



ISSN 0869-5733

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

# МЕТАЛЛЫ

2024 2



**НАУКА**

— 1727 —

МЕТАЛЛЫ

№2

МАРТ—АПРЕЛЬ • 2024

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

СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                                                                                                                                                                    |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Кузнецова О.Г., Левин А.М., Леонтьев В.Г., Севостьянов М.А., Больших А.О., Левчук О.М. Получение паравольфрамата аммония в процессе электрохимической переработки отходов сплавов вольфрам-рений в растворах карбоната аммония .....               | 3  |
| Юрьев Б.П., Дудко В.А. Разработка метода расчета теплообмена применительно к обжигу железорудных окатышей на конвейерной машине.....                                                                                                               | 11 |
| Зароченцев В.М., Рутковский А.Л. Применение блочно-модульного метода для описания и исследования механизма протекания гетерогенных реакций выщелачивания окисленных цинковых материалов .....                                                      | 18 |
| Гордеева М.И., Бецофен С.Я., Шалин А.В., Моисев В.С., Ву Р., Оглодкова Ю.С., Максименко Е.И., Прокопенко Д.А. Исследование влияния легирующих элементов на фазовый состав и упругие свойства листов сплавов системы Al-Cu-Li В-1480 и В-1481 ..... | 29 |
| Бурков А.А., Кулик М.А., Быцура А.Ю. Характеристика Ti-Zr-покрытия на титановом сплаве Ti6Al4V .....                                                                                                                                               | 36 |
| Винтайкин Б.Е., Алейникова А.И., Ельчанинова В.А., Смирнов А.Е., Плохих А.И. Исследование фазового состава поверхностного слоя титанового сплава ВТ23 после закалки в воде и потоке азота высокого давления.....                                   | 45 |
| Костина М.В., Ригина Л.Г., Кудряшов А.Э., Костина В.С., Федорцов Р.С., Севальнев Г.С., Бубенков Б.Б., Спицина И.В. Фазовые превращения в азотсодержащих сталях на основе 13% Cr .....                                                              | 52 |
| Ботвина Л.Р., Белецкий Е.Н., Левин В.П., Юдин А.В. Изменение характеристик неразрушающего контроля при циклическом нагружении стали 316L аддитивного производства .....                                                                            | 64 |
| Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В. Исследование гетерофазного взаимодействия оксидных экзогенных наночастиц с оловом в расплавах железа и кобальта.....                                                                                       | 72 |
| Агуреев Л.Е., Савушкина С.В., Лаптев И.Н., Данилина Е.А., Иванова С.Д., Ашмарин А.А. Упрочнение никеля малыми количествами наночастиц SiC .....                                                                                                    | 81 |
| Михайлов Д.Л., Ермишкин В.А., Минина Н.А. Сравнение термической устойчивости хромоникелевых сплавов Х30Н60М9 и Х23Н65М13 в температурном интервале 500—625 °С по данным дифференциального термического анализа .....                               | 93 |

УДК 544.653.2

## ПОЛУЧЕНИЕ ПАРАВОЛЬФРАМАТА АММОНИЯ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ СПЛАВОВ ВОЛЬФРАМ-РЕНИЙ В РАСТВОРАХ КАРБОНАТА АММОНИЯ<sup>1</sup>

©2024 г. О.Г. Кузнецова, А.М. Левин, В.Г. Леонтьев, М.А. Севостьянов,  
А.О. Больших, О.М. Левчук

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

Поступила в редакцию 3 июля 2023 г.

После доработки 29 сентября 2023 г. принята к публикации 20 октября 2023 г.

Методом линейной вольтамперметрии в потенциодинамическом режиме исследовано электрохимическое поведение рения, а также сплавов ВР-5 (мас. %: W 95, Re 5) и ВР-20 (мас. %: W 80, Re 20) в растворах карбоната аммония (0,5—1,5 моль/л). Выявлено, что при увеличении содержания рения в сплаве снижается величина максимальной анодной плотности тока, при этом рост концентрации карбоната аммония в электролите приводит к существенной интенсификации процесса окисления сплавов. Определены условия максимальной скорости растворения сплава ВР-5 под действием постоянного электрического тока, обеспечивающие выход сплава по току ~100%. Представлен материальный баланс процесса получения паравольфрамата аммония путем электрохимического растворения отходов сплава ВР-5, последующего упаривания электролита и кристаллизации соответствующей соли.

*Ключевые слова:* паравольфрамат аммония; сплав вольфрам-рений; вольфрам; рений; электролиз; анодное растворение; карбонат аммония.

Необходимый для успешного развития промышленности Российской Федерации рост производства стратегически важных металлов — рения и вольфрама может быть реализован за счет вовлечения в переработку широкого спектра техногенных отходов, а также созданием технологий, обеспечивающих повышение степени извлечения ценных компонентов, упрощение и минимизацию числа производственных операций при максимально бережном природоиспользовании [1—4]. В настоящее время наибольшая степень рециркуляции рения и вольфрама достигается благодаря переработке жаропрочных никелевых, а также твердых и тяжелых вольфрамсодержащих сплавов [5—7]. При этом получение рения из подобного техногенного сырья может быть увеличено более чем на 80% [1], в том числе путем вовлечения в переработку двухкомпонентных ренийсодержащих сплавов. Производство

изделий из сплавов W-Re и Mo-Re составляет ~10% годового мирового потребления рения и сопровождается значительным количеством скрапа [5, 8, 9]. Отметим также, что сплавы W-Re, в которых может содержаться до 26% рения [8], следует рассматривать как весьма богатый источник вторичного рения.

Переработка сплавов W-Re пирометаллургическими методами может быть основана на разной летучести оксидов рения и вольфрама, на сплавлении их со щелочами, обжиге с известью и электролизе расплавленных солей, однако эти методы связаны со сложностью аппаратного оформления, энергоемкостью технологического процесса, а также повышенной экологической опасностью [3, 4, 8, 9]. В то же время наиболее высокая эффективность рециклирования рения достигается при использовании гидрометаллургических методов [8].

Для увеличения степени извлечения ценных компонентов, упрощения процесса переработки и повышения экологической безопасности наиболее перспективным для трудноизмельчаемых отходов сплавов W-Re пред-

<sup>1</sup>Работа выполнена по государственному заданию № 075-00716-23-00.

ставляется электрогидрометаллургический метод, позволяющий осуществлять растворение техногенного сырья широкого спектра крупности (лом, обрезь, проволока, кусковые отходы и др.) без применения агрессивных реагентов [3, 4, 10—12]. При традиционном применении гидроксидов и карбонатов щелочных металлов для электрохимического растворения вольфрама, рения, а также сплавов на их основе обеспечиваются высокие скорости, но только в условиях усложнения процесса переработки электролита, в том числе за счет организации гидрометаллургической конверсии солей вольфрама и рения в аммонийные. Это приводит к многостадийности извлечения данных металлов из раствора в товарный продукт и усложнению получения качественных продуктов [3, 4].

В случае применения аммиачных растворов для электрохимического растворения металлических вольфрама и рения при упаривании электролита можно получать качественный паравольфрамат (ПВА) или перренат (ПРА) аммония [3, 4, 13], которые являются конечными продуктами большинства технологических схем и основными прекурсорами для получения этих металлов. Важно отметить, что растворы гидроксида аммония характеризуются низкой электропроводностью, что требует введения в состав электролита дополнительных компонентов, например аммонийных солей вольфрама или рения, хлорида аммония и др. [3, 4]. Среди добавок, повышающих электропроводность аммиачного электролита, предпочтительны те, которые имеют минимальную стоимость, а также не вносят дополнительных примесей в конечный продукт. В работе [14] разработана технологическая схема электрохимического способа переработки отходов вольфрама с применением нитрата аммония в качестве добавки к аммиачному электролиту. В данной схеме получают раствор вольфрамата аммония, а далее при упаривании и кристаллизации — ПВА. Однако известно, что разложение нитрата аммония (аммиачная селитра) происходит при температуре ~210 °С, что взрыво- и пожароопасно [15].

В настоящей работе рассматривается возможность применения аммиачно-карбонатных растворов для электрохимической переработки сплавов W-Re, содержащих 5—20 мас.% Re.

Из обзора литературных данных следует, что применение аммиачно-карбонатных растворов в процессе электрохимической переработки отходов сплавов W-Re способствует увеличению экологической безопасности производства, а также может сократить число технологических операций при получении товарных продуктов. Преимущества использования аммиачно-карбонатных растворов при электрохимическом растворении тяжелых и твердых сплавов на основе вольфрама показано в работах [16, 17]. При переработке отходов сплавов W-Re применение указанных электролитов может обеспечить не только высокую скорость перевода вольфрама и рения в раствор, но и безопасное получение аммонийных солей вольфрама путем упаривания электролита.

В настоящей работе исследовалось анодное поведение рения и ренийсодержащих сплавов на основе вольфрама (на примере сплавов типа ВР-5 и ВР-20) в растворах карбоната аммония, а также изучался процесс электрохимической переработки отходов сплавов W-Re с отделением вольфрама от рения в форме ПВА.

**Материалы и методика эксперимента.** Анодное поведение сплавов ВР-5, ВР-20 (мас.%: W 95, Re 5 и W 80, Re 20 соответственно), а также рения чистотой 99,9 мас.% было изучено методом линейной вольтамперметрии в потенциодинамическом режиме с помощью потенциостата IPC-Pro. Сплавы W-Re и рений использовали в качестве рабочего электрода. Измерения выполняли относительно хлорсеребряного электрода сравнения с платиновым противоэлектродом. Скорость изменения потенциала составляла 1 мВ/с. Исследования проводили в растворах карбоната аммония 0,5—1,5 моль/л (далее — М). Температура раствора составляла 20 °С, ее поддерживали с помощью термостата TW2-02 с точностью 0,1 °С

Исследование скорости растворения отходов сплава ВР-5, его выхода по току и удельного расхода электроэнергии в зависимости от плотности тока проводили в гальваностатическом режиме в растворе карбоната аммония 1,0 М с использованием стеклографитового противоэлектрода. Скорость растворения сплава, а также выход по току определяли по убыли его массы. При этом оценку скорости растворения отходов сплава ВР-5 проводили на основании геометрической пло-

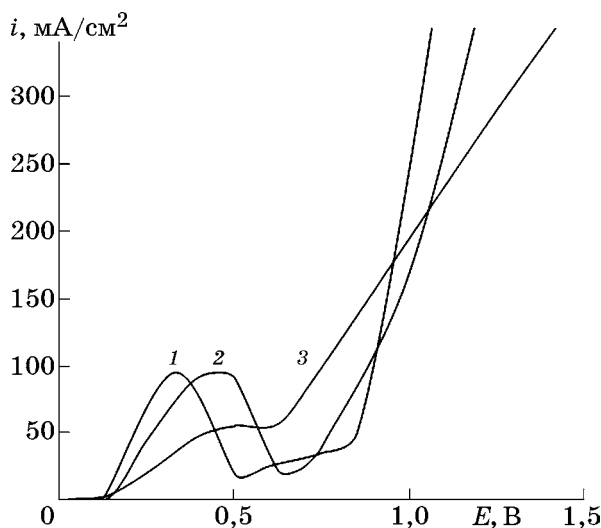
пада «жгута», изготовленного из проволочных отходов сплава и используемого в качестве анода.

Электрохимическое растворение отходов сплава ВР-5 под действием постоянного тока осуществляли при плотности тока  $600 \text{ А/см}^2$  в накопительном режиме до начала кристаллизации осадка на дне электролизера. Постоянство объема электролита обеспечивалось введением раствора карбоната аммония концентрацией  $1,0 \text{ М}$ . В процессе растворения отходов наблюдалось образование анодного шлама из опадающих с электродов неокисленных частиц проволоки. При насыщении электролита вольфрамом и перренатом аммония раствор отфильтровывали от шлама, упаривали при  $90^\circ\text{C}$  и охлаждали при комнатной температуре при перемешивании магнитной мешалкой. Процесс сопровождался кристаллизацией солевого осадка. Солевой осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и высушивали при  $40\text{--}50^\circ\text{C}$ .

Содержание вольфрама и рения в электролите, маточном растворе кристаллизации солевого осадка и промывных водах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционной плазмой (спектрометр Optima 5300 DV). Содержание металлов в солевом осадке определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием волнодисперсного спектрометра последовательного типа Brukers8 Tiger (серия 2).

Солевой осадок исследовали методом синхронного дифференциально-термического (далее ДТА) и термогравиметрического (далее ТГ) анализов с использованием установки STA 409 PC NETZSCH. Исследование образцов навеской  $150\text{--}250 \text{ мг}$  проводили в алундовых ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) тиглях. Опыты вели в потоке воздуха с расходом  $50 \text{ мл/мин}$ , обеспечивая окислительную атмосферу в печи. Во всех опытах нагрев проводили от комнатной температуры до  $1000^\circ\text{C}$  со скоростью  $10^\circ\text{C/мин}$ .

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** На фиг. 1 представлены анодные поляризационные кривые рения в растворах карбоната аммония. Процесс анодного окисления металла начинается при потенциале около  $+0,12 \text{ В}$ . При концентрации карбоната аммония в электролите  $0,5 \text{ М}$  на анодной поляризационной кривой рения (фиг. 1, кри-

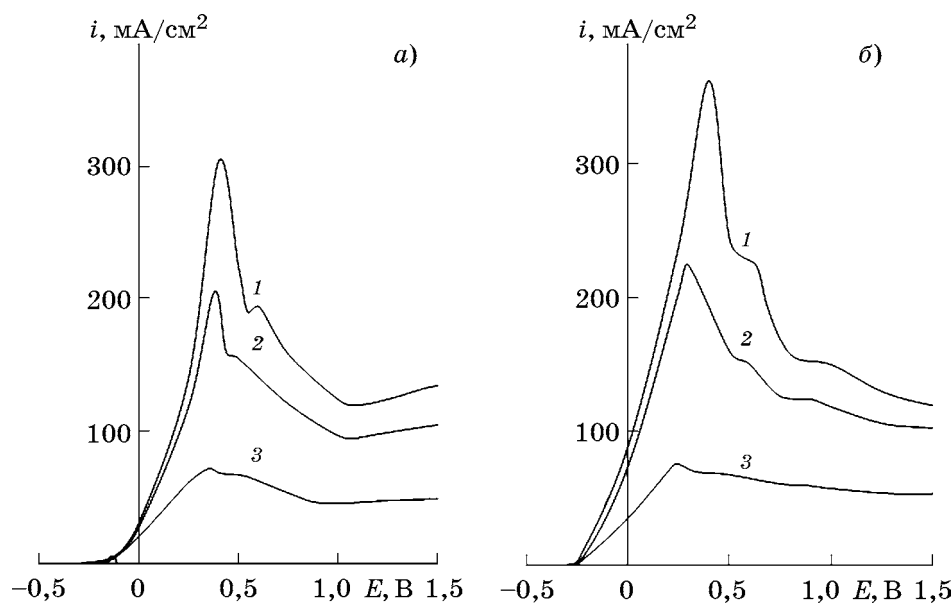


Фиг. 1 Анодные поляризационные кривые рения в растворах карбоната аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  концентрацией: 1 —  $1,5 \text{ М}$ ; 2 —  $1,0 \text{ М}$ ; 3 —  $0,5 \text{ М}$

вая 3) наблюдается слабо выраженный максимум анодной плотности тока ( $i_{\text{max}}$ ), равный  $\sim 50 \text{ мА/см}^2$ , отвечающий значению потенциала электрода  $+0,5 \text{ В}$  и связанный, по-видимому, с окислением рения и его переходом в раствор в виде перренат-иона [4]. После достижения максимальной плотности тока рост потенциала электрода в электроположительную область вызывает незначительное развитие пассивационных процессов. При значениях потенциала более  $+0,6 \text{ В}$  окисление рения и его переход в раствор сопровождаются выделением кислорода.

Увеличение концентрации карбоната аммония от  $0,5 \text{ М}$  до  $1,5 \text{ М}$  приводит к росту величины  $i_{\text{max}}$  до  $\sim 100 \text{ мА/см}^2$  (фиг. 1, кривая 1) и сдвигу отвечающего ей потенциала электрода в более электроотрицательную область. При этом наблюдается более глубокая пассивация рения с расширением пассивной области до интервала от  $+0,5$  до  $+0,7 \text{ В}$ , а также сдвиг потенциала начала процесса выделения кислорода в более электроположительную область.

На фиг. 2, а представлены анодные поляризационные кривые сплава ВР-20 в растворах карбоната аммония ( $0,5\text{--}1,5 \text{ М}$ ). Видно, что процесс анодного окисления сплава ВР-20 начинается при потенциале около  $-0,25 \text{ В}$  и ускоряется с увеличением концентрации карбоната аммония до величины плотности тока  $i_{\text{max}} \approx 300 \text{ мА/см}^2$  при электродном потенциале  $\sim +0,4 \text{ В}$  (фиг. 2, а, кривая 1). Близкие закономерности наблюдались



Фиг. 2 Анодные поляризационные кривые сплавов ВР-20 (а) и ВР-5 (б) в растворах карбоната аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  концентрацией: 1 — 1,5 М; 2 — 1,0 М; 3 — 0,5 М

и для индивидуального вольфрама [16], однако в отличие от последнего присутствие рения в сплаве вызывает протекание пассивационных процессов при дальнейшем сдвиге потенциала электрода в электроположительную область, а также появление второго максимума в интервале потенциалов от +0,5 до +0,6 В.

На фиг. 2, б представлены анодные поляризационные кривые сплава ВР-5 в растворах карбоната аммония (0,5—1,5 М). Видно сходство кривых с таковыми для сплава ВР-20 (см. фиг. 2, а). При этом увеличение содержания вольфрама с 80 мас.% в сплаве ВР-20 до 95 мас.% в сплаве ВР-5 и соответственно снижение содержания рения с 20 до 5 мас.% приводят к росту максимальной анодной плотности тока первого пика (при потенциале  $\sim +0,4$  В) и сглаживанию второго пика (при потенциале  $\sim +0,6$  В), который принимает вид «плато» или «плеча». Полученные результаты в сопоставлении с данными [16] позволяют предположить, что начальный участок анодных кривых сплавов W-Re до первого максимума (в интервале потенциалов от  $-0,25$  до  $+0,4$  В) определяется преимущественным окислением вольфрама, при этом второй пик может быть связан с преимущественным окислением рения.

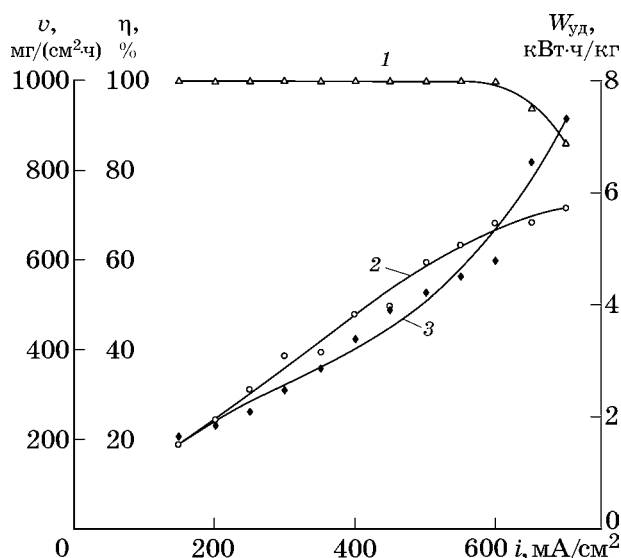
Таким образом, по результатам проведенных исследований процесса анодной поляризации сплавов W-Re с содержанием рения от 5 до 20 мас.% в растворах карбоната ам-

мония выявлено, что при увеличении концентрации последнего с 0,5 до 1,5 М пятикратно интенсифицируется растворение сплавов. При этом увеличение содержания рения в сплаве W-Re приводит к снижению максимальной анодной плотности тока сплава не более чем на 15%.

Полученные данные показывают перспективу электрохимической переработки отходов сплавов W-Re в растворах карбоната аммония со стабильными скоростными показателями, которые несущественно зависят от содержания рения.

Исследование процесса электрохимического растворения отходов сплава ВР-5 проводили при концентрации карбоната аммония 1,0 М, которая наряду с обеспечением достаточной электропроводности электролита позволяет достигать высоких концентраций вольфрама и рения в растворе [16].

На фиг. 3 представлено влияние плотности постоянного тока на выход по току сплава ВР-5 (кривая 1), скорость его растворения (кривая 2) и удельный расход электроэнергии (кривая 3) в 1,0 М растворе карбоната аммония. Видно, что с увеличением плотности тока от 150 до 700  $\text{mA}/\text{cm}^2$  скорость растворения отходов сплава ВР-5 значительно возрастает и достигает 715  $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{ч})$ . При этом наблюдается существенное увеличение расхода электроэнергии. Выход сплава по току составляет около 100% в интервале плотностей тока от 150 до 600  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ; при дальнейшем повышении плотности тока до



Фиг. 3 Влияние плотности постоянного тока на выход по току  $\eta$  сплава ВР-5 (1), скорость  $v$  его растворения (2) и удельный расход электроэнергии  $W_{уд}$  (3) в 1,0 М растворе карбоната аммония

700  $\text{mA}/\text{cm}^2$  наблюдается снижение выхода по току до величины  $\sim 85\%$ . Таким образом, максимальной скоростью процесса электрохимического растворения сплава ВР-5, обеспечивающей его выход  $\sim 100\%$ , является величина 600  $\text{mA}/\text{cm}^2$  при удельном расходе электроэнергии  $\sim 5$  кВт·ч/кг.

Полученные данные были использованы для исследования процесса электрохимического растворения отходов сплава ВР-5 в накопительном режиме с дальнейшей переработкой электролита. Процесс проводили до насыщения электролита в гальваностатическом режиме при плотности тока 600  $\text{mA}/\text{cm}^2$  и концентрации карбоната аммония 1,0 М. Объем электролита составлял 200 мл.

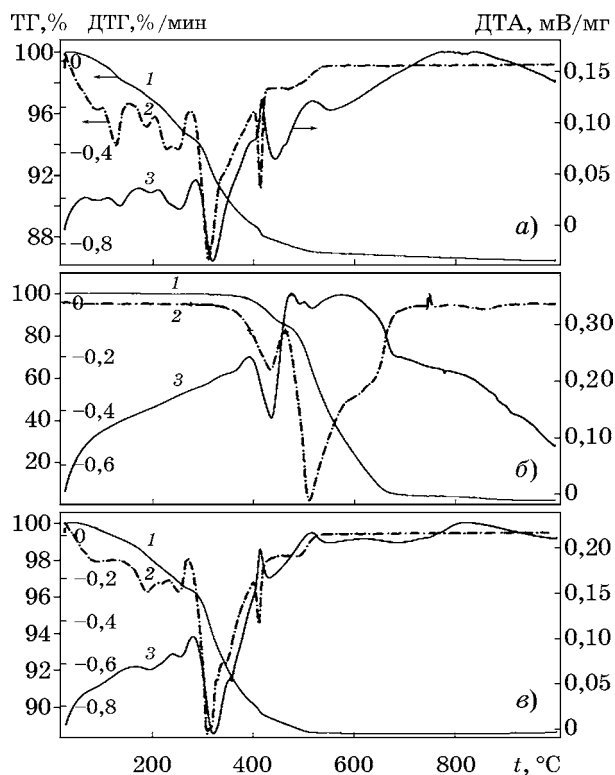
Была достигнута концентрация вольфрама и рения в электролите 83,0 и 4,35 г/л соответственно. В процессе электролиза наблюдалось осыпание мелких частиц проволоки, которые были отделены от электролита фильтрацией. После упаривания до 50 мл и полного отсутствия запаха аммиака (рН 7–7,2) электролит охлаждали с применением магнитной мешалки для предотвращения прилипания кристаллов солевого осадка ко дну стакана. Солевой осадок промывали декантацией, отфильтровывали на бумажном фильтре и высушивали.

Маточный раствор, образованный при кристаллизации солевого осадка, а также промывные воды солевого осадка исследовали на содержание вольфрама и рения. Было

установлено концентрирование рения в маточном растворе (7,2 г/л) при остаточной концентрации вольфрама 9,5 г/л. Степень извлечения вольфрама из сплава в маточный раствор составила 5,2%.

Согласно данным [4, 18] растворимость ПРА в воде при 30 °С значительно превышает таковую для ПВА. Таким образом, можно предположить, что солевой осадок представляет собой ПВА с минимальной примесью рения в виде ПРА. Для проверки этого проведены исследования термического разложения методом ДТА и ТГ солевого осадка, а также для сравнения ПВА квалификации х.ч. и ПРА марки АР-0 (фиг. 4). Следует отметить, что применяемый метод позволяет определить присутствие рения в металлических сплавах на основе вольфрама [8].

На фиг. 4, а представлены результаты ТГ анализа ПВА в токе воздуха. Представленные зависимости показывают, что процесс разложения ПВА протекает в несколько стадий и сопровождается как эндотермическими, так и экзотермическими эффектами, что согласуется с результатами работы [19]. Пер-



Фиг. 4. Синхронные графики зависимости изменения массы образца (1), скорости изменения массы образца (2) и сигнала ДТА (3) от температуры в токе воздуха. Данные для образцов: а — ПВА; б — ПРА; в — солевой осадок. Нагрев до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин

вой стадией можно считать процесс испарения воды с максимумом скорости убыли массы и эндотермическим эффектом в районе 100 °С, а также выделение в газовую фазу кристаллизационной воды с эндотермическими тепловыми эффектами. Вторая стадия разложения начинается при температурах выше 290 °С и сопровождается большим эндотермическим эффектом с убылью массы на 5,74%, а также пиком скорости убыли массы при 311 °С (см. фиг. 4, а, кривая 2), пиком поглощения теплоты при 313 °С (кривая 3) и заканчивается при температуре 400 °С. На этой стадии происходит разложение образца с выделением внутримолекулярной воды и частичным выделением аммиака. При дальнейшем нагревании наблюдались третья и четвертая стадии процесса декомпозиции ПВА, сопровождающиеся двумя экзотермическими пиками при температурах 417 и 515 °С при уменьшении массы образца соответственно на 1,06 и 0,85%. На этих стадиях происходит выделение аммиака и его окисление кислородом воздуха или оксидом вольфрама (горение или автогенный процесс). Согласно данным [19] наличие четвертой стадии связано с образованием гексагональных кристаллов  $h\text{-WO}_3$ , удерживающих в своей решетке одну молекулу аммиака до температур 480—600 °С. Остаточная масса образца составила 86,4%, что отвечает содержанию оксида вольфрама.

На фиг. 4, б представлены результаты исследования процесса термического разложения ПРА в токе воздуха. Основная потеря массы порошка ПРА протекает в интервале температур 320—675 °С, потеря массы составляет 100% (см. фиг. 4, б, кривая 1). Полученные зависимости показывают, что процесс термического разложения ПРА проходит в две стадии. Пик первой стадии при температуре 437 °С сопровождается эндотермическим эффектом и потеря массы при окончании первой стадии составляет примерно 13%. Последнее может соответствовать потере молекулы аммиака и атома кислорода. При этом происходит частичная возгонка летучих оксидов рения [8]. Вторая стадия разложения начинается вслед за первой и сопровождается экзотермическим эффектом с пиком при температуре 477 °С. При указанных температурах происходит преимущественное образование летучих оксидов рения и их возгонка. Взаимодействие летучих ок-

сидов рения и аммиака приводит к экзотермическому эффекту. Дальнейшее повышение температуры до 700 °С вызывает разложение всего образца ПРА за счет полной возгонки  $\text{Re}_2\text{O}_7$  (см. фиг. 4, б, кривая 1).

Образцы солевого осадка, полученного в результате упаривания электролита, исследовались аналогично образцам ПВА. На фиг. 4, в представлены результаты синхронного ДТА и ТГ анализов солевого осадка в токе воздуха. Температуры пиков, температурные интервалы отдельных стадий, тепловые эффекты на этих стадиях, а также остаточные массы имеют лишь незначительные отклонения от данных для ПВА квалификации х.ч. (фиг. 4, а), что, по-видимому, обусловлено особенностями процесса кристаллизации солевого осадка и различием в количестве кристаллизационной воды в образцах (остаточная масса образца солевого осадка составила 88,6%).

Сравнение температурных зависимостей ТГ-ДТА образцов солевого осадка (фиг. 4, в) и ПРА (фиг. 4, б) показало отсутствие характерных пиков разложения ПРА на графиках для солевого осадка. На этом основании можно полагать, что в последнем присутствует лишь следовое содержание ПРА. Полученные результаты были подтверждены методом рентгенофлуоресцентного анализа. Установлено, что содержание рения в солевом остатке составило 0,043 мас. %.

В таблице представлен материальный баланс процесса электрохимической переработки отходов сплава ВР-5 в растворе карбоната аммония. Видно, что в результате электрохимического растворения сплава и последующей переработки электролита степень извлечения вольфрама в ПВА составила ~85%. При этом рений был сконцентрирован в маточном растворе с близкой величиной степени извлечения. Показатели процесса могут быть повышены при возвращении анодной осыпи в процесс растворения, а также при приготовлении электролита на основе промывных вод.

В процессе электрохимического растворения отходов сплава ВР-5 его компоненты переходят в раствор в соотношении, равном их исходному содержанию. Упаривание электролита сопровождается отделением основного количества вольфрама от рения путем кристаллизации ПВА, при этом рений концентрируется в маточном растворе, в кото-

**Материальный баланс процесса переработки отходов  
сплава ВР-5 в растворе карбоната аммония**

| Статья баланса                 | W            |        | Re           |        |
|--------------------------------|--------------|--------|--------------|--------|
|                                | <i>m</i> , г | мас. % | <i>m</i> , г | мас. % |
| <i>Задано</i>                  |              |        |              |        |
| Сплав ВР-5 (отходы, проволока) | 17,41        | 100,0  | 0,92         | 100,0  |
| <i>Получено</i>                |              |        |              |        |
| Солевой осадок (ПВА)           | 14,73        | 84,6   | <0,01        | <0,01  |
| Маточный раствор               | 0,9          | 5,2    | 0,77         | 83,9   |
| Промывные воды                 | 0,47         | 2,7    | 0,04         | 4,3    |
| Осыпь                          | 0,85         | 4,9    | 0,05         | 5,4    |
| Невязка                        | -0,46        | -2,6   | -0,06        | -6,4   |

ром остается около 5% W от исходного. Осаждение вольфрама в виде ПВА (основной прекурсор в технологии этого металла) облегчает последующую очистку конечного ренийсодержащего раствора известными гидрометаллургическими методами (экстракция, ионный обмен и др.), что позволит получать качественные соли рения.

**Выводы.** 1. Исследовано электрохимическое поведение рения и сплавов W-Re (ВР-20 и ВР-5) в растворах карбоната аммония (концентрация 0,5—1,5 М). Выявлено, что увеличение концентрации карбоната аммония приводит к двукратному росту максимальной анодной плотности тока для рения (до 100 мА/см<sup>2</sup>) и пятикратному увеличению таковой для сплавов ВР-20 и ВР-5 (соответственно до 300 и 350 мА/см<sup>2</sup>).

2. Исследовано влияние плотности постоянного тока (150—700 мА/см<sup>2</sup>) на скорость растворения отходов сплава ВР-5, его выход по току и удельный расход электроэнергии в 1,0 М растворе карбоната аммония. Установлено, что увеличение плотности тока в указанном диапазоне приводит к росту скорости растворения сплава с 190 до 715 мг/(см<sup>2</sup>·ч), удельного расхода электроэнергии с 1,6 до 7,3 кВт·ч/кг. При этом интервал плотностей тока от 150 до 600 мА/см<sup>2</sup> обеспечивает электрохимическое растворение сплава ВР-5 с выходом по току ~100%, а дальнейшее увеличение плотности тока приводит к падению выхода по току до ~85%.

3. Определены оптимальные условия проведения процесса электрохимического растворения сплава ВР-5 в аммиачно-кар-

бонатном электролите: плотность тока 600 мА/см<sup>2</sup> и концентрация карбоната аммония 1,0 М. Процесс протекает с выходом по току ~100% при скорости растворения сплава ~600 мг/(см<sup>2</sup>·ч) и удельном расходе электроэнергии ~5 кВт·ч/кг

4. Исследован процесс извлечения вольфрама из электролита на основе карбоната аммония, содержащего вольфрамат- и перренат-ионы, путем отделения вольфрама в виде паравольфрамата аммония упариванием и кристаллизацией с концентрированием рения в маточном растворе. Показано, что содержание рения в порошке паравольфрамата аммония составляет менее 0,05 мас. %.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Werner, T.T. Rhenium mineral resources: A global assessment. / T.T. Werner, G.M. Mudd, S.M. Jowitt, D. Huston // *Resources Policy*. 2023. V.82. Art. 103441.
2. Петухов, О.Ф. Рений / О.Ф. Петухов, К. Санакулов, М.А. Курбанов, У.З. Шарафутдинов. — Н. : Типография НГМК, 2020. 388 с.
3. Касиков, А.Г. Рециклинг рения : монография / А.Г. Касиков, А.М. Петрова. — М. : РИОР, ИНФРА-М, 2017. 95 с.
4. Палант, А.А. Технология рения / А.А. Палант, И.Д. Трошкина, А.М. Чекмарев, А.И. Костылев. — М. : ООО «Галлея-Принт», 2015. 329 с.
5. Shen, L. Review of rhenium extraction and recycling technologies from primary and secondary resources / L. Shen, F. Tesfaye, X. Li, D. Lindberg, P. Taskinen // *Minerals Eng.* 2021. V.161. Art.106719.
6. Hool, A. How companies improve critical raw material circularity: 5 use cases Findings from the International Round Table on Materials Criticality / A. Hool, S. van Nielen, D. Schrijvers, S. Ganzeboom // *Minerals Economics*. 2022. V.21. April.
7. Zeiler, B. Recycling of tungsten: Current share, economic limitations, technologies and future potential

- / B. Zeiler, A. Bartl, W. Schubert // *Int. J. Refract. Metals and Hard Mater.* 2021. V.98. Art.105546.
8. *Xu, D.* Recycling of rhenium from W-Re-alloyed scraps by a pyrometallurgical method / D. Xu, S. Zheng, P. Chen, B. Wei, J. Zhang, J. Cheng // *J. Sustainable Metallurgy.* 2022. V.8. P.148—155.
9. *Singh Gaur, R.P.* Recycling of rhenium-containing wire scrap / R.P. Singh Gaur, T.A. Wolfe, S.A. Braymiller // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. V.50. P.79—85.
10. *Рузиев, У.Н.* Технология электрохимической переработки отходов сплавов вольфрам—рений и молибден—рений / У.Н. Рузиев, С.Н. Расулова, В.П. Гуро, Х.Т. Шарипов, М.А. Ибрагимова, Х.Ф. Адинаев // *Universum : химия и биология : электрон. научн. журн.* 2022. V.10. P.100.
11. *Кузнецова, О.Г.* Усовершенствованная технология электродиализного синтеза рениевой кислоты из электролитов процесса переработки отходов сплавов вольфрам—рений / О.Г. Кузнецова, А.М. Левин, М.А. Севостьянов, О.И. Цыбин, А.О. Больших, М.А. Больших // *Металлы.* 2020. №1. С. 84—90. — (O.G. Kuznetsova, A.M. Levin, M.A. Sevost'yanov, O.I. Tsybin, A.O. Bol'shikh, M.A. Bol'shikh, «Improved electrodialysis synthesis of perrhenic acid from the electrolytes of processing the wastes of tungsten—rhenium alloys». *Russian Metallurgy (Metally).* 2020. №1. P.71—76.)
12. *Левчук, О.М.* Электрохимическая переработка отходов сплава W-Re в щелочных электролитах под действием переменного тока / О.М. Левчук, А.М. Левин, В.А. Брюквин, И.Д. Трошкина // *Цв. металлы.* 2016. №6. С.80—83.
13. *Кузнецова, О.Г.* Получение паравольфрамата аммония в процессе электрохимической переработки отходов W и сплавов W-Re / О.Г. Кузнецова, А.М. Левин // *Матер. XIV Междунар. науч.-техн. конф. «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (3—7 июля 2023 г.). — Иваново : Ин-т химии растворов им. Г.А. Крестова РАН.* 2023. С.106.
14. *Рузиев, У.Н.* Анодная переработка металлических отходов вольфрама в аммиачном электролите с добавкой нитрата аммония / У.Н. Рузиев, С.Н. Расулова, В.П. Гуро, Х.Т. Шарипов, М.А. Ибрагимова, У.Р. Эрназаров // *Universum: химия и биология : электрон. научн. журн.* 2022. V.7. P.97.
15. *Вредные вещества в промышленности : справочник для химиков, инженеров и врачей : в 3 т. / изд. 7-е пер. и доп. — Л. : Химия.* 1977. Т.III. 608 с.
16. *Кузнецова, О.Г.* Электрохимическая переработка отходов тяжелых вольфрамовых сплавов в растворах карбоната аммония / О.Г. Кузнецова, А.М. Левин, С.В. Конушкин, О.И. Цыбин, А.О. Больших // *Металлы.* 2023. №1. С. 9—15.
17. Patent US 5021133. Electrolitic method for producing ammonium paratungstate from cemented tungsten carbide / C.D. Vanderpool, T.K. Kim. 1991.
18. *Химия и технология редких и рассеянных элементов. / под ред. К.А. Большакова. — М. : Высшая школа, 1976. Ч.3. 319 с.*
19. *Колмакова, Л.П.* Изучение механизма и кинетики получения синего оксида вольфрама прокаливанием паравольфрамата аммония / Л.П. Колмакова, О.Н. Ковтун, Н.Н. Довженко // *J. Siberian Federal University. Eng. Technol.* 2010 V.3. P. 293—304.

УДК 669.162.12:622.782:536.242

## РАЗРАБОТКА МЕТОДА РАСЧЕТА ТЕПЛООБМЕНА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ОБЖИГУ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ОКАТЫШЕЙ НА КОНВЕЙЕРНОЙ МАШИНЕ

©2024 г. Б.П. Юрьев, В.А. Дудко

*Институт новых материалов и технологий, ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург  
E-mail: yurev-b@mail.ru*

*Поступила в редакцию 9 марта 2023 г.*

*После доработки 28 ноября 2023 принята к публикации 15 декабря 2023*

Выполнен анализ приведенного в литературе аналитического решения задачи о нагреве слоя материала движущимся газом. Установлено, что недостатком такого решения является постоянство теплофизических свойств материала и газа, а также коэффициента теплопередачи, что не позволяет учитывать их изменение в процессе нагрева слоя, а также различное развитие химических реакций. В реальных условиях в обжигаемых окатышах протекает комплекс физико-химических процессов: окисление магнетита, разложение карбонатов, образование новых химических соединений и др. Отмечается, что расчет окислительного нагрева железорудных окатышей основан на закономерностях передачи теплоты в неподвижном слое. При этом длительность нагрева слоя зависит от многих факторов и определяется в основном длительностью теплообмена между слоем окатышей и газом. Разработана методика расчета теплообмена в слое обжигаемых офлюсованных окатышей применительно к конвейерной машине. Достоинство методики состоит в том, что она позволяет проводить расчет окислительного обжига окатышей с учетом кинетики процессов, происходящих в окатышах при нагреве. С ее использованием можно определять температуры материала и газа в слое окатышей не только в начальный, но и в любой момент времени, что достигается использованием граничных условий и путем интегрирования дифференциальных уравнений, описывающих теплообмен в неподвижном слое. Причем теплофизические свойства газа и материала, а также коэффициенты теплоотдачи и теплопередачи принимались в виде функций от температуры, а не постоянными, как отмечается в предлагаемых решениях аналогичной задачи. Полученные в работе результаты имеют большое практическое значение, так как позволяют проводить анализ влияния разных параметров обжига на степень завершенности процессов в слое и получать обожженные окатыши с требуемыми металлургическими свойствами, а также определять размеры зоны обжига и оптимальную длину конвейерной машины, а следовательно, и ее производительность.

*Ключевые слова: теплообмен; обжиг; железорудные окатыши; дифференциальные уравнения; высота слоя; скорость фильтрации; теплофизические свойства; граничные условия; газ; коэффициенты теплоотдачи и теплопередачи; конвейерная машина; зона обжига; производительность.*

Раскрытие темы начнем с рассмотрения особенностей нагрева слоя магнетитовых офлюсованных окатышей. Степень завершенности процессов при обжиге окатышей в слое с перекрестным током теплоносителя определяется прежде всего длительностью теплообмена между материалом и газом. Ускорение процесса обжига может быть обеспечено лишь при интенсификации теплообмена в слое. Это подтверждается экспериментальными данными, из которых следует, что время, необходимое для процессов окисления

магнетита, разложения карбонатов, твердо- и жидкофазных процессов спекания [1–4], мало в сравнении со временем прогрева слоя. Поэтому время нагрева слоя окатышей до требуемых температур будет практически определять длительность процесса обжига в целом.

Расчет окислительного нагрева железорудных окатышей основан на закономерностях передачи теплоты в неподвижном слое, являющемся частным случаем теплообмена в перекрестном токе. Время нагрева слоя,

а следовательно, и производительность обжиговой машины конвейерного типа зависит от многих факторов [5], в числе которых теплофизические свойства и размеры окатышей, претерпевающих при обжиге разные превращения; расход и температура теплоносителя. В свою очередь, теплофизические свойства окатышей зависят от химического состава материала, способа приготовления окатышей, фазового состава, изменяющегося в процессе термической обработки. Наибольшее значение при этом имеет сложный вид зависимости кажущейся теплоемкости окатышей [5], рассматриваемой с учетом наложения протекающих при обжиге окатышей экзо- и эндотермических процессов. Все это оказывает влияние на скорость нагрева и характер температурных полей материала и газа. Как следует из работы [6], крупность и теплопроводность окатышей также влияют на скорость их нагрева.

Суммарное значение коэффициента теплопередачи  $k_F$ , учитывающее как внешнее, так и внутреннее тепловые сопротивления, приближенно может быть выражено для частиц сферической формы уравнением [7]:

$$k_F = \frac{\alpha_F}{1 + \frac{Bi}{5}}, \quad (1)$$

где  $\alpha_F$  — коэффициент теплопередачи, Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $Bi$  — критерий Био.

С учетом поверхности шаровых частиц в 1 м<sup>3</sup> материала слоя можно определить объемный суммарный коэффициент теплопередачи  $k_V$ , Вт/(м<sup>3</sup>·К):

$$k_V = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_V} + \frac{R^2}{15(1-m)\lambda_m}}, \quad (2)$$

где  $\alpha_V$  — коэффициент внешнего теплообмена, Вт/(м<sup>3</sup>·К);  $R$  — радиус окатыша, м;  $\lambda_m$  — теплопроводность окатышей, Вт/(м·К);  $m$  — порозность слоя, доли ед.

Величину  $\alpha_V$  для слоя шаров находят из выражения

$$\alpha_V = \frac{6(1-m)}{2R} \alpha_F, \quad (3)$$

а величину  $\alpha_F$  при  $Re > 200$  определяют по формуле [8]

$$\alpha_F = 0,61 \frac{\lambda_\Gamma w_\Gamma^{0,67}}{R^{0,33} \nu^{0,67}}, \quad (4)$$

из которой видно, что коэффициент теплоотдачи зависит от размеров окатыша, скорости фильтрации газа  $w_\Gamma$  и теплофизических свойств теплоносителя ( $\lambda_\Gamma$  — коэффициент теплопроводности газа;  $\nu$  — коэффициент кинематической вязкости).

Результаты лабораторных исследований и практика работы обжиговых машин конвейерного типа показывают, что оптимальный диаметр окатышей находится в пределах 13—16 мм [9]. Увеличение диаметра свыше оптимального снижает металлургические свойства окатышей, так как в них не успевают завершиться процессы окисления и спекания в нижней половине слоя. Уменьшение диаметра окатышей ниже оптимальной величины ухудшает газопроницаемость слоя, вследствие чего снижается скорость фильтрации и возрастает длительность нагрева слоя. Аналогичные пределы, хотя и обусловленные разными причинами, существуют и для всех остальных параметров и характеристик процесса обжига окатышей на конвейерных машинах. Например, изменение скорости фильтрации ограничено возможностями тягодутьевых средств и т.д. Поэтому поиск оптимального режима обжига окатышей при решении проблем теплообмена — задача сложная, а при решении проблем общего плана задача становится еще сложнее, так как изменение характера теплообмена влечет за собой изменение массообменных процессов окисления, спекания и в итоге качества обожженных окатышей. Для дальнейшего совершенствования технологии обжига окатышей возрастающую роль играют предварительные расчеты.

В статье рассмотрен вариант разработки методики расчета процесса теплообмена в слое обжигаемых офлюсованных магнетитовых окатышей, а также изложен подход к изучению влияния ряда параметров на интенсивность теплообмена в неподвижном слое.

**Материалы и методика эксперимента.** В работах [10, 11] дано аналитическое решение задачи о нагреве слоя материала движущим-

ся газом при произвольно заданных начальной температуре материала и изменении во времени температуры газа на входе в слой. При этом теплофизические свойства материала и газа, а также коэффициент теплопередачи приняты неизменными. Однако на процесс теплообмена, как уже отмечалось, существенное влияние оказывают изменение теплофизических свойств материала и газа и различное развитие химических реакций в массе окатыша в зависимости от температуры термической обработки материала. Для учета химических реакций обычно используется метод кажущейся теплоемкости [5], суть которого заключается в том, что источники (стоки) теплоты распределены равномерно по высоте слоя, постоянны во времени и включены в теплоемкость материала. Более строгим является расчет, в котором теплофизические свойства материалов учитывают кинетику протекания процессов, сопровождающих термическую обработку железорудных окатышей [12, 13]. Пример такого расчета применительно к обжигу офлюсованных железорудных окатышей на конвейерных машинах Соколовско-Сарбайского горно-обогатительного комбината (ССГОКа) приведен ниже.

Согласно работе [10] процесс теплообмена между газом-теплоносителем, фильтрующимся через неподвижный слой, и материалом описывается системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial h} = - \frac{k_V}{c_\Gamma w_0} (\vartheta - t); \quad (5)$$

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = \frac{k_V}{(1-m)c_M \rho_M} (\vartheta - t), \quad (6)$$

где  $\vartheta$  — температура газового потока, °C;  $t$  — температура материала в слое, °C;  $h$  — координата высоты, м;  $\tau$  — координата времени, с;  $c_\Gamma$  — теплоемкость газа, кДж/(м<sup>3</sup>·°C);  $w_0$  — скорость газового потока при нормальных условиях, м/с;  $m$  — порозность слоя, доли ед.;  $\rho_M$  — плотность материала, кг/м<sup>3</sup>;  $c_M$  — теплоемкость материала, кДж/(кг·°C).

Для условий работы зоны обжига конвейерной машины температуру газа над слоем ( $\vartheta_0$ ) можно считать постоянной и равной 1270 °C. Распределение температуры материала в слое на входе в зону обжига зависит

от условий работы зоны подогрева и является функцией высоты. Исходя из этого запишем краевые условия задачи:

$$\vartheta_0 = \vartheta_{h=0} = \text{const}, \quad t_{\tau=0} = t(h). \quad (7)$$

При определении средней по массе температуры нагреваемого материала использовали суммарное тепловое сопротивление, учитывающее как процессы теплообмена между нагреваемым телом и средой, так и внутреннее тепловое сопротивление, зависящее от индивидуальных свойств самого тела [8]. Коэффициент теплоотдачи от газов к поверхности материала определяли по методике [10]. Теплофизические параметры газа и материала, а также скорость газового потока принимали в виде функций температуры

$$\lambda_\Gamma = \lambda_\Gamma(\vartheta); \quad c_\Gamma = c_\Gamma(\vartheta); \quad v_\Gamma = v_\Gamma(\vartheta); \quad c_M = c_M(t); \\ \lambda_M = \lambda_M(t); \quad w = w_0 \vartheta / 273, \quad (8)$$

где  $\lambda_\Gamma$ ,  $\lambda_M$  — соответственно коэффициенты теплопроводности газа и материала, Вт/(м·°C);  $v_\Gamma$  — коэффициент кинематической вязкости газа, м<sup>2</sup>/с.

Задачу решали методом конечных разностей, рассматривая температуры  $\vartheta$  газа при переходе из точки  $(i-1)$  в точку  $i$  по высоте слоя и изменение температуры  $t$  материала при увеличении длительности обработки от  $(n-1)$  до  $n$ . Для определения температуры материала и газа в данной точке необходимо знать распределение этой температуры по высоте слоя в момент времени  $\tau = 0$  и величину этих параметров на верхнем горизонте слоя  $h = 0$  в любой текущий момент времени. Эти величины определяли из граничных условий и интегрирования независимых дифференциальных уравнений, описывающих теплообмен в слое:

$$\vartheta_{i,n} = \vartheta_{i-1,n} - \frac{k_V z \Delta h}{4 \bar{c}_\Gamma w_0 + k_V [\Delta h + \frac{\bar{c}_\Gamma w_0 \Delta \tau}{(1-m) \bar{c}_M \rho_M}]};$$

$$t_{i,n} = t_{i,n-1} - \frac{\bar{c}_\Gamma w_0}{(1-m) \bar{c}_M \rho_M} \frac{\Delta \tau}{\Delta h} (\vartheta_{i,n} - \vartheta_{i-1,n}), \quad (9)$$

где  $\rho_M$  — плотность материала, кг/м<sup>3</sup>;  $z = \vartheta_{i,n-1} + \vartheta_{i-1,n-1} + 2\vartheta_{i-1,n} - (t_{i-1,n-1} + t_{i-1,n} + 2t_{i,n-1})$ .

Теплоемкость материала усредняли по формуле

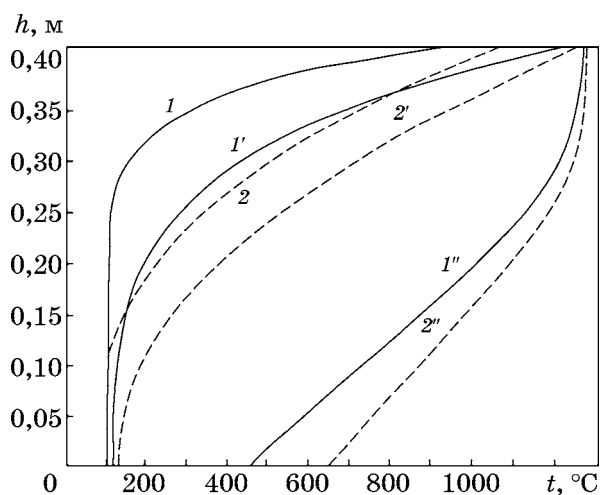
$$\bar{c}_M = (c_M t_{i,n} + c_M t_{i-1,n} + c_M t_{i,n-1} + c_M t_{i-1,n-1}) / 4.$$

Усреднение значений остальных теплофизических величин ( $\bar{c}_T$ ,  $\bar{v}_T$ ,  $\bar{\lambda}_T$ ,  $\bar{\lambda}_M$ ) проводили аналогично.

