2008.
11. Суровой, Э.П. Термопревращения в наноразмерных слоях MoO₃ / Э.П. Суровой, Н.В. Борисова // ЖФХ. 2008. Т.82. С.2120—2125.
12. Жилияков, А.Ю. Низкотемпературное старение никель-хром-молибденового сплава G35 / А.Ю. Жилияков, А.А. Попов, С.В. Великов // Современные проблемы науки и образования. 2014. №4. С.236.

УДК 666.76.017:536

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСТАНОВОК ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

©2023 г. Б.П. Юрьев, В.А. Дудко

*Институт новых материалов и технологий УрФУ им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург
E-mail: yurev-b@mail.ru*

Поступила в редакцию 19 января 2023 г.

После доработки 25 июля 2023 г. принята к публикации 30 августа 2023 г.

Рассмотрена одна из важнейших теплофизических характеристик окатышей — их теплоемкость, влияющая на технологический процесс производства железорудных окатышей на стадии их термической обработки в слое на ленте конвейерной машины. Так как физическая теплоемкость материалов определяется величиной энтальпии, для измерения последней использован метод смешения, который реализован на установке с адиабатическим калориметром. Объект исследования — качканарские окатыши разной основности. Средние значения энтальпии окатышей и их физической теплоемкости с учетом изменения фазового и химического состава материала представлены в виде интерполяционных уравнений. С использованием вновь созданной экспериментальной установки, позволяющей определять комплекс теплофизических характеристик, определены температурные зависимости кажущейся теплоемкости окатышей разной основности при разных скоростях нагрева. На экспериментальной установке с использованием метода количественного термического анализа выполнены оценки изменения энтальпии и зависимости кажущейся теплоемкости от температуры для неофлюсованного и офлюсованного концентратов Соколовско-Сарбайского ГОКа. Представленные методики определения энтальпии и теплоемкости железорудных окатышей и концентратов, а также созданные конструкции для реализации этих методик могут быть использованы для определения теплоемкостей разных материалов металлургического производства и для оптимизации режимных параметров их термической обработки.

Ключевые слова: теплофизические характеристики; энтальпия; физическая и кажущаяся теплоемкости; железорудные окатыши и концентраты; экспериментальные установки; обжиг; интерполяционные уравнения; основность; тепловые эффекты; скорость нагрева; температура; конвейерная машина; методики.

Для совершенствования способов переработки исходных шихтовых материалов в условиях повышенных температур в тепловых агрегатах требуются знания об их теплофизических характеристиках, а также об особенностях изменения последних в процессе тепловой обработки шихтовых материалов в широком диапазоне температур. При нагреве материалы претерпевают сложные физико-химические превращения, протекающие во времени с выделением или поглощением теплоты [1—3]. Развитие получают процессы окисления магнетита, восстановления оксидов, разложения карбонатов, образования новых химических соединений и др. Степень их завершенности зависит от температурных условий, состава материалов и теплоносителя. Учесть влияние этих факторов на рас-

пределение температур в обрабатываемом слое материалов, а следовательно, и на длительность тепловой обработки можно лишь при наличии надежных данных о теплофизических константах.

Так, например, в процессе окислительно-го обжига железорудных окатышей в условиях перекрестной схемы движения материалов и газов на ленте конвейерной обжиговой машины в разные моменты времени при изменяющихся температурных условиях внешнего источника требуется обеспечить подвод в слой определенного количества теплоты соответствующей интенсивности. Характер ее изменения влияет на величину энтальпии нагреваемых окатышей, а скорость изменения температуры слоя — на теплопроводность.

При обжиге железорудных материалов реализуется совокупность сложных термодинамических процессов, протекающих в широком интервале температур. Причем потоки требуемой тепловой энергии для обеспечения нужной скорости процесса на разных стадиях обжига существенно различаются. Экзо- и эндотермические эффекты, возникающие при нагреве слоя материалов, сопровождаются непрерывным изменением таких характеристик данного процесса, как теплоемкость, плотность, температуро- и теплопроводность.

Эффективные теплофизические характеристики в значительной мере зависят от ряда факторов, определяющих режим термической обработки, в частности от окислительной способности окружающей среды, размера и формы кусков шихты, скорости движения газа-теплоносителя, скорости нагрева материалов и др. Из них одни способствуют, а другие, наоборот, препятствуют интенсификации теплообмена [1].

Успешное решение задач, связанных с обработкой оптимальных технологий обжига железорудных и других материалов металлургического производства, возможно лишь при условии, что известны важнейшие их теплофизические характеристики. В частности, без знания теплоемкости материалов практически невозможно определить тепловой баланс работающих тепловых установок. Поэтому цель данной работы состояла в разработке и создании установок для определения энтальпии материалов, а также в определении физической и кажущейся теплоемкостей железорудных окатышей, изготовленных из концентратов разных горнообогатительных комбинатов.

В настоящее время для определения теплоемкости материалов применяются методы, основанные на принципах стационарного и нестационарного тепловых режимов [4, 5]. Классическими методами определения теплоемкости являются балансовые методы и методы адиабатического калориметра [1, 6, 7]. Методы адиабатического калориметра получили наиболее широкое распространение [8].

Результаты измерения теплоемкости служат основой для изучения фазовых переходов, критических и закритических явлений. В области фазовых переходов наблюдается аномальное возрастание теплоемкости. Поскольку теплоемкость вещества определяет-

ся очень точно, эти данные могут быть использованы как один из наиболее чувствительных методов обнаружения фазовых переходов. Исследование формы кривой теплоемкость—температура в области фазовых переходов в твердой фазе используют для классификации переходов и выяснения их природы, так как температурная зависимость теплоемкости в этой области для отдельных переходов существенно различается.

Так как теплоемкость — характеристика равновесного состояния вещества, все методы ее непосредственного экспериментального определения так или иначе должны основываться на принудительном переводе исследуемого образца из исходного равновесного теплового состояния с температурой T в близкое к нему равновесное состояние с температурой $T + dT$. Иногда удается несколько отойти от такой схемы опыта и проводить измерения в условиях незначительной тепловой неравномерности при наличии некоторых градиентов температурного поля внутри образца. Чаще всего необходимость отхода от классической схемы возникает при создании динамических методов комплексного экспериментального определения теплоемкости и теплопроводности исследуемого вещества. В данном случае измерения теплоемкости несколько усложняются, так как приходится регистрировать изменения средней объемной температуры образца [9].

