

ISSN 0869-5733



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

МЕТАЛЛЫ

2024 **1**



МЕТАЛЛЫ

научно - технический журнал

Учредители: Российская академия наук,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки (ФГБУН)
Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор акад. РАН **К.В. ГРИГОРОВИЧ**, ИМЕТ РАН (металлургия, металловедение),
акад. РАН **О.А. БАННЫХ**, ИМЕТ РАН (**председатель редакционного совета**, металловедение, термическая обработка сплавов),
докт.техн.наук **М.В. КОСТИНА**, ИМЕТ РАН (**зам. гл. редактора**, металловедение, термическая обработка сплавов),
докт.техн.наук **В.С. ЮСУПОВ**, ИМЕТ РАН (**зам. гл. редактора**, пластическая деформация металлических материалов),
канд.техн.наук **О.А. КОМОЛОВА**, ИМЕТ РАН (**отв. секретарь**, металлургия, математическое моделирование),
член-корр. РАН **М.И. АЛЫМОВ**, ИСМАН РАН (порошковая металлургия, наноматериалы),
докт.техн.наук, проф. **С.Я. БЕЦОФЕН**, МАИ (металловедение, физика металлов),
докт.техн.наук **В.М. БЛИНОВ**, ИМЕТ РАН (металловедение, термическая обработка черных металлов),
докт.техн.наук **Е.В. БОГАТЫРЕВА**, НИТУ МИСиС (цветная металлургия, гидрометаллургия),
докт.физ.-мат.наук, проф. **Г.Г. БОНДАРЕНКО**, НИУ ВШЭ (физика металлов, материалы для атомной энергетики),
докт.техн.наук, проф. **С.В. ДОБАТКИН**, ИМЕТ РАН (металловедение, термическая обработка цветных металлов),
докт.техн.наук **А.В. ДУБ**, АО «Наука и инновации» (материаловедение, обработка металлов давлением),
докт.техн.наук, проф. **Е.Е. ЗОРИН**, МПУ (методы неразрушающего контроля),
докт.техн.наук, проф. **А.А. КАЗАКОВ**, СПбПУ им. Петра Великого (металловедение, термическая обработка сплавов),
член-корр. РАН **М.И. КАРПОВ**, ИФТТ (физика металлов, пластическая деформация),
член-корр. РАН **А.Г. КОЛМАКОВ**, ИМЕТ РАН (материаловедение, физика металлов),
акад. РАН **Л.И. ЛЕОНТЬЕВ**, ИМЕТ РАН (металлургия),
докт.физ.-мат.наук, проф. **А.Е. ЛИГАЧЕВ**, ИОФ РАН им. А.Н. Прохорова (металловедение, термическая обработка сплавов),
докт.хим.наук **А.Г. ПАДАЛКО**, ИМЕТ РАН (физикохимия баротермической обработки материалов),
докт.техн.наук **К.Б. ПОВАРОВА**, ИМЕТ РАН (сплавы тугоплавких металлов, интерметаллические соединения),
акад. РАН **А.И. РУДСКОЙ**, СПбПУ (аддитивные технологии, обработка металлов давлением),
докт.техн.наук, проф. **С.В. СКВОРЦОВА**, МАИ (металловедение, термическая обработка сплавов),
докт.техн.наук, проф. **Е.И. ХЛУСОВА**, ГНЦ ФГУП ЦНИИ «Прометей» (металловедение, термическая обработка сплавов),
докт.техн.наук, проф. **В.Ф. ШАМРАЙ**, ИМЕТ РАН (кристаллохимия),
докт.техн.наук **А.Е. ШЕЛЕСТ**, ИМЕТ РАН (обработка металлов давлением)

Зав. редакцией Л.А.Левченкова

Почтовый адрес редакции журнала „Металлы“:
119334, Москва, Ленинский проспект, 49
Тел. 8 (499) 135-96-78
E-mail: eliz@imet.ac.ru www.imet.ac.ru/metally

МЕТАЛЛЫ

№1

ЯНВАРЬ—ФЕВРАЛЬ • 2024

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

СОДЕРЖАНИЕ

- Анисонян К.Г., Садыхов Г.Б., Олюнина Т.В., Копьев Д.Ю., Панова М.Д.** Исследование восстановительного нитрирующего обжига кварц-ильменитового концентрата из шлама лейкоксеновых песчаников..... 3
- Китай А.Г., Кропачев Г.А., Клементьев М.В.** Образование отложений элементной серы в промышленных газоходах при автоклавной переработке сульфидных концентратов11
- Самойлова О.В., Сулейманова И.И., Працкова С.Е., Шабурова Н.А., Трофимов Е.А.** Высокотемпературное окисление высокоэнтропийных сплавов $Al_xCoCrFeNiAg_{0,1}$ ($x = 0,25; 0,5$).....24
- Елисеева Е.А., Березина С.Л.** Кинетические характеристики растворения диоксида титана в кислотной среде.....36
- Боровицкая И.В., Коршунов С.Н., Мансурова А.Н., Бондаренко Г.Г., Гайдар А.И., Матвеев Е.В., Казилин Е.Е.** Влияние мощного импульсного лазерного воздействия на структуру и свойства поверхностного слоя ванадия, предварительно облученного ионами инертных газов (Обзор).....42
- Исаенкова М.Г., Крымская О.А., Мишушкин Р.А., Фесенко В.А., Романова Ю.А.** Влияние промежуточных отжигов на разных этапах прокатки электротехнических сталей на их финальную кристаллографическую текстуру53
- Ботвина Л.Р., Тютин М.Р., Болотников А.И.** Оценка характеристик множественного и локализованного разрушения методами акустической эмиссии и корреляции цифровых изображений65
- Спивак Л.В., Щепина Н.Е.** Превращения аустенита в межкритическом интервале температур в сплавах на основе системы Fe-C74
- Шелест А.Е., Юсупов В.С., Рогачев С.О., Тен Д.В., Андреев В.А., Карелин Р.Д.** Исследование влияния условий правки полос и лент из металлических материалов на их свойства, геометрические и деформационные параметры процесса знакопеременного упругопластического изгиба ..83

УДК 669.295

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО НИТРИРУЮЩЕГО ОБЖИГА КВАРЦ-ИЛЬМЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА ИЗ ШЛАМА ЛЕЙКОКСЕНОВЫХ ПЕСЧАНИКОВ¹

©2024 г. К.Г. Анисонян, Г.Б. Садыхов, Т.В. Олюнина, Д.Ю. Копьев, М.Д. Панова

*ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (ИМЕТ) РАН,
Москва,**E-mail: kanisonyan@imet.ac.ru**Поступила в редакцию 18 сентября 2023 г.**После доработки 26 октября 2023 г. принята к публикации 16 ноября 2023 г.*

При переработке низкокачественного титанового сырья селективное извлечение титана может быть достигнуто при хлорировании его нитрида в условиях более низких температур, чем хлорирование диоксида титана. В связи с этим в работе исследован процесс восстановительного нитрирующего обжига кварц-ильменитового концентрата, выделенного магнитной сепарацией из шлама ильменит-лейкоксеновых песчаников Пижемского месторождения, для превращения диоксида титана в его нитрид. Изучен вещественный состав исходного шлама. В шламе измененный ильменит представлен в основном в виде псевдуртила ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$). Проведена термодинамическая оценка изменения фазового состава в системе $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9\text{-C-N}_2$ при 1300°C в зависимости от содержания восстановителя (углерода). Методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии изучены фазовые составы продуктов нитрирующего обжига, полученных при температурах $1200\text{—}1325^\circ\text{C}$. Показано, что процесс превращения TiO_2 в TiN происходит через лимитирующую стадию восстановления аносовита (Ti_3O_5) с одновременным образованием карбида железа. Это достигается при температуре 1325°C и добавке сажи в шихту не менее 27%. Полученный продукт кроме нитрида титана состоит из аморфной силикатной фазы, кварца, карбида железа и небольшого количества металлического железа.

Ключевые слова: ильменит; лейкоксен; восстановительный обжиг; нитрирование; аносовит; нитрид титана; фазовые превращения; титановый концентрат.

Пижемское месторождение — самое крупное титановое месторождение России [1—3]. Титан в руде находится в виде продуктов лейкоксенизации ильменита — лейкоксена и измененного ильменита, который представлен в основном псевдуртилом. Кроме этого в зависимости от глубины залегания рудных пластов в руде возможно присутствие в разных количествах кварца, железистых минералов (гематит, сидерит), а также глинистых минералов (мусковит, каолинит). В ИМЕТ РАН разрабатывается технология переработки ильменит-лейкоксеновых песчаников Пижемского месторождения. При обогащении этих песчаников в процессе мокрой дезинтеграции мелкодисперсная часть (<50 мкм) рудных минералов переходит в тонкую глинистую фракцию (шлам). В зависимости от

типа рудного пласта выход шлама может составлять от 10 до 35% массы руды. Помимо титана с тонкой фракцией теряются редкоземельные металлы (РЗМ) и другие ценные компоненты. В связи с этим разработка процессов, направленных на доизвлечение этих компонентов из образующихся шламов, является актуальной задачей, решение которой позволит повысить эффективность комплексной переработки Пижемских песчаников.

Результаты ранних поисковых исследований показали, что при классификации шламов в колонне в водном потоке выделяется легкая глинистая фракция. При магнитной сепарации тяжелого остатка в высокоградиентных полях получается магнитная фракция, в которой концентрируются измененный ильменит (псевдуртил) и другие железосодержащие продукты лейкоксенизации ильменита, а также минералы редких металлов и РЗМ. Совместно с титансодержа-

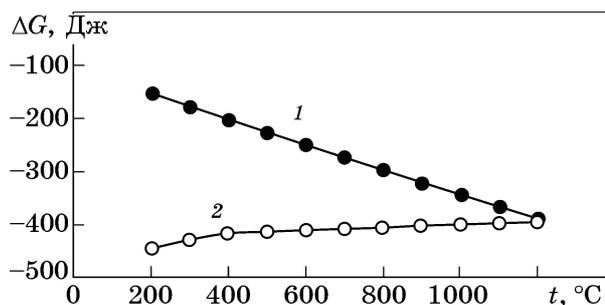
¹Работа проведена в рамках государственного задания № 075-00715-22-00.

щими минералами в магнитный продукт сепарации переходит некоторая часть мелкодисперсного кварца и глинистых минералов, особенно мусковит. В связи с высокой дисперсностью материала (средний размер частиц 10 мкм и менее) и близкими значениями удельного веса кварца и титаносодержащих зерен их дальнейшее разделение физическими методами обогащения практически невозможно.

Гидрохимическая обработка магнитной фракции (кварц-ильменитовый концентрат) малоэффективна. В случае щелочного обескремнивания при высоких температурах (180—200 °С) в автоклаве в ильменитовом продукте накапливаются алюмосиликаты [4—5], а при кислотном выщелачивании при высоких температурах железо, РЗМ и все примеси (алюминий, калий, магний, марганец, кальций), за исключением кремния, переходят в раствор [6]. При этом весь кремнезем, в основном в виде кварца и частично в аморфном виде, вместе с TiO_2 концентрируется в твердой фазе. Содержание кремнезема в титаносодержащем продукте достигает 30% и более. Для удаления кварца требуется дополнительная операция щелочного автоклавного выщелачивания, которая значительно удорожает процесс в целом.

Перспективным решением проблемы извлечения из шламов титана и других ценных компонентов может быть применение предварительного нитрирования кварц-ильменитового концентрата. При полном переводе в концентрате TiO_2 в TiN извлечение титана можно осуществить при последующем низкотемпературном хлорировании. Согласно литературным источникам [7—9] хлорирование нитрида титана может протекать в интервале температур 200—500 °С. Более интенсивное взаимодействие хлора с TiN по сравнению с TiO_2 при низких температурах подтверждается термодинамическим анализом реакций, представленных на фиг. 1. Преимуществом низкотемпературного хлорирования является то, что часть рудных компонентов не взаимодействует с хлором или взаимодействует, но достаточно медленно, тем самым обеспечивая селективное извлечение титана на стадии хлорирования из низкокачественного сырья.

В настоящей работе исследована возможность нитрирования кварц-ильменитового



Фиг. 1. Изменение энергии Гиббса реакций хлорирования: 1 — $TiO_2 + 2C + 2Cl_2 = TiCl_4 + 2CO$; 2 — $TiN + 2Cl_2 = TiCl_4 + 1/2 N_2$

продукта карботермическим способом в среде азота.

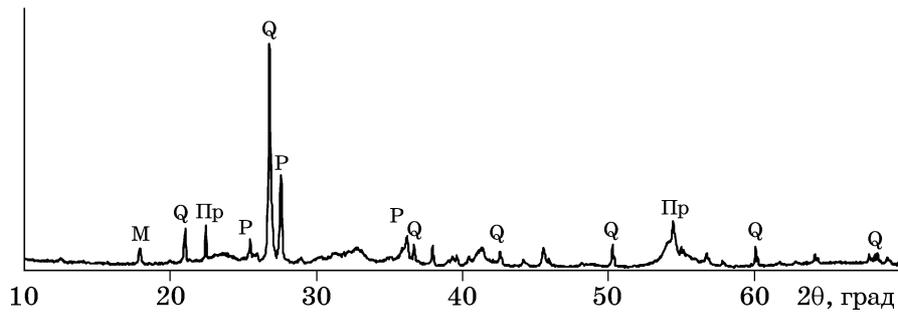
Исходные материалы. В качестве исходного материала использована магнитная фракция (кварц-ильменитовый концентрат), выделенная при мокрой магнитной сепарации сероцветного шлама, полученного при дешламации представительной партии Пижемской сероцветной руды. После сепарации материал был обработан соляной кислотой для удаления самостоятельных железистых минералов (преимущественно сидерита). Ниже приведен химический состав полученного кварц-ильменитового концентрата, %:

Na_2O	<10	CaO	0,13
MgO	0,37	TiO_2	46,38
Al_2O_3	4,17	MnO	1,14
SiO_2	21,66	Fe_2O_3	18,46
K_2O	0,84	TR_2O_3	1,32

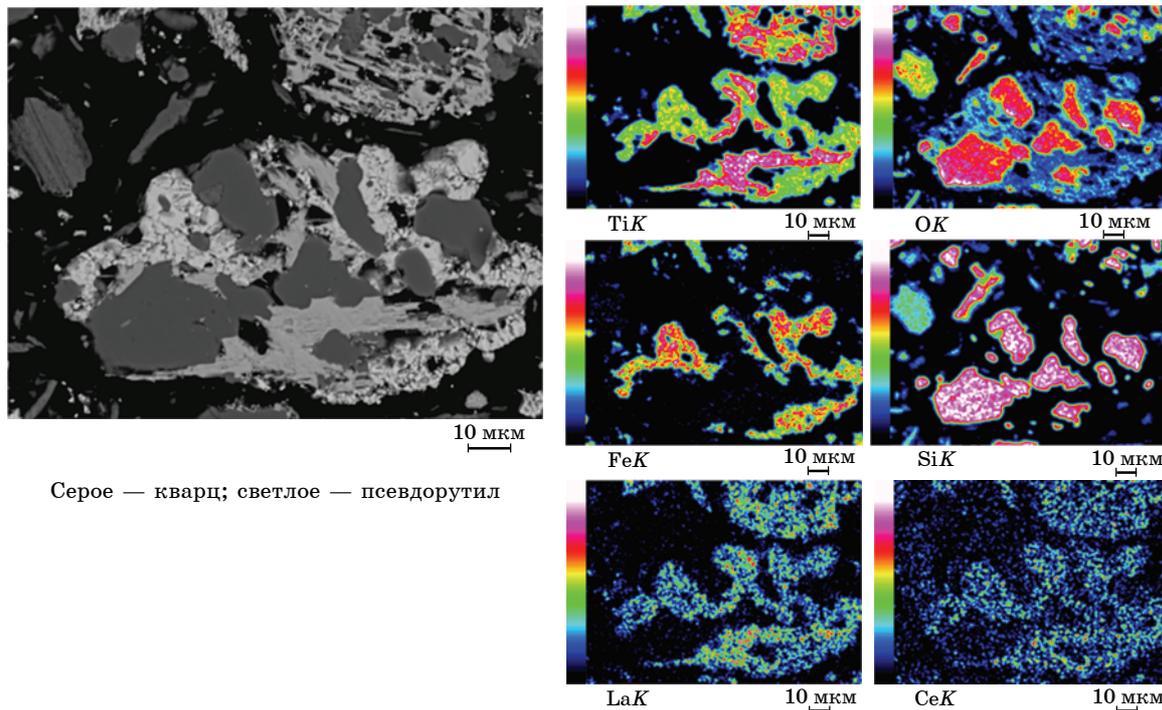
Примечание: TR = РЗМ (здесь Ce, Nd, La).

В этом концентрате помимо титана также содержатся РЗМ преимущественно цериевой группы (Ce, Nd и La), суммарное содержание которых в пересчете на их оксиды составляет 1,32%.

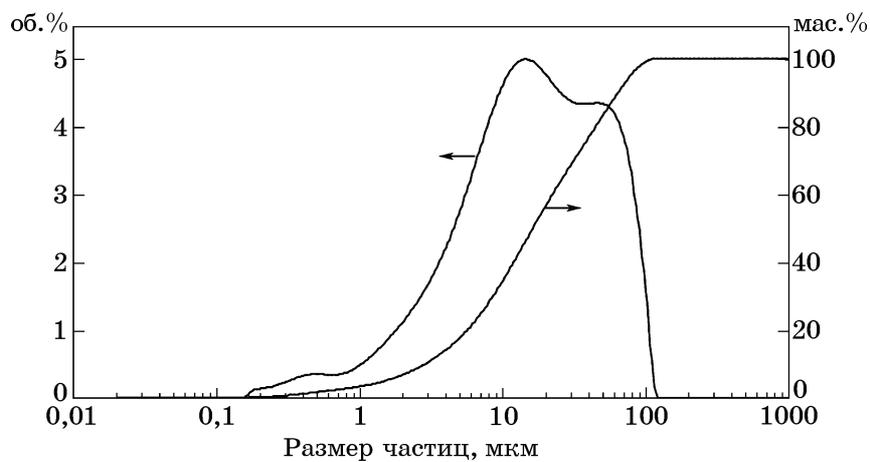
Согласно рентгенофазовому анализу (РФА) в кварц-ильменитовом концентрате титан входит в состав продуктов лейкоксенизации ильменита (фиг. 2): псевдорутила ($Fe_2Ti_3O_9$) и рутила (TiO_2), вероятно, в виде лейкоксена с повышенным содержанием железа. Другими минеральными фазами концентрата являются кварц и в небольшом количестве калиевая слюда — мусковит. Титановые минералы в основном находятся в тесном сростании с тонкодисперсным кварцем, содержание которого в них колеблется в пределах 15—21%, а в лейкоксене (с повышенным содержанием железа) содержание



Фиг. 2. Дифрактограмма кварц-ильменитового концентрата: P — рутил, Пр — псевдорутил, Q — кварц, M — мусковит



Фиг. 3. Микроструктура зерна измененного ильменита в кварц-ильменитовом концентрате из сероцветного шлама и карта распределения химических элементов по фазам



Фиг. 4. Распределение частиц кварц-ильменитового концентрата из сероцветного шлама по крупности

кварца достигает 25—30%. Кроме того, кварц в небольшом количестве присутствует и в виде самостоятельных зерен.

На фиг. 3 представлено изображение типичного зерна ильменита (псевдорутила), представляющего собой лейкоксенизированный ильменит с включениями кварца. В ильмените концентрируются РЗМ.

Изучение вещественного состава руды Пижемского месторождения показало, что РЗМ образуют в основном два минерала: монацит-куларит ((Ce,La,Nd)PO₄) и ксенотим (YPO₄) [8], которые находятся в тесном контакте с титансодержащими зернами.

Известно, что одним из основных факторов, влияющих на реакционную способность концентрата, является размер его частиц. В связи с этим был выполнен гранулометрический анализ концентрата методом лазерной дифракции. На фиг. 4 представлено распределение частиц кварц-ильменитового концентрата по крупности. Видно, что более половины материала представлено частицами крупностью <20 мкм.

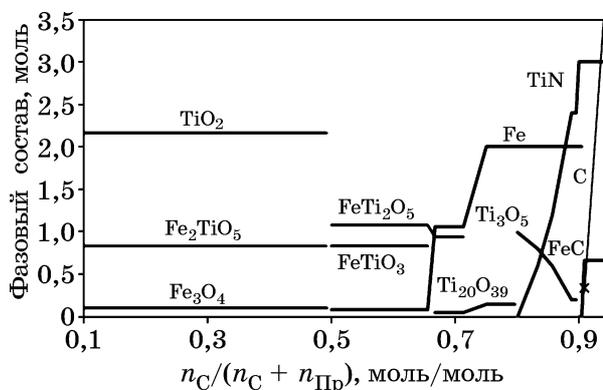
Методика эксперимента. Восстановительный нитрирующий обжиг кварц-ильменитового концентрата проводили в лабораторной горизонтальной трубчатой электропечи при температурах 1200—1325 °С. Длительность процесса составляла 2 ч. В качестве нитрирующего агента использовался азот квалификации ОСЧ, расход газа составлял 1 л/ч. В шихту добавляли твердый восстановитель (сажа) с избытком относительно стехиометрического содержания. После тщательного перемешивания смесь прессовали в таблетки. Таблетки помещали в кварцевую лодочку, которая устанавливалась в кварцевый реактор трубчатой горизонтальной электропечи. В реактор подавался азот для вытеснения воздуха. После достижения необходимой температуры лодочка продвигалась в реакционную зону печи. После завершения процесса реактор плавно выводился в холодную температурную зону печи для охлаждения образца до комнатной температуры в среде азота.

Методы анализа. Для изучения фазового состава исходного концентрата и продуктов его нитрирующего обжига использовали РФА (дифрактометр Tongda 3700, CuK_α-излучение) и метод электронной микроскопии с микрозондовым анализом (электронный микроскоп Joel JXA-isp100). Количествен-

ный химический анализ концентрата проводился рентгеноспектральным флуоресцентным методом (спектрометр Axios mAX, PANalytical). Гранулометрическое распределение частиц определялось методом лазерной дифракции (анализатор размера частиц Mastersizer 2000). Термодинамическое моделирование фазового равновесия проводили с помощью программного комплекса FАСТ (Facility for the analysis of chemical thermodynamics).

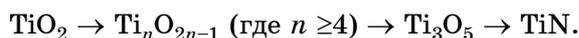
Результаты эксперимента и их обсуждение. Оценка вероятных фазовых превращений при восстановительном нитрирующем обжиге кварц-ильменитового концентрата проведена с помощью термодинамического расчета равновесного состава твердых фаз в системе Fe₂Ti₃O₉-C-N₂ при температуре 1300 °С и давлении 0,1 МПа (1 атм). Указанное значение температуры выбрано в связи с тем, что при более низких температурах восстановительная способность углерода к диоксиду титана будет снижена. Так как в условиях экспериментов система является открытой, при расчете было заложено избыточное содержание азота. Содержание углерода в системе выражено через отношение $n_C/(n_C + n_{Pr})$, где n_C , n_{Pr} — число молей соответственно углерода С и псевдорутила (Pr) Fe₂Ti₃O₉.

Как видно из фиг. 5, в системе Fe₂Ti₃O₉-C-N₂ в зависимости от содержания восстановителя при нитрирующем обжиге концентрата происходит ряд сложных фазовых превращений. В области низких содержаний углерода псевдорутил Fe₂Ti₃O₉ термодинамически неустойчив и распадается на Fe₂TiO₅ (псевдобрукит), TiO₂ и Fe₃O₄. При мольном отношении углерода к псевдорутилу 1:1 и



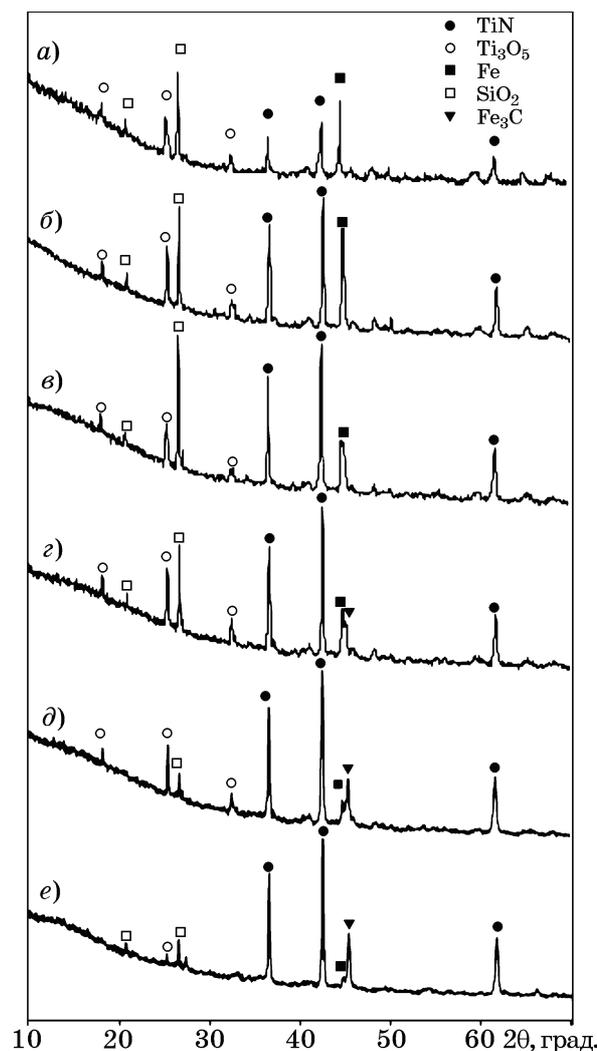
Фиг. 5. Равновесный состав твердых продуктов в системе Fe₂Ti₃O₉-C-N₂ при температуре 1300 °С (расчет на 1 моль Fe₂Ti₃O₉)

выше псевдобрукит взаимодействует с диоксидом титана с образованием мета- и дититанатов железа, а оксид железа восстанавливается до металла. Увеличение содержания углерода при обжиге приводит к распаду титанатов с образованием металлического железа и рутила, который восстанавливается до промежуточных оксидов титана. Последовательное восстановление оксидов титана можно представить следующей схемой:



Образование нитрида титана в системе термодинамически вероятно при мольном отношении углерода к псевдорутилу 4:1. Формирование TiN завершается при полном восстановлении Ti_3O_5 при отношении 9:1. Дальнейшее увеличение содержания восстановителя будет способствовать образованию карбидов железа и накоплению непрореагировавшего в системе углерода.

Термодинамический анализ показал, что полное образование нитрида титана должно происходить при расходе сажи 20% массы кварц-ильменитового концентрата. Нитрирующий обжиг шихты с таким составом проводили при температурах 1200, 1250 и 1300 °С. Дифрактограммы продуктов обжига представлены на фиг. 6, а—в. Согласно данным РФА при 1200 °С продукт состоит из нитрида титана, аносовита (Ti_3O_5), металлического железа и кварца. При 1300 °С количество нитрида титана увеличивается, однако аносовит в этих условиях сохраняется, что, очевидно, связано с недостаточными восстановительными условиями. Увеличение количества добавки восстановителя до 23,5% при 1300 °С (фиг. 6, з) не оказывает значительного влияния на изменение фазового состава продукта обжига. Однако в этих условиях начинает формироваться карбид железа (Fe_3C), в связи с чем количество металлического железа уменьшается. Проведение обжига при 1325 °С существенно интенсифицирует процесс. Тем не менее аносовит всё ещё присутствует (фиг. 6, д), что говорит о неполном переходе титана в нитрид. Отмечается заметное уменьшение содержания кварца в продукте обжиге, что связано с его растворением в силикатной фазе. Аносовит практически полностью отсутствует в продукте, полученном при 1325 °С, только при увеличении расхода сажи до 27% (фиг. 6, е).



Фиг. 6. Дифрактограммы продуктов нитрирующего обжига кварц-ильменитового концентрата при разных температурах и добавках углерода: а — 1200 °С; б — 1250 °С; в — 1300 °С (20% С); з — 1300 °С (23,5% С); д — 1325 °С (23,5% С); е — 1325 °С (27% С)

Таким образом, эти условия являются наиболее оптимальными для полного перевода Ti_3O_5 в TiN. При этом практически все металлическое железо переходит в карбидную форму, что согласуется с термодинамическими расчетами для системы $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9\text{-C-N}_2$. В табл. 1 по данным РФА приведено количество кристаллических фаз в продуктах нитрирующего обжига кварц-ильменитового концентрата, полученных при разных температурах и расходах восстановителя. При температурах выше 1300 °С образуется стекловидная фаза в результате взаимодействия кварца с глинистыми минералами, что приводит к существенному снижению содержания его в продуктах обжиге.

Таблица 1

Фазовый состав продуктов нитрирующего обжига

$t, ^\circ\text{C}$	Расход С, %	Содержание фазы, %					
		кварц	Fe_m	TiN	Ti_3O_5	Fe_3C	стекло
1200	20	35	32	20	13	–	–
1250	20	28	19	37	16	–	–
1300	20	28	15	42	15	–	–
1300	23,5	24	10	41	16	9	+
1325	23,5	10	5	51	18	16	+
1325	27	12	2	59	5	22	+

Таким образом, при нитрирующем обжиге кварц-ильменитового концентрата при 1325 °С и расходе сажи 27% в течение 2 ч практически весь титан переходит в нитрид титана. Кроме нитрида титана в продукте содержится значительное количество карбида железа, стекло, кварц и очень небольшие количества металлического железа и аносовита.

Нитрирование аносовита Ti_3O_5 протекает через образование промежуточной фазы — монооксида титана (TiO), который изоструктурен нитриду титана и образует с ним непрерывный ряд твердых растворов состава $\text{TiN}_x\text{O}_{1-x}$. Поэтому было интересно проанализировать содержание кислорода в нитриде титана, полученном при исследуемых условиях.

Состав твердого раствора $\text{TiN}_x\text{O}_{1-x}$ определяли по закону Вегарда по уравнению:

$$x = \frac{(a - 4,1770 \text{ \AA})}{(4,2500 \text{ \AA} - 4,1770 \text{ \AA})},$$

где a — параметр кристаллической решетки нитрида титана, полученного при нитри-

рующем обжиге в условиях эксперимента по пику с индексом (220); 4,2500 и 4,1770 Å — параметры решеток соответственно чистых TiN (карточка № 65-5759 в ATSM) и TiO (карточка № 8-177). Полученные результаты приведены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что с увеличением расхода углерода и с повышением температуры содержание кислорода в твердом растворе уменьшается и при температуре обжига 1325 °С шихты с 27% сажи рассчитанный состав твердого раствора приближается к чистому TiN. Осуществление нитрирующего обжига при 1325 °С приводит к частичному оплавлению поверхности таблетки и образованию на ней корки. Для изучения химического состава фаз в продуктах обжига для образца, полученного при 1325 °С с 23,5% добавки сажи проведен микросондовый химический анализ на ЭДС-спектрометре в точках, указанных на фиг. 7 и в табл. 3. Этот анализ показал, что в стекле присутствует небольшое количество железа и титана. Фаза, содержащая титан (точка 3), видимо, является нитридом титана, присутствие которого установлено данными РФА. Определить

Таблица 2

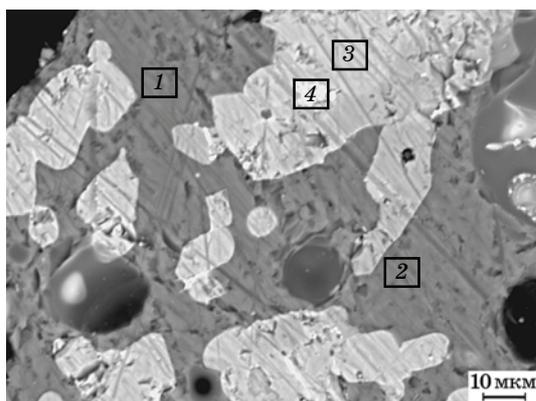
Параметры решетки и расчетные формулы оксинитрида титана, полученного в разных условиях

$t, ^\circ\text{C}$	Расход сажи, %	$d, \text{ \AA}$	$a, \text{ \AA}$	Состав $\text{TiN}_x\text{O}_{1-x}$
1200	20	1,4987	4,2389	$\text{TiN}_{0,85}\text{O}_{0,15}$
1250	20	1,4992	4,2404	$\text{TiN}_{0,87}\text{O}_{0,13}$
1300	20	1,5004	4,2438	$\text{TiN}_{0,91}\text{O}_{0,09}$
1325	23,5	1,5015	4,2469	$\text{TiN}_{0,96}\text{O}_{0,04}$
1325	27	1,5019	4,2480	$\text{TiN}_{0,97}\text{O}_{0,03}$

Примечание: d — межплоскостное расстояние; a — период решетки.

Химические составы фаз
продукта нитрирующего обжига

Точка на фиг. 7	Содержание элемента, мас. %					
	Ti	Si	Fe	Al	K	Ce
1	6,32	34,86	4,22	4,80	3,46	—
2	5,89	34,97	3,99	4,93	3,59	—
3	49,48	—	13,83	1,40	—	—
4	7,59	16,18	18,32	5,17	—	7,78



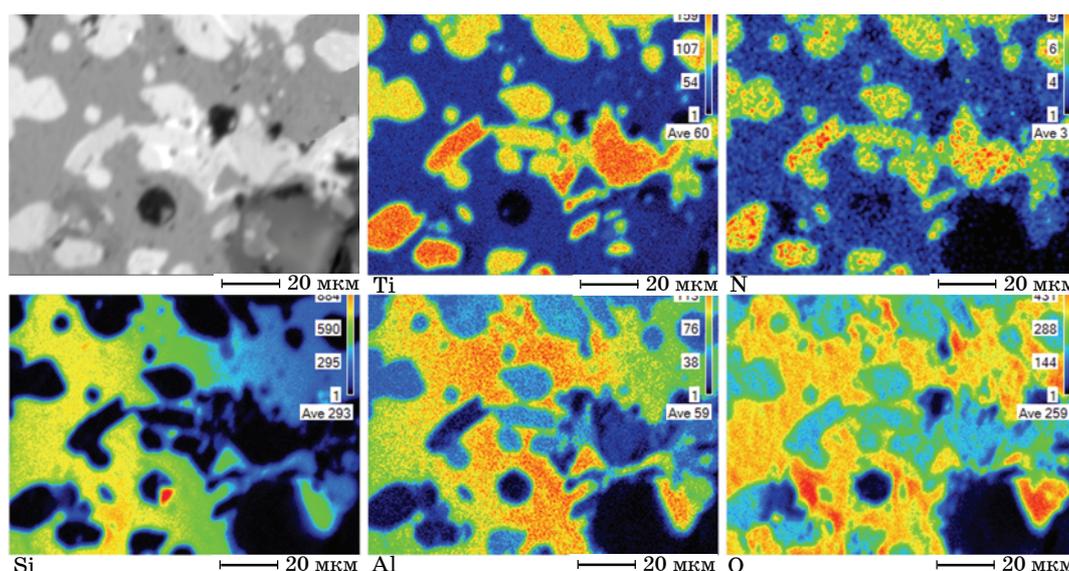
Фиг. 7. Микроструктура продукта, полученного при 1325 °С с добавкой 23,5% сажи: 1, 2 — стекло; 3 — TiN; 4 — фаза, содержащая РЗМ

азот на ЭДС-спектрометре в присутствии титана невозможно, так как оба эти элемента имеют очень близкие значения энергии рентгеновского излучения. Поэтому для анализа азота в этом образце дополнительно проведен анализ на волновом спектрометре (ВДС). Карта распределения титана, азота, кислорода, кремния и алюминия представлена на фиг. 8, на которой видно, что титан и азот располагаются в одной фазе.

В образце, полученном в этих условиях, железо присутствует в основном в виде его карбида (Fe_3C), который распределен по всему объему образца. Размер частиц в среднем составляет 1—10 мкм. В связи с тем, что взаимодействие железа с хлором начинается при температуре 100 °С, а при 200 °С скорость реакции резко возрастает [10], его присутствие в продукте может значительно ос-

ложнить последующий процесс низкотемпературного хлорирования. Поэтому будет необходимо удаление железа и его карбида из продуктов нитрирования. Размер частиц исключает применение физических способов его удаления (в частности электромагнитные). Наиболее эффективным в данном случае может быть гидрохимический способ [11].

В связи с тем, что в магнитной фракции шламов концентрируются РЗМ, непосредственный интерес вызывает их поведение в процессе восстановительного нитрирующего обжига кварц-ильменитового концентрата. В то же время малое содержание РЗМ не позволяет определить форму их нахождения в продуктах обжига с помощью РФА. Для этого потребуются дополнительные исследования. В случае образования нитридов РЗМ при последующем гидрохимическом удалении железа они будут переходить с ним в раствор. Согласно литературным источни-



Фиг. 8. Распределение основных элементов в продукте нитрирующего обжига при 1325 °С и расходе сажи 23,5%

кам [12, 13] нитриды РЗМ обладают малой химической устойчивостью и легко подвергаются гидролизу. Они легко растворяются в кислотах, некоторые из них достаточно легко окисляются на воздухе. Однако взаимодействие оксидов РЗМ с азотом при температурах 1200—1325 °С термодинамически мало вероятно. Согласно источнику [13] взаимодействие оксидов РЗМ с азотсодержащими газами в присутствии восстановителя с образованием нитридов протекает при 1600—1800 °С. Таким образом, при нахождении РЗМ в оксидной форме в продукте нитрирующего обжига при низкотемпературном хлорировании они будут накапливаться в твердом остатке.

Выводы. 1. Исследован процесс восстановительного нитрирующего обжига кварц-ильменитового концентрата из шлама в интервале температур 1200—1325 °С. Показано, что превращение TiO_2 в TiN при обжиге протекает последовательно через образование Ti_3O_5 .

2. Полнота перехода титана в его нитрид достигается при температуре 1325 °С с добавкой не менее 27% сажи с одновременным образованием карбида железа. В этих условиях основными фазами продукта нитрирования являются оксинитрид титана состава $TiN_{0,97}O_{0,03}$, кварц, аморфная силикатная фаза, карбид железа и незначительное количество металлического железа.

3. Полученные данные согласуются с термодинамической оценкой процесса нитрирующего обжига в системе $Fe_2Ti_3O_9-C-N_2$ при 1300 °С. Карбид железа Fe_3C и Fe_m представлены частицами размером 1—10 мкм, распределенными по всему объему продукта. В связи с этим перед проведением низкотемпературного хлорирования продукта нитрирующего обжига потребуется удаление железа гидрохимическими способами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Садыхов, Г.Б. Фундаментальные проблемы обогащения кварц-лейкоксовых песчаников Тимана с получением качественного титанового сырья / Г.Б. Садыхов, К.Г. Анисонян, Ю.В. Заблочкая [и др.] // Титан, 2023. №1. С. 4—20.
2. Садыхов, Г.Б. Минерально-технологические особенности титаносных песчаников Пижемского месторождения / Г.Б. Садыхов, А.Б. Макеев, Д.Ю. Копьев, К.Г. Анисонян, Ю.В. Заблочкая, Т.В. Олюнина, Б.Г. Балмаев // Металлы, 2021. №5. С.117—129. — (G.B. Sadykhov, A.B. Makeyev, D.Y. Kopyev, K.G. Anisonyan, Ju.V. Zablotskaya, T.V. Olyunina, B.G. Balmaev, «Mineralogical and technological features of the titanium-bearing sandstones of the Pizhemskeye deposit». Russian Metallurgy (Metally). 2021. №9. P.1143—1154.)
3. Садыхов, Г.Б. Фундаментальные проблемы и перспективы использования титанового сырья в России / Г.Б. Садыхов // Изв. вузов. Чер. металлургия, 2020. Т.63. №3—4. С. 178—194.
4. Заблочкая, Ю.В. Исследование кинетики автоклавного выщелачивания лейкоксового концентрата щелочными растворами / Ю.В. Заблочкая, Г.Б. Садыхов, Т.В. Гончаренко // Металлы. 2015. №1. С. 3—7.
5. Занавескин, К.Л. Автоклавная переработка кварц-лейкоксового концентрата Ярегского месторождения / К.Л. Занавескин, А.Н. Масленников, Г.С. Дмитриев, Л.Н. Занавескин // Цв. металлы. 2016. №3. С. 49—56.
6. Анисонян, К.Г. Исследования солянокислотного разложения глинистых шламов кремнисто-титановых руд / К.Г. Анисонян, Д.Ю. Копьев, Ю.В. Заблочкая, Т.В. Олюнина, Г.Б. Садыхов // Металлы, 2023. №1. С. 3—8.
7. Adipuri, A. Chlorination of reduced ilvtybn conctynrates and synthetic rutile / A. Adipuri, Li Ya., G. Zhang, O. Ostrovski // Int. J. Mineral Proc., 2011. Is. 3—4. P. 166—171.
8. Макеев, А.Б. Типоморфные особенности минералов титановых руд Пижемского месторождения / А.Б. Макеев // Минералогия. 2016. №1. С.24—49.
9. Пат. RU2062256C1 : МПК C01G23/00, 23/02 Способ получения тетраоксида титана / Мостерт Г.Я., Рорманн Б.Р., Ведлейк Р.Дж., Бакстер Р.Ч. ; заявл. 24.07.1991 ; опубл. 20.06.1996, 13 с.
10. Фурман, А.А. Неорганические хлориды / А.А. Фурман. — М.: Химия, 1980. 416 с.
11. Swanepoel, J.J. Process development for the removal iron from nitride ilmenite / J.J. Swanepoel // University of Pretoria. 2010. 151 p.
12. Рябухин, В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия / В.А. Рябухин, Д.И. Рябчиков. — М.: Наука, 1966. 383 с.
13. Сонгина, О.А. Редкие металлы / О.А. Сонгина. — М.: Металлургия, 1964. 568 с.

УДК 669.046.546

ОБРАЗОВАНИЕ ОТЛОЖЕНИЙ ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРЫ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ГАЗОХОДАХ ПРИ АВТОКЛАВНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ СУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

©2024 г. А.Г. Китай^{1*}, Г.А. Кропачев^{2*}, М.В. Клементьев^{3*}^{1*}Независимый эксперт, Москва

E-mail: arkadiy.kitay@gmail.com

^{2*}Независимый эксперт, Санкт-Петербург^{3*}NIETZ TECHNOLOGIES, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 26 апреля 2023 г.

После доработки 28 сентября 2023 г. принята к публикации 16 октября 2023 г.

Обсуждены физико-химические свойства расплавленной серы и ее аллотропного состава в зависимости от температуры. Проанализированы механизм образования отложений серы элементной в промышленном оборудовании из паров серы с преобразованием различных аллотропов в наиболее устойчивую форму S₈ и схема получения кристаллической элементной серы.

Ключевые слова: расплавленная элементная сера; аллотропы серы; сульфиды.

Российскими пионерами по освоению автоклавной технологии переработки золото-содержащего сырья являются компании «Полиметалл» и «Петропавловск». На предприятиях Покровского автоклавно-гидрометаллургического комплекса (ПАГК) компании «Петропавловск» при переработке золото-содержащих концентратов возникают эксплуатационные проблемы, такие как отложение серы на стенках труб в газоходах и другого оборудования в условиях работы при температурах ниже точки плавления элементной серы (фиг. 1). На фотографии видно, что сера в газоходе осаждается равномерно по всей его окружности и соответственно конденсируется и кристаллизуется. Сера имеет зеленовато-желтый цвет. За ярко-желтый цвет серы отвечает аллотроп S₇, который по данным литературы не присутствует в парах серы и соответственно не конденсируется на поверхности газохода. Более подробно это рассматривается далее в статье. Сера имеет десятки аллотропов от циклических до цепочечных и более сложных молекул, которые значительно различаются по своим физико-химическим свойствам. В большинстве опубликованных статей и монографиях, посвященных окислению сульфидов с образованием элементной серы как промежу-

точного продукта, речь идет только о сере как простом элементе. Сера в зависимости от аллотропного состава может проявлять свойства, отличные от свойств наиболее устойчивой ромбической серы, и ее физико-химические свойства нельзя оценивать как свойства простого элемента. Химические превращения серы происходят главным образом при нагревании. Присутствие разных молекулярных форм в парах серы влияет на их свойства.

Далее в этой статье рассматривается образование элементной серы на указанном выше оборудовании (см. фиг. 1), в том числе с учетом коалесценции и конденсации паров серы. Образование отложений серы в оборудовании может приводить к внеплановым остановкам автоклава и тем самым снижать производительность комплекса. Таким образом, понимание механизма отложения серы — актуальный вопрос гидрометаллургической переработки золото-содержащих концентратов.

Как правило, указанная проблема фиксируется во время плановых остановок оборудования примерно через 4—6 мес после очередного запуска автоклава в работу. Причина отложений элементной серы связана с тем, что в перерабатываемых концентратах на



Фиг. 1. Отложения элементарной серы в газоходе

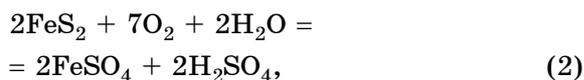
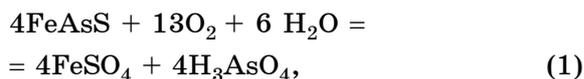
ПАГК содержатся сульфидные минералы — пирит и арсенопирит. Технология, параметры, описание оборудования подробно изложены в статьях [1—3]. В настоящем сообщении авторы сделали попытку решить данную проблему, возникающую на ПАГК.

Структуры пирита и марказита (оба FeS_2) различны. Они содержат дискретные группы S_2^{2-} , в которых атомы серы соединены ковалентной связью, расстояние S—S составляет 0,21 нм (2,10 Å). Арсенопирит (FeAsS), решетка которого имеет меньшую, чем у пирита, симметрию, но все еще основана на его структуре. В сульфидах мышьяка он образует ковалентные связи, в том числе и связи вида —As—As— и —As—S— («гантели»). Дисульфидный анион в элементарной ячейке пирита содержит первую связь сера—сера, необходимую для образования S_8 от HS^- . Как двукратный отрицательный ион S_2^{2-} легко отдает один электрон со своей наиболее занятой молекулярной орбитали, которая имеет антисвязывающий характер [4]. При рассмотрении особенностей золотоносных сульфидов авторы работы [5] выделяют в качестве одного из характерных признаков нестехиометричность состава, выражающаяся в отклонении от идеального отношения

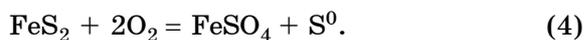
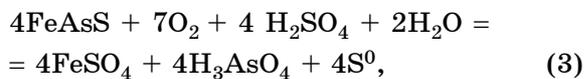
$\text{Fe/S} + \text{As}$ в арсенопирите и пирите, а также As/S в арсенопирите. В подавляющем большинстве образцов золотоносного арсенопирита и пирита отношение $\text{Fe/S} + \text{As} \geq 0,5$, что свидетельствует о дефиците ионов серы и мышьяка. Далее в цитируемых нами работах авторы не отмечали дефицита ионов серы в пирите, с которым проводили исследования. Вероятно, это связано с тем, что опыты проводили не с золотоносными, а с обычными пиритами. Наоборот, при окислении пирита на начальных этапах железо в первую очередь в небольших количествах покидало решетку и переходило в раствор или окислялось на поверхности сульфида. В работе [6] указывается, что с учетом достаточно большого процента примесных атомов формулу арсенопирита было бы более правильно выражать в виде $\text{Fe}_{x1}\text{As}_{x2}\text{S}$, поскольку в образцах варьируется отношение $\text{S} + \text{As/Fe}$ даже в пределах одного месторождения. В статье [7], посвященной изучению арсенопирита Дарасунского месторождения, при определении химического состава кристаллов арсенопирита выявлен избыток серы (недостаток мышьяка) во всех исследованных образцах. Отношение содержаний S/As в минерале колеблется от 1,020 до 1,381. По ранее полученным данным кристаллизация искусственного арсенопирита, обогащенного мышьяком, происходит в более высокотемпературных условиях (свыше 600 °С), в то время как образованию разностей, богатых серой, благоприятствует более низкая температура.

Отношение содержаний серы к мышьяку (S/As), а также рентгенометрические параметры этого минерала находятся в зависимости от температуры кристаллизации. Авторы настоящей статьи не располагают данными о величине отношения содержаний S/As в арсенопирите концентратов, перерабатываемых на ПАГК. Но если отклонения от стехиометрии могут быть такими большими, то формулу арсенопирита надо выражать как предлагает предыдущий автор, что повлечет за собой уточнение реакции окисления арсенопирита и может повлиять на механизм его окисления.

Автоклавное окисление пирита и арсенопирита может протекать по двум параллельным и конкурирующим реакциям, одна из которых заключается в окислении сульфидной серы до сульфат-иона [8]:



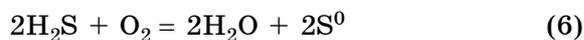
а другая — до элементарной серы:



При увеличении кислотности раствора вскрытие пирита начинается под воздействием серной кислоты:



Образовавшийся сероводород окисляется кислородом:



или

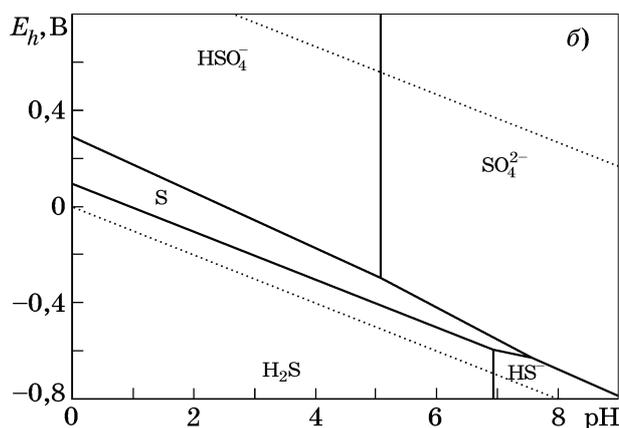
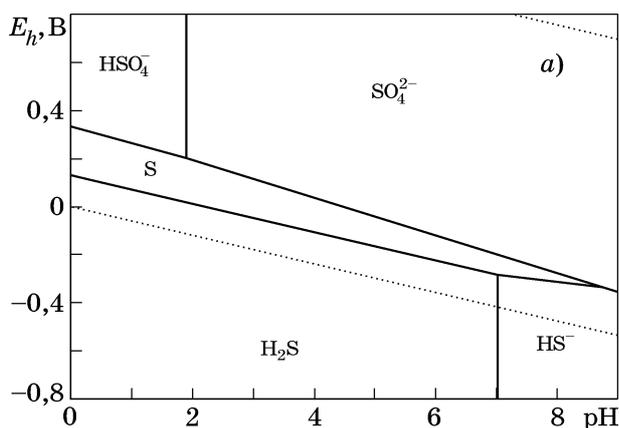


Элементарная сера, образующаяся в реакциях (3)—(6), обозначается как S^0 , чтобы указать степень окисления, равную нулю. Однако крайнее упрощение этих уравнений не позволяет по-настоящему понять химию таких процессов. Образующаяся сера будет состоять в основном из циклических молекул S_8 , которые должны создаваться поэтапно как побочный эффект от молекул-предшественников или ионов. После образования S_8 при температуре ниже точки плавления серы эта форма должна быть преобразована в кристаллы.