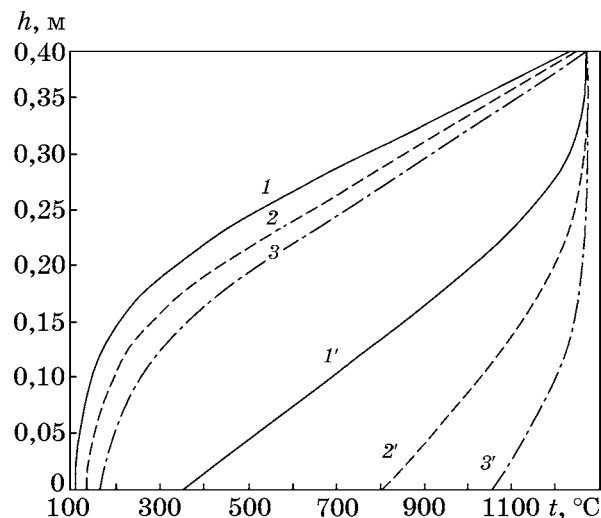
Систему уравнений (9) решали итерационным методом. Численное решение задачи выполняли на ЭВМ. Предварительное исследование схемы на устойчивость показало, что уменьшение шага по высоте на величину  $<10$  мм, а во времени —  $<10$  с нецелесообразно, так как при итерации точность счета  $0,1^\circ\text{C}$  является достаточной. Полученное решение использовали для анализа работы зоны обжига конвейерной машины в условиях ССГОКа. Температуру газа-теплоносителя в зоне обжига приняли равной  $1275^\circ\text{C}$ . Момент окончания прогрева материала фиксировали по достижении нижним горизонтом слоя температуры  $1100^\circ\text{C}$ .

**Результаты исследований и их обсуждение.** Расчеты с использованием формул (1)—(9) выполнены для двух вариантов начального распределения температур в слое окатышей на входе в зону обжига (фиг. 1, кривые 1, 2), полученных на основе теплотехнических исследований, связанных с изменением температур окатышей по высоте слоя на конвейерной машине ОК-108 ССГОКа. Из фиг. 1 видно, что при прочих одинаковых условиях начальное распределение температур существенно влияет на теплообмен в слое (различие в температурах нижних горизонтов через 5 мин достигает уже  $200^\circ\text{C}$ ). Понятной становится необходимость учета начального распределения температур газа и материала. Для нагрева слоя высотой 0,4 м до температуры низа  $1100^\circ\text{C}$  в первом случае (кривая 1) требуется 9,83 мин, а во втором (кривая 2) — 8,92 мин.

Анализ влияния скорости фильтрации газа-теплоносителя на распределение температуры в слое (фиг. 2) показывает, что с увеличением скорости фильтрации от 0,6 до 1,5 м/с (при заданной длительности обработки) процессы теплообмена заметно интенсифицируются. Так, если при скорости фильтрации 0,6 м/с нижний горизонт прогрелся лишь до  $350^\circ\text{C}$ , то при скоростях фильтрации 1,0 и 1,5 м/с температура этого горизонта повысилась соответственно до 800 и  $1050^\circ\text{C}$ . Для того, чтобы нижний горизонт слоя высотой 0,25 м (при такой высоте слоя ведут обжиг окатышей на конвейерных машинах) прогрелся до температуры  $1100^\circ\text{C}$  при скорости фильтрации 0,6 м/с (табл. 1) при первом



Фиг. 1. Распределение температуры в слое окатышей высотой  $h$  в зависимости от ее начального распределения по первому (1) и второму (2) вариантам на входе в зону обжига при длительности выдержки в указанных вариантах:  $\tau = 1$  мин (1', 2') и 5 мин (1'', 2'') (скорость фильтрации слоя одинаковая:  $w_{\phi} = 1,0$  м/с)



Фиг. 2. Расчетная зависимость температуры окатышей по высоте слоя  $h$  от скорости фильтрации газа-теплоносителя (второй вариант): 1—3 — для скоростей 0,6; 1,0; 1,5 м/с,  $\tau = 1$  мин; 1'—3' — для скоростей 0,6; 1,0; 1,5 м/с,  $\tau = 6$  мин

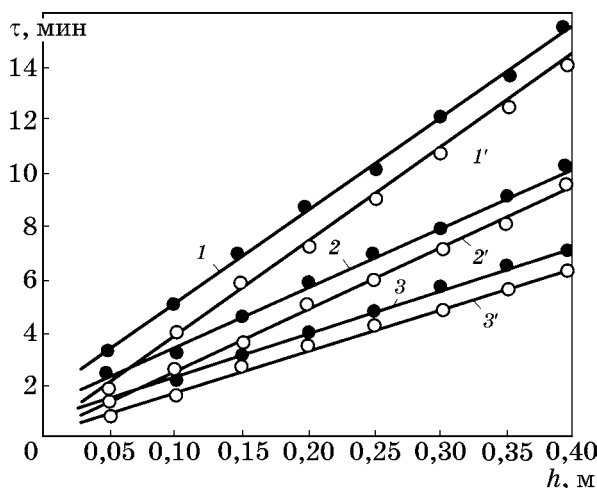
варианте начального распределения температур материала на входе в зону обжига, требуется 10,40 мин, а при скоростях фильтрации 1,0 и 1,5 м/с — соответственно 6,65 и 4,87 мин. При втором варианте потребуется 9,0; 5,9 и 4,1 мин.

Для большей наглядности и удобства пользования полученными результатами построен график (фиг. 3), из которого видно, что между высотой слоя и временем обработки окатышей при данной скорости фильтрации существует линейная зависимость, что позво-

Таблица 1

Влияние скорости фильтрации слоя  $w_r$  и его высоты на длительность обработки окатышей

| $w_r$ ,<br>м/с | Время достижения нижним горизонтом слоя температуры 1100 °С, мин, при высоте слоя, м |      |      |      |       |       |       |       |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
|                | 0,05                                                                                 | 0,10 | 0,15 | 0,20 | 0,25  | 0,30  | 0,35  | 0,40  |
| Первый вариант |                                                                                      |      |      |      |       |       |       |       |
| 0,6            | 3,01                                                                                 | 5,17 | 6,85 | 8,82 | 10,40 | 12,00 | 13,65 | 15,30 |
| 1,0            | 2,04                                                                                 | 3,52 | 4,47 | 5,61 | 6,65  | 7,68  | 8,80  | 9,83  |
| 1,5            | 1,54                                                                                 | 2,57 | 3,38 | 4,05 | 4,87  | 5,53  | 6,18  | 6,98  |
| Второй вариант |                                                                                      |      |      |      |       |       |       |       |
| 0,6            | 2,05                                                                                 | 3,98 | 5,85 | 7,20 | 9,00  | 10,80 | 12,22 | 13,90 |
| 1,0            | 1,49                                                                                 | 2,00 | 3,60 | 4,90 | 5,90  | 6,98  | 7,95  | 8,92  |
| 1,5            | 1,02                                                                                 | 1,97 | 2,90 | 3,50 | 4,12  | 4,96  | 5,57  | 6,28  |



Фиг. 3. Зависимость длительности прогрева слоя окатышей до температуры 1100 °С от высоты слоя и скорости фильтрации газа-теплоносителя 0,6; 1,0; 1,5 м/с (соответственно кр. 1—3 в первом варианте и кр. 1'—3' — во втором варианте)

ляет описать ее математически. Так, в работе [14] влияние высоты слоя на длительность термической обработки предложено аппроксимировать следующим выражением:

$$\tau = ah + b, \quad (10)$$

где  $a$ ,  $b$  — постоянные коэффициенты, значения которых, рассчитанные для реальных условий, представлены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что для принятых выше условий расчета коэффициент  $a$  не зависит от скорости фильтрации слоя и определяется начальным (перед зоной обжига) распределением температуры материала.

Таблица 2

Значения коэффициентов  $a$  и  $b$  в уравнении (10) при разных значениях скорости фильтрации в двух вариантах начального распределения температуры материала

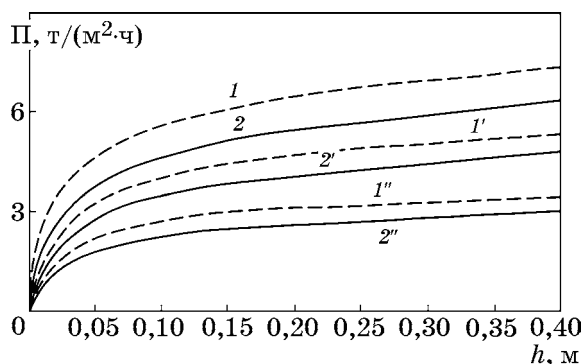
| $w_r$ , м/с | Первый вариант |       | Второй вариант |       |
|-------------|----------------|-------|----------------|-------|
|             | $a$            | $b$   | $a$            | $b$   |
| 0,6         | 1,36           | 34,90 | 0,60           | 34,90 |
| 1,0         | 1,36           | 21,10 | 0,60           | 21,10 |
| 1,5         | 1,36           | 13,90 | 0,60           | 13,90 |

В свою очередь коэффициент  $b$  зависит от скорости фильтрации слоя и не зависит от изменения начального распределения температуры материала. Таким образом, коэффициенты  $a$  и  $b$  характеризуются разными параметрами процесса термической обработки окатышей в неподвижном слое.

При известной длительности термической обработки удельная производительность  $\Pi$  зоны обжига машины ленточного типа определяется [15] по формуле

$$\Pi = [h(1 - m)\rho_m 60] / \tau. \quad (11)$$

Расчет по соотношению (11) (фиг. 4) показывает, что при всех значениях скорости фильтрации газа с увеличением высоты слоя удельная производительность зоны обжига (производительность конвейерной машины, отнесенная только к площади зоны обжига) возрастает, особенно при малых значениях высоты слоя, вследствие меньшей длитель-



Фиг. 4. Изменение удельной производительности зоны обжига конвейерной машины ОК-108 (ССГОК) в зависимости от высоты слоя и скорости фильтрации газа-теплоносителя:  $w_r$  — 1,5 м/с (кр. 1, 2), 1,0 м/с (кр. 1', 2') и 0,6 м/с (кр. 1'', 2'') соответственно для первого (кр. 1, 1', 1'') и второго (кр. 2, 2', 2'') вариантов

ности пребывания окатышей в зоне. При большой высоте слоя интенсификация процесса теплопереноса, а следовательно, и приращение производительности зоны резко замедляется. Так, при скорости фильтрации 0,6 м/с удельная производительность зоны обжига составляет для второго варианта при высоте слоя 0,25 м — 2,7, а при скоростях 1,0 и 1,5 м/с соответственно 4,2 и 5,6 т/(м²·ч). При увеличении высоты слоя до 0,4 м производительность для этого же случая составит 3,0; 4,8 и 6,3 т/(м²·ч). Эти данные (при существующих в настоящее время скоростях фильтрации слоя, близких к 0,6 м/с) удовлетворительно совпадают с эксплуатационными показателями работы промышленных

обжиговых машин. Более точные значения удельной производительности зоны обжига приведены в табл. 3.

Для большей наглядности использования полученных результатов рассмотрим пример по определению длины зоны обжига конвейерной машины ОК-108, если при существующих режимах эксплуатации (в случае нормально работающей машины) скорость движения ленты составляет 1,5—2,5 м/мин, высота слоя  $h = 0,25$  м. Скорость фильтрации газа и температура газа-теплоносителя составляют соответственно 1 м/с и 1275 °С. Процесс нагрева считается законченным по достижении нижним горизонтом слоя окатышей температуры 1100 °С.

Из табл. 1 для высоты слоя  $h = 0,25$  м и  $w = 1$  м/с длительность обработки окатышей в зоне обжига для второго варианта составит 5,90 мин. Таким образом, длина зоны обжига для скоростей движения ленты 1,5; 2,0; 2,5 м/мин соответственно составит 8,85; 11,80; 14,75 м. При ширине ленты 2 м площадь зоны обжига составит 17,70; 23,60 и 29,50 м². Из табл. 3 находим удельную производительность зоны обжига для рассматриваемого случая, которая равна 4,43 т/(м²·ч). Зная ее, найдем производительность зоны обжига. Для площадей 17,70; 23,60 и 29,50 м² она составит соответственно: 78,41; 104,55 и 130,69 т/ч.

**Выводы.** 1. С использованием численного интегрирования системы дифференциальных уравнений, описывающих теплообмен

Таблица 3

Зависимость удельной производительности зоны обжига от высоты слоя и скорости фильтрации

| $w_r$ ,<br>м/с | Удельная производительность зоны обжига, т/(м²·ч),<br>при высоте слоя, м |      |      |      |      |      |      |      |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
|                | 0,05                                                                     | 0,10 | 0,15 | 0,20 | 0,25 | 0,30 | 0,35 | 0,40 |
| Первый вариант |                                                                          |      |      |      |      |      |      |      |
| 0,6            | 1,89                                                                     | 2,21 | 2,50 | 2,59 | 2,74 | 2,85 | 2,92 | 2,98 |
| 1,0            | 2,79                                                                     | 3,24 | 3,83 | 4,06 | 4,29 | 4,45 | 4,53 | 4,64 |
| 1,5            | 3,70                                                                     | 4,44 | 5,06 | 5,63 | 5,85 | 6,18 | 6,46 | 6,53 |
| Второй вариант |                                                                          |      |      |      |      |      |      |      |
| 0,6            | 2,78                                                                     | 2,86 | 2,92 | 3,17 | 3,20 | 3,22 | 3,26 | 3,28 |
| 1,0            | 3,42                                                                     | 3,53 | 3,84 | 4,15 | 4,43 | 5,11 | 5,20 | 5,32 |
| 1,5            | 5,59                                                                     | 5,79 | 5,90 | 6,51 | 6,89 | 6,92 | 7,16 | 7,26 |

между газом-теплоносителем, фильтрующим через неподвижный слой, и материалом, усовершенствована методика расчета температурных полей в газе и материале.

2. Достоинство методики состоит в том, что она позволяет проводить расчет окислительного обжига офлюсованных окатышей с учетом кинетики процессов, происходящих в окатышах при нагреве.

3. Методика также позволяет учитывать начальное распределение температуры материала в слое и влияние параметров термической обработки на степень завершенности процессов в слое, а также вычислять оптимальную длину зоны обжига на конвейерной машине, которая определяет в целом ее производительность.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yur'ev, B.P. Oxidation of iron-ore pellets / B.P. Yur'ev, N.A. Spirin // *Steel in Translation*. 2011. V.41. P.400—403.
2. Readman, P.W. Oxidation processes in titanomagnetites / P.W. Readman, W.O. Reilly // *Z. Geophys.* 1971. Bd.37. №3. S.329—338.
3. Абзалов, В.М. Физико-химические и теплотехнические основы производства железорудных окатышей / В.М. Абзалов, В.А. Горбачев, С.Н. Евстюгин [и др.]. — Екатеринбург : МИЦ, 2015. 335 с.
4. Плотников, С.В. Механизм фазовых превращений при окислительном обжиге промышленных окатышей из концентратов руд железистых кварцитов / С.В. Плотников, А.С. Бормотов // *Изв. вузов. Чер. металлургия*. 2011. №3. С.29—32.
5. Юрьев, Б.П. Определение теплофизических свойств материалов металлургического производства / Б.П. Юрьев, В.А. Гольцев, В.И. Матюхин, О.В. Матюхин, О.Ю. Пешуков. — Екатеринбург : ООО «УИПЦ», 2014. 180 с.
6. Швыдкий, В.С. Физика. Теплопроводность. Конвекция / В.С. Швыдкий, Б.П. Юрьев, Ю.Г. Ярошенко, В.И. Матюхин. — Екатеринбург : Изд. УрФУ, 2010. 91 с.
7. Братчиков, С.Г. Теплотехника окускования железорудного сырья / С.Г. Братчиков, Ю.А. Берман, Я.Л. Белоцерковский [и др.]. — М. : Металлургия, 1975. 208 с.
8. Китаев, Б.И. Теплообмен в доменной печи / Б.И. Китаев, Ю.Г. Ярошенко, Б.Л. Лазарев. — М. : Металлургия, 1966. 355 с.
9. Юрьев, Б.П. Разработка технологий для производства железорудных окатышей с высокими металлургическими свойствами / Б.П. Юрьев, Н.А. Спирин, О.Ю. Пешуков [и др.]. — Нижний Тагил : Изд. НТИ (филиал) УрФУ, 2018. 172 с.
10. Тимофеев, В.Н. Закономерности нагрева неподвижного слоя / В.Н. Тимофеев, Ф.Р. Шкляр, М.В. Раева // В сб. науч. тр. ВНИИМТ. — М. : Металлургия, 1970. №23. С.180—194.
11. Базилевич, С.В. Теплотехнические расчеты агрегатов для окускования железорудных материалов / С.В. Базилевич, В.М. Бабошин, Я.Л. Белоцерковский [и др.] — М. : Металлургия, 1979. 208 с.
12. Юрьев, Б.П. Изучение кинетики процессов при обжиге железорудных окатышей / Б.П. Юрьев, В.А. Гольцев // *Зав. лаб. Диагностика материалов*. 2017. Т.83. №3. С.33—36.
13. Юрьев, Б.П. Исследование кинетики окисления офлюсованных железорудных окатышей / Б.П. Юрьев, В.А. Гольцев, В.А. Дудко // *Сталь*. 2017. №5. С.10—15.
14. Ярошенко, Ю.Г. Метод теплового расчета при обжиге офлюсованных окатышей / Ю.Г. Ярошенко, С.В. Базилевич, С.Г. Братчиков // *Изв. вузов. Чер. металлургия*. 1963. №10. С.22—29.
15. Юрьев, Б.П. Основы теории процессов при обжиге железорудных окатышей / Б.П. Юрьев, Л.Б. Брук, Н.А. Спирин [и др.]. — Нижний Тагил : Изд. НТИ (филиал) УрФУ, 2018. 310 с.

УДК 669.536.22+004.942+001.891.573

## ПРИМЕНЕНИЕ БЛОЧНО-МОДУЛЬНОГО МЕТОДА ДЛЯ ОПИСАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА ПРОТЕКАНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОКИСЛЕННЫХ ЦИНКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

©2024 г. В.М. Зароченцев, А.Л. Рутковский

*Северо-Кавказский горно-металлургический институт (Государственный  
технологический университет) — СКГМИ (ГТУ), Владикавказ**E-mail: vlazarm@gmail.com; rutkowski@mail.ru**Поступила в редакцию 20 сентября 2023 г.**После доработки 17 ноября 2023 г. принята к публикации 11 декабря 2023 г.*

Рассмотрено гетерогенное взаимодействие водного раствора серной кислоты и твердого мелкодисперсного материала в условиях идеального смешения, возникающих при выщелачивании окисленных цинксодержащих материалов. Математическая модель включает в себя систему нелинейных уравнений материального баланса выщелачивания в непрерывном стационарном режиме. Разработана блочно-модульная схема в программном пакете Matlab Simulink, которая обеспечивает решение данной системы нелинейных уравнений. Разработанная блочно-модульная схема позволила выделить основные процессы и параметры в структурированной системе блоков, проводить имитационное моделирование, оценивать и предсказывать влияние разных условий на показатели процесса. В результате решения разработанной модели с применением итерационных численных методов получены графические зависимости, наглядно отражающие механизм выщелачивания цинкового огарка в растворе серной кислоты и изменение его показателей в зависимости от условий проведения процесса. Параметры модели могут быть настроены для получения наилучших показателей проведения процесса с высоким уровнем адекватности, а также позволяют применять информационные технологии и методы нейросетевой адаптации коэффициентов модели в условиях непрерывной обработки технологической информации. Методика блочно-модульного моделирования может быть расширена для других металлургических переделов и позволяет создавать библиотеки блоков для различных процессов.

*Ключевые слова: математическая модель; выщелачивание; скорость потока на входе и выходе; реактор; скорость перемешивания; константа скорости реакции; мелкодисперсный оксид цинка; пульпа.*

Металлургическое производство характеризуется многообразием протекающих физико-химических процессов. Для расчета показателей этих процессов требуется достаточно сложное математическое описание. В результате математическая модель металлургического аппарата часто представляет собой систему из большого числа нелинейных уравнений [1—3]. В литературных источниках (например, [4, 5]) можно найти аналитическое решение этих уравнений для наиболее простых случаев. Более сложные зависимости в виде регрессионной модели могут быть описаны на основе статистической обработки большого объема экспериментальных данных без учета физико-химического механизма протекающих процессов.

В большинстве случаев решение математической модели, включающей нелинейные уравнения, отражающие механизм протекающих процессов, возможно только с применением численных итерационных методов [1, 6, 7]. При этом число параметров и рассчитываемых показателей модели становится настолько велико, что затруднительно определить степень их влияния на протекающие в технологической системе процессы. Это в значительной степени осложняет создание компьютерных моделей таких систем.

Преодоление данной проблемы возможно, если решить ряд задач, а именно: 1) определить основной механизм моделируемых процессов как совокупность взаимодействия физических и химических закономерностей,

описывающих моделируемую систему; 2) выделить простые элементы из моделируемой системы и объединить их в блоки с заданным набором входных и выходных параметров; 3) объединить блоки в модули согласно физическим и химическим закономерностям, а также функциональным связям; 4) создать из модулей систематизированную иерархическую систему; 5) разработать программную компьютерную модель с применением специализированных пакетов программ (Simulink и др.)

Объединение отдельных процессов в вычислительные модули позволяет создать систематизированное иерархическое математическое описание в виде вычислительных блоков, наглядную и хорошо структурированную систему, в которой удобно выделить необходимые параметры и процессы для моделирования и изучения. Разрабатываемые компьютерные модели применяются для разнообразных процессов металлургического, химического и других производств [3, 8, 9]. Для создания таких моделей широко используются специализированные пакеты программ, такие как Matlab, Simulink, Anylogik [10–12]. Современные тенденции создания математических и компьютерных моделей процессов связаны с применением алгоритмов нейронных сетей и искусственного интеллекта [9, 13, 14]. В современных условиях цифровизации экономики и промышленности огромное значение придается развитию информационно-вычислительных систем в металлургическом производстве как одному из наиболее перспективных направлений для повышения эффективности производства, снижения затрат на энергоресурсы, повышения качества продукции и в целом возрождения промышленности России.

В данной работе для разработки математических и компьютерных моделей был выбран процесс выщелачивания оксидов цинка раствором серной кислоты. Во многих металлургических производствах применяются процессы выщелачивания, которые протекают между твердым мелкодисперсным материалом, обычно содержащим окисленные соединения металла, и раствором кислоты или щелочи. Эти процессы проводятся в разных условиях в аппаратах, которые по типу математического описания относят либо к идеальным реакторам смешения, вытеснения или к аппаратам, более сложно опи-

сываемых, с распределенными параметрами [15, 16]. Широко применяется методика создания моделей реальных процессов на основании идеальных, исходя из обобщения с применением специализированных программных пакетов, которое в дальнейшем преобразуется в компьютерные имитационные модели [17–20].

Данная работа направлена на создание блочно-модульного описания процесса выщелачивания на основе математического моделирования физико-химических закономерностей протекания процесса.

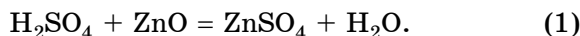
**Методика разработки математической модели.** Основной реакцией при гидрометаллургическом получении цинка является химическое гетерогенное взаимодействие между окисленным огарком, получаемым из печи кипящего слоя, и раствором серной кислоты в аппаратах смешения. Изучение закономерностей при выщелачивании проводилось во многих работах [21–24], но полученные результаты не отражают совокупное взаимодействие физических и химических процессов в аппарате выщелачивания и поэтому их нельзя в полном объеме рекомендовать для производственного использования [25].

Согласно литературным данным [4, 5] можно выделить следующие основные закономерности проведения этого процесса: 1) равномерное распределение реагентов по объему реактора в режиме, близком к идеальному смешению; 2) выщелачивание проводится в непрерывном стационарном или периодическом режиме; 3) контроль процесса преимущественно внешнедиффузионный; 4) скорость химического превращения при высокой интенсивности перемешивания ограничивается скоростью молекулярной диффузии; 5) площадь реакционной поверхности пропорциональна количеству ценного компонента в твердой фазе; 6) в твердой фазе присутствует невыщелачиваемый остаток, не вступающий в химическое взаимодействие. По совокупности эти закономерности отражают механизм процесса выщелачивания, при необходимости этот механизм можно усложнить, добавив другие закономерности.

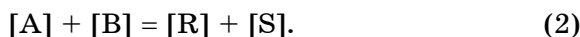
Так как до настоящего времени математическое и программное описание совокупности указанных закономерностей не разработано, в задачу данного исследования включена разработка математической модели и блочно-модульной схемы выщелачивания

окисленных цинковых материалов раствором серной кислоты, реализующей указанный механизм.

Рассмотрим бимолекулярное взаимодействие при выщелачивании цинкового огарка в растворе серной кислоты [5, 26], которое происходит по реакции:



В дальнейшем математическом описании данного процесса выщелачивания (1) реагенты системы для краткости обозначены латинскими символами:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — серная кислота — [A];  $\text{ZnO}$  — оксид цинка — [B];  $\text{ZnSO}_4$  — сульфат цинка — [R];  $\text{H}_2\text{O}$  — вода — [S], т.е. уравнение (1) приводится к виду простой бимолекулярной реакции:



При выщелачивании вещество [B] находится в твердых мелкодисперсных частицах, равномерно распределенных по всему реакционному объему в результате перемешивания. Примем, что процесс выщелачивания протекает в стационарном непрерывном режиме, близком к идеальному смешению, что соответствует непрерывной гидрометаллургической технологии цинкового производства [5, 4]. При этом в твердых частицах присутствует инертное вещество [Z], которое не вступает в химические взаимодействия и удаляется из реакционного объема с такой же скоростью, как и при поступлении.

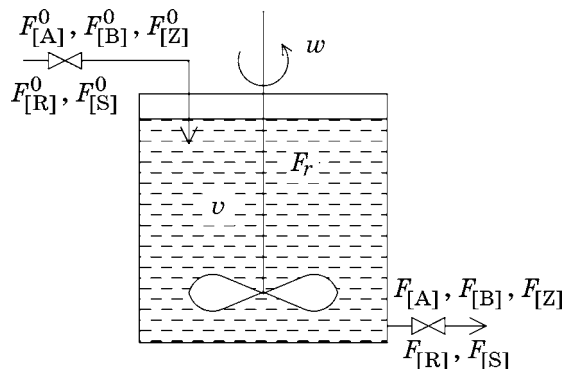
Для разработки модели примем условия непрерывного нейтрального выщелачивания в аппарате с механическим перемешиванием (агитаторе), приведенные в литературных источниках [4, 5]. На смысловой огарок поступает верхний слив кислых сгустителей, содержащий 20–40 г/л серной кислоты и 70–90 г/л цинка в виде растворенного сульфата; соотношение расходов Ж:Т составляет (10–14):1, содержание кислоторастворимого окисленного цинка в огарке 50–60%. Схематично моделируемый аппарат с указанием потоков веществ показан на фиг. 1.

Потоки веществ поступающих в реактор выражаются следующими уравнениями:

$$F_{[\text{A}]}^0 = F_{[\text{A}]} + F_r, \quad (3)$$

$$F_{[\text{B}]}^0 = F_{[\text{B}]} + F_r, \quad (4)$$

$$F_{[\text{R}]} = F_{[\text{R}]}^0 + F_r, \quad (5)$$



Фиг. 1. Схема реактора смешения с потоками веществ на входе и выходе

$$F_{[\text{Z}]} = F_{[\text{Z}]}^0, \quad (6)$$

где  $F_{[\text{A}]}^0, F_{[\text{B}]}^0, F_{[\text{R}]}^0$  — входящие в ячейку потоки веществ [A], [B] и [R] соответственно, моль/с;  $F_{[\text{A}]}, F_{[\text{B}]}, F_{[\text{R}]}$  — выходящие из ячейки потоки указанных веществ, моль/с;  $F_r$  — поток вещества, превращающегося в результате химической реакции;  $F_{[\text{Z}]}^0, F_{[\text{Z}]}$  — поток инертного нерастворимого твердого вещества, кг/с. В силу большого избытка воды в растворе изменение ее количества по реакции (1) не оказывает существенного влияния на показатели процесса. Поэтому поток вещества [S] при моделировании не учитывался, но он может быть легко определен из стехиометрических соотношений реакции (2).

Для моделирования процесса выбран стационарный и непрерывный режим идеального смешения, а реакция (1) протекает без изменения объема. Следовательно, уравнения (3)–(6) можно выразить через концентрации веществ в потоках на входе ( $C_{[\text{A}]}^0, C_{[\text{R}]}^0$ ) и выходе ( $C_{[\text{A}]}, C_{[\text{R}]}$ ):

$$vC_{[\text{A}]}^0 = vC_{[\text{A}]} = r_{\text{LS}}V, \quad (7)$$

$$vG_h^0\gamma_{[\text{B}]}^0 = vG_h\gamma_{[\text{B}]} = r_{\text{LS}}VM_{[\text{B}]}, \quad (8)$$

$$vC_{[\text{R}]} = vC_{[\text{R}]}^0 + r_{\text{LS}}V, \quad (9)$$

$$vG_{[\text{Z}]}^0 = vG_{[\text{Z}]}, \quad (10)$$

где  $v$  — объемная скорость потока на входе и выходе,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;  $V$  — объем реактора,  $\text{м}^3$ ;  $G_h^0, G_h$  — содержание твердого в пульпе во входящем и выходящем потоках,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $G_{[\text{Z}]}^0, G_{[\text{Z}]}$  — содержание нейтрального твердого компонента в пульпе на входе и выходе,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $r_{\text{LS}}$  — скорость реакции, моль/м<sup>3</sup>;  $\gamma_{[\text{B}]}^0, \gamma_{[\text{B}]}$  — содержание реагирующего компонента [B] в твердом на входе и выходе;  $M_{[\text{B}]}$  — молекулярная масса вещества [B].

В общем случае скорость гетерогенной реакции (2) в водной среде описывается дифференциальным уравнением в частных производных, которое учитывает конвективную и молекулярную диффузию, а также скорость химической реакции [2]:

$$\frac{dC_{[A]}}{dt} = D \left[ \frac{\partial^2 C_{[A]}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{[A]}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_{[A]}}{\partial z^2} \right] - \left( \frac{\partial C_{[A]}}{\partial x} w_x + \frac{\partial C_{[A]}}{\partial y} w_y + \frac{\partial C_{[A]}}{\partial z} w_z \right) + r_{[A]}, \quad (11)$$

где  $dC_{[A]}/dt$  — скорость изменения концентрации вещества [A], моль/(с·м<sup>3</sup>);  $D$  — коэффициент молекулярной диффузии;  $\partial^n C_{[A]}/\partial u^n$  — частная производная концентрации  $C_{[A]}$  для порядка  $n$  по координате  $u = x, y, z$  ( $w_u$  — проекция скорости вынужденного движения раствора относительно реакционной поверхности по координате  $u$ ), м/с;  $r_{[A]}$  — скорость реакции по веществу [A], моль/(с·м<sup>3</sup>);  $t$  — время.

В уравнении (11) первое слагаемое выражает зависимость изменения концентрации вещества в результате молекулярной диффузии и представляет собой второй закон Фика [27]. Следующие слагаемые в скобках позволяют учитывать влияние скорости вынужденного движения раствора и частиц твердого, вызванного перемешиванием и конвекцией [2]. Последнее слагаемое в уравнении (11) выражает скорость химической реакции, которая протекает на поверхности частиц.

В промышленных условиях данный процесс требует интенсивного перемешивания [4, 5], следовательно доставка реагентов к реакционной поверхности ограничивается преимущественно скоростью принудительного движения раствора, которая описывается вторым слагаемым в уравнении (11). В обычных производственных условиях имеет место диффузионный контроль процесса [28, 29]. Повышение скорости выщелачивания в результате перемешивания ограничено минимальной толщиной диффузионного слоя вокруг твердой частицы, обусловленной силами смачивания и вязкостью раствора [2, 30]. Ограничивающим фактором скорости реакции становится массопередача реагентов посредством молекулярной диффузии, описываемая первым слагаемым в уравнении (11).

Полное решение уравнения (11) возможно численными методами с преобразовани-

ем дифференциальных уравнений в конечно-разностные [7], при этом аппарат выщелачивания рассматривается как объект с распределенными параметрами. Большое количество итерационных вычислений и множество распределенных параметров делают решение данной задачи весьма громоздким. Поэтому для моделирования была выбрана упрощенная формула скорости  $r_{LS}$  реакции (2), которая содержит основные параметры, влияющие на процесс, и учитывает основные закономерности его протекания [28]. Аппарат выщелачивания при этом рассматривается как объект с сосредоточенными параметрами:

$$r_{LS} = k_{LS} C_{[A]}^{\lambda_{[A]}} s_{[B]}, \quad (12)$$

где  $k_{LS}$  — константа скорости реакции;  $\lambda_{[A]}$  — эмпирический порядок реакции по веществу [A];  $s_{[B]}$  — удельная реакционная поверхность, м<sup>2</sup>/кг.

Исследования кинетики выщелачивания окисленных соединений цинка в растворах серной кислоты [28, 29, 31, 32] показали, что константа скорости реакции (12) зависит от температуры и скорости перемешивания. Влияние температуры на константу скорости химической реакции выражается уравнением Аррениуса [33]:

$$k_T = k_0 \exp(-E_a/RT), \quad (13)$$

где  $k_0$  — эмпирический коэффициент;  $R$  — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);  $T$  — температура в реакторе, К;  $E_a$  — энергия активации, Дж/моль.

В связи с тем, что в работах [28, 31, 32, 34] получены разные функциональные зависимости константы скорости реакции от скорости перемешивания, в нашей работе исследовали два вида уравнений константы скорости:

$$k_{LS} = k_w \exp(-E_a/RT) w^{\lambda_w}, \quad (14)$$

$$k_{LS} = k_w \exp(-E_a/RT) \exp(\lambda_w/w), \quad (15)$$

где  $k_w$ ,  $\lambda_w$  — эмпирические коэффициенты;  $w$  — скорость перемешивания, м/с.

Для определения неизвестных параметров уравнений (14) и (15) проведен регрессионный анализ [35] значений константы скорости реакции растворения оксида цинка, полученных методом вращающегося диска в работе [29]. Данные из этой статьи пос-

Таблица 1

Значения константы скорости реакции (1)  
 $k_{ZnO}$ , 1/(с·м<sup>2</sup>), в зависимости от температуры  
 и скорости перемешивания

| №<br>п.п. | T, К | w, м/с (мин <sup>-1</sup> ) |             |              |
|-----------|------|-----------------------------|-------------|--------------|
|           |      | 0,266 (240)                 | 0,555 (500) | 1,111 (1000) |
| 1         | 321  | 0,0732                      | 0,1034      | 0,1452       |
| 2         | 305  | 0,0488                      | 0,0741      | 0,0998       |
| 3         | 289  | 0,0305                      | 0,0427      | 0,0589       |

ле приведения к единицам СИ указаны в табл. 1.

Значения скорости рассчитывались по средней скорости вращения диска диаметром 30 мм относительно жидкости, соприкасающейся с его поверхностью, на расстоянии радиуса момента инерции от центра вращения (равен 10,61 мм).

Для расчета параметров уравнения регрессии вида  $y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2$  проведено логарифмирование уравнений (14) и (15):

$$\ln(k_{LS}) = \ln(k_w) - E_a/RT + \lambda_w \ln(w), \quad (16)$$

$$\ln(k_{LS}) = \ln(k_w) - E_a/RT + \lambda_w/w, \quad (17)$$

где  $\ln(k_{LS}) = y$ ;  $\ln(k_w) = a_0$ ;  $E_a/R = a_1$ ;  $1/T = x_1$ ;  $\lambda_w = a_2$ ;  $\ln(w) = x_2$  и  $1/w = x_2$ .

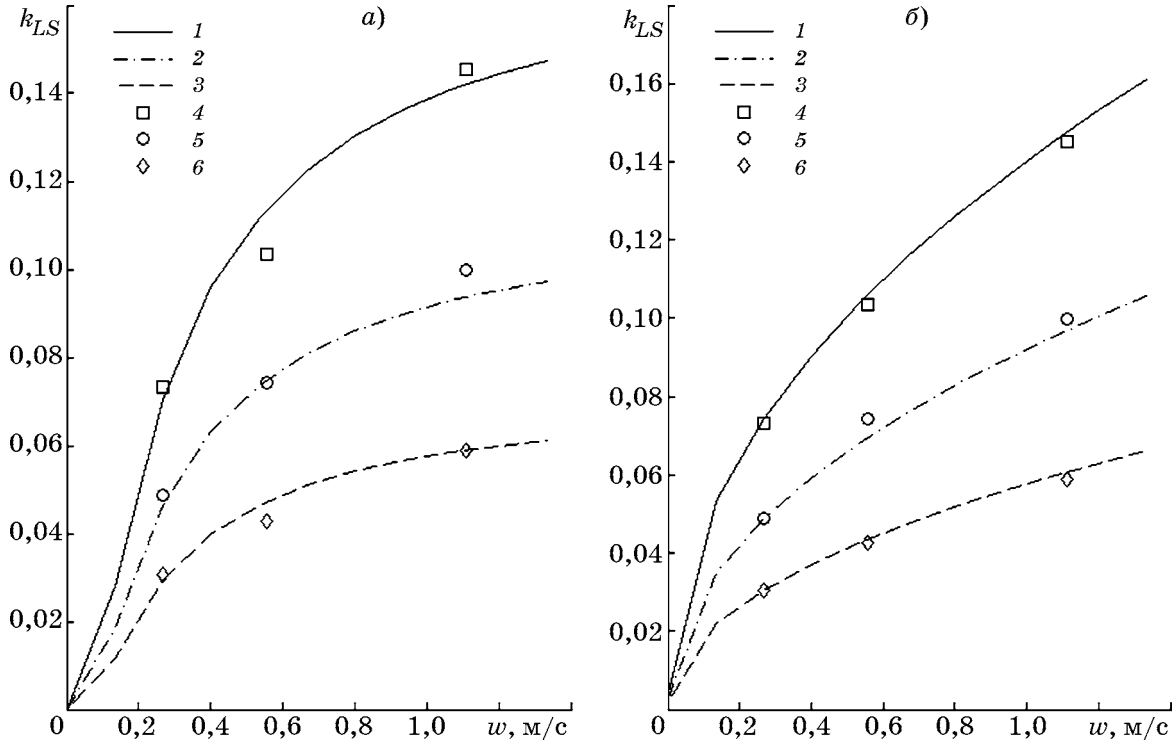
Таблица 2

Расчетные значения параметров  
 уравнений (16) и (17)

| Уравнение | $k_w$ | $E_a$ | $\lambda_w$ | $\delta_k$ |
|-----------|-------|-------|-------------|------------|
| (16)      | 429,1 | 21410 | 0,4807      | 0,0068     |
| (17)      | 497,2 | 21173 | -0,2471     | 0,0138     |

Методом наименьших квадратов [35] определены неизвестные коэффициенты уравнений (16) и (17), значения которых приведены в табл. 2. Расчеты проведены с учетом того, что при нулевой скорости вращения диска в реакторе скорость выщелачивания также стремится к нулю. После подстановки полученных значений коэффициентов в уравнения (16) и (17) получено, что оба уравнения адекватны с уровнем значимости 0,05 и средние квадратические отклонения  $\delta_k$  не превышают допустимых интервалов.

На фиг. 2 приведены кривые зависимости константы скорости от температуры и скорости перемешивания. Видно, что расчетные кривые хорошо аппроксимируют экспериментальные данные, но экспоненциальная зависимость на фиг. 2, а лучше отражает процесс нарастания константы скорости реакции



Фиг. 2. Аппроксимация зависимости константы скорости реакции (1) от температуры и скорости перемешивания по уравнениям: а — (15); б — (14). Кривые 1, 2, 3 рассчитаны соответственно при температурах 321, 305, 289 К. Группы точек 4, 5, 6 — соответствуют выборкам данных в столбцах табл. 1 для скорости перемешивания  $w = 0,266$ ;  $0,555$ ;  $1,111$  м/с.

при малой скорости перемешивания и замедление ее роста при высокой скорости перемешивания. Для дальнейших исследований в результате было выбрано уравнение (15).

Применение уравнения (15) для расчета константы скорости реакции в условиях выщелачивания с механическим или аэрационным перемешиванием (в агитаторе или пачуке [4]) возможно при рассмотрении скорости перемешивания как условного усредненного показателя разницы скоростей движения раствора и частиц твердого вещества. Такая скорость перемешивания является настроечным параметром и в производственных условиях непосредственно связана со скоростью вращения мешалки и другими гидродинамическими факторами.

Параметрическая идентификация уравнения (13) выполнена по экспериментальным данным из статьи [28], полученным при выщелачивании мелкодисперсного оксида цинка в растворе серной кислоты с механическим и вибрационным перемешиванием. Результаты приведены в табл. 3 (Эксп., Расч. — соответственно экспериментальные и расчетные данные).

Оценка поверхности частиц выщелачиваемого материала в работе [28] проводилась подсчетом их числа под микроскопом при допущении, что все частицы приобретают шарообразную форму при выщелачивании. Такой метод оценки позволяет выразить реакционную поверхность через количество частиц в пульпе обобщенным уравнением:

$$s_{\text{ZnO}} = k_s G_{\text{ZnO}}^{\lambda_s}, \quad (18)$$

где  $s_{\text{ZnO}}$  — удельная реакционная поверхность частиц,  $\text{м}^2/\text{кг}$ ;  $k_s$  — эмпирический ко-

эффициент, учитывающий дисперсность частиц;  $\lambda_s$  — коэффициент, учитывающий форму частиц ( $\lambda_s = 0,667$  для шарообразных частиц);  $G_{\text{ZnO}}$  — содержание реагента [В] (оксида цинка) в пульпе,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Реакционная поверхность  $s_{[\text{В}]}$  зависит от количества твердого в пульпе, содержания ценного компонента [В] в твердом, среднего размера и формы частиц согласно следующему уравнению:

$$s_{[\text{В}]} = k_s (G_h \gamma_{[\text{В}]})^{\lambda_{[\text{В}]}} \quad (19)$$

где  $\lambda_{[\text{В}]}$  — эмпирический коэффициент, учитывающий порядок реакции по веществу [В] и форму реакционной поверхности. Для простой бимолекулярной реакции (2) порядок реакции по обоим реагентам равен единице, следовательно с учетом формы реакционной поверхности  $\lambda_{[\text{В}]} = \lambda_s$ .

Подставив в уравнение (12) выражение для реакционной поверхности (19), получим уравнение для скорости реакции (2):

$$r_{LS} = k_{ws} C_{[\text{А}]}^{\lambda_{[\text{А}]}} (G_h \gamma_{[\text{В}]})^{\lambda_s}, \quad (20)$$

где  $k_{ws} = k_{LS} k_s$ .

В уравнении (20) неизвестными переменными являются выходные показатели процесса  $C_{[\text{А}]}$ ,  $\gamma_{[\text{В}]}$  и  $G_h$ . Остальные параметры задаются условиями проведения процесса в технологическом аппарате и определяются методами параметрической идентификации моделей [7, 36].

Для уменьшения числа неизвестных параметров выразим содержание твердого на выходе через содержание реагента [В] с помощью следующих соотношений:

$$G_h = F_h / v, \quad (21)$$

Таблица 3

Расчет параметров уравнения (13)  
при выщелачивании мелкодисперсного материала

| №<br>п.п. | Данные | $k_{\text{ZnO}}$ при температуре $T$ |        |        | $k_0^*$ | $E_a$ | $\delta_k$ |
|-----------|--------|--------------------------------------|--------|--------|---------|-------|------------|
|           |        | 289 К                                | 305 К  | 321 К  |         |       |            |
| 1         | Эксп.  | 0,0817                               | 0,2167 | 0,4116 | 982732  | 39058 | 0,025      |
|           | Расч.  | 0,0850                               | 0,1995 | 0,430  |         |       |            |
| 2         |        | 289 К                                | 303 К  | 323 К  | 22751   | 30724 | 0,0054     |
|           | Эксп.  | 0,0621                               | 0,1181 | 0,2396 |         |       |            |
|           | Расч.  | 0,0632                               | 0,1142 | 0,2431 |         |       |            |

\*  $k_0 = k_w \exp(\lambda_w/w)$  с учетом уравнения (15).

$$F_h = F_{[Z]}/(1 - \gamma_{[B]}), \quad (22)$$

$$F_{[Z]} = \nu G_h^0 (1 - \gamma_{[B]}^0). \quad (23)$$

Из приведенных соотношений последовательной подстановкой (23) в (22) и (22) в (21) получим зависимость содержания твердого компонента на выходе от содержания вещества [B] в твердом:

$$G_h = G_h^0 \frac{1 - \gamma_{[B]}^0}{1 - \gamma_{[B]}}. \quad (24)$$

Подставив выражение (24) в (20), получим уравнение скорости реакции (2), зависящее от двух переменных:  $C_{[A]}$  и  $\gamma_{[B]}$ . Для определения значений этих величин необходимо решить систему из двух нелинейных уравнений (7) и (8). Для удобства применения численного метода необходимо приравнять их нулю:

$$\nu C_{[A]}^0 - \nu C_{[A]} - r_{LS} V = 0, \quad (25)$$

$$\nu G_h^0 \gamma_{[B]}^0 - \nu G_h \gamma_{[B]} - r_{LS} V M_{[B]} = 0. \quad (26)$$

Скорость реакции в этих уравнениях вычисляется по развернутому выражению (20):

$$r_{LS} = k_{ws} \exp(-E_a/RT) \exp(\lambda_w/w) \times \\ \times C_{[A]}^{\lambda_A} (G_h \gamma_{[B]})^{\lambda_s}, \quad (27)$$

здесь  $k_{ws} = k_w k_s$ .

Уравнения (25)–(27) образуют математическую модель процесса выщелачивания. Основываясь на проведенных исследованиях для имитационного моделирования задали следующие параметры уравнения (27):  $\lambda_{[A]} = 1$ ;  $\lambda_s = 0,667$ ;  $\lambda_w = -0,247$ ;  $k_{ws} = 200$ .

Коэффициенты в уравнении скорости реакции могут быть адаптированы для производственных условий: в зависимости от типа реактора, характеристик выщелачиваемого материала, температурных и гидродинамических условий в моделируемом аппарате. Методика определения этих коэффициентов на основе статистических критериев описана в работе [35]. В результате степень адекватности модели повышается до необходимого значения.

**Создание блочно-модульной схемы.** Для решения полученной системы уравнений (25), (26) создана блочно-модульная модель Simulink [37], приведенная на фиг. 3. Модель реализует механизм процесса взаимодействия жидкости и твердого диспергирован-

ного материала в пульпе, позволяет исследовать влияние температуры, скорости перемешивания и скорости подачи реагентов на этот процесс.

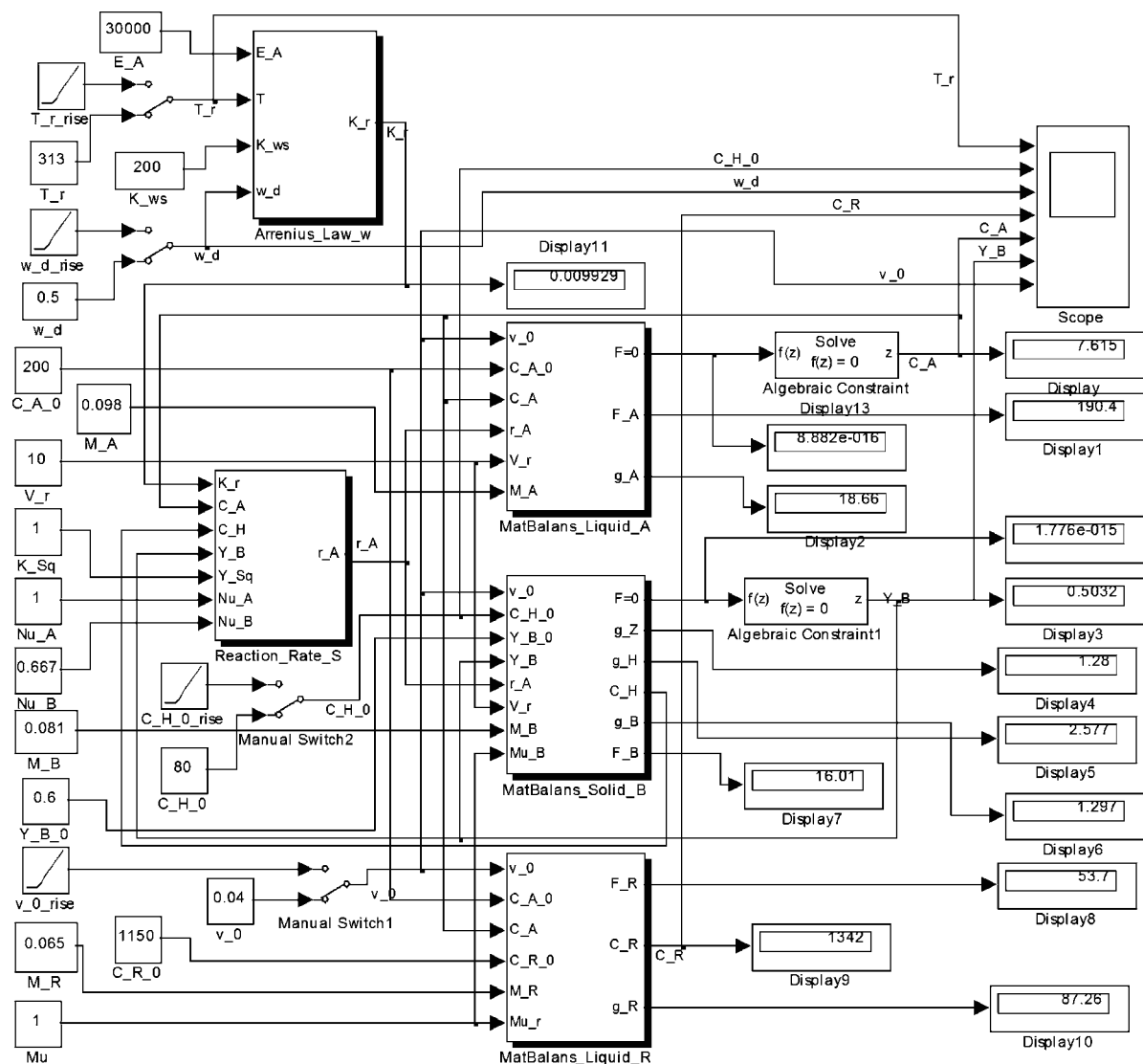
При разработке данной модели были использованы методы блочного моделирования процессов выщелачивания [36, 38, 39]. Модулями в данной схеме являются комбинации блоков, реализующие основные закономерности, представленные в виде уравнений математической модели. Средствами программной среды Simulink каждый модуль преобразуется в подсистему с набором входов и выходов, как это показано на фиг. 3 и в табл. 4.