Физическая теплоемкость материалов зависит от фазового состава и определяется величиной энтальпии при нагревании (или охлаждении) [10]:

$$c_p = dH/dT, \quad (1)$$

где c_p — теплоемкость при постоянном давлении, кДж/(кг·К); dH — изменение энтальпии вещества, кДж/кг; dT — изменение температуры, К.

Если выразить истинную теплоемкость уравнением $c_p = a + bT - cT^{-2}$, то связь между истинной c_p и средней \bar{c}_p теплоемкостями будет определяться выражением

$$\bar{c}_p = \frac{\int_{T_1}^{T_2} c_p dT}{T_2 - T_1} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} (a + bT - cT^{-2}) dT}{T_2 - T_1} =$$

$$= \frac{a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2) - \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}{T_2 - T_1} =$$

$$= a + \frac{1}{2}b(T_2 + T_1) - \frac{c}{T_2 T_1}, \quad (2)$$

где T , T_1 , T_2 — соответственно заданная температура нагрева образца и эталонов.

Если энтальпию вещества выразить через среднюю теплоемкость

$$dH = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT = \bar{c}_p(T_2 - T_1), \quad (3)$$

то получим следующее выражение:

$$dH = \left[a + \frac{1}{2}b(T_2 + T_1) - \frac{c}{T_2 T_1} \right] (T_2 - T_1) =$$

$$= a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 + T_1^2) - \frac{c(T_2 - T_1)}{T_2 T_1}. \quad (4)$$

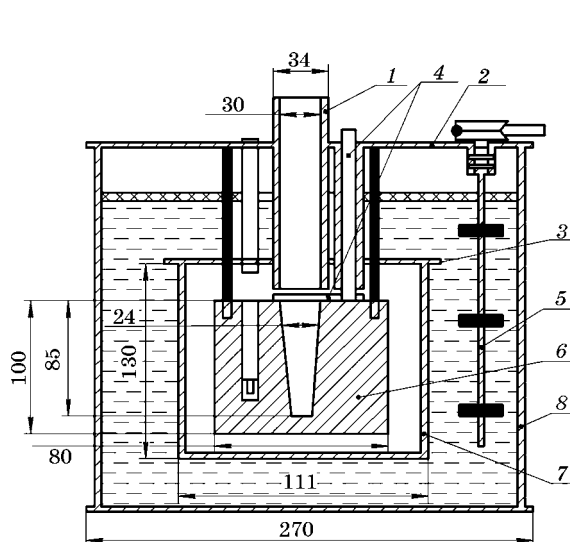
Материалы и методика эксперимента.

Химический состав исследуемых окатышей разной основности приведен в табл. 1. Исследовались образцы железорудных окатышей массой 4—5 г основностью от 0,3 до 2,2. Для изучения энтальпии материалов в работе использован метод смешения, дающий при высоких температурах вполне удовлетворительные результаты. Метод был реализован на установке с адиабатическим калориметром системы Скуратова (фиг. 1). Образцы из исследуемых материалов помещали в алундовые ампулы и подвешивали на тонкой нихромовой проволоке к специальному устройству в вертикальной трубчатой печи сопротивления (фиг. 2). Температуру

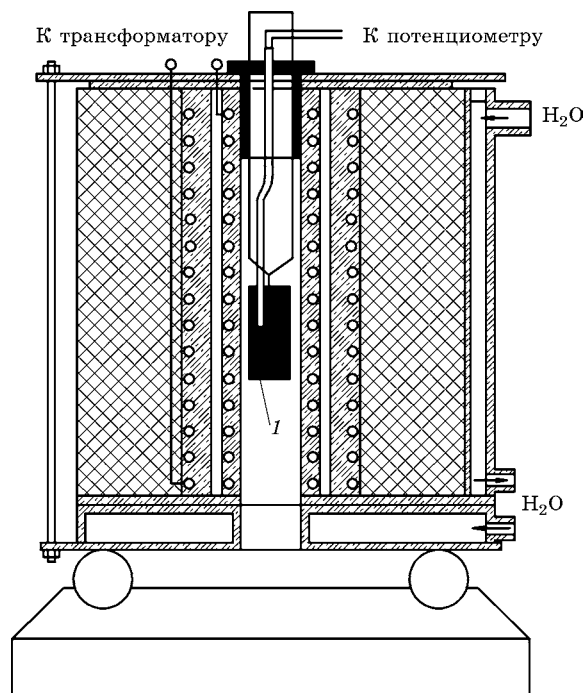
Таблица 1

Химический состав, %, исследованных качканарских окатышей разной основности

CaO/SiO ₂	Fe	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	V ₂ O ₅	S	П.п.п.
0,30	59,56	25,93	1,18	4,08	2,38	2,40	2,40	0,56	0,03	1,48
1,00	56,49	24,44	3,86	4,04	2,42	2,59	2,26	0,54	0,02	3,34
1,30	55,30	24,20	4,93	3,81	2,26	2,54	2,22	0,52	0,02	4,20
1,50	53,84	23,56	5,87	3,89	2,70	2,58	2,15	0,52	0,02	4,87
2,20	53,45	22,77	9,68	4,40	2,26	2,37	2,14	0,52	0,02	7,59



Фиг. 1. Схема адиабатического калориметра: 1 — направляющая трубка; 2 — крышка оболочки; 3 — крышка стакана; 4 — задвижка с рукояткой; 5 — мешалка; 6 — медный блок; 7 — стакан; 8 — корпус оболочки



Фиг. 2. Схема каскадной печи: 1 — образец

образца измеряли платиноводий-платиновой термопарой. По достижении заданной температуры образец выдерживали в печи для выравнивания температур, после чего печь надвигалась на калориметр до совмещения вертикальных осей. Величина выдержки выбиралась в зависимости от массы образца и температуры нагрева. Включался ток в электрической цепи подвески, нихромовая проволочка перегорала и образец падал в приемное гнездо калориметра.

Тепловое значение калориметра (W) находили с помощью эталонов (серебро, платина). Его величина $W = 2260,98$ Дж/К. Тогда изменение энтальпии, кДж/кг, при нагревании можно определять по формуле:

$$\Delta H_{T_k}^T = W(\Delta T - \Delta T_{амп} g_{амп}) / g_m, \quad (5)$$

где $\Delta H_{T_k}^T$ — изменение энтальпии при нагревании образца от температуры калориметра до температуры печи, Дж/кг; ΔT — изменение температуры оболочки калориметра за время опыта, К; $\Delta T_{амп}$ — изменение температуры 1 г ампулы, К/г; $g_{амп}$ — масса ампулы, кг; g_m — масса исследуемого образца материала, кг.