Как следует из суммарных реакций (1)—(7), окисление пирита, которого намного больше в исходном концентрате, чем арсенопирита, вызывает подкисление раствора во всех секциях автоклава. Окисление арсенопирита в кислых растворах не способствует непосредственно повышению кислотности раствора, но приводит к увеличению концентрации сульфат-ионов в растворе. При окислении дисульфида серы из пирита с образованием сульфата дисульфид-ион теряет семь электронов. Этот процесс — один из самых сложных для понимания механизма окисления сульфидных минералов наряду с процессом образования ромбической элементарной

серы, состоящей из циклических молекул серы, в каждой из которых по восемь атомов серы. В процессе окисления атомы серы должны претерпеть несколько промежуточных состояний. Основные реакции процесса окисления пирита и арсенопирита протекают с образованием осадков железа, мышьяка и сульфатов. Процесс окисления, захватывая серу, не затрагивает Fe^{2+} в минерале, поскольку железо переходит в раствор в такой же валентности. Расплав элементарной серы, образующейся в пульпе (реакция (4)), является индикатором недостатка кислорода для протекания суммарной реакции (2). В этом случае в пульпе или на поверхности сжимающегося ядра исходной частички пирита будет образовываться пленка полисульфидов, которую будет обволакивать пленка расплавленной серы. Ее толщина из-за большой скорости окисления будет очень маленькой, и она в том числе и по этой причине не будет препятствовать дальнейшему окислению пирита. Избежать образования расплава серы в непрерывном режиме окисления сульфидов в заводских условиях затруднительно. Осуществить это проще в периодическом режиме.

Автоклавный процесс протекает при температуре 210—230 °С и парциальном давлении кислорода 0,5—0,7 МПа. Расплав элементарной серы, если и образуется в автоклаве, то в минимальных количествах. В статье [9] указано, что степень перехода серы в элементарное состояние из пирита и арсенопирита при повышении температуры от 110 до 180 °С снижается с 30—40 до 5—10% количества окисленной серы. Если при 180 °С переход в элементарную серу составляет 5—10%, то при температуре 220—230 °С ее извлечение близко к нулю, но это не означает, что в первых секциях автоклава ее содержание не может оцениваться данными первого уровня, как и количество неразложившегося пирита или арсенопирита. Элементарная сера в пульпе находится в динамическом состоянии. При окислении сульфидов образуются аллотропы серы, которые затем разрываются с образованием цепочечных молекул серы и далее они окисляются до сульфат-иона. Наличие жидкой элементарной серы в пульпе сопровождается переходом части серы в газовое пространство автоклава в виде паров.



Фиг. 2. Диаграммы E_h -рН равновесных соотношений устойчивости элементарной серы и серусодержащих форм в водных растворах при 25 °С (а) и при 230 °С (б) [10]

На диаграммах E_h -рН (фиг. 2) [10] видно, что равновесными формами для системы сера—вода при 25 и 230 °С являются: H_2S , HS^- , HSO_4^- , SO_4^{2-} . С увеличением рН область стабильности элементарной серы сужается. С повышением температуры область стабильности серы сдвигается немного в сторону более низких значений рН и более низких потенциалов. Следует отметить, что в условиях автоклавного окисления серусодержащих концентратов при $pH < 1$ и значении $E_h > 250$ мВ термодинамически элементарная сера может существовать даже при температурах 230 °С.

По результатам многочисленных исследований и из промышленной практики автоклавного окисления ведение процесса при температурах ниже 180 °С неизбежно приводит к образованию элементарной серы, которая находится в твердой фазе пульпы. Разложение пирита сопровождается выделением некоторого количества элементарной серы. В том числе по этой причине автоклавные процессы переработки пиритных концентратов, когда получение элементарной серы нежелательно, ведут при температурах выше 190 °С. К моменту выгрузки пульпы из автоклавов разложение сульфидов практически полное (99%), и почти вся сера окисляется до сульфатной.

Знание аллотропного состава серы и происходящих с ним изменений на отдельных стадиях превращения сульфидов в элементарную серу — необходимое условие для понимания процесса образования ее отложений на стенках труб в оборудовании автоклавов.

По мнению авторов работы [11] в литературе появляется все больше доказательств,

что процесс окисления пирита — это совокупно протекающие реакции разного типа, пути реализации которых можно обобщить следующим образом:

1) тиосульфатный путь (окисление на поверхности с формированием поверхностной структуры $Fe-SSO_3$, которая может высвобождаться в виде либо тиосульфата, либо сульфита/сульфата);

2) сульфид-полисульфидный путь (вероятно, более распространен в моносульфидных минералах); высвобождение сульфида или полисульфида может быть связано с первым путем или быть независимым, в частности, при особенностях поверхности;

3) фотохимически или через дефекты управляемый путь (образование фотохимических электронно-дырочных пар влияет на первоначальную реактивность пирита через взаимодействие с поверхностной водой (нуклеофильная атака) с последующим окислением серы OH^\cdot ; наличие дефектов поверхности приводит к появлению псевдодырок (поверхностный недостаток электронов)).

Отметим, что подобных взглядов придерживаются специалисты, работающие в области биовыщелачивания. В статье [12] указывается, что биовыщелачивание развивается под действием двух косвенных механизмов: через тиосульфат или полисульфиды и серу.

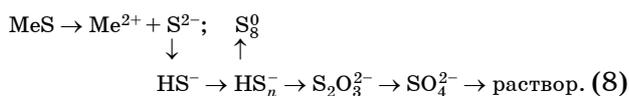
В настоящее время используются две основные теории образования элементарной серы в случае растворения сульфидов: в результате формирования полисульфидных слоев на поверхности сульфидов в ходе твердофазных реакций; в результате первоначальной атаки протонами с образованием сероводо-

рода, при последующем окислении которого выделяется элементарная сера. В этом случае после ряда промежуточных реакций также образуются полисульфиды, которые в ходе переосаждения могут сформироваться на поверхности сульфидов.

Окисление сульфидов металлов — многостадийный процесс, включающий образование промежуточных соединений. Окислительное растворение сульфидов металлов может быть химическим и электрохимическим. При химическом растворении окисление происходит в растворе, а при электрохимическом — на поверхности сульфида. Элементарная сера может образовываться в обоих вариантах.

Высокая температура и кислотность раствора в автоклавах ПАГК (H_2SO_4 50—60 г/л) могут способствовать протеканию первой стадии кислотного растворения, когда происходит разрыв связи в кристаллической решетке сульфидов и взаимодействие сульфидной серы с протонами.

Превращение серы при химическом растворении протекает по схеме [13]:



Большинство опубликованных работ по окислению пирита и арсенопирита выполнено с разными окислителями в широком диапазоне температур и других показателей процесса, что затрудняет задачу интерпретации полученных результатов. Более или менее ясно, что в большинстве механизмов окисления сульфидов предшественником образования элементарной серы являются ионы полисульфидов вне зависимости от механизма окисления сульфидов — через образование сероводорода или по электрохимическому пути. В статье [14] указывается, что окисление пирита — электрохимический процесс, который состоит из трех стадий: катодная реакция, электронный перенос и анодная реакция. Каждую стадию авторы [14] обсуждают отдельно и приводят химические реакции образования S^0 , чтобы указать степень окисления, равную нулю.

Механизм окисления пирита был достаточно широко изучен, но данные, посвященные механизму образования элементарной серы, и данные о ее аллотропах, которые имеют необычную молекулярную структуру, за-

висящую от температуры, в литературе практически отсутствуют. Химические превращения серы происходят главным образом при нагревании, в том числе и при температуре 230 °С. Сера без участия других реагентов образует большой ряд молекул. Существует рекордно много форм аллотропов серы — от нескольких десятков циклических молекул до полимерных (цепочечных и более сложных), которые обладают разными физико-химическими свойствами. В жидком и парообразном состояниях в зависимости от температуры молекула может содержать разное число атомов и это необходимо учитывать в рассматриваемой нами проблеме. Практически во всех опубликованных статьях и монографиях, посвященных окислению сульфидов и в том числе пирита с образованием элементарной серы, речь идет только о сере как простом элементе. В литературе по аллотропам серы — ситуация намного более сложная. В нашей статье мы старались использовать наиболее достоверные данные по этому вопросу, а именно физико-химические закономерности аллотропов серы.

Согласно молекулярной теории аллотропии свойства серы определяют два основных фактора, из них первый — молекулярный (различие в числе и способе соединения атомов в молекулы), а второй учитывает разницу в способах ассоциации молекул в твердом состоянии [15]. Ниже приведены физико-химические данные об аллотропах серы

Температура плавления ромбической серы равна 112,8 °С, а моноклинной — 119,3 °С. В обоих случаях образуется легкоподвижная желтая жидкость. В точке плавления жидкая сера — это смесь в основном циклической серы и восьмиатомных цепочек серы. При температуре ниже 160 °С вязкая жидкая сера содержит некоторые элементы длинных цепей. В области температур 159—165 °С рост флуктуации энергии приводит к изменению молекулярной структуры: в некоторых кольцах S_8 начинают разрываться связи S—S. Расплав при температурах от точки плавления до 159 °С представляет собой смесь циклической серы и ее коротких неразветвленных цепей. При температуре около 160 °С сера темнеет; ее вязкость повышается, и при температуре выше 200 °С расплавленная сера становится темно-коричневой и вязкой, как смола. Вязкость серы при

Известные молекулярные формы серы и их энергия связи в твердом (т.), жидком (ж.) и газообразном (г.) состояниях [20]

Число атомов в молекуле	Способ соединения атомов в молекуле		Энергия связи, эВ
	цепи	циклический	
1	г.	—	—
2	г.	—	4,37
3	ж., г.	(г.)	2,42
4	ж., (г.)	(г.)	2,52
5	ж., (г.)	(т.), (г.)	2,60
6	—	(т.), (ж.)	2,73
7	—	(т.), (ж.)	н.д.
8	—	т., ж., г.	2,74
9	—	т., (ж.), г.	н.д.
10	—	т., (ж.), г.	н.д.
11	—	т., (ж.), г.	н.д.
12	—	т., (ж.), г.	2,74
18	—	т.	2,74
20	—	т.	2,74
Полимеры	—	(т.), (ж.)	н.д.

Примечание. Скобки указывают на то, что структура (тип молекулы) точно не установлена.

нагревании от 159 до 190 °С возрастает, так как в расплаве повышается концентрация полимерной серы. Возникающие ее фрагменты объединяются с образованием длинных цепей из нескольких сотен тысяч атомов серы. Дальнейшее нагревание расплавленной серы (выше температуры 190 °С) ведет к частичному разрыву цепей и жидкость снова становится более подвижной. В обзорной информации [16] приведен график зависимости вязкости, удельного сопротивления, диэлектрической проницаемости жидкой серы и ее межфазного натяжения на границе с водой. Результаты по изменению вязкости расплава серы в зависимости от температуры повторяют приведенное выше. Такое поведение серы авторы [16] объясняют разрывом кольцевых молекул S₈ с образованием цепей с некомпенсированными зарядами. Усредненный состав жидкой серы при температуре 220 °С следующий: 32% цепочечная сера, 62% циклическая сера S₈ и 5,0% S₄ (далее этот состав будет уточнен). Наличие коротких нестабильных цепочек является причиной необычно высокой химической активности серы. При температуре около 190 °С ее вязкость примерно в 9000 раз больше, чем при 160 °С.

При достижении температуры 444,6 °С расплавленная сера закипает. Сера обладает ярко выраженной способностью возгоняться. Согласно общим физическим представлениям в парах серы не могут присутствовать макромолекулы серы. В зависимости от температуры и давления в парах содержатся молекулы, имеющие от 2 до 12 атомов серы. Парообразная сера также состоит из нескольких равновесных форм, из которых наиболее достоверны S₈, S₆, S₄ и S₂. В зависимости от температуры парциальное давление компонентов смеси следующее, Па: при 200 °С $p_{S_8} = 0,233 \cdot 10^3$; $p_{S_6} = 0,699 \cdot 10^2$; $p_{S_2} = 0,274$; при 250 °С $p_{S_8} = 0,111 \cdot 10^4$; $p_{S_6} = 0,478 \cdot 10^3$; $p_{S_2} = 0,436 \cdot 10^1$ [17—19]. В монографии [20] приведены данные о молекулярных формах серы и их энергия связи в твердом (т.), жидком (ж.) и газообразном (г.) состояниях серы (табл. 1), а также данные по давлению и составу пара серы (табл. 2), которые в целом совпадают с теми, что приведены выше.

По данным [21] в интервале температур 159—400 °С пар серы состоит в основном из молекул S₆ (60—70%) и S₈, S₇, S₅ (30—40%), что несколько противоречит данным табл. 2.

В статье [22] приведен обширный и фундаментальный материал по физико-химическим свойствам жидкой серы. Отмечается, что в том числе и в точке плавления расплав содержит гомоциклические кольца из 6 и по меньшей мере 35 атомов, причем молекулы S₈ — основной их компонент, а также полимерную жидкую серу (S₁), которая становится основным компонентом только при температуре выше 170 °С. Полимер, вероятно, состоит из очень больших колец при температурах ниже 157 °С, но выше этой температуры дополнительно образуются очень длинные цепочки.

На фиг. 3 представлена зависимость массовой доли компонентов в жидкой сере от температуры в диапазоне ее значений 116—387 °С по данным [22].

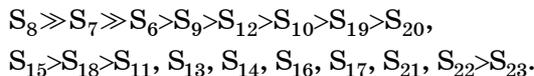
Видно, что содержание серы S₈ уменьшается с 93,6% при 116 °С через 83,4% при 159 °С до 50,7% при 269 °С. Далее следует небольшое увеличение ее содержания до 56,3% при 387 °С. Одновременно содержание полимера увеличивается с 0,2% при 116 °С через 3,0% при 159 °С до максимума 39,9% при 243 °С с последующим небольшим снижением до 33,9% при 287 °С. Из всех колец, растворимых в CS₂, концентра-

Таблица 2

Давление, Па, и состав пара серы по данным Брауна, Питера и Невелинга из работы [20]

$t, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{общ}}$	P_{S_2}	P_{S_4}	P_{S_6}	P_{S_8}
120	4,319	$3,866 \cdot 10^{-4}$	$1,013 \cdot 10^{-3}$	1,066	3,253
140	$1,453 \cdot 10^1$	$2,133 \cdot 10^{-3}$	$5,465 \cdot 10^{-3}$	3,466	$1,106 \cdot 10^1$
160	$4,426 \cdot 10^1$	$1,040 \cdot 10^{-2}$	$2,000 \cdot 10^{-3}$	$1,146 \cdot 10^1$	$3,279 \cdot 10^1$
180	$1,184 \cdot 10^2$	$4,399 \cdot 10^{-2}$	$1,066 \cdot 10^{-1}$	$2,999 \cdot 10^1$	$8,824 \cdot 10^1$
200	$2,826 \cdot 10^2$	$1,600 \cdot 10^{-1}$	$3,732 \cdot 10^{-1}$	$7,332 \cdot 10^1$	$2,093 \cdot 10^2$
220	$6,132 \cdot 10^2$	$5,332 \cdot 10^{-1}$	1,186	$1,640 \cdot 10^2$	$4,479 \cdot 10^2$
240	$1,225 \cdot 10^3$	1,600	3,333	$3,372 \cdot 10^2$	$8,824 \cdot 10^2$
260	$2,293 \cdot 10^3$	4,266	7,332	$6,518 \cdot 10^2$	$1,629 \cdot 10^3$
280	$4,026 \cdot 10^3$	$1,080 \cdot 10^1$	$2,133 \cdot 10^1$	$1,186 \cdot 10^3$	$2,807 \cdot 10^3$
300	$6,718 \cdot 10^3$	$2,533 \cdot 10^1$	$4,666 \cdot 10^1$	$2,039 \cdot 10^3$	$4,612 \cdot 10^3$
320	$1,076 \cdot 10^4$	$5,599 \cdot 10^1$	$9,998 \cdot 10^1$	$3,359 \cdot 10^3$	$7,238 \cdot 10^3$
350	$2,027 \cdot 10^4$	$1,680 \cdot 10^2$	$2,773 \cdot 10^2$	$6,505 \cdot 10^3$	$1,333 \cdot 10^4$
380	$3,579 \cdot 10^4$	$4,532 \cdot 10^2$	$7,198 \cdot 10^2$	$1,164 \cdot 10^4$	$2,378 \cdot 10^4$
420	$6,990 \cdot 10^4$	$1,466 \cdot 10^3$	$2,133 \cdot 10^3$	$2,345 \cdot 10^4$	$4,286 \cdot 10^4$
460	$1,262 \cdot 10^5$	$4,239 \cdot 10^3$	$5,679 \cdot 10^3$	$4,376 \cdot 10^4$	$7,249 \cdot 10^4$
500	$2,139 \cdot 10^5$	$1,058 \cdot 10^4$	$1,300 \cdot 10^4$	$7,593 \cdot 10^4$	$1,156 \cdot 10^5$
540	$3,443 \cdot 10^5$	$2,450 \cdot 10^4$	$2,810 \cdot 10^4$	$1,210 \cdot 10^5$	$1,706 \cdot 10^5$

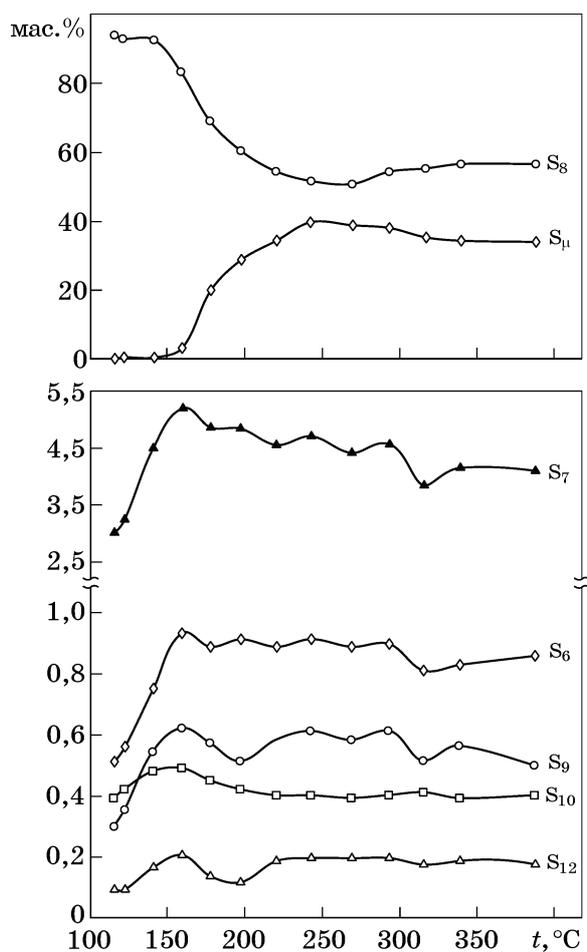
ция S_8 , конечно, самая высокая; на втором месте находится сера S_7 , концентрация этого аллотропа сначала увеличивается с 3,1% при 116 °С до 5,2% при 159 °С, но далее следует снижение содержания при более высоких температурах как следствие уменьшения концентрации S_8 . При 159 °С порядок уменьшения концентрации колец следующий:



Фактически, во всем диапазоне температур существует равновесие между небольшими молекулами циклического мономера и полимерными молекулами серы разных молекулярных размеров и типов (колец и цепей). Таким образом, при определенной температуре молекулы не претерпевают спонтанной и полной полимеризации, а происходят только реакции с дополнительным образованием полимера при повышении температуры выше 157 °С. Поскольку коммерческие образцы серы готовятся из жидкой серы,

неудивительно, что они всегда содержат от 0,10 до 0,56% S_7 , т.е. аллотроп, который, кстати, отвечает за ярко-желтый цвет этих образцов, в то время как чистый аллотроп S_8 , полученный перекристаллизацией коммерческих образцов из органических растворителей, является зеленовато-желтым. Поскольку процедуры закалки и экстракции могут изменить молекулярную идентичность полимера, удобно использовать два разных обозначения для полимера, растворенного в расплаве (S_1), и для выделенного продукта (S_m). Полимер S_1 представляет собой смесь больших колец и длинных цепей при температурах выше 159 °С. Молекулярная природа S_1 и S_m неоднократно оспаривалась; в некоторых из более ранних работ полагалось, что полимерная сера (S_1) представляет собой смесь больших колец, тогда как в других работах ее описывали как цепеобразную макромолекулу.

Во многих работах показано, что физические свойства жидкой серы резко изменяются даже при небольших концентрациях при-



Фиг. 3. Температурная зависимость концентраций в жидкой сере S_8 , полимера S_{11} , а также серы S_7 , S_6 , S_9 , S_{10} и S_{12}

месей или легирующих добавок. Эти легирующие добавки вступают в химическую реакцию с элементарной серой при температурах жидкости и, следовательно, изменяют состав и, в частности, длину цепи полимерной серы. Это одна из причин того, что исследования свойств серы следует проводить только с образцами чрезвычайно высокой чистоты. При нагревании до 200 °C образца серы, содержащего 0,038% нефти и 0,05% H_2SO_4 , образуется сероводород, который оказывает заметное влияние на химическое равновесие в жидкой сере, снижая вязкость в диапазоне 160—230 °C до менее чем 4 Па·с (40% равновесия). Температура замерзания серы также понижается за счет H_2S . Серная кислота не оказывают влияния на вязкость жидкой серы. Воздействие мышьяка более сложное. Этот элемент добавляют в виде As_2S_3 с последующими нагреванием до 400 °C для гомогенизации и охлаждением до температуры плавления. Максимальная вяз-

кость этих расплавов снижается примерно на порядок величины, если добавить 0,25—1,5% мышьяка, но увеличение вязкости начинается при гораздо более низких температурах по сравнению с чистой серой.

Подробные результаты по температуре плавления серы, представляющей собой смесь указанных выше аллотропов серы, содержатся в статье [23]. Например, температура плавления циклогептасеры (S_7^0) — аллотропа, которой по содержанию в расплаве при 220 °C занимает третье место, а при 159 °C — второе, составляет 39 °C. Это указывает на то, что расплав серы в газоходах и самоиспарителях низкого давления (СНД, температура 90 °C) пока не произойдет ее трансформация в наиболее устойчивую ромбическую серу будет содержать «клейкую» серу в виде S_7^0 , которая будет способствовать прилипанию серы к поверхностям труб. Как следует из приведенных результатов, наличие сероводорода и мышьяка в пульпе ПАГК может повлиять на физико-химические свойства аллотропов серы.

При рассмотрении результатов нужно сделать одно уточнение. В автоклаве мы имеем дело с неравновесным состоянием расплава серы, в отличие от выше приведенных данных, полученных для равновесных условий, когда в циклических молекулах разрываются связи S—S, образуются цепочечные молекулы, которые вновь соединяются в циклические. Уменьшение длины цепи ведет к соответствующей радикализации молекул серы, что, в свою очередь, вносит существенный вклад в рост химической активности серы при повышении температуры. Неравновесное состояние расплава серы в автоклаве связано в том числе с тем, что цепочечная сера с ненасыщенной электронной структурой, обладая высокой химической активностью, будет окисляться с высокой скоростью, а циклические молекулы не окисляются [24]. При окислении цепочечных молекул серы в автоклаве равновесие в расплаве сдвигается в сторону увеличения доли циклических молекул. Забегая вперед, важно отметить, что влияние последних на отложение серы в оборудовании значительно. Этот вопрос требует дополнительного изучения.

Краткий анализ этих результатов показывает следующее:

- сера в расплавленном и парообразном состоянии обладает сложным составом, так

как в этих состояниях существуют молекулы серы разного вида;

- несмотря на низкое давление паров расплавленной серы при рабочей температуре в автоклаве и, соответственно, низкое парциальное давление ее паров в абгазе автоклава, они будут компонентом абгаза, который попадает в газоход, т.е. при последующей их конденсации будет образовываться жидкая элементная сера;

- сера в зависимости от аллотропного состава может проявлять свойства, отличные от свойств наиболее устойчивой ромбической серы; физико-химические свойства серы нельзя рассматривать как свойства простого элемента.

Оценивая экспериментальные данные по физико-химическим свойствам элементной серы и ее аллотропов, полученных в равновесных условиях, для задачи их применения к сере, образующейся в процессе автоклавного выщелачивания сульфидных концентратов и находящейся в неравновесных условиях, при рассмотрении ее осаждения в газоходах важно понять, насколько их экстраполяция справедлива. Результаты из литературных источников получены при плавлении чистой элементной серы, т.е. они могут отличаться от данных о поведении серы в автоклаве.

В работе [25] указывается, что аллотроп серы, образовавшийся при растворении халькопирита в среде, содержащей железо, был растворим в четыреххлористом углероде и сероуглероде. Однако аллотроп, образовавшийся при окислительном растворении методом хроматографии в электрохимических исследованиях, был нерастворим в сероуглероде. Важно отметить, что структура циклических аллотропов серы оказывает большое влияние на ее реакционную способность [17]. Скорость реакции S_6 с трифенилфосфином в среде бензола при температуре $7,35^\circ\text{C}$ в 25,3 раза выше скорости аналогичного взаимодействия S_8 . Скорость реакции полимерной серы с трифенилфосфином оказалась столь большой, что ее не удалось измерить. Считается, что повышенная пористость элементной серы, образующейся в системах с хлоридом железа, ответственна за усиленное растворение халькопирита по сравнению с наблюдаемым растворением в системах с сульфатом железа при тех же концентрации железа и потенциале растворения. В статье [26] приве-

дены результаты исследования механизма и кинетики растворения пирита в растворе азотной кислоты. Эксперименты проведены при разных температурах ($25\text{--}85^\circ\text{C}$), концентрациях азотной кислоты ($1\text{--}4\text{ M}$), размерах частиц пирита ($53\text{--}212\text{ мкм}$) и скоростях перемешивания. Твердый остаток анализировали с использованием методов SEM, XRD и рамановской спектроскопии. Все методы анализа подтвердили образование серы при растворении пирита. Интересно, что в процессе растворения образовалась сера двух видов: S_8 и S_6 (выявлено с помощью рентгеновской очистки по Ритвелду; при этом на наличие серы S_7 не указывается).

В статье [27] выполнены термодинамические расчеты, отражающие влияние дисперсности на температуру плавления серы. Расчеты показали, что при диаметре частицы $<200\text{ нм}$ температура плавления снижается на 2°C , а для частиц 20 нм — на 20°C по сравнению с температурой плавления ромбической серы. Концентрат, который идет в переработку, имеет медианное значение крупности порядка 10 мкм . В этом случае элементная сера, которая может образоваться и окисляться, вполне может иметь размеры пленки (или капель) порядка 200 нм (или $0,5\text{ мкм}$).

В статье [28] подробно изложены результаты водного окисления пирита, которые указывают, что при этом получается сульфат двухвалентного железа. Однако другие продукты, такие как элементная сера, полисульфиды, сероводород, гидроксид железа, оксиды железа, также могут образовываться. Предполагается также, что встречаются промежуточные виды, такие как тиосульфат, сульфит, политионаты. В статье обсуждается окисление пирита в атмосферных условиях. Нам особенно заинтересовала ссылка авторов [28] на статью, в которой указывается, что окисление пирита может влиять на гидрофобность или гидрофильность поверхности его частиц, а следовательно, и на взаимодействие с коллекторами при флотации. Гидрофобность или гидрофильность поверхности частиц пирита, по нашему мнению, может влиять не только на взаимодействие с коллекторами, но и на процесс окисления пирита. Расплавленная элементная сера хорошо смачивает гидрофобные поверхности и не смачивает гидрофильные поверхности. Другими словами, если пирит, который содер-

жится в большом количестве в концентрациях, перерабатываемых на ПАГК, в процессе окисления будет обладать гидрофобной поверхностью, то пленка расплавленной серы, которая будет на нем образовываться, послужит препятствием для его контакта с кислородом, т.е. процесс окисления замедлится. В случае гидрофильной поверхности пирита расплавленная сера, по-видимому, будет образовывать капли, так как в этом случае поверхность расплавленной серы, которая соприкасается с гидрофильной средой, будет минимальная.

Таким образом, состав раствора при выщелачивании концентрата влияет на аллотропный состав и текстуру элементной серы и физико-химические свойства расплава. Приведенные результаты указывают на различие физико-химических свойств чистой расплавленной серы и полученной в автоклаве, но, по-видимому, тенденция поведения будет как у чистой серы. Интерпретация процессов конденсации и кристаллизации ромбической серы в указанном выше оборудовании требует учета и знания физико-химических свойств серы и ее аллотропного состояния.

В статье [29] приведены результаты исследования окисления элементной серы в присутствии воды в диапазоне температур 125—230 °С. Авторы приводят график Аррениуса ($\lg V - 1/T$), из которого следует, что в этом интервале температур на кривой можно выделить три участка: в интервале 125—160 °С преобладает сера S_λ (порядка 90% ее циклических молекул); такая же область наблюдается в интервале температур 175—230 °С, а в интервале 160—175 °С циклические молекулы начинают интенсивно разрываться с образованием S_μ (цепочки S_8). На основе полученных результатов сделаны выводы, что имеются две главные области, в которых активность S_λ и S_μ явно различается. В статье [30] приведены итоги исследований взаимодействия элементной серы с водой при температурах 180—250 °С. Авторы указывают, что неожиданным результатом явилось то, что отношение поверхности взаимодействия к массе раствора входит в уравнение в степени $1/2$, а не в первой степени. При температурах опытов, как указывают авторы [30], сера состоит по крайней мере из двух полиморфных модификаций с резко разными свойствами.

Отмеченная выше зависимость может стать более понятной, если предположить, что растворяется в основном пластическая (полимерная) сера S_μ . Молекулы сероводорода, в свою очередь, понижают концентрацию молекул S_μ в жидкой сере, что приводит к снижению скорости ее растворения. Авторы работы [31] предполагают, что ускорение окисления серы элементной при температурах выше 403 К связано в том числе с уменьшением относительного количества колец S_8 . Приведенные результаты подтверждают наше предположение, что тенденции изменения физико-химических свойств серы, полученной в ходе окислительного выщелачивания концентрата, соответствуют физико-химическим свойствам чистой серы в результате ее плавления.

Физико-химические свойства серы, полученной в ходе окислительного выщелачивания концентрата, и равномерная ее кристаллизация по всей окружности внутри газохода автоклава свидетельствуют об образовании серного налета из ее паров. Для оценки количества осаждающейся серы из паров в качестве исходных данных по температуре, расходу и составу абгаза автоклава приняты проектные данные. Давление и состав пара серы для абгаза автоклава принято по следующим данным, пересчитанным на проектную температуру 230 °С. Параметры абгаза автоклава: температура 230 °С, расход газа 2400 $\text{м}^3/\text{ч}$, в том числе, $\text{м}^3/\text{ч}$: кислород 567, азот 116, углекислый газ 115, водяной пар 1602. Давление, Па, и соотношение содержаний компонентов пара серы в абгазе автоклава при температуре 230 °С: $p_{\text{общ}} = 919,1$, $p_{S_2} = 1,067$, $p_{S_4} = 2,260$, $p_{S_6} = 250,6$, $p_{S_8} = 665,150$. При оценке массы компонентов в парогазовой смеси (ПГС) автоклава сделано допущение, что для описания свойств и поведения кислорода, азота, углекислого газа и паров серы в автоклаве допустимо использование модели идеального газа.

Так как для температуры 230 °С доля серы в виде S_8 составляет >72%, а S_6 >27% (суммарно >99%), оценочный расчет выполнен для серы, присутствующей в ПГС в виде S_8 .

Среди компонентов пара серы не указан аллотроп S_7 , но в данном случае это не имеет значения, поскольку нас больше интересует общее давление расплавленной серы ($p_{\text{общ}}$), однако при обсуждении трансформации аллотропов расплавленной серы в самую

Расчетные данные по компонентам ПГС автоклава при температуре 230 °С

Компонент абгаза и параметров	Давление компонента в автоклаве, кПа	Объем компонента ПГС на выходе автоклава при нормальных условиях, м ³ /ч	Количество компонента	
			кмоль/ч	кг/ч
Водяной пар	2798	1602	71,52	1287,3
Неконденсируемые газы, всего	599,08	798	—	—
Пары серы	0,92	0,53	0,023	6,0*
<i>P</i> _{общ}	3398,00			

*Масса рассчитана для серы в форме S₈ (масса других аллотропов серы, кг/ч: 4,5 для S₆, 3,0 для S₄; 1,5 для S₂).

устойчивую молекулу S₈ подразумевается, что она (S₇) присутствует.

Результаты оценочного расчета (табл. 3) показали, что при проектных параметрах работы автоклава с его абгазом может выводиться до 6 кг/ч элементной серы. Если принять во внимание возможность окисления в ПГС автоклава элементной серы кислородом, то выход серы может быть существенно меньше. До каких значений он снизится, прогнозировать сложно, слишком много факторов может оказывать на это влияние. Отмечая снижение отложений элементной серы в газоходе, мы имели в виду, что в реакции будет вступать не кристаллическая твердая сера, а ее аллотропы. В твердом состоянии сера сравнительно инертна, но при нагревании становится химически активной. Выше 159 °С происходит разрыв восьмичленных колец на бирадикалы ·S·, наличие которых может являться причиной снижения отложений серы. Химически активные концы цепей с неспаренными электронами объясняют высокую активность серы при ее окислении. Взаимодействие бирадикальных цепей серы с кислородом с образованием оксида



и далее сульфат-иона SO₃⁻ не отражает механизм этой реакции, так как не понятно, как происходит отрыв одного атома серы от цепочки серы и нет данных по кинетике окисления аллотропов серы в газовой фазе. В литературе описывается предположение, как происходит гидролиз серы при взаимодействии с циклическими молекулами серы, который, по-видимому, можно распространить и на цепочечную серу. По мнению авторов

работы [31] гидроксил-ион как сильный нуклеофильный агент может разрывать кольца S₈ в гомогенной среде и вследствие этого вызывать гидролитическую реакцию:

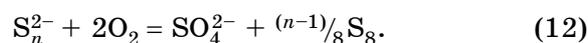


Реакцию (10) следует понимать как воздействие на каждую связь S—S кольца. Образующийся промежуточный гидрат серы (HSOH, или S·H₂O) распадается по схеме



Образующийся ион SO₃²⁻ способен взаимодействовать как с кольцами серы, так и с гидратом (S·H₂O) с получением иона S₂O₃²⁻. Таким образом OH⁻-группы инициируют гидролитическое расщепление колец серы и сдвигают равновесие реакции (10) вправо.

Аллотропы серы образуются в результате окисления полисульфидов в первых секциях автоклава и затем окисляются до сульфат-иона в последующих секциях по реакции:

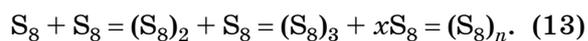


Капли жидкой серы, образующиеся по реакции (12) в пульпе, будут содержать в основном циклические аллотропы серы, которые не успели превратиться в цепочечные формы и не окисляются. Понятно, что описать в полной мере протекающие в автоклаве физические и химические процессы, происходящие с жидкой серой, не представляется возможным.

Поскольку молекулы серы, содержащиеся в парах серы, гидрофобные, т.е. имеют тенденцию, не испытывая воздействия гидрофильной фазы, к осаждению на гидрофобной

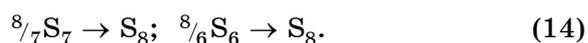
поверхности газохода и тем самым уменьшают поверхность контакта с гидрофильной средой. В дальнейшем гидрофобные молекулы осаждаются на гидрофобной молекуле серы. При охлаждении паров серы все вышеупомянутые молекулы серы, которые содержатся в ее парах при 230 °С, обладают разной стабильностью, т.е. с разной скоростью нестабильные аллотропы серы переходят в стабильное состояние S₈. Этот процесс может занимать какое-то время.

Гидрофобная молекула S₈ способна образовывать димеры, тримеры и т.д., а в конечном счете кластеры, общая площадь поверхности которых меньше, чем сумма молекулярных поверхностей отдельных молекул. Этот процесс обусловлен гидрофобным взаимодействием и является первым этапом в процессе осаждения элементной серы в газоход. После образования S₈ данная форма должна претерпеть преобразование в кристаллы правильной формы по схеме:



Кластер (S₈)_n вырастет не только из молекул S₈, он может включать молекулы S₆ и другие гидрофобные молекулы, которые содержатся в парах серы. По мере роста этого субмикроскопического скопления образуется жидкоподобная «липкая» частица серы, которая будет выполнять роль клеящей и липкой массы.

Аллотропы будут трансформироваться в циклооктосеру по следующему уравнению [32]:



Как указано выше, из серы, образующейся в результате окисления, сначала формируются жидкие капли, которые растут как за счет включения все большего количества молекул S₈, так и в результате объединения с другими каплями. При этом жидкая сера частично испаряется, а парциальное давление ее паров будет определяться температурой процесса. Количество элементной серы в газовой фазе автоклава будет зависеть от количества жидкой серы в пульпе, прежде всего от ее содержания в исходном концентрате и режима окисления концентрата.

Попадая в газоход, пары серы будут конденсироваться и аллотропы серы в результате гидрофобности будут закрепляться на стенках оборудования и на ранее образовав-

шемся слое серы. Аллотропы серы в соответствии с уравнением (14) будут трансформироваться в наиболее устойчивые молекулы S₈, которые в соответствии со схемой (13) сформируют кристаллическую ромбическую серу.

Оценить ущерб от кристаллизации серы в газоход затруднительно по нескольким причинам: ущерб заключается в основном только в увеличении времени на плановые остановки; работы по очистке газохода ведутся параллельно со многими другими работами, из которых наиболее трудоемкие и продолжительные связаны с очисткой автоклава и другой аппаратуры от настывшей; переработка золота на каждом из автоклавов имеет свои отличия. Так на заводе перерабатывают порядка шести видов концентратов и содержание золота изменяется в широких пределах (от 17 до 45 г/т). При этом среднее содержание золота в концентратах в 2022 г. составило 26,1 г/т. Если взять средние значения содержания золота в концентрате, производительности автоклава, извлечения золота и стоимости унции золота в долларах, то за 1 сут стоимость продукции составит порядка 410 тыс. дол. Если плановые работы выполняли последовательно, то операция по очистке газохода от серы заняла не более 12 ч.

Выводы. 1. На основе приведенных данных наиболее вероятно, что отложения серы в газоход образуются в результате конденсации ее паров с дальнейшим их преобразованием до выделения устойчивого аллотропа S₈, а затем кристаллической серы.

2. Скорость кристаллизации расплавленной серы зависит от ее аллотропного состава, а также от микропримесей, выступающих в роли зародышей кристаллических центров. Авторы затрудняются оценить точно и даже приблизительно скорость кристаллизации серы в газоход, поскольку реализуется ряд последовательных и параллельных реакций. Процесс кристаллизации золей Веймарна (состоят из гидрофобных молекул S₈) занимает достаточно продолжительное время — от 6 ч до 14 сут. Учитывая эти данные, можно только приблизительно предположить, что в нашем случае этот процесс занимает от 1 до 14 сут ввиду отсутствия ионов, которые сокращают этот процесс.

3. Кристаллическая сера формирует корки на внутренней поверхности газоходов.

Физико-химические свойства аллотропов серы играют решающую роль в образовании отложений серы на стенках в промышленном оборудовании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чугаев, Л.В. Автоклавные технологии в золотоизвлекательной промышленности / Л.В. Чугаев, Я.М. Шнейерсон, А.Ю. Лапин // Золото и технологии. 2014. №3(25). Сентябрь. С.36—40.
2. Шнейерсон, Я.М. Использование технологии автоклавного окисления при переработке золотосодержащих концентратов в Российской Федерации / Я.М. Шнейерсон, В.К. Федоров, А.Ю. Лапин [и др.] // Золото и технологии. 2013. №4. Декабрь. С.106—111.
3. Шнейерсон, Я.М. Научно-исследовательский центр «Гидрометаллургия» — 12 лет успешной работы / Я.М. Шнейерсон, А.Ю.Лапин, А.С. Кибисова [и др.] // Цв. металлы. 2020. №9. С.50—56.
4. Steudel, R. Properties of sulfur-sulfur bonds / R. Steudel // *Angew. Chem.* 1975. V.87. P.683.
5. Новгородова, М.И. Типоморфизм золотоносных сульфидов и их минеральных ассоциаций. Новые данные о типоморфизме минералов / М.И. Новгородова, Г.Н. Гамаян, А.Н. Цепин [и др.]. — М. : Наука, 1980. С.44—57.
6. Онуфриенко, В.В. Арсенопирит золотосодержащих руд : состав, позиции примесных атомов, распределение золота / В.В. Онуфриенко // *Международ. жур. прикл. и фундамент. исслед.* 2013. №3. С.43—48.
7. Сахарова, М.С. Об арсенопирите как индикаторе условий рудообразования / М.С. Сахарова, И.И. Кривицкая // *АН СССР. Тр. Минералог. музея им. А.Е. Ферсмана.* 1969. Вып.19. С.210—217.
8. Набойченко, С.С. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов / С.С. Набойченко, Я.М. Шнейерсон, М.И. Калашникова [и др.]. — Екатеринбург : Изд. УГТУ—УПИ, 2009. Т.2. С.354.
9. Лапин, А.Ю. Автоклавно-гидрометаллургическая переработка упорных золотосодержащих сульфидных материалов при пониженных температурах / А.Ю. Лапин, Г.А. Битков, Я.М. Шнейерсон // *Цв. металлы.* 2011. №12. С.39—44.
10. Маркелов, А.В. Разработка технологии автоклавного окисления упорных золотосульфидных пирротинсодержащих концентратов с применением методов математического моделирования : автореф дис. ...канд. техн. наук / Маркелов Александр Владимирович. СПб. 2016. 159 с.
11. Descostes, M. Pyrite dissolution in acidic media / M. Descostes, P. Vitorge, C. Beaucaire // *Geochim. Cosmochimica Acta.* 2006. V.70. S.246—250.
12. Schippers, A. Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms or via polysulfides and sulfur / A. Schippers, W. Sand // *Appl. Environ. Microbiol.* 1999. V.65. №1. P.319—321.
13. Луцки, В.И. Кинетика гидролитического и окислительного растворения сульфидов металлов / В.И. Луцки, А.Е. Соболев. — Тверь : ТГТУ, 2009. 140 с.
14. Rimatidt, D. Pyrite oxidation : A state of the art assessment of the reaction mechanism / D. Rimatidt, D.J. Vaughan // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 2003. V.67. №5. P.873—880.
15. Эдисон, У. Аллотропия химических элементов / У. Эдисон. — М. : Мир, 1966. 207 с.
16. Шнейерсон, Я.М. Выщелачивание сульфидных материалов / Я.М. Шнейерсон, А.А. Онацкая, В.Ф. Борбат // *ЦНИИЭИ ЦМ.* 1984. Вып.2. С.46.
17. Менковский, М.А. Технология серы / М.А. Менковский, В.Т. Яворский. — М. : Химия, 1985. 328 с.
18. Бондарь, Л.П. Физико-химические свойства серы / Л.П. Бондарь, В.А. Бороховский, Р.П. Дацко [и др.] // *Обзор. инф. «Сера и серная промышленность».* НИИТХИМ. 1985.
19. Бороховский, В.А. Новый вид химической продукции — полимерная сера / В.А. Бороховский, А.П. Салюк, Е.Г. Гордиенко [и др.] // *Обзор. инф. «Сера и серная промышленность».* НИИТХИМ. 1982.
20. Малышев, А.И. Сера в магматическом рудообразовании / А.И. Малышев. — Екатеринбург : Ин-т геологии и геохимии УрО РАН, 2004. 189 с.
21. Воронков, М.Г. Реакции серы с органическими соединениями / М.Г. Воронков. — М. : Наука, 1979. 352 с.
22. Steudel, R. Elemental sulfur and sulfur-rich compounds I / R. Steudel // *Top. Curr. Chem.* 2003. V.230. P.81—116.
23. Steudel, R. Solid sulfur allotropes / R. Steudel, B. Eckert // *Top. Curr. Chem.* 2003. V.230. P.1—79
24. Коттон, Ф. Современная неорганическая химия : в 2 ч. Ч.2. Химия непереходных элементов / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон ; под ред. К.В. Астахова. — М. : Мир, 1969. 494 с.
25. Parker, A.D. Oxidative dissolution of chalcopyrite in ferric media : An X-ray photoelectron spectroscopy study / A.D. Parker // This thesis is presented for the Degree of Doctor of Philosophy of Curtin University of Technology. August. 2008.
26. Teimouri, S. The kinetics of pyrite dissolution in nitric acid solution / S. Teimouri, J.H. Potgieter, C. Billing // *Materials.* 2022. V.15(12). P.1—19.
27. Кумай, А.Г. Оценка агрегатного состояния элементной серы при окислительном выщелачивании сульфидных материалов / А.Г. Китай, В.И. Корсунский // *Цв. металлы.* 1989. №4. С.36, 37.
28. Chandra, A.P. The mechanisms of pyrite oxidation and leaching : A fundamental perspective / A.P. Chandra, A.R. Gerson // *Surface Science Reports.* 2010. V.65. P.293—315.
29. Corriou, J-P. The aqueous of elemental sulfur and different chemical properties of the allotropic forms S_λ and S_μ / J-P. Corriou, T. Kikindai // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1981. V.43. №1. P.9—15.
30. Алексеев, В.А. Кинетика взаимодействия серы с водой при повышенных температурах / В.А. Алексеев, Л.С. Медведев, Р.П. Рафальский // *Геохимия.* 1984. №7. С.1020—1028.
31. Букетов, Е.А. Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов / Е.А. Букетов, М.З. Угорец. — Алма-Ата : Наука, 1975. С.393—408.
32. Stedel, R. Mechanism for the formation of elemental sulfur from aqueous sulfide in chemical and microbiological desulfurization processes / R. Stedel // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. V.35. P.1417—1423.

УДК 669.017.15+669.018.44+620.193.2

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ $Al_xCoCrFeNiAg_{0,1}$ ($x = 0,25; 0,5$)¹

©2024 г. **О.В. Самойлова^{1*}, И.И. Сулейманова^{1*}, С.Е. Працкова^{1*,2*},
Н.А. Шабурова^{1*}, Е.А. Трофимов^{1*}**

^{1*}ФГАОУ ВО Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет), Челябинск
E-mail: samoylova_o@mail.ru

^{2*}ФГБОУ ВО Челябинский государственный университет, Челябинск
E-mail: se_pratskova@mail.ru

Поступила в редакцию 7 июня 2023 г.

После доработки 29 августа 2023 г. принята к публикации 28 сентября 2023 г.

Изучено влияние легирования серебром на микроструктуру, микротвердость и стойкость к высокотемпературной газовой коррозии высокоэнтروпийных сплавов (ВЭС) $Al_{0,25}CoCrFeNi$ и $Al_{0,5}CoCrFeNi$. Определено, что серебро не входит в состав твердых растворов, а выделяется отдельной фазой в виде как глобулей достаточно больших размеров (30—80 мкм), так и включений меньшего размера (1—5 мкм) по всему объему изученных образцов. Микроструктура коррелирует с микротвердостью ВЭС: по результатам измерений микротвердость литых сплавов $Al_{0,25}CoCrFeNiAg_{0,1}$ и $Al_{0,5}CoCrFeNiAg_{0,1}$ составила соответственно 237 и 261 $HV_{0,3}$. Отмечено, что введение серебра не оказало негативного влияния на поведение ВЭС при высокотемпературном (700 и 900 °С) окислении. Сформировавшийся на поверхности образцов в течение 50 ч изотермической выдержки на воздухе при указанных температурах оксидный слой был достаточно плотным, без видимых трещин, пор. В его составе фазы на основе Al_2O_3 , Cr_2O_3 , $NiCr_2O_4$ и $CoCr_2O_4$.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы; легирование; серебро; микроструктура; микротвердость; высокотемпературное окисление; оксидный слой.

Высокоэнтропийными сплавами (ВЭС) называются сплавы, состоящие из пяти и более компонентов в эквиатомном или близком к нему соотношении для достижения максимальной конфигурационной энтропии смешения. В исследованиях свойств ВЭС на основе металлов подгруппы железа $Al_xCoCrFeNi$ отмечается уникальное сочетание прочности и пластичности [1, 2], хладостойкости [3, 4] и необходимых трибологических характеристик [5—7]. Благодаря достаточно высокому содержанию алюминия, хрома и никеля в составе данные сплавы являются также перспективными жаростойкими материалами [8]. По результатам работы [9] удельный прирост массы ВЭС состава $Al_{30}(CoCrFeNi)_70$ после 50 ч выдержки при 1050 °С составил всего лишь 0,49 мг/см², а

образующаяся оксидная пленка была сформирована из плотных слоев Al_2O_3 и Cr_2O_3 . Эти результаты можно сопоставить с данными [10] по окислению жаропрочного сплава Инконель 617 (состав сплава, мас. %: Al 1,14; Co 11,53; Cr 21,68; Fe 1,16; Ni 53,94; Mo 9,74; Ti 0,52; C 0,09), удельный прирост массы которого составил 1,8 мг/см² после 50 ч выдержки при 1100 °С.

Большая часть исследований последних лет в области жаростойких ВЭС $Al_xCoCrFeNi$ посвящена изучению влияния дополнительно вводимых элементов на их поведение при окислении, например добавок марганца [11], кремния [11—13], ниобия [14], ванадия и титана [15], меди [15—17], иттрия и гафния [18, 19]. Положительное влияние на жаростойкость отмечено только при введении ниобия, иттрия и гафния или меди. Так, при легировании ниобием сплава $Al_{0,2}Co_{1,5}CrFeNi_{1,5}Ti_{0,3}$ удельный прирост массы снизился с 1,4 до 0,7 мг/см² после 50 ч выдержки при 900 °С

¹Исследование выполнено при финансовой поддержке по гранту Российского научного фонда (№ 23-23-00107, <https://rscf.ru/project/23-23-00107/>).

[14]. Подобный эффект получен при введении меди в состав сплава AlCoCrFeNi: после 50 ч выдержки при 1000 °С для ВЭС состава AlCoCrCuFeNi удельный прирост массы был всего 0,21 мг/см² против 0,72 мг/см² для образца без меди [17]. При этом образовавшаяся оксидная пленка у ВЭС, легированного медью, имела низкую адгезию к поверхности металла и после проведения испытаний отслаивалась. Введение Y/Hf в состав ВЭС AlCoCrFeNi практически не повлияло на фазовый состав оксидной пленки из Al₂O₃, но в значительной степени снизило ее растрескивание и, таким образом, повысило защитные свойства сформировавшегося слоя [18, 19]. Из анализа литературных данных следует, что оптимальный состав жаростойких ВЭС еще не определен и необходимо продолжать работы в этом направлении.

Добавка меди в состав ВЭС интересна еще и тем, что медь достаточно сильно влияет на трибологические свойства, в частности, снижает коэффициент трения [20]. Похожий эффект можно получить добавлением в состав сплавов с высокой твердостью любых других мягких металлов, которые не растворяются в матрице, а выделяются в отдельную фазу. В качестве интересной альтернативы меди можно рассмотреть легирование ВЭС серебром. По сравнению с медью серебро как благородный металл должно быть более инертным при повышенных температурах эксплуатации сплавов. При этом полноценных научных исследований по влиянию вводимого серебра на микроструктуру, механические характеристики и жаростойкость базового ВЭС Al_xCoCrFeNi до сих пор не проводилось.

В настоящей работе исследовалось влияние легирования серебром высокоэнтропийных сплавов Al_{0,25}CoCrFeNi и Al_{0,5}CoCrFeNi на их микроструктуру, микротвердость и поведение при высокотемпературном окислении (700 и 900 °С).