Блоки, из которых формируются модули и другие элементы схемы, выбираются из библиотек Simulink. Они реализуют математические функции, операции ввода–вывода данных, итерационных вычислений и другие процедуры с данными и переменными модели.

Во входных блоках констант в левой части блочно-модульной схемы задаются значения параметров, которые обрабатываются в модулях, соответствующих уравнениям математической модели. В правой части схемы в блоках «Scope» и «Display» отображаются результаты моделирования и сохраняются данные в память для дальнейшей обработки и построения графиков.

Для изменения влияния факторов скорости потока раствора через реактор и перемешивания установлены блоки переключения «Manual Switch», которые позволяют вручную выбрать стационарный или линейно возрастающий режим изменения таких параметров, как температура реактора «T\_r», скорость перемешивания «w\_d», концентрация твердого на входе «C\_H\_0», скорость подачи раствора «v\_0».

Модули «Reaction\_Rate\_S», «Arrhenius\_Law\_w», «MatBalans\_Liquid\_A», «MatBalans\_Liquid\_B» и «MatBalans\_Liquid\_R» созданы как подсистемы, реализующие соответствующие уравнения модели и вычисляющие ее параметры. Условием правильного решения является равенство нулю уравнений материального баланса, которому соответствуют выходы «F=0» соответствующих модулей. Решение достигается итерационным поиском значений переменных  $C_A$  и  $Y_B$  в блоках «Algebraic Constraint». В результате определяются искомые концентрации [A] в растворе и содержания [B] в твердом.



Фиг. 3. Блочнo-модульная схема в модели Simulink, описывающая механизм взаимодействия по реакции (2) раствора и твердого вещества в реакторе идеального смешения

Таблица 4

Математическое представление элементов блочно-модульной схемы

| № п.п. | Наименование модуля/блока                   | Обозначение в тексте | Обозначение на схеме | Значение     | Единицы измерения        |
|--------|---------------------------------------------|----------------------|----------------------|--------------|--------------------------|
| 1      | Концентрация [A] на входе                   | $C_{[A]}^0$          | C_A_0                | 200          | моль/м <sup>3</sup>      |
| 2      | Объем реактора                              | V                    | V_r                  | 10           | м <sup>3</sup>           |
| 3      | Содержание твердого в пульпе на входе       | $G_h^0$              | C_H_0                | 80           | кг/м <sup>3</sup>        |
| 4      | Содержание [B] в твердом на входе           | $\gamma_{[B]}^0$     | Y_B_0                | 0,6          | доли единицы             |
| 5      | Скорость подачи раствора                    | v                    | v_0                  | [0,01—0,06]* | м <sup>3</sup> /с        |
| 6      | Скорость перемешивания                      | w                    | w_d                  | [0,1—1,2]*   | м/с                      |
| 7      | Скорость реакции                            | уп. (27)             | Reaction_Rate_S      | [...]*       | моль/(с·м <sup>3</sup> ) |
| 8      | Модуль уравнения константы скорости реакции | уп. (15)             | Arrhenius_Law_w      | [0,00993]*   | 1/(с·м <sup>2</sup> )    |
| 9      | Модуль уравнения материального баланса [A]  | уп. (25)             | MatBalans_Liquid_A   | 0            | моль/с                   |
| 10     | Модуль уравнения материального баланса [B]  | уп. (26)             | MatBalans_Liquid_B   | 0            | моль/с                   |
| 11     | Модуль уравнения материального баланса [R]  | уп. (9)              | MatBalans_Liquid_R   | [53,7]       | моль/с                   |

\*Величины с изменяющимися значениями.

В табл. 4 приведены основные параметры этой модели и входящие в нее модули. Основные уравнения математической модели представлены модулями, сформированными в виде подсистем, которые указаны в строках 7—11. Каждый модуль содержит определенное число входов и выходов, а также функционал, соответствующий выражаемому уравнению:

$$Y_i = \Phi_i(X_i, U_i), \quad (28)$$

где  $Y_i$  — вектор выходных показателей  $i$ -го модуля;  $\Phi_i$  — функция (математическая модель)  $i$ -го модуля;  $X_i$  — вектор входных параметров  $i$ -го модуля;  $U_i$  — вектор внутренних параметров;  $i$  — порядковый номер модуля в блочно-модульной схеме ( $i = 1, \dots, m$ ).

**Результаты моделирования.** Результаты моделирования приведены на фиг. 4. На графиках показано изменение концентрации кислоты и содержания оксида цинка в твердом веществе на выходе из реактора при возрастании входных параметров. На входе модели заданы следующие стационарные параметры:  $T = 313$  К;  $E_a = 30$  кДж/моль;  $w = 0,5$  м/с;  $C_{[A]}^0 = 200$  моль/м<sup>3</sup>;  $V = 10$  м<sup>3</sup>;  $G_h^0 = 80$  кг/м<sup>3</sup>;  $\gamma_{[B]}^0 = 0,6$ ;  $v_0 = 40$  л/с;  $C_{[R]}^0 = 1150$  моль/м<sup>3</sup>.

Кривые на фиг. 4, а показывают рост концентрации реагентов с увеличением скорости

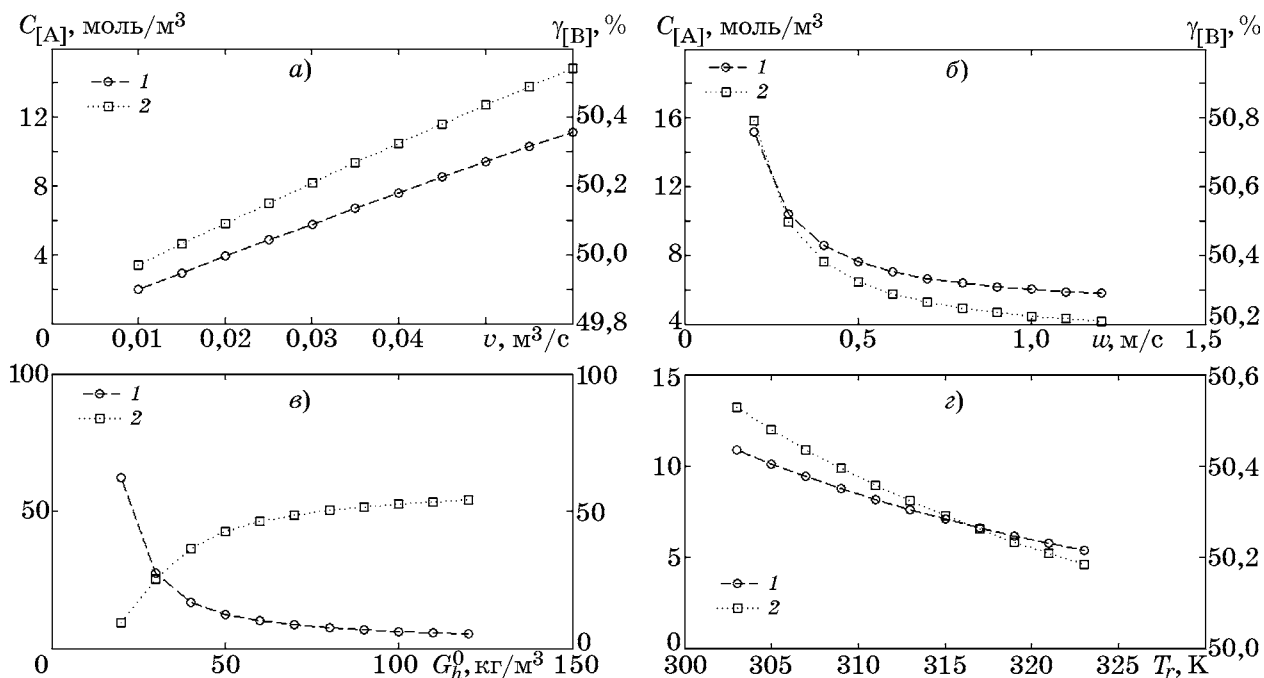
подачи раствора в диапазоне от 0,01 до 0,06 м<sup>3</sup>/с, что очевидно соответствует уменьшению времени пребывания и соответствует показателям моделируемого процесса в производственных условиях.

На фиг. 4, б кривые показывают уменьшение концентрации реагентов на выходе из аппарата при увеличении интенсивности перемешивания. Это происходит в результате более полного протекания реакции выщелачивания (2) при увеличении скорости реакции по уравнению (27).

Кривая на фиг. 4, в свидетельствует об уменьшении концентрации реагента [А] (серная кислота) и увеличении содержания реагента [В] (оксид цинка) в твердом веществе на выходе при увеличении концентрации твердого во входном растворе. Это объясняется избыточным количеством твердого в растворе для протекания химической реакции.

Показанное на фиг. 4, г уменьшение концентрации реагента [А] и содержания реагента [В] в твердом на выходе из реактора при повышении температуры вызвано увеличением скорости растворения согласно уравнению Аррениуса (13).

Анализ графиков на фиг. 4 показывает, что решение модели в изменяющихся условиях соответствует описанному в уравнении



Фиг. 4. Результаты моделирования остаточной концентрация вещества [А] в растворе (кривая 1) и содержание вещества [В] (кривая 2) в зависимости от скорости подачи раствора (а), скорости перемешивания (б), концентрации твердого раствора на входе в реактор (в), температуры реакционной смеси (з)

ях механизма протекания процесса химического взаимодействия раствора и диспергированного твердого материала в реакторе идеального смешения.

**Выводы.** 1. Создана математическая модель, описывающая механизм процесса выщелачивания окисленных материалов с учетом концентрации реагентов и интенсивности перемешивания пульпы.

2. Разработана блочно-модульная схема в модели Simulink, позволяющая выделить основные процессы и параметры в структурированной системе блоков, проводить имитационное моделирование, оценивать и предсказывать влияние разных условий на показатели процесса, проводить оптимизацию технологической системы.

3. Выполнено решение разработанной модели с применением итерационных методов, которое наглядно отражает механизм выщелачивания цинкового огарка в растворе серной кислоты и изменение его показателей в зависимости от условий проведения процесса.

4. Параметры модели могут быть настроены для разных условий проведения процесса с получением высокого уровня адекватности, а также позволяют применять методы нейросетевой адаптации коэффициентов модели в условиях непрерывного получения технологической информации.

5. Разработанная методика блочно-модульного моделирования может быть расширена для некоторых металлургических переделов и позволяет создавать библиотеки блоков для разных технологических процессов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химмельблау, Д.М. Прикладное нелинейное программирование / Д.М. Химмельблау. — М. : Мир, 1985. 536 с.
2. Дудников, Е.Г. Построение математических моделей химико-технологических объектов / Е.Г. Дудников, В.С. Балакирев, В.Н. Кривосунов, А.М. Цирлин. — Л. : Химия, 1970. 312 с.
3. Кафаров, В. Математические основы автоматизированного проектирования химических производств / В. Кафаров, В.П. Мешалкин, В.Л. Перов. — М. : Химия, 1979. 320 с.
4. Баймаков, Ю.В. Электролиз в гидрометаллургии / Ю.В. Баймаков, А.И. Журин ; 2 изд. — М. : Металлургия, 1977. 338 с.
5. Зайцев, В.Я. Металлургия свинца и цинка / В.Я. Зайцев, Е.В. Маргулис. — М. : Металлургия, 1985. 263 с.
6. Гартман, Т.Н. Моделирование химико-технологических процессов. Принципы применения пакетов компьютерной математики : учеб. пособие / Т.Н. Гартман, Д.В. Клущин. — СПб : Лань, 2020. 404 с.
7. Батунер, Л.М. Математические методы в химической технике / Л.М. Батунер, М.Е. Позин. — Л. : Химия, 1971. 824 с.
8. Бояринов, А.И. Методы оптимизации в химической технологии / А.И. Бояринов, В.В. Кафаров. — М. : Химия, 1975. 576 с.
9. Спиринов, Н.А. Математическое моделирование металлургических процессов в АСУТП / Н.А. Спиринов, В.В. Лавров, В.Ю. Рыболовлев, Л.Ю. Гилева, А.В. Краснобаев, В.С. Швыдкий, О.П. Онорин, К.А. Щипанов, К.А. Брыкин ; под ред. Н.А. Спирина. — Екатеринбург : Изд. ООО «УИПЦ», 2014. 558 с.
10. Середа, С.Н. Особенности моделирования химических реакторов в MATLAB / С.Н. Середа // Методы и устройства передачи и обработки информации. 2021. №23. С. 89—94.
11. Corina, M.D. Mathematical modeling and simulation in Matlab/Simulink of processes from iron ore sintering plants / M.D. Corina, G.N. Popa, A. Iagar // Wseas Trans. Systems. 2009. V.8. №1. P.34—43.
12. Khoshnam, F. Development of a dynamic population balance plant simulator for mineral processing circuits / F. Khoshnam, M.R. Khalesi, A.K. Darban, M.J. Zarei // Int. J. Min. & Geo-Eng. 2015. V.49. №1. June. P.143—153.
13. Saldaña, M. Mineral leaching modeling through machine learning algorithms : A review / M. Saldaña, P. Neira, S. Gallegos, E. Salinas-Rodriguez, I. Perez-Rey, N. Toro // Frontiers in Earth Sci. 2022. V.10. №4. P.6.
14. Дьяконов, В.П. MATLAB 6.5 SP1/7/7 SP1/7 SP2 + Simulink 5/6. Инструменты искусственного интеллекта и биоинформатики / В.П. Дьяконов, В.В. Круглов. — М. : Солон-пресс, 2006. 456 с.
15. Бигеев, В.А. Исследование двухстадийного способа переработки пылей и шламов с помощью математических моделей / В.А. Бигеев, А.А. Черняев, А.В. Пантелеев // Вест. МГТУ им. Г.И. Носова. 2014. №3. С.48—51.
16. Трусков, Б.Г. Моделирование кинетики химических превращений : термодинамический подход / Б.Г. Трусков // Вест. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2005. №3. С.26—38.
17. Coetzee, J.W. A dynamic CIP simulation using Matlab Simulink / J.W. Coetzee, H.E. Deist // Computational analysis in hydrometallurgy : 35th annual hydrometallurgy meeting (August 21—24, 2005). — Calgary : Alberta, 2005.
18. Кудасов, А.М. Компьютерное моделирование металлургических процессов в программе AnyLogic / А.М. Кудасов // Наука и современность. 2012. №19—2. P.60—67.
19. Куприяшкин, А.Г. Математические модели металлургических процессов в ANYLOGIC / А.Г. Куприяшкин, Л.И. Петухова // Науч. вест. Арктики. Техн. науки. 2019. №5. С.6—129.
20. Duenas Diez, M. Simulation of a hydrometallurgical leaching reactor modeled as a DAE system / M. Duenas Diez, G. Ausland, M. Fjeld, B. Lie // Modeling, Identification and Control (MIC). 2002. V.23. №04. P.2—28.
21. Козлов, П.А. Исследование поведения цинка и примесей при щелочном выщелачивании цинкодержущего продукта пирометаллургической переработки пылей черной металлургии и фазового состава остатка после выщелачивания / П.А. Козлов, А.М.

- Паньшин, С.А. Якорнов, Д.А. Ивакин // Цв. металлы. 2021. №3.
22. Саблин, А.В. Моделирование процессов седиментации полидисперсных смесей при помощи пакета прикладных программ MATLAB / А.В. Саблин // Наука и производство Урала. 2018. №14. С.63—67.
23. Якорнов, С.А. Современное состояние технологий выщелачивания пылей черной металлургии и продуктов их пирометаллургической переработки (кислотная, аммонийная и щелочная технологии) / С.А. Якорнов, А.М. Панышин, П.А. Козлов, Д.А. Ивакин // Цв. металлы. 2017. №5. С.37—43.
24. Медведев, А.С. Теория гидрометаллургических процессов / А.С. Медведев, Е.В. Богатырева. — М. : Изд. дом МИСиС, 2009. 346 с.
25. Вовнова, Т.М. О методе утилизации отходов заводов ОЦМ / Т.М. Вовнова, А.И. Орехова, С.А. Паюсов // Вест. Уральск. гос. мед. акад. 1999. №8. С.93—94.
26. Романтеев, Ю.П. Металлургия тяжелых цветных металлов : свинец, цинк, кадмий / Ю.П. Романтеев, В.П. Быстров. — М. : Изд. дом МИСиС, 2010. 574 с.
27. Баранов, Д.А. Массообмен / Д.А. Баранов // Большая российская энциклопедия. 2011. Т.19. С.311, 312. — (Электронная версия, 2017).
28. Вишняков, И.А. О скорости растворения оксида цинка в растворах серной кислоты / И.А. Вишняков, А.Д. Погорелый, В.Я. Царенко // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1972. №3. С.56—61.
29. Вишняков, И.А. Исследование кинетики растворения окиси цинка в серной кислоте методом вращающегося диска / И.А. Вишняков, А.Д. Погорелый, В.Я. Царенко // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1972. №4. С.22—27.
30. Франк-Каменецкий, Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д.А. Франк-Каменецкий ; 2-е изд. — М. : Наука, 1967. 492 с.
31. Крестовников, А.Н. Исследование кинетики растворения окиси цинка в серной кислоте / А.Н. Крестовников, Е.А. Давыдовская // Физическая химия. 1936. Т.8. №1. С.77—84.
32. Реутов, Д.С. Изучение кинетики растворения феррита цинка методом вращающегося диска / Д.С. Реутов, Б.Д. Халезов, Л.А. Овчинникова, А.С. Гаврилов // Цв. металлы. 2017. №11. С.12—15.
33. Закгейм, А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов / А.Ю. Закгейм. — М. : Химия, 1982. 288 с.
34. Ньюмен, Д. Электрохимические системы / Д. Ньюмен ; под ред. Ю.А. Чизмаджева. — М. : Мир, 1977. 464 с.
35. Зароченцев, В.М. Методика статистического анализа стационарной кинетической модели ячейки идеального смешения / В.М. Зароченцев, Т.В. Кондратенко, А.К. Макоева // Вест. Воронеж. гос. ун-та инж. технол. 2018. Т.80. №4. С.133—137.
36. Зароченцев, В.М. Динамика реакции в ячейке с идеальным смешением в растворе / В.М. Зароченцев, Т.В. Кондратенко, А.К. Макоева // Инж. вест. Дона. 2018. №2 (49). 66 с.
37. Черных, И.В. SIMULINK — среда создания инженерных приложений / И.В. Черных. — М. : “Диалог-МИФИ”, 2004. 491 с.
38. Зароченцев, В.М. Применение метода блочного моделирования каскада реакторов выщелачивания в среде Matlab / В.М. Зароченцев // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2006. №4. С.61—66.
39. Зароченцев, В.М. Математическое моделирование и оптимизация процесса очистки отработанной масляной смазочно-охлаждающей жидкости / В.М. Зароченцев, Л.А. Воропанова, А.С. Швыдко // Прикладная химия. 2005. Т.78. №11. Р.19.07—19.11.

УДК 669.71.5'3'884

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА ЛИСТОВ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al-Cu-Li В-1480 И В-1481<sup>1</sup>

©2024 г. М.И. Гордеева<sup>1\*</sup>, С.Я. Бецофен<sup>1\*</sup>, А.В. Шалин<sup>1\*</sup>, В.С. Моисеев<sup>1\*</sup>,  
Р. Ву<sup>2\*</sup>, Ю.С. Оглодкова<sup>3\*</sup>, Е.И. Максименко<sup>1\*</sup>, Д.А. Прокопенко<sup>1\*</sup>

<sup>1\*</sup>Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),  
Москва

E-mail: s.betsofen@gmail.com

<sup>2\*</sup>Харбинский инженерный университет, Харбин, Китай

<sup>3\*</sup>НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ, Москва

Поступила в редакцию 20 сентября 2023 г.

После доработки 28 ноября 2023 г. принята к публикации 5 декабря 2023 г.

Исследовано влияние легирующих элементов (Cu, Li) на кристаллографическую текстуру, фазовый состав и величину модуля Юнга листов толщиной 1,4 мм из сплавов В-1480 и В-1481 системы Al-Cu-Li. С использованием оригинального метода количественного фазового анализа, основанного на законе Вегарда и балансе химического и фазового составов, определено содержание интерметаллидных фаз  $\delta'$  ( $\text{Al}_3\text{Li}$ ) и  $T_1$  ( $\text{Al}_2\text{CuLi}$ ) в сплавах. На основе этих данных впервые оценены модули Юнга этих интерметаллидов, которые значительно выше, чем у твердого раствора (~70 ГПа), и составляют 100—120 ГПа. При этом в отличие от прочностных свойств, вклад  $T_1$ -фазы в которые в разы превышает вклад  $\delta'$ -фазы, упругие свойства этих фаз близки. Показано, что в листах сплава В-1480 формируется текстура  $\{110\}<112>$ , обуславливающая максимальное значение модуля Юнга в поперечном направлении листа и минимальное в направлении под углом 45°. В листах сплава В-1481 формируется слабовыраженная многокомпонентная текстура, при этом величина модуля Юнга практически одинакова во всех направлениях листа (долевым, поперечном и под углом 45° относительно направления прокатки).

**Ключевые слова:** сплавы системы Al-Cu-Li; количественный фазовый анализ; модули Юнга  $\delta'$  и  $T_1$ -фаз; текстура; анизотропия модулей Юнга.

Сплавы системы Al-Cu-Li обладают уникальными показателями удельной прочности и жесткости и могут заменить традиционные алюминиевые сплавы в авиации: на каждый 1 мас.% Li приходится снижение плотности сплава на 3% и увеличение модуля Юнга на 5% [1]. Литий единственный легирующий элемент, который увеличивает модуль Юнга алюминия. Некоторые проблемы этих сплавов связаны с высокой анизотропией свойств [2—4]. Тем не менее важно, что при использовании сплавов Al-Li в качестве компонентов слоистых алюмокомпозитов (СИАЛов) помимо существенного выигрыша в весовых характеристиках важ-

ную роль играет значительно более высокая, чем у остальных алюминиевых сплавов, величина модуля Юнга сплавов с литием [5—7]. В работе [8] показано, что повышение модуля Юнга СИАЛов за счет металлического компонента значительно эффективнее, чем повышение модуля Юнга препрега.

Высокий модуль упругости сплавов системы Al-Cu-Li объясняется тем, что они отличаются от всех остальных алюминиевых сплавов повышенным содержанием интерметаллидов (до 20%, в то время как в других сплавах их <10%). В сплавах системы Al-Cu-Li в основном содержатся две интерметаллические фазы:  $\delta'$  ( $\text{Al}_3\text{Li}$ ) и  $T_1$  ( $\text{Al}_2\text{CuLi}$ ). Модуль Юнга интерметаллидов выше, чем у алюминия, но насколько и какой вклад каждого интерметаллида в упругие свойства сплавов — это неизвестно. При

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-49-00098) и Государственного фонда естественных наук Китая (NSFC) (грант № 52261135538).

этом по влиянию на прочность сплавов  $T_1$ -фаза значительно превосходит  $\delta'$ -фазу [9], а по данным [10] упругие свойства  $\delta'$ - и  $T_1$ -фаз близки между собой. В работе [11] на образце сплава 8090 (Al-2,4Li-1,14Cu-0,67Mg) с высокой долей  $\delta'$ -фазы получен наибольший модуль Юнга (82,6 ГПа), хотя это среднепрочный сплав, поскольку в нем практически отсутствует  $T_1$ -фаза.

Таким образом, высокие значения модуля Юнга для сплавов системы Al-Li могут достигаться при наличии в структуре значительной доли интерметаллидной фазы с высоким модулем Юнга. Однако величина этого модуля Юнга неизвестна, хотя такое знание позволило бы прогнозировать упругие свойства сплавов и реализовывать целенаправленный поиск составов сплавов, обеспечивающих максимальный уровень упругих свойств.

Настоящая работа проведена с целью оценки упругих свойств основных интерметаллидных фаз  $Al_2CuLi$  ( $T_1$ -фаза) и  $Al_3Li$  ( $\delta'$ -фаза) в сплавах В-1480 и В-1481 системы Al-Cu-Li.

#### Материалы и методы исследования.

**Материалы исследования.** В качестве материалов использовали листы толщиной 1,4 мм из сплавов системы Al-Cu-Li В-1480 и В-1481 (табл. 1). Листы получали прокаткой в ОАО «КУМЗ» (г. Каменск-Уральский), затем их подвергали термической обработке — закалке с охлаждением в холодной воде, правке и одно- или двухступенчатому искусственному старению. Испытание образцов из Al-Li-сплавов проводилось на испытательной машине Zwick/Roell KAPPA 50DS (Германия), оборудованной датчиком силы с классом точности 0,5 и датчиком измерения деформации makroXtens (Zwick Roell, Германия) с расчетной длиной 50 мм. Скорость перемещения активного захвата на упругом участке составляла 2 мм/мин с последующим переключением на 5 мм/мин после определения условного предела текучести. Величину модуля Юнга оценивали в долевом (Д) направлении прокатки, поперечном

(П) и под углом  $45^\circ$  методом регрессии на прямолинейном участке. Эти величины сопоставляли с количественными обратными полюсными фигурами (ОПФ), полученными для тех же трех направлений.

**Методы исследования.** Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-4,0. Текстуру определяли съемкой ОПФ для  $\alpha$ -твердого раствора, которые получали съемкой сборных образцов с плоскостью съемки, нормальной направлениям Д, П и  $45^\circ$  в плоскости листа, в  $CuK_\alpha$ -излучении с использованием нормированных значений полюсных плотностей:

$$P_i = n \frac{I_i / R_i}{\sum_{i=1}^n (I_i / R_i)}, \quad (1)$$

где  $n$  — число рефлексов;  $I_i, R_i$  — интенсивности рефлексов  $i = hkl$  соответственно текстурированного и бестекстурного образцов.

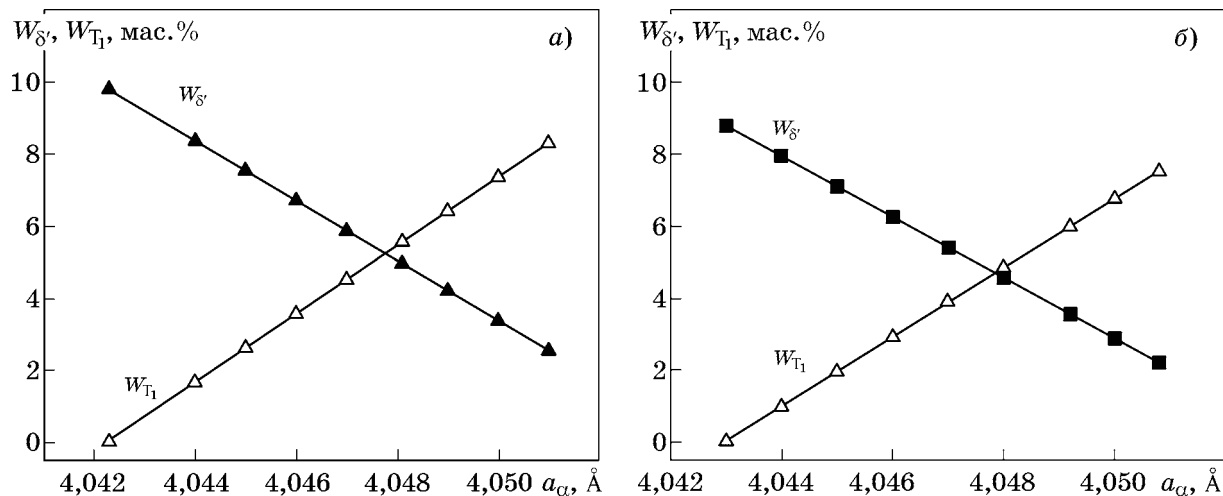
В работе [12] развита методика количественного фазового анализа (КФА) для сплавов системы Al-Cu-Li, основанная на измерении периода решетки  $\alpha$ -твердого раствора, оценке состава твердого раствора с помощью закона Вегарда и определении массовой доли интерметаллидных фаз  $T_1(Al_2CuLi)$  и  $\delta'(Al_3Li)$  с помощью уравнений баланса химического и фазового составов. На фиг. 1 видно, как изменяется количество интерметаллидных  $T_1$ - и  $\delta'$ -фаз в зависимости от измеренного периода решетки твердого раствора для каждого из двух сплавов. Построенные с помощью методики КФА зависимости четко коррелируют с составом сплавов. Количество  $\delta'$ -фазы ( $Al_3Li$ ) пропорционально содержанию лития в сплаве, а количество  $T_1$ -фазы ( $Al_2CuLi$ ) коррелирует с содержанием меди.

**Результаты исследований и их обсуждение.** *Текстуры и анизотропия модуля Юнга сплавов В-1480 и В-1481.* Определение текстуры методом ОПФ дает количественную информацию об объемных долях всех ориентировок, которые соответствуют рефлексам, полученным на экспериментальных рентгенограммах. Это дает возможность вычислить величину модуля Юнга для  $\alpha$ -твердого раствора сплавов в соответствующем направлении листа с помощью суммирования произведений нормированной полюсной плотности ( $P_i^{Д(45^\circ, П)}$ ) на модуль Юнга ( $E_i$ ) для данной ориентации (табл. 2):

Таблица 1

Химический состав, мас.%, сплавов В-1480 и В-1481 (остальное алюминий)

| Сплав  | Cu    | Li    | Mg   | Ag    |
|--------|-------|-------|------|-------|
| В-1480 | 3,619 | 1,115 | 0,39 | 0,226 |
| В-1481 | 3,240 | 1,050 | 0,32 | 0,254 |



Фиг. 1. Соотношения массовых долей  $T_1$ - и  $\delta'$ -фаз в сплавах В-1480 (а) и В-1481 (б), определенных по методике КФА, в зависимости от параметра решетки твердого раствора

Таблица 2

Полюсные плотности рефлексов ( $hkl$ ) для ОПФ в направлениях Д,  $45^\circ$  и П листов сплавов В-1480 и В-1481

| Сплав: направление | Полюсная плотность $P_{hkl}$ рефлексов ( $hkl$ ) |       |       |       |       |       |       |
|--------------------|--------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                    | (111)                                            | (200) | (220) | (311) | (331) | (420) | (422) |
|                    | Модуль Юнга $E_{hkl}$ , ГПа                      |       |       |       |       |       |       |
|                    | 76,1                                             | 63,7  | 72,6  | 69,0  | 73,6  | 69,1  | 72,6  |
| В-1480: Д          | 0,26                                             | 0,13  | 0,12  | 0,17  | 0,27  | 0,19  | 5,86  |
| 45°                | 0,18                                             | 2,52  | 0,14  | 0,39  | 1,98  | 1,26  | 0,52  |
| П                  | 2,82                                             | 0,28  | 1,86  | 0,26  | 0,56  | 0,40  | 0,82  |
| В-1481: Д          | 0,18                                             | 2,54  | 1,14  | 0,50  | 1,12  | 0,69  | 0,84  |
| 45°                | 0,37                                             | 0,57  | 0,91  | 1,08  | 1,03  | 2,08  | 0,97  |
| П                  | 0,42                                             | 0,57  | 1,04  | 0,52  | 1,34  | 1,58  | 1,54  |

$$E_{D(45^\circ, \Pi)} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n P_i^{D(45^\circ, \Pi)} E_i, \quad (2)$$

где  $i = hkl$ ;  $n$  — число рефлексов на ОПФ ( $n = 7$ ).

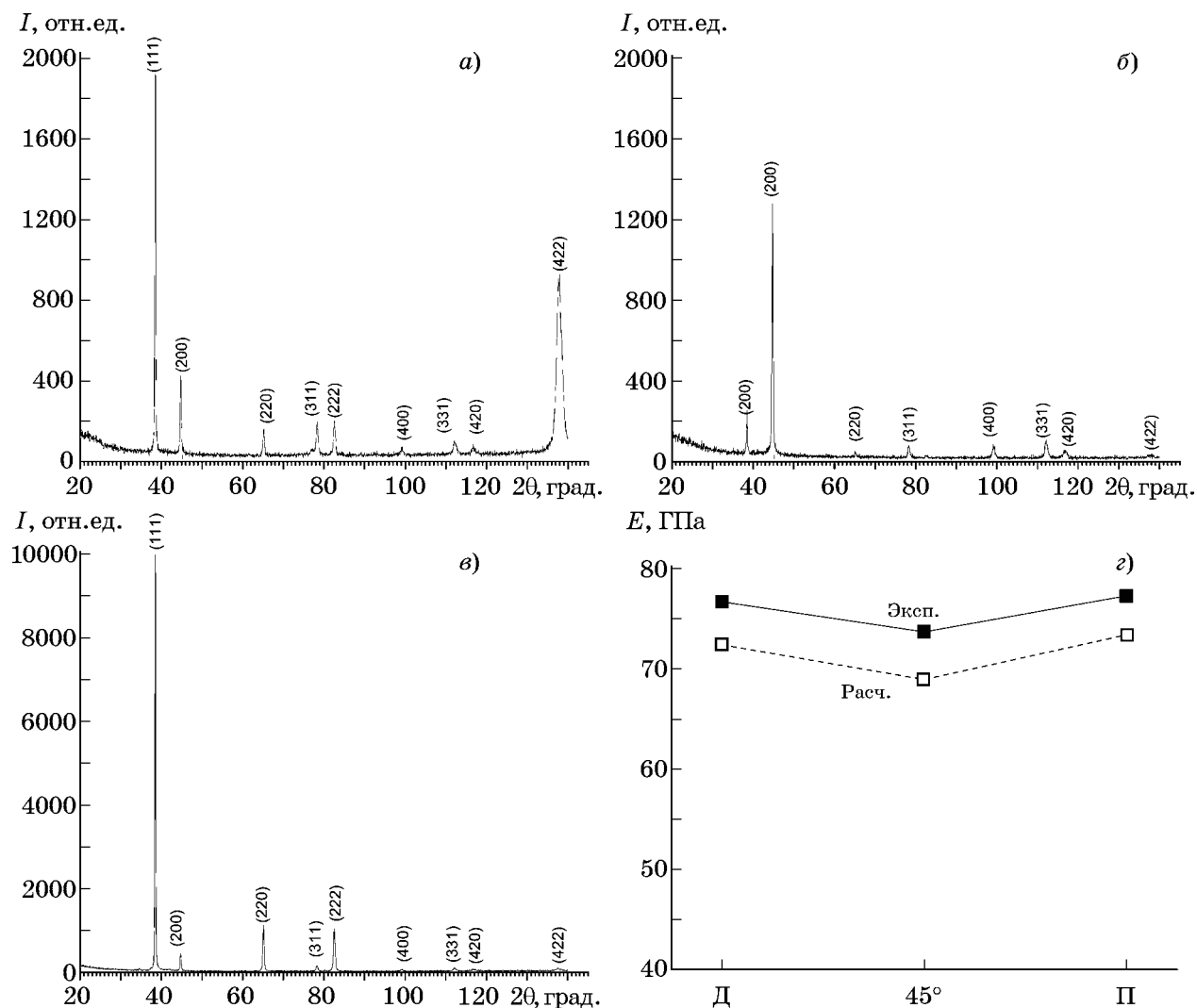
Оценивали также усредненную величину модуля Юнга, используя известное соотношение для оценки усредненного для листовых материалов коэффициента Ланкфорда:

$$E_{cp} = (E_D + 2E_{45^\circ} + E_\Pi)/4. \quad (3)$$

На фиг. 2 приведены рентгенограммы в сечениях листа сплава 1480 толщиной 1,4 мм, для получения которых вели съемку наборных образцов с плоскостью съемки, нормальной к направлениям Д,  $45^\circ$  и П в плоскости листа. Интенсивности рефлексов на этих рентгенограммах соответствуют текстуре

{110}<112> (текстура «латуни», или «Br-texture»). Идентификация текстуры с помощью съемки наборных образцов с плоскостью съемки, нормальной плоскости листа, позволяет получить усредненные по сечению листа ОПФ, которые дают возможность рассчитывать анизотропию модулей Юнга и учитывать неоднородность фазового состава, обусловленную ориентационной зависимостью распада твердого раствора при термической обработке.

По существу для решения поставленных задач нет необходимости идентифицировать тип текстуры листов, поскольку необходимы только величины полюсных плотностей в трех направлениях листа, которые приведены в табл. 2 для двух сплавов. Из данных табл. 2 следует, что листы сплава В-1480 об-



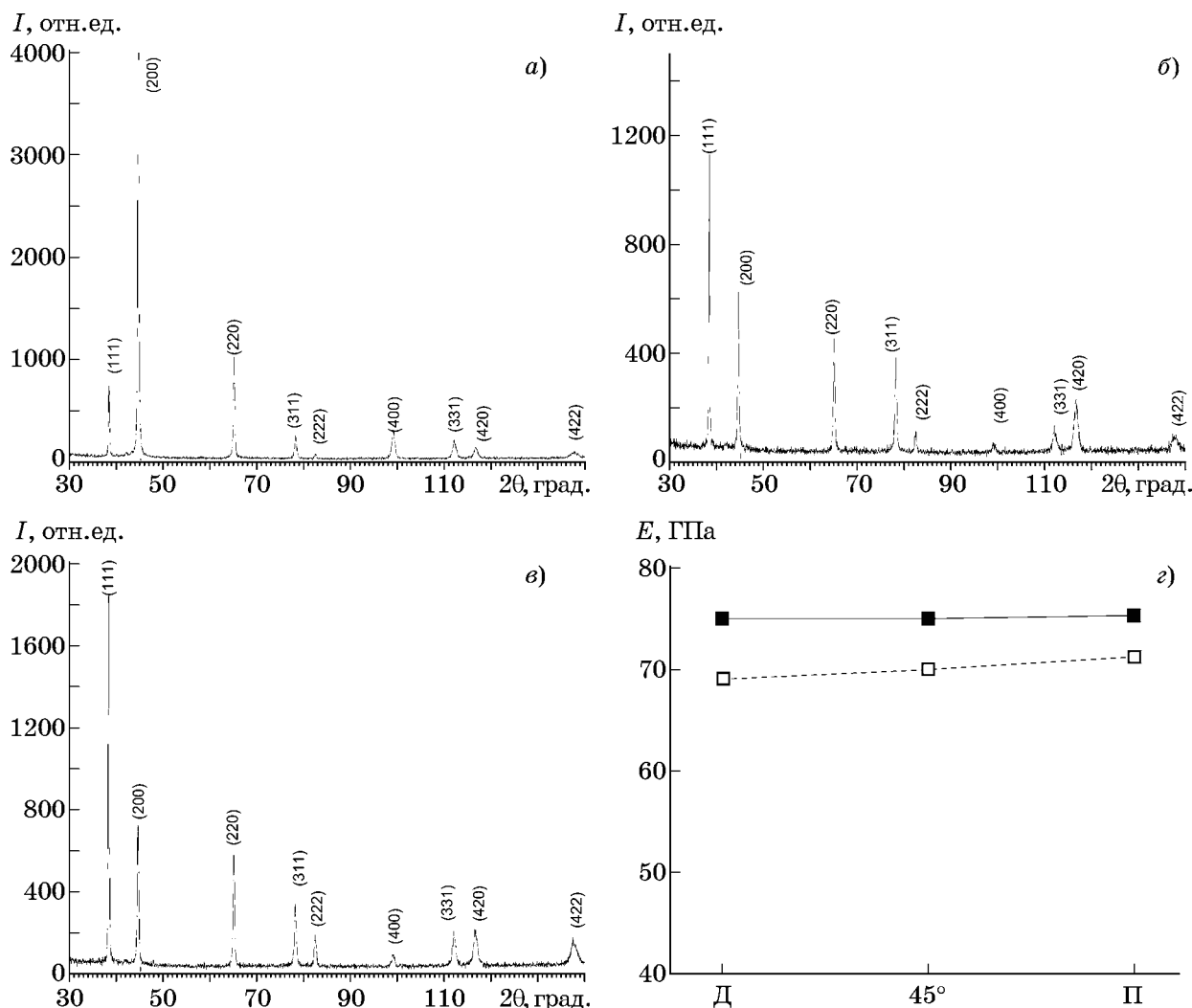
Фиг. 2. Рентгенограммы для сечений, нормальных направлениям Д (а), 45° (б) и П (в), и величины модуля Юнга, измеренные в этих же направлениях (г) для листа сплава В-1480 толщиной 1,4 мм

ладают текстурой  $\{110\}\langle 112 \rangle$ , для которой характерно наличие текстурного максимума (422) на рентгенограмме для направления Д (см. фиг. 2, а), максимума (111) на рентгенограмме для направления П (см. фиг. 2, в) и максимума (200) на рентгенограмме для направления 45° (фиг. 2, б). В табл. 2 этим текстурным максимумам соответствуют повышенные значения полюсных плотностей для соответствующих рефлексов. Для направления 45° на ОПФ кроме текстурного максимума (200) для текстуры  $\{110\}\langle 112 \rangle$  присутствуют дополнительные два максимума (420) и (331).

На фиг. 2, г приведены данные по модулю Юнга в трех направлениях листа сплава В-1480. Максимальную величину модуля Юнга в направлении П легко объяснить тем, что в этом случае максимальная полюсная

плотность соответствует направлению  $\langle 111 \rangle$ , которое характеризуется максимальным модулем Юнга (76,1 ГПа, см. табл. 2). В направлении Д максимальная полюсная плотность соответствует направлению  $\langle 112 \rangle$  (см. фиг. 2, а), которое характеризуется средней величиной модуля Юнга (72,6 ГПа). В направлении 45° повышенную полюсную плотность имеют несколько направлений, которые характеризуются средними и низкими значениями модуля Юнга от 63,7 до 72,6 ГПа (см. табл. 2). Поэтому значения модуля Юнга в направлении 45° минимальны (см. фиг. 2, г).

Сплав В-1481 характеризуется слабо выраженной многокомпонентной текстурой (см. табл. 2, фиг. 3, а—г), чему соответствует отсутствие анизотропии упругих модулей для листов этого сплава (см. фиг. 3, г).



Фиг. 3. Рентгенограммы для сечений, нормальных направлениям Д (а),  $45^\circ$  (б) и  $\Pi$  (в), и величины модуля Юнга, измеренные в этих же направлениях (г) для листа сплава В-1481 толщиной 1,4 мм

**Фазовый состав и величина модуля Юнга для  $T_1$ - и  $\delta'$ -фаз.** Количество интерметаллидных фаз в сплавах рассчитывали по методике КФА [12] на основании определения периодов решетки. При этом учитывали, что неодинаковый уровень запасенной энергии деформации зерен разных ориентаций приводит к ориентационной зависимости распада твердого раствора, что обуславливает вариации периодов решетки, рассчитанных для разных рефлексов. В этой связи при оценке состава твердого раствора и количества интерметаллидных фаз проводили усреднение периодов решетки по всем ориентировкам с учетом относительной доли зерен каждой из этих ориентировок, т.е. их полюсной плотности (см. табл. 2). Такое усреднение осуществляли для каждого направления в листе и окончательную среднюю ве-

личину периода решетки ( $a_{\text{сплав}}^{\text{ср}}$ ) для каждого сплава получали аналогично усреднению измеренных в тех же трех направлениях модулей упругости по соотношению (3):

$$a_{\text{Д}(45^\circ, \Pi)} = \frac{1}{n} \sum_i^n a_{\text{Д}(45^\circ, \Pi)}^i P_{\text{Д}(45^\circ, \Pi)}^i, \quad (4)$$

$$a_{\text{сплав}}^{\text{ср}} = (a_{\text{Д}} + 2a_{45^\circ} + a_{\Pi}) / 4, \quad (5)$$

где  $P_{\text{Д}(45^\circ, \Pi)}^i$ ,  $a_{\text{Д}(45^\circ, \Pi)}^i$  — соответственно полюсные плотности и периоды решетки  $\alpha$ -твердого раствора, рассчитанные для  $i$ -го рефлекса ( $i = hkl$ ) из рентгенограммы, полученной для сечения, нормального Д ( $45^\circ$ ,  $\Pi$ ).

В табл. 3 приведена схема расчета усредненных с учетом текстуры значений периодов решетки  $\alpha$ -твердого раствора ( $a_{\text{Д}(45^\circ, \Pi)}$ ) для сечений, нормальных Д ( $45^\circ$ ,  $\Pi$ ) в соот-

Таблица 3

**Значения периода решетки\* и массовых долей  $\delta'$ - и  $T_1$ -фаз,  
а также средние экспериментальные и расчетные значения модуля Юнга  
для сплавов В-1480 и В-1481**

| Сплав: направление | $a_{Д,45^\circ,П}$ | $a_{ср}$ | $W_{\delta'}$ | $W_{T_1}$ | $E_{ср}^{эксп}$ | $E_{ср}^{расч}$ |
|--------------------|--------------------|----------|---------------|-----------|-----------------|-----------------|
|                    | Å                  |          | мас. %        |           | ГПа             |                 |
| В-1480: Д          | 4,0476             | 4,0481   | 5,0           | 5,6       | 75,3            | 70,9            |
| 45°                | 4,0485             |          |               |           |                 |                 |
| П                  | 4,0480             |          |               |           |                 |                 |
| В-1481: Д          | 4,0489             | 4,0489   | 3,8           | 5,7       | 75,1            | 70,0            |
| 45°                | —                  |          |               |           |                 |                 |
| П                  | 4,0489             |          |               |           |                 |                 |

\*Для приведения внесистемных данных в ангстремах к СИ использовать коэффициент пересчета  $1 \text{ Å} = 0,1 \text{ нм}$ .

ветствии с соотношением (4) и средних значений периодов решетки ( $a_{ср}^{ср}$ ), вычисленных в соответствии с соотношением (5). Результаты такого усреднения периодов решетки приведены для каждого из двух сплавов наряду с рассчитанными по методике КФА массовыми долями  $\delta'$ - и  $T_1$ -фаз в этих сплавах. Кроме того, в табл. 3 приведены средние экспериментальные ( $E_{ср}^{эксп}$ ) и рассчитанные ( $E_{ср}^{расч}$ ) с учетом текстуры значения модулей Юнга для сплавов В-1480 и В-1481.

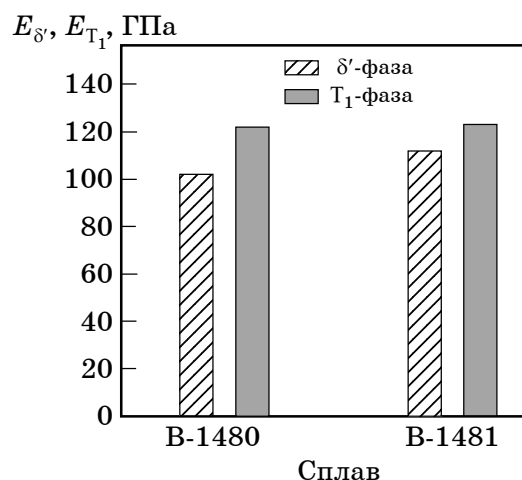
Такой достаточно сложный способ оценки периодов решетки  $\alpha$ -твердого раствора обусловлен тем, что от точности этой оценки зависит точность определения фазового состава методом КФА. Неоднородность по сечению листа напряженно-деформированного состояния и неравномерный уровень запасенной энергии деформации зерен разных ориентаций приводит к необходимости усреднения величин периодов решетки по сечению листа с помощью использования наборных образцов и количественной оценки текстуры в трех направлениях листа.

Вычисления модуля Юнга по уравнению (3) с учетом текстуры (пунктирные линии на фиг. 2,  $z$  и 3,  $z$ ) показали, что расчетные значения модулей Юнга существенно ниже экспериментальных, их средние величины для сплавов В-1480 и В-1481 (табл. 3) различаются соответственно на 4,4 и 5,1 ГПа. Эта разница обусловлена наличием интерметаллидных фаз, величины модулей Юнга которых превышают значения модуля Юнга  $\alpha$ -твердого раствора алюминия. Поскольку

нам известны массовые доли интерметаллидных фаз в каждом из сплавов, можно, исходя из разницы экспериментальных значений модулей Юнга для сплавов и рассчитанных значений для  $\alpha$ -твердого раствора, оценить величины модулей Юнга интерметаллидов. Исходя из правила аддитивности, получим:

$$E_{ср}^{эксп} = E_{ср}^{расч}W_{\alpha} + E_{\delta'}W_{\delta'} + E_{T_1}W_{T_1})/100. \quad (6)$$

Значения модулей Юнга для интерметаллидов ( $E_{\delta'}$ ,  $E_{T_1}$ ) находили с помощью минимизации разницы экспериментальных и расчетных значений модулей Юнга. Результаты расчетов приведены на фиг. 4. Сведения о модулях Юнга интерметаллидов в сплавах с литьем отсутствуют, тем не менее повышенные упругие свойства этих сплавов по



Фиг. 4. Величины модулей Юнга для интерметаллидных  $\delta'$ - и  $T_1$ -фаз в сплавах В-1480 и В-1481

сравнению с другими алюминиевыми сплавами связывают с большим количеством интерметаллидов в этих сплавах, обладающих более высокими значениями модулей Юнга по сравнению с твердым раствором алюминия. Согласно соотношению (2) модуль Юнга бестекстурного алюминия равен 71,0 ГПа, при этом значения модуля Юнга для  $\delta'$ - и  $T_1$ -фаз составляют 101 и 122 ГПа для сплава В-1480, а также 115 и 123 ГПа для сплава В-1481 соответственно. Эти результаты подтверждают мнение, выдвинутое в работе [10], что в отличие от прочностных свойств, которые у  $T_1$ -фазы в разы выше, чем у  $\delta'$ -фазы, упругие свойства этих фаз близки.

**Выводы.** 1. В листах сплава В-1480 системы Al-Cu-Li формируется текстура  $\{110\}<112>$  типа «латуни», обуславливающая анизотропию модуля упругости: максимальное значение в поперечном направлении листа и минимальное в направлении под углом  $45^\circ$ .

2. В листах сплава В-1481 формируется слабовыраженная многокомпонентная текстура, при этом величины модуля Юнга в этом листе в долевом, поперечном направлениях и в направлении под углом  $45^\circ$  практически не различаются.