Среднюю физическую теплоемкость титаномагнетитовых качканарских окатышей изучали методом смешения на установке с адиабатическим калориметром системы Скуратова. Образцы помещали в ампулу из жаростойкого металлического сплава, в крышке которой были выполнены отверстия для доступа кислорода к поверхности гранул. Поэтому при нагреве образцов в материале происходили превращения, связанные с окислением магнетита, разложением карбоната кальция и образованием новых химических соединений (ферритов, силикатов кальция и др.).

Найденные из опыта значения энтальпии при нагревании (ΔH_{273}^T , кДж/кг) и средней физической теплоемкости (\bar{c}_p , кДж/(кг·К)) для исследованных образцов в интервале температур от 273 до 1473 К с учетом изменения их фазового и химического состава были представлены в виде интерполяционных уравнений:

основность окатышей 0,3

$$\Delta H_{273}^T = 0,34(T - 273) + 8,4 \cdot 10^{-4}(T - 273)^2 - 264 \cdot 10^{-9}(T - 273)^3,$$

$$\bar{c}_p = 0,34 + 8,4 \cdot 10^{-4}(T - 273) - 264 \cdot 10^{-9}(T - 273)^2;$$

основность окатышей 1,0

$$\Delta H_{273}^T = 0,46(T - 273) + 4,85 \cdot 10^{-4}(T - 273)^2 - 45,5 \cdot 10^{-9}(T - 273)^3,$$

$$\bar{c}_p = 0,46 + 4,85 \cdot 10^{-4}(T - 273) - 45,5 \cdot 10^{-9}(T - 273)^2;$$

основность окатышей 1,3

$$\Delta H_{273}^T = 0,52(T - 273) + 3,1 \cdot 10^{-4}(T - 273)^2 - 25,5 \cdot 10^{-9}(T - 273)^3,$$

$$\bar{c}_p = 0,52 + 3,1 \cdot 10^{-4}(T - 273) - 25,5 \cdot 10^{-9}(T - 273)^2;$$

основность окатышей 1,5

$$\Delta H_{273}^T = 0,575(T - 273) + 3,6 \cdot 10^{-4}(T - 273)^2 - 17 \cdot 10^{-9}(T - 273)^3,$$

$$\bar{c}_p = 0,575 + 3,6 \cdot 10^{-4}(T - 273) - 17 \cdot 10^{-9}(T - 273)^2;$$

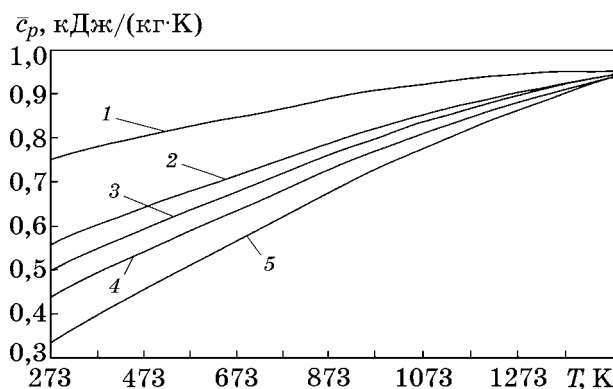
основность окатышей 2,2

$$\Delta H_{273}^T = 0,75(T - 273) + 2,5 \cdot 10^{-4}(T - 273)^2 - 49,4 \cdot 10^{-9}(T - 273)^3,$$

$$\bar{c}_p = 0,75 + 2,5 \cdot 10^{-4}(T - 273) - 49,4 \cdot 10^{-9}(T - 273)^2.$$

Для удобства использования полученных данных на фиг. 3 значения \bar{c}_p представлены в графическом виде. Видно, что при умеренных температурах окатыши с большей степенью офлюсования имеют и более высокие значения теплоемкости. При высоких температурах это различие уменьшается, что связано с завершением процессов окисления и декарбонизации.

Для учета тепловых эффектов химических реакций в работе применен метод кажущейся теплоемкости [11]. Принципиальное различие между физической (\bar{c}_f) и кажущейся (\bar{c}_k) теплоемкостями состоит в том, что первая из них является идеальной характеристикой вещества и не должна зави-



Фиг. 3. Зависимость средней физической теплоемкости \bar{c}_p качканарских окатышей от температуры и их основности CaO/SiO₂: 1 — 2,2; 2 — 1,5; 3 — 1,3; 4 — 1,0; 5 — 0,3

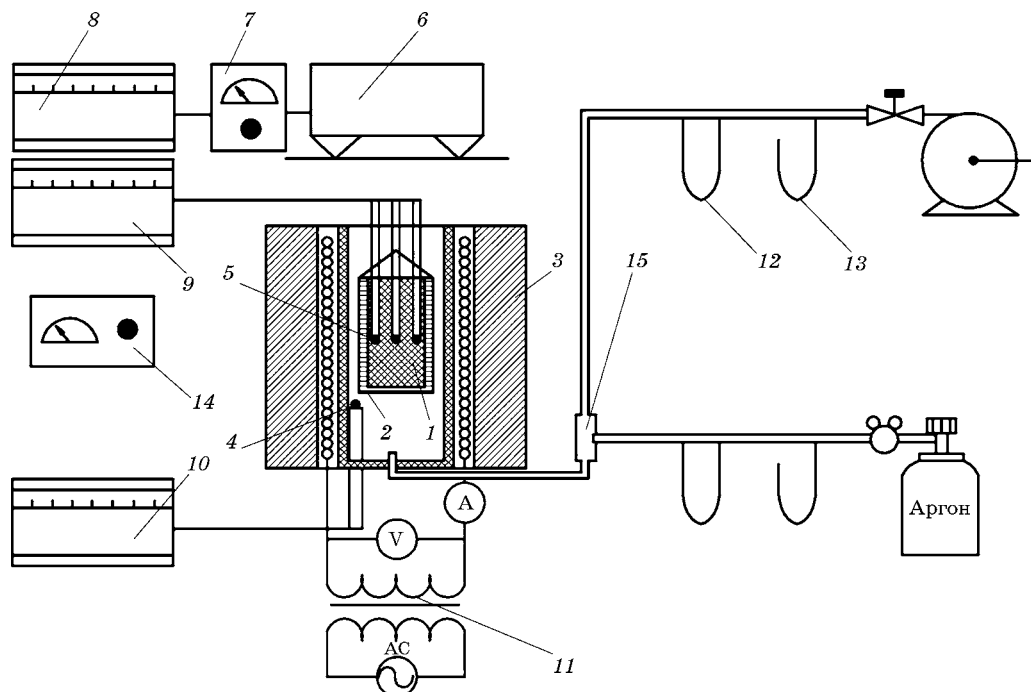
сеть от условий эксперимента, тогда как кажущаяся теплоемкость — характеристика реальная, зависящая от условий эксперимента (скорость и полнота фазовых превращений, скорость и полнота соответствующего выделения (поглощения) теплоты, а следовательно, и определенная величина теплоемкости) [12—14].