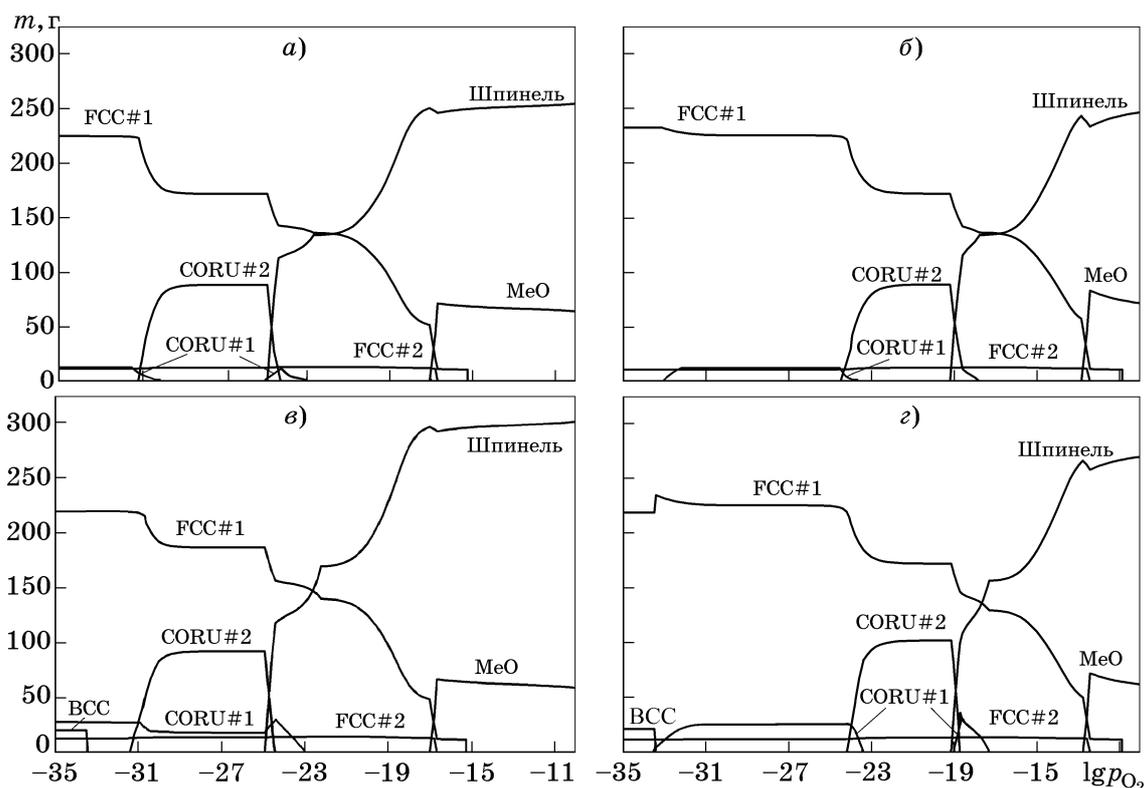
Материалы и методы исследования. Термодинамическая оценка возможности образования продуктов окисления ВЭС при температурах 700 и 900 °С базировалась на методике, успешно использованной нами в работе [15]. Данная методика основана на термодинамическом моделировании фазового состава анализируемых систем и тех изменений, которые происходят в составе равновесных фаз при увеличении количества кислорода в системе. Расчет выполнен по мето-

дике Calphad с помощью программного пакета FactSage (версия 7,3). Для моделирования металлических фаз использованы данные базы SGTE(2011), а при моделировании оксидных фаз — данные базы FToxid, дополненные данными FactPS. Расчет выполнен для количеств металлических компонентов в системе, равных индексам в формуле сплава, и дополнительно с учетом присутствия в системе 3 мол O₂ (давление кислорода в системе измерялось в барах²).

Образцы ВЭС Al_xCoCrFeNiAg_{0,1} ($x = 0,25; 0,5$) изготовлены по методике, описанной в работе [15], при этом для каждого из образцов ВЭС для получения однородной микроструктуры и во избежание ликвации проведено два переплава. Выбор количества серебра, вводимого в состав сплавов, базировался на данных о его ограниченной растворимости в металлах, составляющих ВЭС [21—25]: согласно расчетам в сплаве Al_{0,25}CoCrFeNiAg_{0,1} должно быть 2,3 ат. % Ag, а в сплаве Al_{0,5}CoCrFeNiAg_{0,1} — 2,175 ат. % Ag. Предварительно проведенные экспериментальные плавки показали, что при более высоких содержаниях серебра в составе ВЭС при выплавке происходит расслоение как в жидкой, так в дальнейшем при кристаллизации и в твердой фазе, что соответствует данным [21—25]. Вследствие этого серебро распределяется неравномерно в объеме образца, оно даже выделяется отдельной фазой по краям слитка, поэтому легирование серебром проведено в указанных выше значениях. Выбор более низкого содержания алюминия по сравнению с работами [18, 19] обусловлен тем, что получение образцов ВЭС с высоким содержанием алюминия сопряжено с трудностями при выплавке [26], а также необходимостью формирования однородной микроструктуры из-за разницы в температурах плавления алюминия и остальных компонентов сплава.

Микроструктурный анализ проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM7001F (JEOL, Токио, Япония), оборудованном энергодисперсионным детектором рентгеновской спектроскопии (ЭДС) Oxford INCA X-max 80 (Oxford Instruments, Абингдон, Великобритания). Фазовый состав определяли при проведении рентгенофазово-

²Для перевода в СИ 1 бар ≈ 0,1 МПа.



Фиг. 1. Результаты моделирования окисления при температурах 700 (а, в) и 900 °С (б, г) в координатах логарифм парциального давления кислорода ($\lg p_{O_2}$) — масса образующихся веществ (m) для ВЭС: а, б — $Al_{0,25}CoCrFeNiAg_{0,1}$; в, г — $Al_{0,5}CoCrFeNiAg_{0,1}$

го анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV (Rigaku, Токио, Япония) с использованием CuK_{α} -излучения ($\lambda = 0,15406 \text{ \AA}$)³. Для измерения микротвердости $HV_{0,3}$ на микротвердометре FM-800 (Future-Tech Corp., Токио, Япония) использовали нагрузку 0,3 кгс (2,94 Н) и время выдержки 10 с.

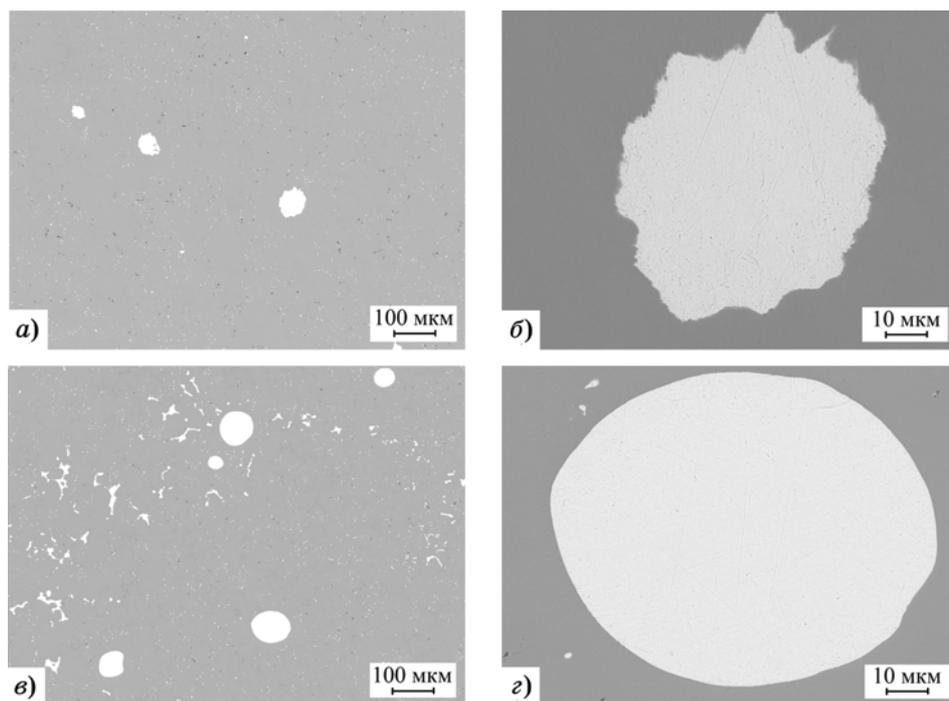
Для испытаний на окисление из слитков вырезали образцы размером $10 \times 6 \times 6$ мм, которые затем полировались. Испытания проводили в муфельной печи Plavka.Pro ПМ-1 SmartKiln (Plavka.Pro, Королев, Россия) при 700 и 900 °С в течение 50 ч на воздухе. Каждые 10 ч образцы взвешивали на лабораторных аналитических весах Sartorius MSE225S-000-DU (Sartorius Group, Гёттинген, Германия) с точностью 0,00001 г.

Результаты исследования и их обсуждение. Результаты термодинамического моделирования фазообразования при взаимодействии компонентов ВЭС с кислородом при температурах 700 и 900 °С приведены на фиг. 1. При малых давлениях кислорода для всех образцов характерно образование оксид-

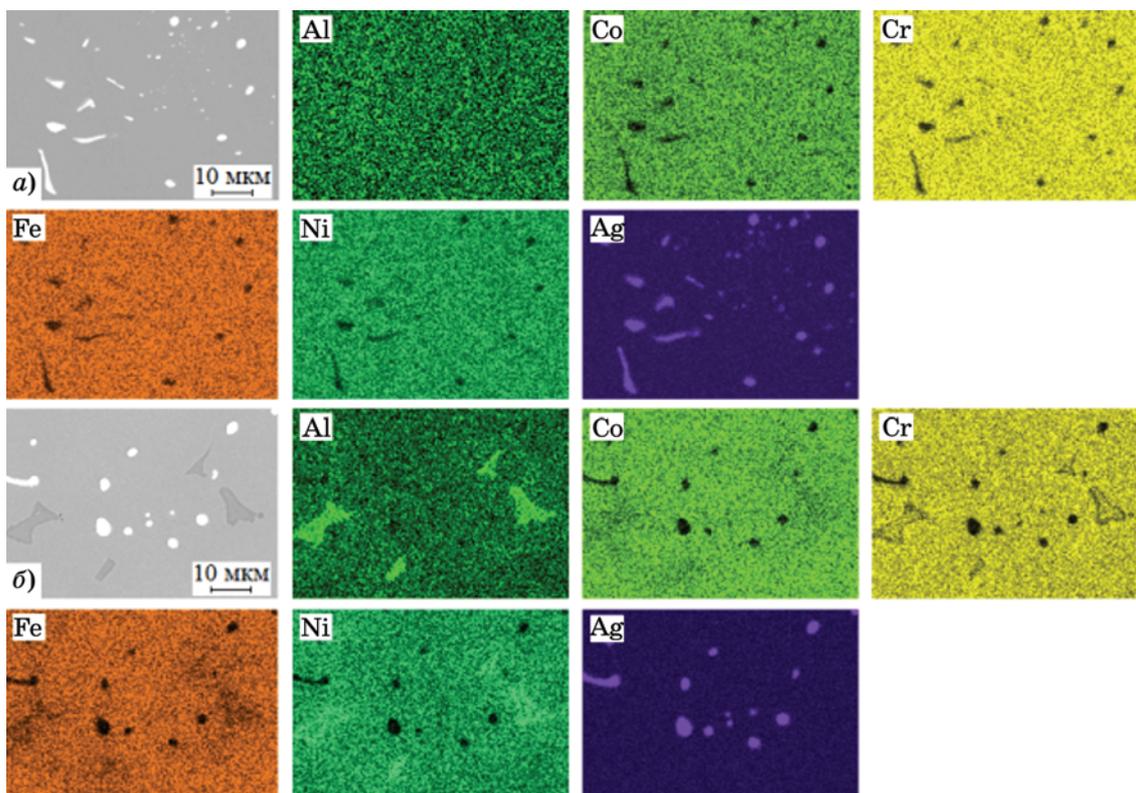
ных фаз со структурой корунда (CORU#1 на основе Al_2O_3 и CORU#2 с преобладанием Cr_2O_3). При более высоких давлениях кислорода в системе продуктами окисления могут стать и фазы со структурой шпинели и даже моноксидная фаза (MeO). Проведенное моделирование позволило также оценить изменение фазового состава металлической части исследованных систем. Для моделируемых составов характерно наличие двух металлических фаз с решеткой ГЦК: одна из них мультикомпонентная (FCC #1), другая — на основе серебра (FCC #2). При увеличении содержания алюминия в составе сплава появляется еще одна металлическая фаза, с решеткой ОЦК (BCC).

На фиг. 2 и 3 приведены микроструктуры литых образцов исследуемых ВЭС, химические составы их микроструктурных составляющих указаны в табл. 1. При небольших увеличениях в микроструктуре ВЭС (см. фиг. 2) можно отметить наличие глобул размерами 30—80 мкм, которые представляют собой фазу на основе серебра (Гл в табл. 1). При больших увеличениях (см. фиг. 3) проявляется дендритная микроструктура исследуемых образцов. При этом для обоих сплавов

³В СИ $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ нм}$.



Фиг. 2. Микроструктура (РЭМ, обратноотраженные электроны) образцов литых ВЭС: $a, б$ — $Al_{0,25}CoCrFeNiAg_{0,1}$; $в, г$ — $Al_{0,5}CoCrFeNiAg_{0,1}$



Фиг. 3. Микроструктура (РЭМ, обратноотраженные электроны) и соответствующие ЭДС карты распределения элементов в образцах литых ВЭС: a — $Al_{0,25}CoCrFeNiAg_{0,1}$; $б$ — $Al_{0,5}CoCrFeNiAg_{0,1}$

Химические составы (данные ЭДС, ат. %) и конфигурационная энтропия смешения (ΔS_{mix} , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) микроструктурных составляющих литых ВЭС: Ср — средний состав; Д — дендрит; Гл — глобуль; МД — междендритное пространство

Сплав, место анализа	Ag	Al	Co	Cr	Fe	Ni	ΔS_{mix}
Al _{0,25} CoCrFeNiAg _{0,1} : Ср	2,21	5,95	23,08	22,99	22,76	23,01	1,60R
	Д	—	5,39	23,59	23,87	23,70	1,52R
	Гл	98,85	—	0,32	0,13	0,45	0,08R
	МД1	91,87	—	2,08	2,23	1,87	0,40R
Al _{0,5} CoCrFeNiAg _{0,1} : Ср	2,15	10,89	21,88	21,69	21,73	21,66	1,65R
	Д	—	7,81	24,18	23,61	23,75	1,55R
	Гл	99,02	—	0,25	—	0,35	0,07R
	МД1	93,08	—	1,70	2,04	1,42	0,35R
	МД2	—	22,69	16,04	19,98	13,38	27,91

характерны ярко-белые выделения фазы на основе серебра в междендритном пространстве (см. МД1 в табл. 1), в то же время в образцах Al_{0,5}CoCrFeNiAg_{0,1} помимо МД1 имеется дополнительная высокоэнтропийная фаза с повышенными концентрациями никеля и алюминия (см. МД2 в табл. 1). Дендриты в обоих ВЭС обогащены кобальтом, хромом и железом (см. Д в табл. 1). На сегрегацию серебра в отдельные глобулы в сплаве AgAlCoCrCuNi указывают и авторы работы [27], а по данным [28] для ВЭС Al_{0,5}CoCrFeNi отмечается выделение фазы с повышенным содержанием никеля и алюминия в междендритное пространство. Таким образом, наблюдаемая в нашей работе микроструктура согласуется с данными, имеющимися в литературе.

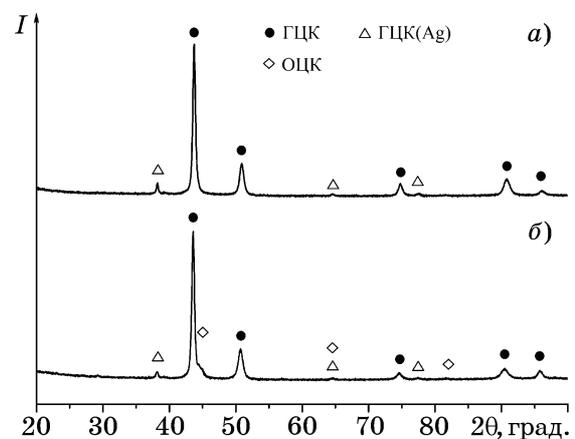
Для сплавов конфигурационная энтропия смешения может быть определена по формуле [29]:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i, \quad (1)$$

где R — универсальная газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹); X — атомная доля элемента. Когда $\Delta S_{mix} \geq 1,5R$, сплав можно рассматривать как высокоэнтропийный. По данным о среднем составе и составе микроструктурных составляющих были рассчитаны показатели энтропии смешения для образца в целом и для каждой из составляющих (см. результаты расчета в табл. 1). По данным, полученным по формуле (1) для от-

дельных микроструктурных составляющих, фазы на основе серебра (Гл и МД1, см. табл. 1) относятся к низкоэнтропийным, в то время как другие составляющие (Д и МД2) — к высокоэнтропийным.

Результаты РФА литых образцов исследуемых сплавов приведены на фиг. 4. Для образца Al_{0,25}CoCrFeNiAg_{0,1} можно отметить наличие твердого раствора с ГЦК кристаллической решеткой и рефлексов от выделившегося в отдельную фазу серебра. Для сплава Al_{0,5}CoCrFeNiAg_{0,1} помимо указанных выше фаз на дифрактограмме выявлены пики от твердого раствора с решеткой ОЦК. Известно, что структура ВЭС Al_xCoCrFeNi при увеличении содержания алюминия от $x = 0$ до $x = 1$ претерпевает изменение от ГЦК к ОЦК

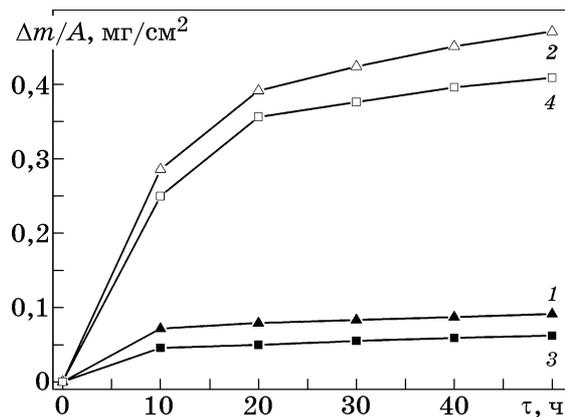


Фиг. 4. Дифрактограммы образцов литых ВЭС: а — Al_{0,25}CoCrFeNiAg_{0,1}; б — Al_{0,5}CoCrFeNiAg_{0,1}

[28, 30]. Полученные нами данные для образца $Al_{0,5}CoCrFeNiAg_{0,1}$ согласуются с результатами работы [31], согласно которым для ВЭС состава $Al_{0,5}CoCrFeNi$ характерна двухфазная (ГЦК + ОЦК) структура, причем дендриты были отнесены к ГЦК фазе, а междендритная фаза (в нашем случае фаза МД2) имела ОЦК кристаллическую решетку.

По результатам измерений микротвердость составила $237 HV_{0,3}$ для литого образца $Al_{0,25}CoCrFeNiAg_{0,1}$ и $261 HV_{0,3}$ для образца $Al_{0,5}CoCrFeNiAg_{0,1}$. Полученные данные можно сопоставить с результатами работ [32] ($289,5 HV$ для литого ВЭС $FeCoNiCrCu_{0,5}Al_{0,5}$) и [33] ($522 HV$ для литого ВЭС $AlCoCrFeNi$). Таким образом, введение серебра снижает твердость ВЭС и аналогично меди влияет на прочностные характеристики литых сплавов.

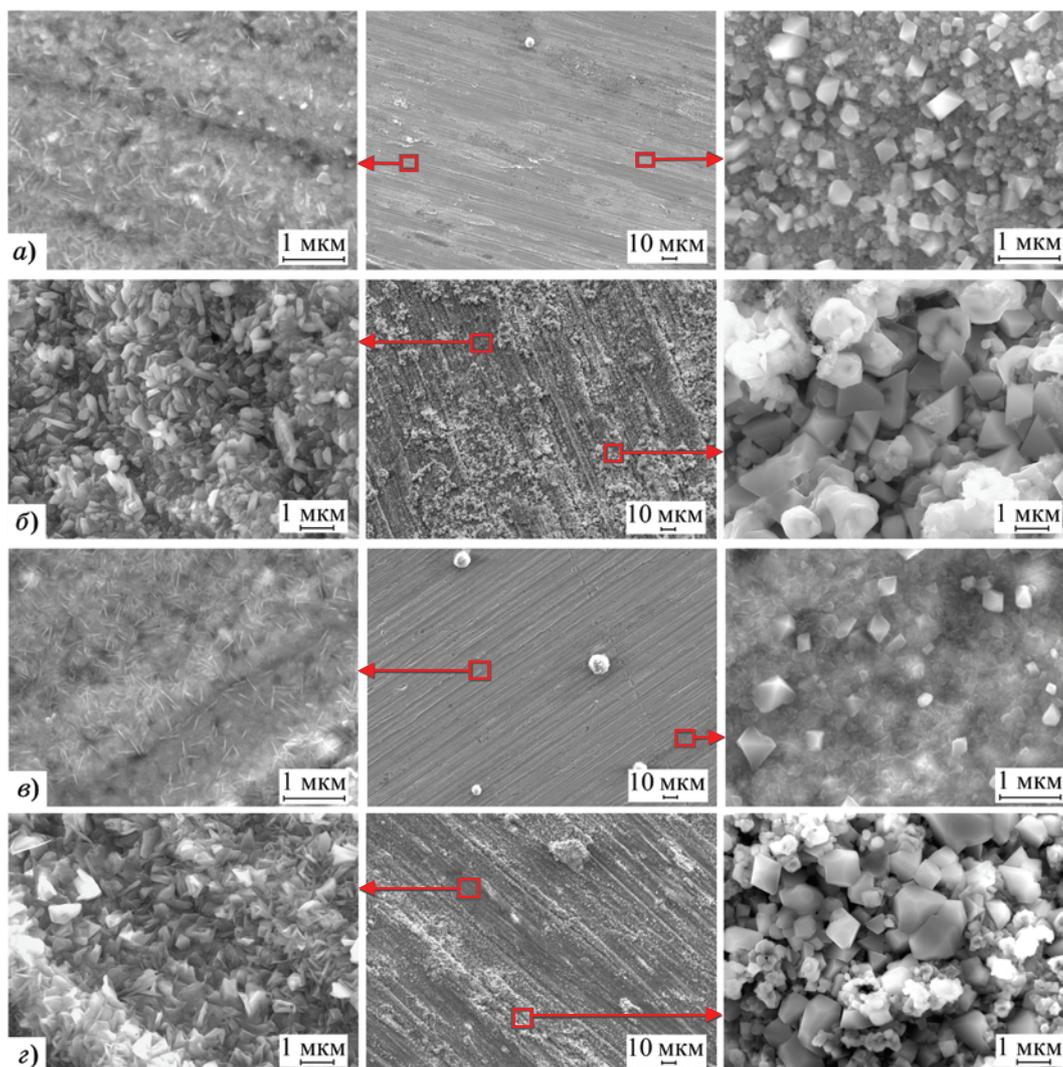
На фиг. 5 приведены кинетические кривые окисления образцов исследуемых ВЭС. Сплав $Al_{0,5}CoCrFeNiAg_{0,1}$ для обеих температур (700 и 900 °С) демонстрирует более высокую стойкость к окислению, чем ВЭС состава $Al_{0,25}CoCrFeNiAg_{0,1}$. Так, после 50 ч выдержки при 700 °С удельный прирост массы образца $Al_{0,5}CoCrFeNiAg_{0,1}$ составил $0,062$ мг/см² против $0,091$ мг/см² для ВЭС с меньшим содержанием алюминия, а после выдержки при 900 °С удельный прирост массы образца сплава $Al_{0,5}CoCrFeNiAg_{0,1}$ равнялся $0,409$ мг/см² против $0,471$ мг/см². Полученные данные можно сравнить с результатами исследования [11] окисления сплавов $Al_{0,25}CoCrFeNiMn$ и $Al_{0,45}CoCrFeNiSi_{0,45}$, согласно которым после 10 ч выдержки при 700 °С удельный прирост массы для указанных сплавов имел значение порядка $0,3$ мг/см². Также интересно сравнить полученные нами результаты с данными [31] по испытанию ВЭС $Al_{0,5}CoCrFeNi$ на стойкость к окислению при 900 °С. После 72 ч выдержки удельный прирост массы для данного сплава составил $0,42$ мг/см². Аналогичное значение удельного прироста массы получено для ВЭС $Al_{0,6}CrFeCoNi$ [12] после 50 ч выдержки образца при 900 °С. Для такой же температуры в работе [34] получено значение $1,25$ мг/см² после 50 ч изотермической выдержки для ВЭС $AlCoCrFeNi$. В то же время в работе [35] при исследовании стойкости к окислению ВЭС $FeCoNiCrAl$ как при 700 , так и при 900 °С отмечается, что после 48 ч изотермической выдержки увеличение массы составило соответственно $0,0424$ и $0,3$ мг/см².



Фиг. 5. Зависимость удельного прироста массы ($\Delta m/A$) от длительности выдержки (τ) образцов исследуемых ВЭС (1, 2 — $Al_{0,25}CoCrFeNiAg_{0,1}$; 3, 4 — $Al_{0,5}CoCrFeNiAg_{0,1}$) при температуре 700 (1, 3) и 900 °С (2, 4)

Анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что введение серебра в состав ВЭС, как минимум, не ухудшило их стойкости к высокотемпературной газовой коррозии. Можно сопоставить полученные результаты с данными [36], согласно которым после окисления при 900 °С в течение 24 ч на воздухе сплава $CrMnFeCoNi$ привес составил $1,76$ мг/см². Изучение окисления промышленного сплава Инконель 617 (состав сплава, мас. %: Al 1,14; Co 11,53; Cr 21,68; Fe 1,16; Ni 53,94; Mo 9,74; Ti 0,52; C 0,09) показало, что после 50 ч выдержки при 900 °С удельный прирост массы составил $0,5$ мг/см² [10].

На фиг. 6 и в табл. 2 приведены данные исследования поверхности сплавов после испытаний на стойкость к высокотемпературному окислению. Можно отметить, что при малых увеличениях (см. центр на фиг. 6) образуется достаточно плотный слой без трещин и видимых пор. Для обоих образцов характерно наличие участков с разной морфологией: пластинчатые кристаллы (см. на фиг. 6 слева), в которых помимо кислорода преобладающим элементом является алюминий (см. Пл в табл. 2), и ромбоэдрические кристаллы (см. на фиг. 6 справа), состоящие из кислорода, хрома, алюминия, никеля и кобальта (см. Р в табл. 2). Размер обоих видов кристаллов, сформировавшихся при 700 °С, не превышает $0,1$ — $0,5$ мкм. С повышением температуры испытания до 900 °С размер кристаллов в образовавшемся слое увеличивается: для пластинчатых кристаллов до $0,5$ — $0,8$ мкм, а для ромбоэдрических до $1,5$ — 2 мкм. Участки поверхности с ромбоэдрическими кристаллами выглядят более рыхлы-



Фиг. 6. Морфология образовавшегося после выдержки в течение 50 ч при 700 (а, в) и 900 °С (б, г) оксидного слоя на поверхности образца ВЭС: а, б — $Al_{0,25}CoCrFeNiAg_{0,1}$; в, г — $Al_{0,5}CoCrFeNiAg_{0,1}$

Таблица 2

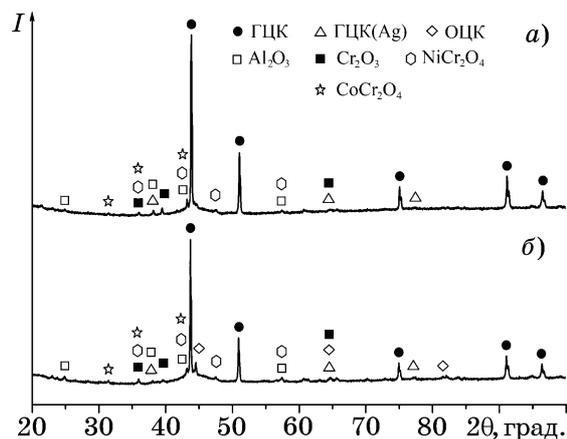
Химический состав образовавшегося оксидного слоя (данные ЭДС, ат. %) на образцах ВЭС:
Ср — средний состав; Пл — пластинчатые кристаллы; Р — ромбоэдрические кристаллы

t, °C	Сплав, место анализа	Ag	Al	Co	Cr	Fe	Ni	O	
700	$Al_{0,25}CoCrFeNiAg_{0,1}$: Ср	Ср	0,25	9,53	14,18	20,55	9,45	12,30	33,74
		Пл	0,14	11,36	13,69	17,31	13,51	13,33	30,66
		Р	0,26	5,64	13,89	21,60	7,29	12,56	38,76
900	То же: Ср	Ср	0,06	16,66	2,14	19,66	0,32	3,12	58,04
		Пл	0,11	28,48	1,18	7,97	0,17	1,05	61,04
		Р	—	1,10	3,07	33,82	0,55	4,89	56,57
700	$Al_{0,5}CoCrFeNiAg_{0,1}$: Ср	Ср	0,31	18,35	12,30	15,57	9,11	10,27	34,09
		Пл	0,42	21,37	10,43	14,74	10,87	10,49	31,68
		Р	0,26	10,55	12,42	18,13	7,80	12,25	38,59
900	То же: Ср	Ср	—	27,69	1,62	6,83	0,68	2,29	60,89
		Пл	—	31,93	1,21	3,34	0,41	1,85	61,26
		Р	—	2,33	2,82	30,89	0,83	3,73	59,40

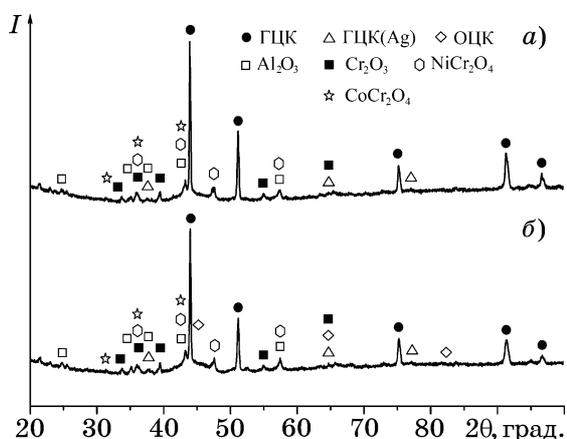
ми, чем с пластинчатыми. Также можно отметить, что площадь, занимаемая ромбоэдрическими кристаллами, выше у образца сплава $Al_{0,25}CoCrFeNiAg_{0,1}$, а оксидный слой у ВЭС $Al_{0,5}CoCrFeNiAg_{0,1}$ состоит в основном из пластинчатых кристаллов. По всей видимости, именно с таким соотношением площадей, занимаемых пластинчатыми и ромбоэдрическими кристаллами, связана более низкая стойкость к окислению и более высокий прирост массы у сплава $Al_{0,25}CoCrFeNiAg_{0,1}$ по сравнению с ВЭС $Al_{0,5}CoCrFeNiAg_{0,1}$.

На фиг. 7 и 8 приведены дифрактограммы поверхностей образцов сплавов после окисления при разных температурах. Фазовый состав термически обработанного металла в сравнении с литыми ВЭС (см. фиг. 4) не претерпел значительных изменений, но обращает на себя внимание, что интенсивность пиков для ОЦК твердого раствора у ВЭС $Al_{0,5}CoCrFeNiAg_{0,1}$ после испытаний при $900\text{ }^\circ\text{C}$ снижена по сравнению с исходным образцом и образцом, обработанным при $700\text{ }^\circ\text{C}$. Оксидный слой, образовавшийся на поверхности ВЭС, состоит из фаз со структурами Al_2O_3 , Cr_2O_3 , $NiCr_2O_4$ и $CoCr_2O_4$. Сопоставление полученных данных РФА с исследованиями на РЭМ и ЭДС анализом позволяет предположить, что пластинчатые кристаллы представляют собой твердые растворы оксидов $(Al,Cr)_2O_3$, а ромбоэдрические — твердый раствор оксидов $(Cr,Al)_2O_3$ и шпинелей $NiCr_2O_4$, $CoCr_2O_4$.

Также на основе данных фиг. 4, 7 и 8 был проведен анализ возможности перехода серебра в основной ГЦК твердый раствор после длительной изотермической выдержки. Для этого сравнивали значения углов 2θ основных пиков данного твердого раствора у образцов в литом состоянии и после испытаний. Для ВЭС $Al_{0,25}CoCrFeNiAg_{0,1}$ выявлен сдвиг пика для кристаллографической плоскости (111) от $43,74^\circ$ для образца в литом состоянии до $43,84^\circ$ после выдержки при $700\text{ }^\circ\text{C}$ и до $43,92^\circ$ после выдержки при $900\text{ }^\circ\text{C}$; для кристаллографической плоскости (200) сдвиг пика составил от $50,90^\circ$ соответственно до $51,06^\circ$ и $51,14^\circ$. Для ВЭС $Al_{0,5}CoCrFeNiAg_{0,1}$ также наблюдается подобное смещение пиков. Для кристаллографической плоскости (111) угол 2θ сместился от $43,60^\circ$ у сплава в литом состоянии до $43,72^\circ$ после выдержки при $700\text{ }^\circ\text{C}$ и до $43,98^\circ$ после выдержки при $900\text{ }^\circ\text{C}$. Для плоскости (200) изменение про-



Фиг. 7. Дифрактограммы поверхности после окисления при $700\text{ }^\circ\text{C}$ образцов ВЭС: а — $Al_{0,25}CoCrFeNiAg_{0,1}$; б — $Al_{0,5}CoCrFeNiAg_{0,1}$



Фиг. 8. Дифрактограммы поверхности после окисления при $900\text{ }^\circ\text{C}$ образцов ВЭС: а — $Al_{0,25}CoCrFeNiAg_{0,1}$; б — $Al_{0,5}CoCrFeNiAg_{0,1}$

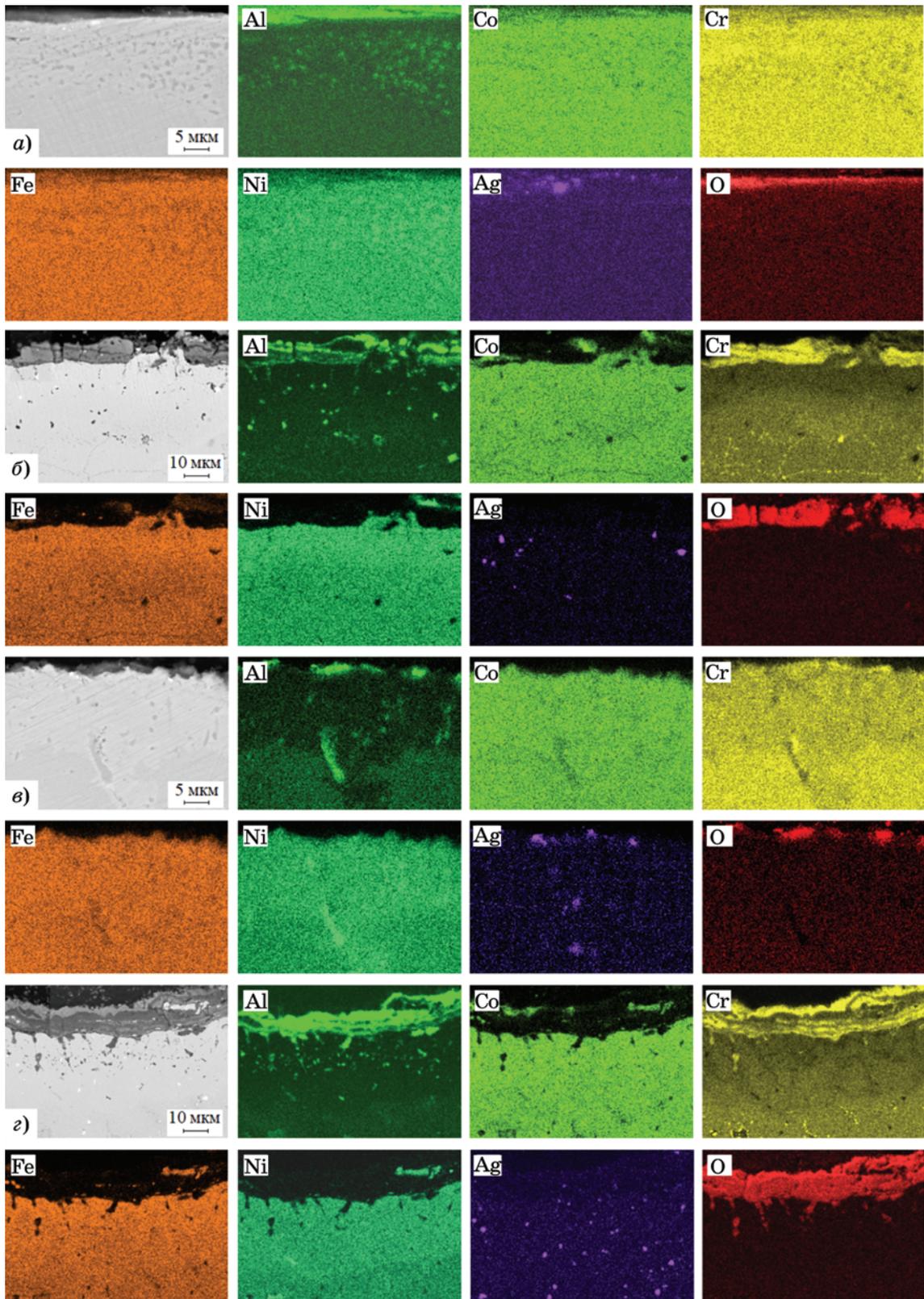
изошло в следующем порядке: от $50,70$ до $50,92^\circ$ ($700\text{ }^\circ\text{C}$) и до $51,18^\circ$ ($900\text{ }^\circ\text{C}$).

Согласно условию Вульфа—Брэггов

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (2)$$

где d — межплоскостное расстояние, Å ; θ — угол скольжения (брэгговский угол); n — порядок дифракционного максимума; λ — длина волны, Å .

Согласно формуле (2) чем больше значение синуса брэгговского угла, тем меньше будет значение межплоскостного расстояния. Таким образом, полученные данные по увеличению значений углов 2θ основных пиков ГЦК твердого раствора не указывают на увеличение растворимости серебра в твердом растворе после 50 ч изотермической выдержки. Такие изменения относятся к обеднению ГЦК твердого раствора по алюминию и хрому, так как данные элементы в процессе



Фиг. 9. Микрофотографии (РЭМ, обратноотраженные электроны) и соответствующие ЭДС карты распределения элементов на поперечных шлифах ВЭС: *а, б* — $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$; *в, г* — $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$ после окисления при 700 (*а, в*) и 900 °С (*б, г*)

окисления перешли из твердого раствора в оксидную фазу, формируя поверхностную оксидную пленку. Более заметное изменение значений 2θ у образца с большим содержанием алюминия может быть связано с сопутствующим спинодальным распадом при изотермической выдержке, на что указывают авторы работы [28].

На фиг. 9 приведены результаты поэлементного ЭДС картирования поперечного среза образцов сплавов после окисления. Полученные результаты позволяют оценить толщину сформировавшегося на поверхности слоя. Для обоих образцов ВЭС после 50 ч изотермической выдержки при 700 °С толщина оксидной пленки не превышает 1–2 мкм, а после испытаний при 900 °С образовавшийся слой имеет толщину порядка 10–13 мкм. Для обоих сплавов на поперечных шлифах в приповерхностных слоях основного металла хорошо заметна зона, обедненная алюминием и хромом. Толщина ее варьируется от 5–10 мкм (поле окисления при 700 °С) до 20–30 мкм (после окисления при 900 °С).

Проведенное поэлементное картирование слоя, образовавшегося при 700 °С, показало, что он достаточно однородный и состоит из алюминия, хрома и кислорода. Более толстый оксидный слой, образовавшийся при 900 °С, демонстрирует слоистую микроструктуру с чередованием слоев, обогащенных (помимо кислорода) алюминием, со слоями, обогащенными хромом. При этом наружная зона у обоих образцов состоит из кислорода, хрома, кобальта и никеля, что соответствует результатам проведенного термодинамического моделирования (см. фиг. 1), согласно которым при высоких парциальных давлениях кислорода в системе возможно образование шпинелей. Подобная неоднородность сформировавшегося после окисления слоя отмечена и в работах [9, 12] для ряда ВЭС $Al_xCoCrFeNi$. Внутренние слои состояли из Al_2O_3 , а наружные — из Cr_2O_3 и $NiCr_2O_4$ (шпинели).

Результаты экспериментов позволяют оценить кинетические характеристики процесса высокотемпературной газовой коррозии и, в частности, определить кинетическую постоянную и энергию активации высокотемпературного окисления исследуемых сплавов.

Вид кинетических кривых на фиг. 5 позволяет предположить, что окисление шло по

параболическому закону, для которого удельный прирост массы W в зависимости от времени можно описать функцией

$$W = k\sqrt{\tau}; \quad (3)$$

или

$$(\Delta m/A)^2 = k_p\tau, \quad (4)$$

где Δm — изменение массы, г; A — площадь поверхности, cm^2 ; k_p — параболическая константа скорости окисления, $g^2/(cm^4 \cdot c)$; τ — длительность выдержки, с.

Энергию активации процесса окисления можно найти, используя уравнение Аррениуса:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (5)$$

где k — константа скорости окисления (при температурах T_1 и T_2 , К), E_a — энергия активации, Дж/моль; R — универсальная га-

Таблица 3

Параболическая константа скорости окисления (k_p , $g^2/(cm^4 \cdot c)$) и энергия активации (E_a , кДж/моль)

Сплав	t , °С	$k_p, \times 10^{-13}$	E_a	
$Al_{0,25}CoCrFeNiAg_{0,1}$	700	0,63	153,8	
	900	16,1		
$Al_{0,5}CoCrFeNiAg_{0,1}$	700	0,27	182,7	
	900	12,7		
$Al_{0,6}CrFeCoNi$ [12]	900	11,8	—	
$Al_{0,5}CrFeCoNi$ [31]	800	3,08	125,7	
	900	8,91		
FeCoNiCrAl [35]	700	0,026	226,2	
	800	0,4		
	900	4,9		
CrMnFeCoNi [36]	900	361	—	
	FeNiCoCr [37]	650	0,032	162
750		0,251		
Нержавеющая сталь	650	0,02	113	
	304Н [37]	750		0,079
	То же,	800		22
AISI 304L [38]	900	23	138	

зовая постоянная ($R = 8,314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$). Результаты расчетов по формулам (3)—(5) константы скорости окисления и энергии активации приведены в табл. 3.

Согласно представленным в табл. 3 данным скорость окисления исследуемых ВЭС вполне сопоставима с данными, приведенными в работах [12, 31, 37] для ряда высокоэнтропийных сплавов. По сравнению с ВЭС CrMnFeCoNi [36] и нержавеющей сталью AISI 304L (состав которой, мас. %: С 0,02; Cr 18; Ni 11; S 0,02; Si 0,8; Mn 1,9; Fe 68,26) [38] исследуемые в данной работе ВЭС $\text{Al}_x\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$ ($x = 0,25; 0,5$) показывают большее сопротивление высокотемпературной газовой коррозии.

Выводы. 1. У высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) в литом состоянии серебро не входит в состав твердых растворов, а выделяется отдельной фазой в виде глобул разных размеров, распределенных по всему объему изученных образцов состава $\text{Al}_x\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$ ($x = 0,25; 0,5$). Поэтому влияние добавки серебра на микротвердость литых ВЭС аналогично влиянию меди и состоит в уменьшении значения этого показателя. После изотермической выдержки в течение 50 ч при 700 и 900 °С выявлено небольшое смещение основных пиков ГЦК твердого раствора. Однако полученные данные по увеличению значений углов 2θ основных пиков ГЦК твердого раствора не указывают на увеличение растворимости серебра в твердом растворе после проведенной изотермической выдержки.

2. Для исследованных образцов ВЭС реализуется параболический закон процесса окисления. Образующаяся оксидная пленка достаточно плотная, без видимых трещин и пор. Для обоих образцов ВЭС после 50 ч изотермической выдержки при 700 °С толщина оксидной пленки не превышала 1—2 мкм и 10—13 мкм после испытаний при 900 °С. Внутренние слои сформировавшегося слоя состоят из Al_2O_3 , а наружные — из Cr_2O_3 и шпинелей.

3. Легирование серебром не ухудшило стойкость ВЭС к высокотемпературной газовой коррозии. Изученные составы $\text{Al}_x\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$ ($x = 0,25; 0,5$) демонстрируют меньшие скорости окисления, чем скорости, характерные для ряда ранее изученных ВЭС и некоторых промышленных сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li, Z. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off / Z. Li, K.G. Pradeep, Y. Deng, D. Raabe, C.C. Tasan // *Nature*. 2016. V. 534. P. 227—230. Doi: 10.1038/nature17981.
2. George, E.P. High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms / E.P. George, W.A. Curtin, C.C. Tasan // *Acta Mater*. 2020. V. 188. P. 435—474. Doi: 10.1016/j.actamat.2019.12.015.
3. Yang, T. Nanoparticles-strengthened high-entropy alloys for cryogenic applications showing an exceptional strength-ductility synergy / T. Yang, Y.L. Zhao, J.H. Luan, B. Han, J. Wei, J.J. Kai, C.T. Liu // *Scripta Mater*. 2019. V. 164. P. 30—35. Doi: 10.1016/j.scriptamat.2019.01.034.
4. Qiu, Z. Cryogenic deformation mechanism of CrMn-FeCoNi high-entropy alloy fabricated by laser additive manufacturing process / Z. Qiu, C. Yao, K. Feng, Z. Li, P.K. Chu // *Int. J. Lightweight Mater. Manuf*. 2018. V. 1. P. 33—39. Doi: 10.1016/j.ijlmm.2018.02.001.
5. Kasar, A.K. Tribological properties of high-entropy alloys under dry conditions for a wide temperature range — A review / A.K. Kasar, K. Scalaro, P.L. Menezes // *Materials*. 2021. V. 14. Art. 5814. Doi: 10.3390/ma14195814.
6. Du, L.M. Effects of temperature on the tribological behavior of $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloy / L.M. Du, L.W. Lan, S. Zhu, H.J. Yang, X.H. Shi, P.K. Liaw, J.W. Qiao // *J. Mater. Sci. Technol*. 2019. V. 35. P. 917—925. Doi: 10.1016/j.jmst.2018.11.023.
7. Jin, B. $\text{Al}_x\text{CoCrFeNiSi}$ high entropy alloy coatings with high microhardness and improved wear resistance / B. Jin, N. Zhang, H. Yu, D. Hao, Y. Ma // *Surf. Coat. Technol*. 2020. V. 402. Art. 126328. Doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126328.
8. Kumar, P. Recent progress in oxidation behavior of high-entropy alloys: A review / P. Kumar, T.-N. Lam, P.K. Tripathi, S.S. Singh, P.K. Liaw, E.-W. Huang // *APL Mater*. 2022. V. 10. Art. 120701. Doi: 10.1063/5.0116605.
9. Butler, T.M. Oxidation behavior of arc melted AlCoCr-FeNi multi-component high-entropy alloys / T.M. Butler, M.L. Weaver // *J. Alloys Compd*. 2016. V. 674. P. 229—244. Doi: 10.1016/j.jallcom.2016.02.257.
10. Jang, C. Oxidation behaviour of an Alloy 617 in very high-temperature air and helium environments / C. Jang, D. Lee, D. Kim // *Int. J. Pres. Ves. Pip*. 2008. V. 85. № 6. P. 368—377. Doi: 10.1016/j.ijpvp.2007.11.010.
11. Ostovari Moghaddam, A. High temperature oxidation resistance of $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$ and $\text{Al}_{0,45}\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$ high entropy alloys / A. Ostovari Moghaddam, N.A. Shaburova, M.V. Sudarikov, S.N. Veselkov, O.V. Samoilova, E.A. Trofimov // *Vacuum*. 2021. V. 192. Art. 110412. Doi: 10.1016/j.vacuum.2021.110412.
12. Chen, L. High temperature oxidation behavior of $\text{Al}_{0,6}\text{CrFeCoNi}$ and $\text{Al}_{0,6}\text{CrFeCoNiSi}_{0,3}$ high entropy alloys / L. Chen, Z. Zhou, Z. Tan, D. He, K. Bobzin, L. Zhao, M. Öte, T. Königstein // *J. Alloys Compd*. 2018. V. 764. P. 845—852. Doi: 10.1016/j.jallcom.2018.06.036.