3. На основе оценки методом количественного фазового анализа (КФА) массовой доли интерметаллидных фаз в сплавах и разницы экспериментальных значений модуля Юнга сплавов и расчетных значений для твердого раствора оценены величины модуля Юнга интерметаллидов, которые составили для сплавов В-1480 и В-1481 соответственно 101 и 115 ГПа для  $\delta'$ -фазы, а также 122 и 123 ГПа для  $T_1$ -фазы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lynch, S.P.* Fracture toughness and fracture modes of aerospace aluminum–lithium alloys / S.P. Lynch, R.J.H. Wanhill, R.T. Byrnes, G.H. Bray // *Aluminum-Lithium Alloys. Processing, Properties and Applications* Ch. 13. — Elsevier Inc., 2014. P.416—456.
2. *Abd el-Aty, A.* Strengthening mechanisms, deformation behavior, and anisotropic mechanical properties of Al-Li alloys : A review / A. abd el-Aty, Yong X., Guo X., Zhang S.-H., Ma Y., Chen D. // *J. Adv. Res.* 2018. V.10. P.49—67.
3. *Wu, C.H.* Origin and effect of anisotropy in creep aging behavior of Al-Cu-Li alloy / Wu C.H., Li H., Lei C., Zhang D., Bian T.J., Zhang L.W. // *J. Mater. Res. Technol.* 2023. V.26. P.3368—3382.
4. *Hajjioui, E.A.* A review of manufacturing processes, mechanical properties and precipitations for aluminum lithium alloys used in aeronautic applications / E.A. Hajjioui, K. Bouchaâla, M. Faqir, E. Essadiqi // *Heliyon.* 2023. V.9. Art.12565.
5. *Каблов, Е.Н.* Новый класс слоистых алюмокомпозитов на основе алюминий-литиевого сплава 1441 с пониженной плотностью / Е.Н. Каблов, В.В. Антипов, О.Г. Сенаторова, Н.Ф. Лукина // *Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение.* 2011. №2. С.174—183.
6. *Шестов, В.В.* Конструкционные слоистые алюмокомпозиты 1441-СИАЛ / В.В. Шестов, В.В. Антипов, О.Г. Сенаторова, В.В. Сидельников // *Мир. МАТ.* 2013. №9 (699). С.28—31.
7. *Антипов, В.В.* Слоистые гибридные материалы на основе листов из алюминий-литиевых сплавов / В.В. Антипов, Н.Ю. Серебренникова, В.В. Шестов, В.В. Сидельников // *Авиац. матер. и технол.* 2017. №5. С.212—224.
8. *Chang, P.-Y.* Modeling of fatigue crack growth in notched fiber metal laminates / Chang P.-Y., Yang J.-M. // *Intern. J. Fatig.* 2008. V.30. P.2165—2174.
9. *Бецофен, С.Я.* Исследование фазового состава, текстуры и анизотропии свойств листов из сплавов системы Al-Cu-Li-Mg / С.Я. Бецофен, В.В. Антипов, Н.Ю. Серебренникова, М.И. Долгова, Ю.А. Кабанова // *Деформация и разрушение материалов.* 2017. №1. С.24—30.
10. *Ашмарин, А.А.* Исследование влияния фазового состава на термическое расширение и механические свойства Al-Cu-Li сплавов / А.А. Ашмарин, М.И. Гордеева, С.Я. Бецофен, А.А. Лозован, Р. Ву, С.С. Александрова, А.А. Селиванов, А.Н. Быкадоров, Д.А. Прокопенко // *Изв. вузов. Цв. металлургия.* 2023. Т.29. №5. С.57—68.
11. *Sang Yoon Parka.* Effects of surface pre-treatment and void content on GLARE laminate process characteristics / Sang Yoon Parka, Won Jong Choi, Heung Soap Choi, Hyuk Kwon // *J. Mater. Proc. Technol.* 2010. V.210. P.1008—1016.
12. *Бецофен, С.Я.* Закономерности влияния состава сплавов Al-Li на количественное соотношение  $\delta'$ (Al<sub>3</sub>Li)-,  $S_1$ (Al<sub>2</sub>MgLi)- и  $T_1$ (Al<sub>2</sub>CuLi)-фаз / С.Я. Бецофен, В.В. Антипов, И.А. Грушин, М.И. Князев, Л.Б. Хохлатова, А.А. Алексеев // *Металлы.* 2015. №1. С.59—66.

УДК 621.762: 537.523.4

## ХАРАКТЕРИСТИКА Ti-Zr-ПОКРЫТИЯ НА ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ Ti6Al4V<sup>1</sup>

©2024 г. А.А. Бурков, М.А. Кулик, А.Ю. Быцур

*Хабаровский Федеральный исследовательский центр Дальневосточного отделения РАН  
(ХФИЦ ДВО РАН), Институт Материаловедения ДВО РАН обособленное подразделение  
ХФИЦ ДВО РАН, Хабаровск  
E-mail: marijka80@mail.ru.*

*Поступила в редакцию 7 августа 2023 г.*

*После доработки 25 октября 2023 г. принята к публикации 10 ноября 2023 г.*

Впервые Ti-Zr-покрытия были приготовлены путем электроискровой обработки титанового сплава Ti6Al4V в анодной смеси титановых гранул с добавлением 2, 4 и 6 об.% порошка циркония. Структура покрытий исследовалась методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии. Материал покрытий представляет собой твердый раствор  $\alpha$ -(Ti-Zr). При повышении содержания циркониевого порошка в анодной смеси с 2 до 6 об.% содержание циркония в покрытии возрастало с 23,5 до 34,2 ат.%. При этом по глубине покрытия его содержание было равномерным. Коррозионные свойства образцов с покрытиями исследовались методами потенциодинамической поляризации и спектроскопии электрохимического импеданса в 3,5%-ном водном растворе NaCl. Испытание на циклическую жаростойкость проводилось при температуре 900 °C в течение 100 ч. Показано, что применение Ti-Zr-покрытий позволяет снизить скорость коррозии титанового сплава Ti6Al4V до 4,3 раз и повысить его жаростойкость до 1,84 раза. При увеличении содержания циркония в покрытии микротвердость Ti-Zr-покрытий монотонно возрастала от 4,68 до 6,39 ГПа, коэффициент трения повышался от 0,71 до 0,81, а износ покрытий монотонно снижался с  $11,98 \cdot 10^{-5}$  до  $7,35 \cdot 10^{-5}$  мм<sup>3</sup>/(Н·м).

*Ключевые слова:* Ti-Zr-покрытие; сплав Ti6Al4V; электроискровое легирование; коррозия; жаростойкость; твердость; износ.

Титановые сплавы широко используются в аэрокосмической, судостроительной, машиностроительной, химической и биомедицинской отраслях благодаря уникальному сочетанию таких характеристик, как низкая плотность, высокая удельная прочность, коррозионная стойкость, химическая инертность и биосовместимость [1—3]. Так, в течение длительного периода приоритетным для клинически сложных ситуаций в имплантологии считался сплав Ti6Al4V в основном из-за его улучшенных механических характеристик. В то же время известно, что в процессе эксплуатации ионы сплава и частицы его износа могут играть решающую роль в стимуляции периимплантатного воспаления и остеолiza [4]. Таким образом, идеальный материал для имплантации должен обладать

высокими износостойкостью и химической инертностью, чтобы избежать выделения частиц и ионов металлов в организм человека. В последнее время сплавы Ti-Zr рассматриваются в качестве защитных покрытий на имплантатах из-за их биосовместимости, привлекательных механических и антикоррозионных характеристик [5]: Ti-Zr-покрытия показали повышенные коррозионную стойкость, износостойкость и снижение доли высвобождающихся ионов из титанового сплава [6]. Кроме того, выявлено благотворное влияние циркония, используемого в качестве легирующего элемента: ослабляется способность живого организма к образованию фосфата кальция, что можно применить к внутренним фиксаторам, используемым в костном мозге, чтобы избежать ассимиляции с костью, поскольку кость иногда повторно ломается при извлечении устройств, состоящих из титанового сплава [7]. В настоящее время известны следующие способы нанесе-

<sup>1</sup>Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № 075-01108-23-01.

Состав АС для осаждения покрытий на образцах

| Образец | Содержание в АС, об. % |            |
|---------|------------------------|------------|
|         | титановые гранулы      | порошок Zr |
| Z2      | 98                     | 2          |
| Z4      | 96                     | 4          |
| Z6      | 94                     | 6          |

ния Ti-Zr-покрытий на титановые сплавы: гальваническими методами [8], лазерной наплавкой [9], электровзрывным напылением [10] и электроискровым легированием (ЭИЛ) [11].

Технология ЭИЛ хорошо себя зарекомендовала для осаждения металлических покрытий на титановые сплавы [12, 13]. Ее применение позволяет создавать покрытия с высокой адгезией к титановой подложке благодаря конвективному перемешиванию металлов в условиях многократного импульсного воздействия низковольтных электрических разрядов [14, 15]. Известно, что методом ЭИЛ получено Ti-Zr-покрытие на титановом сплаве Ti6Al4V с использованием циркониевого электрода [11]. Однако при этом не исследованы состав, коррозионные и трибологические свойства модифицированной поверхности. Ранее нами была разработана методика автоматизированного ЭИЛ нелокализованным электродом (ЭИЛНЭ), в которой вместо жестко закрепленного электрода в виде стержня используются помещенные в металлические контейнеры анодные смеси (АС), состоящие из гранул диаметром от 2 мм [16]. Методика ЭИЛНЭ хорошо подходит для осаждения Ti-Zr-покрытий при использовании АС из титановых гранул с добавлением порошка циркония.

В данной работе исследовались состав, коррозионные и трибологические свойства Ti-Zr-покрытий на титановом сплаве Ti6Al4V, приготовленных методом ЭИЛНЭ, в зависимости от содержания циркония в АС.

**Материалы и методика исследования.** В качестве АС использовали титановые гранулы диаметром 4 мм и порошок электролитического циркония (ТУ 95-259-88) чистотой не менее 99,5%. Исходный порошок циркония был разделен на фракции с помощью приемов для ситового анализа. В работе использовалась фракция частиц 63—125 мкм, содержание порошковой фракции в АС варьировали от 2 до 6 об.% (табл. 1). Титановые гранулы из сплава BT1-00 имели форму цилиндра ( $d = 4 \pm 0,1$ ;  $h = 4 \pm 0,5$  мм). Подложка (катод) была изготовлена также в форме цилиндра ( $d = 12 \pm 0,1$ ;  $h = 10 \pm 0,5$  мм) из титанового сплава Ti6Al4V. Шероховатость  $Ra$  торцевой поверхности подложки составляла  $0,753 \pm 0,09$  мкм.

Схема установки для осаждения покрытий нелокализованным анодом с добавлени-

ем порошка подробно описана в работе [17]. Генератор разрядных импульсов IMES-40 вырабатывал импульсы тока прямоугольной формы амплитудой 110 А, длительностью 200 мкс и частотой 1000 Гц при напряжении 30 В. Для предотвращения азотирования поверхности образцов в рабочий объем контейнера подавался аргон со скоростью 5 л/мин.

Общее время нанесения покрытия составляло 10 мин. Кинетика массопереноса исследовалась поочередным взвешиванием катода через каждые 2 мин ЭИЛНЭ на аналитических весах Vibra HT120 с точностью 0,1 мг. Для обеспечения воспроизводимости результатов исследовали привес катода для трех образцов из каждой серии. Рентгеновский дифрактометр ДРОН-7 в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении использовался для определения фазового состава образцов в диапазоне углов  $2\theta = 20\text{—}90^\circ$ . Микроструктура покрытий исследовалась с применением сканирующего электронного микроскопа Vega 3 LMN (Tescan, Чехия), оснащенного энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) X-max 80 (Oxford Instruments, Великобритания). Шероховатость покрытий измеряли на профилометре 296. Краевой угол смачивания определяли методом «сидячей» капли [18] при комнатной температуре.

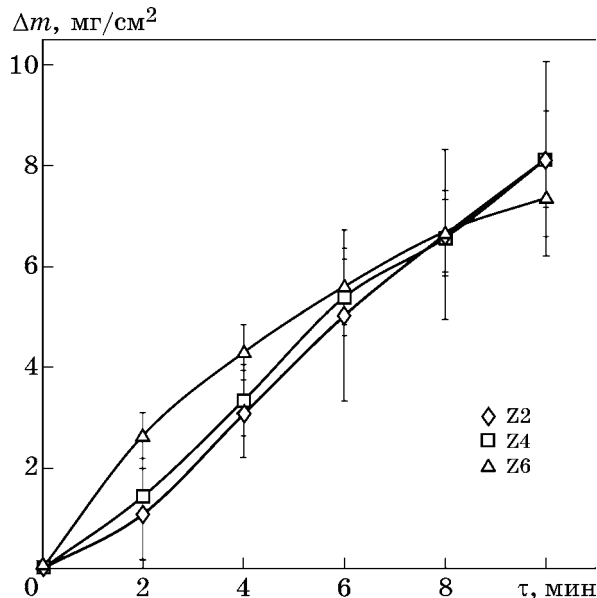
Поляризационные испытания проводились в 3,5%-ном растворе NaCl с использованием гальваностата P-2X (Electro Chemical Instruments, Россия) со скоростью сканирования 20 мВ/с. В трехэлектродной ячейке стандартный хлорсеребряный электрод служил электродом сравнения, в качестве контрэлектрода использовался графитовый стержень, а образец с площадью экспозиции покрытия 1 см<sup>2</sup> был рабочим электродом. Образцы перед съемкой выдерживали 30 мин для стабилизации тока разомкнутой цепи. Плотность коррозионного тока определяли методом экстраполяции по Тафелю. Импедансные исследования выполняли на прибо-

ре Z2000 («Элинс», Россия) в диапазоне частот от  $10^5$  до 1 Гц. Циклические испытания на жаростойкость проводили в муфельной печи при температуре 900 °С на воздухе. Общее время испытаний составило 100 ч. Образцы выдерживали при заданной температуре ~6 ч, затем извлекали и охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры.

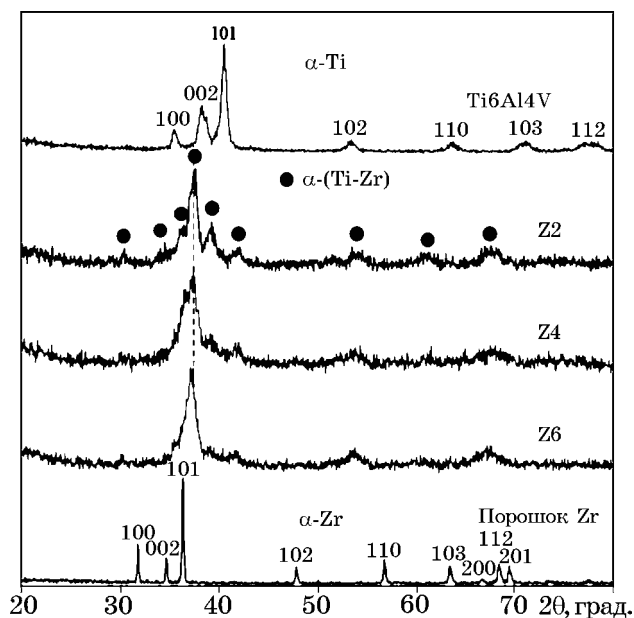
В ходе испытаний все образцы помещались в корундовый тигель для учета массы расслоившихся оксидов. Весы для определения изменения массы всех образцов имели чувствительность 0,1 мг. Твердость покрытий ( $HV_{0,05}$ ) измерялась на микротвердометре PMT-3М при нагрузке 0,5 Н по методу Виккерса. Исследование износостойкости и коэффициента трения образцов выполнены по процедуре ASTM G99-17 при сухом трении скольжения при скорости 0,47 м·с<sup>-1</sup> и нагрузке 25 Н. Время тестирования составляло 10 мин. В качестве контртела использовали диски из быстрорежущей стали Р6М5 с твердостью 60 HRC. Износ измеряли гравиметрическим способом. Образец каждого типа испытывался не менее четырех раз.

**Результаты исследования и их обсуждение.** Изучение массопереноса при ЭИЛ имеет значение для выявления увеличения массы катода (привеса). Величина привеса особенно важна при использовании новых электродных материалов. В случае эрозии катода покрытие не будет сформировано, а при низких значениях привеса толщина и сплошность покрытия будут неудовлетворительными. С увеличением длительности электроискровой обработки катод непрерывно набирал массу (фиг. 1). Характерно, что скорость привеса практически не зависела от содержания циркониевого порошка в АС. Так, для образцов типов Z2 и Z4 кривые привеса были близкими, а образец Z6 в начале обработки ускоренно набирал массу, но скорость его привеса монотонно снижалась и за 10 мин ЭИЛНЭ средние значения суммарного привеса были ниже по сравнению с другими покрытиями.

Рентгеновские дифрактограммы Ti-Zr покрытий представлены на фиг. 2. Рефлексы покрытий не совпадали с рефлексами титанового сплава и исходного порошка циркония. Известно, что сплавы системы Ti-Zr образуют непрерывный ряд твердых растворов как в высокотемпературной  $\beta$ -фазе, так и в низкотемпературной  $\alpha$ -фазе [19]. Это

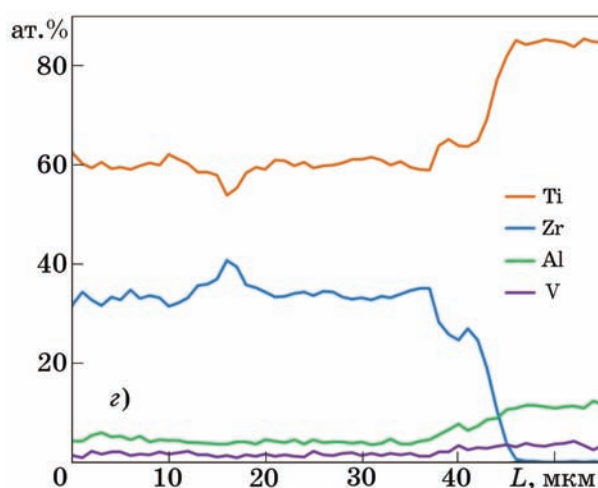
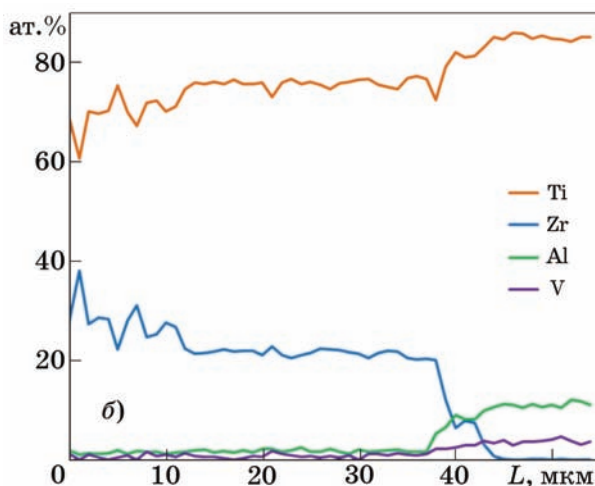
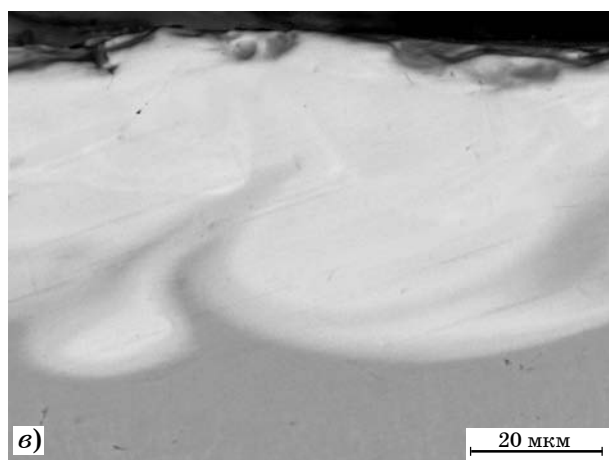
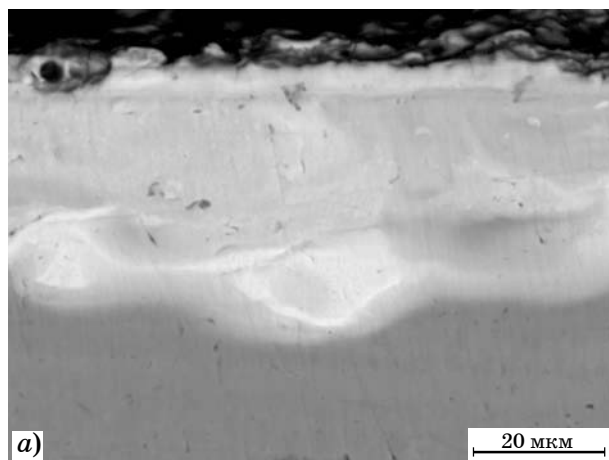


Фиг. 1. Кинетика привеса  $\Delta m$  катода при осаждении покрытий Z2, Z4, Z6



Фиг. 2. Сравнительные рентгеновские дифрактограммы приготовленных Ti-Zr-покрытий, сплава Ti6Al4V и порошка циркония

может служить объяснением, почему все Ti-Zr-покрытия содержат  $\alpha$ -фазу. Для сравнения: из-за большего, чем у титана (1,47 Å), атомного радиуса циркония (1,62 Å) его добавление вызвало увеличение параметров решетки  $\alpha$ -фазы, что отразилось в смещении дифракционных рефлексов в сторону малых углов. Аналогичная ситуация наблюдалась для сплавов Ti-Zr в работе [20]. Чем выше содержание порошка циркония в АС, тем более очевидным был сдвиг, как показано на рентгенограммах для образцов Z2—Z6. Бо-



Фиг. 3. Изображения поперечного сечения покрытий Z2 (а), Z6 (е) в режиме фазового контраста и распределение элементов по глубине  $L$  покрытия (б, з) по данным ЭДС анализа

лее того, с увеличением содержания циркония возрастала полуширина рефлексов  $\alpha$ -фазы.

Получены электронные растровые изображения поперечного сечения покрытий Z2 и Z6 в режиме обратноотраженных электронов (фиг. 3, а, е). Толщина покрытий находилась в узком диапазоне от 36 до 59 мкм. В микроструктуре обоих покрытий наблюдались светлые, богатые цирконием, участки, демонстрирующие процесс конвективного перемешивания циркония с титаном подложки. Металлографические исследования широкого горизонта покрытий показали, что они имеют плотную структуру с небольшим количеством мелких пор и поперечных трещин. При возрастании содержания циркония концентрация поперечных трещин увеличилась из-за возросшего градиента коэффициентов термического расширения с титановой подложкой. Граница раздела меж-

ду покрытием и подложкой имеет плавный градиент, что может свидетельствовать о хорошей адгезии Zr-Ti-покрытий к титановому сплаву.

На фиг. 3, б, з показано распределение элементов (Ti, Zr, Al, V) по сечению покрытий согласно данным ЭДС анализа. При увеличении добавки циркония в АС с 2 до 6 об.% его среднее содержание в покрытии возросло с 23,5 до 34,2 ат.%. Содержание титана в покрытиях находилась в диапазоне от 60 до 75 ат.%. Содержания алюминия и ванадия в покрытиях находились в диапазоне соответственно от 1,8 до 4,6 и от 0,81 до 1,7 ат.%. Их присутствие в покрытиях указывает на участие материала подложки в формировании покрытия. Характерно, что в покрытиях с большей добавкой циркония содержание алюминия и ванадия было выше. Это можно объяснить тем, что порошковые компоненты АС участвуют в формировании по-

Характеристики покрытий образцов

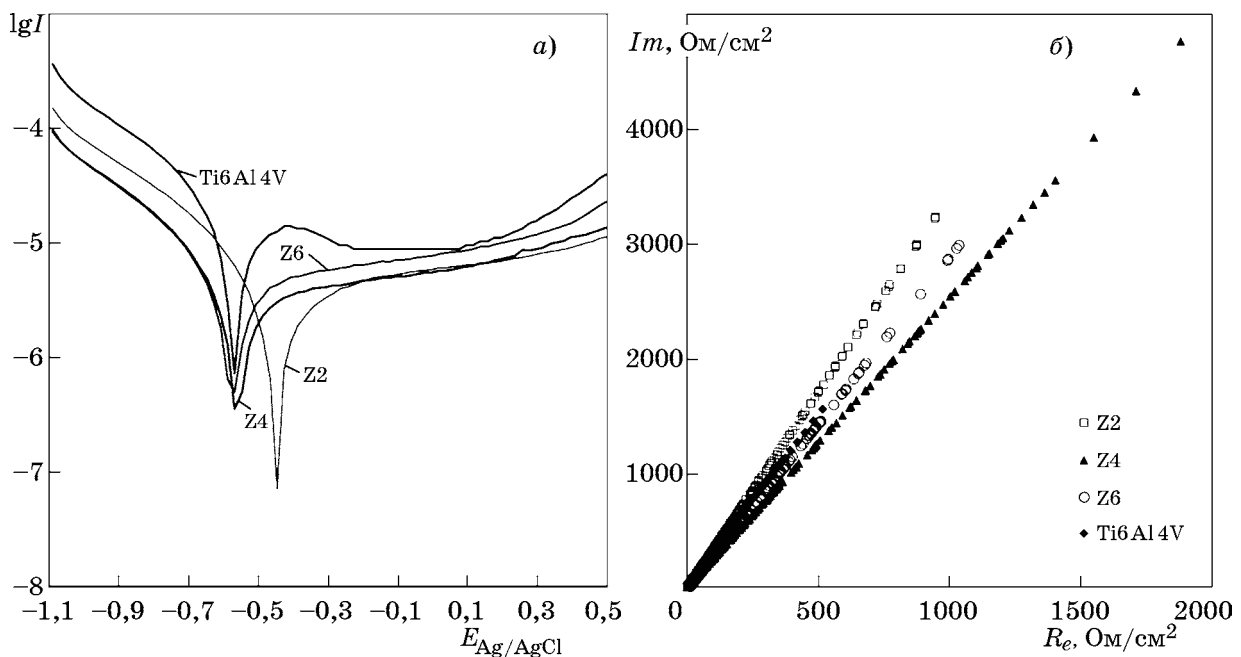
| Параметр                 | Образец   |           |           |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|
|                          | Z2        | Z4        | Z6        |
| Толщина, мкм             | 41,7±9,0  | 59,2±11,2 | 35,8±8,2  |
| Шероховатость $Ra$ , мкм | 5,18±0,83 | 4,48±1,19 | 4,25±1,36 |
| Угол смачиваемости, °    | 80,1±3,9  | 85,9±1,9  | 78,5±1,9  |

крытия более активно по сравнению с объемными электродами [21]. Таким образом, при увеличении доли порошка циркония в АС степень участия титановых гранул в формировании покрытия снижалась. Шероховатость поверхности покрытий находилась в диапазоне от 4,25 до 5,18 мкм. Угол контакта с водой находился в диапазоне от 78,5 до 80,1° (табл. 2), что выше по сравнению с титановым сплавом (57,5°). Это говорит о том, что свободная поверхностная энергия покрытий ниже, чем у исходного сплава. Как результат, это может снизить активность поверхности к коррозии [22].

На основании вышеизложенного можно сформулировать основные положения модели ЭИЛНЭ с порошком металлического циркония. Частицы порошка прикреплялись к поверхности гранул и подложки за счет поверхностных сил в ходе вращения контейнера с гранулами. В процессе ЭИЛНЭ при

входе титановых гранул в контакт с катодом возникают электрические разряды, в результате которых происходит жидкофазный перенос металла с поверхности гранулы в микрованну расплава на подложке. Порошок циркония, оказавшийся в межэлектродном промежутке в момент развития разрядного канала, растворяется в жидком титане и погружается в микрованну расплава на катод, где процесс конвективного смешивания титана и циркония продолжается. Так формируется покрытие. Этот процесс слабо зависит от концентрации порошка циркония в АС, но из-за большей удельной поверхности порошок циркония гораздо активнее участвует в формировании покрытия по сравнению с титановыми гранулами.

На фиг. 4, а показаны поляризационные графики в логарифмических координатах, построенные по результатам потенциодинамических испытаний Ti-Zr-покрытий, а так-



Фиг. 4. Поляризационные кривые (а) и импедансные графики в координатах Найквиста (б) для Ti-Zr-покрытий и сплава Ti6Al4V

Таблица 3

## Коррозионные характеристики покрытий образцов

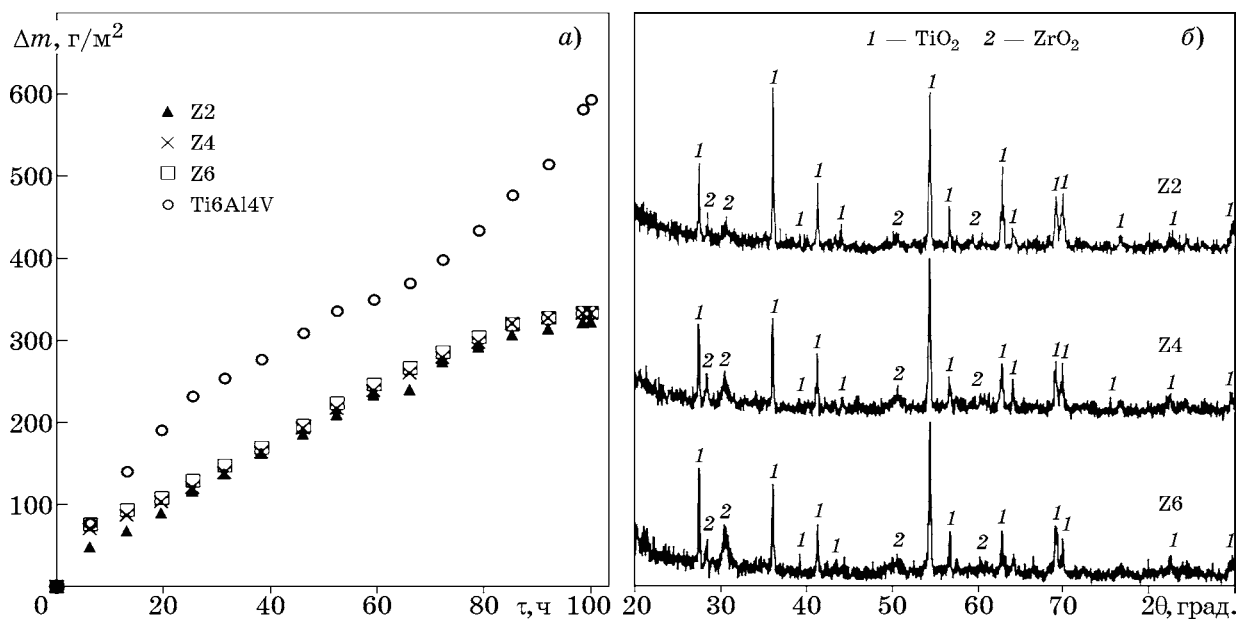
| Параметр                        | Образец |        |        |        |
|---------------------------------|---------|--------|--------|--------|
|                                 | Ti6Al4V | Z2     | Z4     | Z6     |
| $E_{cor}$ , В                   | -0,568  | -0,448 | -0,568 | -0,568 |
| $I_{cor}$ , мкА/см <sup>2</sup> | 13,9    | 3,70   | 3,23   | 4,28   |

же чистого сплава Ti6Al4V. Потенциал коррозии  $E_{cor}$  и плотность тока коррозии  $I_{cor}$  были определены экстраполяцией анодных и катодных наклонов тафелевских участков поляризационных кривых (табл. 3). Физический смысл потенциала коррозии заключается в том, что он характеризует склонность материала к самопроизвольной коррозии. Согласно полученным данным потенциал коррозии осажденных покрытий находился в диапазоне от -0,448 до -0,568 В относительно хлорсеребряного электрода. Наиболее высокий потенциал коррозии отмечался у покрытия Z2, тогда как для покрытий Z4, Z6 и титанового сплава он имел одинаковые значения. Плотность тока коррозии покрытий немонотонно изменялась в зависимости от концентрации порошка циркония в АС, и находилась в интервале от 3,23 до 4,28 мкА/см<sup>2</sup> с максимумом у образца Z2 и минимумом у образца Z4. Плотность тока коррозии сплава Ti6Al4V составляла 13,9 мкА/см<sup>2</sup>, что выше, чем у Ti-Zr-покрытий. Это приводит к выводу об эффективности

применения Ti-Zr-покрытий для снижения скорости коррозии титанового сплава.

Для изучения коррозионных характеристик всех образцов использовали спектроскопию электрохимического импеданса (СЭИ) — метод с низким уровнем сигнала, который наносит незначительный ущерб образцу [23]. Результаты, полученные в ходе экспериментов методом СЭИ, показаны на фиг. 4, б. Оси  $Im$  и  $Re$  представляют собой мнимую и действительную составляющие электрического импеданса. Диаграммы Найквиста всех покрытий характеризуются сходными емкостными контурами в высокочастотной области. Известно, что большие значения действительной и мнимой составляющих импеданса при низких частотах отражают более высокую коррозионную стойкость материала [22]. Так, наибольшие значения импеданса были у покрытия Z4, а наименьшие — у образца Z6. Следовательно, образец Z4 имел лучшую коррозионную стойкость. Значения импеданса титанового сплава были значительно меньше, чем у Ti-Zr-покрытий. В целом данные по СЭИ хорошо согласуются с данными поляризационных испытаний.

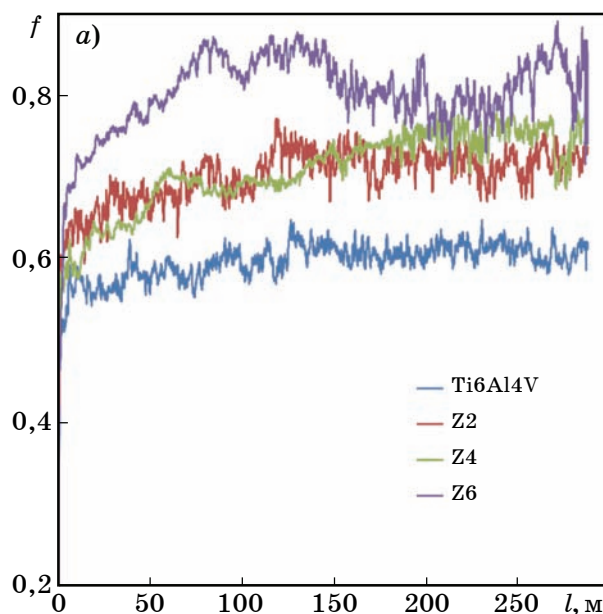
Испытание образцов на жаростойкость характеризует не только сопротивляемость материала покрытия окислению, но и его сплошность. На фиг. 5, а отражена кинетика изменения массы образцов с покрытиями и титанового сплава в ходе испытания на циклическую жаростойкость при темпе-



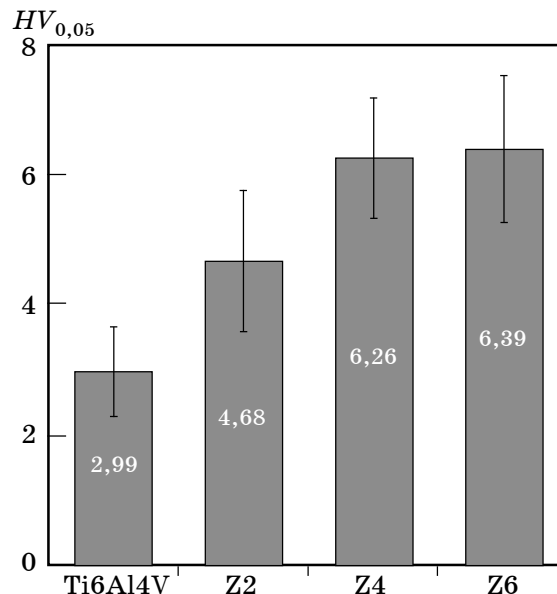
Фиг. 5. Циклическая жаростойкость покрытий при температуре 900 °С (а) и рентгеновские дифрактограммы покрытий (б)

ратуре 900 °С. Схожее поведение образцов с покрытиями говорит о высокой воспроизводимости сплошности покрытий, осажденных методом ЭИЛНЭ. За 100 ч испытаний их привес составил от 323,1 до 334,3 г/м<sup>2</sup>, что от 1,77 до 1,84 раза меньше по сравнению с титановым сплавом без покрытия. Высокотемпературный привес обусловлен фиксацией кислорода на поверхности образцов в виде рутила TiO<sub>2</sub>, который образовался при окислении титана преимущественно из подложки (фиг. 5, б). Помимо него на дифрактограммах присутствуют рефлексы диоксида циркония (ZrO<sub>2</sub>), причем по сравнению с рефлексами рутила они широкие, что указывает на значительно меньший размер областей когерентного рассеяния фазы ZrO<sub>2</sub>. Примечательно, что рефлексы на оси 2θ 30,5 и 50,6° лучше всего совпадают с карточкой №27-997 базы PdWin кубической высокотемпературной модификации ZrO<sub>2</sub>, однако в работе [24] указывается, что кубическая фаза не может существовать при температурах ниже 2500 °С. Кривые привеса покрытий имели линейный характер примерно до 80 ч суммарной выдержки, после чего привес начал замедляться, соответствуя параболическому закону. В случае титанового сплава после ~70 ч выдержки наблюдалось ускорение окисления из-за отслоения окислы.

Таким образом, зафиксированный защитный эффект Ti-Zr-покрытий может быть объяснен формированием более плотного ок-



Фиг. 7. Коэффициент трения  $f$  на пути скольжения  $l$  (а) и приведенный износ (б) покрытий при нагрузке 25 Н по сравнению с износом сплава Ti6Al4V

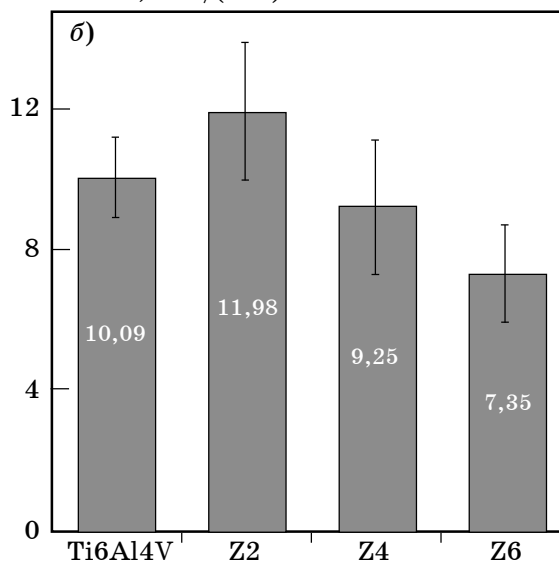


Фиг. 6. Микротвердость поверхности Ti-Zr-покрытий и сплава Ti6Al4V

сидного слоя с ZrO<sub>2</sub>, обладающего лучшей адгезией с основой, в отличие от чистого рутила, формируемого на титановом сплаве [25].

Как показано на фиг. 6, микротвердость поверхности Ti-Zr-покрытий находилась в диапазоне от 4,68 до 6,39 ГПа. С увеличением содержания порошка циркония в АС микротвердость получаемых покрытий монотонно возрастала. Таким образом, нанесение Ti-Zr-покрытий позволяет повысить твердость поверхности титанового сплава от полутора до двух раз. В работе [26] твердость сплава Ti-15% Zr находилась в диапазоне от

Износ  $\times 10^5$ , мм<sup>3</sup>/(Н·м)



4,4 до 4,8 ГПа. Повышенная твердость осажденных покрытий объясняется нанодисперсной структурой осажжденного сплава Ti-Zr и наличием напряжений, которые выражаются в уширении брегговских рефлексов на рентгенограммах (см. фиг. 2). Измельчение структуры характерно для метода ЭИЛ и возникает в результате высоких скоростей нагрева/охлаждения материала ( $\sim 10^7$  К/с) после окончания разряда.

Динамика коэффициента трения образцов при испытании на износ в режиме сухого скольжения показана на фиг. 7, а. Средние значения коэффициента трения скольжения для покрытий монотонно повышались от 0,71 до 0,81 с увеличением содержания циркония в АС. При этом для всех покрытий коэффициент трения выше на величину от 18 до 35%, чем у титанового сплава Ti6Al4V. В работе [10] получены Ti-Zr-покрытия с содержанием циркония до 25 ат.%, у которых коэффициент трения в полтора раза выше, чем у титанового сплава. Примечательно, что уровень шума на кривых коэффициента трения был таким же высоким, как у титанового сплава. Высокие значения коэффициента трения и уровня шума объясняются высокой вязкостью циркония при трении.

Результаты испытания Ti-Zr-покрытий на износ приведены на фиг. 7, б. Несмотря на повышение коэффициента трения Ti-Zr-покрытий с увеличением содержания циркония в АС, интенсивность их изнашивания монотонно снижалась с  $11,98 \cdot 10^{-5}$  до  $7,35 \cdot 10^{-5}$  мм<sup>3</sup>/(Н·м), что согласуется с данными по твердости покрытий (см. фиг. 6). Кроме того, обогащение покрытий цирконием может приводить к формированию более износостойкого слоя диоксида циркония при кратковременном разогреве локальных участков покрытия, сопряженных с контртелом в процессе трения, до так называемой «флэш-температуры» [27]. Износ покрытия Z2 был выше, чем у сплава Ti6Al4V, однако остальные покрытия продемонстрировали более высокую износостойкость. Это согласуется с результатами работы [10], в которой износ электровзрывного Ti-Zr-покрытия был на 18% меньше по сравнению с титановым сплавом.

**Выводы.** 1. Впервые порошок циркония использован для электроискровой осадки Ti-Zr-покрытий на титановом сплаве Ti6Al4V и дана их комплексная характери-

стика. Для получения Ti-Zr-покрытий применена электроискровая обработка сплава Ti6Al4V смесью титановых гранул с добавлением 2, 4 и 6 об.% порошка циркония.

2. Показано, что применение Ti-Zr-покрытий позволяет снизить скорость электрохимической коррозии до 4,3 раза и повысить жаростойкость титанового сплава Ti6Al4V при температуре 900 °С в 1,84 раза.

3. При увеличении содержания циркония в покрытиях их микротвердость и коэффициент трения монотонно возрастали соответственно от 4,68 до 6,39 ГПа и от 0,71 до 0,81. При этом износ покрытий монотонно снижался с  $11,98 \cdot 10^{-5}$  до  $7,35 \cdot 10^{-5}$  мм<sup>3</sup>/(Н·м).

4. Результаты исследований по разработанному Ti-Zr-покрытиям могут найти применение в биомедицине, аэрокосмической и морской отраслях.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sidhu, S.S. A review on alloy design, biological response, and strengthening of  $\beta$ -titanium alloys as biomaterials / S.S. Sidhu, H. Singh, M.A.H. Gepreel // Mater. Sci. Eng. : C. 2021. V.121. P.111661. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111661>.
2. Golubeva, A.A. Layer-by-layer analysis of the Cr-Ni-Ti coating substructure obtained via selective laser melting / A.A. Golubeva, S.V. Konovalov, Y.F. Ivanov, K.A. Osintsev, I.A. Komissarova // J. Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2020. V.14. P.1022—1028. DOI 10.1134/S1027451020050286.
3. Тамбовский, И.В. Повышение твердости и износостойкости технического титана анодной электролитно-плазменной цементацией / И.В. Тамбовский, С.А. Кусманов, Т.Л. Мухачева, Б.Л. Крит, И.В. Суминов, Р.С. Хмыров, И.Р. Палёнов, Р.А. Вдовиченко, В.И. Морозов // Металлы. 2023. №3. С.11—17. DOI:10.31857/S0869573323030023
4. Noronha Oliveira, M. Can degradation products released from dental implants affect peri-implant tissues? / M. Noronha Oliveira, W.V.H. Schunemann, M.T. Mathew, B. Henriques, R.S. Magini, W. Teughels, J.C.M. Souza // J. Periodontal Res. 2018. V.53. №1. P.1—11. <https://doi.org/10.1111/jre.12479>
5. Cai, F. Effect of inserting the Zr layers on the tribocorrosion behavior of Zr/ZrN multilayer coatings on titanium alloys / Cai F., Zhou Q., Chen J., Zhang S. // Corros. Sci. 2023. V.213. P.111002. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111002>
6. Akimoto, T. Evaluation of corrosion resistance of implant use TiZr binary alloys with a range of compositions / T. Akimoto, T. Ueno, Y. Tsutsumi, H. Doi, T. Hanawa, N. Wakabayashi // J. Biomedical Mater. Res. Pt.B: Applied Biomaterials. 2018. V.106. №1. P.73—79. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33811>
7. Tsutsumi, Y. Difference in surface reactions between titanium and zirconium in Hanks' solution to elucidate mechanism of calcium phosphate formation on titanium using XPS and cathodic polarization / Y. Tsutsumi, D. Nishimura, H. Doi, N. Nomura,

- T. Hanawa // Mater. Sci. Eng. : C. 2009. V.29. №5. P.1702—1708. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.01.016>
8. Milošev, I. Conversion coatings based on zirconium and/or titanium / I. Milošev, G.S. Frankel // J. Electrochem. Soc. 2018. V.165. №3. P.C127—C144. DOI 10.1149/2.0371803jes
9. Balla, V.K. Laser-assisted Zr/ZrO<sub>2</sub> coating on Ti for load-bearing implants / V.K. Balla, W. Xue, S. Bose, A. Bandyopadhyay // Acta Biomaterialia. 2009. V.5. №7. P2800—2809. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.03.032>
10. Romanov, D.A. Titanium-zirconium coatings formed on the titanium implant surface by the electroexplosive method / D.A. Romanov, K.V. Sosnin, V.E. Gromov, V.A. Bataev, Y.F. Ivanov, A.M. Glezer, R.V. Sundeev // Materials Letters. 2019. V.242. P.79—82. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.01.088>
11. Smolina, I. Structure and phase structure of electrospark Zr coatings on titanium alloys / I. Smolina // Challenges of Modern Technol. 2012. V.3. №2. P.12—14.
12. Пячин, С.А. Влияние добавок оксидов и карбидов металлов на свойства интерметаллидных Ti<sub>3</sub>Al электроискровых покрытий / С.А. Пячин, А.А. Бурков, Н.М. Власова, Е.А. Кириченко // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2016. Т.13. №2. С.168—173.
13. Shafyei, H. Fabrication, microstructural characterization and mechanical properties evaluation of Ti/TiB/TiB<sub>2</sub> composite coatings deposited on Ti6Al4V alloy by electro-spark deposition method / H. Shafyei, M. Salehi, A. Bahrami // Ceramics Internat. 2020. V.46. №10. P.15276—15284. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.068>
14. Pyachin, S.A. Formation and study of electrospark coatings based on titanium aluminides / S.A. Pyachin, A.A. Burkov, V.S. Komarova // J. Surface Investigation : X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2013. V.7. №3. P.515—522. DOI: 10.1134/S1027451013030336.
15. Pyachin, S.A. Formation of intermetallic coatings by electrospark deposition of titanium and aluminum on a steel substrate / S.A. Pyachin, A.A. Burkov // Surface Eng. Applied Electrochem. 2015. V.51. №2. P.118—124. DOI: 10.3103/S1068375515020131.
16. Бурков, А.А. Характер массопереноса при электроискровом осаждении твердого сплава ВК8 на сталь 35 в среде гранул / А.А. Бурков // Заготовительные производства в машиностроении. 2014. №10. С.33—38.
17. Бурков, А.А. Влияние энергии разрядных импульсов при электроискровом осаждении аморфных покрытий / А.А. Бурков // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т.58. №5. С.526—536. DOI: 10.31857/S0044185622050059
18. Kwok, D.Y. Contact angle measurement and contact angle interpretation / D.Y. Kwok, A.W. Neumann // Advances in colloid and interface science. 1999. V.81. №3. P.167—249. DOI: 10.1016/S0001-8686(98)00087-6
19. JI, M. Binary alloy phase diagrams, in alloy phase diagram / M. JI ; ed by A. Baker // ASTM Internat., Mater. Park, OH. 1987. V.340.
20. Ho, W.F. Structure, mechanical properties, and grindability of dental Ti–Zr alloys / Ho W.F., Chen W.K., Wu S.C., Hsu H.C. // J. Mater. Sci. : Materials in medicine. 2008. V.19. P.3179—3186.
21. Бурков, А.А. Ti-Cr-Cu электроискровые покрытия на стали Ст3 / А.А. Бурков, В.О. Крутикова, А.Ю. Быцупра, В.К. Хе // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2023. №1. С.93—104. DOI: 10.54826/19979258\_2023\_1\_93
22. Li, Y.C. Effect of spray powder particle size on the bionic hydrophobic structures and corrosion performance of Fe-based amorphous metallic coatings / Li Y.C., Zhang W.W., Wang Y., Zhang X.Y., Sun L.L. // Surf. Coat. Technol. 2022. V.437. Art.128377. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128377>
23. Rosalbino, F. Corrosion behavior assessment of cast and HIPed Stellite 6 alloy in a chloride-containing environment / F. Rosalbino, G. Scavino // Electrochim. Acta. 2013. V.111. P.656—662. DOI 10.1016/j.electacta.2013.08.019.
24. Горелов, В.П. Высокотемпературные фазовые переходы в ZrO<sub>2</sub> / В.П. Горелов // ФТТ. 2019. Т.61. №7. С.1346—1351.
25. Wang, W. The improved corrosion and wear properties of Ti-Zr based alloys with oxide coating in simulated seawater environment / Wang W., Cui W., Xiao Z., Qin G. // Surf. Coat. Technol. 2022. V.439. Art.128415.
26. Cordeiro, J.M. Characterization of chemically treated Ti-Zr system alloys for dental implant application / J.M. Cordeiro, L.P. Faverani, C.R. Grandini, E.C. Rangel, N.C. da Cruz, F.H.N. Junior, W.G. Assunção // Mater. Sci. Eng. : C. 2018. V.92. P.849—861. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.07.046>
27. Vashishtha, N. Abrasive wear maps for high velocity oxy fuel (HVOF) sprayed WC-12Co and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-25NiCr coatings / N. Vashishtha, S.G. Sapate // Tribology international. 2017. V.114. P.290—305. DOI: 10.1016/j.triboint.2017.04.037.

УДК 621.785.53+546.82

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ23 ПОСЛЕ ЗАКАЛКИ В ВОДЕ И ПОТОКЕ АЗОТА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

©2024 г. **Б.Е. Винтайкин, А.И. Алейникова, В.А. Ельчанинова,  
А.Е. Смирнов, А.И. Плохих**

*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва  
E-mail: vintaikb@mail.ru*

*Поступила в редакцию 4 апреля 2023 г.*

*После доработки 14 ноября 2023 г. принята к публикации 8 декабря 2023 г.*

Методами рентгенофазового анализа и дополнительного улучшения разрешения рентгенограмм исследовано фазовое состояние поверхности сплава ВТ23 после закалки в двух разных средах. После закалки в воде в поверхностных слоях сплава выявлены твердый раствор кислорода в фазе на основе  $\alpha$ -титана и диоксид титана  $\text{TiO}_2$  (рутил), образовавшиеся как при нагреве под закалку и выдержке в окислительной среде, так и при закалке в воде. После закалки в потоке азота высокого давления в поверхностных слоях сплава выявлены твердый раствор азота в фазе на основе  $\alpha$ -титана и нитриды  $\text{TiN}$ ,  $\text{Ti}_2\text{N}$ , образовавшиеся как при нагреве под закалку и выдержке в вакууме со следовым количеством молекулярного азота, так и при закалке в потоке азота высокого давления. Благодаря улучшению разрешения дифрактограмм выявлены дифракционные максимумы, отвечающие  $\text{Ti}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Ti}_4\text{N}_3$ .