В работе [15] приведено уравнение для определения истинной кажущейся теплоемкости применительно к железорудным окатышам, изготовленным из концентратов разных месторождений. Если учесть тепловые эффекты реакций, протекающих в окатышах при нагреве, и определить изменение теплоемкости для каждого физико-химического превращения в окатышах, то предложенное в работе [15] уравнение можно привести к следующему виду:

$$\begin{aligned} \bar{c}_k = & \bar{c}_\phi + 0,04q_{и} \frac{dW}{dT} + 4,19q_r \frac{dm}{dT} + \\ & + 32,00 \text{CaO}^H \frac{d\gamma}{dT} - 16,12 \text{FeO}^H \frac{d\psi}{dT} + \\ & + 5,11 \frac{d \text{FeO}^A}{dT}, \end{aligned} \quad (6)$$

где $q_{и}$, q_r — соответственно удельные расходы теплоты на испарение гигроскопической влаги и удаление гидратной влаги, кДж/кг; W — содержание влаги в окатышах, %; m — масса гидратной влаги, кг/кг окатышей; CaO^H — начальное содержание CaO в известняке, %; γ — степень декарбонизации окатышей, доли ед.; FeO^H — начальное содержание FeO в окатышах, %; ψ — степень окисления окатышей, доли ед.; FeO^A — содержание FeO в окатышах после диссоциации гематита, %.

Исследования проводили на установке (фиг. 4), позволяющей определять значения кажущейся теплоемкости, плотности, коэффициента температуропроводности при нагревании образца. Нагрев материала до температуры 1523 К со скоростью свыше 50 °С/мин проводили в малоинерционной электрической печи. Нагрев до температуры 1673 К со скоростью 100 °С/мин и выше осуществляли в электрической силитовой печи. Взвешивающее устройство позволяло регистрировать изменение массы материала с точностью до $\pm 0,0005$ г. Обжиг образцов осуществляли как в потоке воздуха, так и в потоке инертного газа.



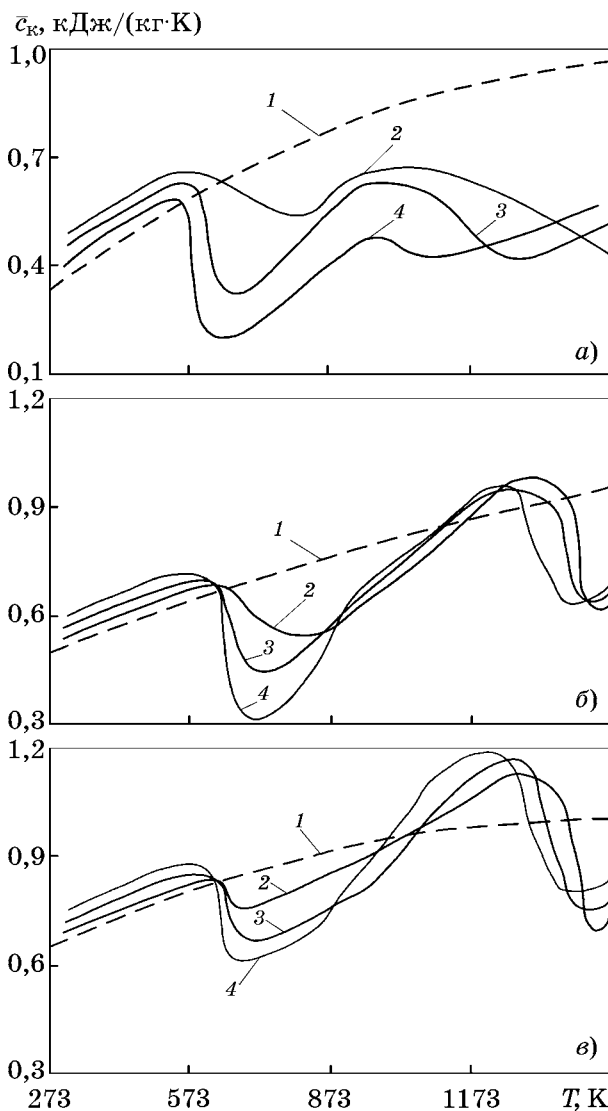
Фиг. 4. Схема установки для определения комплекса теплофизических характеристик: 1 — образец; 2 — платиновая корзина; 3 — электрическая печь; 4, 5 — термопары; 6 — аналитические весы с дифференциально-трансформаторным электрическим выходом; 7 — усилитель; 8 — вторичный регистрирующий прибор; 9, 10 — потенциометры ЭПП-09; 11 — трансформатор; 12 — реометр; 13 — манометр; 14 — датчик нормированного напряжения; 15 — смеситель

Для разделения процессов окисления и декарбонизации опыты проводили с двумя образцами одной основности, один из которых обжигали в воздушной атмосфере, другой — в среде аргона. Степень офлюсования исходных образцов (CaO/SiO_2), т.е. их основность составляла 0,3; 1,3; 2,2. (см. табл. 1).

Образцы для опытов получали из шихты (смесь концентрата и известняка), помещенной в матрицу и уплотненной на прессе с нагрузкой 49,05 МПа. Такая нагрузка обеспечивала плотность, соответствующую плотности сырых окатышей (отношение массы образца или окатыша к его объему были одного порядка $\rho_{\text{обр}} \approx \rho_{\text{ок}}$). Размеры образцов (диаметр 14, высота 45 мм) выбирались из расчета соответствия диаметру окатышей и заданному перепаду температуры при обжиге. Скорость нагрева для окатышей каждой основности составляла 25; 50 и 100 °С/мин. Средний диаметр окатышей равнялся 12 мм. Окатыши, подвешенные в платиновой корзине к весам, помещали в печь и нагревали с заданной скоростью.