13. Самойлова, О.В. Изучение стойкости к высокотемпературному окислению высокоэнтропийного сплава $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiSi}_{0,6}$ / О.В. Самойлова, Н.А. Шабурова, М.В. Судариков, Е.А. Трофимов // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2022. Т. 78. № 11. С. 978—986. Doi: 10.32339/0135-5910-2022-11-978—986.
14. Yang, J.-J. Improvement in oxidation behavior of $\text{Al}_{0,2}\text{Co}_{1,5}\text{CrFeNi}_{1,5}\text{Ti}_{0,3}$ high-entropy superalloys by minor Nb addition / J.-J. Yang, C.-M. Kuo, P.-T. Lin, H.-C. Liu, C.-Y. Huang, H.-W. Yen, C.-W. Tsai // J. Alloys Compd. 2020. V. 825. Art. 153983. Doi: 10.1016/j.jallcom.2020.153983.
15. Шабурова, Н.А. Высокотемпературное окисление высокоэнтропийных сплавов систем $\text{Al}_x\text{CoCrFeNiM}$ ($M = \text{Cu}, \text{Ti}, \text{V}$) / Н.А. Шабурова, А. Остовари Могаддам, С.Н. Веселков, М.В. Судариков, О.В. Самойлова, Е.А. Трофимов // Физическая мезомеханика. 2021. Т. 24. № 4. С. 28—39. Doi: 10.24412/1683-805X-2021-4-28-39.
16. Daoud, H.M. Oxidation behavior of $\text{Al}_8\text{Co}_{17}\text{Cr}_{17}\text{Cu}_8\text{Fe}_{17}\text{Ni}_{33}$, $\text{Al}_{23}\text{Co}_{15}\text{Cr}_{23}\text{Cu}_8\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{15}$, and $\text{Al}_{17}\text{Co}_{17}\text{Cr}_{17}\text{Cu}_{17}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_{17}$ compositionally complex alloys (high-entropy alloys) at elevated temperatures in air / H.M. Daoud, A.M. Manzoni, R. Volkl, N. Wanderka, U. Glatzel // Adv. Eng. Mater. 2015. V. 17. № 8. P. 1134—1141. Doi: 10.1002/adem.201500179.
17. Dabrowa, J. Influence of Cu content on high temperature oxidation behavior of $\text{AlCoCrCu}_x\text{FeNi}$ high entropy alloys ($x = 0; 0.5; 1$) / J. Dabrowa, G. Cieslak, M. Stygar, K. Mroczka, K. Berent, T. Kulik, M. Danielewski // Intermetallics. 2017. V. 84. P. 52—61. Doi: 10.1016/j.intermet.2016.12.015.
18. Lu, J. Y/Hf-doped AlCoCrFeNi high-entropy alloy with ultra oxidation and spallation resistance / J. Lu, Y. Chen, H. Zhang, N. Ni, L. Li, L. He, R. Mu, X. Zhao, F. Guo // Cor. Sci. 2020. V. 166. Art. 108426. Doi: 10.1016/j.corsci.2019.108426.
19. Lu, J. Effect of Al content on the oxidation behavior of Y/Hf-doped AlCoCrFeNi high-entropy alloy / J. Lu, Y. Chen, H. Zhang, L. Li, L. Fu, X. Zhao, F. Guo, P. Xiao // Cor. Sci. 2020. V. 170. Art. 108691. Doi: 10.1016/j.corsci.2020.108691.
20. Ostovari Moghaddam, A. A novel intermediate temperature self-lubricating $\text{CoCrCu}_{1-x}\text{FeNi}_x$ high entropy alloy fabricated by direct laser cladding / A. Ostovari Moghaddam, M.N. Samodurova, K. Pashkeev, M. Doubenskaia, A. Sova, E.A. Trofimov // Tribology Intern. 2021. V. 156. Art. 106857. Doi: 10.1016/j.triboint.2021.106857.
21. McAlister, A.J. The Ag—Al (silver—aluminum) system / A.J. McAlister // Bull. Alloy Phase Diagr. 1987. V. 8. № 6. P. 526—533. Doi: 10.1007/BF02879428.
22. Karakaya, I. The Ag—Co (silver—cobalt) system / I. Karakaya, W.T. Thompson // Bull. Alloy Phase Diagr. 1986. V. 7. № 3. P. 259—263. Doi: 10.1007/BF02869002.
23. Venkatraman, M. The Ag—Cr (silver—chromium) system / M. Venkatraman, J.P. Neumann // Bull. Alloy Phase Diagr. 1990. V. 11. № 3. P. 263—265. Doi: 10.1007/BF03029296.
24. Swartzendruber, L.J. The Ag—Fe (silver—iron) system / L.J. Swartzendruber // Bull. Alloy Phase Diagr. 1984. V. 5. № 6. P. 560—564. Doi: 10.1007/BF02868316.
25. Singleton, M. The Ag—Ni (silver—nickel) system / M. Singleton, P. Nash // J. Phase Equilib. 1987. V. 8. № 2. P. 119—121. Doi: 10.1007/BF02873194.
26. Mikhailov, G.G. Thermodynamic analysis of the deoxidation ability of aluminum in the melt of the Fe—Cr—C system at 1600 °C / G.G. Mikhailov, L.A. Makrovets, O.V. SamoiloVA // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2020. V. 969. Art. 012020. Doi: 10.1088/1757-899X/969/1/012020.
27. Hsu, U.S. Alloying behavior of iron, gold and silver in AlCoCrCuNi -based equimolar high-entropy alloys / U.S. Hsu, U.D. Hung, J.W. Yeh, S.K. Chen, Y.S. Huang, C.C. Yang // Mater. Sci. Eng. A. 2007. V. 460—461. P. 403—408. Doi: 10.1016/j.msea.2007.01.122.
28. Wang, W.-R. Phases, microstructure and mechanical properties of $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloys at elevated temperatures / W.-R. Wang, W.-L. Wang, J.-W. Yeh // J. Alloys Compd. 2014. V. 589. P. 143—152. Doi: 10.1016/j.jallcom.2013.11.084.
29. Swalin, R.A. Thermodynamics of Solids, 2-nd ed. / R.A. Swalin. — New York: Wiley, 1972. 400 p.
30. Ogura, M. Structure of the high-entropy alloy $\text{Al}_x\text{CrFeCoNi}$: fcc versus bcc / M. Ogura, T. Fukushima, R. Zeller, P.H. Dederichs // J. Alloys Compd. 2017. V. 715. P. 454—459. Doi: 10.1016/j.jallcom.2017.04.318.
31. Abbaszadeh, S. Investigation of the high-temperature oxidation behavior of the $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloy / S. Abbaszadeh, A. Pakseresh, H. Omidvar, A. Shafiei // Surf. Interf. 2020. V. 21. Art. 100724. Doi: 10.1016/j.surfin.2020.100724.
32. Li, B.Y. Structure and properties of $\text{FeCoNiCrCu}_{0,5}\text{Al}_x$ high-entropy alloy / B.Y. Li, K. Peng, A.P. Hu, L.P. Zhou, J.J. Zhu, D.Y. Li // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2013. V. 23. P. 735—741. Doi: 10.1016/S1003-6326(13)62523-6.
33. Wang, Y. Microstructure and wear properties of nitrated AlCoCrFeNi high-entropy alloy / Y. Wang, Y. Yang, H. Yang, M. Zhang, S. Ma, J. Qiao // Mater. Chem. Phys. 2018. V. 210. P. 233—239. Doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.05.029.
34. Zhu, J. High-temperature oxidation behaviours of AlCoCrFeNi high-entropy alloy at 1073—1273 K / J. Zhu, S. Lu, Y. Jin, L. Xu, X. Xu, C. Yin, Y. Jia // Oxid. Met. 2020. V. 94. P. 265—281. Doi: 10.1007/s11085-020-09991-6.
35. Kai, W. Air-oxidation of FeCoNiCr -based quinary high-entropy alloys at 700—900 °C / W. Kai, C.C. Li, F.P. Cheng, K.P. Chu, R.T. Huang, L.W. Tsay, J.J. Kai // Cor. Sci. 2017. V. 121. P. 116—125. Doi: 10.1016/j.corsci.2017.02.008.
36. Kim, Y.-K. High temperature oxidation behavior of Cr-Mn-Fe-Co-Ni high entropy alloy / Y.-K. Kim, Y.-A. Joo, H.S. Kim, K.-A. Lee // Intermetallics. 2018. V. 98. P. 45—53. Doi: 10.1016/j.intermet.2018.04.006.
37. Holcomb, G.R. Oxidation of CoCrFeMnNi high entropy alloys / G.R. Holcomb, J. Tylczak, C. Carney // JOM. 2015. V. 67. № 10. P. 2326—2339. Doi: 10.1007/s11837-015-1517-2.
38. Lussana, D. Thermodynamic and kinetics aspects of high temperature oxidation on a 304L stainless steel / D. Lussana, D. Baldissin, M. Massazza, M. Baricco // Oxid. Met. 2014. V. 81. P. 515—528. Doi: 10.1007/s11085-013-9465-0.

УДК 622.7:544.431.24:66.081.3

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРЕНИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА В КИСЛОТНОЙ СРЕДЕ

©2024 г. Е.А. Елисеева, С.Л. Березина

*МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва
E-mail: el.Yakusheva@yandex.ru**Поступила в редакцию 20 сентября 2023 г.**После доработки 24 ноября 2023 г. принята к публикации 1 декабря 2023 г.*

Приведены результаты изучения кинетики растворения порошкообразного диоксида титана TiO_2 в водных растворах H_2SO_4 . Рассчитаны кинетические параметры процесса. Методом потенциометрического титрования изучены кислотно-основные характеристики суспензии гидратированного диоксида титана в водном растворе хлорида калия. Моделированием процесса растворения определен его стадийный характер. Обобщением экспериментальных и теоретических данных показано, что растворение диоксида титана сопровождается образованием промежуточных адсорбционных комплексов. Полученные результаты могут служить дополнением к имеющимся данным по закономерностям растворения оксидных фаз титана в водных растворах.

Ключевые слова: кинетика растворения; диоксид титана; удельная скорость; кислотно-основная модель; адсорбционные комплексы.

При современном уровне развития техники и технологий требуется создание материалов с высокими эксплуатационными характеристиками и особыми свойствами. Диоксид титана — один из перспективных материалов, его производство — важная составляющая современной промышленности, а практическое применение обусловлено особыми химическими, электрофизическими, оптическими, термическими, фотокаталитическими свойствами TiO_2 [1—3]. Диоксид титана и материалы на его основе могут использоваться в солнечных панелях, в электронике, оптике [4—6], TiO_2 применяется при изготовлении оптоволоконных изделий, медицинского оборудования, в радиоэлектронной промышленности, используется в термостойких и оптических стеклах, в огнеупорных защитных покрытиях, как эффективный катализатор в химическом и фармацевтическом производствах, на его основе производят высокоэффективные адсорбенты и коагулянты. Наночастицы TiO_2 применимы для решения экологических проблем, включая фотокаталитическую очистку сточных вод, разложение пестицидов, разложение воды для производства водородного топлива, в качестве потенциальных сцинтилляторов [7—9].

Несмотря на обширные отечественные запасы титановой руды, практически все они являются труднообогатимыми и не соответствуют критериям титанового сырья, пригодного для переработки с помощью известных технологий [10]. В связи с этим для совершенствования способов переработки требуются принципиально новые подходы с применением высокотехнологичных процессов. Одним из промышленных способов переработки титанового сырья является сернокислотный (сульфатный) способ, который состоит в разложении титансодержащего сырья (ильменитовый концентрат или шлак) концентрированной серной кислотой (92—94% H_2SO_4). Однако возможность его применения из отечественных титановых руд ограничена из-за ряда недостатков (сложная многостадийная схема и др.). В связи с этим исследование кинетики и механизмов выщелачивания TiO_2 серной кислотой для выбора оптимальных условий растворения титанового сырья является актуальным. Имеющийся в отечественной и зарубежной литературе материал не содержит обобщенных моделей растворения и требует дополнительных исследований.

Цель данной работы — изучение кинетики растворения диоксида TiO_2 в кислот-

ной среде, определение кинетических параметров этого процесса и его моделирование с использованием существующих представлений.

Материалы и методы исследований. Растворение проводили при 25 °С в термостатируемом реакционном сосуде с перемешиванием магнитной мешалкой (частота оборотов 500 мин⁻¹), в который помещали 0,5 г порошкообразной навески TiO₂ квалификации х.ч. Объем сернокислотного раствора составлял 0,5 л, концентрацию H₂SO₄ изменяли в пределах от 5 до 15 моль/л.

С помощью стеклянного шоттовского фильтра № 4 периодически отбирали пробы раствора объемом 5 мл. Оптическую плотность раствора определяли спектрофотометрически при длине волны 410 нм, концентрацию титана — путем добавления концентрированного раствора пероксида водорода с образованием пероксидного комплекса желто-оранжевого цвета. Проявление интенсивности окраски пропорционально содержанию титана в анализируемой пробе, определяемому по построенному калибровочному графику.

Изучение кислотно-основных равновесий проводили в термостатируемой ячейке. Для фонового раствора использовали дважды перекристаллизованный хлорид калия. Подкисленные растворы KCl, содержащие гидратированную суспензию TiO₂, титровали раствором КОН. Масса навески TiO₂ составляла 4 г на 50 мл раствора.

Подкисление проводили раствором HCl, приготовленным из фиксаля. Для дозирования титранта использовали микробюретку. Значения pH раствора после добавления дозы титранта измеряли pH-метром ЭВ-74 с применением хлоридсеребряного электрода.

Для математической обработки данных и получения решений путем графических построений использовались программы MatLab, MathCad, методы нелинейной регрессии.

Результаты исследований и их обсуждение. Как известно, растворение оксидов металлов протекает с образованием поверхностных комплексов металла с анионами среды и переходом комплексов в водный раствор [11,12].

Необходимо отметить, что на кинетические характеристики может оказывать влияние исходное состояние образца (поверхностная структура, размер частиц), а также ме-

тодика их подготовки к исследованию [13,14].

Применяемые модели выщелачивания частиц порошкообразных оксидов металлов основаны на влиянии специфической поверхностной адсорбции компонентов. Растворение оксидов происходит на поверхностных дефектах кристаллической решетки, активных центрах растворения, имеющих избыток поверхностной энергии и адсорбирующих образующиеся заряженные частицы [15,16].

На фиг. 1 представлены кинетические кривые растворения порошкообразного TiO₂. Долю растворенного оксида рассчитывали по отношению $\alpha = D_t/D_\infty$, где D_t , D_∞ — оптическая плотность фильтрата при отборе пробы соответственно в текущее время и по истечении времени неполного растворения навески, характеризующегося установлением равновесия в системе диоксид титана—раствор электролита.

На кривых отмечаются две стадии процесса, из которых начальная связана с развитием поверхностных активных центров, а последующая — растворение до установления квазиравновесного состояния на границе раздела оксид/раствор. Кривые имеют σ-образный вид, что указывает на большое число образующихся активных центров. В соответствии с механизмом Бартона—Странского, резкое начальное ускорение процесса обусловлено увеличением числа поверхностных активных центров и их разветвлением, когда каждый образовавшийся центр способствует возникновению множества других.

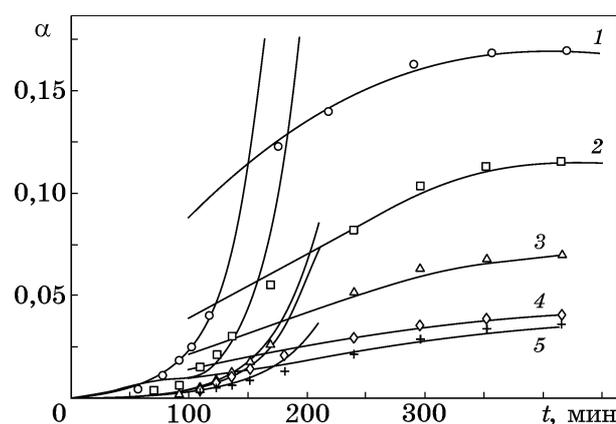


Рис. 1. Зависимость доли α растворенного оксида TiO₂ от времени t при концентрации H₂SO₄, моль/л: 1 — 14,5; 2 — 13,5; 3 — 9; 4 — 18; 5 — 12 (точки — эксперимент, линии — графическое решение). Отдельно выделены начальные восходящие участки активного растворения

Зависимость удельной скорости растворения оксида $\partial\alpha/\partial t = W_i$ от концентрации серной кислоты в общем виде описывается уравнением:

$$W_i = W_{\max} \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]},$$

где W_{\max} — максимальная скорость растворения оксида; K_a — величина, обратная константе адсорбции.

Для расчета W_{\max} и K_a использовались методы нелинейной регрессии, представленные в программе MathCad [17]. При этом были получены следующие значения: $W_{\max} = 0,037 \text{ мин}^{-1}$; $K_a = 4,4 \text{ моль/л}$.

Выбор кинетических уравнений при моделировании процесса растворения основывался на соответствии полученных данных математической модели, позволяющей количественно охарактеризовать особенности кривых титрования.

При моделировании начальных участков кинетических кривых при ускоренном растворении оксида, связанным с фрактальным изменением поверхности, использовался механизм цепного разветвления центров растворения. Протекание процесса растворения на конечных участках кривых подчиняется закономерностям обратимых реакций первого порядка:

$$\ln[1 - (\alpha/\alpha_{\infty})] = W_i t,$$

где α_{∞} — предельная доля растворения оксида.

Для определения удельной скорости реакции и порядка реакции по иону H^+ кинетические кривые анализировали методом аффинных преобразований. Инвариантность кривых в координатах $\alpha - t/t_{0,5}$ по отношению к pH раствора и концентрации H_2SO_4 указывает на независимость механизма растворения от данных параметров.

На фиг. 2 представлена зависимость скорости растворения диоксида титана от концентрации сернокислотного раствора. Как видно из представленных данных, скорость растворения диоксида титана с увеличением концентрации H_2SO_4 с 5 до 15 моль/л возрастает в 2 раза. Рассчитанный по логарифмической зависимости: $\lg W_i - \lg C_{H_2SO_4}$ дробный порядок реакции по иону H^+ (примерно равен 0,5) указывает на адсорбционный механизм и многостадийность растворения TiO_2 в серной кислоте.

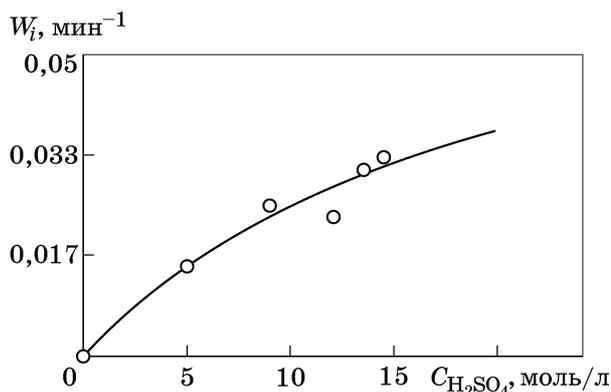
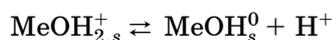


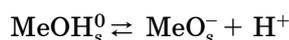
Рис. 2. Зависимость удельной скорости растворения TiO_2 от концентрации H_2SO_4 (точки — экспериментальные данные, линии — графическое решение)

Для характеристики кислотно-основных равновесий на границе раздела оксид/раствор, определяющих протекание процесса растворения, были получены кривые потенциометрического титрования гидратированного TiO_2 (фиг. 3, 4), где V_i — объем добавленной щелочи; V_e — объем щелочи, соответствующий точке эквивалентности. Опытные кривые сравнивались с теоретическими зависимостями, полученными путем компьютерного моделирования.

Равновесия на границе раздела гидратированный оксид металла Me /водный раствор кислоты соответствуют процессам [18, 19]:



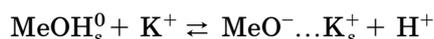
$$K_1 = \frac{[MeOH_s^0] \cdot [H^+]}{[MeOH_{2,s}^+]},$$



$$K_2 = \frac{[MeO_s^-] \cdot [H^+]}{[MeOH_s^0]},$$



$$K_3 = \frac{[MeOH_2^+ \dots A_s^-]}{[MeOH_s^0] \cdot [H^+] \cdot [A^-]},$$



$$K_4 = \frac{[MeO^- \dots K_s^+] \cdot [H^+]}{[MeOH_s^0] \cdot [K^+]},$$

где $MeOH_{2,s}^+$, MeO_s^- , $MeOH_2^+ \dots A_s^-$, $MeO^- \dots K_s^+$ — поверхностные частицы, принимающие участие в адсорбционном равновесии; K^+ , A^- — соответственно катионы и анионы водной

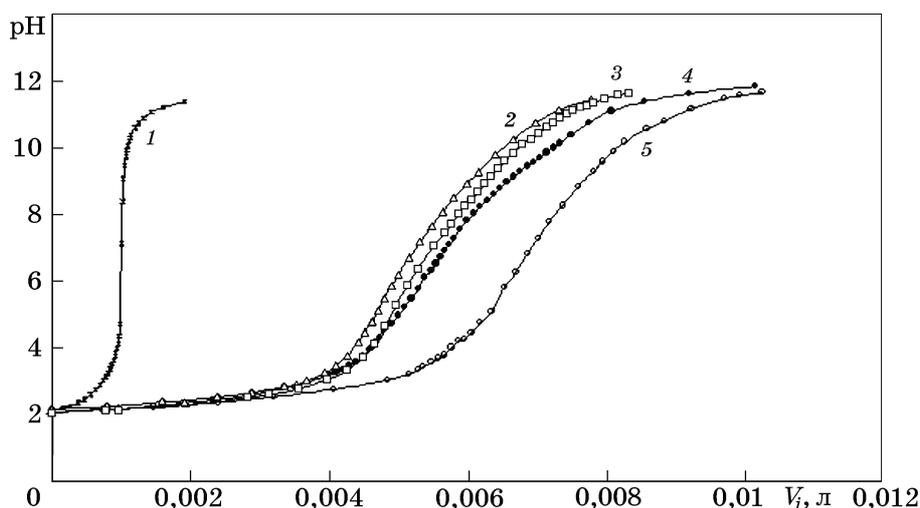


Рис. 3. Кривые зависимости рН от объема добавленной щелочи для суспензии TiO_2 при различной концентрации фонового электролита KCl , моль/л: 1 — фон ($0,01 \text{ KCl} + 0,01 \text{ HCl}$); 2 — 0,01; 3 — 0,05; 4 — 0,1; 5 — 1

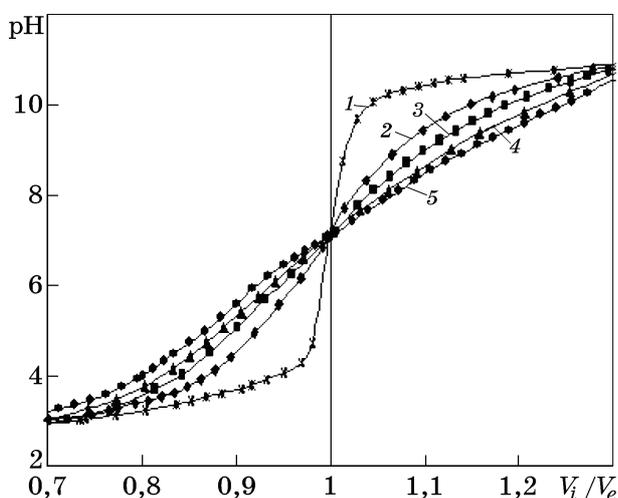


Рис. 4. Кривые титрования суспензии TiO_2 щелочью при разной концентрации фонового электролита KCl , моль/л: 1 — фон; 2 — 0,01; 3 — 0,05; 4 — 0,1; 5 — 1

среды; K_1 — K_4 — константы кислотно-основного равновесия.

При проведении расчетов в качестве базового использовалось эмпирическое уравнение

$$W_i = W_0 \left(\frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_1} \right) \left(\frac{[\text{A}^{z-}]}{[\text{A}^{z-}] + K_2} \right),$$

где W_0 — постоянная скорости растворения.

Фоновые кривые титрования анализировались по уравнению

$$a_{\text{H}^+}^2 - a_{\text{H}^+} \left(\frac{V_e - V_i}{V_0 + V_i} \right) C_{\text{КОН}} \gamma - K_w = 0,$$

где a_{H^+} — активность ионов H^+ ; V_0 — исходный объем щелочи; γ , K_w — ионный коэффициент активности H^+ и ионное произведение воды.

Необходимую для расчета теоретической кривой величину рН находили из опытной кривой титрования. При несоответствии теоретической кривой титрования подбирались величины V_e , $C_{\text{КОН}}$, V_i до достижения совпадения с опытной кривой титрования. При этом основным параметром является величина эквивалентного объема V_e щелочи, израсходованного на титрование свободной кислоты.

Из зависимостей V_i —рН методом оптимизации определяются эквивалентный объем щелочи V_e и γ — ионный коэффициент активности H^+ .

Величина V_e находится путем двойного дифференцирования полученных зависимостей V_i —рН и построения линейной зависимости $\partial^2 \text{pH} / \partial V_i^2$ — V_i . Значение V_e определяют при $\partial^2 \text{pH} / \partial V_i^2 = 0$.

Величина γ при обработке экспериментальных данных является поправочным коэффициентом, учитывающим неточности эксперимента. Для теоретического описания кривых титрования и вычисления, уточнения параметров помимо экспериментальных значений V_e необходимы данные по изменению коэффициента активности γ по мере прибавления щелочи.

Величина γ рассчитывается по уравнению

$$\gamma = \frac{(a_{\text{H}^+}^2 - K_w)(V_0 + V_i)}{a_{\text{H}^+} C_{\text{КОН}} (V_e - V_i)}.$$

Для сравнения экспериментального и теоретического значений γ использовались полуэмпирические зависимости γ от ионной силы.

Связь между ионной силой I и объемом добавленной щелочи V_i описывается уравнением

$$I = 0,5 \left(\frac{a_{\text{H}^+}}{\gamma} + \frac{K_w}{a_{\text{H}^+}} + 2 \frac{C_0 V_0}{(V_0 + V_i)} + \frac{(V_e - V_i)}{(V_0 + V_i)} C_{\text{КОН}} \right),$$

где C_0 — начальная концентрация щелочи.

Рассчитанные значения γ использовались для анализа экспериментальных данных потенциометрического титрования суспензий при заданных концентрациях КС1 и переменных значениях pH_i и V_i с помощью программы MathCad.

Результаты расчета кинетических характеристик растворения и расчета констант равновесия по кривым титрования представлены в табл. 1, 2.

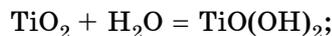
Обобщение экспериментальных данных потенциометрического титрования суспензии TiO_2 и расчетных данных, интерпретирующих кинетические закономерности растворения, позволило сделать вывод о протекании процесса растворения оксида через образование промежуточных адсорбционных комплексов.

В кислотных средах на поверхности оксида образуются частицы $\text{MeOH}_{2,s}^+$, $\text{MeOH}_2^+ \dots \text{A}_s^-$, которые можно рассматривать как промежуточные соединения при растворении:

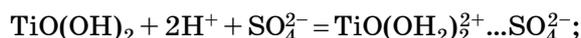


Процесс сернокислотного растворения TiO_2 включает следующие этапы:

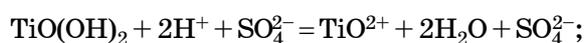
• гидратация поверхности:



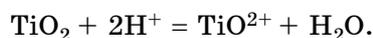
• протонирование и разрыв связей титан—кислород (подтверждается данными ИК спектроскопии, рентгеноструктурного микроанализа [20, 21]:



• переход в раствор титанил-ионов:



• суммарно:



Выводы. 1. Определено, что с увеличением концентрации кислоты удельная скорость растворения TiO_2 возрастает.

2. Рассчитанные кинетические параметры (удельная скорость растворения, дробный порядок реакции по иону H^+) свидетельствуют об адсорбционном характере растворения и независимости его механизма от концентрации H_2SO_4 .

3. По кривым потенциометрического титрования фонового электролита и кривым титрования суспензии гидратированного TiO_2 путем моделирования процесса с использованием компьютерных методов расчета определены константы окислительно-восстановительных равновесий на межфазной границе диоксид/раствор электролита.

4. Предложена схема растворения диоксида TiO_2 в серной кислоте, протекающего через образование промежуточных адсорбционных комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Константинова, Е.А. Наноматериалы на основе диоксида титана с высокой фотокаталитической активностью / Е.А. Константинова, М.П. Кушников, В.Б. Зайцев [и др.] // Российские нанотехнологии. 2019. Т.14. №5—6. С.3—10.
2. Miyamoto, N.S. Characterization and photocatalytic properties of lutetium ion-doped titanium dioxide photocatalyst / N.S. Miyamoto, R. Miyamoto, E. Giannelo [et al.] // Res. Chem. Intermed. 2018. V.44. P.4577—4594.
3. Khalifa, Z.S. Photocatalytic and optical properties of titanium dioxide thin films prepared by metalorgan-

Таблица 1

Кинетические характеристики растворения TiO_2 в серной кислоте

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, моль/л	Начальные участки, цепной механизм	Конечные участки	
	$W \cdot 10^3$, мин ⁻¹	$W \cdot 10^{-3}$, мин ⁻¹	α_∞
9,0	25	1,3	0,17
12,0	23	2,8	0,34
13,5	31	2,1	0,21
14,5	33	6,4	0,19

Таблица 2

Значение констант кислотно-основных равновесий TiO_2

pK_1	pK_2	pK_3	pK_4
2,5	9,4	4,7	7,1

- ic chemical vapor deposition / Z.S. Khalifa, S.A. Mahmoud // *Physica E*. 2017. V.91. P.60—64.
4. *Chigane, M.* Preparation of titanium dioxide thin films by indirect electrodeposition / M. Chigane, T. Shinagawa, J. Tani // *Thin Solid Films*. 2017. V.628. P.203—207. DOI:10.1016/J.TSF.2017.03.031
 5. *Evtushenko, Yu.M.* Optical Properties of TiO₂ thin films / Yu.M. Evtushenko, S.V. Romashkin, N.S. Trofimov, T.K. Chekhlova // *Physics Procedia*. 2015. V.73. December. P.100—107. DOI:10.1016/j.phpro.2015.09.128
 6. *Lettieri, S.* Charge carrier processes and optical properties in TiO₂ and TiO₂-based heterojunction photocatalysts: A review / S. Lettieri, M. Pavone, A. Fioravanti [et al.] // *Materials*. 2021. V.14(7). P.1645. doi.org/10.3390/ma14071645.
 7. *Пугачевский, М.А.* Влияние размерного фактора на структуру и физико-химические свойства наночастиц диоксида титана / М.А. Пугачевский, В.А. Мамонтов, С.Н. Николаева [и др.] // *Изв. Юго-Зап. Гос. Ун-та. Сер. : Техника и технологии*. 2021. Т.11. №2. С.104—118.
 8. *Kirm, M.* Thin films of HfO₂ and ZrO₂ as potential scintillators / M. Kirm [et al.] // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A [Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.]*. 2005. V.537. №1—2. P.251—255.
 9. *Кадырова, Э.М.* Фотохимическое разложение фенола в присутствии наночастиц диоксида титана / Э.М. Кадырова // *Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2019. №9(2). С.176—182.
 10. Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья : сб. тр. XXII Междунар. науч.-техн. конф. — Екатеринбург : Форт Диалог-Исеть. 2017. 399 с.
 11. *Елисеева, Е.А.* Влияние кислотно-основных свойств диоксида циркония на кинетику растворения / Е.А. Елисеева, С.Л. Березина, И.Г. Горичев, В.С. Болдырев // *Цв. металлы*. 2022. №9. С.56—61.
 12. *Blesa, M.A.* The interaction of metal oxide surface with complexing agents dissolved in water / M.A. Blesa, A.D. Weisz, P.J. Morando [et al.] // *Coodination Chem. rev.* 2000. №196. P.31—63.
 13. *Елисеева, Е.А.* Влияние поверхностной структуры оксида Co₃O₄ на кинетику растворения в кислотном электролите / Е.А. Елисеева, С.Л. Березина, И.Г. Горичев, В.С. Болдырев, А.В. Кузин // *Металлы*. 2022. №1. С.48—54. — (Е.А. Eliseeva, S.L. Berezina, I.G. Gorichev, V.S. Boldyrev, «Influence of the surface structure of Co₃O₄ oxide on the kinetics of dissolution in acidic electrolyte». *Russian Metallurgy (Metally)*. 2022. №1. P.42—47.)
 14. *Eliseeva, E.A.* Anodic dissolution of cobalt in sulfate electrolyte / E.A. Eliseeva, S.L. Berezina, I.G. Gorichev, O.N. Plakhotnaya // *Internu J. Corros. Scale Inhibition*. 2022. V.11. №1. P.151—160.
 15. *Елисеева, Е.А.* Влияние морфологии частиц Co₂O₃ на кинетику растворения в электролитах / Е.А. Елисеева, С.Л. Березина, В.С. Болдырев, Ю.М. Авенина // *Цв. металлы*. 2020. №11. С.14—18.
 16. *Елисеева, Е.А.* Кинетика растворения триоксида молибдена в щелочной среде / Е.А. Елисеева, С.Л. Березина, В.С. Болдырев // *Вест. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. : Естественные науки*. 2023. №2. С.98—109.
 17. *Соколов, И.В.* Использование MathCad для моделирования и расчета кислотно-основных равновесий / И.В. Соколов [и др.]. — М. : Прометей, 2007. 93 с.
 18. *Тоуб, М.* Механизмы неорганических реакций / М. Тоуб, Д. Берджесс. — М. : Лаборатория знаний, 2022. 678 с.
 19. *Латимер, В.М.* Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах / В.М. Латимер. — М. : Иностран. лит., 1954. 400 с.
 20. *Паукштис, Е.А.* Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе / Е.А. Паукштис. — Новосибирск : Наука, 1992. 255 с.
 21. *Кострикин, А.В.* ИК — спектр гидратированного диоксида титана / А.В. Кострикин, О.В. Косенкова, Р.В. Кузнецова [и др.] // *Вопр. совр. науки и практики*. 2007. №2(8). С.181—186.

УДК 621.7+621.039.531:546.881+621.039.634.669-154

ВЛИЯНИЕ МОЩНОГО ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ВАНАДИЯ, ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБЛУЧЕННОГО ИОНАМИ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ (Обзор)¹

©2024 г. И.В. Боровицкая^{1*}, С.Н. Коршунов^{2*}, А.Н. Мансурова^{2*}, Г.Г. Бондаренко^{3*},
А.И. Гайдар^{4*}, Е.В. Матвеев^{4*}, Е.Е. Казилин^{1*}

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

^{2*}НИИЦ «Курчатовский институт», Москва

^{3*}Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва

^{4*}Научно исследовательский институт перспективных материалов и технологий,
Москва

Поступила в редакцию 13 июня 2023 г.

После доработки 28 сентября 2023 г. принята к публикации 12 октября 2023 г.

Обобщены результаты исследования, выполненного авторами по изучению влияния воздействия мощного лазерного излучения на морфологию и микротвердость поверхности ванадия, предварительно имплантированного ионами инертных газов (гелий и аргон). Облучение лазерными импульсами проводили в установке ГОС-1001 в режиме модулированной добротности (плотность мощности потока $q = 1,2 \cdot 10^{12}$ Вт/м², длительность импульса $\tau_0 = 50$ нс, число импульсов $N = 1—4$) в вакууме. Имплантацию ионов проводили в вакууме в ускорителе ИЛУ при разных режимах: He⁺ (энергия 30 кэВ, дозы $1,0 \cdot 10^{22}$ и $2,0 \cdot 10^{23}$ м⁻², плотность потока ионов $4,8 \cdot 10^{18}$ м⁻²·с⁻¹, $T_{\text{обл}} \approx 500$ К), Ar⁺ (энергия 20 кэВ, доза $1,0 \cdot 10^{22}$ м⁻², плотность потока ионов $6 \cdot 10^{18}$ м⁻²·с⁻¹, $T_{\text{обл}} \approx 700$ К). Микротвердость определяли двумя способами: по восстановленному отпечатку (HV) и методом кинетического индентирования (HV^{*}). Показано, что при имплантации газов в ванадий в указанных режимах облучения на поверхности мишеней формируются разные структуры радиационного блистеринга, определяемые как непосредственно блистеринг (ионы He⁺ — доза $1,0 \cdot 10^{22}$ м⁻²), флекинг (ионы Ar⁺ — доза $1,0 \cdot 10^{22}$ м⁻²) и поры (ионы He⁺ — доза $2,0 \cdot 10^{23}$ м⁻²). Установлено, что характер повреждения мишеней после воздействия лазерного излучения как на исходные образцы, так и на предварительно облученные ионами газов идентичен: образование лунки, окруженной бруствером, за которым расположена зона термического влияния (ЗТВ), причем число импульсов и предварительное облучение газами влияют на размер лунки и общий размер разрушения: эти параметры увеличиваются. Рассмотрены особенности изменения морфологии и микротвердости поверхности мишеней как в лунке, так и в ЗТВ. Отмечено, что воздействие лазерного излучения приводит к увеличению эрозии материалов, предварительно облученных ионами. Обсуждаются механизмы наблюдаемых эффектов.

Ключевые слова: ванадий; топография поверхности; ионы гелия и аргона; импульсное лазерное излучение; повреждаемость; микротвердость; нанотвердость; сканирующая электронная микроскопия; индентирование.

Известно, что поверхность разных конструкций вакуумной камеры термоядерного реактора (ТЯР) подвергается облучению пучками ионов гелия и водорода, образующихся при Д-Т (дейтерий-тритий) реакции. В результате их внедрения в материалы происходит разрушение поверхности, обусловленное эффектами радиационного блистерин-

га, в числе которых непосредственно блистеринг (образование пузырей и отшелушивание куполов блистеров) и/или флекинг (отшелушивание поверхностного слоя мишени) [1, 2]. Ранее нами установлена возможность эрозии поверхности ванадия по механизму флекинга [3] при облучении ионами аргона, который также может присутствовать в вакуумной камере [4]. К настоящему времени экспериментально исследованы основные закономерности радиационного блистеринга,

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

который проявляется при имплантации в материалы ионов плохо растворимых в них газов [1, 5], и показано, что с увеличением дозы облучения этот процесс замедляется и прекращается в результате формирования на поверхности пористой структуры. Однако в реальных условиях работы ТЯР материалы его вакуумной камеры будут подвергаться не только облучению ионными потоками, но и воздействию тепловых потоков, возникающих в экстремальных ситуациях, например, при срывах плазмы и ELM-событиях (edge localized mode) [6]. Все это может вызвать разного рода синергетические эффекты. К их исследованию в настоящее время проявляется значительный интерес и этому посвящены публикации в ряде зарубежных изданий (например, [7—9]). Так, в работах [7, 8] изучалось влияние предварительного облучения низкоэнергетическими ионами He^+ на свойства поверхности вольфрама под воздействием ELM-подобной тепловой нагрузки с использованием импульсного лазерного облучения и облучения электронным пучком [7] и нестационарной тепловой нагрузки [8], а в работе [9] исследовали влияние совместного облучения пучками гелия и дейтерия на вольфрам и его сплав (W-Ta) в условиях, близких к реальным в ТЯР. Как отмечено в работе Ю.В. Мартыненко [5], блистеринг — наиболее чувствительный к синергизму процесс из всех других процессов, протекающих на поверхности материалов в термоядерных установках.

В данной работе выполнено обобщение результатов проведенных авторами в последние годы исследований радиационной повреждаемости поверхности ванадия, предварительно облученного ионами гелия или аргона, под воздействием мощного импульсного лазерного излучения, имитирующего тепловые потоки [10—13].

Материал и методика эксперимента. Образцы листового ванадия ВНМ-1 (содержание примесей внедрения, мас. %: С 0,021; N 0,003; O < 0,025) получены из слитков ванадия после их холодной прокатки до толщины ~1 мм. Для подготовки поверхности образцов применялись стандартные процедуры полировки.

Эксперименты по имплантации ионов He^+ и Ar^+ проводились в ускорителе (с масс-сепарацией ионов) ИЛУ (НИЦ «Курчатовский институт») [14]. Энергия ионов гелия 30 кэВ,

дозы $1,0 \cdot 10^{22}$ и $2,0 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$ при плотности потока ионов $4,8 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Температура мишеней в процессе облучения достигала ~500 К. Энергия ионов аргона 20 кэВ, доза $1,0 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ при плотности потока ионов $6 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Температура мишеней в процессе облучения составляла ~700 К.

Лазерное воздействие на мишени осуществлялось в вакууме на лазерной установке ГОС-1001, в которой используется оптический квантовый генератор на стекле, активированном неодимом. Облучение проводили в режиме модулированной добротности (МД) с плотностью мощности потока $q \approx 1,2 \cdot 10^{12} \text{ Вт/м}^2$, длительностью импульса $\tau_0 = 50 \text{ нс}$, числом импульсов $N = 1-4$.

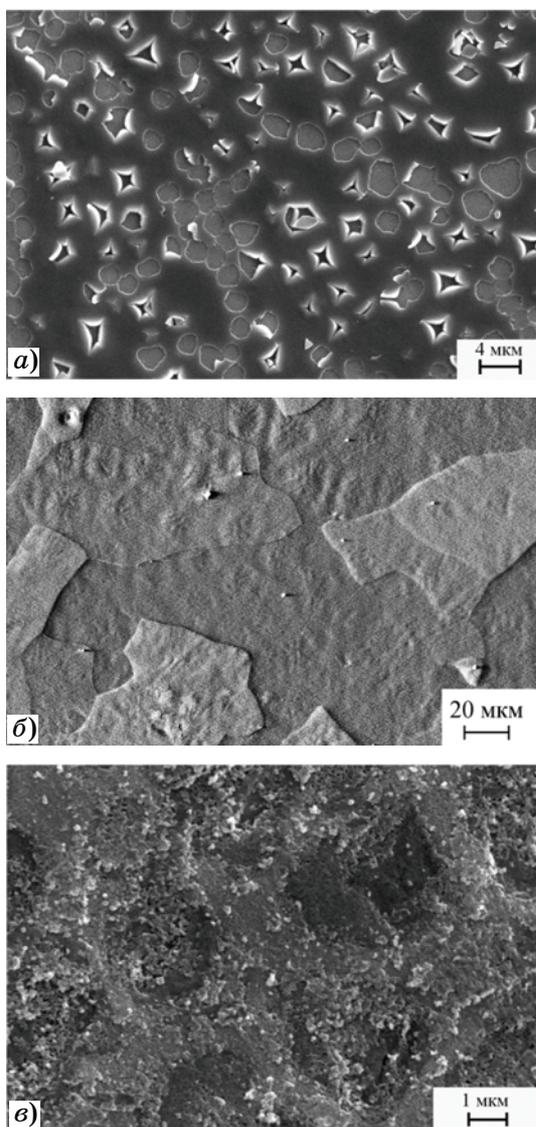
Топографию поверхности образцов исследовали до и после облучения в сканирующем электронном микроскопе EVO 40 фирмы Zeiss, оснащенном приставкой для рентгено-спектрального микроанализа.

Микротвердость определяли методом инструментального (кинетического) индентирования (HV^*) на микротвердомере Shimadzu DUN-211S (Япония) с использованием алмазного индентора в форме четырехгранной пирамиды Виккерса с квадратным основанием (угол между гранями 136°) по стандартам [15—18] при нагрузках $F_{\text{max}} = 50$ и 500 мН и выдержке 5 с. Параллельно на этом же приборе измеряли микротвердость по Виккерсу, определяемую по площади восстановленного отпечатка: $HV = 189,1 F_{\text{max}}/d^2$, где F_{max} — максимальная нагрузка при индентировании, мН; d — длина диагонали восстановленного отпечатка, мкм.

Значение каждого из параметров определено по результатам обработки 10 отдельных измерений с доверительной вероятностью $\alpha = 0,95$. Погрешность измерений микротвердости с помощью микротвердомера DUN-211S, определенная по методике [15,16], не превышала 10%.

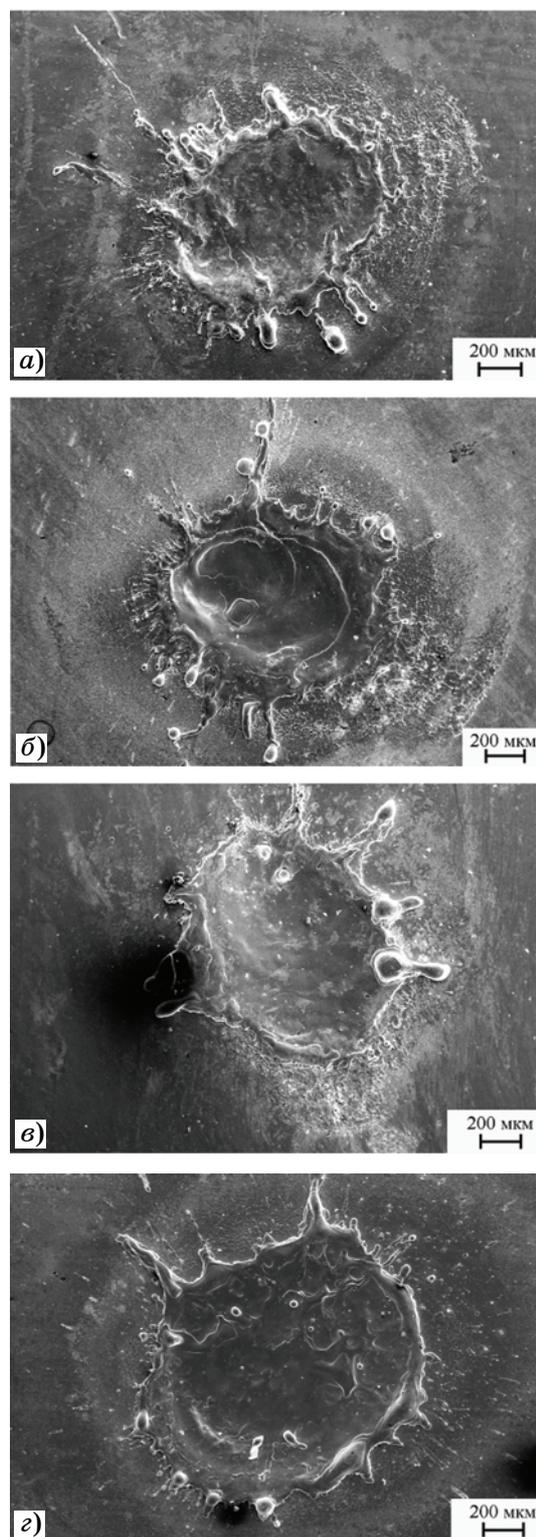
Результаты эксперимента и их обсуждение. На фиг. 1 представлены характерные для разных стадий радиационного блистеринга структуры поверхности образцов ванадия, сформированные при разных режимах облучения: блистеринг, флекинг, поры.

Фиг. 2 иллюстрирует типичный характер разрушения поверхности предварительно имплантированных ионами образцов после воздействия лазерного излучения в вакууме в режиме МД с плотностью мощности пото-



Фиг. 1. Структуры поверхности ванадия, сформированные при разных режимах облучения: *a* — блистеринг (ионы He^+ , $E = 30$ кэВ, доза $1,0 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$, $T_{\text{обл}} \approx 500$ К); *б* — флекинг (ионы Ar^+ , $E = 20$ кэВ, доза $1,0 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$, $T_{\text{обл}} \approx 700$ К) [7]; *в* — поры (ионы He^+ , $E = 30$ кэВ, доза $2,0 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$, $T_{\text{обл}} \approx 500$ К)

ка $q \sim 1,2 \cdot 10^{12} \text{ Вт/м}^2$ при длительности импульса $\tau_0 = 50$ нс в сравнении с разрушением исходного ванадия. Видно, что характер разрушения поверхности после испарения поверхностных слоев, вызванного воздействием лазерными импульсами, для всех мишеней идентичен: в местах интенсивного плавления материала образуется окруженная бруствером лунка круглой или овальной формы. За бруствером находится зона термического влияния (ЗТВ). Число импульсов и предварительное облучение газами незначительно влияют на размер лунки. Однако предварительная обработка образца газами

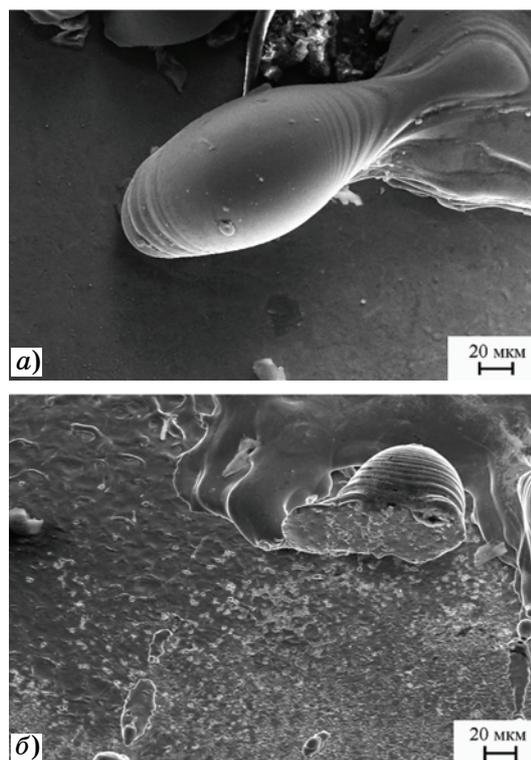


Фиг. 2. Характер разрушения поверхности образцов в результате воздействия одним лазерным импульсом на материал в исходном состоянии (*a*) и после предварительного облучения ионами газов по трем режимам (*б* — ионы He^+ , $E = 30$ кэВ, доза $1,0 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$, $T_{\text{обл}} \approx 500$ К; *в* — ионы Ar^+ , $E = 20$ кэВ, доза $1,0 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$, $T_{\text{обл}} \approx 700$ К; *г* — ионы He^+ , $E = 30$ кэВ, доза $2,0 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$, $T_{\text{обл}} \approx 500$ К)

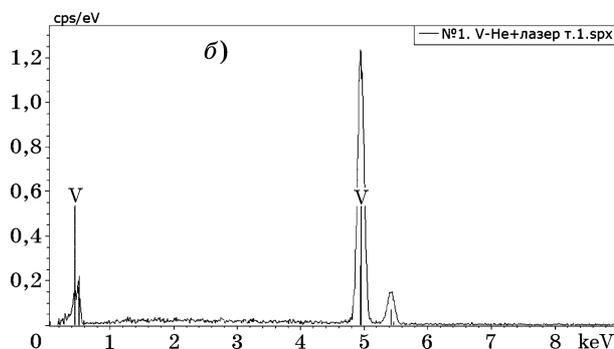
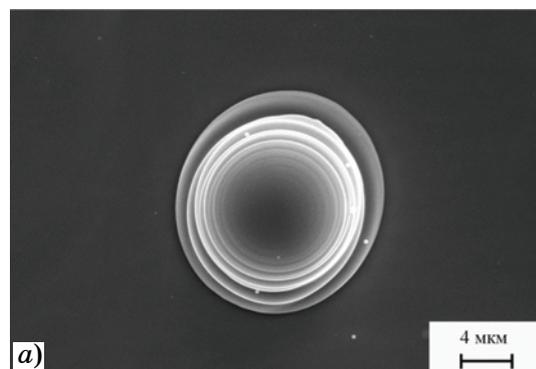
вызывает специфические особенности разрушения, в частности, приводит к изменению формы бруствера (фиг. 2, *з*), детали этих особенностей будут рассмотрены далее.

Известно, что воздействие лазерными импульсами на поверхность вызывает процессы испарения, плавления и кристаллизации поверхностного слоя [19—22]. Бруствер, окружающий лунку, образован выбросами расплавленного металла. Как видно на фиг. 2, на бруствере присутствуют многочисленные остроконечные выплески, на концах которых, как и на поверхности образца, часто наблюдаются разной конфигурации капли застывшего металла, причем некоторые из них кристаллизуются подобно спирали (фиг. 3, 4). Подобные структуры наблюдали также при импульсном лазерном облучении ванадия не только в вакууме (как в данном случае), но и на воздухе с использованием установки ГОС-1001 в аналогичном режиме, хотя механизм образования таких структур до конца не ясен [10]. В работе [11] показано, что объем таких капель заполнен пузырьками. По-видимому, пузырьки формируются выделяющимися из мишени растворенными в ней газообразующими элементами-примесями (атомами С, О, N), их соединениями, а также имплантированными газами. Стоит отметить, что купол капли (фиг. 4, *а*) согласно рентгеновскому микроанализу практически не содержит примесных элементов (фиг. 4, *б*).