*Ключевые слова: сплавы на основе титана; термическая обработка; закалка; рентгеновская дифракция; рентгенофазовый анализ; структура поверхностных слоев.*

Титановые сплавы — универсальные материалы для изготовления разного рода деталей в конструкциях ракетно-космической и авиационной техники, судостроении, системах атомной энергетики и в ряде других отраслей промышленности. Широкое применение сплавов на основе титана обусловлено хорошим сочетанием высокой коррозионной стойкости и механических свойств. Они жаропрочны и устойчивы к воздействию большинства агрессивных сред, а также обладают высокими показателями удельной прочности [1].

Для увеличения срока службы деталей необходимо улучшение показателей износостойкости, прочности и твердости поверхностных слоев материала, из которых они изготовлены. Достигнуть требуемых значений названных характеристик можно путем его термической и химико-термической обработки. Одним из видов термической обработки (ТО) титановых сплавов является закалка [2]. Исследования структуры сплава ВТ23 после закалки из области ( $\alpha+\beta$ ) в воде, выполнен-

ные с использованием оптической микроскопии [3], показали, что она состоит из мартенситной  $\alpha''$ -фазы, метастабильной  $\beta_m$ -фазы и остаточной  $\alpha$ -фазы. Однако при закалке в воде отмечаются окисление сплава при нагреве, нежелательные изменения формы и механических свойств детали [4]. Поэтому нагрев под закалку лучше проводить в высоком вакууме (при давлении не более  $10^{-3}$  Па), а в качестве среды закалки выбирать поток газа особой степени чистоты при высоком его давлении. В роли такого газа следует выбирать аргон или азот, которые широко применяют в качестве защитных сред. Азот обладает более высокой охлаждающей способностью и удобен для использования в термическом производстве [5]. Однако в процессе закалки в среде азота высокого давления возможно насыщение тонкого слоя поверхности сплава атомами азота, а далее при закалке в воде в поверхностный слой прникают атомы кислорода. Все это оказывает влияние на фазовый состав и механические свойства поверхностного слоя.

В результате один из наиболее эффективных способов исследования структуры поверхности сплава после ТО — рентгенофазовый анализ часто сильно осложняется появлением в картине дифракции пиков сложной формы [6], которые являются следствием наложения близко расположенных один к другому дифракционных максимумов разных фаз. Для решения этой проблемы проводят улучшение разрешения экспериментально полученных дифракционных линий, которое основано на решении интегрального уравнения Фредгольма методом регуляризации акад. А.Н. Тихонова [7—9].

Цель настоящей работы — получить информацию о фазовом составе поверхностного слоя образцов титанового сплава ВТ23 после закалки в воде в среде азота высокого давления с применением математических методик улучшения разрешения экспериментально полученных рентгеновских дифрактограмм.

**Материалы и методика эксперимента.** Объектом исследований выбран титановый сплав ВТ23 химического состава по ОСТ 1 90013—81, мас. %: Al 4—6,3; V 4—5; Mo 1,5—2,5; Cr 0,8—1,4; Fe 0,4—1; Zr ≤0,3; Ti — основа. Это деформируемый среднелегированный ( $\alpha+\beta$ )-сплав.

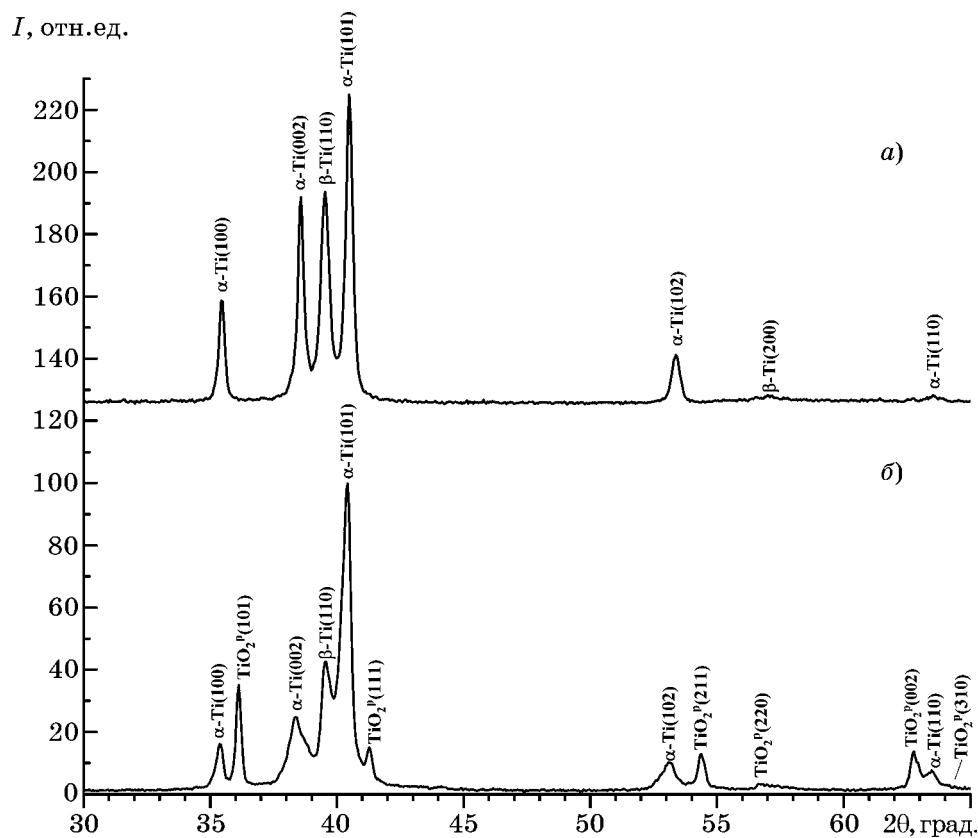
Проведено исследование образцов данного сплава после закалки в воде и азоте высокого давления. Закалку осуществляли с температуры 850 °С, которая для сплава ВТ23 не превышает температуру его полиморфного превращения. Нагрев под закалку в воде осуществляли в окислительной атмосфере под слоем графита в печи типа СНОЛ. Для нагрева под закалку в азоте высокого давления использовали вакуумную печь 10.0VPT-4020/24N производства компании SECO/WARWICK SA (Польша). Печь оснащена теплоизоляцией из углеграфитового войлока, который может адсорбировать молекулярный азот, используемый для заполнения нагревательной камеры при разгерметизации, а затем десорбировать его при откачке и нагреве.

Рентгенофазовый анализ образцов осуществляли на рентгеновском дифрактометре X'pert PANalytical. Использовали  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение при регистрации числа импульсов детектора по точкам с шагом 0,05° по шкале  $2\theta$  в режиме сканирования  $\theta/2\theta$  в диапазоне углов 30—120° с применением схе-

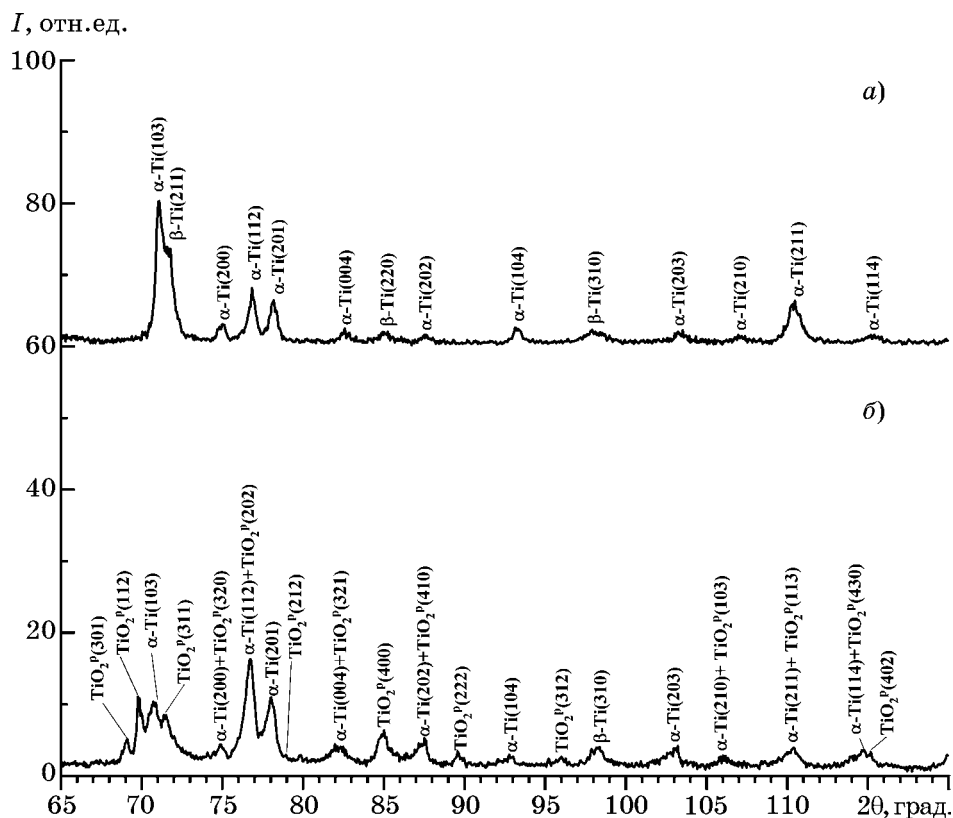
мы фокусировки по Бреггу—Брентано и монохроматора, установленного между образцом и детектором. Эффективная глубина проникновения  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения составляла порядка 5 мкм [10], что позволило исследовать фазовый состав слоев такой толщины в данной работе. Рентгенограммы образцов нормировали методом «по максимуму». Анализ пиков сложной формы осуществлен с помощью методики улучшения разрешения, основанной на математическом методе регуляризации акад. А.Н. Тихонова [7—9], после чего улучшенный профиль был разложен на составляющие  $K_\alpha$ -дублеты методом наименьших квадратов [7, 9].

**Результаты исследований и их обсуждение.** Фазовый состав сплава ВТ23 до ТО (фиг. 1, а; фиг. 2, а) представлен твердыми растворами легирующих элементов на основе титана двух полиморфных модификаций:  $\alpha$  — твердый раствор с ГПУ решеткой ( $\alpha$ -Ti) и  $\beta$  — твердый раствор с ОЦК решеткой ( $\beta$ -Ti) [1]. Из анализа рентгенограммы сплава ВТ23 в исходном состоянии следует, что относительная доля  $\alpha$ -фазы значительно больше доли  $\beta$ -фазы. Из расположения максимумов для фазы  $\alpha$ -Ti по углу  $2\theta$  следует, что параметры решетки твердого раствора меньше, чем параметры решетки чистого  $\alpha$ -Ti при комнатной температуре [10]. Это объясняется содержанием в сплаве значительного количества алюминия, который очень хорошо растворяется в  $\alpha$ -Ti, приводя к уменьшению его периода решетки [11]. Кроме того, из расположения максимумов, соответствующих  $\beta$ -Ti, следует, что период решетки  $\beta$ -твердого раствора легирующих элементов в данном сплаве меньше, чем параметр решетки чистого  $\beta$ -Ti (известен при температуре 900 °С [10]), что согласуется с приведенными в работе [11] данными о влиянии  $\beta$ -стабилизаторов на решетку  $\beta$ -фазы.

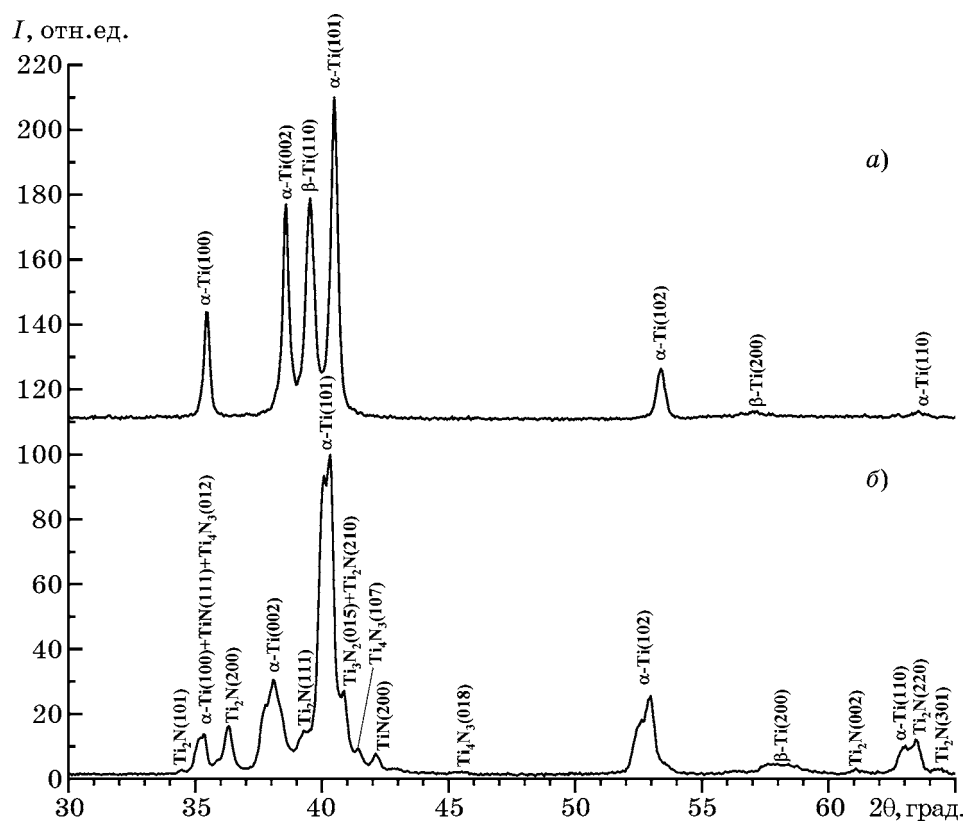
Наибольшую относительную интенсивность у образца после нагрева и выдержки под закалку в графите и последующей закалки в воде имеют пики, соответствующие  $\alpha$ -твердому раствору легирующих элементов и кислорода на основе титана (фиг. 1, б; фиг. 2, б). Внедрение атомов кислорода в решетку  $\alpha$ -Ti ведет к ее искажению, вследствие чего появляются небольшие уширения у профилей дифракционных максимумов  $\alpha$ -фазы. Насыщение  $\alpha$ -твердого раствора на основе титана атомами кислорода приводит к пре-



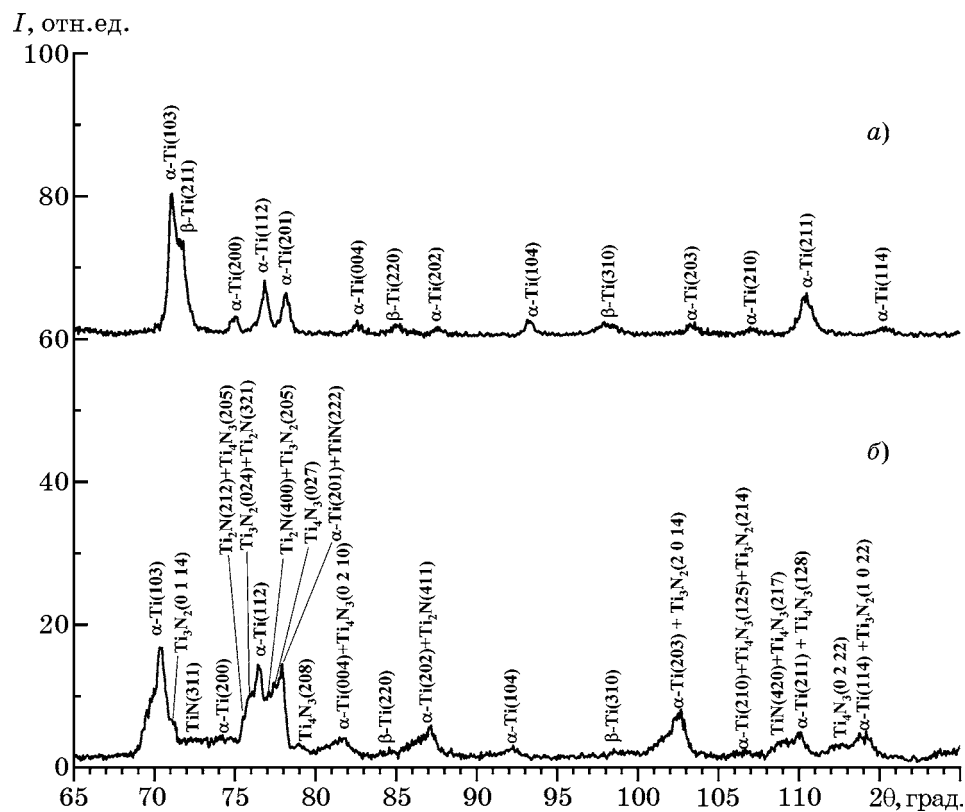
Фиг. 1. Рентгенограммы образцов сплава BT23 в области малых и средних углов: *a* — исходное состояние; *б* — состояние после закалки в воде



Фиг. 2. Рентгенограммы образцов сплава BT23 в области больших углов: *a* — исходное состояние; *б* — состояние после закалки в воде



Фиг. 3. Рентгенограммы образцов сплава ВТ23 в области малых и средних углов: *а* — исходное состояние; *б* — состояние после закалки в потоке азота высокого давления



Фиг. 4. Рентгенограммы образцов сплава ВТ23 в области больших углов: *а* — исходное состояние; *б* — состояние после закалки в потоке азота высокого давления

имущественному увеличению параметра его решетки  $c$  [11] и смещению соответствующих максимумов в сторону меньших углов по сравнению с исходным образцом. В образце сплава ВТ23, закаленного в воде, присутствует малое количество  $\beta$ -фазы, о чем свидетельствует наличие ее интенсивного отражения (110) на рентгенограмме (см. фиг. 1, *а*).

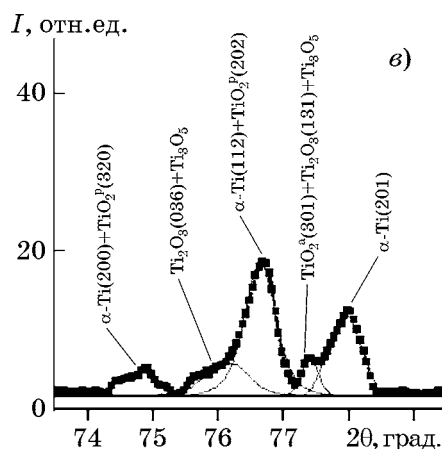
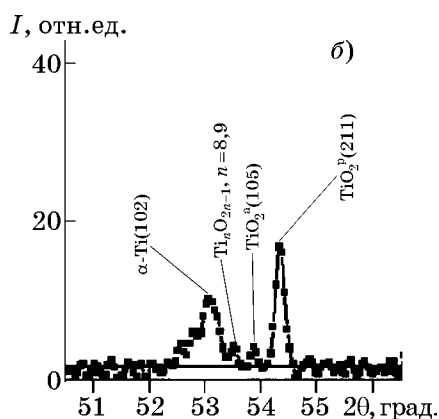
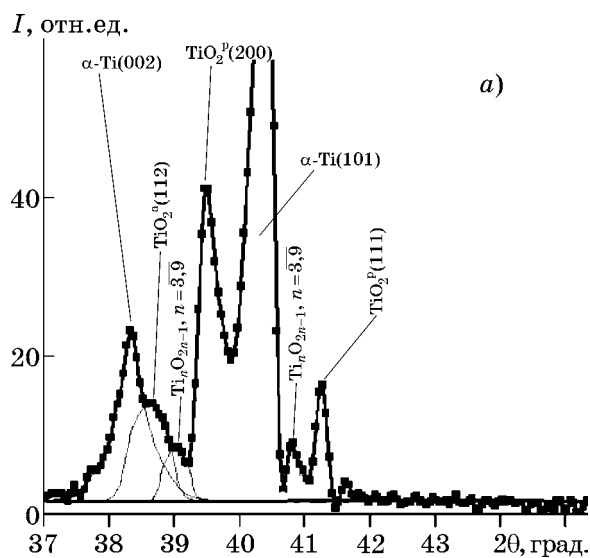
Из анализа рентгенограмм образца сплава ВТ23 (см. фиг. 1, *б*; фиг. 2, *б*) следует, что при нагреве и выдержке под закалку в графите и последующей закалке в воде в поверхностном слое образуется значительное количество диоксида титана  $\text{TiO}_2$ . Причем по представленным данным идентифицировать можно только одну из его модификаций, а именно рутил  $\text{TiO}_2^p$ , принадлежащий к тетрагональной сингонии. На рентгенограмме (см. фиг. 1, *б*) у оснований отражений рутила наблюдаются так называемые «крылья», которые могут свидетельствовать о наличии в поверхностном слое сплава нестехиометричных оксидов титана. Подобные фазы уже исследовались в работах [12, 13] и были идентифицированы по наличию дополнительных рефлексов у оснований рефлексов рутила. Следует отметить, что с учетом большего по сравнению с углеродом сродства титана к кислороду [14] при таком нагреве карбиды титана не образуются.

Анализ рентгенограмм образца после нагрева под закалку, выдержки в вакууме со следовым количеством молекулярного азота и последующей закалки в азоте (фиг. 3, *б*; фиг. 4, *б*) показывает, что пики с наибольшей относительной интенсивностью соответствуют  $\alpha$ -твердому раствору азота и легирующих элементов в титане (рентгенограммы исходного состояния сплава на фиг. 3, *а* и фиг. 4, *а* приведены для облегчения анализа результатов насыщения). С азотом  $\alpha$ -Ti образует твердый раствор внедрения, что приводит к преимущественному увеличению параметра его решетки  $c$  [11] и смещению соответствующих пиков в сторону меньших углов по сравнению с исходным образцом. Соответствующие  $\alpha$ -твердому раствору пики имеют широкий профиль или раздвоенные вершины. Уширения дифракционных максимумов как раз подтверждают искажения решетки титана вследствие внедрения атомов азота. Форму максимумов с раздвоенными вершинами можно объяснить тем, что в поверхностном слое образцов присутствуют

вариации твердых растворов легирующих элементов и азота в титане, которые приводят к распределению межплоскостных расстояний. Кроме того, в поверхностном слое образцов, закаленных в среде азота высокого давления, происходит образование нитридов  $\text{TiN}$ ,  $\text{Ti}_2\text{N}$ . После улучшения разрешения рентгенограммы, описанного далее, выявлены также дополнительные дифракционные максимумы фаз  $\text{Ti}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Ti}_4\text{N}_3$ . Полученный фазовый состав свидетельствует о насыщении азотом поверхности сплава ВТ23 при его нагреве под закалку вследствие десорбции молекулярного азота в нагревательной камере и при его охлаждении потоком азота высокого давления. Такой же набор нитридных фаз был получен в работе [15] при азотировании титанового сплава в плазме тлеющего разряда. В малом количестве обнаруживаются изолированные пики, соответствующие  $\beta$ -твердому раствору замещения легирующих элементов в титане. Из результатов анализа следует, что относительная объемная доля остаточной  $\beta$ -фазы после закалки в азоте меньше, чем после закалки в воде, что объясняется тем, что азот стабилизирует  $\alpha$ -фазу сильнее, чем кислород [11].

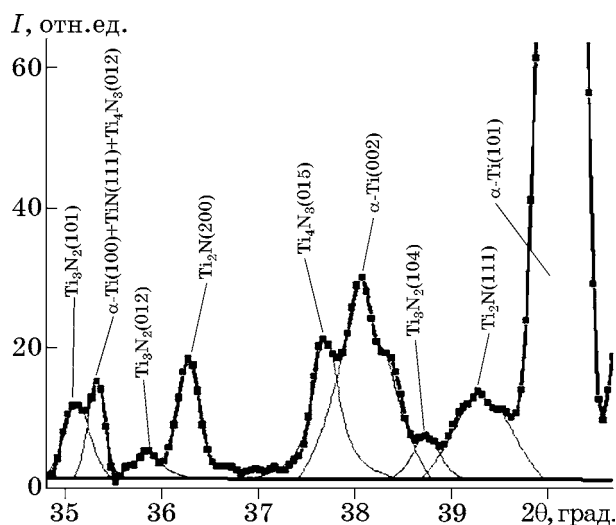
Рентгенограммы титановых сплавов после закалки в рассмотренных средах имеют достаточно сложный вид профилей, что объясняется образованием многофазной структуры в поверхностном слое после проведения данной ТО. В связи с этим затрудненным оказалось выявление изолированных максимумов для некоторых из фаз, что потребовало проведения улучшения разрешения математическими методами. На отдельных участках рентгенограммы закаленного в воде сплава ВТ23 после улучшения разрешения удалось выявить индивидуальные пики, которые могут принадлежать оксиду  $\text{TiO}_2^a$  (анатаз), а также смеси оксидов  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ , где  $n = 2, 9$  (фиг. 5).

В результате улучшения разрешения рентгенограммы сплава ВТ23, полученной для его образцов после нагрева под закалку, выдержки в вакууме со следовым количеством молекулярного азота и последующей закалки в азоте высокого давления, были выявлены изолированные пики нитридов  $\text{Ti}_3\text{N}_2$  и  $\text{Ti}_4\text{N}_3$  (фиг. 6). Число индивидуальных максимумов для  $\text{Ti}_3\text{N}_2$  и  $\text{Ti}_4\text{N}_3$  до разрешения составляло соответственно один и три, а после разрешения — по четыре.



Фиг. 5. Фрагменты рентгенограммы образцов сплава ВТ23, закаленного в воде, после улучшения разрешения для диапазона углов 37—45° (а); 51—56° (б) и 74—79° (в)

Из сравнительного анализа профилей дифракционных максимумов  $\alpha$ -фазы после улучшения разрешения следует, что смещение пиков в область малых углов, а также появление уширений после закалки в потоке азота высокого давления больше, чем после закалки в воде. Это хорошо видно при



Фиг. 6. Фрагмент рентгенограммы образца сплава ВТ23, закаленного в потоке азота высокого давления, после улучшения разрешения для диапазона углов 35—40°

сопоставлении профилей одних из наиболее интенсивных отражений (002) и (101) фазы  $\alpha$ -Ti (см. фиг. 5, а и фиг. 6).

Результат анализа угловых смещений отражений и уширения их профилей хорошо согласуется с приведенными в работе [11] данными, согласно которым увеличение параметра решетки  $c$  и неравномерных деформаций при образовании твердого раствора для  $\alpha$ -фазы (с изменяющейся по глубине концентрацией азота) больше после внедрения в решетку  $\alpha$ -Ti атомов азота, радиус которых больше радиуса атомов кислорода.

Таким образом, применение метода улучшения разрешения дифрактограмм дало возможность получить более надежные выводы о фазовом состоянии сплава ВТ23 после закалки в воде и в потоке азота высокого давления. В частности, по большому числу изолированных дифракционных максимумов было обосновано появление фаз  $Ti_3N_2$  и  $Ti_4N_3$  после закалки в потоке азота высокого давления, что не удавалось сделать до данного исследования из-за сильного наложения максимумов.

**Выводы.** 1. Нагрев и выдержка под закалку в графите и последующая закалка в воде титанового сплава ВТ23 приводят к тому, что в его поверхностных слоях кислородом насыщается уже имеющийся в исходном состоянии твердый раствор легирующих элементов в  $\alpha$ -Ti. При этом возрастает параметр его решетки  $c$ , а также образуется диоксид титана  $TiO_2$  (рутил).

2. Нагрев под закалку, выдержка в вакууме со следовым количеством молекулярного азота и последующая закалка в азоте высокого давления приводят к тому, что в поверхностных слоях сплава ВТ23 происходит насыщение азотом уже существующего в исходном состоянии твердого раствора легирующих элементов в  $\alpha$ -Ti, сопровождаемое увеличением параметра его решетки  $c$ . Кроме того, образуются нитриды TiN, Ti<sub>2</sub>N, а также Ti<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (дополнительные дифракционные максимумы последних нитридов удалось обнаружить после улучшения разрешения дифрактограмм).

3. После закалки титанового сплава ВТ23 в его структуре присутствует  $\beta$ -фаза. Ее объемная доля после закалки в азоте меньше, чем после закалки в воде, так как азот стабилизирует  $\alpha$ -фазу сильнее, чем кислород.

4. Использование улучшения разрешения для дифрактограмм сплава ВТ23, закаленного в потоке азота высокого давления, дало возможность выявить изолированные пики, соответствующие нитридам Ti<sub>3</sub>N<sub>2</sub> и Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильин, А.А. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства / А.А. Ильин. — М. : Изд-во ВИЛС-МАТИ. 2009. 520 с.
2. Федулов, В.Н. Режимы упрочнения высокопрочного ( $\alpha+\beta$ )-титанового сплава ВТ23 для применения в авиационной технике / В.Н. Федулов // Литье и металлургия. 2018. Т.92. №3. С.141—147.
3. Швецов, О.В. Влияние режимов закалки и старения на эксплуатационные свойства сплава ВТ23 / О.В. Швецов, С.Ю. Кондратьев // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2018. Т.24. №2. С.119—133.
4. Цвиккер, У. Титан и его сплавы / У. Цвиккер ; пер. с нем. — М. : Металлургия, 1979. 512 с.
5. Shevchenko, A.Y. Prospects of hardening of steels and alloys in a high-pressure gas environment / A.Y. Shevchenko, A.E. Smirnov, W.Y. M. Htet [et al.] // Metal Sci. Heat Treatment. 2020. V.62. №1—2. P.139—144.
6. Винтайкин, Б.Е. Влияние предварительной эрозионной резки на процесс химико-термической обработки сплава ВТ6 и структуру диффузионных слоев / Б.Е. Винтайкин, В.А. Ельчанинова, А.Е. Смирнов, А.А. Новиков // Металлы. №5. 2020. С.86—91. — (B.E. Vintaikin, V.A. Elchaninova, A.E. Smirnov, A.A. Novikov, «Effect of preliminary erosive cutting on the thermochemical treatment of a VT6 alloy and the structure of diffusion layers». Russian Metallurgy (Metally). 2020. №9. P.1008—1012.)
7. Кузьмин, Р.Н. Мессбауэровская спектроскопия сплавов / Р.Н. Кузьмин, Б.Е. Винтайкин. — М. : Изд-во МГУ, 1991. 96 с.
8. Винтайкин, Б.Е. Отделение аппаратурных уширений и  $K_{\alpha 2}$  составляющей и  $K_{\alpha}$ -дублета на двухмерных картах распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей прямыми вариационными методами на ЭВМ / Б.Е. Винтайкин, Р.Н. Кузьмин // Кристаллография. 1986. Т.31. Вып.4. С.656—660.
9. Калиткин, Н.Н. Численные методы / Н.Н. Калиткин. — М. : Наука, 1978. 512 с.
10. Гинье, А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика / А. Гинье. — М. : ФИЗМАТЛИТ, 1961. 604 с.
11. Pearson, W.B. A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys / W.B. Pearson. — L. : Pergamon Press, 1958. 1044 p.
12. Василевская, А.К. Формирование наночастиц нестехиометрических оксидов титана (Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>) при термообработке гидроксида титана и наночастиц анатаза в токе водорода / А.К. Василевская, В.И. Попков, А.А. Валеева, А.А. Ремпель // ЖПХ. 2016. Т.89. Вып.8. С.961—970.
13. Абдуев, А.Х. Синтез керамики на основе TiO<sub>x</sub> методом плазменного напыления / А.Х. Абдуев, А.К. Ахмедов, А.Ш. Асваров [и др.] // Теплофизика и аэромеханика. 2017. Т.24. №4. С.639—646.
14. Фромм, Е. Газы и углерод в металлах / Е. Фромм, Е. Гебхардт ; пер. с нем. — М. : Металлургия, 1980. 712 с.
15. Лопатин, И.В. Азотирование образцов титановых сплавов в плазме тлеющего разряда с полым катодом / И.В. Лопатин, Ю.Х. Ахмадеев // Науч. ведомости Белгородского гос. ун-та. Сер. : Математика. Физика. 2011. №5(100). С.180—186.

УДК 669.018.8

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЯХ НА ОСНОВЕ 13% Cr<sup>1</sup>

©2024 г. М.В. Костина<sup>1\*</sup>, Л.Г. Ригина<sup>2\*,1\*</sup>, А.Э. Кудряшов<sup>1\*</sup>, В.С. Костина<sup>1\*</sup>,  
Р.С. Федорцов<sup>1\*</sup>, Г.С. Севальнев<sup>3\*</sup>, Б.Б. Бубненко<sup>2\*</sup>, И.В. Спицина<sup>1\*</sup>

<sup>1\*</sup>ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН  
(ИМЕТ РАН), Москва  
E-mail: mvk@imet.ac.ru

<sup>2\*</sup>Государственный научный центр РФ АО «Научно-производственное объединение  
«Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения»  
(ГНИЦ РФ АО «НПО «ЦНИИТМАШ» ), Москва  
E-mail: LGRigina@cniitmash.com

<sup>3\*</sup>ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»  
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»  
(НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ)

Поступила в редакцию 16 октября 2023 г.

После доработки 22 ноября 2023 г. принята к публикации 18 декабря 2023 г.

По данным для шести модельных плавок изучены структура и фазовый состав стали на основе 13% Cr-1,5% Mn с двумя уровнями содержания азота (~0,10—~0,14%) и углерода (~0,02—~0,20% C), а также добавками молибдена, ванадия и ниобия в состоянии после горячей пластической деформации ковкой и прокаткой с последующей закалкой от разных температур. Методами металлографии, измерений твердости и микротвердости, дифференциального термического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеновского фазового анализа проведены исследования структуры и фазового состава, оценка температур фазовых превращений в металле полученных образцов горячекатаной стали. Экспериментальные данные по фазовому составу и температурам мартенситного превращения сопоставлены с расчетными, полученными с использованием полуколичественной фазовой диаграммы Потака-Сагалевиц, модифицированной фазовой диаграммы Шеффлера—Делонга и эмпирической формулы расчета температуры  $M_n$  начала образования мартенсита Финклера—Ширры. Показано, что после деформации и закалки из аустенитной области сталь с ~0,10% N и ~0,02% C имеет мартенситно-ферритную структуру с содержанием феррита 30—50%, а стали с суммарным содержанием азота и углерода ~0,3% имеют мартенситную структуру с разной плотностью частиц избыточных фаз и размером зерна, зависящим от содержания элементов карбидо- и нитридообразователей. Для изученных сталей выявлены: температуры  $A_{c1}$  и  $A_{c3}$ ; температуры, отвечающие стадиям распада мартенсита, и температуры окончания растворения частиц избыточных фаз при нагреве. Установлена корреляция  $M_n = f(N_{\text{экв}}/Cr_{\text{экв}})$ . Подтверждено соответствие фазового состава сталей расчетному по наличию феррита и мартенсита. Наличие небольшого количества остаточного аустенита, который должен быть в структуре четырех составов стали согласно диаграмме Потака—Сагалевиц и одного состава стали согласно диаграмме Шеффлера—Делонга, использованными методами исследования не выявлено.

**Ключевые слова:** нержавеющая сталь; мартенсит; феррит; азот; углерод; фазовые превращения; дифференциальный термический анализ; дифференциальная сканирующая калориметрия.

Нержавеющие стали<sup>2</sup> с 13% Cr, относящиеся в зависимости от содержания в них углерода и их термической обработки к фер-

ритному, ферритно-мартенситному или мартенситному классу, широко используются во многих отраслях промышленности как конструкционный материал с хорошим сочетанием прочности, твердости, коррозионной стойкости и жаростойкости. После низкого либо высокого отпуска закаленной на мартенсит стали с 13% Cr ее коррозионная стой-

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №22-23-01036.

<sup>2</sup>Здесь и далее в статье содержание элементов в стали в мас.%.

кость составляет соответственно ~0,75 либо ~0,25 таковой у стали 12X18H10T, что обусловлено разницей не только в содержании хрома, но и в количестве выделяющихся при отпуске карбидных частиц  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  [1]. Варианты термических обработок таких сталей — компромисс между стремлением обеспечить твердость [2—5], прочность и пластичность [5—8] и коррозионную стойкость [9—11].

Частичная замена углерода азотом (эффективно повышает стабильность аустенита и прочность твердого раствора, образует нитриды  $\text{CrN}$  и  $\text{Cr}_2\text{N}$ ) должна внести положительные изменения в баланс фазового состава, механических и коррозионных свойств сталей с 12—14% Cr. Так, увеличение в стали SUS420J1 (0,2C-(13—14)Cr-0,015N) содержания азота до 0,05% позволило повысить коррозионную стойкость металла [12]. Исследования сталей 13Cr-5Ni-(1—2) Mo-0,02C с азотом и ниобием показали, что добавление ниобия приводит к образованию наноразмерных выделений (от 5 до 15 нм), которые способствуют значительному увеличению прочности. При добавлении ниобия возрастает стойкость к питтинговой коррозии. Это объясняется подавлением выделений, богатых хромом, которые могут вызвать локальное обеднение матрицы хромом и инициирование точечной коррозии [13].

Ранее нами были выполнены расчеты величин  $[\text{N}]$  и  $[\text{N}]_{\text{к.у}}$  — соответственно предельной растворимости азота в расплаве и композиционно устойчивого содержания азота в твердом металле для 60 модельных композиций на основе системы Fe-13% Cr. Характеристика их состава: содержание кремния 0,3%; пять уровней содержания углерода (0,03%; 0,15%; 0,20%; 0,25%; 0,30%); варь-

рование содержаний: Mn — 0 и 1,5%; V — 0 и 0,2%; Nb — 0 и 0,07%; Mo — 0 и 0,5% [14]. При расчетах  $[\text{N}]$  использовали формулу для многокомпонентного расплава, учитывающую влияние температуры, давления и отклонение от закона Сивертса и показавшую ранее наилучшее соответствие расчетных и экспериментальных результатов [15]. Значения  $[\text{N}]_{\text{к.у}}$  составили от 0,113 до 0,138% N в зависимости от заложенного в расчетную модель влияния содержания легирующих элементов и при использовании коэффициента композиционной устойчивости  $K_{\text{к.у}} = 0,72$ , принимая, что:

$$[\text{N}]_{\text{к.у}} = [\text{N}]K_{\text{к.у}}. \quad (1)$$

Также в рамках работы [14] были сделаны с применением эмпирической формулы Финклера—Ширры [16] расчетные оценки температуры начала мартенситного превращения  $M_n$  для составов конкретных лабораторных модельных сталей Fe-13% Cr-C, N с небольшими добавками легирующих элементов (Mn, Mo, V, Nb).

Данная работа проведена с целью изучить структуру, фазовый состав указанных лабораторных модельных сталей Fe-13% Cr-C, N, оценить температуры фазовых превращений в них и сопоставить эти данные с расчетными, полученными нами в работе [14].

**Материал и методы исследования. Металл плавки.** Выплавку сталей проводили в открытой индукционной печи. В расплав на основе армко-железа вводили чистые металлические шихтовые материалы, азотированный феррохром, синтетический чугуны. Получали лабораторные слитки (табл. 1) на одной основе (13% Cr, 1,5% Mn) с двумя уровнями содержания азота (~0,10 и ~0,13%),

Таблица 1

Химический состав стали плавки 1—6

| Плавка | Содержание элемента, % |       |       |      |      |      |      |      |        |       |        |       |
|--------|------------------------|-------|-------|------|------|------|------|------|--------|-------|--------|-------|
|        | C                      | N     | Cr    | Mn   | Si   | Mo   | V    | Nb   | S      | P     | O      | C + N |
| 1      | 0,025                  | 0,104 | 13,29 | 1,71 | 0,40 | 0,02 | 0,26 | 0,01 | 0,0060 | 0,004 | 0,0106 | 0,129 |
| 2      | 0,165                  | 0,099 | 13,39 | 1,6  | 0,43 | 0,03 | 0,27 | 0,01 | 0,0069 | 0,004 | 0,0156 | 0,264 |
| 3      | 0,191                  | 0,114 | 13,47 | 1,66 | 0,44 | 0,51 | 0,02 | 0,01 | 0,0079 | 0,006 | 0,0110 | 0,305 |
| 4      | 0,219                  | 0,103 | 13,34 | 1,71 | 0,46 | 0,52 | 0,26 | 0,09 | 0,0055 | 0,005 | 0,0055 | 0,322 |
| 5      | 0,175                  | 0,139 | 13,53 | 1,55 | 0,35 | 0,03 | 0,02 | 0,01 | 0,0056 | 0,005 | 0,0326 | 0,314 |
| 6      | 0,163                  | 0,132 | 13,58 | 1,47 | 0,33 | 0,03 | 0,02 | 0,09 | 0,0071 | 0,003 | 0,0345 | 0,295 |

содержанием углерода от ~0,03 до 0,23% и небольшим содержанием легирующих добавок (Mo, V, Nb).

Остывшие слитки извлекали из формы, после удаления их донной и прибыльной частей подвергали гомогенизирующему отжигу при ~1200 °С (5 ч, охлаждение с печью). Горячую пластическую деформацию ковкой на толщину от 35 до <40 мм проводили при 1175—1000 °С с охлаждением на воздухе. Далее поковки прокатывали с температуры нагрева 1150 °С в несколько проходов с промежуточными подогревами до получения полос шириной 8—9 см и толщиной 14—15 мм. Сталь всех плавок хорошо деформировалась в горячую, металл не имел дефектов, связанных с процессом прокатки. Исследования структуры и фазового состава проводили на вырезанных из прокатанного металла образцах после их закалки от разных температур в масло.

**Методы исследования.** Для изготовления шлифов (после запрессовки металла в бакелит с применением прессы Орал 400) использовали автоматическую шлифовальную машину Saphir 250 (бумага с размером зерна от 100 до 1000 мкм), полировку выполняли на сукне алмазной эмульсией (размер частиц 6, 3 и 1 мкм). Микроструктуру шлифов выявляли химическим травлением (раствор: 3 ч. HCl + 1 ч. HNO<sub>3</sub> + 1 ч. глицерина) и исследовали на световом микроскопе Olympus GX51.

Микротвердость структурных составляющих (феррит, мартенсит) определяли в соответствии с ГОСТ Р ИСО 6507-1—2007 на твердомере Volpert 402MVD с индентором — четырехгранной алмазной пирамидой при нагрузке 0,5 Н (0,05 кгс) и выдержке под нагрузкой 10 с. Для каждой фазы в образце было сделано не менее 10 измерений.

С использованием закалочного dilatометра L78 RITA выполнен дифференциальный термический анализ (ДТА) для выявления температур критических точек и температур начала и конца мартенситного превращения. Образцы для dilatометрии находились в состоянии после закалки от 1000 °С. В среде аргона проводили их нагрев с использованием корундовых стержней. Режим нагрева: 0,28 °С/с до 1150 °С, выдержка 20 мин после выхода диаграммы нагрева на температурное плато. Затем начиналось непрерывное охлаждение с заданной скоростью до ком-

натной температуры (режим А со скоростью 0,2 °С/с; режим Б со скоростью, имитирующей закалку в масло: до 550 °С—120 °С/с, после 550 °С—50 °С/с). Фазовые переходы в материале образца на этапах нагрева и охлаждения определяли путем фиксации изменений длины образца в ходе фазового превращения при помощи тензодатчика. Параметры работы dilatометра контролировались программным обеспечением.

Для дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) использовали дифференциальный сканирующий калориметр DSC 404 F1. Нагрев образцов диаметром 5 и толщиной 1 мм осуществляли со скоростью 10 °С/мин в динамической среде аргона. Использовали образцы после горячей пластической деформации и закалки от 1100 °С

Съемку дифрактограмм при проведении рентгеновского фазового анализа<sup>3</sup> осуществляли на образцах размером 10×10×8 мм, предварительно подвергнутых шлифовке и последующей электрополировке. Использовали для съемки в атмосферной среде 2θ-горизонтальный рентгеновский дифрактометр HZG 4, β-фильтрованное кобальтовое излучение. Спектры обрабатывали с помощью стандартного программного обеспечения. Идентификацию кристаллических фаз проводили по базе данных порошковых дифрактограмм ICDD 2004 г. Параметры съемки: радиус гониометра 185 мм, скорость съемки 2°/мин, шаг 0,02°; спектры записывались в режиме непрерывного сканирования с ускоряющим напряжением 35 кВ и силой тока накала 20 мА.

Расчеты фазового состава выплавленных сталей выполняли на основе полуколичественной фазовой диаграммы Потака—Сагалеви<sup>4</sup> [17] и модифицированной фазовой диаграммы Шеффлера—Делонга по методике, описанной в работе [14], с использованием формулы (1). Оценку эквивалентов аустенито- и ферритообразования выполняли согласно выражению:

$$\begin{aligned} \text{Ni}_{\text{эkv}} = & \text{Ni} + 0,1\text{Mn} - 0,01\text{Mn}^2 + \\ & + 18\text{N} + 30\text{C} + 0,5\text{Cu} + 0,5\text{Co}, \end{aligned} \quad (2)$$

<sup>3</sup> Авторы выражают благодарность к.т.н. А.А. Ашмарину за проведение рентгеноструктурного анализа.

<sup>4</sup> Данная диаграмма построена Потаком и Сагалеви<sup>4</sup> для сталей в состоянии после горячей деформации со степенью обжатия 70% и закалки от 1050 °С в воду.

$$\text{Cr}_{\text{ЭКВ}} = \text{Cr} + 1,5\text{Mo} + 0,48\text{Si} + 2,3\text{V} + 1,75\text{Nb} + 1,5\text{Ti} + 0,75\text{W} + 1,75\text{Ta}. \quad (3)$$

Для расчетной оценки температуры начала мартенситного превращения  $M_n$  использовали эмпирическую формулу Финклера—Ширры [16]:

$$M_n = 635 - 474\{C + 0,86[N - 0,15(\text{Nb} + \text{Zr})] - 0,066(\text{Ta} + \text{Hf})\} - (33\text{Mn} + 17\text{Cr} + 17\text{Ni} + 21\text{Mo} + 39\text{V} + 11\text{W}). \quad (4)$$

**Результаты исследований.** Согласно расчетам фазового состава сталей, полученных в результате плавки 1—6, низкоуглеродистая сталь плавки 1 должна содержать мартенсит (М) и ~30% феррита (Ф). Для остальных сталей основной фазой является мартенсит (фиг. 1, а), возможно наличие небольшого количества остаточного аустенита (γ) (фиг. 1, б).

Проведены исследования микроструктуры стали плавки 1—6 после выдержки 20 мин при 1000 °С и закалки в масло.

После этой термической обработки сталь плавки 1 имеет структуру с ~30% феррита (светлая фаза δ на фиг. 2) и ~70% крупнопластинчатого мартенсита (М)<sub>α</sub>. Используемый режим рентгеновской съемки не позволил выявить расщепление пика линии (110), которое ожидалось в связи с наличием феррита (α) и мартенсита (М)<sub>α</sub> с тетрагональным искажением кристаллической решетки. Поэтому для идентификации фаз в стали плавки 1 использован метод измерения микротвердости. После закалки от 1100 °С, позволившей получить более крупное зерно исходного аустенита, чем после закалки от 1000 °С, проведены измерения микротвердости в зернах светлой фазы и

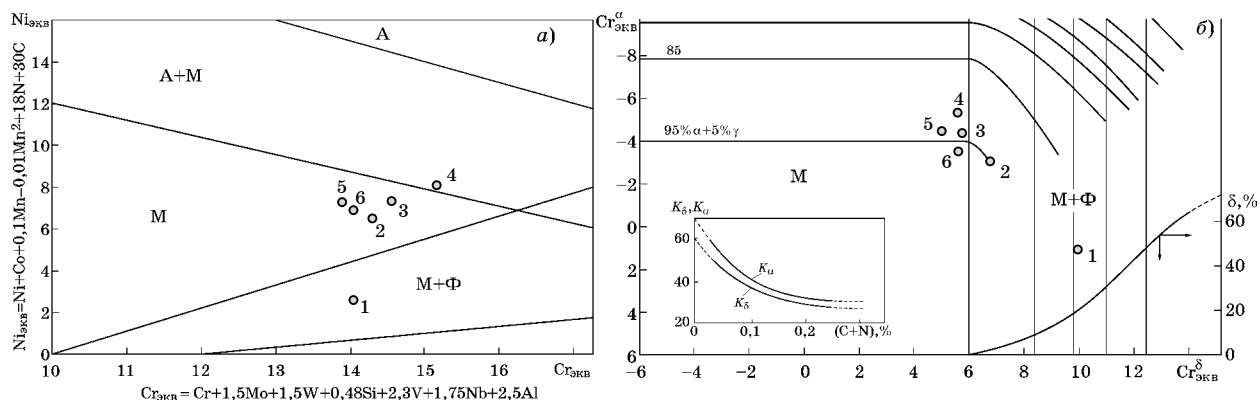
фазы с пластинчатой структурой (фиг. 3), подтвердившие, что в стали присутствует мягкий феррит ( $HV_{0,05}$  174—201) и превосходящий его по твердости в ~2,4 раза мартенсит ( $HV_{0,05}$  423—450). Средняя микротвердость  $HV_{0,05}$  феррита в стали плавки 1 составила  $201,8 \pm 15,9$ , а мартенсита  $436 \pm 11,52$ .

Микроструктура сталей плавки 2—6 представляет собой мартенсит с небольшим количеством остаточного аустенита (см. фиг. 2), что хорошо соотносится с оценкой фазового состава по диаграмме Потака—Сагалевиц (см. фиг. 1, б).