Результаты исследования и их обсуждение. При скоростях нагрева 25 и 50 °С/мин удаление влаги из окатышей происходило вплоть до температуры 573 К, а при скорости нагрева 100 °С/мин — до температуры 623 К. Окисление окатышей начиналось с температуры 573 К и с увеличением скорости нагрева заканчивалось при температурах 1423, 1473 и 1573 К. Разложение известняка начиналось при температуре 873 К и с увеличением скорости нагрева для окатышей основностью 0,3 продолжалось соответственно до температур 1173, 1223 и 1273 К, а для окатышей основностью 1,3 и 2,2 — соответственно до температур 1273, 1323 и 1373 К.

Полученные результаты расчетов по определению кажущейся теплоемкости окатышей приведены на фиг. 5, а—в. Видно, что вначале (до температуры 523 К) средняя кажущаяся теплоемкость окатышей возрастает, что связано с удалением влаги. Далее, в интервале температур от 523 до 673 К значения кажущейся теплоемкости снижаются вследствие тепловыделения, вызванного поверхностным окислением зерен магнетита [3]. Последующее увеличение теплоемкости в интервале температур 673—873 К обусловлено затратами теплоты на удаление гидратной влаги. Если для окатышей основностью 1,3 и 2,2 значительное возрастание тепло-



Фиг. 5. Температурные зависимости физической (1 — $\bar{c}_\phi = f(T)$) и кажущейся (2—4 — $\bar{c}_k = f(T)$) теплоемкостей окатышей разной основности (а — 0,3; б — 1,3; в — 2,2) при скорости нагрева, К/мин: 2 — 373; 3 — 323; 4 — 298

емкости в интервале температур 873—1223 К связано с диссоциацией известняка, то для окатышей основностью 0,3 характерно снижение теплоемкости, связанное с тепловыделением при окислении. Окислительные процессы, интенсивно проходящие после разложения известняка в окатышах основностью 1,3 и 2,2, резко снижают теплоемкость материала в интервале температур 1223—1423 К. В дальнейшем, по мере завершения окислительного процесса и увеличения диффузионного сопротивления кислороду вследствие спекания образцов, кажущаяся теплоемкость их начинает расти, приближаясь по значению к физической (\bar{c}_ϕ).

Таблица 2

Химический состав, %, исследованных образцов, взятых для определения кажущейся теплоемкости концентрата ССГОКа в неофлюсованном (числитель) и офлюсованном (знаменатель) состоянии

Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	S	П.п.п.
$\frac{64,94}{59,40}$	$\frac{28,90}{25,80}$	$\frac{0,73}{4,03}$	$\frac{3,08}{3,27}$	$\frac{0,55}{0,98}$	$\frac{0,61}{2,42}$	$\frac{0,39}{0,30}$	$\frac{0,80}{3,80}$

Влияние скорости нагрева проявляется в смещении процессов удаления влаги, окисления и декарбонизации в область более высоких температур. Вследствие этого на графиках кривые кажущихся теплоемкостей с увеличением скорости нагрева образцов смещаются вправо.

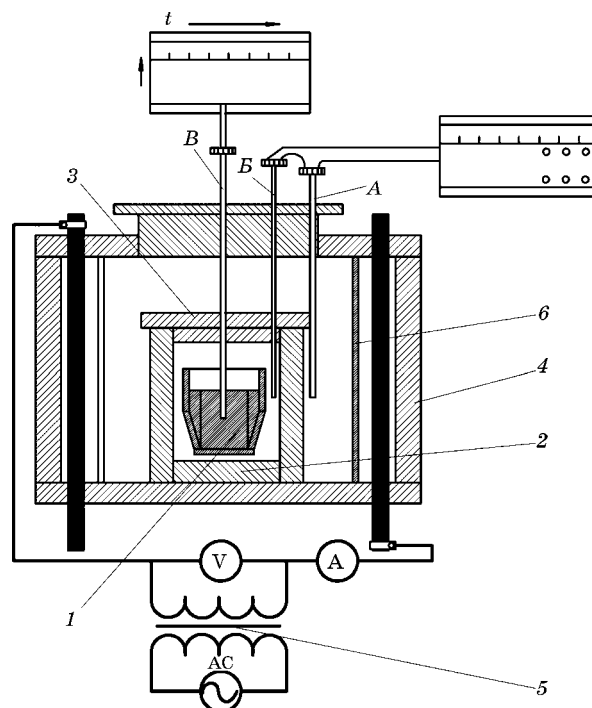
С увеличением скорости нагрева в области низкотемпературного окисления и декарбонизации кажущаяся теплоемкость окатышей несколько возрастает, а в области высокотемпературного окисления (1323—1523 К) — падает. Это связано с уменьшением длительности обжига окатышей с повышением скорости нагрева. С понижением скорости нагрева процессы окисления в низкотемпературной области 573—873 К проходят глубже, чем при более высокой скорости нагрева, когда процесс окисления не успевает охватить внутренние слои окатыша. В интервале температур 1073—1323 К, в котором происходит разложение известняка, при более высокой скорости нагрева наряду с интенсификацией процесса декарбонизации отмечается сдвиг в область высоких температур. В этой же области при более высокой скорости нагрева не успевает развиваться процесс спекания, интенсивнее идет окисление. При более низкой скорости нагрева в этих же температурных условиях большая часть магнетита становится окисленной и интенсивнее идет процесс спекания образовавшегося гематита. Все это нашло отражение в ходе кривых кажущейся теплоемкости при разных скоростях нагрева.

С увеличением основности кажущаяся теплоемкость возрастает, что вызвано более высоким содержанием известняка и гидратов и меньшим содержанием магнетита. В соответствии с этим возрастают затраты теплоты на нагрев металла.

Определение изменения энтальпии и теплоемкости офлюсованных окатышей из концентратов Соколовско-Сарбайского ГОКа (ССГОКа) выполнено для разных как температурных условий, так и фазового состава.

Это связано с тем, что вопросам определения теплоемкости железорудных окатышей долгое время не уделялось достаточного внимания. Так, в работе [16] теплоемкость обожженных окатышей определялась без учета изменения фазового состава, происходящего в процессе окислительного обжига. В работе [17] теплоемкость окатышей найдена лишь для интервала низких температур (298—773 К), когда фазовый состав исходного материала не претерпевал значительных изменений.