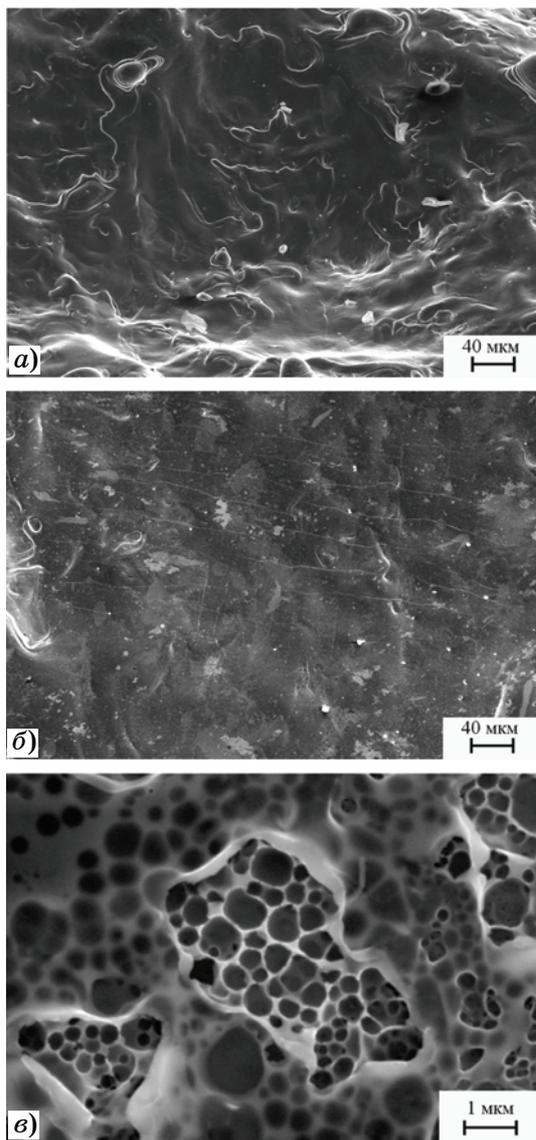
Фиг. 5 иллюстрирует типичные виды структур поверхности внутри лунки после воздействия на материал лазерными импульсами как для исходных образцов ванадия, так и для образцов, предварительно облученных ионами газов. Общей чертой разрушения для всех режимов облучения в результате плавления материала являются наплывы, капельные и волнообразные структуры (фиг. 5, *а*). Однако имеются и различия. Так, в исходных образцах внутри лунки иногда присутствуют трещины (фиг. 5, *б*), отсутствующие в мишенях, предварительно имплантированных газами. Кроме того, в образцах с гелием можно видеть следы лопнувших пузырей, образование которых является результатом кипения материала (фиг. 5, *в*), так как факторам, способствующим возникновению кипения расплавленного материала, относится наличие в металлах значительных количеств растворенных газов. Быстрый нагрев вызывает их выделение, что и приводит к



Фиг. 3. Выплеск из бруствера (*а*) и капля (*б*) [8], закристаллизовавшиеся на поверхности мишени после облучения лазерными импульсами образца, предварительно облученного ионами гелия



Фиг. 4. Капельная структура (*а*) [10] и рентгеновский спектр (*б*) от капли на предварительно облученной ионами гелия поверхности ванадия после воздействия на мишень лазерными импульсами



Фиг. 5. Характерные виды разрушения поверхности внутри лунки для образцов ванадия после лазерного облучения в вакууме в режиме МД с плотностью мощности потока $\sim 1,2 \cdot 10^{12}$ Вт/м², длительностью импульса $\tau_0 = 50$ нс: *a* — для всех режимов воздействия [8]; *б* — для исходных образцов [9]; *в* — для образцов, предварительно имплантированных гелием

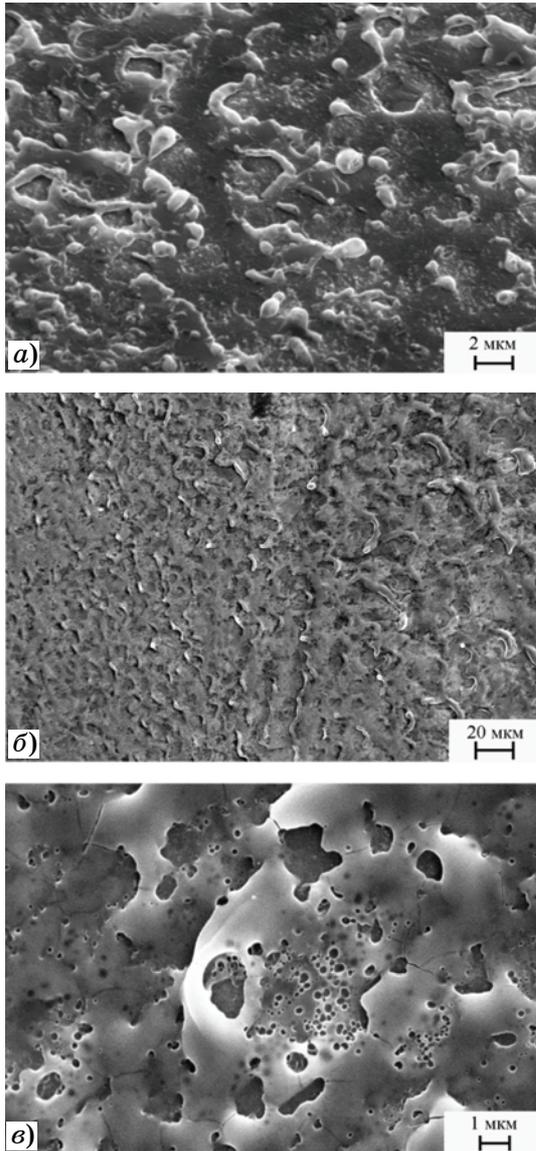
вскипанию. Важно отметить, что присутствие дополнительно имплантированного гелия может усилить этот процесс. Связано это с тем, что в таких мишенях наряду с исходными газообразующими элементами после облучения содержится дополнительный газ — гелий. Следовательно, образование пузырей в них идет более интенсивно, при этом пузыри выходят на поверхность, их купола разрушаются и в результате формируется представленная на фиг. 5, *в* губчатая структура.

Известно, что при лазерном воздействии на образцы в режиме МД реализуется не

только тепловая, но и ударно-волновая компонента энергии импульса [23]. Возможно, что в этом причина появления трещин внутри лунки исходного ванадия при облучении в вакууме (см. фиг. 5, *б*).

Далее было проведено изучение морфологии поверхности мишеней за пределами бруствера после облучения импульсами лазера. На фиг. 6, 7 представлены результаты этого исследования. Из данных на фиг. 6 следует, что морфология поверхности всех образцов за бруствером отличается от их морфологии после облучения ионами соответствующих газов, наблюдаемой до воздействия лазерного излучения (сравни поверхности на фиг. 1, *a—в* и соответствующие поверхности на фиг. 6, *a—в*).

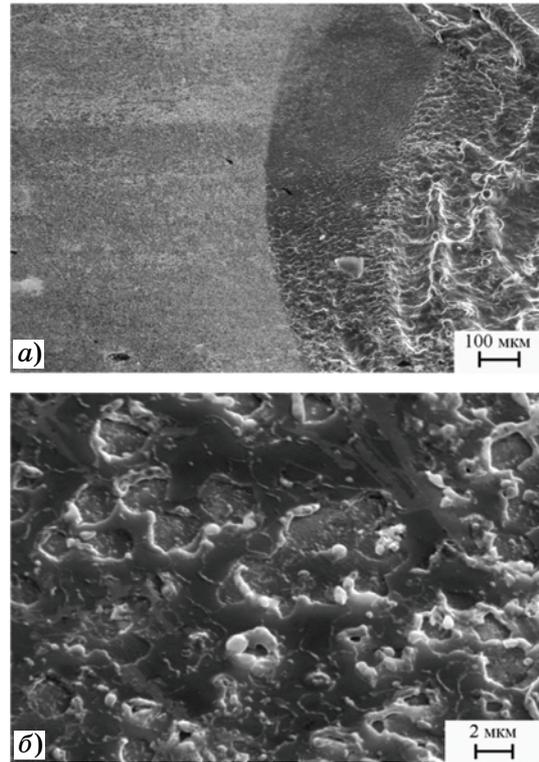
Так как в ЗТВ тепловое воздействие лазерными импульсами на поверхность значительно слабее, чем в центральной зоне, характер повреждения поверхности в данной области мишени отличается от повреждения центральной зоны. Так, отличительной особенностью образцов, предварительно облученных ионами аргона, после испарения поверхностных слоев, вызванного воздействием лазерными импульсами, является присутствие оплавленных кратеров, оставшихся от разрушенных пузырей-блистеров (см фиг. 6, *б*). Их крышки, вероятно, испарились, поскольку в процессе эксперимента происходит их разогрев в результате плохого теплового контакта с основной массой образца. Присутствие таких пузырей не связано с явлением радиационного блистеринга [1, 2]. В данном случае блистеры появляются в специфических условиях интенсивных импульсных тепловых потоков, создаваемых лазерным излучением. Экспериментальных данных о появлении блистеров в условиях импульсного воздействия различных потоков на материал мало (например, [24, 25]) и нет единой теории в отличие от представлений о воздействии стационарных потоков. Однако на основании данных работы [25] можно предположить, что появление блистеров в этом случае связано с тем, что в процессе воздействия лазерными импульсами на поверхность ванадия атомы как газовых примесей внедрения, содержащихся в исходном материале, так и дополнительно имплантированного газа могут образовывать комплексы с дефектами кристаллической решетки (вакансии, дислокации, границы зерен и др.).



Фиг. 6. Типичный характер разрушения поверхности образцов ванадия, предварительно облученного ионами газов, за пределами бруствера после воздействия лазерными импульсами в режиме МД: *a* — ионы He^+ , $E = 30$ кэВ, доза $1,0 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$, $T_{\text{обл}} \approx 500$ К; *б* — ионы Ar^+ , $E = 20$ кэВ, доза $1,0 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$, $T_{\text{обл}} \approx 700$ К [9]; *в* — ионы He^+ , $E = 30$ кэВ, доза $2,0 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$, $T_{\text{обл}} \approx 500$ К

Далее в слое жидкой фазы происходят коагуляция этих комплексов с образованием газонаполненных пузырей и дальнейшая коагуляция, а также смещение к облученной поверхности под действием градиента температур. По мере удаления от бруствера с понижением температуры поверхности размеры таких кратеров уменьшаются, а плотность увеличивается, а затем остаются только отдельные оплавленные фрагменты.

Согласно другому механизму (из данной работы [24]) газонаполненные пузыри фор-



Фиг. 7. Типичный характер разрушения поверхности предварительно облученных ионами гелия ($E = 30$ кэВ, доза $1,0 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$, $T_{\text{обл}} \approx 500$ К) образцов ванадия за пределами бруствера после воздействия лазерными импульсами в режиме МД: *a* — общий вид; *б* — структура на расстоянии 1,6 мм от центра лунки

мируются в процессе испарения в микропоры как имплантированных газов, так и газов, присутствующих в исходном материале, а вскрытие их происходит как в жидкой фазе, так и при выплеске летучих компонентов на твердую поверхность.

На характер и степень разрушения поверхности влияют также вид и количество газа, предварительно имплантированного в мишень (см. фиг. 6, *a—в*). Так, из фиг. 6, *a* следует, что при использовании для предварительного облучения ионов гелия на поверхности образцов после испарения верхнего слоя можно наблюдать образование нескольких поколений блистеров, в том числе с оплавленными куполами, разных размеров и плотности. Механизм их образования подобен описанному выше, но купола блистеров при облучении образцов ионами гелия не испарились, поскольку в процессе эксперимента их разогрев меньше, так как толщина крышек больше, чем в случае с аргоном (из-за разницы длин пробега этих ионов) [1, 2]. Кроме того, установлено, что пузырьки арго-

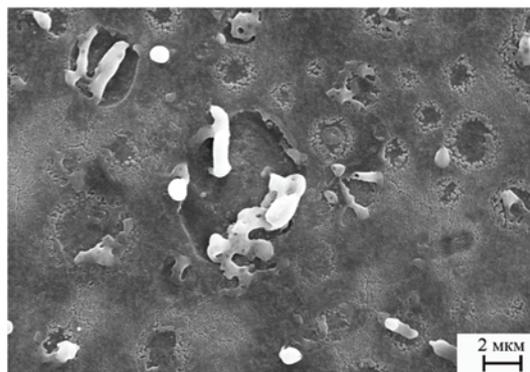
на имеют значительно больший размер по сравнению с размерами гелиевых пузырьков [3], в результате возможно вспучивание более тонкого слоя материала при меньшей дозе облучения, тем самым ухудшается контакт этого слоя с основой, что и способствует более быстрому его испарению. По мере удаления от бруствера в область, где температура мишени ниже, эффекты эрозии материалов под воздействием лазерных импульсов становятся менее выраженными (см. фиг. 7). На фиг. 7, б представлена морфология поверхности образца на расстоянии ~1,6 мм от центра лунки. Видно, что разрушение поверхности на этом расстоянии слабее, чем непосредственно за бруствером (см. фиг. 6, а). На этом снимке можно также оценить общий размер разрушения в данном режиме (~4 мм).

Увеличение дозы гелия, предварительно имплантированного в образец, также приводит к усилению эрозии ванадия (см. фиг. 6, в). Как отмечено выше, в зоне воздействия лазерного луча (в лунке) происходят интенсивное плавление и кипение материала, а в ЗТВ тепловое воздействие слабее и, соответственно, меньше плавление. Тем не менее, в жидкой фазе обеих зон образуются пузыри, которые заполнены имплантированным гелием и атомами газообразующих примесей (С, О, N), присутствующих в металле [23—25]. Эти пузыри смещаются к поверхности под действием температурного градиента. Их количество и размеры значительно больше в области лунки, из которой они вместе с выплесками жидкой фазы попадают в ЗТВ и, выходя на ее поверхность, формируют структуру, представленную на фиг. 6, в. Под действием термических напряжений, возникающих при кристаллизации жидкой фазы, в условиях последующего охлаждения в ЗТВ тонкопленочные купола этих пузырей-блистеров разрушаются.

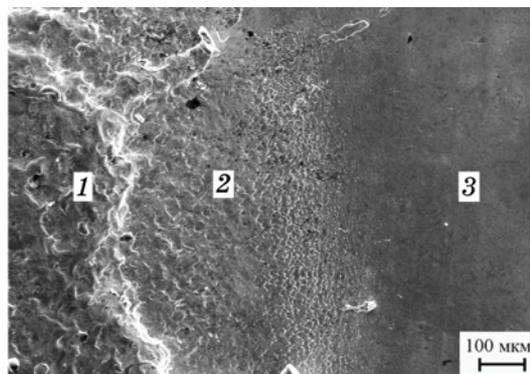
Таким образом, на формирование структуры, представленной на фиг. 6, в, влияют следующие два процесса, развивающиеся при тепловом воздействии: образование пузырей на поверхности за счет имплантированных газов и газов в исходных образцах по механизму, описанному для образцов с аргоном и гелием для дозы 10^{22} м^{-2} [24, 25], а также образование пузырей из расплава лунки в результате кипения материала [23] с его выплесками в ЗТВ. Характерно, что увеличение дозы предварительного облучения не толь-

ко усиливает эрозию материала за лункой, но и изменяет форму бруствера, превращая его в ободок, отделяющий лунку от ЗТВ (ободок образуется расплавленным металлом, перенасыщенным газовыми пузырьками, в результате увеличенной дозы облучения гелием; см. это видно на фиг. 2, з). Однако и в этом случае по мере удаления от ободка эффекты эрозии материалов под воздействием лазерных импульсов становятся менее выраженными (фиг. 8), а структура поверхности приближается к исходной пористой структуре (см. фиг. 2, в).

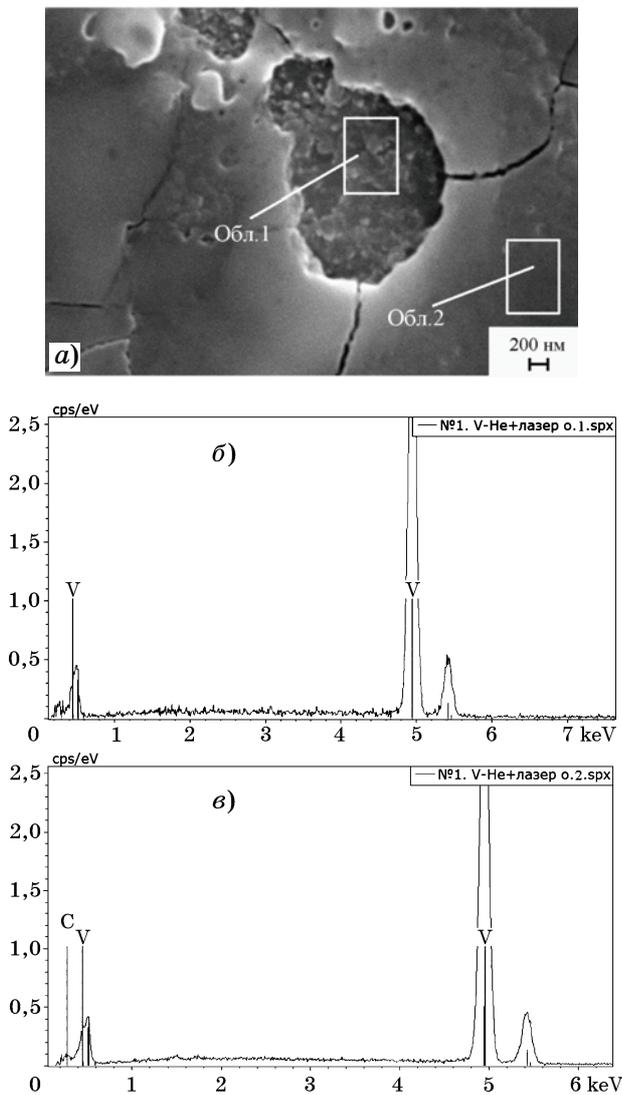
Аналогичные процессы в формировании морфологии поверхности происходят и за пределами бруствера для исходного образца после воздействия лазерными импульсами (фиг. 9). При этом образуются блистеры по механизму, описанному выше для облученного аргоном ванадия. На фиг. 9 видно, что



Фиг. 8. Типичный характер разрушения поверхности предварительно облученных ионами гелия ($E = 30 \text{ кэВ}$, доза $2,0 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$, $T_{\text{обл}} \approx 500 \text{ К}$) образцов ванадия за пределами бруствера после воздействия лазерными импульсами в режиме МД



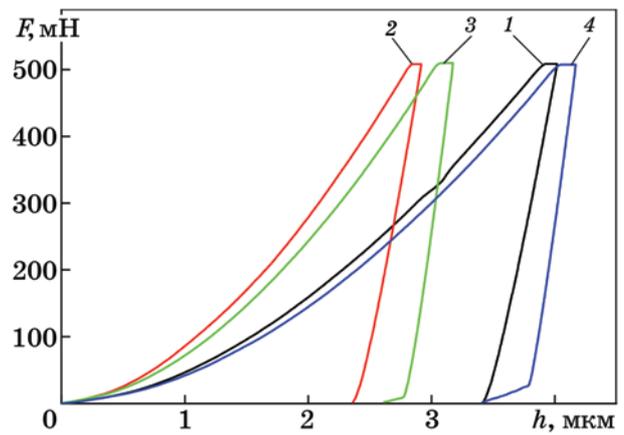
Фиг. 9. Типичный характер разрушения поверхности исходных образцов ванадия за пределами бруствера после воздействия лазерными импульсами в режиме МД: 1 — бруствер; 2 — область за бруствером; 3 — исходная поверхность [9]



Фиг. 10. Участок вблизи бруствера в ЗТВ с отшелушенными блистерами на образцах ванадия, облученных ионами гелия (режим: $E = 30$ кэВ, доза $2,0 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$, $T_{\text{обл}} \approx 500$ К) и лазерными импульсами (а), а также рентгеновские спектры внутри отшелушенного участка (б — область 1) и рядом с ним (в — область 2)

характер разрушения сравним с наблюдаемым на образцах, предварительно облученных аргоном (см. фиг. 6, б), но он менее интенсивен, так как нет дополнительно имплантированного газа, поэтому в формировании структуры участвуют только газовые примеси исходного материала.

В ЗТВ наряду с наличием блистеров под воздействием лазерных импульсов на образцы ванадия, облученного ионами гелия в режиме $E = 30$ кэВ, доза $2,0 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$, $T_{\text{обл}} \approx 500$ К, отмечается также появление трещин, образование которых может происходить под действием напряжений, возникающих при кристаллизации жидкой фазы (фиг. 10).

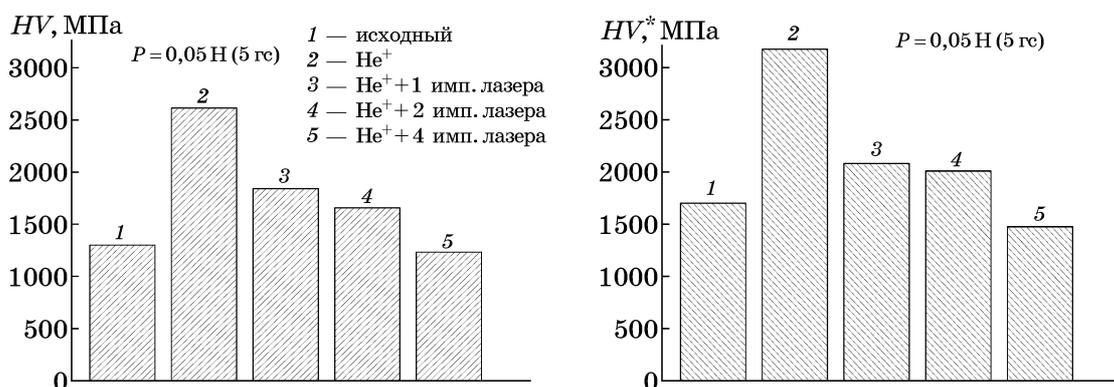


Фиг. 11. Типичные кривые индентирования ванадия: 1 — исходный ванадий; 2 — ванадий после облучения ионами гелия; 3, 4 — то же + последующая обработка лазером внутри лунки (1 и 4 импульсы соответственно) [10]; h — глубина вдавливания индентора

Из спектров, представленных на фиг. 10, б, в следует, что состав материала на облученных участках идентичен составу куполов капель, образующихся на поверхности мишени после воздействия лазерными импульсами (см. фиг. 4, в).

Далее необходимо обратить внимание на то, что под влиянием лазерного облучения наряду с изменениями топографии поверхности изменяется и ее микротвердость. Исследования изменения микротвердости поверхностных слоев материалов под действием мощных импульсов лазерного излучения представляет интерес для оценки стойкости материалов против разрушения при экстремальном термическом и радиационном воздействии, реализуемом в установках термоядерного синтеза.

На фиг. 11 приведены типичные кривые индентирования ванадия в исходном состоянии, после имплантации гелия и последующего лазерного воздействия. Можно сказать, что наибольшее упрочнение ванадия наблюдается при внедрении ионов гелия, а разупрочнение — после лазерного воздействия четырех импульсов на эти образцы, причем в данном случае кривая индентирования близка к кривой для исходного ванадия. Причиной этого может быть лазерная абляция поверхностного слоя, в котором содержится гелий, а также термический отжиг оставшихся дефектов. Кроме того, видно, что кривые нагрузки и разгрузки для всех режимов облучения не имеют каких-либо ступенек и перегибов и по характеру идентич-



Фиг. 12. Гистограммы микротвердости (HV и HV^*) образцов при нагрузке на индентор 0,05 Н (5 гс) при разных режимах облучения в сравнении с исходными образцами

ны. Согласно данным работы [26] это свидетельствует о том, что упругие свойства исследуемых поверхностных слоев при разных режимах облучения близки между собой.

Результаты измерения микротвердости образцов, выполненные двумя способами (по восстановленному отпечатку (HV) и методом кинетического индентирования (HV^*)), представлены на фиг. 12.

Анализ данных на фиг. 11 и 12 позволяет заключить следующее. Практически во всем диапазоне измерений значения микротвердости, определяемые по восстановленному отпечатку (HV), несколько ниже значений кинетической микротвердости (HV^*). Расхождение в результатах связано со следующими причинами: при измерении кинетической твердости учитываются как пластическая, так и упругая деформации. Упругая деформация вызывает уменьшение контактной глубины погружения индентора и, следовательно, уменьшение площади проекции контактной области индентора с образцом. Это может привести к завышенным значениям HV^* [27, 28].

После облучения ионами гелия значения как HV , так и HV^* для облученной области выше, чем соответствующие значения для исходного образца. Таким образом, имплантация ионов гелия вызывает упрочнение материала примерно в два раза. Аналогичный эффект упрочнения материала мы наблюдали и при имплантации в ванадий ионов аргона [3], а в работе [29] установлено, что причиной упрочнения являются радиационные дефекты.

Наконец, с увеличением числа импульсов значения микротвердости HV и HV^* в лунке снижаются и после четырех лазерных импульсов их уровень ниже, чем в исходном

ванадии, т.е. наблюдаемые структурные изменения, генерируемые мощным импульсным облучением, приводят к разупрочнению переплавленного поверхностного слоя.

Выводы. 1. Проведено исследование влияния мощного импульсного лазерного излучения, создаваемого в установке ГОС-1001 в режиме модулированной добротности (плотность мощности потока $q \approx 2 \cdot 10^{12}$ Вт/м², длительность импульса $\tau_0 = 50$ нс, число импульсов $N = 1—4$) в вакууме, на морфологию поверхности образцов ванадия, сформированную после имплантации в нее ионов гелия (энергия 30 кэВ, дозы $1,0 \cdot 10^{22}$ и $2,0 \cdot 10^{23}$ м⁻², плотность потока ионов $4,8 \cdot 10^{18}$ м⁻² с⁻¹, температура ~ 500 К) и ионов аргона (энергия 20 кэВ, доза $1,0 \cdot 10^{22}$ м⁻², плотность потока ионов $6 \cdot 10^{18}$ м⁻² с⁻¹, температура ~ 700 К). При этом обнаружено, что характер повреждения мишеней после воздействия лазерными импульсами как на исходные образцы, так и на образцы с имплантированными газами идентичен: образующиеся лунки окружены бруствером, сформировавшимся при выбросе из них жидкой фазы. За бруствером расположена зона термического влияния.

2. Установлено, что общей чертой структуры поверхности внутри лунки для всех режимов облучения ионами газов в результате воздействия на материал лазерными импульсами являются наплывы, капельные и волнообразные структуры. Но в исходных образцах внутри лунки наряду с указанными особенностями иногда присутствуют редкие трещины, отсутствующие в мишенях, предварительно имплантированных газами, а в образцах с гелием (доза $2,0 \cdot 10^{23}$ м⁻²) наблюдается губчатая структура, сформированная газовыми пузырями при кипении материала.

3. Воздействие мощных лазерных импульсов приводит к изменению морфологии и увеличению эрозии поверхности на всех этапах радиационного блистеринга вследствие испарения, а также разрушения пузырей — блистеров, наполненных имплантированными газами и газообразующими примесями (С, О, N), содержащимися в ванадии, и образования трещин.

4. При исследовании изменения микротвердости (кинетической HV^* и по восстановленному отпечатку HV) поверхности ванадия при имплантации ионов гелия дозой $2,0 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$ и последующем воздействии мощных лазерных импульсов показано, что облучение ионами гелия вызывает упрочнение ванадия примерно в два раза. При этом значения микротвердости, определяемые по восстановленному отпечатку (HV), несколько ниже значений кинетической микротвердости (HV^*). Причина расхождения связана со специфической определением контактной глубины вдавливания индентора при определении HV^* , когда учитываются как пластическая, так и упругая деформации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусева, М.И. Радиационный блистеринг / М.И. Гусева, Ю.В. Мартыненко // Успехи физических наук. 1981. Т. 135. Вып. 4. С. 671—691.
2. Бондаренко, Г.Г. Радиационная физика, структура и прочность твердых тел / Г.Г. Бондаренко. — М.: Изд-во Лаборатория знаний. 2016. 462 с.
3. Данелян, Л.С. Влияние облучения ионами Ar^+ на свойства поверхности ванадия и его сплавов / С.Н. Коршунов, А.Н. Мансурова, В.В. Затекин., В.С. Куликаускас., И.В. Боровицкая, Л.И. Иванов., В.В. Парамонова, М.М. Ляховицкий // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2011. Вып. 2. С. 46—52.
4. Коршунов, С.Н. Синергетические эффекты при облучении металлов ионами разных элементов (Н, Не, Аг, С, N) / С.Н. Коршунов, Ю.В. Мартыненко, В.Г. Столярова // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2010. Вып. 4. С. 20—25.
5. Мартыненко, Ю.В. Теория блистеринга / Ю.В. Мартыненко. — М.: Препринт ИАЭ-3145. 1979. 40 с.
6. Мартыненко, Ю.В. Повреждение пластин дивертора при срывах / Ю.В. Мартыненко // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2021. Вып. 3. С. 111—116.
7. Brezinseka, S. Surface modification of He pre-exposed tungsten samples by He plasma impact in the diverter manipulator of ASDEX Upgrade / S. Brezinseka, A. Nakola, H. Greuner, M. Balden, A. Kallenbach, M. Oberkofler, G. De Temmerman, D. Douai, A. Lahtinen, V. Böswirth, D. Brida, R. Caniello, D. Carralero, S. Elgeti, K. Krieger, H. Mayer g, G. Meisl, S. Potzel, V. Rohde, B. Sieglin, A. Terra, R. Neu, Ch. Linsmeier // Nucl. Mater. Energy. 2017. №12. P. 575—581.
8. Sinclair, G. Structural evolution of tungsten surface exposed to sequential low-energy helium ion irradiation and transient heat loading / G. Sinclair, J.K. Tripathi, P.K. Diwakar, M. Wirtz, J. Linke, A. Hassanein // Nucl. Mater. Energy. 2017. № 12(C). P. 405—411. DOI:10.1016/j.nme.2017.03.003.
9. Gonderman, S. Effects of in situ dual ion beam (He+ and D+) irradiation with simultaneous pulsed heat loading on surface morphology evolution of tungsten-tantalum alloys / S. Gonderman, J. K. Tripathi, G. Sinclair, T. J. Novakowski, T. Sizyuk, & A. Hassanein // Nucl. Fusion. 2017. V.58(2). 026016. doi:10.1088/1741-4326/aa9e9b
10. Боровицкая, И.В. Особенности повреждения поверхности ванадия при воздействии импульсного лазерного излучения / И.В. Боровицкая, С.Н. Коршунов, А.Н. Мансурова, В.В. Парамонова, Г.Г. Бондаренко, А.И. Гайдар, Е.Е. Казилин // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2020. № 5, С. 56—62.
11. Боровицкая, И.В. Особенности структурных изменений в поверхностных слоях ванадия в условиях раздельного и последовательного воздействия ионов гелия и импульсного лазерного излучения / И.В. Боровицкая, С.Н. Коршунов, А.Н. Мансурова, В.В. Парамонова, Г.Г. Бондаренко, А.И. Гайдар, Е.Е. Казилин // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2021. № 4. С. 25—30.
12. Боровицкая, И.В. Исследование комплексного воздействия интенсивных потоков ионов аргона и импульсного лазерного излучения на поверхность ванадия и сплавов на его основе / И.В. Боровицкая, С.Н. Коршунов, А.Н. Мансурова, Г.Г. Бондаренко, И.Е. Люблинский // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2021. Т. 44. Вып. 3. С. 82—93
13. Боровицкая, И.В. Изменение морфологии и прочностных свойств поверхности ванадия при воздействии ионов гелия и импульсного лазерного излучения / И.В. Боровицкая, С.Н. Коршунов, А.Н. Мансурова, Г.Г. Бондаренко, А.И. Гайдар, Е.В. Матвеев, Е.Е. Казилин // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2023. №1. С. 67—73.
14. Гусев, В.М. Ионный ускоритель ИЛУ на 100 кэВ с сепарацией по массе / В.М. Гусев, Н.П. Бушаров, С.М. Нафтулин, А.М. Проничев // ПТЭ. 1969. Т.4. С. 19.
15. ГОСТ Р 8.748–2011 (ИСО 14577-1: 2002). Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. — М.: Стандартиформ. 2013.
16. ГОСТ 8.904—2015 (ISO 14577-2:2015). Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. — М.: Стандартиформ. 2016.
17. ГОСТ Р ИСО 6507-1—2007 Металлы и сплавы. Измерение твердости по Виккерсу. Часть 1. Метод измерения. — М.: Стандартиформ. 2008.
18. ГОСТ 9450—76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. — М.: Изд-во стандартов. 1993. 36 с.
19. Кузнецов, В.В. Эффекты фазовых переходов при воздействии на вещество энергии высокой плотности (на примере соударения металлов) / В.В. Кузнецов. — Новосибирск: АН СССР. СО. Институт геологии и геофизику 1985. 72 с.
20. Анисимов, С.И. Действие излучения большой мощности на металлы / С.И. Анисимов, С.И. Имас,

- Я.А., Романов, Г.С., Ходыко Ю.В. — М.: Наука. 1970. 272 с.
21. *Климов, Ю.М.* Взаимодействие лазерного излучения с веществом : Учеб. пособие / Ю.М.Климов, В.С. Майоров, М.В. Хорошев. — М.: МИИГАиК. 2014. 108 с.
 22. *Криштал, М.А.* Структура и свойства сплавов, обработанных излучением лазера / М.А. Криштал, А.А. Жуков, А.Н. Кокора. — М.: Металлургия. 1973. 192 с.
 23. *Морозов, Е.В.* Особенности повреждаемости и структурных изменений в поверхностном слое вольфрама при импульсном воздействии лазерного излучения, потоков ионов и плазмы / Е.В. Морозов, А.С. Демин, Е.Н. Пименов, В.А. Грибков, В.В. Роцупкин, С.А. Масляев, С.В. Латышев, Е.В. Демина, Е.Е. Казилин, А.Г. Кольцов, Г.Г. Бондаренко, А.И. Гайдар // *ФХОМ*. 2017. № 4. С. 5—18.
 24. *Боровицкая, И.В.* Структурные изменения поверхности образцов ванадия под воздействием импульсных потоков высокотемпературной дейтериевой плазмы и ионов дейтерия / И.В.Боровицкая, Е.Н. Пименов, В.А. Грибков, М. Падух, Г.Г. Бондаренко, А.И. Гайдар, В.В. Парамонова, Е.В. Морозов // *Металлы*. 2017. № 6. С. 30—37.
 25. *Пименов, В.Н.* Повреждаемость ниобия импульсными потоками ионов гелия и гелиевой плазмы / В.Н. Пименов, И.В. Боровицкая, А.С. Демин, Н.А. Епифанов, С.В. Латышев, С.А. Масляев, Е.В. Морозов, И.П. Сасиновская, Г.Г. Бондаренко, А.И. Гайдар // *ФХОМ*. 2021. № 6. С. 5—21.
 26. *Боровицкая, И.В.* Влияние импульсных пучково-плазменных воздействий на структурные характеристики и механические свойства поверхностного слоя в сплаве инконель 718 / И.В. Боровицкая, А.С. Демин, О.А. Комолова, С.В. Латышев, С.А. Масляев, А.Б. Михайлова, И.С. Монахов, Е.В. Морозов, В.Н. Пименов, Г.Г. Бондаренко, А.И. Гайдар, И.А. Логачев, Е.В. Матвеев // *Металлы*. 2023. № 4. С. 1—9.
 27. *Воробьев, Р.А.* Исследование твердости и модуля упругости феррита методом кинетического индентирования / Р.А. Воробьев В.Н. Литовченко, В.Н. Дубинский // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2016. №5. Т. 82. С. 55—60.
 28. *Боровицкая, И.В.* Влияние облучения высокотемпературной импульсной дейтериевой плазмой на структуру и механические свойства поверхности сплавов систем Cu-Ga и Cu-Ga-Ni / И.В. Боровицкая, В.Н. Пименов, С.А. Масляев, А.Б. Михайлова, Г.Г. Бондаренко, Е.В. Матвеев, А.И. Гайдар, М. Падух, А.С. Демин, Н.А. Епифанов, Е.В. Морозов // *Металлы*. 2022. №1. С.55—64. — (*Borovitskaya, I.V.* Effect of high-temperature pulsed deuterium plasma on the structure and mechanical properties of the surface of Cu-Ga and Cu-Ga-Ni alloys / I.V. Borovitskaya, V.N. Pimenov, S.A. Maslyaev, A.B. Mikhailova, G.G. Bondarenko, E.V. Matveev, A.I. Gaidar, M. Padukh, A.S. Demin, N.A. Epifanov, E.V. Morozov // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2022. № 1. p. 48—56.)
 29. *Боровицкая, И.В.*, Исследование коррозионной стойкости ванадиевых сплавов в жидком литии / И.В. Боровицкая, И.Е. Люблинский, Г.Г. Бондаренко, В.В. Парамонова, С.Н. Коршунов, А.Н. Мансурова, М.М. Ляховицкий, М.Ю. Жарков // *ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез*. 2015. Т. 38, Вып. 1. С.15—21.

УДК 537.622 + 669:620.186.5

ВЛИЯНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ОТЖИГОВ НА РАЗНЫХ ЭТАПАХ ПРОКАТКИ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ СТАЛЕЙ НА ИХ ФИНАЛЬНУЮ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКУЮ ТЕКСТУРУ¹

©2024 г. М.Г. Исаенкова, О.А. Крымская, Р.А. Минушкин,
В.А. Фесенко, Ю.А. Романова

*Национальный Исследовательский Ядерный Университет «МИФИ», Москва
E-mail: MGIsaenkova@mephi.ru, OAKrymskaya@mephi.ru*

Поступила в редакцию 19 июля 2023 г.

После доработки 20 октября 2023 г. принята к публикации 3 ноября 2023 г.

Изучены закономерности развития кристаллографической текстуры на последовательных этапах холодной прокатки и отжигов электротехнической стали 2414 (ГОСТ 21427.2—83), проанализирована неоднородность субструктурного состояния зерен разных ориентаций, выявлена неоднородность накопленной искаженности кристаллической решетки для отдельных компонент текстуры прокатки, рассмотрено влияние промежуточных отжигов на разных этапах холодной прокатки на конечную текстуру и структуру рекристаллизованных образцов. Представлены микроструктуры, характерные сечения функции распределения зерен по ориентациям, объемные доли разных компонент текстуры и рассчитанная анизотропия магнитных свойств для образцов, изготовленных в лабораторных условиях по нескольким маршрутам. Показано, что возвратный отжиг на промежуточных деформациях около 50% приводит к перераспределению степени накопленной искаженности кристаллической решетки разных компонент текстуры и при последующем рекристаллизационном отжиге позволяет получить более высокую долю текстурной компоненты λ -волокна, способствующей снижению магнитных потерь.

Ключевые слова: электротехническая сталь; кристаллографическая текстура; холодная прокатка; термическая обработка; субструктурная неоднородность; магнитная анизотропия.

Растущее потребление электроэнергии в разных отраслях народного хозяйства, обусловленное в том числе повышением спроса на электромобили, автоматизацией и роботизацией производств, развитием технологий «умного дома» и общим повышением спроса на электроприборы, предопределяет необходимость сокращения потерь при выработке и транспортировке электроэнергии, что напрямую связано с оптимизацией функциональных свойств электротехнических сталей (ЭТС). Одним из основных направлений повышения качества ЭТС является снижение потерь на перемагничивание, где борьба идет за каждые 0,1 Вт/кг. В современных трансформаторах и роторах электродвигателей основным конструкционным элементом является сердечник, состоящий, как прави-

ло, из параллельных тонких пластин ЭТС. Для повышения их коэффициентов полезного действия необходимо увеличить уровень индукции насыщения и снизить коэрцитивную силу материала.

Основным легирующим элементом ЭТС — сплавов на основе железа — является кремний (3—6,5 мас.%), а основной фазой — твердый раствор замещения на основе α -Fe с ОЦК структурой [1]. В настоящее время наиболее распространенная технология производства листов ЭТС включает в себя горячую и холодную (ХП) прокатку с заключительным рекристаллизационным отжигом (РО), также могут проводиться промежуточные отжиги на разных стадиях. Коммерческая ЭТС выпускается, как правило, в виде листового проката толщиной от 0,02 до 2 мм, шириной 240—1000 мм и длиной от 720 до 2000 мм в зависимости от формы выпуска (рулоны или отдельные листы).

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-15-2021-1352).

В зависимости от технологии производства ЭТС бывают холоднокатаные (изотропные или анизотропные, с содержанием кремния до 3,3 мас.%) и горячекатаные (изотропные, с содержанием кремния до 4,5 мас.%).

С учетом анизотропии магнитных свойств монокристалла железа [1] при производстве листов ЭТС особое внимание уделяется не только структуре, но и кристаллографической текстуре — преимущественной ориентации зерен в материале. При использовании текстурованных пластин для преобразования электрической энергии уровень ее потерь удастся уменьшить на треть.

Динамная (изотропная, в английском варианте NGO — non-grain oriented steel) ЭТС — это листы, обладающие одинаковыми магнитными свойствами во всех направлениях в плоскости [1—3]. Такую ЭТС используют для изготовления электрических машин с вращающимися магнитопроводами, в роторах и статорах, которые составляют основу электродвигателей. Так как в изотропной ЭТС магнитное поле прикладывается во всех направлениях в плоскости листа, оптимальной текстурой является аксиальная компонента, для которой плоскости $\{100\}$ параллельны плоскости прокатки (ПП), т.е. $\langle 100 \rangle \parallel$ нормальному направлению (НН) к плоскости листа [1, 4].

Несмотря на то, что взаимосвязь структуры и кристаллографической текстуры ЭТС с магнитными свойствами известна давно [1, 3—7], добиться их оптимальных значений в рамках существующей технологии прокатки довольно сложно, в том числе в силу влияния на технологический процесс большого числа сопутствующих факторов. Характер и совершенство текстуры зависят от способа предварительной обработки давлением, степени и температуры заключительной деформации, температуры и длительности заключительного отжига, промежуточных деформаций и отжига, а также от разных примесей, содержащихся в стали, исходного размера зерна, от среды отжига и др.

Закономерностям развития текстуры и структуры ЭТС посвящены многочисленные исследования [8—16], при этом известно, что формирование и изменение кристаллографической текстуры материала происходят на каждом этапе производства, поэтому оптимальной текстуры можно добиться как варьированием технологических режимов про-

катки и промежуточных термических обработок (ТО), так и параметрами РО.

В большинстве исследований промежуточные ТО проводятся при довольно высоких температурах, в районе $(0,5—0,7)t_{пл}$, которая для ЭТС с содержанием кремния 3 мас.% составляет ~ 1500 °С. Например, в работе [17] рассматривали технологию ХП ЭТС с промежуточным отжигом по следующей схеме: горячая прокатка сляба до толщины 2,5—2,8 мм, далее двухступенчатая ХП, на первом этапе которой лист деформировали до толщины 0,7 мм, затем после промежуточного отжига при температуре 750—850 °С на втором этапе — до толщины 0,35 мм. В исследовании [15] также проводилась двухступенчатая ХП с промежуточным отжигом при температурах 900—1100 °С: на первом этапе лист имел толщину 0,9 мм, а на заключительном — 0,35 мм, далее проводился окончательный отжиг при температуре 1000 °С.

В некоторых более поздних исследованиях показано [18, 19], что в процессе прокатки ОЦК металлов зерна текстурной компоненты так называемого γ -волокна ($\langle 111 \rangle \parallel$ НН) измельчаются и наклепываются в большей степени по сравнению с зернами α -волокна ($\langle 110 \rangle \parallel$ направлению прокатки — НП) в силу того, что образуются в результате действия разных систем скольжения. Полученная таким образом неоднородность распределения наклепа на стадии прокатки может приводить к неоднородности процессов зарождения и роста зерен при последующей рекристаллизации [18], так как запасенная энергия деформации является движущей силой для зарождения и роста зерен. Поэтому частичное снижение наклепа в зернах определенных компонент текстуры можно осуществить с помощью возвратных отжигов (ВО) при более низких температурах, что имеет дополнительным эффектом снижение затрат.

В отличие от рекристаллизации возврат не связан с изменением зеренной структуры холоднодеформированного материала, вместо этого основные изменения затрагивают расположение дислокаций внутри деформированных зерен. Такие характерные для возврата явления, как уменьшение плотности дислокаций и точечных дефектов, а также постепенное конкурентное укрупнение субзерен, обычно приводят к уменьшению

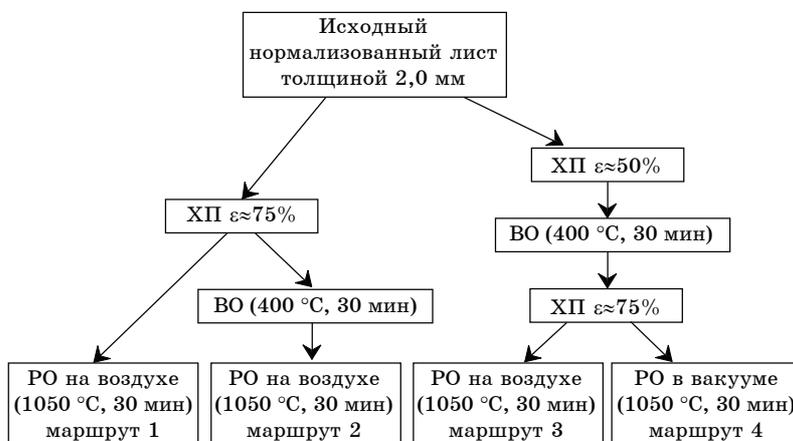
полей внутренних напряжений и, следовательно, к умеренному и постепенному снижению наклепа [7]. Процессы перестройки дислокаций приводят к постепенному формированию субзерен и границ субзерен (например, малоугловых границ наклона и/или кручения), т.е. возврат начинается без инкубационного периода или, соответственно, без какой-либо стадии зародышеобразования, а вместо этого начинается немедленно при температурах, когда точечные дефекты и дислокации становятся достаточно подвижными, чтобы взаимодействовать между собой или с другими дефектами решетки. Поэтому ВО на промежуточных степенях деформации будет приводить к разному характеру разупрочнения γ - и α -волокон, что при дальнейшей рекристаллизации приведет к перераспределению объемных долей компонент текстуры.

Таким образом, изучение закономерностей развития текстуры и структуры ЭТС на каждом технологическом этапе все еще является актуальной задачей, так как растущие требования к магнитным потерям требуют оптимизации их параметров. Несмотря на то, что получить идеальную текстуру $\{001\} \parallel \text{ПП} \langle 001 \rangle \parallel \text{НН}$ практически невозможно в силу особенностей схемы деформации при прокатке, варьируя параметры процессов на каждом технологическом этапе, а также проведением ВО можно добиться повышения объемной доли данной компоненты. Данная работа проведена с целью выявления влияния промежуточных отжигов на разных этапах ХП ЭТС на финальную кристаллографическую текстуру ее листа.

Материалы и методика эксперимента. В качестве исходного материала использован лист ЭТС 2414 (ГОСТ 21427.2—83) (сплав Fe-3Si-1Al (мас.%) толщиной 2,0 мм в нормализованном состоянии (далее в тексте — состояние АН). Из него вырезали образцы размером 20×20 мм, которые прокатывали до разных степеней деформации с шагом ~10% за проход. На некоторых этапах проводили промежуточные ВО с разными температурами и длительностями выдержки, а на заключительной стадии — РО либо на воздухе (РО-ВД), либо в вакууме (РО-ВМ). При этом на каждом этапе исследовали структуру и текстуру материала. На фиг. 1 приведена технологическая схема изготовления лабораторных образцов, а в табл. 1 — перечень исследованных состояний. Также проводилось сравнение с образцами, изготовленными по штатной заводской технологии прокатки в ХП и РО состояниях.

Температуру и длительность ВО выбирали на основе падения полуширины рентгеновских отражений. Проведение ВО непосредственно перед РО (маршрут 2) обусловлено возможностью снижения наклепа зерен γ -волокна для блокирования зарождения зерен данных ориентаций.

Для анализа неоднородности финальной текстуры по толщине листов исследовались разные слои по толщине листа: поверхностные (обозначены «0») и центральные слои (середина листа по толщине — « $1/2$ »). Поверхность образцов для исследований готовили шлифованием на станке с водяным охлаждением с применением абразивных бумажных дисков SiC зернистостью от P180



Фиг. 1. Технологическая схема изготовления лабораторных образцов

Перечень исследованных состояний ЭТС

№ п. п.	Маркировка	Толщина листа (<i>h</i>), мм	Состояние	Режим ТО	Маршрут
0	ХП0	0,5	Прокатка ~75%	—	Штатная технология
	РО0		РО в среде Ar-H ₂	—	
1	АН	2,0	Нормализационный отжиг	1050 °С, 2 ч	Исходное состояние
2	ХП75	0,5	Прокатка 75%	—	Маршруты 1 и 2
3	ХП75+ВО		ВО	400 °С, 30 мин	
4	ХП75+РО-ВД		РО на воздухе	1050 °С, 30 мин	Маршрут 1
5	ХП75+ВО+РО-ВД				Маршрут 2
6	ХП50	1,0	Прокатка 50%	—	Маршруты 3 и 4
7	ХП50+ВО		ВО	400 °С, 30 мин	
8	ХП50+ВО + ХП75	0,5	Прокатка до 75%	—	
9	ХП50+ВО+ХП75+РО-ВД		РО на воздухе	1050 °С, 30 мин	
10	ХП50+ВО+ХП75+РО-ВМ		РО в вакууме		Маршрут 4

до Р1200, последующим электролитическим травлением для удаления наклепанного слоя толщиной 30—50 мкм, образующегося в результате шлифовки, в растворе 70% H₃PO₄ + 15% H₂SO₄ + 15% H₂O с добавлением 6 г CrO₃ (хромовый ангидрид) при напряжении 20 В и силе тока 2 А. Для выявления микроструктуры проводилось химическое травление поверхности в растворе C₂H₅OH + HNO₃ в соотношении 11:1.

Основные методы исследования в настоящей работе: рентгеновский анализ текстуры и субструктурной неоднородности, а также оптическая металлография, которые включали:

- съемку трех неполных прямых полюсных фигур (ППФ) {110}, {200} и {211} стандартным методом наклона на отражение на дифрактометре ДРОН-3 при использовании CrK_α-излучения [20, 21]. В случае рекристаллизованных образцов размер зерен превышает 100 мкм, поэтому для них съемка проводилась в нескольких точках и затем данные суммировались;

- восстановление по экспериментальным ППФ функции распределения зерен по ориентациям (ФРО, или $f(g)$) с определением текстурных характеристик (проводилось с использованием свободно распространяемого программного обеспечения MTEX) [22, 23];

- анализ субструктурной неоднородности материала по обобщенным прямым полюсным фигурам (ОППФ), представляющим собой распределение на стереографической проекции физического уширения β разных рентгеновских отражений, характеризующего степень искаженности кристаллической решетки (наклеп) [24, 25];

- анализ микроструктуры с определением среднего размера зерен по ГОСТ [26—28].

Анализ кристаллографической текстуры осуществлялся по характерным для ОЦК металлов сечениям ФРО при постоянных углах Эйлера φ₂ = 0 и 45° в интерпретации Бунге [22], которые содержат все возможные компоненты текстуры прокатки кубических металлов. Из количественных параметров текстуры, рассчитываемых из ФРО, использовался текстурный индекс (T_f), характеризующий степень выраженности (остроту) текстуры, который пропорционален квадрату значений ФРО и рассчитывается интегрированием по всему ориентационному пространству g :

$$T_f = \oint f(g)^2 dg. \quad (1)$$

Текстурный индекс T_f представляет собой степень преобладания зерен определенных ориентировок по сравнению с бестекстурным материалом, для которого вероятность обна-

ружения зерен любой ориентации одинакова и по условиям нормировки равна единице, в то время как для идеального монокристалла $T_f \rightarrow \infty$. При этом промежуточные значения параметра T_f отвечают постепенному усилению остроты текстуры. Количественно оценить текстуру позволяют объемные доли (VF) отдельных компонент текстуры и их соотношения. В качестве основных компонент текстуры прокатки ЭТС принято рассматривать четыре аксиальные компоненты (также «волокна» от англ. *fiber*), т.е. суммы нескольких компонент, характеризующихся одинаковым кристаллографическим направлением:

- α -волокно, или $\{001\}\langle 111 \rangle \langle 110 \rangle$ — сумма компонент, для которых кристаллографическое направление $\langle 110 \rangle \parallel$ НП; основными его составляющими являются $\{001\}\langle 110 \rangle$, $\{113\}\langle 110 \rangle$, $\{112\}\langle 110 \rangle$ и $\{111\}\langle 110 \rangle$;

- α' -волокно, или $\{001\}\langle 111 \rangle \langle 210 \rangle$ — сумма компонент, для которых кристаллографическое направление $\langle 210 \rangle \parallel$ НП;

- γ -волокно, или $\{111\}\langle 110 \rangle \langle 112 \rangle$ — сумма компонент, для которых кристаллографическое направление $\langle 111 \rangle \parallel$ НН, т.е. кристаллографические плоскости $\{111\} \parallel$ ПП;

- λ -волокно, или $\{001\}\langle 110 \rangle \langle 100 \rangle$ — сумма компонент, для которых кристаллографическое направление $\langle 001 \rangle \parallel$ НН ($\{100\} \parallel$ ПП);

- η -волокно, или $\{100\}\langle 110 \rangle \langle 001 \rangle$ — сумма компонент, для которых кристаллографическое направление $\langle 100 \rangle \parallel$ НП; одна из его составляющих — так называемая компонента Госса $\{110\}\langle 001 \rangle$.

Определение VF проводилось интегрированием значений ФРО в пределах угла 15° -разориентации вокруг заданной компоненты.