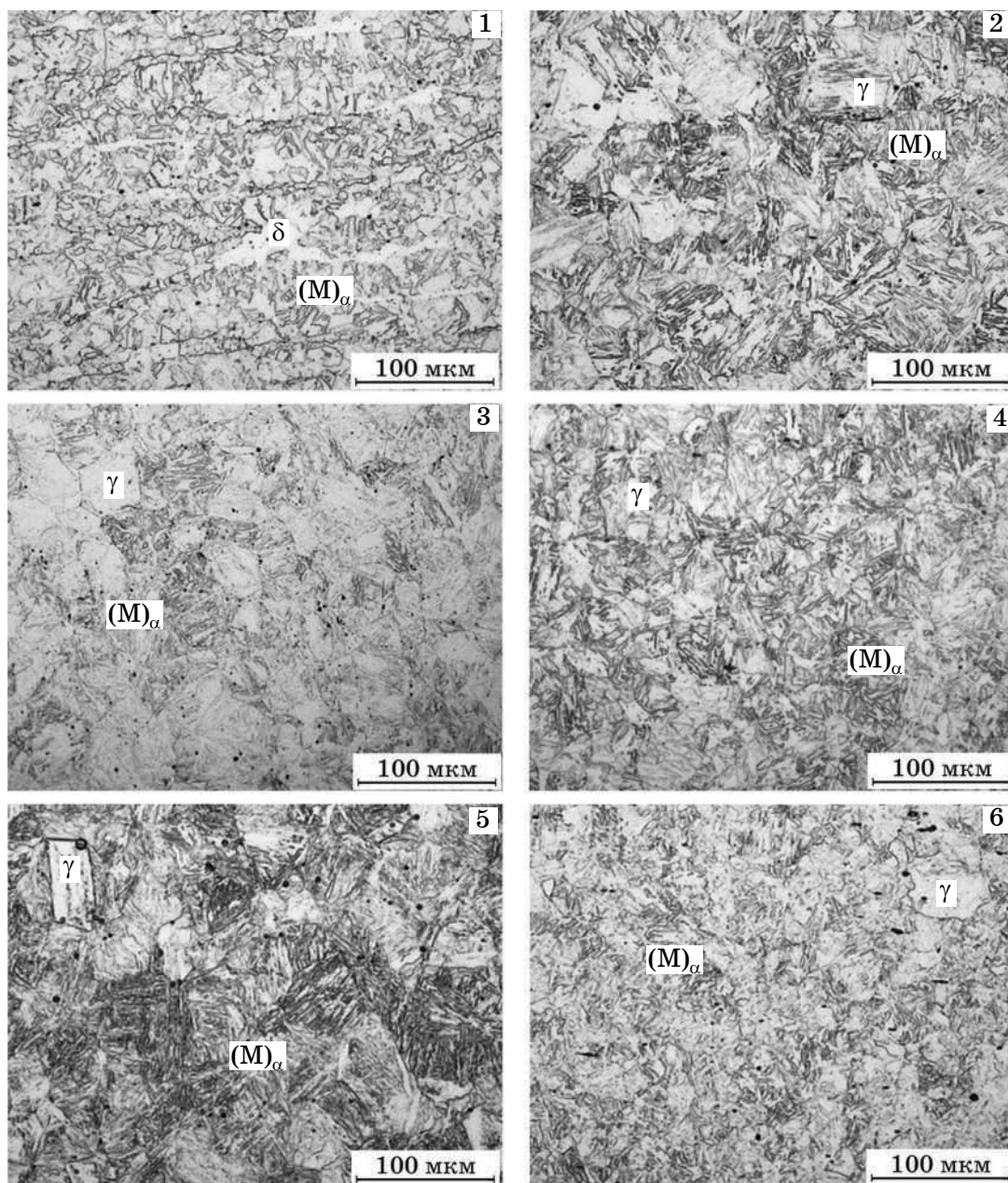
В исследованиях методом ДТА стали плавки 1—6 получены данные о критических точках  $A_{c1}$  и  $A_{c3}$  (начала и конца превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$  при нагреве) и значениях  $M_n$  и  $M_s$  при двух разных режимах охлаждения. Результаты этого эксперимента и расчетной оценки температуры  $M_n$  с применением эмпирической формулы Финклера—Ширры [16] приведены в табл. 2. В качестве примера полученных в работе дилатограмм на фиг. 4 приведены дилатограммы для образцов сталей плавки 1, 2 и 4.

Как видно из табл. 2, расчетные температуры  $M_n$  близки к данным о  $M_n$ , полученным только для плавки 2, 4 и 6 при охлаждении по режиму А. При охлаждении по режиму Б температура  $M_n$  у стали плавки 1—5 немного выше, чем при охлаждении по режиму А. Температуры  $A_{c1}$  и  $A_{c3}$  наиболее высокие у стали плавки 1, у сталей с большим суммарным содержанием углерода и азота они ниже.

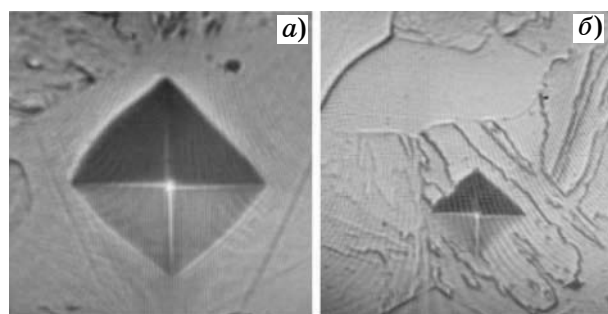
С использованием метода ДСК были изучены процессы, происходящие при нагреве закаленных сталей 1—6 (фиг. 5). Представленные на этих фигурах данные были ин-



Фиг. 1. Положение сталей плавки 1—6 на модифицированной диаграмме Шеффлера—Делонга (а) и диаграмме Потака—Сагалевиц (б) (приведены фрагменты диаграмм)



Фиг. 2. Микроструктура сталей плавов 1—6 после отжига при 1000 °С (20 мин) и закалки в масло



Фиг. 3. Отпечатки индентора (×1000) в феррите (а) и азотистом мартенсите (б) стали плавки 1, закаленной от 1100 °С в масло

терпретированы нами на основе литературных данных о влиянии термической обработки на структуру и свойства закаленных мартенситных сталей с 12—15% Cr [3—5, 18—23] следующим образом. Были выделены температурные интервалы этих процессов. На фиг. 5, в табл. 3 и далее в тексте температуры начала—окончания этих процессов обозначены цифрами I—VII.

При температурах  $t \geq 350$  °С в мартенсите, пересыщенном углеродом и азотом в результате закалки из аустенитной области, начинается зарождение частиц избыточных фаз (специальных карбидов, карбонитридов,

Таблица 2

Температуры (°C) фазовых превращений, выявленные при ДТА сталей плавки 1—6 при их нагреве и охлаждении и расчетная температура  $M_n$

| Плавка | Нагрев      |             | Охлаждение, режим А |            | Охлаждение, режим Б |            | $M_n$ , расчет, °C |
|--------|-------------|-------------|---------------------|------------|---------------------|------------|--------------------|
|        | $Ac_1$ , °C | $Ac_3$ , °C | $M_n$ , °C          | $M_k$ , °C | $M_n$ , °C          | $M_k$ , °C |                    |
| 1      | 824         | 850         | 337                 | 299        | 336                 | 293        | 295                |
| 2      | 819         | 850         | 227                 | 154        | 234                 | 151        | 221                |
| 3      | 801         | 839         | 175                 | 148        | 190                 | 106        | 202                |
| 4      | 797         | 823         | 194                 | 98         | 206                 | 121        | 187                |
| 5      | 797         | 826         | 189                 | 103        | 201                 | 123        | 211                |
| 6      | 792         | 822         | 213                 | 129        | 208                 | 139        | 216                |

Примечание: температуры фазовых превращений: при нагреве:

$Ac_1$  — начало образования аустенита;

$Ac_3$  — конец растворения феррита;

при охлаждении по режимам А и Б:

$M_n$  — начало мартенситного превращения;

$M_k$  — конец мартенситного превращения.

нитридов) и увеличение их количества (I). При этом сталь сохраняет структуру мартенсита отпуска.

В интервале температур 593—625 °C (для разных плавки, см. фиг. 5 и табл. 3) начинается распад дестабилизированного мартенсита отпуска с образованием структуры из феррита и частиц этих фаз (II).

При температурах 650—659 °C распад завершается и начинается процесс коагуляции (III). Окончание процесса коагуляции частиц избыточных фаз происходит при температурах 735—767 °C (IV).

Дальнейший нагрев стали приводит к растворению этих частиц. В результате при температурах 801—830 °C начинаются процессы образования аустенита и растворения феррита (V), которые заканчиваются при 861—900 °C (VI).

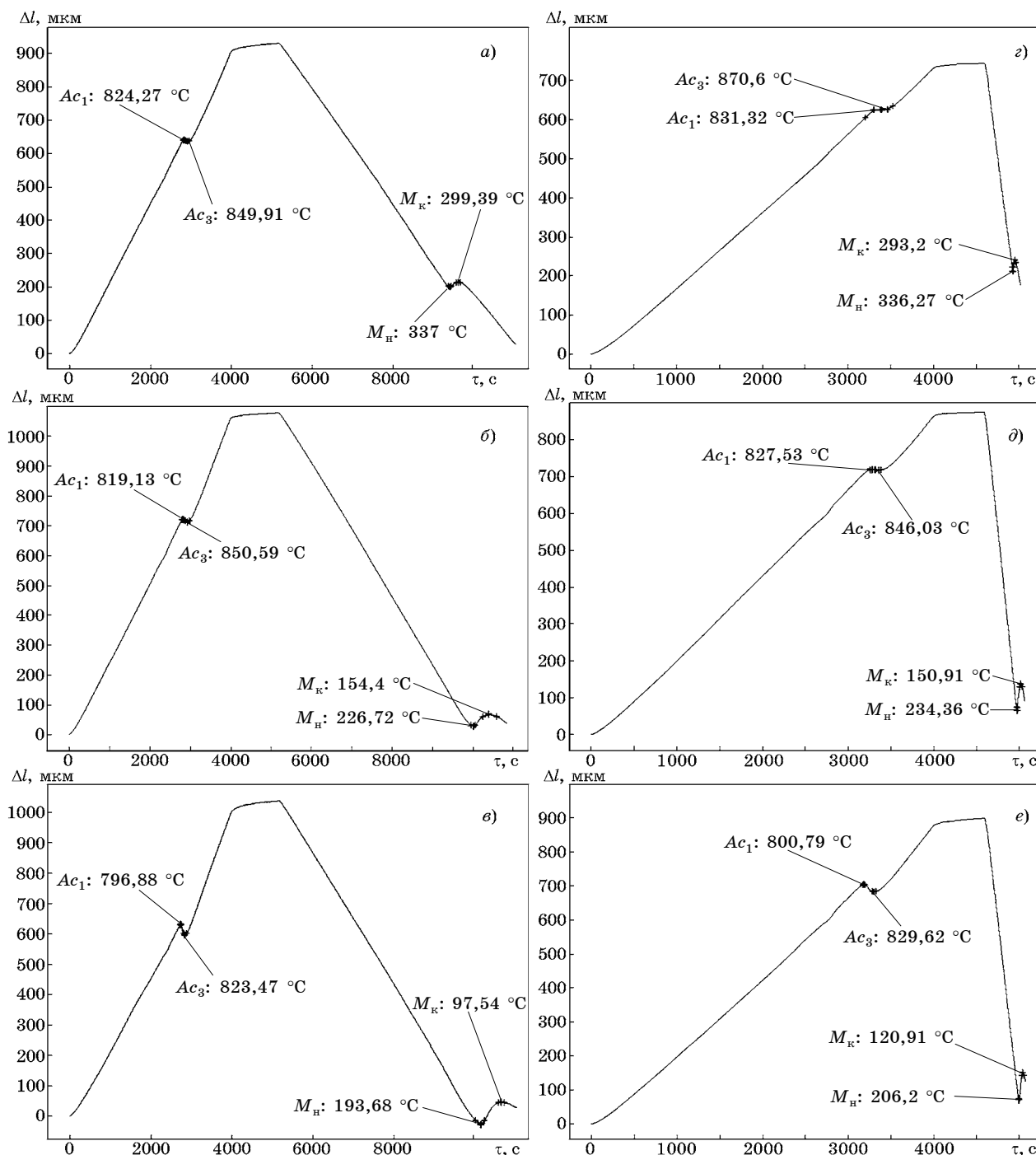
Далее при нагреве аустенита продолжается растворение частиц избыточных фаз, которое заканчивается при следующих температурах: 1070 °C у стали плавки 1 с суммарным содержанием  $C + N = 0,129$  и 1120—1132 °C у стали плавки 2—6 с суммарным содержанием  $C + N = 0,264—0,322$  (VII).

Как видно из сопоставления значений температур  $Ac_1$  и  $Ac_3$ , полученных в ходе ДТА и ДСК (см. табл. 2 и 3, соответственно), температуры, полученные методом ДСК, более высокие.

**Обсуждение результатов. Сопоставление фазового состава сталей — расчетного, по диаграммам в соответствии с формулами (2), (3) и фактического, полученного при закалке (1000 °C, 20 мин, масло).** Проведенные исследования (металлографический анализ, РФА, измерения микротвердости и твердости) стали плавки 1—6 подтвердили соответствие фактического фазового состава расчетному в отношении наличия феррита и мартенсита в стали плавки 1 и структуры мартенсита в стали плавки 2—6.

Не было подтверждено наличие небольшого количества аустенита в стали плавки 3—6. (Согласно диаграмме Потака—Сагалеви его количество могло составить 6—9%; согласно модифицированной диаграмме Шеффлера—Делонга появление небольшого количества этой фазы ожидалось только у стали плавки 4, структура стали плавки 3, 5 и 6 должна быть мартенситной.)

Для стали плавки 1 расчетное (по диаграмме Потака—Сагалеви) количество мартенсита и феррита составило: 80% М и 20% Ф. Исходя из одинаковых схем индентирования и физического смысла измерения значений микротвердости и макротвердости по Виккерсу  $HV$ , мы можем сопоставлять результаты этих измерений. Вклады в интегральную макротвердость феррита и мартенсита пропорциональны их содержанию в

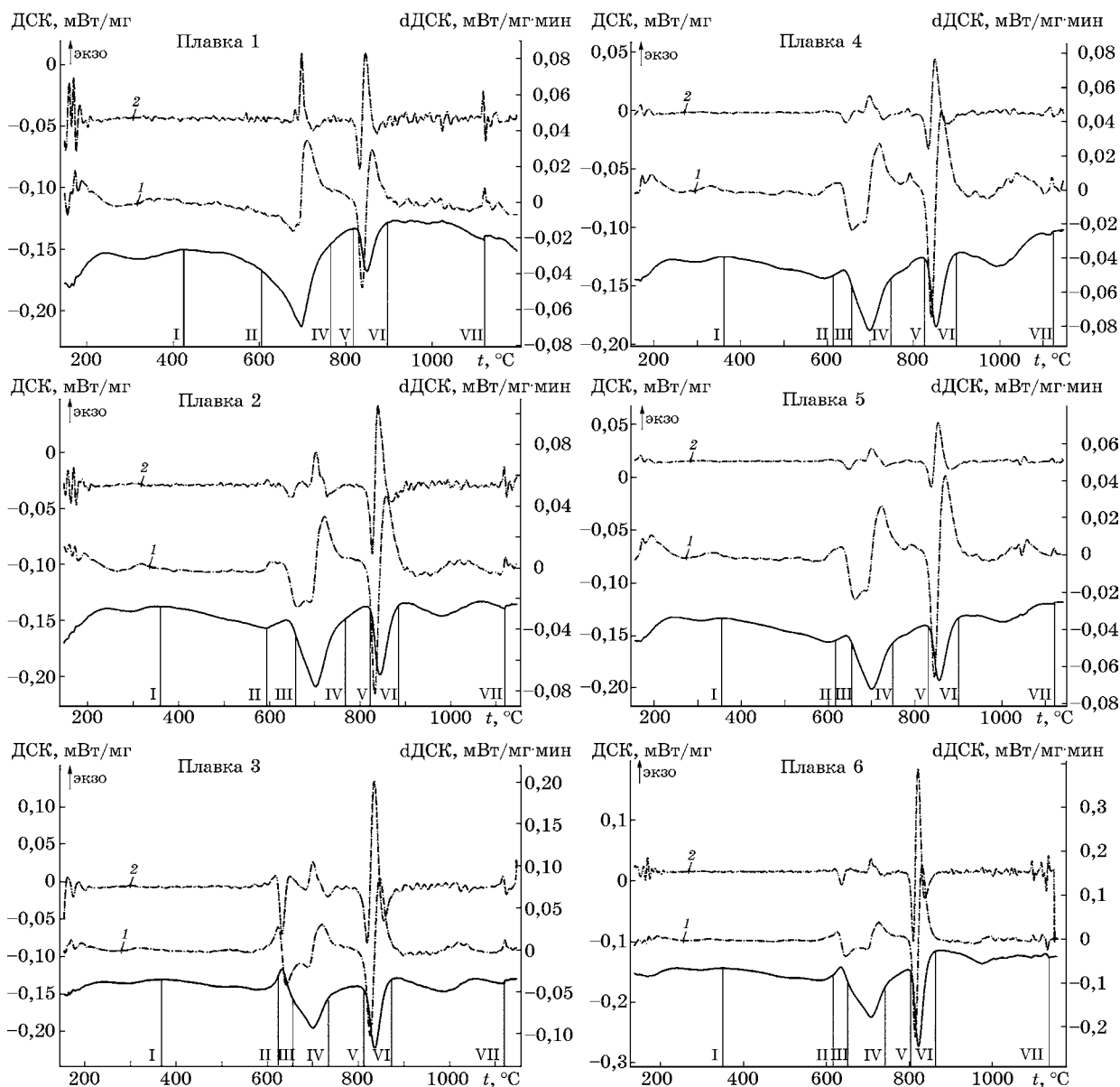


Фиг. 4. Дилатогаммы закаленных от 1000 °C образцов стали плавов 1 (а, з), 2 (б, д) и 4 (в, е), полученные при нагреве со скоростью 0,28 °C/с до 1150 °C (выдержка 20 мин) и последующем охлаждении: а—в — левая колонка — режим А; з—е — правая колонка — режим Б (имитация закалки в масле)

стали, поэтому, используя измеренные значения микротвердости феррита  $HV_{0,05}$  176 и мартенсита  $HV_{0,05}$  423, получили расчетное значение макротвердости  $HV$  377. Фактически получено более низкое значение твердости —  $HV$  326. При этом следует учитывать, что при переходе от измерения микротвердости к макротвердости часто наблюдают некоторое понижение числа твердости, в том

числе связанное с различием в подготовке шлифов под эти два вида измерений.

**Температура начала мартенситного превращения и его температурный интервал.** Закалка на мартенсит (нормализация) является первой стадией термической обработки среднеуглеродистых сталей с 13% Cr. На температуру  $M_n$  влияет содержание в стали элементов-аустенито и -ферритообразова-



Фиг. 5. Результаты ДСК при нагреве закаленных от 1000 °С образцов плавков 1—6: I—VII — температуры начала—окончания процессов, протекающих в структуре изученных сталей; 1 — первая производная от исходной линии; 2 — вторая производная. Отклонения по этим линиям дают более четкие представления о происходящих процессах

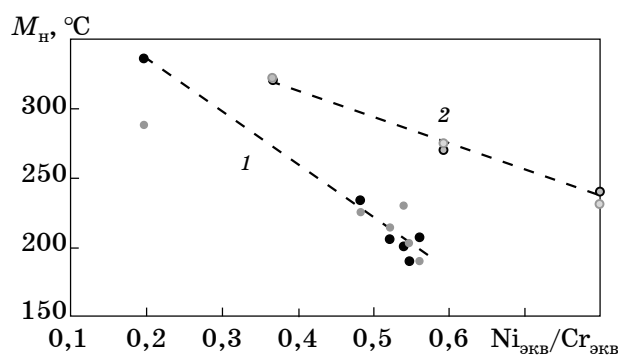
телей. Все изученные стали при одинаковом содержании хрома, марганца и кремния различаются содержанием других легирующих элементов. Для учета их влияния на  $M_H$  использовали разные отношения  $Ni_{\text{экв}}/Cr_{\text{экв}}$  с эквивалентами, рассчитанными по формулам (2) и (3). На фиг. 6 приведены рассчитанные по формуле (4) значения  $M_H$  и фактические в зависимости от указанного значения отношения  $Ni_{\text{экв}}/Cr_{\text{экв}}$  для сталей плавков 1—6 и сталей 20X13 и 30X13. Ближайшим аналогом по содержанию углерода к сталям плавков 2—6 является сталь 20X13, а если оценивать в них суммарное содержа-

ние элементов внедрения (углерода и азота), то аналогом является сталь 30X13.

При охлаждении из аустенитной области от температуры 1150 °С с условной скоростью закалки в масло (режим Б) температура  $M_H$  сталей плавков 1—6 линейно снижается пропорционально величине отношения  $Ni_{\text{экв}}/Cr_{\text{экв}}$ . Это связано с большей стабильностью аустенита с более высоким содержанием углерода и азота. Важно отметить, что, поскольку для составов стали плавков 2—6  $M_H \leq 250$  °С, для них возможна горячая пластическая деформация в широком интервале температур аустенитной области

Результаты ДСК при нагреве закаленных образцов стали плавков 1—6

| Плавка | Температуры, °С, начала—окончания процессов         |                                                                                                                                               |                                  |                                              |                                                     |                                                  |                                                      |
|--------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
|        | начало выделения частиц избыточных фаз в мартенсите | окончание процесса гомогенного выделения в мартенсите частиц избыточных фаз/начало распада мартенсита с образованием ферритно-карбидной смеси | начало коагуляции избыточных фаз | окончание процесса коагуляции избыточных фаз | начало образования аустенита при нагреве ( $Ac_1$ ) | конец растворения феррита при нагреве ( $Ac_3$ ) | полное растворение избыточных фаз в твердом растворе |
|        | I                                                   | II                                                                                                                                            | III                              | IV                                           | V                                                   | VI                                               | VII                                                  |
| 1      | 433                                                 | 605                                                                                                                                           | 650                              | 763                                          | 815                                                 | 893                                              | 1070                                                 |
| 2      | 360                                                 | 593                                                                                                                                           | 659                              | 767                                          | 821                                                 | 884                                              | 1120                                                 |
| 3      | 382                                                 | 625                                                                                                                                           | 657                              | 735                                          | 812                                                 | 873                                              | 1120                                                 |
| 4      | 367                                                 | 613                                                                                                                                           | 658                              | 748                                          | 825                                                 | 900                                              | 1123                                                 |
| 5      | 355                                                 | 616                                                                                                                                           | 654                              | 749                                          | 830                                                 | 900                                              | 1120                                                 |
| 6      | 350                                                 | 615                                                                                                                                           | 650                              | 740                                          | 801                                                 | 861                                              | 1132                                                 |



Фиг. 6. Влияние соотношения  $Ni_{экв}/Cr_{экв}$  на фактическую и расчетную температуру  $M_n$ : 1 — стали плавков 1—6 (● — фактическая; ◐ — расчетная); 2 — стали 20X13 и 30X13 с 13% Cr, 0,5 % Mn, 0,4% Si и 0,16, 0,26 и 0,35% C соответственно (◐ — фактическая; ◐ — расчетная)

без образования горячих трещин из-за образования мартенсита охлаждения. Для стали плавков 1—6 расчетная температура  $M_n$  показала большее соответствие фактической температуре  $M_n$  в области более высоких значений отношения  $Ni_{экв}/Cr_{экв}$ .

Для сталей 20X13 и 30X13 в разных справочниках [24—26] приводятся различающиеся значения  $M_n$ , в том числе 320 °С для стали 20X13 и 270 и 240 °С для стали 30X13. На фиг. 6 оценки фактической (справочной) температуры  $M_n$  и рассчитанной по формуле (4) как функции отношения  $Ni_{экв}/Cr_{экв}$  были сделаны нами для трех содержаний углерода в этих сталях: 0,16% C в стали 20X13 и 0,26 и 0,35% C в стали 30X13 (пре-

делы его содержания в марочном составе). Результат показал, что эту разницу в справочных значениях  $M_n$  можно объяснить именно тем, что данные по  $M_n$  получены для сталей с разным содержанием углерода в пределах марочного состава: как справочные, так и расчетные значения  $M_n$  для указанных трех вариаций содержания углерода и соответственно значений отношения  $Ni_{экв}/Cr_{экв}$  ложатся на одну прямую 2.

Сравнение данных на фиг. 6 показывает, что легирование азотом изученных нами сталей, содержащих 0,17—0,22% C, заметно повлияло на снижение температуры  $M_n$  до уровня, более низкого, чем у стали 30X13 с 0,35% C. Зависимости температуры  $M_n$  от величины отношения  $Ni_{экв}/Cr_{экв}$  в этих сталях описываются уравнениями:

для сталей плавков 1—6 (эксперимент)

$$M_n = -379,6 (Ni_{экв}/Cr_{экв}) + 411; \quad (5)$$

для сталей 20X13 и 30X13 (справочные данные)

$$M_n = -212,8 (Ni_{экв}/Cr_{экв}) + 400. \quad (6)$$

**Температуры  $Ac_1$  и  $Ac_3$ ,  $Ar_3$  и  $Ar_1$ .** Обсуждая результаты исследования методами ДТА и ДСК, можно также отметить ряд особенностей поведения сталей плавков 1—6. По справочным данным [24—26] разница температур  $Ac_3$  и  $Ac_1$  (соответственно конец растворения феррита при нагреве и начало об-

Температурный интервал  $\Delta t$  превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$  при нагреве  
по данным ДТА, ДСК для сталей плавов 1—6  
и по справочным данным для сталей 20X13 и 30X13

| Сталь<br>плавов | ДТА, °C        |        |                          | ДСК, °C |        |                          |
|-----------------|----------------|--------|--------------------------|---------|--------|--------------------------|
|                 | $Ac_1$         | $Ac_3$ | $\Delta t = Ac_3 - Ac_1$ | $Ac_1$  | $Ac_3$ | $\Delta t = Ac_3 - Ac_1$ |
| 1               | 824            | 850    | 26                       | 815     | 893    | 78                       |
| 2               | 819            | 850    | 31                       | 821     | 884    | 63                       |
| 3               | 801            | 839    | 38                       | 812     | 873    | 61                       |
| 4               | 797            | 823    | 26                       | 825     | 900    | 75                       |
| 5               | 797            | 826    | 29                       | 830     | 900    | 70                       |
| 6               | 792            | 822    | 30                       | 801     | 861    | 60                       |
| Сталь           | Данные [17—19] |        |                          |         |        |                          |
|                 | $Ac_1$         | $Ac_3$ | $\Delta t = Ac_3 - Ac_1$ |         |        |                          |
| 20X13           | 810            | 900    | 90                       |         |        |                          |
|                 | 820            | 950    | 130                      |         |        |                          |
| 30X13           | 710            | 860    | 150                      |         |        |                          |
|                 | 710            | 880    | 170                      |         |        |                          |

разования в феррите аустенита при нагреве) для сталей 20X13 и 30X13 с содержанием углерода 0,16—0,25 и 0,26—0,36% составляет 90—170 °C. Для изученных нами азотсодержащих сталей плавов 1—6 на основе 13% Cr этот температурный интервал заметно уже: по данным в табл. 2 он составляет 26—38 °C. При использовании метода ДСК температуры  $Ac_1$  в основном на несколько градусов выше, чем при ДТА, а температуры  $Ac_3$  при ДСК выше таковых при ДТА на 30—60 °C (табл. 4). Разница между средними значениями  $\Delta t$ , полученными при использовании ДТА и ДСК, составляет ~38 °C.

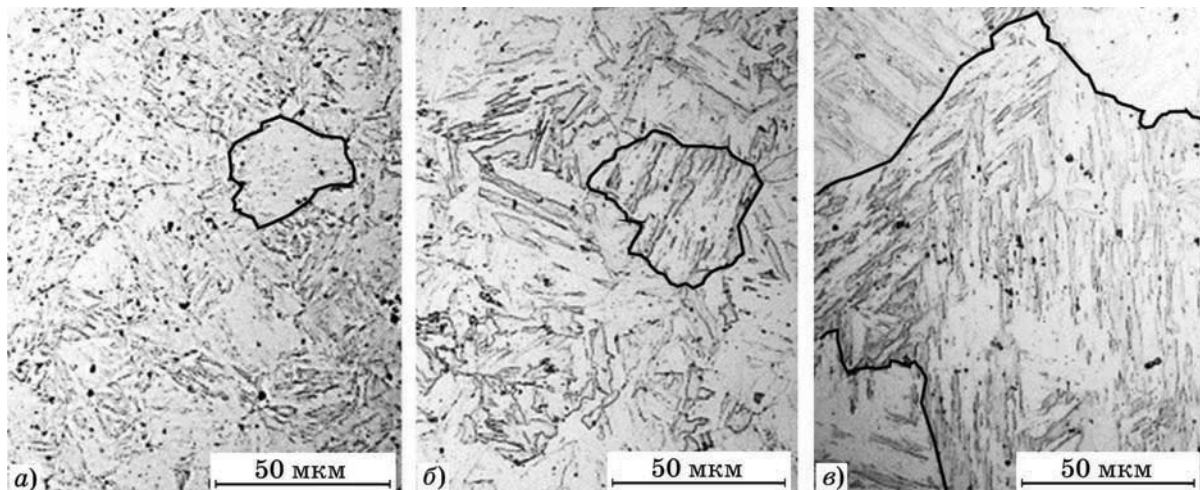
При медленном охлаждении стали 20X13 из аустенитной области происходит распад аустенита с образованием феррита и карбидов, при этом для стали 20X13 критическими точками  $Ar_3$  и  $Ar_1$  являются температуры 710 и 660 °C соответственно [27]. В нашем исследовании методом ДТА по режиму А (скорость охлаждения 0,2 °C/с) не выявлены (при прохождении соответствующего диапазона температур) точки  $Ar_3$  и  $Ar_1$  ни для одной из изученных нами сталей, в том числе представленных на фиг. 4, а—в. При продолжении снижения температуры с указанной скоростью происходило мартенситное превращение.

**Выделение и растворение частиц при нагреве.** В данной работе не проводили идентификацию частиц избыточных фаз. В уг-

леродистых сталях с 13% Cr к этим частицам относятся карбиды хрома. Поскольку изученные нами стали, кроме стали плавов 3 и 5, легированы ванадием и/или ниобием, в них, как и в других высокохромистых сталях, возможно выделение карбидов, нитридов и карбонитридов типа  $MeX$ , в которых металлическая часть  $Me = V$  или  $Nb$  [28]. Кроме того, в состав таких частиц может входить и хром.

По данным [29] для стали с 13,3% Cr, 0,31% C, 0,04% V, 0,48% Cu (30X13) выдержка 30 мин при 1020 °C (аустенитизация) не привела к полному растворению карбидов. Это согласуется с полученными в настоящей работе данными. По результатам ДСК в стали плавов 2—6 с сопоставимым суммарным содержанием C + N = 0,264—0,322 температуры полного растворения избыточных фаз в твердом растворе составляют 1120—1130 °C. Это подтверждается и значительным увеличением размера зерна исходного аустенита при повышении температуры нагрева под закалку до 1150 °C образцов стали плавки 4 (фиг. 7), легированной одновременно как ванадием, так и ниобием, в которой должны быть сдерживающие рост зерна частицы избыточных фаз с участием и ванадия, и ниобия.

Отпуск при 300 °C стали, отвечающей российской марке 30X13, вызывает выделение наноразмерных карбидов  $\epsilon$ - $M_3C$ . При 500—



Фиг. 7. Влияние температуры аустенизации стали плавки 4 (выдержка 20 мин, закалка в масло) на рост зерна исходного аустенита: а — 1050 °С; б — 1100 °С; в — 1150 °С

550 °С в этой стали выделяются наноразмерные карбиды  $M_{23}C_6$ , а при 650—700 °С выявлены субмикро- или микроразмерные карбиды [29], что является свидетельством произошедшей их коагуляции. Соотнеся эти данные с полученными нами при ДСК, можно отметить, что у стали плавки 1—6 температурный интервал коагуляции частиц избыточных фаз более широкий: от 650—659 до 740—767 °С.

**Выводы.** 1. Изучен металл лабораторных плавки (сталь на основе 13% Cr-1,5% Mn с концентраций азота ~0,10 и ~0,14 % и углерода ~0,02 и ~0,20% и добавками Mo, V, Nb) в состоянии после горячей пластической деформации с последующей закалкой от разных температур. После закалки от 1000 °С сталь с ~0,10% N и ~0,02% C имеет мартенситно-ферритную структуру с содержанием мартенсита ~60 об.%, имеющего твердость  $HV_{0,05} \approx 436$  (более чем вдвое выше, чем у феррита). Стали пяти других составов с суммарным содержанием азота и углерода ~0,30% имеют мартенситную структуру с небольшим количеством остаточного аустенита. Подтверждено соответствие фазового состава сталей их расчетному фазовому составу по диаграмме Потака—Сагалевиц.

2. При охлаждении из аустенитной области от температуры 1150 °С со скоростью, моделирующей закалку в масло (при ДТА), температура  $M_n$  изученных сталей линейно снижается с увеличением отношения  $Ni_{эКВ}/Cr_{эКВ}$  ( $M_n = -379,6 (Ni_{эКВ}/Cr_{эКВ}) + 411$ ), что обусловлено большей стабильностью аустенита с более высокой концентрацией углерода и азота. Подтверждено хорошее со-

гласование экспериментальных значений  $M_n$  с расчетными по формуле Финклера—Ширры. При охлаждении из аустенитной области со значительно меньшей скоростью (0,2 °С/с) распада аустенита с образованием феррита и карбидов также не происходит.

3. У пяти изученных азотсодержащих сталей мартенситного класса значение  $M_n$  находится в пределах 234—190 °С.

4. Температурные интервалы  $\Delta t = A_{c3} - A_{c1}$  для изученных сталей, выявленные методами ДСК и ДТА, различаются, но оба более узкие, чем для сталей 20X13 и 30X13 с 0,2 и 0,3% C соответственно.

5. Температурный интервал коагуляции частиц избыточных фаз у изученных сталей более широкий, чем у стали с 0,2% C и 13% Cr (650—700 °С), и составляет от 650—659 до 740—767 °С. Температуры полного растворения избыточных фаз в аустените составляют: 1120—1130 °С у изученных мартенситных сталей, имеющих  $C + N = 0,264—0,322\%$ , и 1070 °С у мартенситно-ферритной стали с суммарным содержанием  $C + N = 0,129\%$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Костина, М.В. Обзор исследований коррозионно-стойких сталей на основе Fe-~13% Cr : термическая обработка, коррозионная- и износостойкость / М.В. Костина, Л.Г. Ригина, В.С. Костина, А.Э. Кудряшов, Р.С. Федорцов // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2023. Т.66. №1. С.8—26. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-8-26>. — (Kostina M.V., Rigina L.G., Kostina V.S., Kudryashov A.E., Fedortsov R.S. Corrosion-resistant steels based on Fe-~13 % Cr : Heat treatment, corrosion- and wear resistance. Review. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2023;66(1):8-26. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-8-26>.)

2. *Ивашко, В.В.* Исследование влияния режимов нагрева на структуру и свойства нержавеющей стали 20X13 / В.В. Ивашко // Вестн. БарГУ (Минск). Сер. Технические науки. 2015. №3. С.45—48.
3. *Scheuer, C.J.* Effects of heat treatment conditions on microstructure and mechanical properties of AISI 420 steel / C.J. Scheuer, R.A. Fraga, R.P. Cardoso, S.F. Brunatto // 21 CBECIMAT — Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 09 a 13 de Novembro de 2014 (Cuiabá, MT, Brasil). 2014. P.5857—5867.
4. *Garcia de Andrés C.* Control of  $M_{23}C_6$  carbides in 0,45C-13Cr martensitic stainless steel by means of three representative heat treatment parameters / Garcia de Andrés C., G. Caruana, L.F. Alvarez // Mater. Sci. Eng. A. 1998. V.241. P.211—215. DOI : 10.1016/S0921-5093(97)00491-7.
5. [https://www.rodacciai.com/UPLOAD/datasheets/420B\\_X30Cr13-Nr.1.4028-ENG.pdf](https://www.rodacciai.com/UPLOAD/datasheets/420B_X30Cr13-Nr.1.4028-ENG.pdf).
6. *Hassan Abdul Kareem F.* Investigation of the effect of austenitizing temperature and multiple tempering on the mechanical properties of AISI 410 martensitic stainless steel / Abdul Kareem F. Hassan, Qahtan Adnan Jawad // Iraqi J. Mech. Mater. Eng., Special Volume Babylon First Intern. Eng. Conf. 2016. Is.C. P.411—435.
7. *Kulkarni, S.* Improvement in mechanical properties of 13Cr martensitic stainless steels using modified heat treatments / S. Kulkarni, P. Srinivas, P.K. Biswal, G. Balachandran, V. Balasubramanian // Proc. 28th ASM Heat Treating Soc. Conf. — Detroit. 2015. P.335—341.
8. *Mohamed Hareer S.* Mechanical properties of martensitic stainless steel (AISI420) subjected to conventional and cryogenic treatments / Mohamed Hareer S., Ataiwib Ali H., Dawood Jamal J. // Eng. Techn. J. 2020. V.38. Pt.A. №08. P.1096—1105. DOI : 10.30684/etj.v38i8A.517.
9. *Bonagani, S.K.* Influence of tempering treatment on microstructure and pitting corrosion of 13 wt.% Cr martensitic stainless steel / S.K. Bonagani, V. Bathula, V. Kain // Corros. Sci. 2018. V.131. P.340—354. DOI : 10.1016/j.corsci.2017.12.012.
10. *Lu Si-Yuan.* The effect of tempering temperature on the microstructure and electrochemical properties of a 13 wt.% Cr-type martensitic stainless steel / Lu Si-Yuan, Yao Ke-Fu, Chen Yun-Bo, Wang Miao-Hui, Liu Xue, Ge Xueyuan // Electrochimica Acta. 2015. V.165. P.45—55. DOI : 10.1016/j.electacta.2015.02.038.
11. *Zhou, Y.* Accessing the full spectrum of corrosion behaviour of tempered type 420 stainless steel / Zhou Y., D.L. Engelberg // Mater. Corros. 2021. P.1—12. DOI : 10.1002/maco.202112442.
12. *Teraoka, S.-I.* Development of NSSC® 420J1M — a highly corrosion-resistant martensitic stainless steel for cutlery / S.-I. Teraoka, M. Fukuda, M. Kobayash // Nippon Steel Technical Report. September. №99. 2010. <https://www.nipponsteel.com/en/tech/report/nsc/pdf/n9907.pdf>.
13. *Ma, X.* Studies on Nb microalloying of 13Cr super martensitic stainless steel / Ma X., Wang L., S.V. Subramanian [et al.] // Met. Mater. Trans. A. 2012. V.43. P.4475—4486. <https://doi.org/10.1007/s11661-012-1268-4>.
14. *Костина, М.В.* Расчетная оценка растворимости азота и фазового состава в стали на основе Fe-13% Cr при ее дополнительном легировании (Mn, Mo, V, Nb) / М.В. Костина, Л.Г. Ригина, В.С. Костина, А.Э. Кудряшов, Р.С. Федорцов // Металлы. 2023. №2. С.64—77. — (M.V. Kostina, L.G. Rigina, V.S. Kostina, A.E. Kudryashov, R.S. Fedortsov, «Estimated nitrogen solubility and phase composition in Fe–13% Cr steel after its additional alloying with (Mn, Mo, V, Nb)». Russian Metallurgy (Metally). 2023. №3. P.322—333.)
15. *Костина, М.В.* Азотосодержащие стали и способы их производства / М.В. Костина, Л.Г. Ригина // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2020. Т.63. №8. С.606—622. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-8-606-622>.
16. *Finkler, H.* Transformation behavior of high temperature martensitic steels with 8 to 14% chromium / H. Finkler, M. Schirra // Steel Res. 1986. V.67. №8. August. P.328—336.
17. *Потак, Я.М.* Структурная диаграмма деформируемых нержавеющей сталей / Я.М. Потак, Е.А. Сагалевиц // МнТОМ. 1971. №9. С.12—16.
18. *Tensile properties of the modified 13Cr martensitic stainless steels* // AIP Conference Proceedings 1725. 2016. Art.020039. <https://doi.org/10.1063/1.4945493> (Publ. Online : 19 April 2016 Efendi Mabruri, Moch. Syaiful Anwar, Siska Prifiharni, Toni B. Romijarro, Bintang Adjiantoro).
19. *Hou-Yu Ma.* Effect of heat treatment on microstructural evolution of 13Cr martensitic stainless steel / Hou-Yu Ma, Yin-Sheng He, Kwon-Yeong Lee, Kee-Sam Shin // Key Eng. Mater. 2016. V.727. P.29—35. DOI : 10.4028/www.scientific.net/KEM.727.29.
20. *Ивашко, В.В.* Исследование влияния режимов нагрева на структуру и свойства нержавеющей стали 20X13 / В.В. Ивашко // Вестн. БарГУ (Минск). Сер. Технические науки. 2015. Вып.3. С.45—48.
21. *Лаев, К.А.* Влияние легирования и термической обработки на структуру и свойства коррозионно-стойких высокохромистых сталей мартенситного и супермартенситного классов для изготовления труб нефтегазового сортамента : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Лаев Константин Анатольевич. Челябинск. 2016. 142 с.
22. <https://www.researchgate.net/publication/334707259>.
23. *Iftikhar A. Channal.* Effect of tempering temperature on the properties of martensitic stainless steel (AISI 420) / Iftikhar A. Channal, Aqeel Ahmed Shah, Shahid Hussain Abro, M. Ali Siddiqui, M. Mujahid, Ali Dad Chandio // Sukkur IBA. 2019. V.2. №1. January—June. P.51—56. DOI : 10.30537/sjet.v2i1
24. [https://metallicheckiy-portal.ru/marki\\_metallov/](https://metallicheckiy-portal.ru/marki_metallov/).
25. <http://www.lasmet.ru/steel>.
26. <https://heattreatment.ru/kriticheskie-tochki-stali>.
27. <https://markmet.ru/encyclopedia/20x13>.
28. *Foldyna, V.* How to improve creep rupture strength of advanced chromium steels in advances in materials technology for fossil power plants / V. Foldyna, Z. Kubon, V. Vodarek, J. Purmensky / eds. R. Viswanathan, W.T. Bakker, J.D. Parker. — L. : The Institute of Materials, 2001. P.89—98.
29. *Sunil Kumar Bonagani.* Influence of tempering treatment on microstructure and pitting corrosion of 13 wt.% Cr martensitic stainless steel / Sunil Kumar Bonagani, Vishwanadh Bathula, Vivekanand Kain // Corros. Sci. 2018. V.131. P.340—354. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.12.012>.

УДК 669.15-194.56:620.192.63: 539.422.3

## ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ СТАЛИ 316L АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА<sup>1</sup>

©2024 г. Л.Р.Ботвина<sup>1\*</sup>, Е.Н. Белецкий<sup>1\*</sup>, В.П. Левин<sup>1\*</sup>, А.В. Юдин<sup>2\*</sup><sup>1\*</sup>ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

E-mail: lbotvina@imet.ac.ru

<sup>2\*</sup>АО «НПО «ЦНИИТМАШ», Москва

Поступила в редакцию 22 ноября 2023 г.

После доработки 13 декабря 2023 г. принята к публикации 13 декабря 2023 г.

На разных стадиях циклического нагружения измерены такие физические характеристики стали 316L, полученной методом селективного лазерного плавления, как электрическое сопротивление и вихретоковый параметр. Установлена корреляция этих характеристик с длиной и раскрытием малых усталостных трещин, возникших на технологических дефектах, а также с относительным числом циклов нагружения. Основой отмеченной корреляции является подобие стадийности изменения физических свойств и стадийности изменения длины и раскрытия малых усталостных трещин с увеличением числа циклов. Показано, что средняя длина малых трещин на стадии стабильного роста линейно зависит от относительного числа циклов нагружения как при низкой, так и при высокой амплитуде напряжения. Электрическое сопротивление, оцененное после разрушения вблизи изломов образцов, растет с увеличением амплитуды напряжения согласно линейному соотношению, которому отвечает и зависимость вихретокового параметра от числа циклов при низких амплитудах напряжения. С ростом раскрытия малых трещин значения вихретокового параметра увеличиваются.

*Ключевые слова:* селективное лазерное плавление; малые трещины; поврежденность; усталость; вихретоковый параметр; электрическое сопротивление; неразрушающий контроль.

Использование технологии селективного лазерного плавления для изготовления сталей и сплавов из металлического порошка в соответствии с компьютерной 3D-моделью находит все большее применение во многих областях техники, включая автомобильную, аэрокосмическую промышленность и биомедицину [1]. Это требует развития методов диагностики состояния таких «аддитивных» материалов, тем более что они содержат большое количество разнообразных технологических дефектов (пор в местах несплавления и на границах ванн расплава, нерасплавленных частиц порошка и др.) [2]. Поэтому основное внимание исследователей направлено на устранение и контроль таких дефектов плавления методами неразрушающего контроля, позволяющими оптимизировать структуру новых материалов [3, 4].

Оценке физических свойств «аддитивных» материалов в процессе нагружения, в частности, циклического нагружения, еще не уделяется должного внимания и литературных источников по этой проблеме крайне мало. Однако рассмотрение работ по физической диагностике процесса усталостного разрушения обычных конструкционных материалов облегчает анализ результатов оценки характеристик неразрушающего контроля новых материалов. Так, из работ, посвященных оценке параметра электрического сопротивления ( $R$ ), следует, что этот параметр является достаточно информативным: характеризует циклическую поврежденность материала на разных стадиях развития разрушения и проявляет чувствительность к надрезу [5—7].

Авторы работ [8, 9] на основе измерений электрического сопротивления развили подход, позволяющий оценивать реальную поврежденность материала в процессе устало-

<sup>1</sup>Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-19-00784).

стного разрушения, и предложили соотношения для такой оценки, учитывающие равномерность распределения микротрещин по сечению образца.

Высокой чувствительностью к поврежденности обладает и вихретоковый параметр  $H_{ec}$  благодаря большому числу определяющих его спектральных компонентов [10—12] и простоте реализации данного подхода [13], обеспечивающей преимущество перед другими методами неразрушающего контроля состояния металлических конструкций и широкое применение при оценке многочисленных типов дефектов, возникающих в разных условиях.

К числу преимуществ относится также и возможность при его (вихретоковом параметре) применении разделять влияние пластической деформации материала при проведении неразрушающего контроля и влияние повреждений, внесенных циклической нагрузкой [14]. Его использование в сочетании с акустическим методом дает возможность при исследовании аустенитной нержавеющей стали разделять эффекты, связанные с фазовым превращением, наведенным пластической деформацией в процессе циклирования, и с накоплением повреждений [15].

Особенностью данного метода является его ограничение, связанное с возможностью оценки поврежденности лишь в поверхностном слое образца или детали. Но если учесть, что деформационные процессы в области поверхности чаще всего опережают таковые в центральных объемах образца, особенно в процессе циклического нагружения, то этот метод оказывается информативным и, вероятно, может обладать прогностическими свойствами. В ряде исследований продемонстрированы его полезность и информативность при изучении малых усталостных трещин, зарождающихся вблизи концентраторов напряжений [16, 17].

В настоящей статье приведены результаты работы по оценке электрического сопротивления и вихретокового параметра — физических характеристик циклического разрушения образцов стали 316L, полученной методом селективного лазерного плавления.

**Материал и методы исследования.** Использованы образцы, полученные из металлопорошковой композиции аустенитной стали 316L на установке MeltMaster3D-550 селективного лазерного плавления. Химичес-

**Химический состав порошка 316L и механические свойства образцов аддитивной стали 316L**

| Содержание в порошке, мас. % |      |       |       |      | $\sigma_{0,2}$ | $\sigma_{\text{в}}$ | $\delta$ , % |
|------------------------------|------|-------|-------|------|----------------|---------------------|--------------|
| Cr                           | Mn   | Fe    | Ni    | Mo   | МПа            |                     |              |
| 17,97                        | 1,63 | 65,54 | 12,47 | 2,31 | 376            | 495                 | 23,8         |

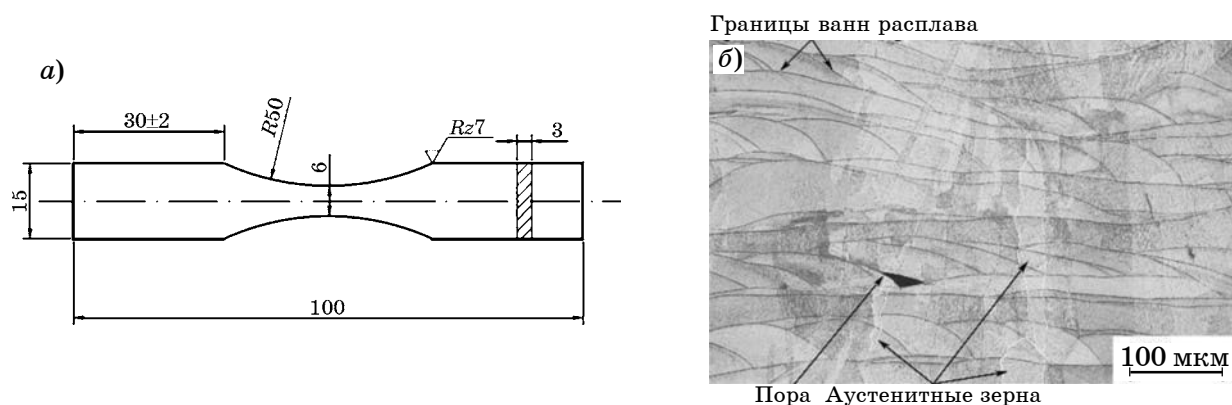
кий состав порошковой шихты аддитивной стали 316L и механические свойства образцов из нее представлены в таблице.

Результаты исследования исходного порошкового материала показали, что частицы порошка имеют округлую форму, их размеры лежат в диапазоне от 24 до 63 мкм со средним размером 40 мкм. Такие морфометрические параметры исходного порошка позволили сформировать равномерный слой порошкового материала толщиной 50 мкм. Процесс построения образцов и их заготовок проводился в среде азота с остаточным содержанием кислорода <700 ppm при следующих основных параметрах процесса селективного лазерного плавления (СЛП): мощность лазера 360 Вт; скорость сканирования 850 мм/с; шаг сканирования, т.е. расстояние между соседними траекториями лазерного луча, 80 мкм; траектория сканирования — шахматная [18].

В результате получены заготовки, из которых электроискровым методом вырезаны образцы в направлении линии послойного сплавления, размеры которых показаны на фиг. 1. Поверхность образцов перед усталостными испытаниями предварительно шлифовали до значения шероховатости  $Rz7$ . Для изучения кинетики роста малых усталостных трещин образцы были отполированы.

На фиг. 1 представлена геометрия усталостного образца и структура исследуемой стали. Усталостные испытания плоских корсетных образцов (12 штук) толщиной 3 мм проводили на сервогидравлической установке BISS Nano (максимальная нагрузка датчика силы 15 кН) при частоте нагружения 20 Гц, асимметрии цикла  $R = 0,1$ .

Для исследования картин поврежденности с оценкой длины и раскрытия малых трещин образцы разгружали, снимали из захватных приспособлений и с использованием микроскопа Neophot 32, оснащенного цифровой фотокамерой Canon 350D, проводили фотосъемку среднего сечения предварительно отполированного образца. Число таких установок было порядка десяти. Для измере-



Фиг. 1. Геометрия усталостного образца (а) и структура аддитивной стали 316L (б)

ния длины малых трещин полученные картины поврежденности анализировали с помощью программы обработки изображений. Отмечено, что длина малых усталостных трещин изменялась в диапазоне от 10 до 350 мкм; по данным измерения ~30 трещин оценивали их среднюю длину  $l_{cp}$ .