Изменение энтальпии при нагревании образцов концентрата, химический состав которых соответствует табл. 2, изучали методом количественного термического анализа [18] в интервале температур 293—1473 К. Экспериментальная установка приведена на фиг. 6. Согласно методу к эталону или к исследуемому образцу, находящемуся в тигле,



Фиг. 6. Экспериментальная установка для количественного термического анализа: 1 — алундовый тигель; 2 — защитный стакан; 3 — крышка; 4 — электрическая силитовая печь; 5 — автотрансформатор; 6 — экран; А, Б, В — термопары

подводится постоянное в единицу времени количество теплоты и термопарой B измеряется температура в центре тигля, а термопарами A и B — перепад температур в стенке защитного стакана. Показания первой термопары отражают характер нагрева образца в зависимости от протекающих в материале химических реакций. При этом чем более эндотермичен процесс, тем при прочих равных условиях медленнее повышается температура исследуемого образца. Разность показаний термопар A и B , поддерживаемая примерно постоянной, характеризует величину теплового потока, поступающего к образцу через стенки стакана и идущего на нагрев образца и тигля.

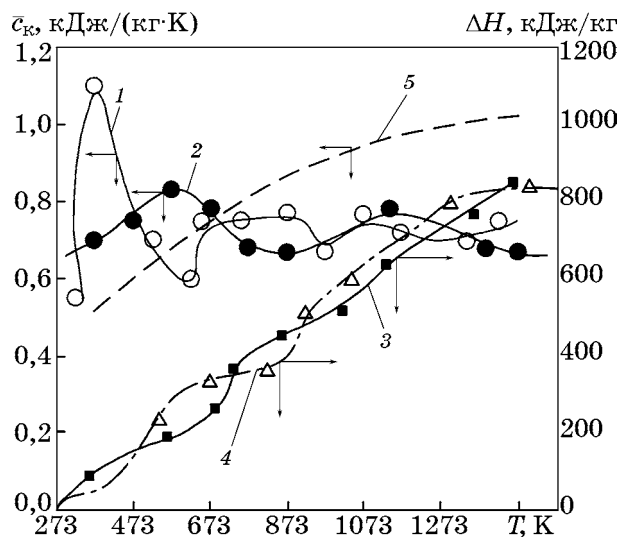
Изменение энтальпии ΔH вещества при нагревании, определяемое по формуле из работы [19], составит:

$$\Delta H = \frac{\Delta H_2 G_2 - \Delta H_1 G_1}{G} \frac{\Delta T \tau - \Delta T_1 \tau_1}{\Delta T_2 \tau_2 - \Delta T_1 \tau_1} + \frac{\Delta H_1 G_1}{G}, \quad (7)$$

где ΔH — алгебраическая сумма тепловых эффектов экзо- и эндотермических реакций, протекающих в исследуемом материале, а также теплота, сообщенная образцу при его нагревании в интервале от 293 К до T К (изменение энтальпии при нагревании); ΔH_1 , ΔH_2 — изменение энтальпии при нагревании эталонов до заданной температуры; G , G_1 , G_2 — соответственно массы исследуемого материала (средней и текущей) и эталонов; ΔT , ΔT_1 , ΔT_2 — средние за опыты разности температур между внешней и внутренней поверхностями защитного стакана при нагревании исследуемого материала и эталонов; τ , τ_1 , τ_2 — время, необходимое для повышения температуры в центре тигля от 293 К до заданной температуры при нагревании образца исследуемого материала и эталонов.

Для определения истинной кажущейся теплоемкости применительно к железорудным окатышам, изготовленным из концентратов разных месторождений, использовано уравнение (6).

Температурные зависимости кажущейся теплоемкости и энтальпии неофлюсованного и офлюсованного концентратов ССГОКа приведены на фиг. 7. Отчетливо видна разница хода кривых 1 и 2. Так, для неофлюсо-



Фиг. 7. Температурные зависимости кажущейся теплоемкости (1, 2) и изменения энтальпии при нагревании (3, 4) неофлюсованного (1, 3) и офлюсованного (2, 4) концентратов ССГОКа, а также обожженных окатышей (5)

ванного концентрата до температуры 373 К наблюдается резкое возрастание кажущейся теплоемкости, что связано с удалением гигроскопической влаги. В интервале температур 373—573 К значения теплоемкости снижаются от 1,08 до 0,52 кДж/(кг·К), что вызвано тепловыделениями в результате поверхностного окисления зерен магнетита. При температуре выше 773 К отмечаемое снижение значений теплоемкости связано с окислением остаточного магнетита.

Для офлюсованного концентрата (кривая 2) значения теплоемкости возрастают при нагреве до температуры 573 К, что связано с удалением из образца не только гигроскопической, но и гидратной влаги. В интервале температур 573—873 К снижение значений теплоемкости объясняется окислительными процессами в материале. Рост теплоемкости в интервале температур 873—1173 К обусловлен разложением карбонатов, содержащихся в материале, а дальнейшее ее снижение при нагреве выше 1173 К связано с развитием процесса окисления магнетита. Полученные данные находятся в качественном соответствии с результатами дифференциального термического анализа, выполненного с помощью дериватографа [1].

Таким образом, в условиях, соответствующих окислительному обжигу, экспериментально найдены значения изменения энтальпии и средней кажущейся теплоемкости нео-

флюсованного и офлюсованного концентратов ССГОКа в интервале температур от 293 до 1473 К.

Выводы. 1. Рассмотрены методики и экспериментальные установки для определения теплоемкости качканарских окатышей разной основности, а также образцов из неофлюсованного и офлюсованного концентратов Соколовско-Сарбайского ГОКа.