В качестве интегрального количественного параметра текстуры, оказывающего влияние на магнитные свойства поликристаллического материала, оценивалась энергия магнитной анизотропии (\bar{E}_a), линейная связь которой с намагниченностью показана в разных исследованиях, например в работе [4] установлена следующая зависимость между \bar{E}_a и намагниченностью насыщения $I_{\text{нас}}$:

$$I_{50} = I_{\text{нас}}(1 - 0,19\bar{E}_a), \quad (2)$$

где I_{50} — намагниченность, измеренная при напряженности магнитного поля 5000 А/м. Таким образом, чем ниже значение \bar{E}_a , тем выше будет намагниченность при одинаковом поле и, соответственно, меньше величина

на работы на намагничивание. Непосредственно значение \bar{E}_a рассчитывается усреднением по всему ориентационному пространству g энергии магнитной анизотропии E_a определенной ориентировки с ФРО в качестве веса [1, 9]:

$$\bar{E}_a = \oint E_a(g) f(g) dg. \quad (3)$$

Здесь E_a для определенной ориентации зависит от химического состава стали и рассчитывается в соответствии с формулой:

$$E_a = (4,77 - 0,21256\% \text{Si} - 0,03816\% \text{Al}) \times (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2), \quad (4)$$

где $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ — направляющие косинусы углов между направлением намагничивания и базисными осями кристалла. Таким образом, при постоянном содержании легирующих элементов энергия магнитной анизотропии зависит только от кристаллографической ориентации зерен [1].

Поскольку \bar{E}_a зависит от направления приложения магнитного поля в плоскости листа, определяемого углом θ относительно НП, оценивалась средняя арифметическая величина $\langle \bar{E}_a \rangle$ для диапазона θ от 0 (НП) до 90° (поперечное направление в листе — ПН) с шагом 5° , а также коэффициент изотропности $K_E, \%$, по значениям, соответствующим приложению поля в НП и ПН:

$$K_E = \frac{\bar{E}_a(\text{ПН}) - \bar{E}_a(\text{НП})}{\bar{E}_a(\text{ПН}) + \bar{E}_a(\text{НП})} 100. \quad (5)$$

Для анализа субструктурной неоднородности на дифрактометре D8 Discover (Bruker AXS) с системой поликапиллярной оптики (Polycap) и позиционно-чувствительным детектором (LynxEye) на CuK_α -излучении записывались ОППФ на отражениях (110) и (200). Корректировка профиля рентгеновских отражений осуществлялась по порошковому эталону LaB_6 (NIST SRM 660b). В качестве количественной характеристики оценивалась средневзвешенная по всей ОППФ полуширина $\langle \beta_{200} \rangle$, которая пропорциональна средней величине искаженности кристаллической структуры.

Анализ микроструктуры в образцах проводился согласно ГОСТ 5639—82 и ГОСТ 8233—56. Для получения изображений использовался оптический микроскоп ЕС МЕТАМ РВ22 с характеристиками объектива:

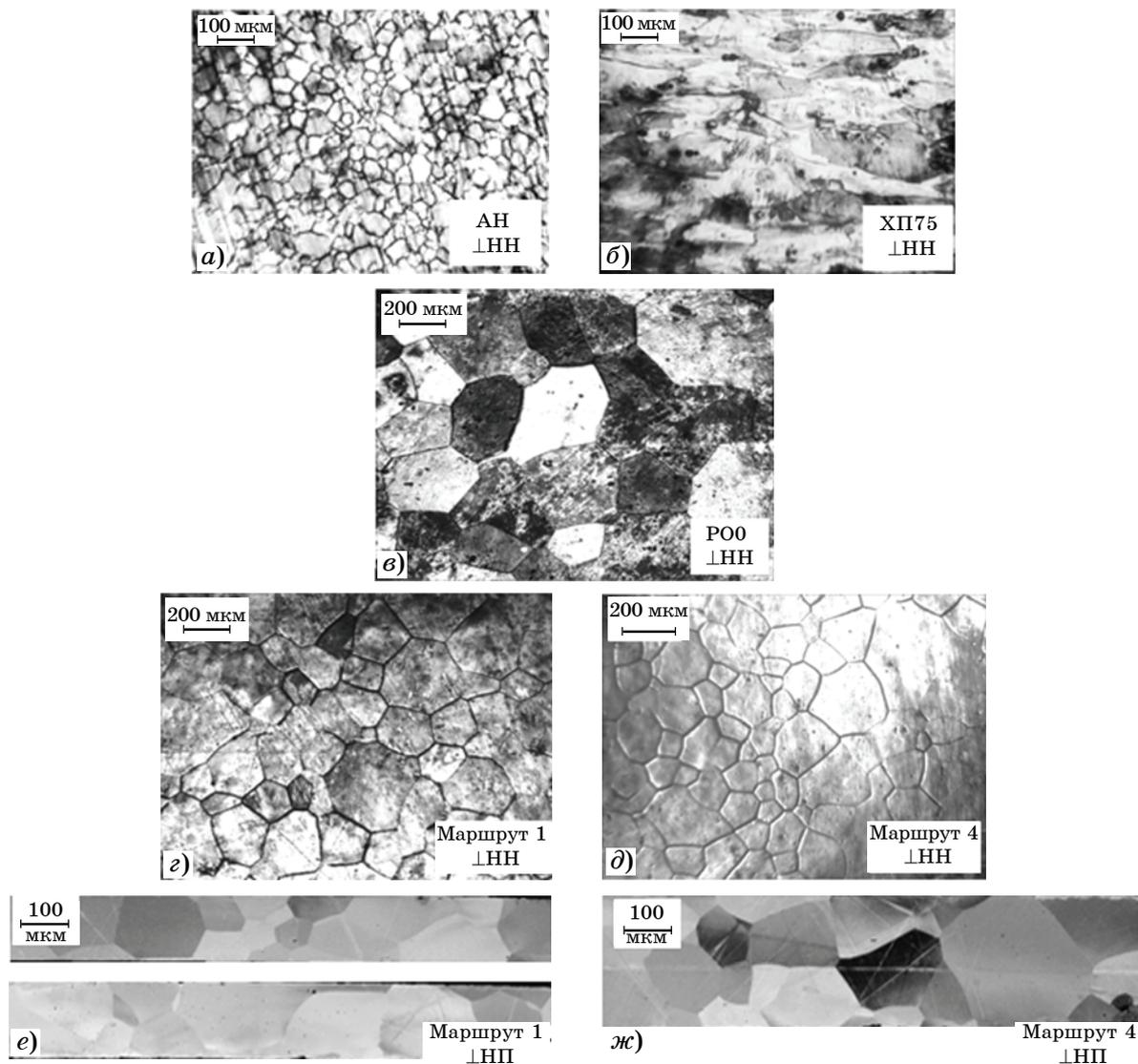
$F = 25$ мм, числовая апертура $A = 0,17$. Изображение микроструктуры анализировалось с использованием ПО «ВидеоТест — Структура 5.2». Среднее значение размера зерна $\langle d \rangle$ определялось методом подсчета пересечений зерен (метод секущих) в соответствии с ГОСТ 21073.3—75. Для каждого образца использовалось 10 линий, погрешность рассчитывалась как среднеквадратичное отклонение по формуле:

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N(N-1)}}, \quad (6)$$

где N — число измерений; x_i — полученное в каждом измерении значение размера зерна; \bar{x} — среднее значение размера зерна для каждого образца.

Результаты исследований и их обсуждение. Микроструктура. На фиг. 2 приведена микроструктура сталей на разных этапах лабораторной прокатки. В рекристаллизованном состоянии анализ проводился как в ПП листа, т.е. по поверхности \perp НН ($\langle d_{\text{НН}} \rangle$), так и на торцевых сечениях \perp НП ($\langle d_{\text{НП}} \rangle$); изображения для последних получены с помощью растрового электронного микроскопа.

На стадии нормализации исходные мелкие раздробленные после горячей прокатки зерна вырастают до размеров $\langle d \rangle = 68 \pm 6$ мкм (фиг. 2, а). После ХП наблюдается характерная вытянутость вдоль НП, или так называемая металлографическая текстура (фиг. 2, б), а на конечной стадии после РО происходит рост равноосных зерен. Размер зерна в образцах, изготовленных в лабора-



Фиг. 2. Микроструктура ЭТС на разных стадиях исследования: а — исходный лист в нормализованном состоянии; б — ХП до 75% деформации; в — штатный образец в РО состоянии; г, е — образец, изготовленный по маршруту 1, в РО состоянии; д, ж — образец, изготовленный по маршруту 4, в РО состоянии

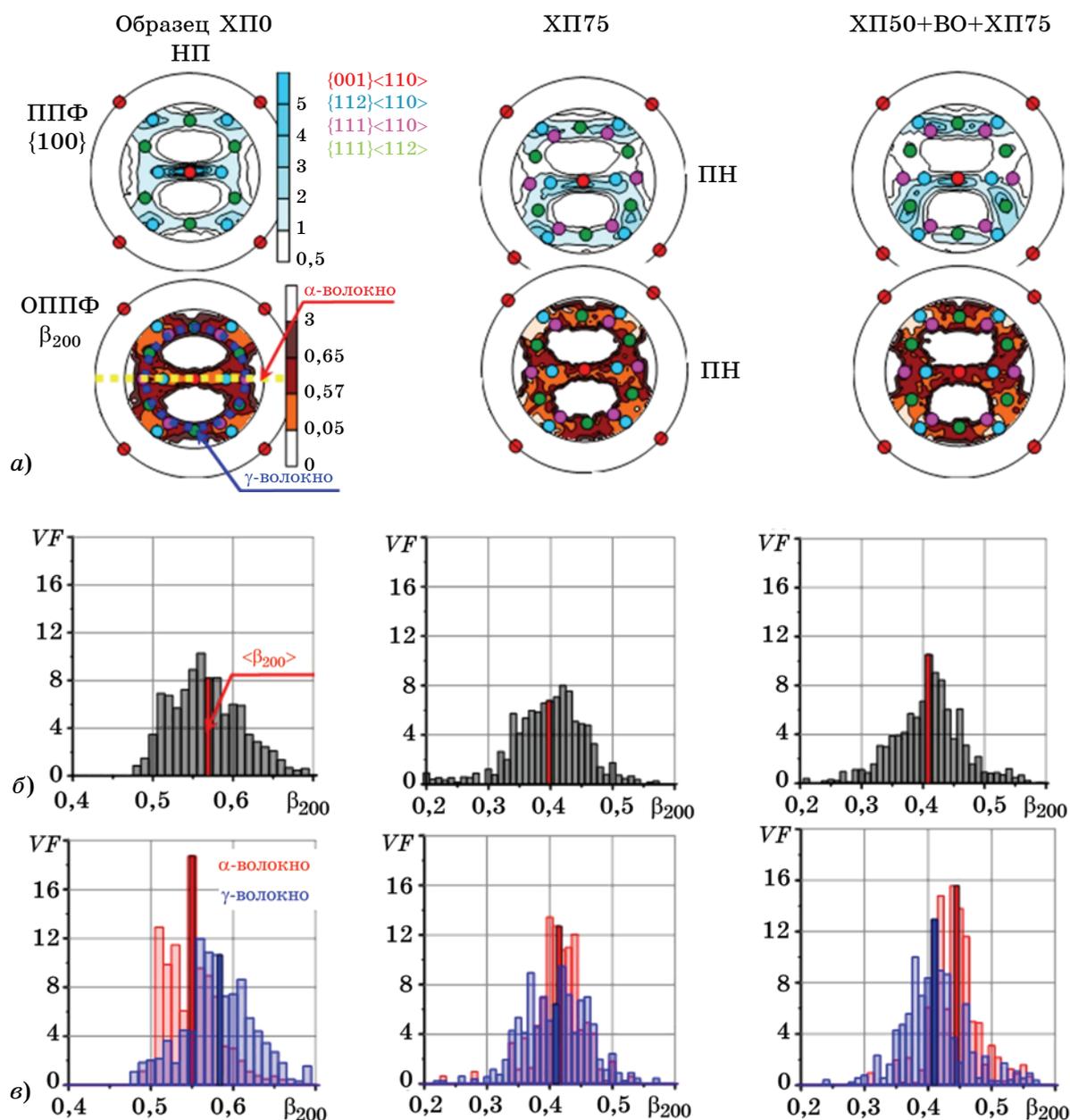
Параметры текстуры и структуры ЭТС на разных этапах обработки

№ п.п.	Слои	$\langle d_{\text{НН}} \rangle / \langle d_{\text{НП}} \rangle$, мкм	$\langle \beta_{200} \rangle$	T_f , отн. ед.	Объемная доля VF компоненты текстуры, %				K_E , %	$\langle \bar{E}_a \rangle$, $\times 10^4 \text{ Дж/м}^3$
					α -	γ -	λ -	η -		
0	«0»	—	0,57	2,5	43,5	19,4	25,1	6,8	—	—
	«0»	273/—	—	3,0	21,0	26,3	19,4	12,7	6,3	0,81
	«1/2»			4,7	20,2	26,8	11,2	7,1		
1	«0»	68/—	—	1,6	12,8	8,6	9,2	19,0	—	—
	«1/2»	—		4,5	55,0	23,8	25,6	2,9		
2	«0»	—	0,40	4,7	57,8	35,0	17,5	2,3	—	—
3	«0»	—	0,37	4,1	53,7	40,8	13,2	2,1	—	—
4	«0»	216/149	—	4,6	17,7	44,7	14,5	5,3	3,0	0,86
	«1/2»			4,4	18,4	41,5	13,8	6,2		
5	«0»	159/152	—	5,0	16,4	41,4	12,3	5,8	5,7	0,85
	«1/2»			3,9	21,0	35,9	15,4	6,5		
6	«0»	—	0,37	3,7	49,8	23,6	23,2	4,8	—	—
7	«0»	—	—	2,3	33,0	29,5	14,6	6,9	—	—
8	«0»	—	0,41	3,9	44,7	34,5	19,1	3,7	—	—
9	«0»	153/145	—	5,1	16,7	39,3	21,0	10,0	6,5	0,83
	«1/2»			3,8	20,4	31,7	19,4	9,8		
10	«0»	140/132	—	4,3	19,5	33,7	15,2	5,3	7,4	0,82
	«1/2»			4,1	22,3	29,9	22,7	7,1		

торных условиях, в среднем существенно ниже, чем в штатной ЭТС (фиг. 2, *е*), для которой $\langle d_{\text{НН}} \rangle = 273 \pm 13$ мкм. Наибольший размер зерна после РО ($\langle d_{\text{НН}} \rangle = 216 \pm 18$ мкм) среди лабораторных образцов выявлен для маршрута 1 без промежуточного ВО (табл. 2), и для него же наблюдается наибольшая анизотропия размеров ($\langle d_{\text{НП}} \rangle = 149 \pm 7$ мкм) (фиг. 2, *з*, *е*). Наименьший размер зерна имеет образец, отожженный в вакууме, $\langle d_{\text{НН}} \rangle = 140 \pm 10$ мкм (фиг. 2, *д*, *ж*). При этом наблюдаются отдельные зерна существенно бóльших размеров, что может свидетельствовать о начале вторичной рекристаллизации и негативно сказывается на свойствах изотропной ЭТС.

Субструктурная неоднородность. Компоненты α - и γ -волокон являются неотъемлемой частью прокатки ОЦК материалов, полностью нивелировать их не представляется возможным, однако изменить соотношение и

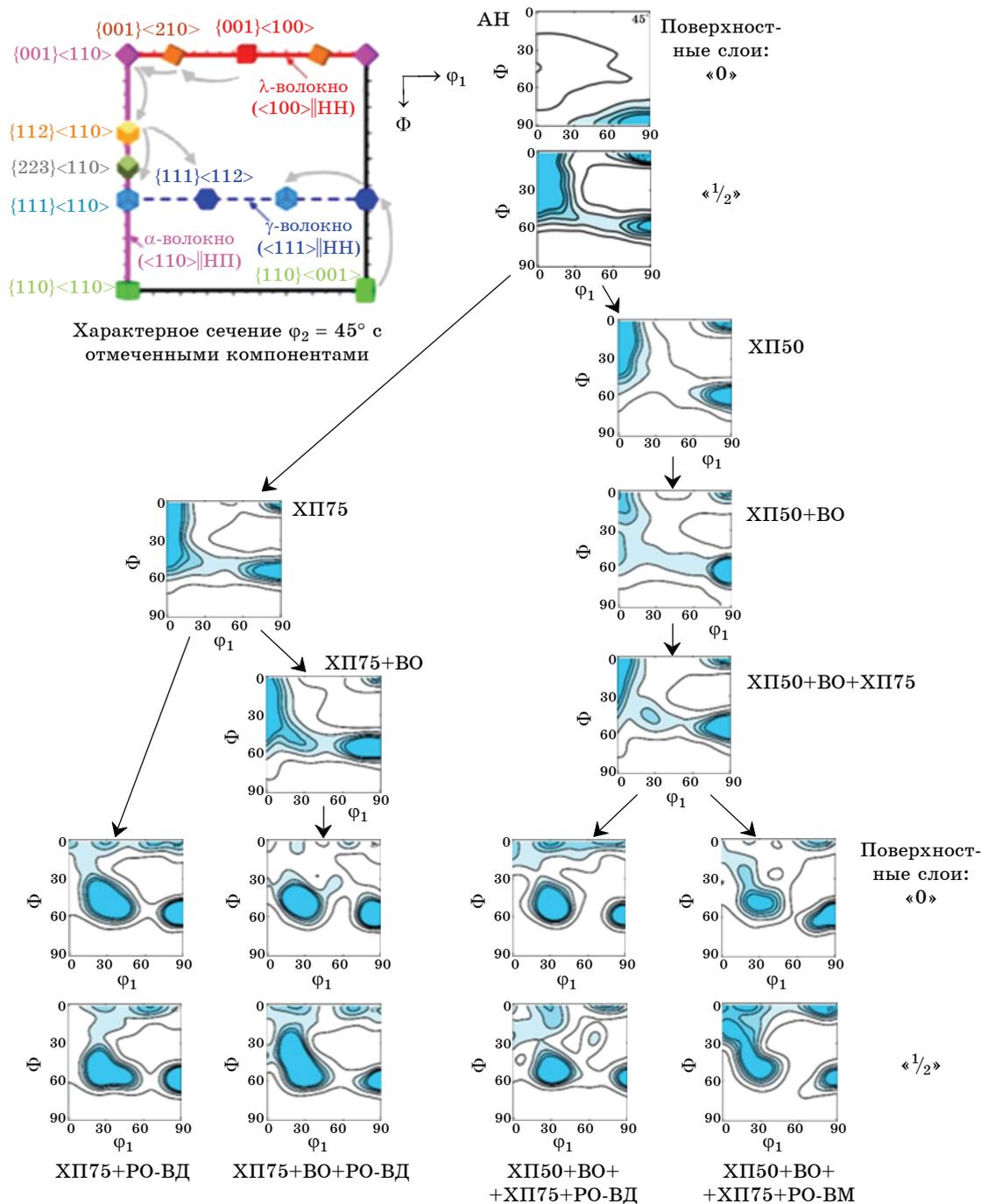
повысить долю компоненты $\{001\}\langle 110 \rangle$ — вполне реальная задача. На фиг. 3, *а* приведены ОППФ деформированных ХП образцов, представляющие собой экспериментальные ППФ и соответствующие им распределения физического уширения (β_{200}) на стереографической проекции. Разноцветными точками отмечены ориентировки, относящиеся к разным компонентам текстуры прокатки. Видно, что зерна α - и γ -волокон, формирующиеся при ХП за счет действия разных систем скольжения, в результате имеют разную запасенную энергию деформации (наклеп). Например, в образце, изготовленном по штатной технологии, зерна, относящиеся к γ -волокну, обладают большей величиной наклепа и повышенной мелкодисперсностью. Это наблюдается по различию величин β в точках, относящихся к разным компонентам текстуры: более темные области на ОППФ β_{200} , т.е. с высокими значениями β_{200} ,



Фиг. 3. Экспериментальные ППФ $\{100\}$ и соответствующие им распределения физического уширения β_{200} на стереографической проекции образцов, прокатанных по разным маршрутам (а), распределение объемных долей (VF) зерен по величинам β_{200} для всех ориентаций (б), а также разделенные по компонентам α - и γ -волокон (в)

соответствуют компонентам $\{111\}\langle 110-112 \rangle$ (γ -волокно). Эти данные удобно анализировать по распределениям VF зерен по величинам β_{200} . Соответствующие гистограммы приведены на фиг. 3, б и в. При этом построены распределения как для всех ориентировок, так и отдельно для α -волокна (см. на ОППФ β_{200} желтый пунктир) и γ -волокна (синий пунктир). Суммирование проводилось в пределах 5° -разориентации. Видно, что значение средневзвешенной $\langle \beta_{200} \rangle$ для зерен γ -волокна выше в штатном образце.

В случае лабораторной прокатки ВО на промежуточных стадиях приводит к разному характеру разупрочнения γ - и α -волокон, что подтверждается снижением величины $\langle \beta_{200} \rangle$ для зерен γ -волокна, т.е. снижением наклепа (запасенной энергии). Поскольку движущей силой рекристаллизации является накопленная деформация, в процессе последующего РО можно ожидать снижение количества зародышей γ -волокна. В общем случае формирование текстуры рекристаллизации происходит путем зарождения и роста центров рек-



Фиг. 4. Сечения ФРО при $\varphi_2 = 45^\circ$ для образцов ЭТС с разных этапов лабораторной прокатки

ристаллизации определенной ориентировки или ориентировок, поэтому в отличие от текстуры деформации на текстуру рекристаллизации влияет большее число факторов.

Известны три варианта эволюции текстуры в процессе РО. Один из них — это переход текстуры деформации в тождественную ей текстуру рекристаллизации, т.е. зерна после рекристаллизации приобретают ориентировку, которую имели исходные деформированные зерна. Во втором варианте текстура

исходных деформированных зерен будет отличаться от нее текстурой рекристаллизации. В третьем варианте зерна после РО могут иметь хаотичную ориентацию кристаллов, несмотря на то, что после деформации металл был текстурирован.

Текстура. Сечения ФРО образцов на разных этапах лабораторной прокатки для всех маршрутов показаны на фиг. 4, а в табл. 2 собраны характеристики текстуры и структуры ЭТС.

Анализ полученных данных свидетельствует о следующем:

- исходная текстура после нормализации неоднородна по толщине листа: во внешних слоях она характеризуется компонентой $\{110\}\langle 001\rangle$, а во внутренних — типичной текстурой прокатки из суммы α - и γ -волокон;

- уже после 50% деформации прокаткой вне зависимости от исходной текстуры материал характеризуется суммой текстурных компонент α - и γ -волокон, при этом наиболее выраженными максимумами являются $\{001\}\langle 110\rangle$ и $\{111\}\langle 112\rangle$, а также $\{554\}\langle 225\rangle$;

- возврат не приводит к существенному изменению текстуры, основные ее компоненты сохраняются, но происходит небольшое рассеяние, выражающееся в некотором снижении T_f , что типично для возврата; также по значениям параметров из табл. 2 можно заметить небольшое перераспределение объемных долей α - и γ -волокон в пользу последнего, при этом величина $\langle \beta_{200} \rangle$ после ВО снижается, что подтверждает снятие наклепа;

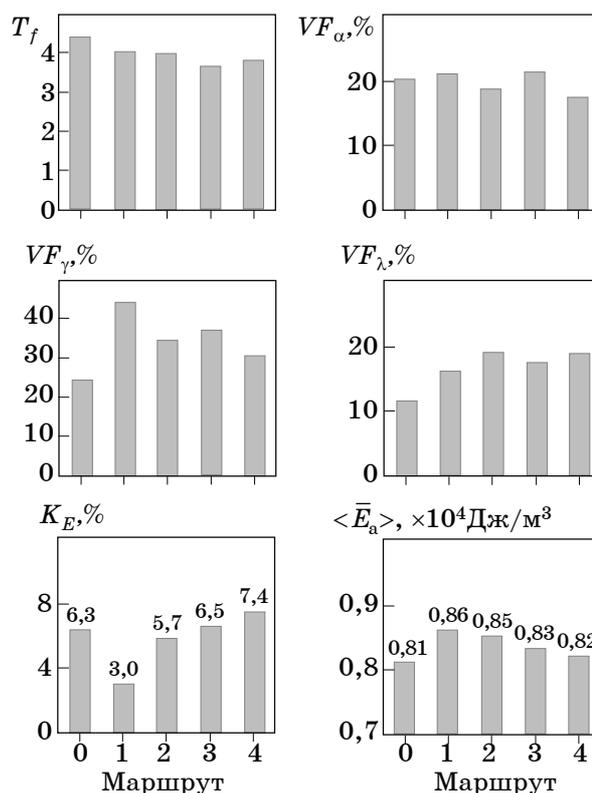
- рекристаллизационный отжиг приводит к формированию довольно однородной по сравнению с исходным состоянием текстуры по толщине листа, с преобладанием типичной для рекристаллизации ОЦК металлов компоненты α' -волокна ($\langle 210 \rangle \parallel \text{НП}$), а также компоненты $\{111\}\langle 112 \rangle$.

По данным табл. 2 построены гистограммы параметров текстуры для разных маршрутов (фиг. 5). На графиках проведено усреднение значений для поверхностных и центральных слоев, учитывая их небольшое различие. Анализируя совокупность полученных данных, можно отметить:

- обнаруженную и подтвержденную с помощью ОППФ неоднородность процессов зарождения и роста зерен разных компонент текстуры в процессе РО, обусловленную неоднородным распределением накопленной энергии искаженности решетки (наклепа) в процессе деформации;

- снижение в модельных образцах доли отрицательно влияющего на магнитные потери γ -волокна после ВО и сопутствующий рост λ -волокна, являющегося предпочтительным для динамных ЭТС;

- проведение ВО на промежуточной стадии прокатки (~50% деформации) оказывает более благоприятное влияние на конеч-



Фиг. 5. Распределение параметров текстуры образцов в рекристаллизованном состоянии для разных маршрутов

ную текстуру, чем разупрочнение непосредственно перед РО;

- наиболее изотропные магнитные свойства наблюдаются для маршрута 1, однако повышенное значение $\langle \bar{E}_a \rangle$ в рассматриваемых условиях не позволяет его считать оптимальным; наименьшее значение $\langle \bar{E}_a \rangle$ среди лабораторных образцов наблюдается для маршрута 4, однако при этом выше коэффициент анизотропии, поэтому в качестве оптимального можно выбрать маршрут 3;

- отжиг в вакууме приводит к формированию более мелкодисперсной структуры с оптимальным для динамных ЭТС размером зерен ~140 мкм, но разброс размеров при этом выше, что неблагоприятно для магнитных свойств. Кроме того, в этом случае выше посылная неоднородность текстуры (по объемной доле λ -волокна).

Несмотря на то, что параметры анизотропии маршрутов 3 и 4 сопоставимы со штатной технологией, для которой деформации за проход должны быть больше, чем при лабораторном маршруте без ВО, они более оптимальны. Объемная доля γ -волокна в образце, изготовленном по маршруту 4, немного ниже, что делает его предпочтительным, однако

рост больших зерен неблагоприятно скажется на магнитных потерях, к тому же РО в вакууме сопряжен с существенными технологическими трудностями. Таким образом, можно рекомендовать проведение ВО на промежуточных стадиях прокатки в районе 50% деформации, а также проведение дополнительных исследований о совместном влиянии ВО и среды РО на процессы формирования текстуры ЭТС.

Выводы. 1. Исследована послойная неоднородность текстуры исходного листа электротехнической стали (ЭТС) марки 2414 (ГОСТ 21427.2—83) толщиной 2 мм. Показано, что, несмотря на исходную послойную неоднородность по толщине листа, характеризующуюся текстурной компонентой $\{110\}\langle 001\rangle$ во внешних слоях и типичной для ОЦК металлов комбинацией текстурных компонент α - и γ -волокон в центральных, в процессе холодной прокатки (ХП) происходит формирование более однородной текстуры ($\alpha + \gamma$)-волокон.

2. Выявлена неоднородность распределения накопленной энергии искаженности решетки (наклепа) в разных компонентах текстуры прокатки, которая в процессе последующего рекристаллизационного отжига (РО) обуславливает неоднородность зарождения и роста зерен с ориентацией $\langle 210\rangle \parallel$ НП (α' -волокно) и $\{111\}\langle 112\rangle$, различающихся размерами (НП — направление прокатки).

3. Установлено, что проведение возвратного отжига на этапе 50% холодной деформации при 400 °С в течение 30 мин приводит к перераспределению степени накопленной искаженности кристаллической решетки разных компонент текстуры и при последующем РО позволяет получить оптимальный размер зерна 150 ± 10 мкм и более однородное распределение компоненты текстуры λ -волокон по сечению листа с его повышенной объемной долей, способствующей снижению магнитных потерь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cullity, B.D. Introduction to magnetic materials / B.D. Cullity, C.D. Graham. — N.J. : John Wiley & Sons, Inc, 2009. 544 p.
2. Rebouças Filho, P.P. New approach to evaluate a non-grain oriented electrical steel electromagnetic performance using photomicrographic analysis via digital image processing / P.P. Rebouças Filho [et al.] // J. Mater. Res. Technol. 2019. V.8. №1. P.112—126.
3. Dou, W.X. The significance of microstructure and texture on magnetic properties of non-oriented silicon steel: Strip casting versus conventional process / W.X. Dou [et al.] // Steel Res. Int. 2020. V.91. №1. P.1—10.
4. Гервасьева, И.В. Текстурные и структурные преобразования в изотропной электротехнической стали / И.В. Гервасьева, В.А. Зимин // Физика металлов и металловедение. 2009. Т.108. Вып.5. С.482—493.
5. Yonamine, T. Correlation between magnetic properties and crystallographic texture of silicon steel / T. Yonamine, F.J.G. Landgraf // J. Magn. Magn. Mater. 2004.V. 272—276, № SUPPL. 1. P. E565—E566. doi:10.1016/j.jmmm.2003.12.1220.
6. Shiozaki, M. Anisotropy of magnetic properties in non-oriented electrical steel sheets / M. Shiozaki, Y. Kurosaki // Textures Microstruct. 1989. V.11. №2—4. P.159—170.
7. Новиков, И.И. Теория термической обработки металлов / И.И. Новиков. — М. : Металлургия, 1986. 479 с.
8. Chwastek, K.R. A description for the anisotropy of magnetic properties of grain-oriented steels / K.R. Chwastek, A.P.S. Baghel, M.F. de Campos, S.V. Kulkarni, J. Szczyglowski // IEEE Trans Magn. 2015. V.51. №12.P.1—5.
9. Wu, W. Effects of punching process on crystal orientations, magnetic and mechanical properties in non-oriented silicon steel / W. Wu [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V.444. P.211—217.
10. Чеглов, А.Е. Совершенствование технологии термической обработки горячекатаного подката высоколегированной электротехнической изотропной стали / А.Е. Чеглов // Сталь. 1999. Вып.10. С.62—65.
11. Hayakawa, Y. Orientation relationship between primary and secondary recrystallized texture in electrical steel / Y. Hayakawa, M. Kurosawa // Acta Mater. 2002. V.50. P.4527—4534.
12. Mehdi, M. Texture evolution of a 2.8 wt.% Si non-oriented electrical steel during hot band annealing / M. Mehdi [et al.] // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2018. V.375. №1. Art.012014. 8 p. doi:10.1088/1757-899X/375/1/012014.
13. Xu, Y. Effect of cold rolling process on microstructure, texture and properties of strip cast Fe-2.6% Si steel / Xu Y. [et al.] // Mater. (Basel). 2018. V.11. Art.1161. 12 p. doi:10.3390/ma11071161.
14. Hongjiang, P. The effect of recrystallization texture and grain size on magnetic properties of 6.5% Si electrical steel / P. Hongjiang, Z. Zhihao, X. Jianxin // J. Magn. Magn. Mater. 2015. Vol.401. P.625—632.
15. Yunbo, Xu. Effect of cold rolling process on microstructure, texture and properties of strip cast Fe-2.6% Si steel / Yunbo Xu, Haitao Jiao, Wenzheng Qiu, Raja Devesh Kumar Misra, Jianping Li // Materials. 2018. V.11. №1161. 12 p.
16. Cong, J.Q. Texture evolution during recrystallization and grain growth in non-oriented electrical steel produced by compact strip production process / J.Q. Cong [et al.] // Materials. 2022. V.15. P.1—14.
17. Дружинин, В.В. Магнитные свойства электротехнической стали / В.В. Дружинин. — М.: Энергия, 1974. 240 с.
18. Перлович, Ю.А. Структурная неоднородность текстурованных металлургических материалов / Ю.А. Перлович, М.Г. Исаенкова. — М. : Изд. НИЯУ МИФИ, 2015. 396 с.

19. *Benatti, E.A.* Generalized pole figures from post-processing whole Debye–Scherrer patterns for microstructural analysis on deformed materials / E.A. Benatti [et al.] // *J. Synchrotron Radiation*. 2022. V.29. P.732–748.
20. *Перлович, Ю.А.* Современные методы экспериментального построения текстурных прямых полных полюсных фигур по рентгеновским данным / Ю.А. Перлович, М.Г. Исаенкова, В.А. Фесенко // *Зав. лаб. Диагностика материалов*. 2013. Т.79. №7. Ч.1. С.25–32.
21. *Isaenkova, M.* Modern methods of experimental construction of texture complete direct pole figures by using X-ray data / M. Isaenkova, Yu. Perlovich, V. Fesenko // *IOP Conf. Ser. : Mater. Sci. Eng.* 2016. V.130. Art.012055. 9 p. doi:10.1088/1757-899X/130/1/012055.
22. *Bunge, H.J.* Texture analysis in materials science / H.J. Bunge. — L. : Butterworth, 1982. 593 p.
23. *MTEX Toolbox* [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://mtex-toolbox.github.io/index.html>
24. *Перлович, Ю.А.* Исследование субструктурной неоднородности текстурованных материалов рентгеновским методом обобщенных прямых полюсных фигур / Ю.А. Перлович, М.Г. Исаенкова, О.А. Крымская, Я.А. Бабич, В.А. Фесенко // *Зав. лаб. Диагностика материалов*. 2020. Т.86. №5. С.22–30.
25. *Isaenkova, M.* Practical applications of the method of generalized pole figures / M. Isaenkova, Yu. Perlovich, V. Fesenko, O. Krymskaya, P. Dobrokhotov // *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* 2015. V.82. Art. 012075. 5 p.
26. ГОСТ 5639–82. Методы выявления и определения величины зерна. — М. : Изд-во стандартов, 1983. 14 с.
27. ГОСТ 8233–56. Эталоны микроструктуры. — М. : Изд-во стандартов, 1957. 12 с.
28. ГОСТ 21073.3–75. Определение величины зерна методом подсчета пересечений зерен. — М. : Изд-во стандартов, 1976. 15 с.

УДК 620.172/178.2: 620.192.7

ОЦЕНКА ХАРАКТЕРИСТИК МНОЖЕСТВЕННОГО И ЛОКАЛИЗОВАННОГО РАЗРУШЕНИЯ МЕТОДАМИ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ И КОРРЕЛЯЦИИ ЦИФРОВЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ¹

©2024 г. Л.Р. Ботвина, А.И. Болотников, М.Р. Тютин

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

Поступила в редакцию 16 октября 2023 г.

После доработки 23 ноября 2023 г. принята к публикации 6 декабря 2023 г.

Выполнено исследование влияния предварительного циклического нагружения на стабильность разрушения образцов из стали 316L, изготовленных методом селективного лазерного плавления, и образцов из судовой арктической стали F500W. При растяжении образцов после предварительного циклирования оценены параметры акустической эмиссии (АЭ) и деформационные характеристики (площадь пластических зон и значение главной деформации в пределах зон). Показано, что совместный анализ картин полей деформаций и параметров АЭ информативен и важен, поскольку оба метода дополняют один другой и позволяют выявить важные особенности и стабильность процесса разрушения. Установлены линейные зависимости площади слабodeформированной зоны от суммарного числа событий и экспоненциальные зависимости максимальной главной деформации от суммарного числа событий АЭ. Оценен параметр циклической деградации материала, определяемый как относительная разность суммарных чисел акустических сигналов в процессе разрушения исходного и циклически поврежденного образцов. Показано, что этот параметр для образцов исследуемых сталей после их предварительного циклического нагружения по мере увеличения относительной долговечности возрастает.

Ключевые слова: сталь 316L; судовая сталь F500W; селективное лазерное плавление; усталость, акустическая эмиссия; корреляция цифровых изображений.

Диагностика развития поврежденности конструкционных элементов в процессе их эксплуатации часто связана с необходимостью разделения стадии постепенного накопления множественных дефектов и стадии локализации разрушения, оканчивающейся зарождением магистральной трещины. Информативными параметрами, которые могут характеризовать такое разделение, являются локальная деформация и размер области пластической деформации, в которой эта деформация реализуется.

В работах [1—3] показано, что формирование трещины связано с образованием в процессе разрушения не менее двух пластических областей: зоны слабой деформации вдали от трещины, т.е. в области множественного разрушения, и зоны сильной деформа-

ции в области вершины трещины. Кинетика в этих зонах определяет закономерности процесса разрушения при разных условиях нагружения, однако оценка размера зон и степени деформации в них обычно связана с трудоемкими исследованиями методами рентгеноструктурного анализа [1, 4, 5] или измерениями микротвердости [6, 7].

В исследованиях [8—10] поведение пластической зоны у вершины усталостной трещины изучено с помощью метода корреляции цифровых изображений (КЦИ), и результаты исследования успешно использованы для моделирования роста усталостной трещины в металлических материалах.

Метод КЦИ позволяет намного ускорить эти измерения и, что важно, выполнить их в процессе испытаний, а сочетание метода КЦИ с оценкой акустической эмиссии (АЭ) дает возможность связать кинетику изменения размера пластических зон и локальной деформации в зонах с характеристиками аку-

^{1*}Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-19-00784).

стического отклика материала на их развитие [11—13]. Комбинированную методику, сочетающую несколько методов анализа процесса разрушения, в том числе КЦИ и АЭ, развивают и авторы работ [14—17].

Несмотря на очевидную перспективность такого совместного анализа процесса разрушения, взаимосвязь параметров, оцененных методами КЦИ и АЭ, изучена недостаточно полно. В нашем исследовании методы КЦИ и АЭ использованы при изучении влияния предварительного циклического нагружения на характеристики множественного и локализованного разрушения стальных образцов.

Материалы и методы исследования. В качестве объектов исследования были использованы образцы, вырезанные из заготовок высотой 100 мм и площадью поперечного сечения 15×15 мм, синтезированных методом аддитивной печати на отечественной установке селективного лазерного плавления (СЛП) MeltMaster^{3D}-550 (АО НПО «ЦНИИТМАШ», Россия) из металлопорошковой композиции аустенитной стали 316L [18], а также образцы судостроительной стали F500W. Согласно ГОСТ Р 52927—2008 «Прокат для судостроения из стали нормальной, повышенной и высокой прочности. Технические условия» сталь высокой прочности F500W может использоваться в условиях Арктики при температуре до –60 °С (буква «F») и обладает повышенной свариваемостью (буква «W») с гарантией сопротивляемости слоистым разрывам. Структура стали в состоянии поставки после закалки и отпуска — бейнит. На фиг. 1 приведены эскизы образцов.

Исследование взаимосвязи характеристик КЦИ и АЭ проведено на образцах из указанных материалов после их предварительного циклического нагружения до относительной долговечности $N/N_f = 0,3; 0,7$ (сталь 316L) и $0,4; 0,6; 0,8$ (сталь F500W), где N

— число циклов усталостного нагружения; N_f — число циклов до разрушения. Предварительные усталостные испытания проводили при напряжении $\sigma_{\max} = 210$ МПа (равно $1,3 \sigma_{0,2}$) для образцов из стали 316L и при $\sigma_{\max} = 630$ МПа (равно $1,03 \sigma_{0,2}$) для образцов из стали F500W. Циклические испытания проведены на сервогидравлических установках BISS Nano (максимальная нагрузка 25 кН) и Instron 8801 (максимальная нагрузка 100 кН) при коэффициенте асимметрии $R = 0,1$. Последующие испытания на растяжение до разрушения выполнены на установке Instron 3382 (максимальная нагрузка 100 кН) при скорости нагружения 1 мм/мин. Были определены условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, предел прочности σ_b и работа разрушения A образцов по площади под диаграммой деформирования в координатах нагрузка—удлинение.

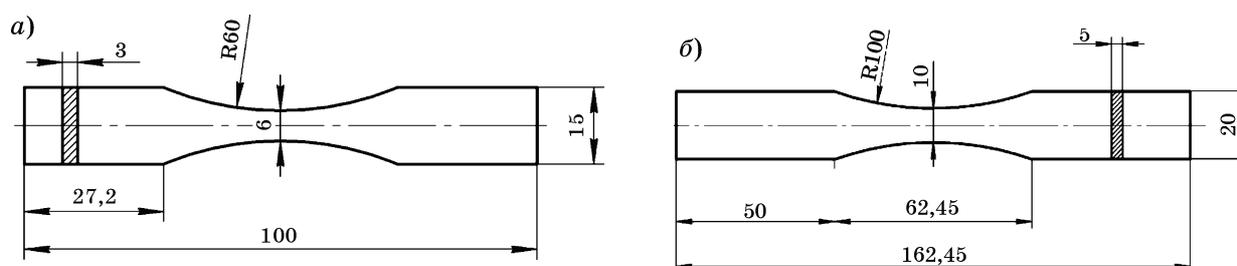
В процессе испытаний на растяжение в режиме реального времени регистрировали сигналы АЭ и фиксировали поля деформации методом КЦИ.

Оценка параметров АЭ выполнена с использованием системы Express-8 (Mistras, США) и пьезоэлектрических широкополосных датчиков Mini30S (Mistras, США) в диапазоне частот 270—970 кГц. Регистрировали следующие характеристики АЭ: активность (\dot{N}), накопленное число сигналов АЭ ($\Sigma N_{AЭ}$), RA -параметр, равный отношению времени нарастания сигнала к его амплитуде, а также параметр $b_{AЭ}$, отражающий долю высокоамплитудных сигналов [19] и оцениваемый по соотношению:

$$20 \lg N_{AЭ} = \text{Const} - b_{AЭ} A_{AЭ},$$

где $A_{AЭ}$ — амплитуда сигнала АЭ, дБ.

Регистрацию полей деформации выполняли методом КЦИ с помощью цифровой видеокамеры DMK 33UX250 (разрешение



Фиг. 1. Геометрия образцов сталей 316L (а) и F500W (б)

5 Мпкс), снабженной объективом TCL 3520, с частотой 2 кадр/с. Для обработки результатов использован некоммерческий программный продукт с открытым исходным кодом «Ncorr» [20]. В результате анализа в процессе нагружения оценены изменения главных деформаций ε_1 , рассчитанных по формуле:

$$\varepsilon_1 = \frac{\varepsilon_x + \varepsilon_y}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(\varepsilon_x - \varepsilon_y)^2 + 4\varepsilon_{xy}^2},$$

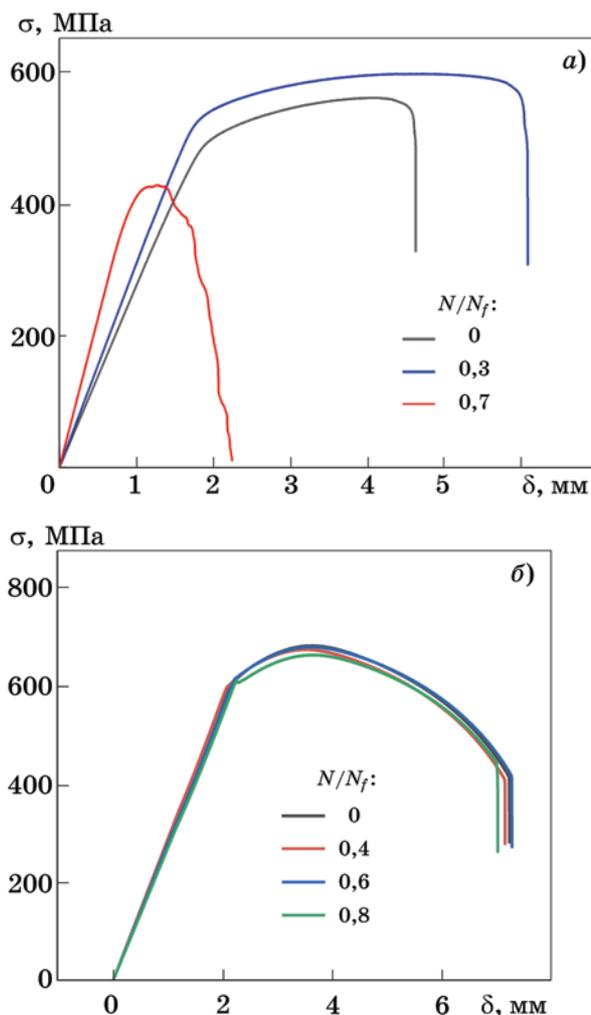
где ε_x , ε_y , ε_{xy} — компоненты деформаций.

По полученным полям деформаций определены площади слабо- (S_L) и сильнодеформированной (S_H) пластических зон, формирующихся соответственно на ранней и более поздней стадии разрушения [1, 21]. При этом для стали 316L за слабодеформированную принята пластическая зона, в пределах которой значения главных деформаций составляли $\varepsilon_1 > 0,045$, а за сильнодеформированную принята зона с $\varepsilon_1 > 0,25$. Для стали F500W значения главных деформаций в этих зонах составили соответственно $\varepsilon_1 > 0,01$ и $\varepsilon_1 > 0,35$.

Результаты исследования и их обсуждение. Оценка механических свойств при растяжении после предварительного циклирования. Как видно из графиков, представленных на фиг. 2, диаграммы растяжения исследуемых материалов после их предварительного циклирования различаются, демонстрируя слабую чувствительность к циклической нагрузке стали F500W и сильную чувствительность стали 316L, прочность, пластичность и работа разрушения которой заметно снижаются после относительного числа циклов $N/N_f = 0,7$.

Из табл. 1 следует, что циклирование образцов из стали 316L до $N/N_f = 0,3$ привело к увеличению прочностных и пластических свойств, что, вероятно связано с упрочнением материала при циклическом нагружении и раскрытием несплошностей, наблюдаемых в исходной структуре материала, и малых усталостных трещин, сформировавшихся при циклировании. Предварительное циклирование до относительной долговечности $N/N_f = 0,7$ привело к значительному снижению механических свойств при растяжении, вызванному развитием в процессе испытания малых усталостных трещин и образованием макротрещины [18].

Как показали результаты испытаний образцов из стали F500W, предварительное циклирование до относительной долговечно-



Фиг. 2. Диаграммы растяжения образцов сталей 316L (а) и F500W (б) в исходном состоянии ($N/N_f=0$) и после предварительного циклирования ($N/N_f=0,3; 0,7$ сталь 316L и $0,4; 0,6; 0,8$ сталь F500W)

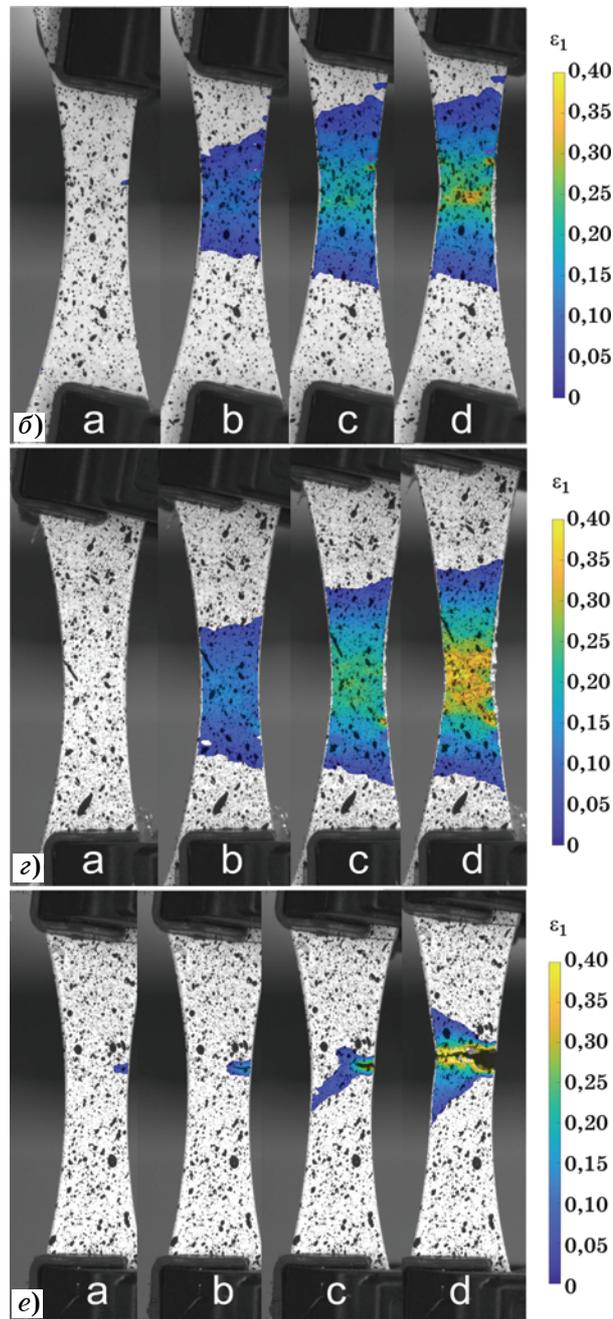
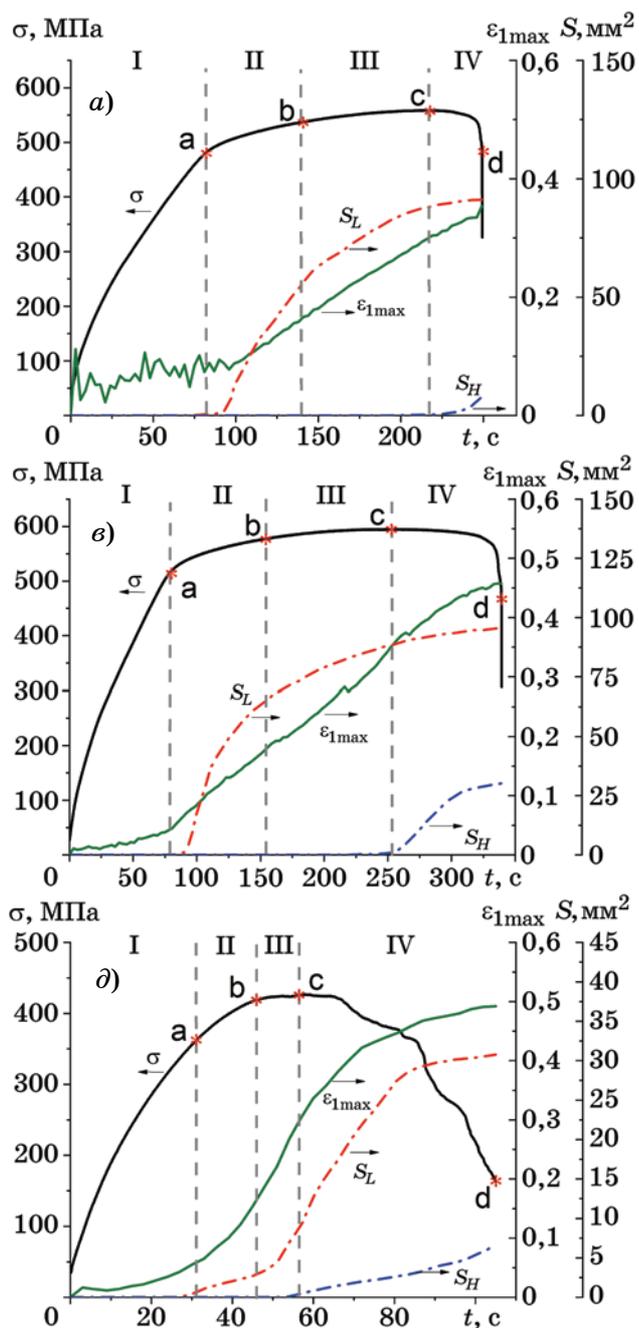
Таблица 1

Механические свойства испытанных образцов сталей 316L и F500W

N/N_f	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	A, Дж
Образцы стали 316L			
0	401	559	34,8
0,3	447	595	54,1
0,7	367	427	10,9
Образцы стали F500W			
0	590	681	183,9
0,4	600	682	180,5
0,6	609	684	184,9
0,8	623	679	174,7

сти $N/N_f = 0,4$ и $0,6$ не приводит к существенному изменению прочности и работы разрушения, определенной по площади под кривой разрушения (см. фиг. 2, б, табл. 1). У образца, испытанного до значения $N/N_f = 0,8$, отмечено небольшое снижение прочности и работы разрушения (на $\sim 5\%$).