При тех же амплитудах напряжений ( $\sigma = 175$  и  $350$  МПа) во время остановок испытательной машины (без снятия нагрузки) измеряли вихретоковый параметр  $H_{ec}$  и электрическое сопротивление  $R$ . Для оценки вихретокового параметра использовали дефектоскоп ВД-90НП. Электрическое сопротивление исследуемых образцов измеряли микроомметром ТС-2.

По данным экспериментальных измерений указанных физических характеристик (число измерений от 10 до 20) оценивали их средние значения и исследовали зависимости этих значений от относительного числа циклов, амплитуды напряжения и средней длины усталостных микротрещин. Погрешность измерения указанных параметров разрушающего контроля не превышала 5%.

**Результаты исследования и их обсуждение.** По результатам усталостных испытаний образцов исследуемой стали построена кривая усталости (фиг. 2, а), получены профили изломов (фиг. 2, б, в) и картины микротрещин на поверхности образцов, испытанных при высокой (фиг. 2, г) и низкой (фиг. 2, д) амплитуде напряжения (белыми стрелками показаны малые трещины).

Из представленных данных следует, что кривая усталости имеет перелом при амплитуде напряжения  $\sigma^*$ , при достижении которой резко меняется поврежденность образца: при  $\sigma > \sigma^*$  она развивается более интенсивно и в большем объеме образца по срав-

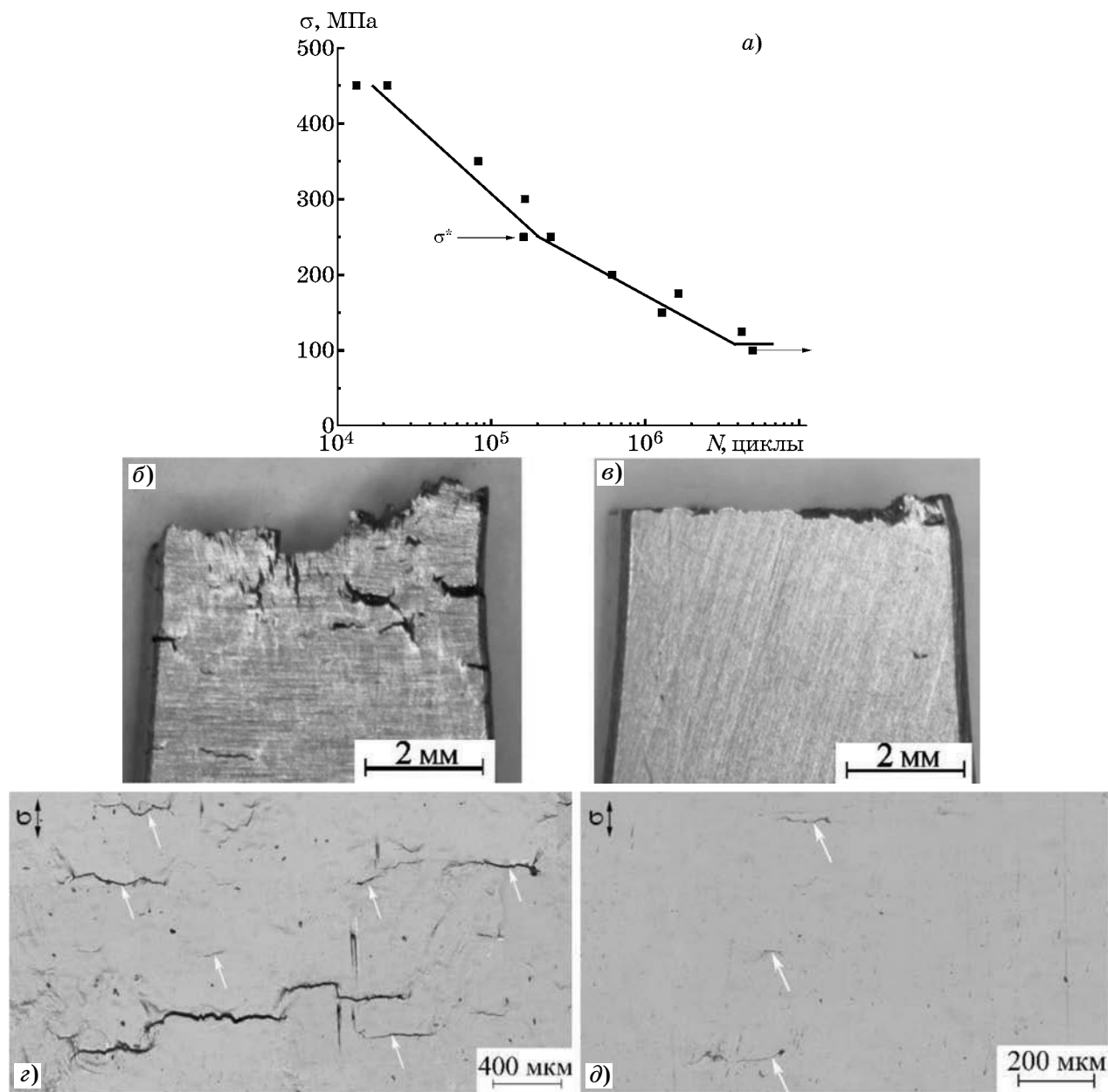
нению с процессом развития поврежденности при  $\sigma < \sigma^*$ , т.е. при амплитудах напряжения, соответствующих нижней ветви кривой усталости. Кроме того, левая верхняя ветвь кривой усталости связана с многоочаговым разрушением, а нижняя — с преимущественно одноочаговым. Меняется и профиль излома: сдвиговый излом, наблюдаемый при  $\sigma > \sigma^*$ , переходит в излом, сформировавшийся в условиях отрыва при  $\sigma < \sigma^*$  [19].

Эти особенности усталостного разрушения в области перелома, или разрыва, кривых усталости свидетельствуют о смене напряженного состояния, реализующегося в вершине макротрещины, и переходе от плосконапряженного состояния при  $\sigma > \sigma^*$  к плоскодеформированному состоянию материала образца при  $\sigma < \sigma^*$  [19].

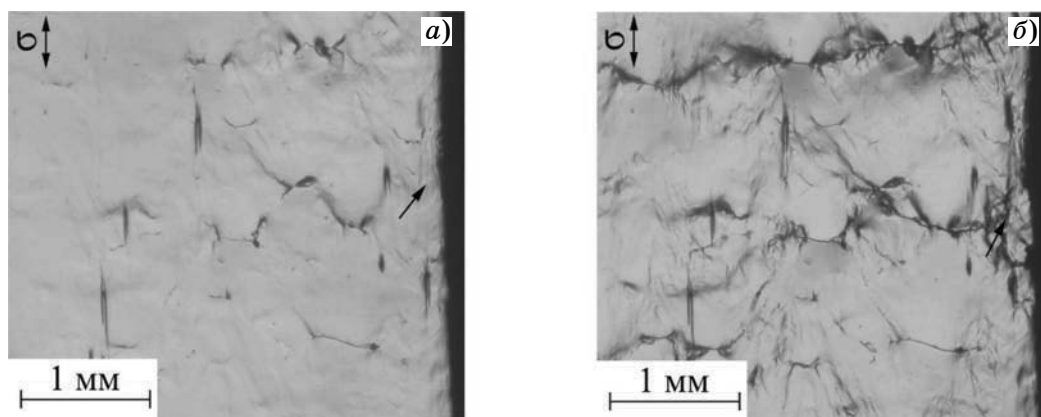
В.И. Шабалин [20] связывал разрыв кривых усталости с достижением циклического предела текучести материала. Это подтверждают результаты анализа микрорельефа разрушения, показавшие, что по сравнению с низким уровнем амплитуды напряжений при высоких напряжениях наблюдается более вязкий микрорельеф [19].

Изменения картин поврежденности обнаруживаются и при амплитудах  $\sigma > \sigma^*$ , но на разных стадиях усталостного разрушения. На начальной стадии развития поврежденности при  $N/N_f = 0,1$  на структурных границах зарождаются и накапливаются малые трещины размером ~130 мкм (фиг. 3, а), раскрытие и длина которых растут с увеличением числа циклов. На стадии предразрушения при  $N/N_f = 0,7$  происходит слияние этих трещин, которое приводит к формированию макротрещины (фиг. 3, б).

С увеличением числа циклов растет поврежденность поверхностного слоя образца,



Фиг. 2. Кривая усталости стали 316L (а), профили усталостных изломов (б, в) и картины микротрещин (z, d) при амплитуде напряжения выше  $\sigma > \sigma^*$  (б, z) и ниже  $\sigma < \sigma^*$  (в, d) амплитуды  $\sigma^*$ , соответствующей перелому кривой усталости [19]



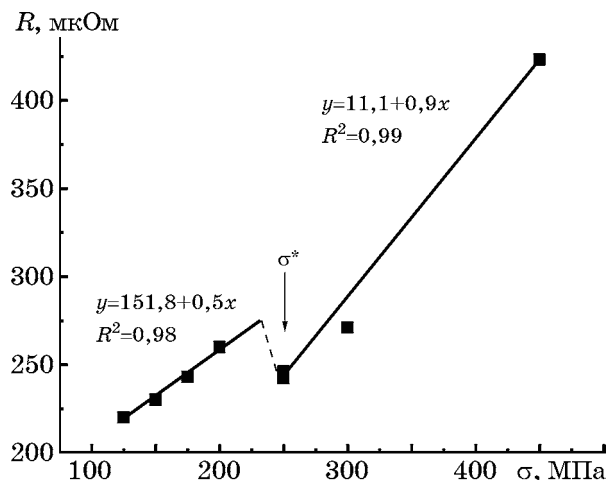
Фиг. 3. Картины поврежденности вблизи боковой поверхности образцов, испытанных при амплитуде напряжения  $\sigma = 350$  МПа на начальной стадии разрушения при  $N/N_f = 0,1$  (а) и на стадии слияния малых трещин при  $N/N_f = 0,7$  (б)

в котором по смежным плоскостям скольжения развиваются микротрещины [19], а вдоль слоя, по его границе, — продольные микротрещины (на фиг. 3, б показано стрелкой).

Развитие поврежденности не могло не отразиться на изменении физических свойств исследуемого материала, в частности на изменении электрического сопротивления и вихретокового параметра. Это подтверждает зависимость электрического сопротивления от амплитуды напряжения, построенная по измерениям данной характеристики непосредственно вблизи поверхностей изломов образцов после разрушения (фиг. 4). Видно, что характер зависимости резко меняется при амплитуде напряжения  $\sigma^*$ , соответствующей перелому кривой усталости. Электрическое сопротивление повышается с увеличением амплитуды напряжения, причем при амплитудах, близких к  $\sigma^*$ , наблюдается область перехода к высокоамплитудному участку зависимости  $R$ — $\sigma$ , соответствующему развитию множественного и многоочагового усталостного разрушения.

Следует отметить на фиг. 4 некоторую тенденцию увеличения угла наклона прямой при напряжениях  $\sigma > \sigma^*$ , что согласуется с результатами исследования авторов [7], показавших, что при амплитуде напряжения, равной пределу текучести нержавеющей стали 304 (215 МПа), наблюдается значительное увеличение удельного сопротивления в области надреза образца, связанное с зарождением микротрещин. При превышении предела текучести резкий рост удельного сопротивления вблизи надреза начинается при меньшем числе циклов в результате слияния микротрещин и последующего образования макротрещины.

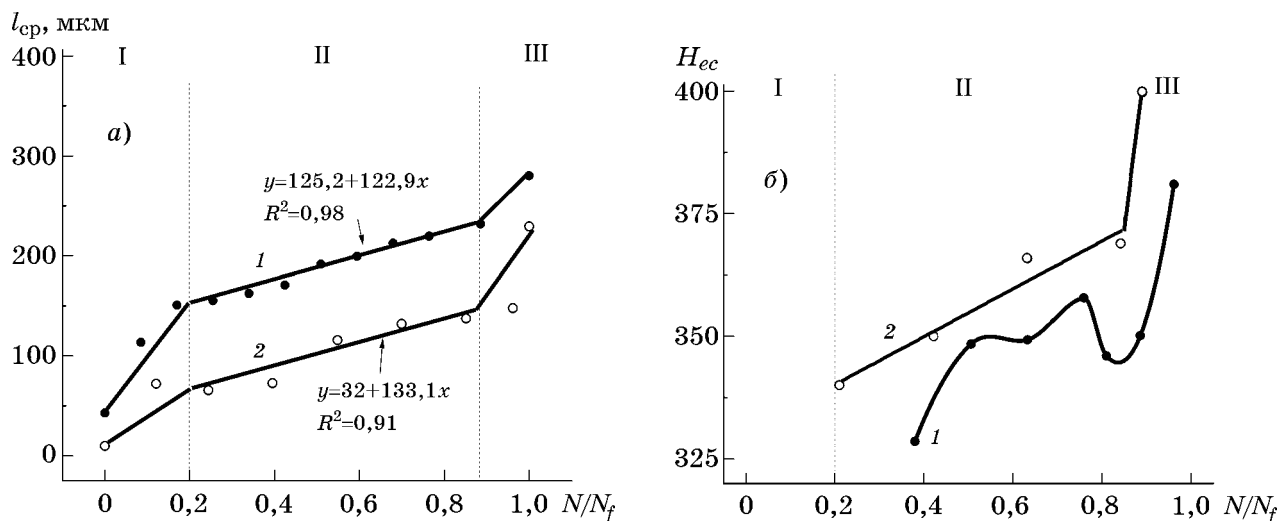
Стадийность изменения электрического сопротивления в процессе циклического нагружения образцов из нержавеющей стали AISI 316L изучена также авторами работ [5, 6], установившими снижение электрического сопротивления на начальной стадии усталостного разрушения, а затем его увеличение при долговечности, составляющей 20—40%, которое они связали с усталостным повреждением материала в зоне надреза. В дальнейшем, при большей долговечности, наблюдалась общая тенденция быстрого увеличения электрического сопротивления.



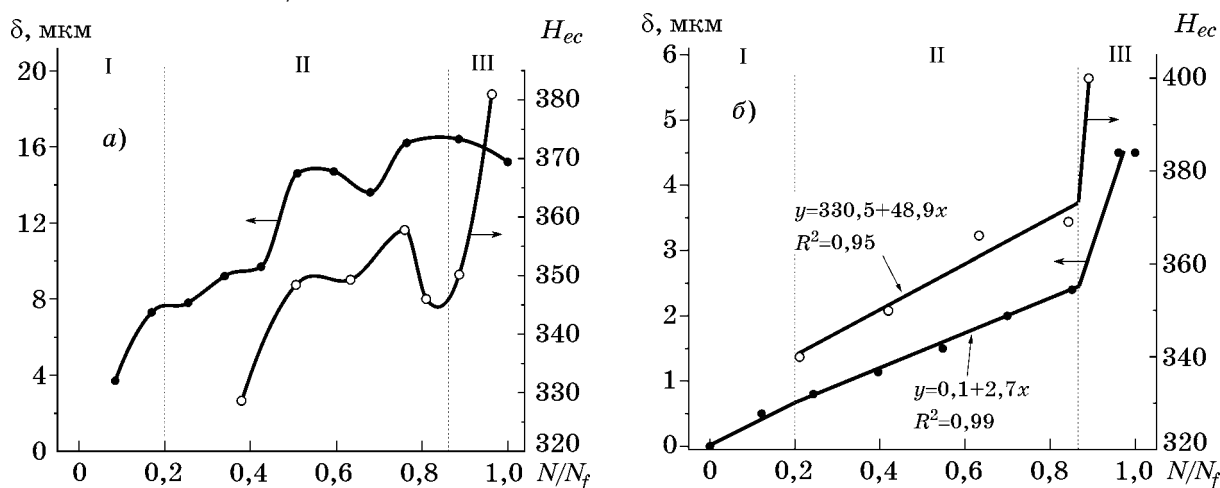
Фиг. 4. Изменение электрического сопротивления  $R$  вблизи поверхностей излома образцов в зависимости от амплитуды приложенного напряжения  $\sigma$

В работах [8, 9] отмечена информативность электрорезистивной характеристики материалов, которая может быть использована в качестве критерия деградации материала в условиях циклического нагружения. Авторы этих исследований развивают концепцию эквивалентности электрической проводимости и нагрузки, согласно которой площадь токопроводящего поперечного сечения равна площади несущего сечения, что позволяет по параметру электрического сопротивления оценивать поврежденность материала. Проверка этого подхода на нескольких конструкционных материалах показала хорошее согласие экспериментальных и расчетных данных.

Поврежденность исследуемой стали характеризуется средней длиной малых трещин ( $l_{cp}$ ) и их раскрытия ( $\delta$ ), значения которых, как видно на фиг. 5, а и фиг. 6, растут с увеличением относительного числа циклов  $N/N_f$ . По изменению скорости роста этих характеристик можно выделить три стадии развития трещин: начальный (I), основной (II) и финальный рост трещин (III) перед разрушением. Но если рост средней длины малых трещин на II стадии развития поврежденности при обоих уровнях амплитуды напряжения можно описать линейными зависимостями типа  $l_{cp} \sim N/N_f$ , то изменение раскрытия  $\delta$  (фиг. 6, а), связанное с чередованием его увеличения и уменьшения в процессе роста трещин, такой зависимости не отвечает. По данным исследования [19] увеличение раскрытия вызвано торможением малых трещин на структурных границах, а его



Фиг. 5. Зависимости средней длины трещины  $l_{cp}$  (а) и вихрекового параметра  $H_{ec}$  (б) от относительной долговечности  $N/N_f$  при амплитудах напряжения  $\sigma = 350$  МПа (1) и  $\sigma = 175$  МПа (2)



Фиг. 6. Зависимости раскрытия усталостных микротрещин  $\delta$  и вихрекового параметра  $H_{ec}$  от относительной долговечности  $N/N_f$  при амплитудах напряжения  $\sigma = 350$  МПа (а) и  $\sigma = 175$  МПа (б)

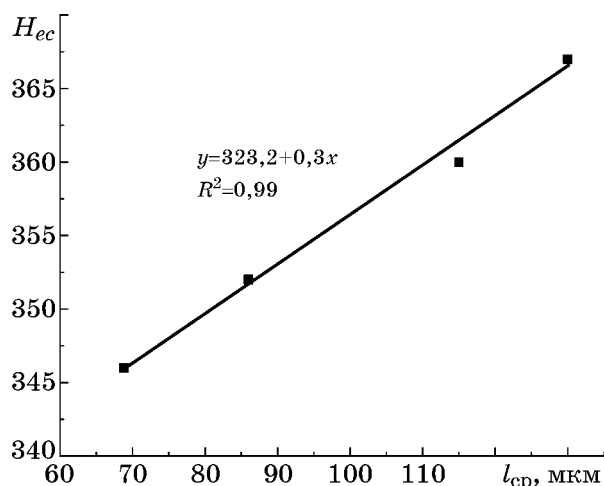
уменьшение при преодолении таких границ предшествует дальнейшему росту длины трещины.

Изменения длины и раскрытия трещин отражаются и на изменениях вихрекового параметра  $H_{ec}$  (фиг. 5, б, фиг. 6), особенно чувствительного к поврежденности поверхностного слоя усталостного образца, накопление дефектов в котором опережает процесс развития поврежденности в центральных областях (см. фиг. 3). Скорость роста параметра  $H_{ec}$  мала на стадии II и возрастает на стадии III роста средней длины трещин. При низкой амплитуде напряжения на II стадии роста дефектов зависимости раскрытия микротрещин и вихрекового параметра (фиг. 6, б) от относительного числа циклов отвечают линейным соотношениям.

Как показано на фиг. 7, линейной зависимостью вихрековый параметр связан и

со средней длиной трещин. Это означает, что он может служить в качестве критерия диагностики усталостного разрушения, что подтверждается исследованием [21], в котором изучалась взаимосвязь показаний вихревых токов с числом циклов при малоцикловом испытании на усталость пластин из углеродистой стали S355. При этом было установлено, что с увеличением числа циклов как вихрековый параметр, так и плотность микротрещин возрастают, а механические свойства стали (предел текучести и ударная вязкость) ухудшаются.

Совершенствование этого метода неразрушающего контроля, связанное с использованием индукционной термографии [16] или микродатчиков вихревого тока [17], позволяет повысить его чувствительность и регистрировать малые усталостные трещины длиной  $<1$  мм в области концентраторов напря-



Фиг. 7. Зависимость вихретокового параметра  $H_{ec}$  от средней длины малых трещин  $l_{cp}$  при амплитуде напряжения  $\sigma = 175$  МПа

жений, например в болтовых или заклепочных соединениях. Более того, авторам работы [22] с помощью разработанного ими вихревого датчика удалось измерять в процессе циклического нагружения микротрещины длиной  $< 50$  мкм в образцах из алюминиевого сплава.

Это дает новую возможность для контроля усталостных испытаний образцов и элементов конструкций с оценкой числа циклов до зарождения макротрещины, а также для изучения кинетики роста малых трещин, что является актуальной задачей при использовании аддитивных материалов.

**Выводы.** 1. Оценены длина и раскрытие малых усталостных трещин в образцах из стали 316L, полученной методом селективного лазерного плавления. Изучена стадийность в изменении роста трещин в зависимости от числа циклов нагружения. Показано, что средняя длина трещин на II стадии стабильного роста во всем диапазоне амплитуд напряжения линейно зависит от относительного числа циклов нагружения.

2. Процесс роста длин малых трещин при амплитудах напряжения выше напряжения  $\sigma^*$ , соответствующего перелому на кривой усталости, сопровождается попеременным увеличением и уменьшением их раскрытия, а при амплитудах напряжения ниже  $\sigma^*$  раскрытие трещин линейно зависит от относительного числа циклов нагружения.

3. Электрическое сопротивление материала, оцененное вблизи изломов после разрушения образцов, увеличивается с амплитудой напряжения, причем его зависимость от ам-

плитуды имеет разрыв при напряжении  $\sigma = \sigma^*$ , но обе ветви этой зависимости описываются линейным соотношением.

4. Вихретоковый параметр растет с увеличением числа циклов и отражает зависимости изменения с числом циклов раскрытия трещин. При амплитуде напряжения  $\sigma < \sigma^*$  его зависимость от относительного числа циклов на стадии стабильного роста отвечает линейному соотношению. Линейным соотношением описывается и зависимость вихретокового параметра от средней длины малых трещин.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Qiao, R. The characterization of fatigue damage of 316L stainless steel parts formed by selective laser melting with harmonic generation technique / R. Qiao, X. Yan // Mater. (Basel). 2022. V.15. №3. DOI : 10.3390/ma15030718.
2. Sanaei, N. Defects in additive manufactured metals and their effect on fatigue performance : A state-of-the-art review / N. Sanaei, A. Fatemi // Prog. Mater. Sci. — Elsevier Ltd, 2021. V.117. August 2020. Art.100724. DOI : 10.1016/j.pmatsci.2020.100724.
3. Kim, C. Ultrasonic nondestructive evaluation of laser powder bed fusion 316L stainless steel / C. Kim, H. Yin, A. Shmatok, B.C. Prorok, X. Lou, K.H. Matlack // Addit. Manuf. Elsevier B.V. 2021. V.38. November 2020. Art.101800. DOI : 10.1016/j.addma.2020.101800.
4. Cook, O.J. Uncovering microstructural heterogeneities in binder jet printed SS316L through ultrasonic testing and X-ray computed tomography / O.J. Cook, N. Huang, R.L.W. Smithson, C.M. Kube, A.M. Beese, A.P. Argüelles // Mater. (Basel). 2023. V.197. Art.112697.
5. Nobile, R. In situ measurements of fatigue damage evolution by electrical resistance method / R. Nobile, A. Saponaro // Procedia Struct. Integr. Elsevier B.V. 2020. V.28. P.1321—1328. DOI : 10.1016/j.prostr.2020.10.103.
6. Nobile, R. Electrical Resistance measurements for fatigue damage prediction of AISI 316L stainless steel / R. Nobile, A. Saponaro // Procedia Struct. Integr. Elsevier B.V. 2022. V.41. P.421—429. DOI : 10.1016/j.prostr.2022.05.048.
7. Omari, M.A. Estimation of changes in the mechanical properties of stainless steel subjected to fatigue loading via electrical resistance monitoring / M.A. Omari, I. Sevostianov // Intern. J. Eng. Sci. 2013. V.65. P.40—48. DOI : 10.1016/j.ijengsci.2013.02.006.
8. Sun, B. High-cycle fatigue damage measurement based on electrical resistance change considering variable electrical resistivity and uneven damage / Sun B., Guo Y. // Intern. J. Fatigue. 2004. V.26. №5. P.457—462. DOI : 10.1016/j.ijfatigue.2003.10.004.
9. Yang, L. Damage evaluation based on electrical resistance measurement / Yang L., Sun B., Guo Y. // Key Eng. Mater. 2008. V.385—387. P.589—592. DOI : 10.4028/www.scientific.net/kem.385-387.589.
10. Janousek, L. Novel insight into swept frequency eddy-current non-destructive evaluation of material defects

- / L. Janousek, A. Stubendekova, M. Smetana // Meas. J. Intern. Meas. Confed. Elsevier, 2018. V.116. September 2017. P.246—250. DOI : 10.1016/j.measurement.2017.11.039.
11. *Rusli, N.S.* A review on eddy current thermography technique for non-destructive testing application / N.S. Rusli, I.Z. Abidin, S.A. Aziz // J. Teknol. 2016. V.78. №11. P.127—132. DOI : 10.11113/.v78.7656.
12. *Горкунов, Э.С.* Применение вихретокового метода для оценки накопленной пластической деформации и остаточных механических свойств после циклического нагружения отожженной среднеуглеродистой стали / Э.С. Горкунов, Р.А. Саврай, А.В. Макаров, Л.Х. Коган, С.А. Роговая // Дефектоскопия. 2007. №4. P.24—30.
13. *Ghoni, R.* Defect characterization based on eddy current technique : Technical review / R. Ghoni, M. Dollah, A. Sulaiman, I.F. Mamat // Adv. Mech. Eng. 2014. V.2014. DOI : 10.1155/2014/182496.
14. *Fang, Y.* Distinguishing evaluation of plastic deformation and fatigue damage using pulsed eddy current testing / Fang Y., Qu Y., Zeng X., Chen H., Xie S., Wan Q., Uchimoto T., Chen Z. // NDT E Intern. Elsevier Ltd, 2023. V.140. June. Art.102972. DOI : 10.1016/j.ndteint.2023.102972.
15. *Mishakin, V.V.* On assessing damage in austenitic steel based on combination of the acoustic and eddy current monitoring / V.V. Mishakin, V.A. Klyushnikov, A.V. Gonchar, M. Kachanov // Intern. J. Eng. Sci. Elsevier Ltd, 2019. V.135. P.17—22. DOI : 10.1016/j.ijengsci.2018.11.001.
16. *Weekes, B.* Eddy-current induced thermography — Probability of detection study of small fatigue cracks in steel, titanium and nickel-based superalloy / B. Weekes, D.P. Almond, P. Cawley, T. Barden // NDT E Intern. Elsevier, 2012. V.49. P.47—56. DOI : 10.1016/j.ndteint.2012.03.009.
17. *Jiao, S.* Monitoring fatigue cracks of a metal structure using an eddy current sensor / Jiao S., Cheng L., Li X., Li P., Ding H. // Eurasip J. Wirel. Commun. Netw. 2016. V.2016. №1. DOI : 10.1186/s13638-016-0689-y.
18. *Ботвина, Л.Р.* Малые усталостные трещины в аддитивной стали 316L : влияние на механические свойства, параметры акустической эмиссии и кинетику процесса разрушения / Л.Р. Ботвина, М.Р. Тютин, А.И. Болотников, И.О. Синев, Е.Н. Белецкий, И.А. Иванов, А.В. Юдин // Деформация и разрушение материалов. 2024. №2. С.25—33.
19. *Ботвина, Л.Р.* Усталостное разрушение стали 316L, изготовленной методом селективного лазерного плавления / Л.Р. Ботвина, Е.Н. Белецкий, Ю.А. Демина, И.А. Иванов // Зав. лаб. Диагностика материалов. 2024. №8.
20. *Шабалин, В.И.* О разрыве в кривых усталости дуралюмина / В.И. Шабалин // ДАН СССР. 1958. V.122. №4. P.600—604.
21. *Potthoff, M.* Monitoring of low cycle fatigue damage with eddy current / M. Potthoff, J. Peterseim, W. Thale // 19th World Conf. Non-Destructive Test. 2016. P.1—9.
22. *Zilberstein, V.* MWM eddy current sensors for monitoring of crack initiation and growth during fatigue tests and in service / V. Zilberstein, D. Schlicker, K. Walrath, V. Weiss, N. Goldfine // Intern. J. Fatigue. 2001. V.23. № Suppl. 1. P.477—485. DOI : 10.1016/s0142-1123(01)00154-2.

УДК 669.046.516

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДНЫХ ЭКЗОГЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ С ОЛОВОМ В РАСПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА<sup>1</sup>

©2024 г. С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин

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

Поступила в редакцию 24 апреля 2023 г.

После доработки 15 ноября 2023 г. принята к публикации 12 декабря 2023 г.

Исследовали процессы гетерофазного взаимодействия экзогенных наночастиц тугоплавких фаз  $ZrO_2$  и  $HfO_2$  с расплавами железа и кобальта, содержащими примесь цветного металла — олово. Отмечено, что введение наночастиц  $ZrO_2$  и  $HfO_2$  в модельные сплавы Fe-Sn и Co-Sn привело к уменьшению содержания олова до 27 отн.% в зависимости от длительности выдержки расплава после ввода наночастиц. Кроме того, на степень удаления олова значительное влияние оказывают состав расплава, а также природа и размер наночастиц.

*Ключевые слова:* экзогенные тугоплавкие наночастицы; оксид циркония; оксид гафния; примеси цветных металлов; олово; сплавы Fe-Sn, Co-Sn; рафинирование.

Для развития техники требуется повышение качества продукции металлургического комплекса. Все большее количество деталей и конструкций должны отвечать более высоким эксплуатационным свойствам изделий, а также особым требованиям по чистоте металлов. Поэтому с каждым годом все больше возрастает интерес технологов к новым нетрадиционным способам улучшения их свойств и достижениям более высоких показателей качества изделий. В частности, среди способов улучшения металла можно отметить нетрадиционные, основанные на использовании нанопорошков, например экзогенных наноразмерных частиц тугоплавких фаз (НЧТФ) как реагентов для рафинирования расплавов от вредных примесей, так и присадок для инокулирования в процессах кристаллизации металла.

В настоящее время в металлургии ультрадисперсные или наноразмерные порошки используются в основном либо как модификаторы, влияющие на кристаллизацию расплава, либо в виде оксидных частиц как эффективные добавки при изготовлении дис-

персно-упрочненных оксидами (ДУО) сталей (для совершенствования сталей для реакторов на быстрых нейтронах). Известно большое количество публикаций, посвященных взаимодействию ультрадисперсных порошков со сплавами на основе железа. Ранее мы указывали на них в своих работах [1—4], поэтому далее отметим результаты последних лет по улучшению свойств сталей и чугунов с использованием наноразмерных порошков. В работах [5—8] исследовали модифицирование высокопрочных чугунов [5—7] и инструментальной стали H13 [8] наноразмерными частицами  $TiC+TiB_2$ . Во всех случаях НЧТФ вводили в виде лигатуры Al-( $TiC+TiB_2$ ), приготовленной методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Лигатуру Al-НЧТФ с соотношением 7:3 вводили в чугун в разливочном ковше при 1530—1550 °С или в сталь при 1600 °С в количестве 0,01—0,02 мас.% НЧТФ. После модифицирования отмечено увеличение твердости чугуна на 1,7 и 7,5% и ударной вязкости на 50 и 42% соответственно до и после нормализации [5]. Предел текучести, предел прочности при растяжении и относительное удлинение улучшились соответственно на 10, 6 и 26% при температуре 20 °С и на

<sup>1</sup>Работа выполнена по государственному заданию №075-01176-23-00.

12, 7 и 22% при температуре 150 °С [6]. Кроме того, для модифицированного чугуна потеря объема при износе была снижена на 18% [6]. Ударная вязкость чугуна улучшилась на 50, 36 и 28% соответственно при температурах 20, 0 и –20 °С [7]. При анализе модифицированной стали Н13 [8] выявлена по сравнению с исходным состоянием более однородная и мелкая микроструктура с более высокими механическими свойствами и износостойкостью. Значения предела текучести, максимального предела прочности, разрушающей деформации, равномерного относительного удлинения, ударной вязкости без надреза и с надрезом увеличились по сравнению с немодифицированной сталью соответственно на 12, 8, 14, 64, 35 и 34% [8]. В работе [9] исследовали влияние добавок НЧТФ  $Y_2O_3$  на структуру сталей, полученных с помощью лазерной порошковой наплавки. В качестве исходной добавки использовали порошок  $Y_2O_3$  с размером частиц 30–100 нм и микроразмерные порошки стали 17Cr2NiSi. Полученные смеси порошков с содержанием наночастиц от 0,25 до 1 мас.% были обработаны в планетарной мельнице с последующим получением изделий методами аддитивной технологии. В образцах с добавлением НЧТФ наблюдали уменьшение остаточной пористости. Модифицированные материалы продемонстрировали одинаковые значения микротвердости и свойств при растяжении, а формуемость улучшилась на 16% без дополнительной термической обработки [9]. В работе [10] исследовали модифицирование стали 20MnCr разными НЧТФ: SiC размером  $50\pm 5$  нм и TiCN размером  $40\pm 5$  нм. При плавке стали в индукционной печи НЧТФ вводили в количестве 0,5% массы расплава в алюминиевой фольге. Для модифицированных образцов отмечено измельчение зерна, а также увеличение механической прочности и пластичности.

Таким образом, обзор научно-технической литературы подтверждает актуальность использования НЧТФ для модифицирования расплавов на основе железа. В то же время важно указать на достаточно незначительную информацию по модифицированию расплавов на основе кобальта с использованием НЧТФ, хотя кобальтовые сплавы находят широкое применение в авиации, машино- и ракетостроении, атомной и электротехнической промышленности [11–13]. Кобальтовые

сплавы в деформируемом и литом состояниях широко используются при изготовлении различных деталей, магнитов, а также в аддитивной технологии [13, 14]. Поэтому рассмотрение новых, более эффективных и универсальных способов улучшения свойств сплавов на основе железа и кобальта, в том числе и с применением НЧТФ, является актуальным.

Механизм взаимодействия НЧТФ с ПАВ (поверхностно-активные вещества) в расплавах и вопросы перераспределения НЧТФ в металле в зависимости от длительности выдержки изучены недостаточно полно. Однако весьма обширна литература, посвященная взаимодействию НЧТФ с ПАВ в водных и органических растворах [15–18]. Например, в работе [15] исследовали адсорбцию анионного ПАВ додецилбензосульфоната натрия из водного раствора на гидрофильной поверхности наночастиц оксидов алюминия и железа. При этом показано, что наиболее вероятен многостадийный механизм сорбции: адсорбция молекул ПАВ по всей длине на начальной стадии процесса и самоассоциация ПАВ с образованием полумицеллярных агрегатов на последующих стадиях. При проведении численного моделирования процесса зарождения и роста наночастиц в присутствии ПАВ в работе [16] показано, что молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности наночастиц и замедляют их рост в пересыщенном растворе. Далее, при увеличении концентрации ПАВ уменьшается средний размер частиц, увеличивается их число и сокращается ширина распределения.

На основании анализа результатов российских и зарубежных исследователей нами предложена [19] и экспериментально подтверждена гипотеза о взаимодействии НЧТФ с ПАВ металлического расплава с последующим адсорбционным механизмом удаления ПАВ из металла. В общем виде механизм удаления ПАВ представили схематично следующим образом: при введении в жидкий металл (дисперсионная система) экзогенных НЧТФ (дисперсная фаза) на образовавшейся межфазной границе частица/расплав (лиофильная или лиофобная) происходят перераспределение ПАВ и их адсорбция на поверхности наночастиц. В результате образуются ансамбли  $Me+(НЧТФ-ПАВ)$ . Благодаря градиенту ПАВ развиваются процессы: перемещения ансамблей в расплаве, их воз-

можного объединения или деградации и дальнейшего удаления под влиянием сил адсорбционной природы на границы раздела фаз Ме-керамика/газ, т.е. реализуется рафинирование металла от вредных ПАВ. На оставшихся ансамблях будут происходить процессы адсорбции-десорбции ПАВ и они будут влиять на процесс кристаллизации.

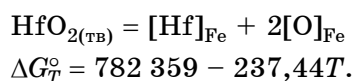
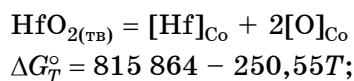
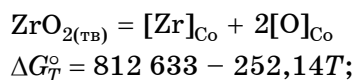
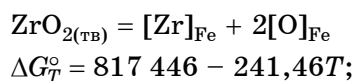
Одним из основных источников примесей цветных металлов (ПЦМ) является шихта плавильных агрегатов. Удаление содержащихся в ней значительных количеств ПЦМ в процессе рафинирования металла — сложные физико-химическая и техническая проблемы [20]. Эффективные и экономически оправданные способы рафинирования расплавов на основе железа от ПЦМ разрабатываются, однако существующие подходы требуют нестандартного решения. Для сплавов кобальта существуют аналогичные проблемы, так как ПЦМ — вредные трудноудаляемые примеси, снижающие служебные свойства изделий. Если учесть, что ПЦМ, как правило, обладают поверхностно-активными свойствами в расплавах железа и кобальта [21, 22], то это определяет использование данных свойств для рафинирования расплавов от ПЦМ. Одно из перспективных направлений рафинирования основано на использовании экзогенных НЧТФ как реагентов для очищения расплавов от ПЦМ по адсорбционному механизму.

Ранее исследовали возможность удаления ПЦМ (Sn) при его содержании ~0,05 мас.% из расплавов железа, кобальта и никеля [1—4] и получили, что введение в расплав НЧТФ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $d_{\text{ср}} = 41$  нм) и  $\text{ZrO}_2$  (55 и 83 нм) привело к снижению содержания олова в системах  $\text{Fe-Sn-Al}_2\text{O}_3$  [3],  $\text{Co-Sn-Al}_2\text{O}_3$  [1],  $\text{Fe-Cr-Sn-ZrO}_2$  [4] и  $\text{Ni-Sn-ZrO}_2$  [2] соответственно до 23, 31, 14 и 19 отн.% в зависимости от условий эксперимента. При этом отмечается, что с учетом термодинамического анализа процессов удаления ПЦМ и опытов без ввода НЧТФ удаление олова происходит в результате гетерофазного взаимодействия НЧТФ с ПАВ-ПЦМ с образованием ансамблей  $\text{Fe/Co/Ni}+(\text{НЧТФ-Sn})$  и удалением их из системы.

Настоящая работа является продолжением цикла исследований по изучению взаимодействия НЧТФ с модельными расплавами триады железа и целью ее является исследование гетерофазного взаимодействия оксидных НЧТФ  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{HfO}_2$  с ПАВ-ПЦМ

(Sn) в модельных системах на основе железа и кобальта и изучение кинетики этого взаимодействия при длительных изотермических выдержках.

**Термодинамический анализ.** Выбор НЧТФ провели на основании существующих термодинамических, кинетических, межфазных и других свойств взаимодействия оксидных наночастиц с расплавами железа и кобальта. В работе использованы частицы  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{HfO}_2$ , выбор которых объясняется необходимостью, во-первых, в новых знаниях о поведении оксидов металлов IV группы Периодической таблицы элементов Д.И. Менделеева при взаимодействии с жидким металлом и его примесями, а во-вторых, в расширении области использования указанных оксидов в практических целях, например, при получении ДУО сталей, материала ячеек для измерения ЭДС и т.д. Для выбранных частиц рассчитали стандартную энергию Гиббса реакции диссоциации в расплавах железа и кобальта. Суммарную реакцию диссоциации оксидов [23, 24] представили в следующем виде:



Результаты расчета для 1873 К представлены в таблице наряду с проанализированными литературными данными работ по смачиваемости оксидов расплавами железа и кобальта. Из приведенных данных следует, что в расплавах железа и кобальта оксиды термодинамически стабильны и они лиофобны по отношению к расплавам. Однако отметим ограниченность этого анализа, так как, во-первых, он не учитывает влияние размерного фактора НЧТФ из-за отсутствия соответствующих данных, а смачиваемость наноразмерных оксидных частиц жидкими металлами неизвестна. Во-вторых, не учитывается процесс самопроизвольного протекания агрегации (самосборки) НЧТФ, наиболее вероятным механизмом которого являются механизм ортокINETической агрегации, со-

**Значения энергии Гиббса реакций диссоциации  $ZrO_2$  и  $HfO_2$   
и их смачиваемость  $\theta$  расплавами железа и кобальта**

| Система | Реакция                         | $T_{пл}$ (фазы), К | $\Delta G_{1873}^\circ$ , Дж/моль | $\ln K_p$ | $\theta$ , град. ( $t$ , °С) |
|---------|---------------------------------|--------------------|-----------------------------------|-----------|------------------------------|
| Fe      | $ZrO_2 = [Zr]_{Fe} + 2[O]_{Fe}$ | 2988               | 365 191                           | -23,46    | 111 (1550) [25]              |
|         | $HfO_2 = [Hf]_{Fe} + 2[O]_{Fe}$ | 3053               | 337 634                           | -21,69    | 92 (1580) [26]               |
| Co      | $ZrO_2 = [Zr]_{Co} + 2[O]_{Co}$ | 2988               | 340 375                           | -21,87    | 105 (1500) [27]              |
|         | $HfO_2 = [Hf]_{Co} + 2[O]_{Co}$ | 3053               | 346 584                           | -22,27    | 116 (1500) [26]              |

вмещенной с диффузиофорезом [28, 29]. В-третьих, не было рассмотрено влияние кристаллографических параметров на процесс адсорбции/десорбции ПАВ на НЧТФ, что в настоящее время неизвестно.

Для изучения вероятности испарения олова из расплавов железа и кобальта ранее [1, 3] были рассчитаны значения парциальных давлений газовых компонентов над расплавами. По уравнениям зависимостей констант равновесия реакций от температуры определили, что для системы Fe-Sn парциальное давление  $p_{Sn}$  при 1873 К равно  $8,76 \cdot 10^{-2}$  Па [3]. Для системы Co-Sn значения  $p_{Sn}$  и  $p_{SnO}$  при 1873 К равны  $1,23 \cdot 10^{-2}$  и  $1,26 \cdot 10^{-2}$  Па соответственно [1]. Таким образом, термодинамический анализ парциальных давлений над расплавами Fe-Sn и Co-Sn показал малую вероятность удаления олова в газовую фазу в условиях эксперимента, поэтому испарение олова из расплава не может оказать существенного влияния на снижение его концентрации.

**Материалы и методика исследования.** Наночастицы  $ZrO_2$  и  $HfO_2$  получали плазменно-химическим методом [19] и исследовали их свойства. Удельную поверхность анализировали методом БЭТ на анализаторе Micrometrics TriStar 3000 и она была равна  $12,7 \text{ м}^2/\text{г}$  для  $ZrO_2$  и  $10,2 \text{ м}^2/\text{г}$  для  $HfO_2$ . Средний размер частиц  $d_{cp}$  (БЭТ) составил 83 нм для  $ZrO_2$  и 61 нм для  $HfO_2$ . Рентгенофазовый анализ (Rigaku Ultima 4) НЧТФ  $ZrO_2$  показал наличие 80%  $ZrO_2$  (бадделеит) и 20%  $ZrO_{1,88}$ , а фазовый состав  $HfO_2$  характеризовался наличием одной фазы с моноклинной решеткой. Для введения НЧТФ в модельные расплавы Fe-Sn и Co-Sn использовали методику приготовления композиционного материала [19], содержащего микро-размерные частицы Fe/Co с внедренными в них НЧТФ. В качестве исходного материала использовали порошок железа (марка ОСЧ 6-2) или кобальта (марка ПК-1У). При-

готовление композиционного материала  $Me(97,5 \text{ мас.}\%) + \text{НЧТФ}(2,5 \text{ мас.}\%)$  осуществляли в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 6 в среде аргона в течение 1 ч. Смесь порошков подвергли одноосному прессованию и брикет дегазировали в вакуумной печи сопротивления при 0,1 Па и 300 °С в течение 4 ч и хранили в вакууме при 25 °С.

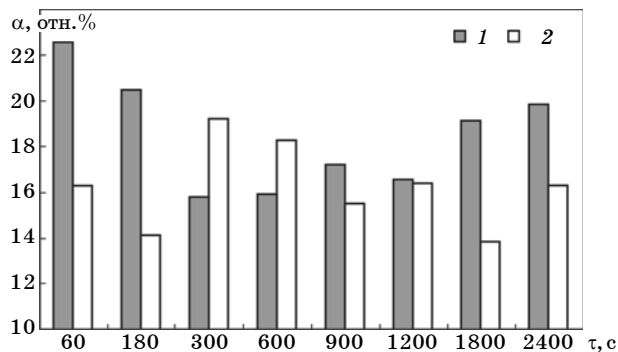
Модельные сплавы Fe-Sn и Co-Sn плавляли в вакуумной печи сопротивления при  $p_{\text{He}+\text{H}_2} = 0,1 \text{ МПа}$  с вводом в расплав железа или кобальта добавок олова (марка ОВЧ-000), 20-мин изотермической выдержкой и кристаллизацией металла в тигле. Содержание олова определяли на атомно-эмиссионном спектро스코пе с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) Agilent 725-OES в АО «ВНИИПромтехнологии». В сплаве Fe-Sn оно составило 0,056 мас.%, а в сплаве Co-Sn — 0,055 мас.%. Анализ кислорода проводили методом восстановительного плавления на анализаторе фирмы LECO модели TC 436. В слитках Fe-Sn и Co-Sn его содержание составило соответственно 0,0049 и 0,0014 мас.%.

Эксперименты по изучению гетерофазного взаимодействия НЧТФ с ПЦМ (Sn) проводили в вакуумной индукционной печи (ВИП) [30]. Опыты проводили в среде гелия с содержанием 10%  $H_2$  при давлении 0,2 МПа. Нагрев и плавление металла контролировали оптическим пирометром ЭОП-66 с обработкой данных ПО «Экохром». Ввод брикета, содержащего НЧТФ  $ZrO_2$  или  $HfO_2$ , осуществляли без нарушения герметичности печи с последующей изотермической выдержкой от 60 до 2400 с в зависимости от опыта. Средняя температура эксперимента составила 1580 °С. Содержание олова после опытов, как и ранее, определяли на спектроскопе АЭС-ИСП.

**Результаты опытов и их обсуждение.** Всего было проведено пять серий плавок с пятью системами, мас.% : Fe-Sn(0,056%), Co-Sn(0,055%), Fe-Sn(0,056%)- $ZrO_2$  ( $d_{cp} = 83 \text{ нм}$ ),

Co-Sn(0,055%)-ZrO<sub>2</sub> (83 нм) и Co-Sn(0,055%)-HfO<sub>2</sub> (61 нм). Обсуждение экспериментальных данных провели как по результатам химического анализа (АЭС-ИСП) с учетом разброса данных и степени удаления олова  $\alpha = ([\text{Sn}]_{\text{исх}} - [\text{Sn}]_{\text{кон}}) / [\text{Sn}]_{\text{исх}}$ , отн.%, так и после математической обработки методом наименьших квадратов в виде зависимостей  $[\text{Sn}, \text{мас.}\%] = f(\tau, c)$ .

**Гетерофазное взаимодействие ZrO<sub>2</sub> с оловом в расплавах Fe-Sn и Co-Sn.** Изучали влияние состава расплава на адсорбционное взаимодействие НЧТФ ZrO<sub>2</sub> с примесными содержаниями олова (~0,05 мас.%). Анализ результатов показал, что, во-первых, введение НЧТФ ZrO<sub>2</sub> при изотермической выдержке 60—2400 с привело к снижению содержания олова и значения  $\alpha$  составили в системе Fe-Sn-ZrO<sub>2</sub> (83 нм) от 16 до 25 отн.%, а в системе Co-Sn-ZrO<sub>2</sub> (83 нм) от 14 до 24 отн.%. Во-вторых, уменьшение содержания олова в опытах без ввода НЧТФ после 1200 и 2400 с выдержки в условиях опыта составило для системы Fe-Sn 2,3 и 5,9 отн.%, а для системы Co-Sn 3,8 и 7,4 отн.% соответственно. Таким образом, с учетом данных термодинамического анализа процессов удаления олова и опытов без введения НЧТФ можно заключить, что удаление олова происходило в результате его гетерофазного взаимодействия с НЧТФ ZrO<sub>2</sub> с образованием ансамблей Fe/Co+(ZrO<sub>2</sub>-Sn) и удалением их на границу раздела фаз Ме-керамика/газ. Принимая во внимание, что зависимость испарения олова от длительности изотермической выдержки имеет линейный характер, определили степень удаления примеси в результате гетерофазного взаимодействия с НЧТФ ZrO<sub>2</sub>, а результаты представили на фиг. 1. Из приведенных результатов следует, что происходит разнонаправленное влияние длительности выдержки на степень удаления олова в системах Fe-Sn и Co-Sn: при низких и высоких значениях  $\tau$  наиболее интенсивно происходит удаление олова в системе Fe-Sn, а при длительности выдержки 300—1200 с значения  $\alpha$  в системе Fe-Sn либо ниже, либо сравнимы со значениями в системе Co-Sn. При этом в обеих системах при выдержках 300—2400 с не наблюдается существенного изменения степени удаления олова (см. фиг. 1): с увеличением длительности выдержки в системе Fe-Sn наблюдается незначительное возрастание значений сте-

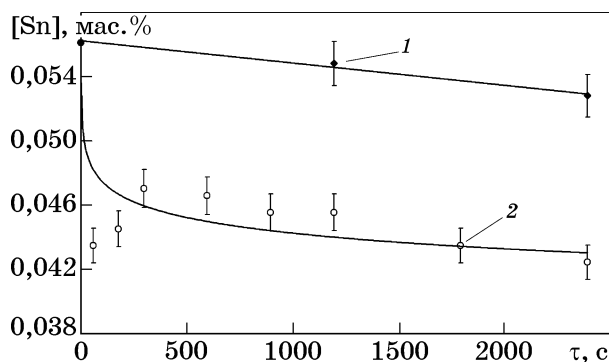


Фиг. 1. Изменение степени удаления  $\alpha$  олова в зависимости от длительности выдержки в результате гетерофазного взаимодействия НЧТФ ZrO<sub>2</sub> с ПЦМ (Sn) в системах Fe-Sn-ZrO<sub>2</sub> (1) и Co-Sn-ZrO<sub>2</sub> (2)

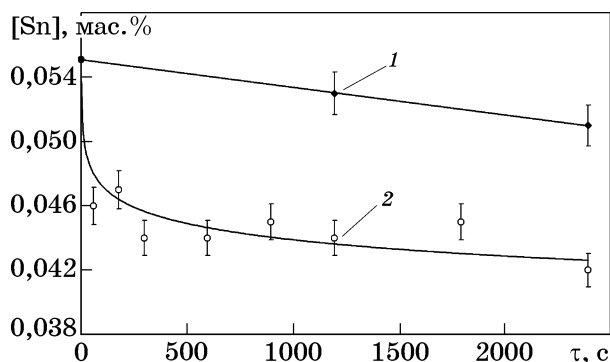
пени удаления ( $\Delta\alpha = 4\%$ ), а в системе Co-Sn, наоборот, — незначительное уменьшение степени удаления олова ( $\Delta\alpha = 2,9\%$ ). Все это указывает на изменение процессов удаления компонентов из расплава при длительных выдержках, что может быть связано с достижением локального равновесия, а также с изменением строения металлических расплавов Fe-Sn [31] и Co-Sn [32] и влиянием изменения кластерного строения [33] на структуру ансамблей.