2. Полученные результаты могут быть использованы при определении теплофизических характеристик железорудных материалов в процессе их термической обработки в тепловых агрегатах, а также для оптимизации режимных параметров процессов, протекающих при разных температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юрьев, Б.П. Определение теплофизических свойств материалов металлургического производства / Б.П. Юрьев, В.А. Гольцев, В.И. Матюхин, О.В. Матюхин, О.Ю. Шешуков. — Екатеринбург : Изд. ООО «УИПЦ», 2014. 180 с.
2. Yur'ev, B.P. Oxidation of iron-ore pellets / B.P. Yur'ev, N.A. Spirin // *Steel in Translation*. 2011. V.41. P.400—403.
3. Абзалов, В.М. Физико-химические и теплотехнические основы производства железорудных окатышей / В.М. Абзалов, В.А. Горбачев, С.Н. Евстюгин [и др.] — Екатеринбург : Изд. МИЦ, 2015. 335 с.
4. Ковтюх, В.Н. О нестационарных методах определения теплофизических характеристик твердых тел / В.Н. Ковтюх, Л.А. Коздоба, К.Н. Любарская // *ИФЖ*. 1984. Т.46. №5. С.769—773.
5. Скуратов, С.М. Термохимия : в 2 ч. Часть вторая / С.М. Скуратов, В.П. Колесов, А.Ф. Воробьев. — М. : Изд. МГУ, 1966. 434 с.
6. Чудновский, А.Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов / А.Ф. Чудновский. — М. : Физматгиз, 1962. 456 с.
7. Арсентьев, П.П. Физико-химические методы исследования металлургических процессов / П.П. Арсентьев, В.В. Яковлев, М.Г. Крашенников [и др.]. — М. : Металлургия, 1988. 511 с.
8. Кубашевский, О. Металлургическая термохимия / О. Кубашевский, С.Б. Оллокк. — М. : Металлургия, 1982. 392 с.
9. Платунов, Е.С. Теплофизические измерения и приборы / Е.С. Платунов, С.Е. Буравой, В.В. Курепин, Г.С. Петров. — Л. : Машиностроение, ЛО, 1986. 256 с.
10. Юрьев, Б.П. Определение теплоемкости металлургического сырья по результатам измерения энтальпии / Б.П. Юрьев // *Изв. вузов. Чер. металлургия*. 1998. №12. С.63—67.
11. Китаев, Б.И. Теплообмен в доменной печи / Б.И. Китаев, Ю.Г. Ярошенко, Б.Л. Лазарев. — М. : Металлургия, 1966. 355 с.
12. Юрьев, Б.П. Определение физической теплоемкости материалов металлургического производства методом аддитивности / Б.П. Юрьев, О.Ю. Шешуков, В.А. Дудко // *Чер. металлургия. Бюл. НТИЭИ*. 2019. Т.75. №7. С.810—817.
13. Юрьев, Б.П. Разработка методики определения теплоемкости материалов металлургического производства / Б.П. Юрьев, В.А. Дудко // *Сталь*. 2019. №8. С.9—13.
14. Юрьев, Б.П. Основы теории процессов при обжиге железорудных окатышей / Б.П. Юрьев, Л.Б. Брук, Н.А. Спиринов [и др.] — Нижний Тагил : Изд. НТИ (филиал) УрФУ, 2018. 310 с.
15. Абзалов, В.А. Исследование теплофизических свойств окатышей из концентратов различных месторождений. Сообщение 2 / В.А. Абзалов, Л.П. Буткарев, Г.М. Майзель [и др.] // *Изв. вузов. Чер. металлургия*. 1978. №10. С.50—53.
16. Братчиков, С.Г. Теплоемкость окатышей и концентратов / С.Г. Братчиков // *Изв. вузов. Чер. металлургия*. 1961. №2. С.5—9.
17. Beer, H.P. Untersuchungen des Wärmeübergangs an Hochofeneinsatzstoffen / H.P. Beer, H. Krainer // *Techn. Mitt. Krupp*, 1966. №2. S.25—47.
18. Рафалович, И.М. Определение теплофизических свойств материалов цветной металлургии / И.М. Рафалович. — М. : Металлургиздат, 1957. 111 с.
19. Рафалович, И.М. Определение теплофизических свойств металлургических материалов / И.М. Рафалович, И.А. Денисова. — М. : Металлургия, 1971. 160 с.



КИРА БОРИСОВНА ПОВАРОВА

(к 90-летию со дня рождения)

Члены редакционной коллегии и сотрудники журнала «Металлы» горячо поздравляют Киру Борисовну с юбилеем, 9 сентября 2023 г. ей исполнилось 90 лет. Как ученый-материаловед, специалист в области конструкционных жаропрочных и высокопрочных сплавов на основе тугоплавких, тяжёлых металлов, легких жаропрочных сплавов и композитов на основе интерметаллидов К.Б. Поварова имеет большую известность как в России, так и за рубежом.

Вся трудовая деятельность Киры Борисовны связана с Институтом металлургии АН СССР (в настоящее время — ИМЕТ РАН, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН), куда она как молодой специалист в 1956 г. пришла с красным дипломом Московского ордена Трудового Красного Знамени института стали имени И.В. Сталина. Начав работу лаборантом, К.Б. Поварова к 1991 г. выросла до должности главного научного сотрудника и в этой должности продолжает работать до сего времени.

За период работы в лаборатории тугоплавких и редких металлов и сплавов (1956—1985 г.г.) подготовила и защитила (1963 г.) кандидатскую работу «Физико-химическое взаимодействие рения с переходными металлами и свойства некоторых сплавов», а в 1983 г. — докторскую диссертацию «Разработка физико-химических принципов легирования и создание высокотемпературных конструкционных сплавов вольфрама». Непосредственно участвовала в фундаментальных исследованиях и разработке технологических процессов в области тугоплавких и редких металлов и тяжелых сплавов, которые нашли свое воплощение в изделиях новой техники специального назначения. Результаты ее работы опубликованы в многочисленных статьях (их более 370) в отечественных и зарубежных периодических изданиях, она автор четырех монографий, имеет 29 зарегистрированных изобретений.

Коллективы ученых, с которыми связана трудовая деятельность К.Б. Поваровой (с 1985 г. — лаборатория конструкционных сталей и сплавов им. академика Н.Т. Гудцова, а с 2016 г. по настоящее время — лаборатория физико-химии и механики металлических материалов), внесли значительный вклад в исследования закономерностей легирования, термической и деформационной обработки материалов на основе интерметаллидов для жаропрочных изделий авиационной техники нового поколения.

С 1992 г. К.Б. Поварова имеет ученое звание профессора, подготовила и прочитала курсы лекций для студентов МАИ (1983—1986 гг.), она профессор кафедры МиТОМ, выпустила немало дипломников МАТИ им. К.Э. Циолковского. Девять сотрудников К.Б. Поваровой под ее руководством стали в период с 1974 по 2022 гг. кандидатами технических наук, ей создана своя научная школа в материаловедении.

Профессор К.Б. Поварова единственная из женщин-материаловедов является лауреатом нескольких премий, имеющих государственный или академический статус. В числе ее наград: в 1968 г. Государственная премия СССР за работу в области металлургии; в 1996 г. премия им. П.П. Аносова РАН за цикл работ «Материаловедение конструкционных сплавов нового поколения на основе интерметаллических соединений» (совместно с А.А. Ильиным и Е.Н. Кабловым); в 2000 г. Премия Правительства Российской Федерации за разработку и создание новой техники.