Исследование полей деформации методом корреляции цифровых изображений с оценкой размера пластических зон и локальной деформации в зонах. Картины главных деформаций и временные зависимости оцененных характеристик пластических зон приведены на фиг. 3. Из них следует, что



Фиг. 3. Временные зависимости максимальной главной деформации ϵ_{1max} , площади слабо- (S_L) и сильнодеформированных (S_H) пластических зон для стали 316L в исходном состоянии (а) и после предварительного циклирования до относительной долговечности $N/N_f = 0,3$ (е) и $0,7$ (д), а также картины локализации деформаций на разных стадиях нагружения образцов а—д стали 316L в исходном состоянии (б) и после предварительного циклирования до относительной долговечности $N/N_f = 0,3$ (з) и $0,7$ (е): I—IV — стадии деформации

Параметры деформированного состояния, оцененные методом КЦИ, и показатели экспоненциальной зависимости (1)* при испытании образцов сталей 316L и F500W

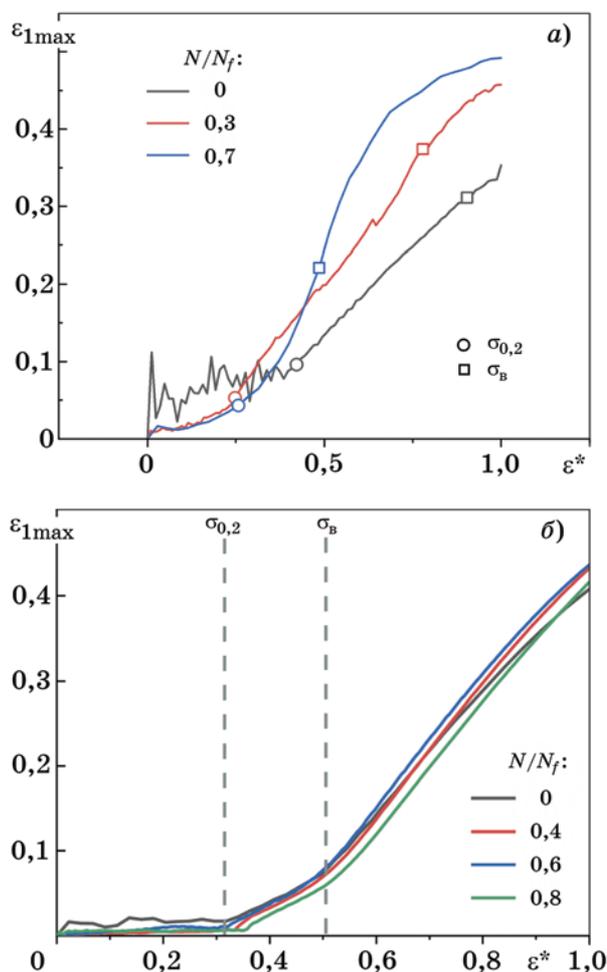
N/N_f	$\varepsilon_{1\max}$	$S_L, \text{мм}^2$	$S_H, \text{мм}^2$	$\times 10^{-4}k (R^2)$
Образцы стали 316L				
0	0,35	91,2	7,9	12 (0,98)
0,3	0,46	95,7	30,2	16 (0,98)
0,7	0,49	30,7	6,6	8 (0,99)
Образцы стали F500W				
0	0,41	267	28	251 (0,89)
0,4	0,43	273	28	618 (0,89)
0,6	0,44	281	29	765 (0,94)
0,8	0,42	278	23	853 (0,90)

*См. далее при рассмотрении оценок метода КЦИ.

изменения максимальной главной деформации и размеров слабо- и сильнодеформированной зон отвечают стадийности изменения параметров АЭ, отмеченной ранее при исследовании механического поведения образцов из алюминиевого сплава Д16Ч [13]. На I стадии главная деформация мала, а пластические зоны отсутствуют. На II стадии значение главной деформации начинает расти и появляется слабодеформированная зона S_L . На III стадии, оканчивающейся пределом прочности, наблюдаются линейный рост главной деформации $\varepsilon_{1\max}$ и замедление скорости роста зоны S_L . На IV стадии происходят процессы формирования магистральной трещины и разрушения образца, что сопровождается появлением и ростом сильнодеформированной зоны S_H .

Влияние предварительного циклического нагружения стали 316L до $N/N_f = 0,3$ отразилось на увеличении скорости роста локальной деформации $\varepsilon_{1\max}$ и площади зоны S_H (фиг. 3, в). Повышение относительного числа циклов предварительного нагружения до $N/N_f = 0,7$ (фиг. 3, д) привело к изменению вида временных зависимостей $\varepsilon_{1\max}$ и S_L (появлению на них плато) и сопровождалось более ранним формированием сильнодеформированной зоны S_H в результате локализации разрушения в вершине образовавшейся усталостной трещины (фиг. 3, е). При этом площади зон слабой и сильной деформации стали меньше, чем при $N/N_f = 0,3$ (см. фиг. 3, в, д). Значения измеренных характеристик приведены в табл. 2. Из представленных в этой таблице данных отмечают более высокие значения $\varepsilon_{1\max}$ и S_H для образца стали 316L, подвергнутого предварительному циклическому нагружению до $N/N_f = 0,3$. Этот эффект можно объяснить циклическим упрочнением материала и раскрытием малых усталостных трещин [18] в процессе предварительного циклического нагружения. При испытании образцов стали F500W с бейнитной структурой, полученных по классической технологии, подобного деформационного поведения не наблюдается.

Зависимости максимальной главной деформации $\varepsilon_{1\max}$ от относительной деформации ε^* (отношении текущей деформации образца к деформации при разрушении) исследуемых материалов после предварительного циклирования, как и диаграммы растяжения, оказались совершенно различными (фиг. 4).



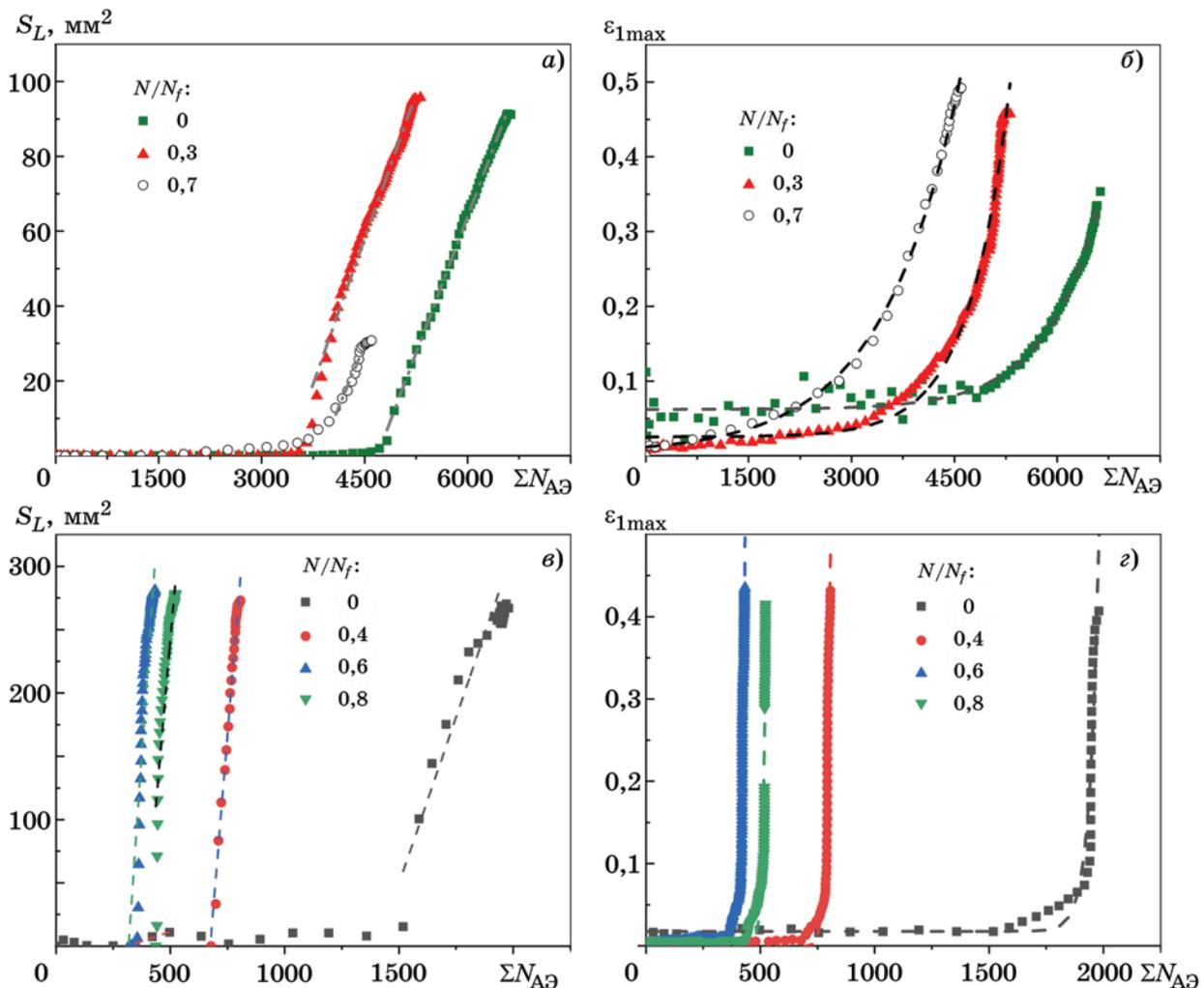
Фиг. 4. Зависимость максимального значения главной деформации $\varepsilon_{1\max}$ от относительной деформации ε^* образцов сталей 316L (а) и F500W (б) в исходном состоянии и после предварительного циклирования до разных значений относительной долговечности. Точки \circ на а соответствуют пределу текучести; точки \square — пределу прочности

Циклическая деградация стали 316L после $N/N_f = 0,7$ вызвала значительное увеличение скорости роста $\varepsilon_{1\max}$ вследствие локализации разрушения в вершине усталостной трещины (см. фиг. 3, *е*; фиг. 4, *а*). При множественном разрушении ($N/N_f = 0$ и $0,3$), т.е. до его локализации, кривые $\varepsilon_{1\max} - \varepsilon^*$ были подобны кривым, полученным при испытании стали F500W (фиг. 4, *б*), и соответствовали почти линейной зависимости, хотя при $N/N_f = 0,3$ локальная деформация превышала ее значение, оцененное для стали 316L в исходном состоянии.

Взаимосвязь параметров акустической эмиссии, локальной деформации и площадей пластических зон, оцененных методом корреляции цифровых изображений. Сопоставление оцененных методом КЦИ характеристик пластических зон и максимальной главной деформации с параметрами АЭ по-

зволило установить их взаимосвязь, более полно характеризующую картину развития процесса разрушения. Так, на фиг. 5, *а*, *б* представлены зависимости площади зоны S_L и максимального значения главной деформации $\varepsilon_{1\max}$ от суммарного числа сигналов акустической эмиссии $\Sigma N_{АЭ}$ для стали 316L в исходном состоянии и после ее предварительного циклирования.

Из графиков видно, что формирование обеих пластических зон характеризуется определенным числом сигналов АЭ, которое уменьшается с увеличением числа циклов предварительного нагружения. Причем при появлении слабodeформированной зоны (фиг. 5, *а*) суммарное число сигналов отвечает перелому на зависимости $\varepsilon_{1\max} - \Sigma N_{АЭ}$ (фиг. 5, *б*). Следует отметить, что при испытании образца стали 316L после предварительного циклирования до $N/N_f = 0,7$ формирование



Фиг. 5. Зависимости площадей слабodeформированной пластической зоны S_L (*а*, *в*) и максимального значения главной деформации $\varepsilon_{1\max}$ (*б*, *г*) от суммарного числа сигналов акустической эмиссии $\Sigma N_{АЭ}$ для сталей 316L (*а*, *б*) и F500W (*в*, *г*) в исходном состоянии и после предварительного циклирования

слабдеформированной пластической зоны происходит при значениях $\Sigma N_{AЭ}$, близких к значениям этого параметра для образца, испытанного до $N/N_f = 0,3$ (фиг. 5, а). Это можно объяснить увеличением числа сигналов АЭ за счет источников АЭ в виде развивающихся малых усталостных трещин.

Аппроксимация зависимостей на фиг. 5, а показала, что они близки к линейным с $R^2 = 0,95—0,99$, а кривые $\varepsilon_{1max}—\Sigma N_{AЭ}$ (фиг. 5, б) удовлетворяют экспоненциальным соотношениям с $R^2 = 0,98$ и показателями функции, приведенными в табл. 2:

$$\varepsilon_{1max} \sim b \exp(k \Sigma N_{AЭ} + t). \quad (1)$$

Из табл. 2 следует, что показатель k , характеризующий скорость роста максимального значения главной деформации, является наибольшим при значении $N/N_f = 0,3$, при котором также наблюдаются максимальные размеры зон пластической деформации. Локализация деформации при испытании образца после циклирования до $N/N_f = 0,7$ приводит к резкому снижению показателя k .

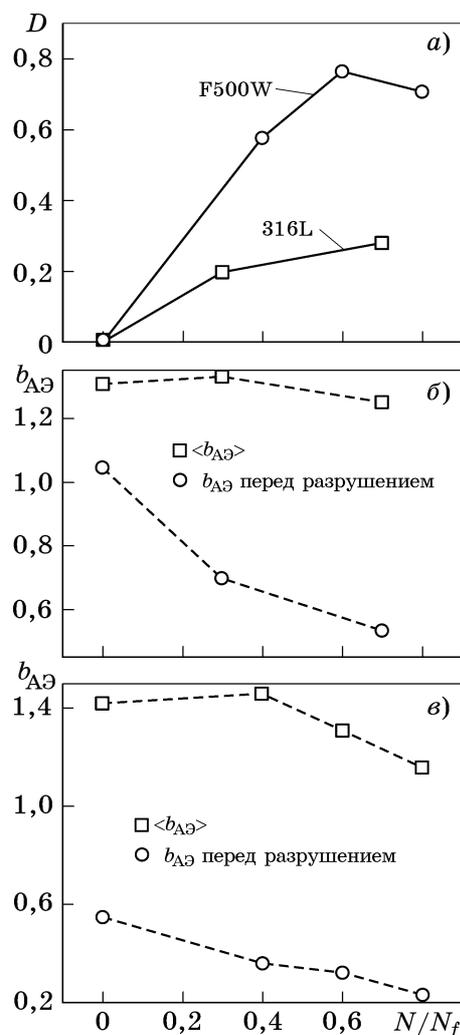
На фиг. 5, в, г представлены зависимости S_L и ε_{1max} от $\Sigma N_{AЭ}$, полученные для стали F500W и в значительной степени отличающиеся от таких же зависимостей для стали 316L на фиг. 5, а, б. В этом случае скорость увеличения всех измеренных параметров намного большая, чем при разрушении стали 316L, и влияние предварительного циклирования выражено сильнее, поскольку смещение кривых влево по оси $\Sigma N_{AЭ}$ больше.

Аппроксимация кривых на фиг. 5, в показала, что они удовлетворяют экспоненциальному соотношению (1) с $R^2 \approx 0,9$ и с показателем функции, приведенным в табл. 2, который возрастает с увеличением N/N_f , что согласуется с результатами для стали 316L, полученной по аддитивной технологии.

В учетом вышеприведенного циклическую деградацию стали можно характеризовать относительной разностью суммарного числа акустических событий:

$$D = (\Sigma N_{AЭ0} - \Sigma N_{AЭi}) / \Sigma N_{AЭ0},$$

где $\Sigma N_{AЭ0}$ и $\Sigma N_{AЭi}$ — кумулятивное число акустических событий соответственно для исходного материала и для материала после предварительного циклирования. Результаты оценки D -параметра деградации для ис-



Фиг. 6. Зависимости D -параметра поврежденности по данным АЭ (а), средних значений параметра $b_{AЭ}$ и его значений перед разрушением образцов сталей 316L (б) и F500W (в) от относительного числа циклов предварительного нагружения N/N_f

следуемых сталей 316L и F500W представлены на фиг. 6, а. Видно, что значение D исследуемых сталей возрастает по мере увеличения относительной долговечности предварительного циклического нагружения. Подобные результаты получены и при анализе результатов исследования циклической деградации сталей 20 [22], 12X18H9T [23], 15X2ГМФ [24]. Наблюдаемое уменьшение суммарного числа сигналов АЭ после предварительного циклирования может быть связано с известным эффектом Кайзера. Следует отметить, что для стали 316L, полученной аддитивным способом, характерно наименее интенсивное увеличение D , хотя в абсолютных значениях разность $\Sigma N_{AЭ0} - \Sigma N_{AЭi}$ больше, чем для стали F500W. Это связано,

вероятно, с наличием в структуре стали 316L технологических дефектов в виде пор и несплавлений [25], которые при предварительном циклировании являются очагами зарождения малых усталостных трещин и источниками дополнительных событий АЭ.

При анализе влияния числа циклов предварительного нагружения на акустические характеристики также выявлено различие в поведении при нагружении исследуемых сталей. Как следует из данных табл. 2, максимальная главная деформация при разрушении стали 316L растет с увеличением N/N_f , но остается почти постоянной при испытании стали F500W, ненамного снижаясь при $N/N_f=0,8$.

При оценке средних значений параметра $b_{АЭ}$, характеризующего долю высокоамплитудных акустических сигналов, выявлено небольшое их снижение с увеличением относительной долговечности предварительного нагружения (фиг. 6, б, в). При этом более резкое снижение отмечено перед разрушением образцов из стали 316L, что вызвано появлением большего числа источников сигналов АЭ вследствие образования малых усталостных трещин, а также локализации деформации при формировании макротрещины [18]. На стадии накопления множественных микротрещин параметр $b_{АЭ}$ оставался практически постоянным при увеличении N/N_f (см. фиг. 6, б). При испытании стали F500W параметр $b_{АЭ}$ перед разрушением образца также снижается, но с намного меньшей скоростью (см. фиг. 6, в).

Выводы. 1. Совместный анализ картин полей деформации методом корреляции цифровых изображений (КЦИ), деформационных характеристик и параметров акустической эмиссии (АЭ) информативен и важен, поскольку эти методы дополняют один другой и позволяют выявить важные особенности и стадийность процесса разрушения.

1. Установлена взаимосвязь параметров КЦИ и АЭ: показано, что зависимость площади слабдеформированной зоны от суммарного числа событий отвечает линейной зависимости, а зависимость главной деформации от суммарного числа акустических событий описывается экспоненциальной зависимостью, показатель которой увеличивается с ростом относительной долговечности N/N_f для случая предварительного циклического нагружения образцов стали 316L,

полученных по аддитивной технологии, и резко снижается для образца после циклирования до $N/N_f=0,7$, в котором разрушение происходит в более локализованной зоне. Для стали F500W наблюдается аналогичная картина – экспоненциальный показатель k растет с увеличением N/N_f .

2. Оценен параметр циклической деградации материала, определяемый как относительная разность суммарных чисел акустических сигналов в процессе разрушения исходного и циклически поврежденного материала. Показано, что для стали 316L, полученной аддитивным способом, характерен наименее интенсивный рост параметра D , что, вероятно, связано с наличием в структуре этой стали технологических дефектов в виде пор и несплавлений, которые при предварительном циклировании являются очагами зарождения малых усталостных трещин и источниками дополнительных событий АЭ.

3. Отмечены особенности локализации деформации в образцах стали 316L, вызванные формированием макротрещины при предварительном циклическом нагружении и связанные с резким уменьшением параметра $b_{АЭ}$ перед разрушением образца, сокращением размера пластических зон, повышением максимальной локальной деформации в зонах и уменьшением показателя k в экспоненциальном соотношении, связывающем максимальную главную деформацию и накопленное число сигналов АЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клевцов, Г.В. Микро-и макрозона пластической деформации как критерии предельного состояния материала при разрушении / Г.В. Клевцов, Л.Р. Ботвина // Проблемы прочности. 1984. №4. С.24—28.
2. Ботвина, Л.Р. Кинетика разрушения конструкционных материалов / Л.Р. Ботвина. — М. : Наука, 1989. 230 с.
3. Ботвина, Л.Р. Основы фрактодиагностики / Л.Р. Ботвина. — М. : ТЕХНОСФЕРА, 2022. 394 с.
4. Клевцов Г.В. Пластические зоны и диагностика разрушения металлических материалов / Г.В. Клевцов. — М. : Изд. МИСиС, 1999. 111 с.
5. Клевцов, Г.В. Фрактодиагностика разрушения металлических материалов и конструкций / Г.В. Клевцов, Л.Р. Ботвина, Н.А. Клевцова, Л.В. Лимарь. — М. : Изд. НИТУ МИСиС, 2007. 264 с.
6. Ботвина, Л.Р. Остаточная прочность, микротвердость и акустические свойства циклически деформированной малоуглеродистой стали / Л.Р. Ботвина, М.Р. Тютин, Т.Б. Петерсен, В.П. Левин, А.П. Солдатенков, Д.В. Просвирнин // Проблемы машиностроения и надежности машин. 2018. №6. С.44—53. DOI: 10.31857/S023571190002561-8.

7. Ларионова, А.В. О параметрах статистических распределений микротвердости и их взаимосвязи с характеристиками локальной деформации и коэффициентом затухания ультразвуковых волн / А.В. Ларионова, Л.Р. Ботвина // Деформация и разрушение материалов. 2023. №1. С.19—27. DOI: 10.31044/1814-4632-2023-1-19-27.
8. Vasco-Olmo, J.M. Assessment of crack tip plastic zone size and shape and its influence on crack tip shielding / J.M. Vasco-Olmo, M.N. James, C.J. Christopher, E.A. Patterson, F.A. Diaz // Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct. 2016. V.39. №8. P.969—981. DOI: 10.1111/ffe.12436.
9. Zhang, W. Plastic zone size estimation under cyclic loadings using in situ optical microscopy fatigue testing / W. Zhang, Y. Liu // Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct. 2011. V.34, №9. P.717—727. DOI: 10.1111/j.1460-2695.2011.01567.x.
10. Gonzáles, G. Using DIC techniques to measure strain ranges inside the cyclic plastic zone ahead of a fatigue crack tip / G. Gonzáles, J. González, J. Castro, J. Freire // Frat. Integrita Strutt. 2019. V.13. №49. P.74—81. DOI: 10.3221/IGF-ESIS.49.08.
11. Alam, S.Y. Detecting crack profile in concrete using digital image correlation and acoustic emission / S.Y. Alam, A. Loukili // EPJ Web Conf. 2010. V.6. Art.23003. DOI: 10.1051/epjconf/20100623003.
12. Ohno, K. Fracture process zone in notched concrete beam under three-point bending by acoustic emission / K. Ohno, K. Uji, A. Ueno, M. Ohtsu // Constr. Build. Mater. 2014. V.67. P.139—145. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.05.012.
13. Ботвина, Л.Р. Исследование кинетики разрушения сплава Д16ч методами акустической эмиссии, корреляции цифровых изображений и изучения реальной поврежденности / Л.Р. Ботвина, А.И. Болотников, И.О. Синева, М.Р. Тютин, Е.Н. Белецкий // Металлы. 2022. №4. С. 15—23. — (L.R. Botvina, A.I. Bolotnikov, I.O. Sineva, M.R. Tyutin, E.N. Beletskii, «Investigation of D16ch alloy fracture kinetics by acoustic emission, digital image correlation, and real damage analysis». Russian Metallurgy (Metally). 2022. №7. P.719—726.)
14. Панин, С.В. Исследование деформации и разрушения по данным акустической эмиссии, корреляции цифровых изображений и тензометрии / С.В. Панин, А.В. Бяков, П.С. Любутин, О.В. Башков, В.В. Гренке, И.В. Шакиров, С.А. Хижняк // Зав. Лаб. Диагностика Матер. 2011. Т.77. №9. С.50—59.
15. Shrestha, S. In-situ fatigue life analysis by modal acoustic emission, direct current potential drop and digital image correlation for steel / S. Shrestha, M. Kannan, G.N. Morscher, M.J. Presby, S. Mostafa Razavi // Int. J. Fatigue. 2021. V.142. P.105924. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2020.105924.
16. Дампилон, Б.В. Стадийность деформации наплавленного контактного материала CuCr30, обработанного сферодвижным штампом, по данным корреляции цифровых изображений и акустической эмиссии / Б.В. Дампилон, С.В. Панин, А.В. Бяков, В.Г. Дураков, П.С. Любутин // Изв. вузов. Физика. 2013. Т.56. №7/2. С.221—226.
17. Панин, С.В. Комбинированный метод исследования деформации и разрушения образцов из углерод-углеродного композиционного материала по данным акустической эмиссии, корреляции цифровых изображений и тензометрии / С.В. Панин, М.В. Бурков, А.В. Бяков, П.С. Любутин // Вест. науки Сибири. 2012. №4(5). С.129—138.
18. Ботвина, Л.Р. Малые усталостные трещины в аддитивной стали 316L: влияние на механические свойства, параметры акустической эмиссии и кинетику разрушения / Л.Р. Ботвина, М.Р. Тютин, А.И. Болотников, И.О. Синева, Е.Н. Белецкий, И.А. Иванов, А.В. Юдин // Деф. разруш. матер. 2024. №2. С.25—34.
19. Ботвина, Л.Р. Оценка и анализ b-параметра акустической эмиссии / Л.Р. Ботвина, Т.Б. Петерсен, М.Р. Тютин // Зав. Лаб. Диагностика Матер. 2011. Т.77. №3. С.43—50.
20. Blaber, J. Ncorr: open-source 2D digital image correlation matlab software / J. Blaber, B. Adair, A. Antoniou // Exp. Mech. 2015. V.55. №6. P.1105—1122.
21. Čapek, J. Highly porous, low elastic modulus 316L stainless steel scaffold prepared by selective laser melting / J. Čapek, M. Machová, M. Fousova, J. Kubásek, D. Vojtěch, J. Fojt, E. Jablonská, J. Lipov, T. Ruml // Mater. Sci. Eng. C. 2016. V.69. P.631—639. DOI: 10.1016/j.msec.2016.07.027.
22. Ботвина, Л.Р. Стадийность процесса разрушения и остаточная прочность трубной стали после длительной эксплуатации / Л.Р. Ботвина, В.М. Кушнаренок, М.Р. Тютин, В.П. Левин, А.Е. Морозов, А.И. Болотников // Физическая мезомеханика. 2021. Т.24. №1. С.50—61. DOI: 10.24412/1683-805X-2021-1-50-61.
23. Ботвина, Л.Р. Остаточная прочность циклически деформированной коррозионностойкой стали / Л.Р. Ботвина, М.Р. Тютин, Т.Б. Петерсен, Д.В. Просвирнин, А.М. Морозов, Е.И. Колоколов // Деф. разруш. матер. 2019. №11. С.37—48.
24. Ботвина, Л.Р. Механические и физические свойства, механизмы разрушения и остаточная прочность стали 15Х2ГМФ, используемой для изготовления нефтяных насосных штанг / Л.Р. Ботвина, М.Р. Тютин, В.П. Левин, А.В. Иоффе, Ю.С. Перминова, Д.В. Просвирнин // Деф. разруш. матер. 2020. №9. С.22—34. DOI: 10.31044/1814-4632-2020-9-22-34.
25. Zhang, B. Defect formation mechanisms in selective laser melting: a review / B. Zhang, Li Y., Bai Q // Chinese J. Mech. Eng. (English Ed. Chinese Mech. Eng. Soc.). 2017. V.30. №3. P.515—527. DOI: 10.1007/S10033-017-0121-5/FIGURES/17.

УДК 669.112.227.3

ПРЕВРАЩЕНИЯ АУСТЕНИТА В МЕЖКРИТИЧЕСКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Fe-C

©2024 г. Л.В. Спивак^{1*}, Н.Е. Щепина^{2*}

^{1*}Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь
E-mail: lspivak2@mail.ru

^{2*}Естественнонаучный институт Пермского государственного национального
исследовательского университета, Пермь

Поступила в редакцию 7 июня 2023 г.

После доработки 27 октября 2023 г. принята к публикации 15 ноября 2023 г.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии высокого разрешения (DSC) изучены процессы, происходящие при термоциклировании доэвтектидных сталей в межкритическом (между точками A_1 и A_3) интервале температур. Показана возможность разделения по температурам и скорости протекания прямого и обратного превращений перлит \rightleftharpoons аустенит и феррит \rightleftharpoons аустенит. Оба процесса превращения рассматриваются как проявление фазового превращения I рода. При этом для сталей, в легировании которых преобладают ферритостабилизирующие элементы, указанные переходы более четко разделяются по температурам своей реализации. Высказано предположение, что отмеченные закономерности имеют общий характер при нагреве и обратных превращениях аустенита при охлаждении в межкритическом интервале температур доэвтектидных сталей, созданных на базе системы Fe-C.

Ключевые слова: перлит; феррит; аустенит; калориметрия; фазовый переход; межкритический температурный интервал; термодинамика.

Диаграмма состояния (ДС) Fe-Fe₃C немецкого материаловеда Ф. Кёрбера (см. [1]) опубликована в 1949 г. и принята Союзом немецких металлургов в качестве официальной диаграммы. До настоящего времени она, как и трактовка процессов, происходящих между критическими точками при нагреве и охлаждении сталей, не претерпела значимых изменений. На этот факт, несмотря на качественные изменения за минувший период в аппаратном исследовании структурно-фазовых превращений и в соответствующих теоретических представлениях о происходящих при термоциклировании таких сплавов превращениях, обращено внимание в ряде последних публикаций (см. например [2]).

Обзором относительно недавних достижений в экспериментальных и теоретических исследованиях структурно-фазовых превращений в сплавах системы Fe-C может служить работа [3]. При этом следует учитывать следующие два обстоятельства. Во-первых, большинство исследований структурно-фазовых превращений в сплавах на ДС Fe-C

связано с рассмотрением превращений аустенита при его охлаждении после нагрева выше точек A_{c3} (или A_{cm}). Во-вторых, весьма мало данных по инструментальным методам непосредственного исследования структурно-фазовых превращений в межкритическом температурном интервале (МКТИ) между точками A_1 и A_3 , полученных на современном аппаратном уровне.

Образование аустенита — необходимый результат термической обработки сталей. Достигнутый в свое время в этом направлении некоторый итог подведен в хорошо известной монографии С.С. Дьяченко [4]. В ней утверждается, что при умеренных скоростях нагрева аустенит образуется по сдвиговому механизму на границе раздела цементит/феррит. Возникшие кристаллы аустенита растут в ферритную фазу с диффузионным перераспределением углерода и легирующих элементов в аустените. Конкретные механизмы такого перехода и их последовательность зависят от состава и термомеханической предыстории стали перед ее аустенитизацией.

В работе [5] постулируется, что в сплавах Fe-Ni-C при вариации скоростей нагрева от 0,05 до 5000 °С/мин реализуются диффузионные, массивные или мартенситные механизмы такой фазовой трансформации.

Как отмечается в работе [6] с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии, в низколегированной стали 07ХЗГНМ мартенситного класса аустенит образуется в МКТИ в несколько этапов. Некоторые специфические детали аустенитизации в этих сталях затронуты в исследованиях [7—11].

Комплексное исследование этого явления с использованием дилатометрии, методов дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) и электронной микроскопии привело к предположению (см. [12]), что этапы такой фазовой трансформации могут быть связаны с последовательным возникновением зародышей аустенита по границам субзерен с высокой плотностью дислокаций, на границах цементит/феррит и на границах старых аустенитных зерен (диффузионный процесс). Зерна аустенита прорастают в рекристаллизованную ферритную матрицу.

Позже такой подход был несколько скорректирован [13]. Принято, что на первом этапе зародыши аустенита возникают на границах зерен (субзерен), на втором — на границах реек в пакетном мартенсите. Третий этап — это рост аустенитных зерен за счет оставшейся ферритной фазы. Однако с нашей точки зрения вклад каждого из указанных механизмов образования аустенита в общий дилатометрический эффект такого фазового перехода обоснован достаточно субъективно.

В работе [14] рассмотрена аустенитизация низколегированных мартенситных сталей со структурой пакетного мартенсита после длительного отпуска при 650 °С. На базе данных дилатометрии и структурных исследований выделены два этапа аустенитизации: сдвиговый (бездиффузионный) и диффузионный.

В работе [15] указывается на значительное расхождение результатов DSC при нагреве и охлаждении сталей перлитного класса в МКТИ между точками A_1 — A_3 (A_m) с данными по температурам критических точек A_{c3} (A_{cm}) A_{r3} , A_{rm} на ДС Fe-C. В частности, в заэвтектоидных сталях не фиксируются критические точки A_{cm} и A_{rm} , а весь тепловой эф-

фект при нагреве и охлаждении локализуется вблизи точки A_1 . Аналогичная картина зафиксирована и для низкоуглеродистых сталей, содержащих <0,2 мас.% С.

При нагреве эвтектоидной стали У8 в области перехода перлита в аустенит тепловой эффект превращения составил 40 ± 1 Дж/г [15]. При охлаждении тепловой эффект такого перехода равен 50 ± 1 Дж/г. Как при нагреве, так и при охлаждении имеется близкое соответствие между температурами максимумов (минимумов) сигналов DSC и вторыми производными сигнала DSC по температуре в этом же температурном интервале. По формальному признаку это является особенностью DSC зависимостей в районе температур регистрации фазового перехода I рода (см. [16—20]).

Для среднеуглеродистых сталей при нагреве также отсутствует возможность по данным DSC достаточно корректно оценить температуру точки A_{c3} . Однако при охлаждении такая возможность появляется.

Образование аустенита — фазовый переход и если выделение аустенита является следствием обратного перлитного превращения, то точно так же, как при полиморфных превращениях в чистом железе, этому переходу по Гиббсу свойственно неинвариантное равновесие. Аналогично происходит образование и перлита из аустенита. Так что трансформации перлита в аустенит и обратно также должны рассматриваться как фазовые переходы I рода (ФП-1), хотя особого внимания в приведенных выше литературных источниках за исключением работ [3, 21] на это не обращалось.

Таким образом, при нагреве в МКТИ доэвтектоидных сталей реализуются два процесса: переход перлита в аустенит и переход феррита в аустенит. Каждый из них характеризуется своим механизмом фазовой трансформации и разными температурами максимальной скорости перехода. Можно допустить, что при этом возникают два типа аустенитного состояния со своими структурно-фазовыми, морфологическими, концентрационными и другими особенностями: аустенит как результат перлитного превращения ($A_{п}$) и аустенит как результат перехода избыточного феррита в аустенит ($A_{ф}$). Аналогично и для стали после ее нагрева выше точки A_{c3} и последующего охлаждения: из $A_{ф}$ образуется феррит, а из $A_{п}$ — перлит.

Следует обратить внимание на терминологическую особенность при описании возникновения аустенита при нагреве сталей выше точки A_{c1} и выделения при последующем охлаждении избыточного феррита из аустенита (после его нагрева выше точки A_{c3}). В первом случае авторы обычно подчеркивают, что аустенит прорастает в ферритную фазу, во втором — что из аустенита выделяются зерна феррита (см. например работы [3—7, 10—19]).

С позиций термодинамики при нагреве это просто переход перлита и феррита в аустенит. Аустенит рассматривается как более стабильная фаза для этих условий в МКТИ. При охлаждении, наоборот, происходит переход аустенита в более термодинамически стабильные состояния — феррит и перлит. Другими словами, происходит фазовый переход в системе, степень свободы в которой по Гиббсу равна нулю или единице. Этот процесс перехода не идет изотермически в МКТИ и реализуется только при изменении температуры, что фактически и наблюдается.

В отличие от этого при прямом и обратном превращении перлита в аустенит наблюдается неинвариантное равновесие. Ему отвечает точка A_1 (линия) на ДС Fe-C и перлитно-аустенитное превращение имеет явные черты ФП-I.

В настоящей работе для проверки справедливости изложенных выше предположений с использованием возможностей, которые предоставляют современные методы по калориметрическому анализу фазовых превращений и соответствующих подходов к интерпретации результатов таких измерений, исследованы фазовые превращения в МКТИ

дозвтектоидных сталей перлитного и мартенситного классов.

Материалы и методика экспериментов. Объектом исследования служили дозвтектоидные стали перлитного и мартенситного классов. Химический состав сталей приведен в таблице. Критические точки для этих сталей взяты по данным [22].

Данные по DSC получены с помощью прибора STA «Jupiter» 449 фирмы Netzsch. Нагрев и охлаждение проводили в среде аргона (99,999 % Ar). Скорость потока газа 25—30 мл/мин. Масса образцов колебалась в пределах 180—210 мг. Обработка экспериментальных данных по DSC реализована с использованием программного обеспечения Proteus Analyses и пакета Fityk. Для исключения возможности появления при исследовании фазовых превращений артефактов, обусловленных трудно учитываемыми особенностями эксперимента, выполняли сглаживание экспериментальных данных полиномом 6—8 степени.

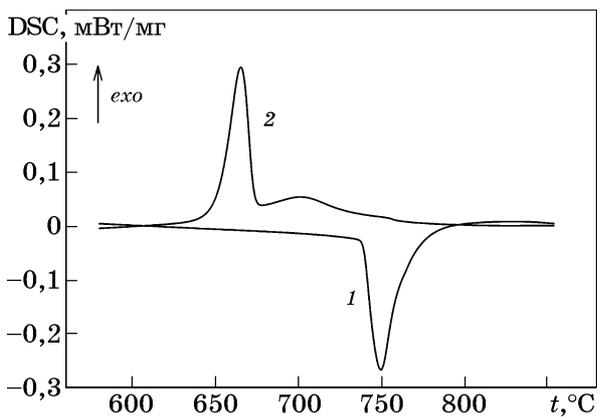
Показано, что такое представление экспериментальных данных по DSC практически не влияет на характеристики эндо- или экзотермических эффектов, которые регистрируются экспериментально: температуры начала и завершения процесса; температуры максимальной скорости процессов; тепловые эффекты процессов структурно-фазовых превращений и др. В то же время такой подход позволяет снизить влияние случайных факторов на результаты измерений.

Результаты экспериментов и их обсуждение. Типичный вид зависимости сигнала DSC при термоциклировании стали 40 показан на фиг. 1. При нагреве эндотермический

Химический состав экспериментальных сталей*

Сталь	Содержание элемента, мас. %										
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Ti	Nb	S	P
40	0,38	0,22	0,62	0,28	0,30	—	—	—	—	0,035	0,030
38X2MЮА	0,41	0,38	0,37	1,57	0,31	0,17	0,73	Al 0,83	—	0,015	0,014
20X3МВФ	0,19	0,23	0,41	2,93	0,33	0,42	0,73, W 0,41	—	—	0,014	0,012
07X3ГНМ	0,07	0,27	0,93	3,25	1,06	0,20	0,05	—	—	0,009	0,008
10X3ГЗМФ	0,10	0,37	2,75	2,76	0,19	0,41	0,12	0,002	—	0,011	0,021
14X2Г2НМФБ	0,14	0,27	2,25	2,10	1,22	0,42	0,09	—	0,06	0,006	0,020

*Содержание меди в сталях 0,12—0,22%.



Фиг. 1. Изменение сигнала DSC при нагреве (1) и охлаждении (2) стали 40 ($A_{c1} = 724^\circ\text{C}$, $A_{c3} = 790^\circ\text{C}$, $A_{r1} = 680^\circ\text{C}$, $A_{r3} = 760^\circ\text{C}$)

пик аппроксимируется для всех скоростей нагрева двумя подпиками: низко- (P_{c1}) и высокотемпературным (P_{c2}). Для скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ это показано на фиг. 2, а. Подпик P_{c2} отражает процесс, протекающий во всем температурном интервале регистрации превращения. Суммарный тепловой эффект превращения несколько уменьшается при увеличении скорости нагрева, но в среднем его значения близки к 33 ± 1 Дж/г.

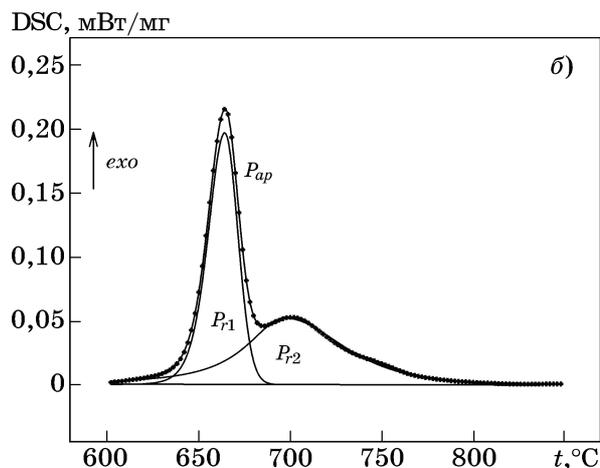
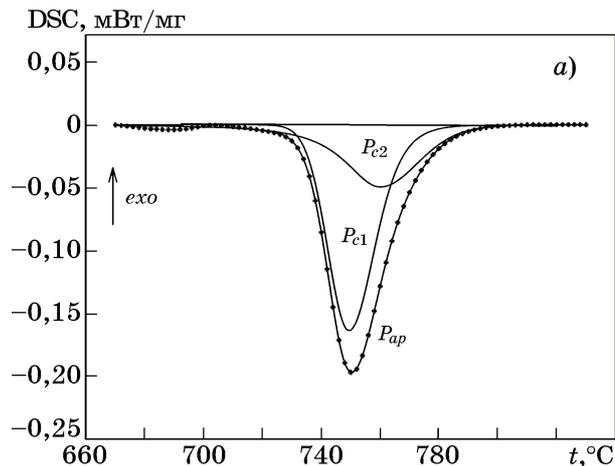
С увеличением скорости нагрева максимум скорости эндотермического эффекта превращения смещается в область более высоких температур. Соответственно смещается и положение подпиков P_{c1} и P_{c2} . Это позволяет с использованием уравнения Киссенджера (см. [23]) провести оценку энергии активации Q , кДж/моль, процессов, ответственных за подпики P_{c1} и P_{c2} :

$$Q = -R \frac{d \ln(\beta / T^2)}{d \ln(1 / T)}, \quad (1)$$

где R — газовая постоянная; T — температуры максимумов на зависимости сигнала DSC при нагреве, К; β — скорость нагрева.

Если представить полученные при разных скоростях нагрева данные в координатах $\ln(\beta / T^2) - 1/T$, то энергию активации будет характеризовать тангенс угла наклона прямой в этих координатах. Для энергии активации процесса, ответственного за появления подпика P_{c1} , получено $Q_{c1} = 810$ кДж/моль и $Q_{c2} = 420$ кДж/моль для подпика P_{c2} .

Процесс, отвечающий за появление подпика P_{c2} , менее энергетически затратен, и предположительно связан с переходом избыточного феррита в аустенит. Отношение под-



Фиг. 2. Структура эндо- (а) и экзотермического (б) участков DSC зависимостей при термоциклировании стали 40 со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в МКТИ: точки — экспериментальные данные; P_{ap} — результат аппроксимации; P_{c1} , P_{c2} , P_{r1} , P_{r2} — подпики

пиков P_{c1}/P_{c2} имеет среднее значение для рассмотренных скоростей нагрева $2,0 \pm 0,8$. С увеличением скорости нагрева отношение тепловых эффектов механизмов, ответственных за появление подпиков P_{c1} и P_{c2} , заметно уменьшается и стремится к единице.

При охлаждении, если судить об этом по данным DSC (см. фиг. 1), превращение начинается при температуре, близкой к температуре, при которой завершается превращение при нагреве. На DSC зависимости в МКТИ достаточно хорошо различаются область выделения феррита из аустенита и переход аустенита, оставшегося после выделения основной части феррита, в перлит (см. фиг. 1 и фиг. 2, б).

Структура экзотермического эффекта представлена на фиг. 2, б суперпозицией двух подпиков. Образованию феррита из аустени-

та отвечает подпик P_{r2} , он расположен во всем температурном интервале охлаждения в МКТИ. Локализованный максимум сигнала DSC (подпик P_{r1}) отвечает, очевидно, за образование перлита из аустенита после выделения из него при более высоких температурах ферритной составляющей. Как первый процесс, так и второй описываются функциями с максимумом (см. фиг. 2, б).

Отношения тепловых эффектов, ответственных за появление подпиков P_{r1} и P_{r2} , для разных скоростей охлаждения всегда больше единицы ($1,7 \pm 0,3$). Суммарный тепловой эффект превращения аустенита доэвтектоидной стали 40 при охлаждении заметно больше теплового эффекта при нагреве этой стали. В среднем он равен 45 ± 5 Дж/г. Максимуму подпика P_{r1} отвечает средний тепловой эффект 26 ± 4 Дж/г.

С увеличением скорости охлаждения наблюдается некоторая трансформация сигнала DSC, но общие закономерности при этом сохраняются: во всех случаях выделению феррита из аустенита отвечает максимум скорости этого процесса.

Если обратиться к ДС Fe-C, то для сталей доэвтектоидного состава количество феррита при его переходе в аустенит меняется по зависимости без экстремума. Точно так же, как и при охлаждении, количество образующегося из аустенита феррита плавно увеличивается с понижением температуры в МКТИ.

Таким образом, отмеченные на DSC зависимостях особенности (появление экстремумов) не согласуются с монотонным характером выделения феррита из аустенита и перехода феррита в аустенит при нагреве, который следует из известной ДС Fe-C (см., например, работу [24]).

Можно допустить, что фактически существуют, возможно, какое-то время, два вида аустенита: один образуется из перлита (ферритно-цементитная смесь эвтектоидного состава), другой — при переходе феррита в аустенит. При охлаждении аустенита процессы его превращения в феррит, а затем в перлит протекают в обратном порядке.

При этом как при нагреве, так и при охлаждении процессы перехода перлита в аустенит и аустенита в перлит протекают более выражено, чем процессы перехода избыточного феррита в аустенит и выделения феррита из аустенита при термоциклировании доэвтектоидной стали 40 в МКТИ.

Таким образом, проведенный анализ позволяет предполагать, что в МКТИ образуются при нагреве достаточно стабильные по-разному структурно-организованные фракции аустенита, одна из которых связана с образованием аустенита из перлита (A_{Π}), а другая (A_{Φ}) возникает при переходе избыточного феррита в аустенит.

Аналогично и при охлаждении: из аустенита A_{Φ} выделяется избыточный феррит (этот процесс имеет максимум скорости и реализуется во всем МКТИ), а из аустенита A_{Π} (вблизи точки A_{r1}) происходит образование перлита (ферритно-цементитная смесь эвтектоидного состава).

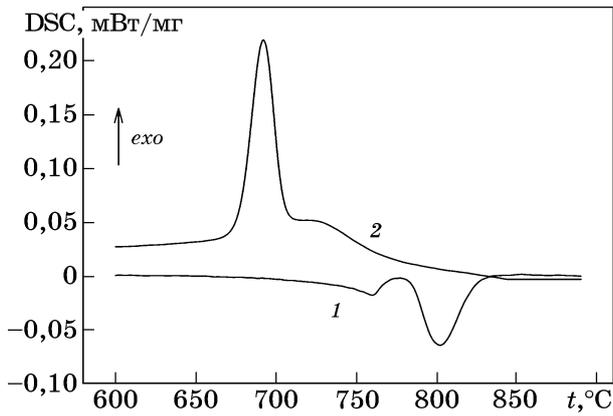
Поиск среднеуглеродистых сталей с подобным дифференцированием аустенитизации в два этапа привел к стали типа нитроллой (38X2MЮА). В ней совершенно четко различаются два этапа трансформации исходной структуры в аустенит при нагреве в МКТИ (фиг. 3 и 4). Изменения сигнала DSC при нагреве этой стали в МКТИ однотипны для рассмотренных скоростей нагрева.

С увеличением скорости нагрева наблюдается некоторое смещение максимумов скорости эндотермических процессов в сторону более высоких температур. На этом основании (см. [23]) были определены энергии активации первого (P_{c1}) и второго (P_{c2}) процессов (фиг. 5), ответственных за изменение скорости выделения теплоты в этом температурном интервале.

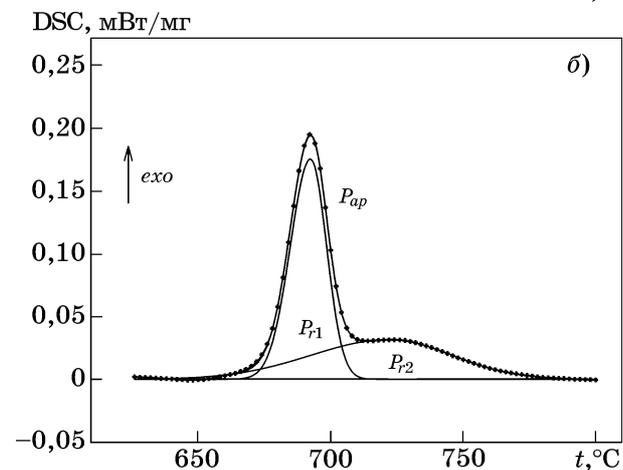
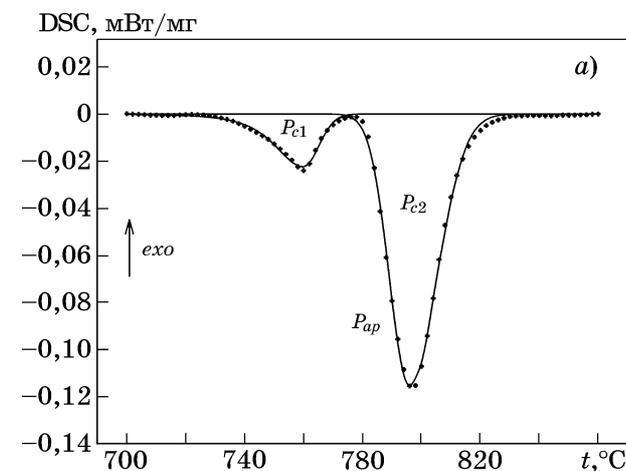
Для первого процесса $Q_{c1} = 1800$ кДж/моль. Это значение выходит за рамки процессов, контролируемых диффузионными механизмами фазовой трансформации [3, 21]. Столь большие значения энергии активации Q_{c1} при оценке методом Киссенджера являются следствием слабого влияния скорости нагрева на смещение максимума скорости таких переходов (см. формулу (1)). Последнее типично для бездиффузионных процессов, например, для массивного фазового превращения.

Температура наблюдения первого процесса, ответственного за развитие эндотермической реакции, позволяет отнести этот процесс к переходу перлита в аустенит, который характеризуется неинвариантным равновесием.

Второй процесс ($Q_{c2} = 880$ кДж/моль), который реализуется при более высоких температурах, можно связать с превращением избыточного феррита в аустенит. Это значе-

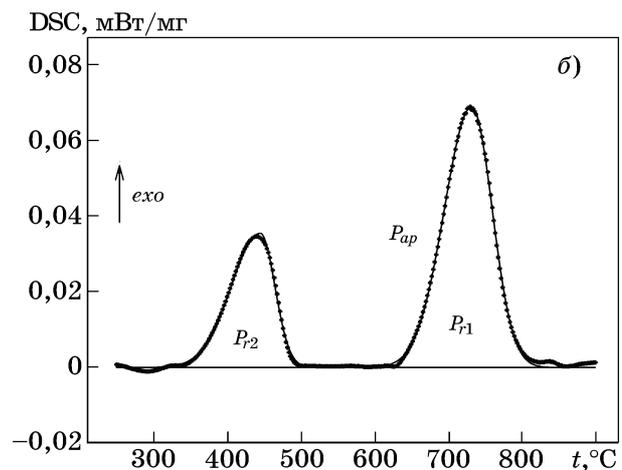
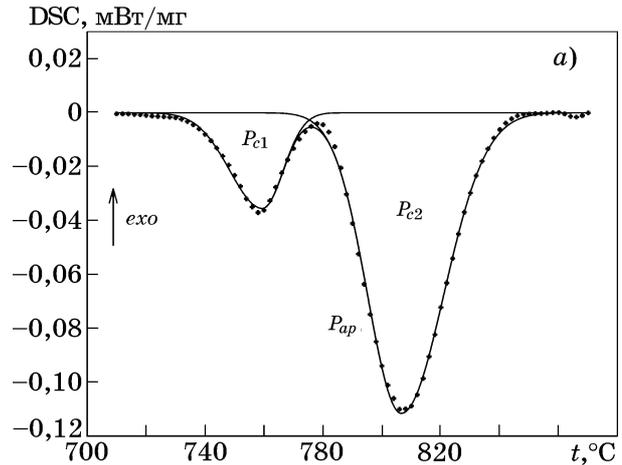


Фиг. 3. Изменение сигнала DSC при нагреве (1) и охлаждении (2) стали 38X2MЮА ($A_{c1} = 800^\circ\text{C}$, $A_{c3}(A_{cm}) = 940^\circ\text{C}$, $A_{r1} = 730^\circ\text{C}$)



Фиг. 4. Структура эндо- (а) и экзотермического (б) участков DSC зависимостей при термодублировании стали 38X2MЮА со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в МКТИ; точки — экспериментальные данные; P_{ap} — результат аппроксимации; P_{c1} , P_{c2} , P_{r1} , P_{r2} — подпики

ние Q_{c2} позволяет считать, что механизм такого перехода имеет заметную диффузионную составляющую. Причем с увеличением скорости нагрева расстояние по шкале



Фиг. 5. Структура эндо- (а) и экзотермического (б) участков DSC зависимостей при термодублировании стали 20X3МВФА со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ в МКТИ; точки — экспериментальные данные; P_{ap} — результат аппроксимации; P_{c1} , P_{c2} , P_{r1} , P_{r2} — подпики; $A_{c1} = 800\text{—}850^\circ\text{C}$; $A_{c3} = 920^\circ\text{C}$; $A_{r1} = 665\text{—}680^\circ\text{C}$; $A_{r3} = 790\text{—}800^\circ\text{C}$

температур между подпиками P_{c1} и P_{c2} увеличивается (для скорости нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ это расстояние равно 37°C , для $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ — 42°C , для $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ — 47°C , для $40^\circ\text{C}/\text{мин}$ — 50°C).

Отношение тепловых эффектов первого и второго подпиков равно для всех скоростей нагрева $0,20 \pm 0,01$.

Характер изменения сигнала DSC при охлаждении стали 38X2MЮА (см. фиг. 3 и 4) напоминает изменение сигнала DSC при охлаждении стали 40 (см. фиг. 1). Фиксируется развитие двух процессов, проходящих с разной скоростью (см. фиг. 4, б). Высокотемпературный процесс реализуется во всем температурном интервале МКТИ и характеризуется наличием максимума скорости протекания этого процесса. Во всех без исключения случаях тепловой эффект, обусловли-

вающий появление подпика P_{r1} , всегда заметно больше теплового эффекта, ответственного за появление подпика P_{r2} . Это не соответствует результату, наблюдаемому при нагреве данной стали. По-видимому, причина такого несоответствия связана с разными механизмами трансформации стали 38Х2МЮА в аустенит при нагреве и обратном превращении аустенита при охлаждении. При этом следует учесть, что если при нагреве в МКТИ термодинамический стимул превращения и диффузионная подвижность атомов равнонаправлены (увеличиваются с повышением температуры), то при охлаждении они разнонаправлены (термодинамический стимул превращения увеличивается, а диффузионная подвижность атомов уменьшается).

Следует отметить, что в стали 38Х2МЮА все легирующие элементы являются ферритостабилизирующими. Существуют и низкоуглеродистые стали, при легировании которых преобладают ферритостабилизирующие элементы, например сталь 20ХЗМВФА мартенситного класса. При нагреве в МКТИ этой стали также наблюдается разделение по температуре перехода перлита в аустенит и избыточного феррита в аустенит (см. фиг. 5, а). При охлаждении (фиг. 5, б, подпик P_{r1}) происходит перекрытие температурных интервалов реализации этих двух механизмов перехода: аустенита в феррит и аустенита в перлит (ферритно-цементитную смесь эвтектоидного состава). Более того, если при увеличении скорости нагрева дифференциация двух механизмов фазовой трансформации усиливается, то при охлаждении, наоборот, диффузионная компонента обратного превращения подавляется и превращение смещается в область температур бейнитно-мартенситного превращения переохлажденного ниже A_{r1} аустенита (см. фиг. 5, б, подпик P_{r2}).

В стали 20ХЗМВФА при нагреве энергия активации механизмов, ответственных за тепловые эффекты в области температур перехода перлита в аустенит (подпик P_{c1}), также заметно превышает энергию активации механизмов, обуславливающих возникновение подпика P_{c2} . Полученные для этой стали средние значения энергии активации соответственно равны: $Q_{c1} = 1800$; $Q_{c2} = 730$ кДж/моль. Причем с увеличением скорости нагрева расстояние по шкале температур между пиками P_{c1} и P_{c2} увеличивается (для скорости нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ это расстояние

равно 65°C , для $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ — 72°C , для $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ — 75°C , для $40^\circ\text{C}/\text{мин}$ — 85°C).

Сталь 20ХЗМВФА интересна еще и тем, что после цементации она переходит в класс заэвтектоидных сталей, но с прежней системой легирования. При нагреве цементированной стали 20ХЗМВФ выше точки A_{cm} и последующем охлаждении ее поведение в МКТИ по данным DSC не отличается от поведения простой заэвтектоидной углеродистой стали (см. [15]).

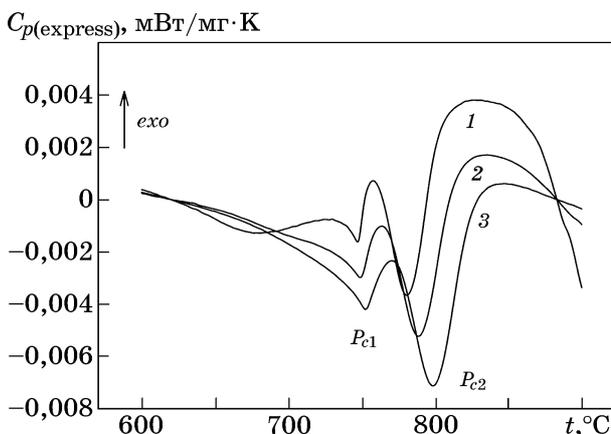
Кроме рассмотренных сталей имеются и другие низколегированные мартенситные стали, в которых нами при нагреве впервые наблюдались: дифференциация по температуре образования аустенита из перлита и аустенита из избыточного феррита (см., например, [6, 12]).

На фиг. 6 показано влияние скорости нагрева на изменение сигнала DSC в МКТИ в стали мартенситного класса 14Х2Г2НМФБ. По оси ординат отложена так называемая приведенная теплоемкость $C_{p(\text{excess})}$, $\text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, представляющая собой нормированные на скорость нагрева (β) и массу (m_s) образцов данные DSC анализа (см. [25]):

$$C_{p(\text{express})} = \frac{\dot{Q}_s - \dot{Q}_b}{m_s \beta}, \quad (2)$$

где \dot{Q}_s , \dot{Q}_b — тепловой поток при нагреве с образцом и базовый тепловой поток соответственно.

Для этой стали получены следующие значения энергии активации перехода перлита в аустенит и феррита в аустенит: $Q_{c1} = 1400$ и $Q_{c2} = 580$ кДж/моль. Представленные на фиг. 6 данные в полной мере подтверждают



Фиг. 6. Изменение сигнала DSC при нагреве стали 14Х2Г2НМФБ в зависимости от скорости нагрева, $^\circ\text{C}/\text{мин}$: 1 — 5; 2 — 10; 3 — 20; $A_{c1} = 730^\circ\text{C}$, $A_{c3} = 850^\circ\text{C}$

установленные в работе закономерности. Данные о величине энергии активации возникновения аустенита из перлита, полученные при разных моделях этого процесса, приведены, например, в работах [3, 26, 27].

Выводы. 1. Имеется набор доэвтектоидных сталей с преобладающим влиянием ферритостабилизирующих легирующих элементов. В этих сталях при нагреве дифференцируется процесс перехода в аустенит перлита и избыточного феррита с сохранением структурных особенностей такой трансформации. В неявной форме эта тенденция наблюдается и в простых среднеуглеродистых сталях, например в стали 40 или, как показано ранее, в сталях 30 и 50. Следовательно, отмеченные особенности калориметрических эффектов при термоциклировании таких сталей в межкритическом температурном интервале (МКТИ) являются проявлением некоторой общей закономерности при фазовой трансформации доэвтектоидных сталей при их нагреве и охлаждении в МКТИ.

2. По данным DSC, полученным в настоящей работе, переход избыточного феррита в аустенит, как и образование избыточного феррита из аустенита, происходит по механизмам, весьма близким к традиционным фазовым переходам I рода: зарождение центров перекристаллизации и их рост. Скорость таких процессов должна проходить через максимум в МКТИ, что и фиксируется методами DSC.

3. Из экспериментов следует, что интерпретация динамического процесса возникновения аустенита или продуктов его распада в МКТИ только по сугубо структурным исследованиям и построение на их основе соответствующих моделей структурно-фазовой трансформации при всей неоспоримой важности получаемых при этом уникальных результатов не позволяет в полном объеме оценить интегрированную картину, которую можно зафиксировать, опираясь на данные DSC анализа. Подтверждением этого служат, например, значимые (в несколько раз) расхождения в величине энергии активации возникновения аустенита из перлита, полученные при разных моделях этого процесса и непосредственными измерениями методами DSC. В известной мере это относится и к определению величины тепловых эффектов (энтальпии) превращений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тыркель, Е. История развития диаграммы железо—углерод / Е. Тыркель; пер. с польск. Г.М. Васильевой; под ред. И.И. Сидорина. — М.: Машиностроение, 1968. 280 с.
2. Давыдов, С.В. Диаграмма состояния сплавов системы Fe-100%С. Ч. 1. Базовые противоречия диаграммы Fe-Fe₃C / С.В. Давыдов // Сталь. №2. 2023. С.5—13
3. Разумов, И.К. К теории фазовых превращений в железе и стали / И.К. Разумов, Ю.Н. Горностырев, М.И. Кацнельсон // ФММ. 2017. Т.118. №4. С.380—408.
4. Дьяченко, С.С. Образование аустенита в железоуглеродистых сплавах / С.С. Дьяченко. — М.: Металлургия, 1982. 128 с.
5. Zel'dovich, V.I. Three mechanisms of formation of austenite and inheritance of structure in iron alloys / V.I. Zel'dovich // Metal. Sci. Heat Treatment. 2008. V.50. №9—10. P.442—448.
6. Клейнер, Л.М. Фазовые и структурные превращения в низкоуглеродистых мартенситных сталях / Л.М. Клейнер, Д.М. Ларин, Л.В. Спивак, А.А. Шапов // ФММ. 2009. Т. 108. №2. С. 1—8.
7. Huang, J. Austenite formation during intercritical annealing / J. Huang, W.J. Poole, M. Militzer, J. Huang // Metal. Mater. Trans. A. 2004. V.35A. P.3363—3375.
8. Chang, M. Kinetics of bainite-to-austenite transformation during continuous reheating in low carbon microalloyed steel / Chang M., Yu H. // Minerals. Metal. Mater. 2013. V.20. №5. P.427—432.
9. Wei, R. Growth of austenite from as-quenched martensite during intercritical annealing in an Fe-0.1C-3Mn-1.5Si alloy / R. Wei, M. Enomoto, R. Hadian, H.S. Zurob, G.R. Purdy // Acta Materialia. 2013. V.61. P.697—707.
10. Фарбер, В.М. Кинетика образования аустенита и влияние нагрева в межкритическом интервале температур на структуру стали 08Г2 / В.М. Фарбер, В.А. Хогинов, О.В. Селиванова, О.Н. Полухина, А.С. Юровских, Д.О. Панов // МИТОМ. 2016. №11. С.11—16.
11. Zhang Xie. Structural transformations among austenite, ferrite and cementite in Fe-C alloys: A unified theory based on ab initio simulations / Zhang Xie, T. Hickel, J. Rogal, S. Fähler, R. Drautz, J. Neugebauer // Acta Materialia. 2015. V.99. P.281—289.
12. Панов, Д.О. Этапы аустенитизации холоднодеформированной низкоуглеродистой стали в межкритическом интервале температур / Д.О. Панов, Ю.Н. Симонов, Л.В. Спивак, А.И. Смирнов // ФММ. 2015. Т. 116. №8. С.846—853.
13. Панов, Д.О. Особенности образования аустенита в низкоуглеродистой стали при нагреве в межкритическом интервале температур / Д.О. Панов, А.И. Смирнов // ФММ. 2017. Т.118. №11. С.1138—1145.
14. Заяц, Л.Ц. Особенности процессов образования аустенита в межкритическом интервале температур в исходно закаленных низкоуглеродистых сталях, разных систем легирования / Л.Ц. Заяц, Д.О. Панов, Ю.Н. Симонов, А.Н. Балахнин, А.И. Смирнов, И.Л. Яковлева // ФММ. 2011. Т.112. №5. С.505—513.
15. Спивак, Л.В. Калориметрия фазовых превращений в углеродистых сталях в межкритическом интер-

- вале температур / Л.В. Спивак, Н.Е. Щепина // *Металлы*. 2020. №3. С.88—94. — (L.V. Spivak, N.E. Shchepina, «Calorimetry of the phase transformations in carbon steels in the intercritical temperature range». *Russian Metallurgy (Metally)*. 2020. №5. P.583—588.)
16. *van Ekeren P.J.* Handbook of thermal analysis and calorimetry V. 1: Principles and Practice / P.J. van Ekeren ; ed. M.E. Brown. — [S.l.] : Elsevier Science B.V. 1998. P.75—114.
 17. Introduction to thermal analysis / ed. M.E. Brown. — N.Y., L., M. : Kluwer Academic Publ. 2001. 264 p.
 18. *Алешкевич, В.А.* Молекулярная физика / В.А. Алешкевич. — М. : Физматлит, 2016. 307 с.
 19. *Piatkowski, J.* The application of ATD and DSC methods to study of the EN AC-48000 alloy phase transformations / J. Piatkowski, V. Przeliorz, V. Szymshal // *Arch. Found. Eng.* 2017. V.17. №2. P.207—211.
 20. *Карякин, Н.В.* Основы химической термодинамики / Н.В. Карякин. — М. : Академия, 2003. 463 с.
 21. *Haidemenopoulos, G.N.* Physical metallurgy. Principles and design. Engineering & technology, physical sciences / G.N. Haidemenopoulos. — [S.l.]: CRC Press. 2018. 476 p.
 22. *Журавлев, В.Н.* Машиностроительные стали : справочник / В.Н. Журавлев, О.И. Николаева ; 3-е изд. — М. : Машиностроение, 1981. 391 с.
 23. *Kisinger, H.E.* Reaction kinetics in differential thermal analysis / H.E. Kisinger // *Analytical Chemistry*. 1957. V.29. P.1702—1706.
 24. *Майсурадзе, М.В.* Численное моделирование перлитного превращения в стали 45Х5БФ / М.В. Майсурадзе, Ю.В. Юдин, М.А. Рыжков // *МиТОМ*. 2014. №9. С.55—59.
 25. *Sarge, S.M.* Calorimetry. Fundamentals instrumentation and applications / S.M. Sarge, G.W.H. Höhne, W.F. Hemminger. — Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014. 304 p.
 26. Перлит в углеродистых сталях / кол. авторов. — Екатеринбург : Кн. изд-во. 2006. 210 с.
 27. *Семенов, М.Ю.* Оценка энергетического порога полиморфного превращения в железе / М.Ю. Семенов, В.С. Крапошин, А.Л. Талис // *Проблемы черной металлургии и материаловедения*. 2016. №4. С.74—80.

УДК 621.771.014

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПРАВКИ ПОЛОС И ЛЕНТ ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ СВОЙСТВА, ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ И ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА ЗНАКОПЕРЕМЕННОГО УПРУГОПЛАСТИЧЕСКОГО ИЗГИБА¹

©2024 г. А.Е. Шелест^{1*}, В.С. Юсупов^{1*}, С.О. Рогачев^{1*,2*}, Д.В. Тен^{2*}, В.А. Андреев^{1*}, Р.Д. Карелин^{1*,2*}

¹ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (ИМЕТ) РАН, Москва
E-mail: shelest99@mail.ru

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва
E-mail: rdkarelin@gmail.com

Поступила в редакцию 19 сентября 2023 г.

После доработки 27 октября 2023 г. принята к публикации 10 ноября 2023 г.

Выполнены эксперименты по деформации на прецизионной роликоправильной машине ARKU 25/21 (EcoMaster®25) полос алюминиевых сплавов ВД1 и ВАК4 и технической чистой меди с точным измерением толщин и их статистическим анализом до и после обработки. На полосах из технической чистой меди с разной номинальной толщиной от 3 до 1 мм исследовалось влияние изгиба на механические свойства и особенности деформации металла. Полученные результаты необходимы для разработки рациональных режимов обработки металлических материалов на указанной роликоправильной машине.

Ключевые слова: упругопластическая деформация; знакопеременный изгиб; толщина полос; механические свойства; схемы деформированного состояния; коэффициент пластической анизотропии.

При обработке полос и лент из металлических материалов на роликоправильной машине с целью управления их структурой и свойствами решающим является условие неизменности геометрических размеров заготовок, получаемых после знакопеременной упругопластической деформации [1]. С целью проверки выполнения этого условия проведены специальные эксперименты, основанные на измерениях толщины полос. Практическое значение подобных исследований заключается еще и в том, что геометрия листов и лент должна отвечать требованиям их стандартизованного сортамента, учитываемым при разработке технологии последующей листовой штамповки [2]. Не менее значительный интерес представляют эксперименты по изучению влияния обработки металлических материалов с помощью роликоправильной

машины на их механические свойства при варьировании исходной толщиной полос и увеличении числа проходов.

Решению указанных задач по сохранению толщины листов и лент, а также изменению их свойств после знакопеременного упругопластического изгиба посвящена настоящая работа.

Материалы и методика расчетов. Основным объектом при исследовании толщин полос до и после обработки выбраны алюминиевые сплавы ВД1 и ВАК-4 с номинальной (по технической документации) толщиной 2,8 мм. Химический состав этих сплавов содержится в работе [3]. Кроме того, исследовались полосы технической чистой меди с номинальной толщиной 3, 2 и 1 мм.

При проведении экспериментов для оценки изменения толщины полос до и после обработки на роликоправильной машине использовались методы статистической обработки и анализа с определением следующих характеристик [4—7]: h_{cp} — среднее значе-

¹Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ РАН № 075-01176-23-00 на 2023 г.

ние толщины, мм; R — размах вариации ($h_{\max} - h_{\min}$), мм; σ_{cp} — среднее квадратичное отклонение, мм; v — коэффициент вариации ($(\sigma_{\text{cp}}/h_{\text{cp}})100$), %; границы интервала относительно значения h_{cp} , в который с вероятностью 95 % попадают возможные отклонения толщины (границы 95%-ой надежности), мм.

Следует подчеркнуть, что на прецизионной роликотправильной машине ARKU 25/21 входной и выходной зазоры между роликами устанавливаются с точностью 0,01 мм в строгой зависимости от среднего значения исходной толщины заготовки, которая должна определяться с такой же точностью (0,01 мм). Поэтому толщину полос измеряли микрометром с цифровым отсчетным устройством типа МКЦ25 [8]. Диапазон измерений указанного микрометра 0—25 мм, предел допустимой погрешности $\pm 0,004$ мм, класс точности 1.

При установке входного зазора G_1 использовалась нижняя граница номограммы, рекомендуемой изготовителями машины ARKU 25/21, аппроксимируемая функцией

$$G_1 = -3,083 + 2,602h_{\text{cp}}^{0,6646} \quad (1)$$

и обеспечивающая в таких условиях максимальную деформацию при правке. Что касается величины выходного зазора G_{19} , то он всегда принимается равным h_{cp} .

Основным инструментом при оценке эффективности упрочнения металлических полос при обработке на роликотправильной машине являлись уравнения кривых течения, которые строились по результатам испытаний на растяжение, проведенных в соответствии с ГОСТ 11701—84 и ГОСТ 1497—84 [9, 10]. Разрывные образцы имели ширину рабочей части $b_0 = 10,0$ мм и начальную расчетную длину $l_0 = 20,0$ мм. Испытания проводились на машине Instron со скоростью растяжения $0,002 \text{ с}^{-1}$. Результаты испытаний выдавались машиной в виде Excel-файлов, содержащих: осевое растягивающее усилие P (Н); условное напряжение $\sigma_y = P/F_0$ (МПа); степень деформации $\varepsilon = (l-l_0)100/l_0$ (%), где F_0 — начальная площадь поперечного сечения образца, а l — текущая расчетная длина образца. На основе этих данных машина автоматически рассчитывала значения механических свойств, включая: $\sigma_{0,2}$ — условный предел текучести (МПа); σ_b — вре-

менное сопротивление разрыву (МПа); δ — относительное удлинение после разрыва (%); $\delta_{\text{равн}}$ — равномерное относительное удлинение (%).

Результаты испытаний на растяжение позволяют аналитически представить кривые течения в виде зависимостей истинных напряжений $\sigma = P/F$ (F — площадь поперечного сечения образца, уменьшающаяся в процессе растяжения) от интенсивности главных истинных деформаций e_i [11]. В работе [12] показано, что аргументом этих уравнений является интенсивность главных истинных деформаций $e_i = \ln(1 + 0,01\varepsilon)$, а функцией — истинное напряжение $\sigma = \sigma_y(1 + 0,01\varepsilon)$. Сами же кривые течения наиболее часто представляются и используются в форме уравнения Надаи [13, 14]:

$$\sigma = \sigma_0 e_i^n, \quad (2)$$

где σ_0 — коэффициент упрочнения (МПа); n — показатель деформационного упрочнения.

Параметры σ_0 и n степенной функции (2) определялись после ее линеаризации путем логарифмирования с получением уравнения $\ln\sigma = \ln\sigma_0 + n \ln e_i$. Далее компоненты этого уравнения $\ln\sigma_0$ и n вычислялись с помощью метода наименьших квадратов [6], включенного в программный продукт STATISTICA. При этом следует учитывать, что кривые течения являются эффективным средством анализа и оценки сопротивления деформации при линейной схеме напряженного состояния [11].

Результаты расчетов и их анализ. Толщина каждой из исследуемых полос алюминиевых сплавов до обработки на машине ARKU 25/21 измерялась 50 раз. Из полученного количества данных последовательно делали выборки с числом 40, 30, 20 и 10 измерений, для которых рассчитывались статистические характеристики, представленные в табл. 1. Полученные результаты в первую очередь свидетельствуют о высокой размерной точности полос исследуемых алюминиевых сплавов по их толщине. В соответствии с классификацией [2] предельные отклонения по толщине $\pm 0,12$ мм относятся к полосам высокой точности изготовления. Что касается числа измерений толщины полос, то было решено в будущем ограничиться тридцатью измерениями.

Таблица 1

**Статистические характеристики исходной толщины полос
алюминиевых сплавов при разном числе измерений**

Сплав	Число измерений	$h_{ср}$, мм	R , мм	$\sigma_{ср}$, мм	v , %	Границы 95%-ой надежности, мм
ВД1	10	2,83	0,056	0,018	0,62	$\pm 0,03$
	20	2,83	0,078	0,019	0,65	$\pm 0,04$
	30	2,82	0,078	0,018	0,64	$\pm 0,04$
	40	2,82	0,078	0,018	0,63	$\pm 0,04$
	50	2,82	0,078	0,017	0,60	$\pm 0,03$
ВАК4	10	2,81	0,010	0,003	0,11	$\pm 0,01$
	20	2,81	0,014	0,004	0,12	$\pm 0,01$
	30	2,81	0,035	0,006	0,22	$\pm 0,01$
	40	2,81	0,038	0,008	0,27	$\pm 0,01$
	50	2,81	0,041	0,007	0,26	$\pm 0,01$

Таблица 2

**Статистические характеристики толщины полос алюминиевых сплавов
до и после обработки на роликоправильной машине**

Сплав	Состояние полосы	G_1 , мм	$h_{ср}$, мм	R , мм	$\sigma_{ср}$, мм	v , %	Границы 95%-ой надежности, мм
ВД1	До обработки	—	2,82	0,078	0,018	0,64	$\pm 0,04$
	После обработки	2,10	2,81	0,023	0,006	0,21	$\pm 0,01$
ВАК4	До обработки	—	2,81	0,035	0,006	0,21	$\pm 0,01$
	После обработки	2,09	2,81	0,020	0,006	0,21	$\pm 0,01$

Далее полосы из алюминиевых сплавов проходили однократную обработку на роликоправильной машине. Установку входного зазора G_1 выполняли в соответствии с соотношением (1), обеспечивающим максимальную деформацию при правке. Результаты сравнения средних толщин полос алюминиевых сплавов и их статистических характеристик представлены в табл. 2.

Для выяснения возможности статистической неизменности величины средней толщины полос других металлов после их знакопеременной упругопластической деформации в соответствии с вышеописанной методикой были выбраны для исследования полосы технической чистой меди, имеющие в состоянии поставки номинальную толщину 3, 2 и 1 мм. Это обстоятельство значительно расширило границы экспериментов. Руководствуясь тем,

что входной зазор G_1 равен значению, получаемому из соотношения (1), а выходной зазор $G_{19} = h_{ср}$, для медных полос с разными номинальными толщинами установлены следующие входной и выходной зазоры: для толщины 3 мм — 2,21 и 2,91 мм; для толщины 2 мм — 1,07 и 2,02 мм; для толщины 1 мм — -0,43 и 1,03 мм соответственно.

Статистические характеристики толщин медных полос до и после обработки на роликоправильной машине представлены в табл. 3. Приведенные сведения с привлечением материалов табл. 2 наглядно подтверждают результаты, полученные при анализе поведения средних толщин при деформации алюминиевых сплавов. Экспериментально показано, что при упругопластической знакопеременной деформации в пределах, указанных номограммой производителей роли-

Статистические характеристики толщины медных полос до и после обработки на роликоправильной машине

Номинальная толщина, мм	Состояние полосы	h_{cp} , мм	R , мм	σ_{cp} , мм	v , %	Границы 95% -ой надежности, мм
3	До обработки	2,91	0,041	0,01	0,34	$\pm 0,02$
	После обработки	2,89	0,029	0,008	0,28	$\pm 0,02$
2	До обработки	2,02	0,028	0,007	0,35	$\pm 0,01$
	После обработки	2,03	0,048	0,013	0,84	$\pm 0,03$
1	До обработки	1,03	0,027	0,006	0,58	$\pm 0,01$
	После обработки	1,03	0,022	0,006	0,58	$\pm 0,01$

Таблица 4

Механические свойства медных полос до и после обработки на роликоправильной машине

Номинальная толщина, мм	Состояние полосы	Толщина образца, мм	$\sigma_{0,2}$	σ_b	δ	$\delta_{равн}$
			МПа		%	
3	Отжиг	2,91	35	226	55,6	37
	1 проход	2,89	156	232	44,1	27
2	Отжиг	2,05	36	226	57,7	28
	1 проход	2,05	160	232	48,1	21
1	Отжиг	1,05	52	233	34,0	18
	1 проход	1,04	154	239	26,8	18

коправильной машины, геометрические размеры полос и лент сохраняются. Полученные данные свидетельствуют также о том, что при обработке полос на роликоправильной машине обеспечивается сохранение их средней толщины в границах 95% -ой надежности при заметном уменьшении разброса, т.е. уменьшении разнотолщинности. Именно это обстоятельство и соответствует главной задаче указанного механизма — повышению плоскостности листового проката.

Переходя к исследованию влияния знакопеременной упругопластической деформации на свойства металлических материалов (в данном случае речь идет о технически чистой меди), следует указать, что медные полосы всех толщин до обработки на роликоправильной машине подвергали отжигу в вакууме по режиму: нагрев до 700 °С, выдержка 10 мин, медленное охлаждение в печи. Для рассмотренного выше случая обработки полос разных номинальных толщин за 1 про-

ход в результате испытаний на разрыв получены характеристики механических свойств, представленные в табл. 4. Выполнены также эксперименты по деформации медных полос номинальной толщиной 3 мм за 2, 3 и 4 прохода в роликоправильной маши-

Таблица 5

Механические свойства медных полос номинальной толщиной 3 мм до и после обработки на роликоправильной машине

Состояние полосы	$\sigma_{0,2}$	σ_b	δ	$\delta_{равн}$
	МПа		%	
Отжиг	35	226	55,6	37
1 проход	156	232	44,1	27
2 прохода	171	234	44,0	27
3 прохода	186	237	41,2	25
4 прохода	182	237	43,5	25

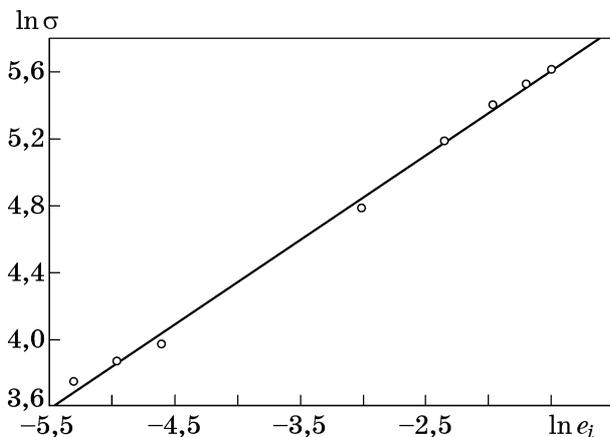
Таблица 6

Исходная информация для построения кривой течения медной полосы номинальной толщиной 3 мм в отожженном состоянии

№ п. п.	σ_y , МПа	ε , %	e_i	σ , МПа	$x = \ln(e_i)$	$y = \ln(\sigma)$
1	42,1	0,5	0,005	42,3	-5,298	3,745
2	47,2	0,75	0,007	47,6	-4,962	3,862
3	52,3	1,0	0,01	52,8	-4,605	3,967
4	113,5	5,0	0,049	119,2	-3,016	4,781
5	162,1	10,0	0,095	178,3	-2,354	5,184
6	192,0	15,0	0,140	220,8	-1,966	5,397
7	209,5	20,0	0,182	251,4	-1,704	5,527
8	219,2	25,0	0,223	274,0	-1,501	5,613

не. Механические свойства этих полос до и после обработки содержатся в табл. 5.

Теперь можно приступить к определению уравнений кривых течения типа уравнения (2) для медных полос указанных выше толщин в исходном состоянии (после отжига) и после разных условий обработки на роликоправильной машине. Для начала расчет выполнен для полосы номинальной толщиной 3 мм в исходном состоянии при реальной средней толщине 2,91 мм. В табл. 6 приведена исходная информация, а на фиг. 1 — результаты построения линеаризованной кривой течения, представленной в координатах $x = \ln e_i$ и $y = \ln \sigma$. Для ее описания получено уравнение $y = 6,3722 + 0,508x$ при показателе линейной корреляции $R = 0,9985$, свидетельствующем о высокой степени приближения полученного уравнения фактическим результатам испытания, отмеченным на фиг. 1 точками. Окончательное представле-



Фиг. 1. Графическое представление расчетной линеаризованной кривой течения отожженной медной полосы номинальной толщиной 3 мм

ние уравнения кривой течения медной полосы с номинальной толщиной 3 мм в исходном состоянии выглядит так:

$$\sigma = 585,7e_i^{0,508}. \quad (3)$$

До практического использования формулы (3) рассмотрим геометрические и деформационные условия при знакопеременном упругопластическом изгибе этой полосы с реальной средней толщиной 2,91 мм на роликоправильной машине EcoMaster 25/21, представленные в табл. 7. В эту таблицу включены следующие изменяющиеся по мере прохождения полосы через машину величины: G — зазор между очередной парой роликов (мм); $R_{изг}$ — радиус изгиба средней линии полосы (мм); $\varepsilon_{нар}$ — относительная деформация наружного волокна полосы (%); δ — толщина центрального упругодеформируемого слоя полосы (мм); $\Delta = (h_{cp} - \delta)/h_{cp}$ — относительная протяженность по толщине полосы зон пластической деформации. Последняя величина в табл. 7 требует отдельной расшифровки: $e_i^{эКВ\Sigma}$ — суммарная эквивалентная интенсивность главных истинных деформаций при плоском напряженном состоянии, задаваемая соотношением

$$e_i^{эКВ\Sigma} = \sum_{k=1}^j 0,5(e_i^{нар})_k \Delta_k, \quad (4)$$

где $e_i^{нар}$ — интенсивность главных истинных деформаций наружного волокна; j — номер последней операции изгиба, имеющей зоны пластической деформации в полосе, при которой выполняется неравенство $\delta_i < h_{cp}$, а уже на следующей операции изгиба $\delta_i > h_{cp}$. В

Таблица 7

Геометрические и деформационные условия при знакопеременном упругопластическом изгибе отожженной медной полосы с номинальной толщиной 3 мм и средней толщиной $h_{cp} = 2,91$ мм

Номер операции изгиба	G , мм	$R_{изг}$, мм	$\epsilon_{нар}$, %	δ , мм	Δ	$e_i^{эkv}$	$e_i^{эkv\Sigma}$
1	2,21	70,18	2,03	0,29	0,902	0,0091	0,0091
2	2,25	74,28	1,96	0,30	0,898	0,0087	0,0178
3	2,29	78,91	1,84	0,32	0,892	0,0081	0,0259
4	2,33	84,25	1,73	0,34	0,884	0,0076	0,0335
5	2,37	90,14	1,61	0,36	0,876	0,0070	0,0405
6	2,40	97,05	1,50	0,39	0,867	0,0064	0,0470
7	2,44	105,12	1,38	0,42	0,856	0,0059	0,0528
8	2,48	114,65	1,27	0,46	0,842	0,0053	0,0582
9	2,52	126,10	1,15	0,50	0,827	0,0047	0,0629
10	2,56	140,09	1,04	0,56	0,807	0,0042	0,0671
11	2,60	157,48	0,92	0,63	0,783	0,0036	0,0707
12	2,64	180,07	0,81	0,72	0,752	0,0030	0,0737
13	2,68	210,06	0,69	0,94	0,711	0,0025	0,0761
14	2,72	252,05	0,58	1,01	0,654	0,0019	0,0780
15	2,75	315,04	0,46	1,26	0,567	0,0013	0,0793
16	2,79	420,03	0,35	1,58	0,423	0,0007	0,0800
17	2,83	630,02	0,23	2,52	0,134	0,0002	0,0802
18	2,87	1260,01	0,12	5,04	-0,732	-0,0004	0,0798
19	2,91	—	—	—	—	—	—

частности, из операций изгиба в табл. 7 номер этой операции $j = 17$, т.е. после 17-ой операции изгиба полоса будет испытывать только упругую деформацию [1].

Отметим, что приведен чисто формальный подход к анализу процесса упругопластического знакопеременного изгиба при правке полосы. В действительности динамика этого процесса гораздо сложнее. При проходе полосы между роликами, естественно, происходит циклическая деформация, в результате которой металл упрочняется, повышается его сопротивление деформации, т.е. с каждой операцией изгиба требуется увеличение изгибающего усилия. Кроме того, следует учитывать, что циклическую деформацию сопровождает эффект Баушингера, вызывающий разупрочнение металла [15]. Однако обычно большое число циклов деформации стабилизирует величину эффекта Баушингера, в этом случае его влияние может оказаться несущественным [16]. В конечном итоге всегда должна возникнуть ситуация, когда очередной изгиб не сможет

преодолеть приобретенное металлом сопротивление пластической деформации и процесс упрочнения прекратится. Далее покажем, как для объективного решения возникшей проблемы использовать результаты испытаний полос на растяжение до и после операции изгиба и уравнение кривой течения металла до изгиба.

Итак, для медной полосы с номинальной толщиной 3 мм получены уравнение (3) кривой течения и значения условного предела текучести в табл. 4 до ($\sigma_{0,2} = 35$ МПа) и после ($\sigma_{0,2} = 156$ МПа) обработки на роликоправильной машине. Аргументом уравнения кривой течения является e_i – интенсивность главных истинных деформаций при линейном напряженном состоянии. Чтобы определить эту величину ($e_i^{расч}$), обеспечивающую повышение условного предела текучести до 156 МПа, необходимо, вставив значение 156 в левую часть уравнения (3), решить полученное уравнение относительно e_i . Соответствующие расчеты привели к следующему результату: $e_i^{расч} = 0,074$. При оценке дефор-

Уравнения кривых течения медных полос с номинальной толщиной 3, 2 и 1 мм после отжига и последующей операции однократного изгиба на роликоправильной машине

Номинальная толщина полосы, мм	Состояние полосы	Уравнение кривой течения
3	Отжиг	$\sigma = 585,7e_i^{0,508}$
	1 проход	$\sigma = 315,04e_i^{0,1208}$
2	Отжиг	$\sigma = 570,9e_i^{0,496}$
	1 проход	$\sigma = 306,4e_i^{0,121}$
1	Отжиг	$\sigma = 521,3e_i^{0,4258}$
	1 проход	$\sigma = 331,4e_i^{0,144}$

Таблица 9

Уравнения кривых течения для медных полос с номинальной толщиной 3 мм после отжига и последующих операций многократного изгиба на роликоправильной машине

Состояние полосы	Уравнение кривой течения
Отжиг	$\sigma = 585,7e_i^{0,508}$
1 проход	$\sigma = 315,04e_i^{0,1208}$
2 прохода	$\sigma = 322,6e_i^{0,1151}$
3 прохода	$\sigma = 319,7e_i^{0,098}$
4 прохода	$\sigma = 320,3e_i^{0,1}$

мационного воздействия роликов в процессе правки используется величина $e_i^{\text{экв}\Sigma}$ — суммарная эквивалентная интенсивность главных истинных деформаций (формула (4)). Тогда на основании свойств главных истинных деформаций [13] можно считать, что граничным признаком завершения фактического выполнения процесса упрочнения будет условное равенство $e_i^{\text{расч}} \approx e_i^{\text{экв}\Sigma}$. Нетрудно с использованием данных табл. 7 убедиться в том, что при $e_i^{\text{расч}} = 0,074$ этому условному равенству соответствует 12-я операция изгиба ($e_i^{\text{экв}\Sigma} = 0,0737$), после которой металл будет испытывать только упругие деформации.

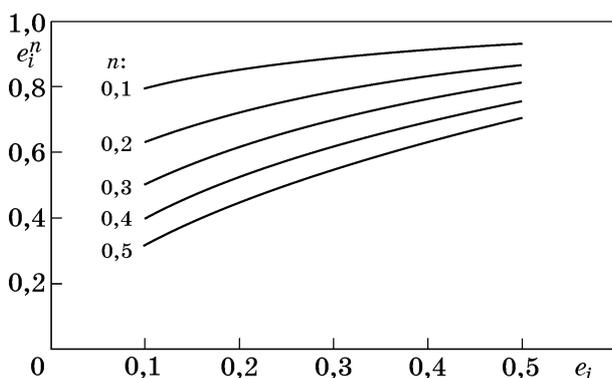
В аналогичных расчетах для медных полос с номинальной толщиной 2 и 1 мм (без публикации таблиц, подобных табл. 7) получены следующие результаты:

- для толщины 2 мм уравнение кривой течения $\sigma = 570,9e_i^{0,496}$ (показатель линейной корреляции 0,9988), а условный предел текучести после изгиба равен 160 МПа. В результате получено значение $e_i^{\text{расч}} = 0,077$ и определено, что требуемому равенству $e_i^{\text{расч}} \approx e_i^{\text{экв}\Sigma}$ соответствует 17-я операция изгиба;

- для толщины 1 мм уравнение кривой течения $\sigma = 521,3e_i^{0,4258}$ (показатель линейной корреляции 0,9951), а условный предел текучести после изгиба равен 154 МПа. В результате получено значение $e_i^{\text{расч}} = 0,057$ и определено, что требуемому равенству $e_i^{\text{расч}} \approx e_i^{\text{экв}\Sigma}$ соответствует 17-я операция изгиба.

Из полученных данных вытекает, что с уменьшением толщины медных полос несколько снижается уровень достижения их эффективного упрочнения при обработке на прецизионной роликоправильной машине EcoMaster 25/21. В обобщенном виде полученные уравнения кривых течения представлены в табл. 8. Следует отметить характер изменения величин коэффициента упрочнения σ_0 и показателя деформационного упрочнения n , а именно: для всех номинальных толщин эти показатели после операции изгиба уменьшаются. Однако степень уменьшения не одинакова. Соответственно для номинальных толщин медных полос 3, 2 и 1 мм она составляет: для σ_0 — в 1,86; 1,86; 1,57 раза, для n — в 4,41; 4,10; 2,96 раза. Выпадение данных для толщины 1 мм (уменьшение σ_0 в 1,57 раз и n в 2,96 раза) скорее всего можно объяснить сравнительно высоким начальным значением условного предела текучести перед изгибом (52 МПа).

Аналогичные действия выполнены при расчете уравнений кривых течения и анализе механических свойств медных полос номинальной толщиной 3 мм после отжига и последующих отработок за 1, 2, 3 и 4 прохода. Полученные сведения приведены в табл. 9. Как и в рассмотренном выше случае, выявлены одинаковые по качеству события уменьшения σ_0 и n по мере увеличения числа операций изгиба. Так, σ_0 уменьшается в 1,86; 1,86; 1,82; 1,83 раза, а n — в 4,21; 4,41; 5,18; 5,08 раза в соответствии с числом проходов 1, 2, 3 и 4. Здесь уместно отметить своеобразие степенной функции (2), заключающееся в том, что как показатель деформационного упрочнения n , так и интенсивность главных истинных деформаций e_i (аргумент упомянутой функции) по величине строго меньше единицы. В этом случае графики зависимости e_i^n от e_i имеют вид, приведенный на фиг. 2.



Фиг. 2. Графики зависимости функции e_i^n от аргумента e_i при разных значениях показателя деформационного упрочнения n

С учетом этих графиков, а также на основе анализа условий обработки медных полос изгибами на роликоправильной машине и результатов их испытаний на растяжение можно прийти к выводу, что для достижения предельного упрочнения достаточно трех операций, после которых показатель деформационного упрочнения кривых течения удовлетворяет условию $n \leq 0,1$, а условный предел текучести достигает максимального значения.

При рассмотрении результатов испытаний на растяжение медных полос (см. табл. 4 и 5) было выявлено, что значения временного сопротивления разрыву σ_b мало различаются, независимо от толщин полос и их состояния до или после обработки. Все девять значений σ_b прошли статистический анализ, в результате которого получены следующие характеристики распределения этого показателя: среднее значение 232,9 МПа; среднее квадратичное отклонение 4,5 МПа; размах вариации от 226 до 239 МПа; коэффициент вариации 1,93%; границы интервала относительно среднего значения σ_b , в который с вероятностью 95% попадут возможные отклонения значений временного сопротивления разрыву, $\pm 8,82$ МПа.

Такие близкие значения σ_b можно объяснить следующим образом. В процессе испытания растяжением образцов после достижения под нагрузкой условного предела текучести на стадии равномерной деформации в условиях линейного напряженного состояния происходит упрочнение металла, которое далее при достижении предельного значения нагрузки приводит к образованию шейки и переходу к деформации в условиях объемного напряженного состояния. Вся

эта деформационно-нагрузочная система при испытании на растяжение работает по принципу самоуправления. Действительно, если полоса находится в исходном состоянии или после обработки, то характеризуется разными значениями условного предела текучести и, соответственно, у нее будут разные протяженности воздействия равномерной деформации, что видно в табл. 4 и 5. Наибольшая деформация при изгибе составляет ~2 %, и ее испытывают поверхностные волокна (см. табл. 7), а при растяжении на интервале равномерной деформации ее воздействие будет на порядок больше. В итоге временное сопротивление разрыву σ_b выравнивается и принимает мало изменяющееся значение.

При проведении испытаний на растяжение образцов медных полос с номинальной толщиной 3, 2 и 1 мм после отжига и операции изгиба проводились измерения для расчета коэффициента пластической анизотропии R , характеризующего соотношение между пластическими свойствами в плоскости прокатки и по толщине образцов, относительная деформация которых равна величине конечного равномерного относительного удлинения [9]. Необходимые для расчета R измерения делались двумя способами – по меткам и по экстензометру, результаты которых оказались полностью идентичными и составляли: для номинальной толщины 3 мм — 0,66 до и 0,68 после изгиба; для номинальной толщины 2 мм — 0,63 до и 0,68 после изгиба; для толщины 1 мм — 0,66 до и 0,61 после изгиба. Следует отметить, что полосы вырезались из листов вдоль направления их прокатки, поэтому исходные листы и полосы испытывали совпадающее внешнее воздействие инструмента при плоской схеме деформированного состояния. Именно этим подтверждается факт малых различий величин R , определяемых на полосах до и после их изгиба.

Выводы. 1. Статистическая обработка и анализ измерений толщины полос алюминиевых сплавов (номинальная толщина 2,8 мм) и технической чистой меди (номинальные толщины 3, 2 и 1 мм) до и после обработки на роликоправильной машине при рекомендованном минимальном входном зазоре показали, что средние значения толщины во всех случаях не изменяются, а разброс вариаций измерений сужается, что свидетельствует об уменьшении разнотолщинности полос и по-

вышении их планшетности после знакопеременной упругопластической деформации.

2. Проанализирована динамическая картина поведения полос из технически чистой меди в процессе знакопеременной упругопластической деформации во время прохождения через роликотправильную машину при монотонном снижении интенсивности главных истинных деформаций, увеличении упругодеформирующейся центральной зоны полос и уменьшении величины их упрочнения.

3. На основании указанного анализа разработан алгоритм определения суммарной эквивалентной интенсивности главных истинных деформаций с использованием уравнений кривых течения в исходном состоянии обрабатываемых металлических материалов и результатов их испытаний на растяжение, обеспечивающий эффективность знакопеременной упругопластической деформации при правке.

4. Сохранение медными полосами после знакопеременного изгиба значений равномерного относительного удлинения не менее 18% свидетельствует о возможности их последующей обработки операциями листовой штамповки.

5. Показано, что прокатка листов и операции знакопеременного упругопластического изгиба на роликотправильной машине реализуются в условиях плоской схемы деформированного состояния, о чем свидетельствуют слабо различающиеся значения соответствующих коэффициентов пластической анизотропии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шелест, А.Е. Изучение дополнительной возможности воздействия упругопластической знакопеременной деформации на свойства металлических материалов при их обработке на роликотправильной машине / А.Е.Шелест, В.С.Юсупов, С.О.Рогачев, В.А.Андреев, Р.Д.Карелин, М.М.Перкас // Металлы. 2023. № 1. С. 75—83.
2. ГОСТ 19904—90. Прокат листовой холоднокатаный. Сортамент. — Справ. Система «Техэксперт». 2012.

3. ГОСТ 1131—76. Сплавы алюминиевые деформируемые в чушках. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов. 2001.
4. Митропольский, А.К. Техника статистических вычислений / А.К. Митропольский; 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Наука, 1971. 576 с.
5. Боровков, А.А. Теория вероятностей: учеб. пособие для вузов / А.А. Боровков; 2-е изд. перераб. и доп. — М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит. 1986. 432 с.
6. Кибзун, А.И. Теория вероятностей и математическая статистика. Базовый курс с примерами и задачами / А.И. Кибзун, Е.Р.Горяинова, А.В.Наумов, А.Н.Сиротин. — М.: Физматлит, 2002. 224 с.
7. Кремер, Н.Ш. Теория вероятностей и математическая статистика: учеб. для вузов / Н.Ш. Кремер; 2-е изд., перераб. и доп. — М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2004. 573 с.
8. ГОСТ 6507—90. Микрометры. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов. 2004.
9. ГОСТ 11701—84. Металлы. Методы испытаний на растяжение тонких листов и лент. — М.: Изд-во стандартов. 1991. 20с.
10. ГОСТ 1497—84. Металлы. Методы испытаний на растяжение. — М.: Стандартиформ. 2005.
11. Громов, Н.П. Теория обработки металлов давлением / Н.П. Громов; 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Металлургия, 1978. 369 с.
12. Смирнов-Аляев, Г.А. Сопrotивление материалов пластическому деформированию / Г.А. Смирнов-Аляев; 3-е изд., перераб. т доп. — Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние. 1978. 368 с.
13. Шелест, А.Е. Уточнение модели знакопеременного упругопластического изгиба при деформации листового материала на роликотправильной машине / А.Е.Шелест, В.С.Юсупов, С.О.Рогачев, В.А.Андреев, М.М.Перкас // Металлы. 2022. №6. С. 79—84. — (А.Е. Shelest, V.S. Yusupov, S.O. Rogachev, V.A. Andreev, M.M. Perkas, «Refinement of the Model of Alternating Elastoplastic Bending for the Deformation of a Sheet Material on a Roll Leveling Machine». Russian Metallurgy (Metally). 2022. №11. P.1408—1413.)
14. Аверкиев, А.Ю. Методы оценки штампуемости листового металла / А.Ю. Аверкиев. — М.: Машиностроение. — 1985. 174 с.
15. Han, K. Effect of strain and strain rate on the Bauschinger effect response of three different steels / Han K., Van Tyne C.J. // Metallurg. Mater. Trans. A. 2005. V. 36. P. 2379—2384.
16. Адигамаев, Р.Р. Проявление эффекта Баушингера при знакопеременной деформации / Р.Р. Адигамаев, В.А. Андреев, С.О. Рогачев, Е.С. Федотов, Г.Е. Хадеев, В.С. Юсупов // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2022. Т. 65. №7. С. 455—466.

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

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

Редакторы: *Л.А. Левченкова, Н.В. Подусовская*
Компьютерная верстка: *В.В. Березников*

Подписано к печати	Дата выхода в свет	Формат 60×88 $\frac{1}{8}$
Усл.печ.л. 11,24	Уч.-изд.л. 11,50	Тираж 21 экз. Бесплатно Зак.

Издатель: Российская академия наук: 119991, Москва, Ленинский проспект, 14.
Исполнитель: ФГБУ «Издательство «Наука»: 121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1.
Отпечатано в ФГБУ «Издательство «Наука»: 121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1.