В период с 1970 по 1980 г. Кира Борисовна работала в качестве ученого секретаря секции «Металлические материалы» Научного совета АН СССР по проблеме «Физико-химические основы получения новых жаростойких неорганических материалов». Более трех десятков лет была заместителем главного редактора нашего журнала «Металлы» и продолжает свою деятельность в качестве заместителя председателя Диссертационного совета Д.002.060.01 при ИМЕТ РАН.

Мы все признательны Вам, дорогая Кира Борисовна, за многолетнее сотрудничество, за Ваш вклад в науку, созданную научную школу. Примите наши пожелания здоровья, радости и благополучия, всего самого доброго, реализации Ваших планов и научных идей!

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. К публикации в журнале «Металлы» принимаются только представленные на русском языке оригинальные статьи (должны содержать не опубликованные ранее результаты работ) по всем основным разделам металлургической науки в соответствии со специализацией членов редколлегии журнала.

2. Авторы направляют в адрес редакции (см. п.10) 2 экз. статьи, подготовленной с соблюдением изложенных ниже редакционных требований. К статье необходимо приложить направление от организации, где выполнена работа, разрешение на ее публикацию в открытой печати, а также два заполненных и подписанных всеми авторами **подтверждения** (Соглашение (1 экз.) и Договор (2 экз.)) о передаче авторских прав на опубликование соответственно русской и английской версий статьи (формы этих подтверждений можно найти по адресу <http://old.imet.ac.ru/metally/autors.htm>). На отдельной странице должны быть приведены сведения о каждом из авторов: ФИО (полностью), место работы, должность, ученая степень, адрес, номера телефонов (служебный, домашний), факса и электронной почты, а также дано указание, с кем из авторов следует вести переписку, кто из них регулярно проверяет поступающие сообщения.

3. Текст статьи и рисунки должны быть подписаны авторами «В печать». Средний размер статьи 15–20 пронумерованных страниц и 2–6 рисунков. Материал статьи (2 экз.) должен быть распечатан шрифтом размером 12 **через два интервала** на бумаге формата А4 с одной стороны листа (ширина поля с левой стороны листа 25–30 мм) с соблюдением определенной последовательности: текст (без таблиц и рисунков), список литературы, таблицы (должны иметь названия), подрисночные подписи и в конце графический материал. В таком же порядке, важном для оперативной обработки материала, должны быть и файлы электронной версии статьи, которую необходимо направить в электронный адрес редакции (см. п.11).

4. Начало статьи оформляется по образцу (для примера можно использовать номера журнала «Металлы» последних лет выпуска): индекс статьи по УДК; название статьи (должно отражать основной результат работы); авторы (инициалы, фамилии в порядке, указанном в Договоре о передаче авторского права); **полное название учреждений**, в которых работает каждый из авторов, и **электронный адрес**; без этого будет закрыта техническая возможность поступления статей в базы данных по цитированию и международные базы данных.

Для выполнения требования РИНЦ для журналов, вошедших в базу данных RSCI (Web of Science), отдельным файлом присылать следующие англоязычные данные: название статьи; фамилии авторов; аннотацию; ключевые слова; сведения об авторах (см. п.2).

5. Материал статьи должен быть структурирован. Его основными элементами являются: АННОТАЦИЯ (с четким и лаконичным изложением телеграфным стилем результатов работы), КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА (точно отражающие содержание статьи понятия, словосочетания, термины), ВВЕДЕНИЕ (обзорная часть, теоретический анализ с отражением проблемы, описанием состояния решаемой задачи по источникам: зарубежным, отечественным **(с умеренным самоцитированием)** за последние 5–10 лет; в конце данной вводной части необходимо сформулировать цель работы, ее основную задачу). При изложении основного материала важно выделить такие рубрики, как МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА (дать характеристику вида исследований, оборудования, указать методы получения и обработки материала), РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ, ВЫВОДЫ (в оцифрованном виде, не должны дублировать аннотацию).

6. Материал статьи должен быть изложен с предельной краткостью и ясностью, без повторов. Авторам следует: избегать длинных абзацев, разъяснять нестандартные аббревиатуры при их первом включении в текст, обходиться при изложе-

нии без производственных жаргонных терминов, использовать принятую терминологию, соблюдать единообразие в применяемых терминах (не называть одно и то же разными именами), а также в обозначениях параметров, показателей и в системах единиц измерений. Размерности величин приводить в единой системе СИ. Формулы должны быть набраны или вписаны свободно, четко, крупно.

7. Во избежание ошибок при наборе ряда символов (*c* или *C*; *1*, *l* или *e*, *O*, *o* (прописная или строчная буква) или *0* (ноль) и т.д.) необходимо давать соответствующие указания (строчные буквы размечать простым карандашом двумя черточками сверху, а заглавные — снизу, делать пометки карандашом на полях), тщательно выписывать похожие между собой буквы (например, *g* и *q*, *l* и *e*), греческие буквы подчеркивать красным карандашом. Во всех сомнительных случаях пояснить на полях, какую букву или знак следует набрать (например, Δ (дельта) или ∇ (набла) и другие специальные математические знаки).

Такую разметку (см. п.п.7, 8) автору рекомендуется выполнить в одном экземпляре рукописи.

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

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

При предоставлении фотографий наклеивать их на бумагу не следует. Один из экземпляров фотографий (более качественный) должен быть чистым, без пометок и каких-либо надписей на лицевой стороне. Желательно, чтобы размер фотографий микроструктур не превышал 50×70 мм. **На экземпляре микрофотографии с надписями** в нижнем правом углу необходимо указать масштаб изображения (а не увеличение в подписи к ней).

Подрисночные подписи должны быть распечатаны подряд на отдельном листе, а под каждым рисунком достаточно указать только его номер и фамилию первого автора из авторского коллектива.

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

Корреспонденцию направлять в адрес редакции журнала «Металлы»: 119334, Москва, Ленинский пр-т, 49. E-mail: eliz@imet.ac.ru

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



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 01.09.2023 г. Дата выхода в свет 20.09.2023 г. Формат 60×88¹/₈
Усл.печ.л. 12,71 Уч.-изд.л. 13,00 Тираж 21 экз. Бесплатно Зак.28

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.