Для достоверного описания полученных значений экспериментальные результаты обработали методом наименьших квадратов в виде логарифмических зависимостей, которые представлены на фиг. 2 и 3. Функции имеют вид:  $[\text{Sn}, \text{м.}\%] = f(\tau, c)$ . Для системы Fe-Sn-ZrO<sub>2</sub> получено:  $[\text{Sn}] = 0,0540 - 0,0014 \ln \tau$ ,  $R^2 = 0,71$ , а для системы Co-Sn-ZrO<sub>2</sub>:  $[\text{Sn}] = 0,0540 - 0,0015 \ln \tau$ ,  $R^2 = 0,87$ . Выбор логарифмической зависимости обусловлен максимальным значением коэффициента  $R^2$ . Анализ хода кривых на фиг. 2 и 3 указывает на двустадийный процесс удаления ансамблей из расплава. На первой стадии интенсивно идут процессы перераспределения ансамблей в расплаве, их удаления на границы раздела фаз, взаимодействия с огнеупорным материалом и возможен обратный переход ансамблей в расплав. На второй стадии в обеих системах не происходит существенного изменения содержания ПЦМ в результате гетерофазного взаимодействия, что может быть связано с достижением локального равновесия распределения ансамблей в объеме металла и на границе раздела фаз, с изменением кластерного строения и структуры металла под влиянием НЧТФ.

Для оцифровки результатов предложен смешанный механизм удаления олова по



Фиг. 2. Зависимость содержания олова от длительности изотермической выдержки в системах: 1 — Fe-Sn; 2 — Fe-Sn-ZrO<sub>2</sub> (83 нм)



Фиг. 3. Зависимость содержания олова от длительности изотермической выдержки в системах: 1 — Co-Sn; 2 — Co-Sn-ZrO<sub>2</sub> (83 нм)

аналогии с процессом десорбции газа из металлического расплава, перемещением олова через непромешиваемый пограничный слой расплава на границе металл/керамика и далее сорбция—десорбция на границе фаз. В связи с этим рассмотрели массоперенос ансамблей в расплаве с учетом теории пограничного слоя с использованием закона Фика [34]. Уравнение можно представить в виде:

$$\lg\{(c_{\max} - c_{\tau})/(c_{\max} - c_p)\} = -(DF/2,3V\delta)\tau,$$

где  $F$  — поверхность взаимодействия металл-газ/огнеупор, м<sup>2</sup>;  $D$  — коэффициент диффузии элемента, м<sup>2</sup>/с;  $\delta$  — толщина пограничного слоя, м;  $V$  — объем расплава, м<sup>3</sup>;  $c_{\max}$ ,  $c_{\tau}$ ,  $c_p$  — максимальное, текущее и равновесные значения концентрации элемента в расплаве. Выражение  $(DF/2,3V\delta)$  можно представить как условный коэффициент массопереноса  $\theta_y$ . Исходя из логарифмических зависимостей, предположили, что равновесие распределения ансамблей достигается при длительности выдержки 600 с (см. фиг. 2 и 3). Таким образом, условный коэффициент массопереноса  $\theta_y$  равен  $1,26 \cdot 10^{-3}$  для Fe-Sn-ZrO<sub>2</sub> и  $1,15 \cdot 10^{-3}$  для Co-Sn-ZrO<sub>2</sub>. Если рассматривать большие длительности выдержки (600—2400 с), то значения  $\theta_y$  равны  $2,56 \cdot 10^{-6}$  для Fe-Sn-ZrO<sub>2</sub> и  $2,07 \cdot 10^{-6}$  для Co-Sn-ZrO<sub>2</sub>. С учетом сделанных допущений можно заключить, что, во-первых, наиболее интенсивно идут процессы удаления ансамблей в первые несколько минут опыта. Во-вторых, в расплавах Fe-Sn и Co-Sn не наблюдается существенного различия значений  $\theta_y$ , что указывает на идентичность процессов рафинирования изученных систем.

Сравнили полученные результаты гетерофазного взаимодействия с эксперименталь-

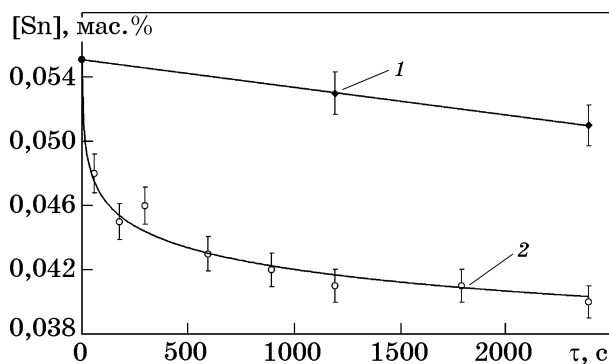
ными данными по удалению олова из расплавов Ni-Sn(0,046 мас.%) [2] и Fe-Cr(12 мас.%) -Sn(0,032 мас.%) [4], где результаты получены по описанной выше методике и с использованием аналогичных НЧТФ (ZrO<sub>2</sub>). Значения степени удаления  $\alpha$  по результатам химического анализа при длительности выдержки 600 и 1200 с в системе Ni-Sn-ZrO<sub>2</sub> составили соответственно 15,9 и 16,8 отн.%, а в системе Fe-Cr-Sn-ZrO<sub>2</sub> — 9,3 и 10,4 отн.%. При сравнении с системами Fe-Sn-ZrO<sub>2</sub> и Co-Sn-ZrO<sub>2</sub> (см. фиг. 1) видно, что в двойных системах триады железа не наблюдается существенного изменения степени удаления олова в результате гетерофазного взаимодействия с ним НЧТФ ZrO<sub>2</sub>, но добавление хрома в расплав Fe-Sn приводит к существенному уменьшению значений  $\alpha$ . Если рассмотреть строение жидких металлов с учетом квазихимической теории, то металлический расплав состоит из пространственных областей — кластеров [33]. Можно предположить, что, во-первых, присутствие хрома в расплаве приводит к изменению строения кластеров и уменьшению перераспределения олова на границе раздела фаз НЧТФ/расплав. Во-вторых, возможно образование оксидной пленки и ее влияние на гетерофазное взаимодействие и образование ансамблей. При этом анализ поверхностного натяжения систем Fe-Sn(0,0561 мас.%) и Fe-Cr(12 мас.%) -Sn(0,032 мас.%) в работах [3, 4] показал, что в обеих системах олово проявляет поверхностно-активные свойства и понижает поверхностное натяжение.

**Гетерофазное взаимодействие оксидных наночастиц с оловом в системах Co-Sn.** Исследовали влияние природы и размера НЧТФ на их адсорбционное взаимодействие

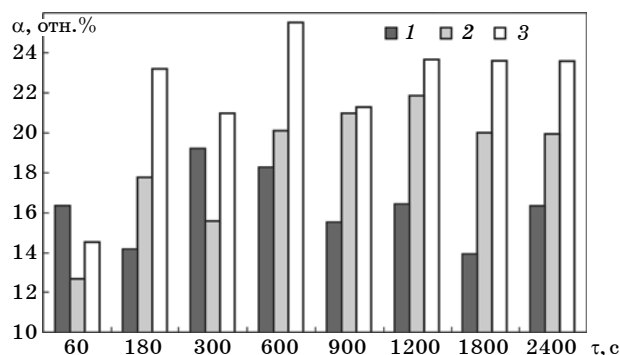
с оловом в расплавах Co-Sn. На фиг. 4 представлены экспериментальные результаты для системы Co-Sn(0,055%)-HfO<sub>2</sub> (61 нм), которые после обработки методом наименьших квадратов имеют вид  $[Sn] = 0,0555 - 0,0019 \ln \tau$ , с  $R^2 = 0,97$ . На фиг. 5, как и ранее, представлены значения  $\alpha$  гетерофазного взаимодействия НЧТФ HfO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> с оловом по результатам химического анализа. Также на фиг. 5 представлены данные для системы Co-Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1], полученные по описанной выше методике и с использованием НЧТФ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (41 нм).

Анализ результатов показал, что, во-первых, в системе Co-Sn-HfO<sub>2</sub> (61 нм) при изотермической выдержке в течение 60—2400 с наблюдается снижение содержания олова на 14—27 отн.%, а с учетом испарения олова значения  $\alpha$  в результате гетерофазного взаимодействия с НЧТФ HfO<sub>2</sub> составили до 22 отн.% (см. фиг. 5). Во-вторых, как и ранее, ход кривых указывает на двустадийный процесс удаления ансамблей из расплава. В-третьих, сравнение результатов, полученных на основе как химического анализа (см. фиг. 5), так и логарифмических зависимостей (см. фиг. 3 и 4, зависимость для Co-Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по данным [1]:  $[Sn] = 0,0550 - 0,0022 \ln \tau$ ), показывает, что более высокие значения степени удаления олова наблюдаются после ввода НЧТФ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а наименьшие — после ввода НЧТФ ZrO<sub>2</sub>. Это может быть связано как с разным влиянием кластерного строения и природой НЧТФ, так и с влиянием размера наночастиц. Влияние размера НЧТФ на степень удаления ПАВ ранее было показано в работе [35].

Резюмируем, что в лабораторных условиях доказано удаление олова из модельных сплавов Fe-Sn и Co-Sn. Отмечено, что на степень удаления олова значительное влияние оказывают длительность взаимодействия НЧТФ с ПАВ-ПЦМ и содержание легирующих компонентов в сплаве, а также природа НЧТФ. Удаление ПЦМ (Sn) происходит при двустадийном процессе удаления ансамблей Fe/Co+(НЧТФ-Sn) из расплава на границу фаз Ме/(керамика, шлак, газ) при взаимодействии с огнеупорным материалом тигля и возможным обратным переходом ансамблей в расплав. Представленные данные получены впервые и могут быть использованы в дальнейшем для исследования взаимодействия НЧТФ с вредными примесями ПАВ в кобальтовых сплавах.



Фиг. 4. Зависимость содержания олова от длительности изотермической выдержки в системах: 1 — Co-Sn; 2 — Co-Sn-HfO<sub>2</sub> (61 нм)



Фиг. 5. Изменение степени удаления  $\alpha$  олова в зависимости от длительности выдержки в результате гетерофазного взаимодействия НЧТФ с оловом в системах Co-Sn-ZrO<sub>2</sub> (1), Co-Sn-HfO<sub>2</sub> (2) и Co-Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3) [1]

**Выводы. 1.** Впервые изучили гетерофазное взаимодействие наноразмерных частиц тугоплавких фаз (НЧТФ) ZrO<sub>2</sub> ( $d_{cp} = 83$  нм) и HfO<sub>2</sub> (61 нм) с оловом как примесью цветного металла (ПЦМ) в расплавах Fe-Sn и Co-Sn при  $P_{He+10\%H_2} = 0,2$  МПа. Экспериментально подтвердили высказанную ранее гипотезу об адсорбционном механизме взаимодействия НЧТФ с ПЦМ, проявляющих поверхностно-активные свойства в расплавах железа и кобальта.

**2.** Исследовали кинетику рафинирования модельных сплавов Fe-Sn (0,056 мас.%) и Co-Sn (0,055 мас.%) и показали, что значения степени удаления олова составили в системах Fe-Sn-ZrO<sub>2</sub> до 25 отн.%, Co-Sn-ZrO<sub>2</sub> до 24 отн.% и Co-Sn-HfO<sub>2</sub> до 27 отн.% в зависимости от длительности изотермической выдержки от 60 до 2400 с. Показали, что удаление олова происходило при двустадийном процессе удаления ансамблей Fe/Co+(НЧТФ-Sn) из расплава на границу фаз Ме/(керамика, шлак, газ) при взаимодействии с огне-

упорным материалом тигля и возможным обратном переходе ансамблей в расплав.

3. Показали, что на степень удаления олова значительное влияние оказывают состав расплава, а также природа и размер НЧТФ. С учетом квазихимической теории металлических расплавов связали это с влиянием легирующих элементов на изменение кластерного строения расплава и перераспределения ансамблей в нем.

4. Полученные результаты могут быть использованы в дальнейшем для исследования взаимодействия НЧТФ с вредными примесями ПАВ-ПЦМ в кобальтовых жаропрочных и специальных сплавах, для изучения процессов рафинирования данных сплавов от вредных примесей.

*Авторы благодарят А.А. Ракитина за помощь в работе.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анучкин, С.Н. Исследование взаимодействия экзогенных нанофаз оксида алюминия с оловом и сурьмой в расплавах кобальта. I. Гетерофазное взаимодействие / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин // *Металлы*. 2022. №5. С.68—75. — (Anuchkin, S.N. Interaction of exogenous aluminum oxide nanophases with tin and antimony in cobalt melts. I. Heterophase interaction / S.N. Anuchkin, V.T. Burtsev, A.V. Samokhin // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2022. №9. P.1043—1049.)
2. Анучкин, С.Н. Исследование взаимодействия экзогенных нанофаз оксида циркония с серой и оловом в расплавах никеля / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин // *Металлы*. 2016. №6. С.44—51. — (Anuchkin, S.N. Interaction of exogenous zirconium oxide nanophases with sulfur and tin in nickel melts / S.N. Anuchkin, V.T. Burtsev, A.V. Samokhin // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2016. №11. P.1042—1048.)
3. Анучкин, С.Н. Взаимодействие экзогенных тугоплавких нанофаз с оловом, растворенным в жидком железе / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин // *Металлы*. 2014. №5. С.20—27. — (Anuchkin, S.N. Interaction of exogenous refractory nanophases with tin dissolved in liquid iron / S.N. Anuchkin, V.T. Burtsev, A.V. Samokhin // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2014. №9. P.697—703.)
4. Анучкин, С.Н. Взаимодействие экзогенных тугоплавких оксидных наночастиц с оловом в расплавах Fe-Cr и их влияние на капиллярные свойства металла / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин // *Металлы*. 2021. №1. С.62—71. — (Anuchkin, S.N. Interaction of exogenous refractory oxide nanoparticles with tin in Fe-Cr melts and their influence on the capillary properties of the metal / S.N. Anuchkin, V.T. Burtsev, A.V. Samokhin // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2021. №1. P.53—61.)
5. Wang, B.X. Simultaneously enhanced hardness and toughness of normalized graphite ductile irons by TiC-TiB<sub>2</sub> nanoparticles / B.X. Wang, Y. Zhang, F. Qiu, M. Hu, W.W. Cui, Z.R. Hu, G.C. Barber // *Mater. Lett.* 2021. V.291. P.1—4. Art.129954.
6. Wang, B.X. Influences of dual-phased nanoparticles on microstructure, mechanical properties and wear resistance of vermicular graphite cast iron / B.X. Wang, F. Qiu, Y. Zhang, J. Yang, W.W. Cui, Y. Jin, G. Cai, Y. Yuan, S. Guo, H. Li, G.C. Barber // *Mater. Lett.* 2022. V.308(B). P.1—5. Art.131296.
7. Cui, W.W. Microstructural configuration and impact toughness of graphite ductile iron reinforced by trace amount of TiC-TiB<sub>2</sub> nanoparticles / W.W. Cui, B.X. Wang, F. Qiu, Y. Zhang, J. Yang, Z. Zhang, G.C. Barber, M. Hu // *J. Mater. Eng. Performance*. 2022. V.31(6). P.4575—4582.
8. Kou, S.Q. Enhancement of wear resistance on H13 tool and die steels by trace nanoparticles / S.Q. Kou, J.N. Dai, W.X. Wang, C.K. Zhang, S.Y. Wang, T.Y. Li, F. Chang // *Metals*. 2022. V.12(2). P.1—17. Art.348.
9. Liu, X. Laser metal deposited steel alloys with uniform microstructures and improved properties prepared by addition of small amounts of dispersed Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles / X. Liu, Y. Sui, J. Li, Y. Li, X. Sun, C. Liu // *Mater. Sci. Eng. A*. 2021. V.806. P.1—13. Art.140827.
10. Callejo-Piedra, Lorena M. Mechanical improvement of hardening and tempering steel with the addition of SiC and TiCN nanoparticles in the steel melt / Lorena M. Callejo-Piedra, Inaki Perez-Bilbao // *Nanoparticles in the Steel Melt*. Dyna. 2022. V.97. №4. P.1—7. Art.10485.
11. Алексеев, А.В. Анализ катодов на кобальтовой и никелевой основах методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии / А.В. Алексеев, Г.В. Орлов, П.С. Петров // *Тр. ВИАМ*. 2021. №7(101). С.103—111.
12. Горбовец, М.А. Исследование характеристик прочности синтезированного сплава системы Co-Cr-Ni-W-Ta / М.А. Горбовец, С.А. Голынец, Д.И. Сухов, С.А. Монин // *Тр. ВИАМ*. 2022. №2(108). С.111—121.
13. Мазалов, П.Б. Жаропрочные сплавы на основе кобальта / П.Б. Мазалов, Д.И. Сухов, Е.А. Сулянова, И.С. Мазалов // *Авиац. матер. и технол.* 2021. №3(64). С.3—10.
14. Богачев, И.А. Исследование режимов синтеза поддерживающих структур деталей, получаемых методом селективного лазерного сплавления из металлопорошковой композиции сплава системы Co-Cr-Ni-W-Ta / И.А. Богачев, Д.И. Сухов, Н.А. Ходырев, С.Э. Куркин // *Тр. ВИАМ*. 2022. №1(107). С.3—13.
15. Мансуров, Р.Р. Энтропийная природа адсорбции додецилбензосульфата натрия на наночастицах оксидов алюминия и железа в водной среде / Р.Р. Мансуров, А.П. Сафронов, Н.В. Лакиза // *ЖФХ*. 2016. Т.90. №6. С.890—895.
16. Большагин, Е.Ю. Кинетика зарождения и роста наночастиц металлов в присутствии ПАВ / Е.Ю. Большагин, В.И. Ролдугин // *Коллоидный журнал*. 2012. Т.74. №6. С.680—686.
17. Шумакова, А.А. Изучение возможности адсорбции ионов тяжелых металлов на наночастицах / А.А. Шумакова // *Здоровье населения и среда обитания*. 2018. №11 (308). С.46—49.
18. Селютин, А.А. Синтез и характеристика нанорегулярных сорбентов на основе оксида циркония / А.А. Селютин, П.Д. Колоницкий, Н.Г. Суходолов, Е.В. Шрейнер, Н.В. Краснов, Е.П. Подольская // *Научное приборостроение*. 2013. Т.23. №1. С.115—122.

19. *Анучкин, С.Н.* Исследование взаимодействия наноразмерных частиц тугоплавких соединений с поверхностно-активным веществом в расплаве никеля. I. Гетерофазное взаимодействие / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин // *Металлы*. 2010. №6. С.30—37. — (*Anuchkin, S.N.* Interaction of refractory compound nanoparticles with a surfactant in a nickel melt. I. Heterophase interaction / S.N. Anuchkin, V.T. Burtsev, A.V. Samokhin // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2010. №11. P.1014—1020.)
20. *Гузенкова, А.С.* Производство стали, чистой от примесей цветных металлов / А.С. Гузенкова, С.С. Иванов, Г.А. Исаев, В.А. Кудрин. — М. : МГВМИ, 2008. 118 с.
21. *Ниженко, В.И.* Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов : справочник / В.И. Ниженко, Л.И. Флока. — М. : Металлургия, 1981. 208 с.
22. *Еременко, В.Н.* Поверхностное натяжение и плотность жидких сплавов системы Co-Sn / В.Н. Еременко, Ю.В. Найдич, М.И. Василиу // В кн. : Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. — Киев : Изд-во АН УССР, 1963. С.119—124.
23. *Buzek, Z.* Fundamental thermodynamic data on metallurgical reactions and interactions of elements in system significant for metallurgical theory and practice / Z. Buzek. — Ostrava : Vyzkumny ustav hutnictvi zezeza, 1979. 110 p.
24. *Куликов, И.С.* Раскисление металлов / И.С. Куликов. — М. : Металлургия, 1975. 504 с.
25. *Найдич, Ю.В.* Контактные явления в металлических расплавах / Ю.В. Найдич. — Киев : Наук. думка, 1972. 196 с.
26. *Durov, A.V.* Wetting of hafnium dioxide by pure metals / A.V. Durov // *Powder Met. and Metal Ceramics*. 2011. V.50. №7—8. P.552—556.
27. *Durov, A.V.* Investigation of interaction of metal melts and zirconia / A.V. Durov, Y.V. Naidich, B.D. Kostyuk // *J. Mater. Sci*. 2005. V.40. P.2173—2178.
28. *Минаев, Ю.А.* Термодинамика экзогенных нанопаз в расплавах металлов / Ю.А. Минаев, М.И. Алымов // *ЖФХ*. 2012. Т.86. №7. С.1233—1237.
29. *Минаев, Ю.А.* Поверхностные явления в металлургических процессах / Ю.А. Минаев. — М. : Металлургия, 1984. 152 с.
30. *Глебовский, В.Г.* Плавка металлов и сплавов во взвешенном состоянии / В.Г. Глебовский, В.Т. Бурцев. — М. : Металлургия, 1974. 176 с.
31. *Зайцев, А.И.* Термодинамические характеристики испарения жидких сплавов железа с оловом / А.И. Зайцев, Н.Е. Зайцева, Е.Х. Шахпазов, Б.М. Могутнов // *ЖФХ*. 2002. Т.76. №12. С.2129—2136.
32. *Jiang, M.* A thermodynamic assessment of the Co-Sn system / M. Jiang, J. Sato, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida // *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochem*. 2004. V.28. №2. P.213—220.
33. *Баум, Б.А.* Жидкая сталь / Б.А. Баум, Г.А. Хасин, Г.В. Тягунов, Е.А. Клименков, Ю.А. Базин, Л.В. Коваленко, В.Б. Михайлов, Г.А. Распопова. — М. : Металлургия, 1984. 208 с.
34. *Сидоров, В.В.* Исследование процессов обезуглероживания сложнолегированных расплавов никеля в вакууме / В.В. Сидоров, В.Т. Бурцев, В.Е. Ригин // В кн. : Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов. — М. : ИКЦ «Академника», 2002. С.364—370.
35. *Анучкин, С.Н.* Влияние размерных факторов на гетерофазное взаимодействие экзогенных наночастиц тугоплавких соединений с серой в модельном расплаве никеля / С.Н. Анучкин., В.Т. Бурцев, А.В. Самохин, И.А. Гвоздков // *Металлы*. 2012. №2. С.11—19. — (*Anuchkin, S.N.* Effect of the size factors on the heterophase interaction of exogenous refractory compound nanoparticles with sulfur in a model nickel melt / S.N. Anuchkin, V.T. Burtsev, A.V. Samokhin, I.A. Gvozdkov // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2012. №3. P.178—184.)

УДК 669.247

## УПРОЧНЕНИЕ НИКЕЛЯ МАЛЫМИ КОЛИЧЕСТВАМИ НАНОЧАСТИЦ SiC<sup>1</sup>

©2024 г. Л.Е. Агуреев<sup>1\*</sup>, С.В. Савушкина<sup>1\*,2\*</sup>, И.Н. Лаптев<sup>1\*</sup>, Е.А. Данилина<sup>1\*</sup>,  
С.Д. Иванова<sup>1\*</sup>, А.А. Ашмарин<sup>1\*</sup>

<sup>1\*</sup>АО ГНЦ РФ “Исследовательский центр им. М.В. Келдыша”, Москва

<sup>2\*</sup>ФГБОУ ВО Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва

E-mail: trynano@gmail.com

Поступила в редакцию 5 октября 2023 г.

После доработки 28 ноября 2023 г. принята к публикации 12 декабря 2023 г.

Структуру композитов с улучшенными механическими свойствами состава Ni-ySiC ( $y = 0,001, 0,005$  и  $0,015$  мас. %), приготовленных путем механической активации и искрового плазменного спекания, исследовали средствами растрового и просвечивающего электронного микроскопов и рентгеновской дифракции. Плотность спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Испытания на изгиб проводили методом трехточечного изгиба при 25 и 400 °С, а модуль Юнга определяли ультразвуковым методом при температурах 25, 400, 750 °С. Термодинамическое моделирование показало, что при формировании материала искровым плазменным методом на межфазном слое между матрицей и наночастицей возможно выделение силицидов никеля. На границах зерен никеля выявлен пироуглерод, который мог сформироваться при выделении из никеля при спекании в результате попадания углеродсодержащего компонента в поры. Материал, содержащий 0,001 мас. % SiC, имел прочность на изгиб выше на 115% при 20 °С и на 86% при 400 °С, чем никель, спеченный без добавок.

*Ключевые слова:* никель; карбид кремния; наночастицы; порошковая металлургия.

Материалы на основе никеля используются в разных отраслях промышленности: авиации, космонавтике, машиностроении, энергетике и др. [1]. Никель — универсальный химически стабильный металл, для упрочнения которого возможно применение широкого спектра способов [2]: упрочнение Пайрлса—Набарро, твердорастворное упрочнение, дислокационное упрочнение, дисперсионное упрочнение, зернограничное упрочнение. Чистый никель не используется как конструкционный материал из-за высокой плотности и сравнительно низкой прочности, однако при его модифицировании обеспечивается существенный прирост механических характеристик.

Дисперсионное упрочнение с разной эффективностью вызывается как когерентными, так и некогерентными частицами и вы-

делениями. Как показано в работах, связанных с упрочнением молибдена [3] и алюминия [4—6] вводом сферических наночастиц тугоплавких оксидов в количестве 0,01—0,1 мас. %, прирост предела прочности может достигать 30—300% по сравнению с чистым металлом. Материалы были получены по технологиям порошковой металлургии.

Готовые материалы на основе никеля получают литьем или методами порошковой металлургии. Известно, что к преимуществам искрового плазменного спекания (ИПС) относится возможность быстрой консолидации порошков с сохранением исходных размеров частиц, которая заключается в экспрессном нагреве до температуры спекания и быстрой закалке [7, 8]. По свойствам порошковые материалы могут существенно отличаться от полученных литьем. Например, никелевые порошки с частицами разного размера и морфологии в работе [9] получены методом ИПС. Шихта содержала частицы как наноразмера (10 нм), так и бимо-

<sup>1</sup>Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда №23-23-00034, <https://rscf.ru/project/23-23-00034/>.

дальнего размера (средний размер 15 мкм). Предел прочности спеченных образцов находился в интервале 500—650 МПа. Микроструктура образцов отличалась наличием мелких (<2 мкм) зерен, а также присутствием крупных (10—25 мкм) зерен. В работе [10] методом ИПС спекали никелевые порошки с размером частиц 52—250 нм (получали измельчением в планетарной мельнице). Предел прочности такого материала составил 680—700 МПа.

Никель эффективно упрочняется по механизму твердых растворов внедрения легких элементов [11], а также дисперсионным путем. Так, диаграмма состояния Ni-C [12] содержит эвтектику ГЦК никель + углерод, ГПУ никель, а также карбид никеля, образование которого затруднено и требует повышенного содержания углерода (>15 ат. %). Однако это сказывается на применении данного материала при повышенных температурах, так как распад твердого раствора, например при содержании 20 ат. % C, происходит при температуре более 792 К, а при содержании 30 ат. % C — при температуре более 663 К [13]. Поэтому ранее такие материалы трудно было использовать в машиностроении. Получение никеля с углеродом в количестве <15 ат. %, но сохраняющего функциональные свойства, — одна из перспективных задач материаловедения и технологии материалов. Наряду с введением углерода в никель необходимо стабилизировать его структуру и механические свойства, в том числе при высокой температуре, например, вводом малых количеств тугоплавких наночастиц. При этом желательно, чтобы технологический процесс был экономным и экспрессным. Искровое плазменное спекание позволяет сохранить исходный размер зерна никеля, обеспечить диффузию углерода в никель с сохранением твердого раствора благодаря скорости процесса, а ввод наночастиц тугоплавких материалов — остановить рекристаллизацию при повышенных температурах эксплуатации (>200 °C).

Электроискровое спекание никеля в графитовых пресс-формах с прокладками из углеродной бумаги позволяет получать никель, упрочненный углеродом без дополнительного ввода углерода в шихту, что обеспечивает экономию на технологических операциях. Кроме того, добавление в шихту наночастиц в малых количествах способствует также

экономии наноматериала и упрочнению никеля даже при повышенных температурах. Сочетание таких технологических приемов позволяет получить новый композиционный материал, упрочненный одновременно наночастицами пироуглерода, твердым раствором углерода в никеле, а также малым количеством оксида никеля в виде пленок между зернами матрицы.

При ИПС сохраняется исходный размер зерна материала, что способствует его упрочнению. Никель, спеченный способом ИПС, имеет высокие прочность и пластичность [14]. При рассмотрении модели упрочнения растворов автор работы [15] пришел к выводу, что именно взаимодействие подвижных дислокаций с атомами растворенных веществ, а не сопротивление движению дислокаций, «заблокированных» атмосферой атомов растворенных веществ, определяет эффект упрочнения растворенных веществ. Согласно теории, предложенной Флейшером [16], увеличение напряжения масштабируется пропорционально корню квадратному из содержания этих примесных атомов.

В работе [17] установлен экстремальный характер зависимости прочности на растяжение и изгиб никеля, упрочненного нанохлопьями нитрида бора BN. Композит Ni-0,05% BN показал высокую прочность на растяжение (562 МПа) при комнатной температуре (больше на 26%, чем у никеля при уровне деформации 36%). При 750 °C увеличение предела прочности композита Ni-0,05% BN по сравнению с никелем составило 63%. При испытаниях на сжатие при 25 и 750 °C все образцы Ni-BN показали более высокую стойкость к пластической деформации по сравнению с никелем. Для материала Ni-0,05% BN прочность на изгиб увеличилась на 121% по сравнению с никелем (с 399 до 883 МПа). Улучшение механических свойств достигнуто при введении очень небольшого количества гексагонального BN, что привело к измельчению зерна никеля, а также к упрочнению твердого раствора и границ зерен. При добавке 0,001 мас. % наночастиц BN прочность никеля возросла на 43%.

Интересно, что в работе [18] при добавлении в чистый никель 1 мас. % наночастиц SiC достигнуто увеличение предела текучести на 517% (с 59 до 364 МПа) в результате уменьшения размеров зерна из-за препятствования наночастицами их рекристаллизации.

Ранее было продемонстрировано, что добавление в никель нановолокон нафена в малом количестве ( $<0,1$  мас.%) способствовало повышению его прочности на растяжение при 20 и 400 °С. При увеличении содержания нановолокон до 0,1 мас.% отмечено повышение предела прочности спеченного никеля при комнатной температуре на 10–40%. При доведении температуры испытания на растяжение до 400–750 °С прирост прочности по сравнению с «чистым» никелем не столь выражен (5–10%). Наночастицы влияют на упругие свойства никеля, которые возрастают на 10% при комнатной температуре. Кроме того, было отмечено, что нановолокна препятствуют размягчению никеля при температуре испытаний в диапазоне 400–750 °С. Тренд модуля Юнга модифицированных материалов изменяется в зависимости от содержания нановолокон и температуры испытания. Рост модуля при комнатной температуре составил 1–10% для никеля с разным содержанием нановолокон по сравнению с «чистым» никелем [19].

Ввод наночастиц в порошковую матрицу способствует развитию ряда положительных эффектов упрочнения и улучшения свойств:

- измельчают зерно, не давая расти и перемещаться границам, увеличивая предел текучести и разрушающее напряжение, сохраняя расстояние между собой и стабилизируя приобретенную структуру на стадии холодного прессования; являются препятствием для движения фронта дислокаций, так как сохраняют некогерентность на границе зерен [20–23];

- способствуют упрочнению по механизму двойных границ зерен [22, 24];

- тормозят ползучесть по границам зерен, вдавливаясь в матрицу и поворачиваясь при распространении трещины [22, 25];

- ограничивают зарождение вакансий и способствуют их аннигиляции, повышая сопротивление ползучести по границам зерен [26];

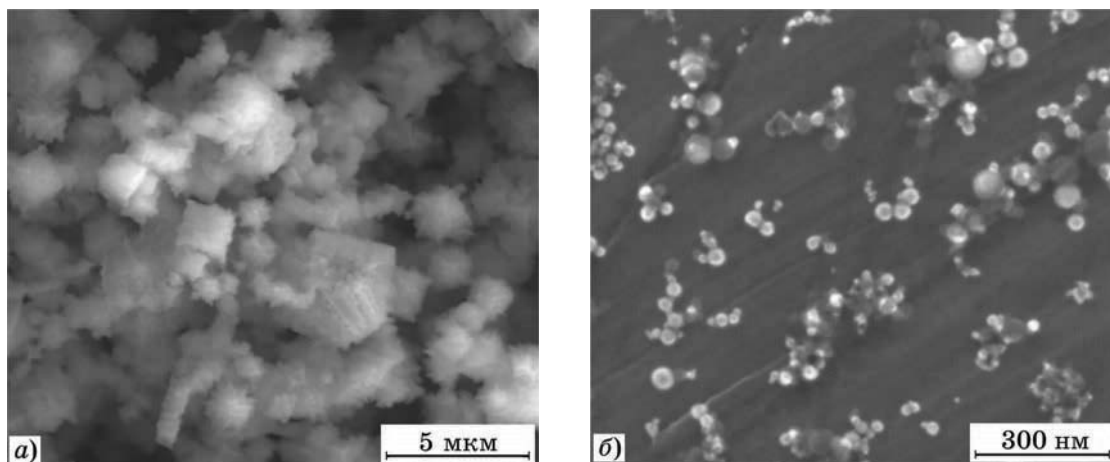
- препятствуют диффузии молекул окислителя, адсорбируя его на своей поверхности [20].

В настоящей работе исследованы возможности получения никеля способом ИПС с вводом наночастиц SiC, а также формирования твердых растворов внедрения углерода в никеле без специального ввода углерода, а только за счет диффузии последнего в никель при использовании графитовой бумаги во время спекания.

**Материалы и методика эксперимента.** В качестве матрицы использовали порошок никеля ПНК-УТЗ (20 мкм, 99,9% Ni, ГОСТ 9722–97), отличающийся правильной формой частиц с острыми гранями и выступами (фиг. 1). Для модификации матрицы применяли наночастицы карбида кремния SiC (средний размер частиц ~0,04 мкм). Наночастицы SiC были синтезированы плазмохимическим методом, описанным, например, в работе [27].

Полученные образцы нанопорошка SiC имели кристаллическую структуру по результатам рентгенофазового анализа и микродифракции электронов. Преобладающей фазой в образцах являлся карбид  $\alpha$ -SiC с присутствием  $\beta$ -SiC.

Технология изготовления никелевых композитов включает подготовку и смешение исходных порошков. Рассев матричного по-



Фиг. 1. Изображения РЭМ порошка никеля ПНК-УТЗ (а) и наночастиц SiC (б)

рошка проводили в специальном вибростите для удаления загрязнений и крупных агрегатов частиц ( $>20$  мкм). Механоактивация проводилась в планетарной мельнице «Активатор-2SL». Смешение порошка (П) осуществляли в стальных стаканах в аргоне со стальными шарами (Ш). Соотношение П:Ш = 1:5, время смешения 20 мин. Частота вращения диска задавалась в специальном программном интерфейсе и составляла 33 Гц.

После смешения в планетарной мельнице порошок извлекали на воздух, добавляли изопропиловый спирт (Ж) в количестве П:Ж = 1:5 и незначительную долю олеиновой кислоты, после чего осуществляли перемешивание верхнеприводной мешалкой при частоте оборотов от 300 до 450  $\text{с}^{-1}$ , чтобы не допускать вспенивания. По ходу перемешивания в течение 5 мин стакан с порошком находился в ультразвуковой ванне. Ультразвук частотой 20 кГц воздействовал на стакан, стоящий в воде. По мере перемешивания вводили заранее диспергированные в изопропиловом спирте наночастицы SiC в количестве 0,001, 0,005 и 0,015 мас.%. После завершения перемешивания стакан оставляли под вытяжкой для сушки на воздухе в течение 24 ч. Затем порошок извлекали и запрессовывали в графитовых пресс-формах необходимого размера, после чего осуществляли ИПС в аргоне при температуре 850 °C в течение 20 мин. Затем образцы извлекали и остужали. Плотность спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания.

Для проведения испытаний на изгиб из таблеток образцов вырезали штабики. Испытания проводили при 25 и 400 °C на универсальной установке TestSystems-ВакЭто (АО ГНЦ РФ «Исследовательский центр им. М.В. Келдыша»). Модуль Юнга никеля с добавками наночастиц определяли на ультразвуковой установке «МУЗА» при температурах 25, 400, 750 °C. Для этого из каждой таблетки вырезали прямоугольники размером 5×15×3 мм.

Структуру образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Quanta 600 и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) FEI Osiris, фазовый анализ проводили на горизонтальном 2 $\theta$ - $\theta$  рентгеновском дифрактометре HZG-4.

**Результаты исследований и их обсуждение. Микроструктура и фазовый состав спеченного никеля.** На фиг. 2, а, б приведе-

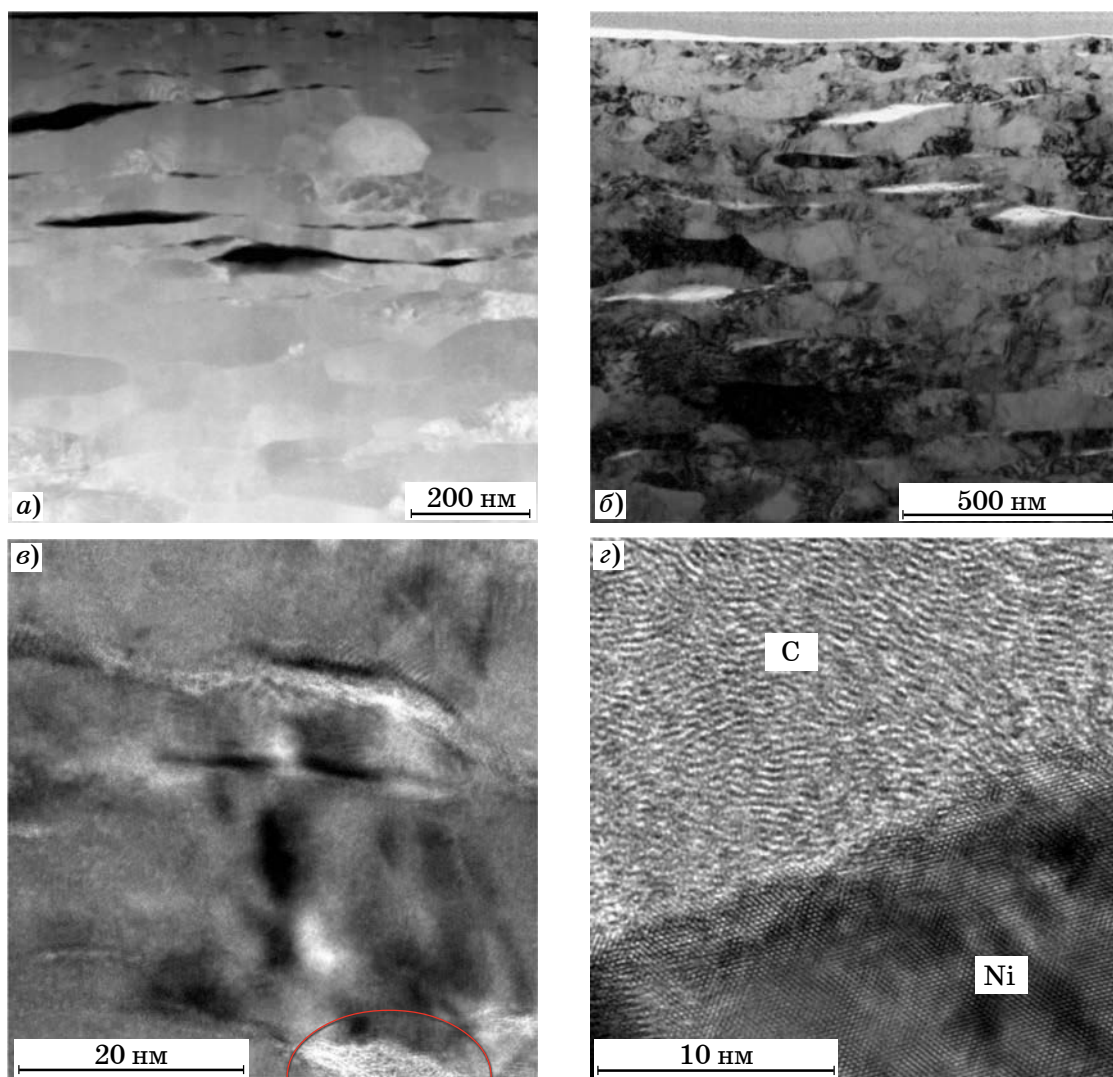
на микроструктура ПЭМ образцов никеля без добавок частиц. Зерна имеют вытянутую форму длиной  $>0,4$  мкм и шириной от 0,15 мкм. На фиг. 2, в приведена область с пироуглеродом, а на фиг. 2, г — микроструктура пироуглерода, сформировавшегося на границах зерен никеля. По данным рентгеновского спектрального микроанализа содержание углерода достигает 1—2 мас.% в поверхностном слое спеченных образцов и до 1 мас.% в объеме.

Спектр РФА образцов спеченного никеля показан на фиг. 3. Пики на спектре соответствуют никелю с кристаллической решеткой ГЦК, а гало слева, по-видимому, получено от аморфного углерода. Параметр кристаллической решетки никеля составляет 0,3526—0,3527 нм, размер области когерентного рассеяния (ОКР) порядка 390 нм, что косвенно характеризует размер субзерен.

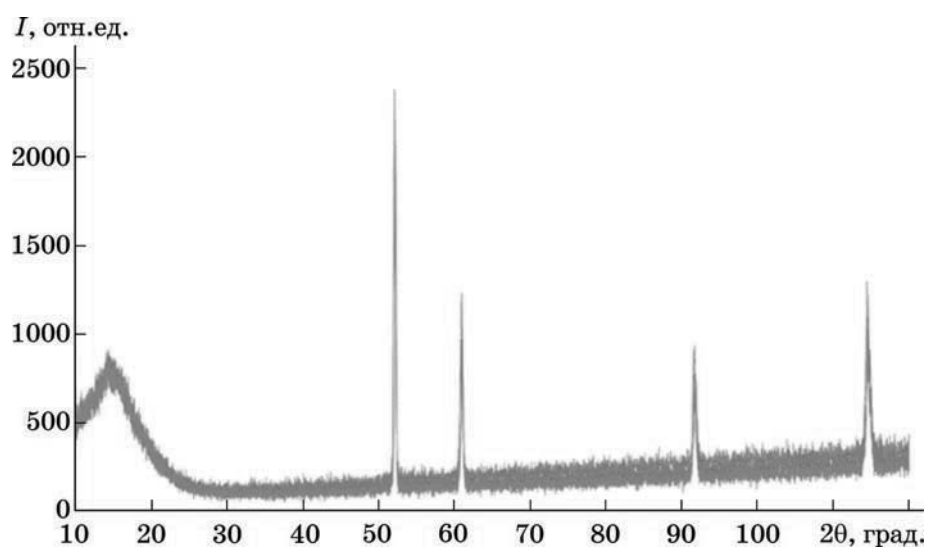
Проводили оценку влияния количества растворенного углерода в никеле на параметр его решетки. Для этого сопоставили литературные данные, а также добавили результаты экспериментов, полученные в настоящей работе, и построили аппроксимирующую кривую (фиг. 4). Проведенная оценка зависимости параметра кристаллической решетки никеля от количества растворенного в ней углерода с учетом данных работы [28] показала диапазон значений 0,1—0,3 ат.% (см. фиг. 4). Это указывает на существенное количество «свободного» углерода, который находится в спеченных материалах.

Пироуглерод мог сформироваться при выделении из никеля при спекании (в процессе диффузии от углеродной бумаги в никель) в результате попадания углеродсодержащего компонента в поры (от остатков поверхностно-активного вещества (ПАВ)) в процессе спекания, от углеродной бумаги или от ПАВ в процессе отжига порошков перед спеканием). Пироуглерод по типу полученной микроструктуры соответствует низкотемпературной слабо текстурированной (low-textured) модификации, сформированной гетерогенным ростом [29, 30].

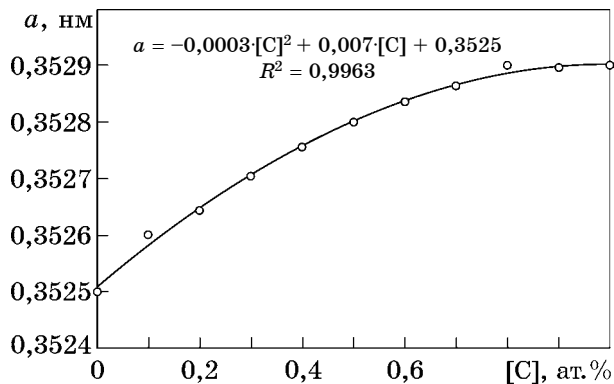
**Микроструктура композита Ni-SiC.** На фиг. 5 показана микроструктура никеля с добавками наночастиц SiC в количестве 0,001 (а) и 0,005 мас.% (в, г). На шлифованных поверхностях образцов видны поры субмикронного и микромасштаба. Размер зерна достигает 20 мкм. Микроструктура образца никеля с на-



Фиг. 2. Микроструктура спеченного никеля (а, б) и пироуглерод, сформировавшийся на границах зерен никеля (в, г)

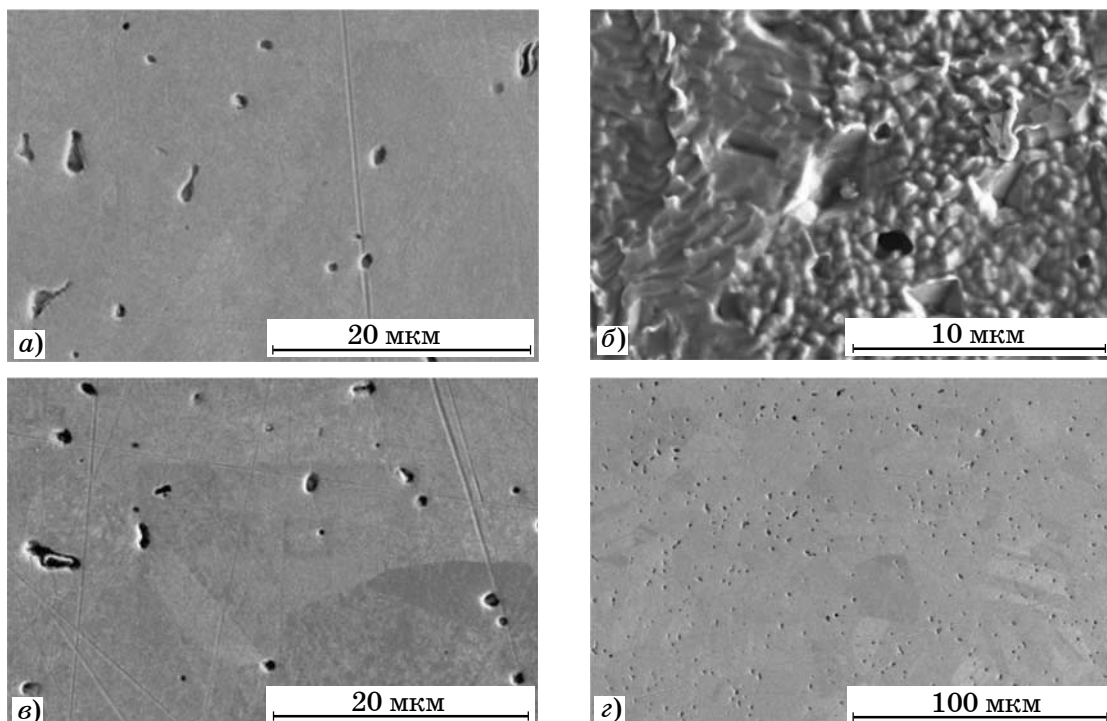


Фиг. 3. Спектры рентгеновской дифракции образцов спеченного никеля



Фиг. 4. Изменение параметра  $a$  кристаллической решетки никеля в зависимости от количества углерода в твердом растворе

(Terra) при 1123 К и 0,01 МПа при отсутствии твердых растворов, а на фиг. 7, б — та же диаграмма, но с учетом существования в системе идеальных растворов Ni-Si и Ni-C. Результаты расчета можно использовать в первом приближении при исследовании фазовых превращений в системе Ni-Si-C. На диаграмме без растворов в углу никеля присутствуют помимо чистого никеля чистый углерод и силицид  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . В случае учета образования твердых растворов Ni-C и Ni-Si в углу никеля появляется широкая область с твердым раствором Ni-C и силицидом никеля  $\text{Ni}_2\text{Si}$  и узкая область, которая также содер-



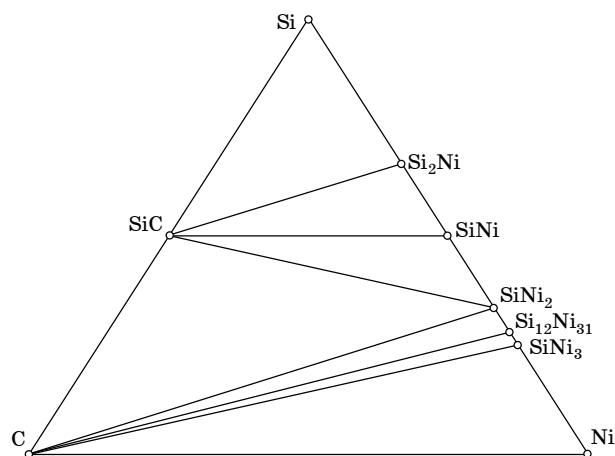
Фиг. 5. Микроструктура никеля, модифицированного наночастицами SiC в количестве 0,001 (а), 0,005 мас. % (в, г) и микроструктура образца Ni-0,001SiC после травления (б)

но частицами SiC на фиг. 5, б получена после травления с большим увеличением. Видны субзерна размером до 0,6 мкм.

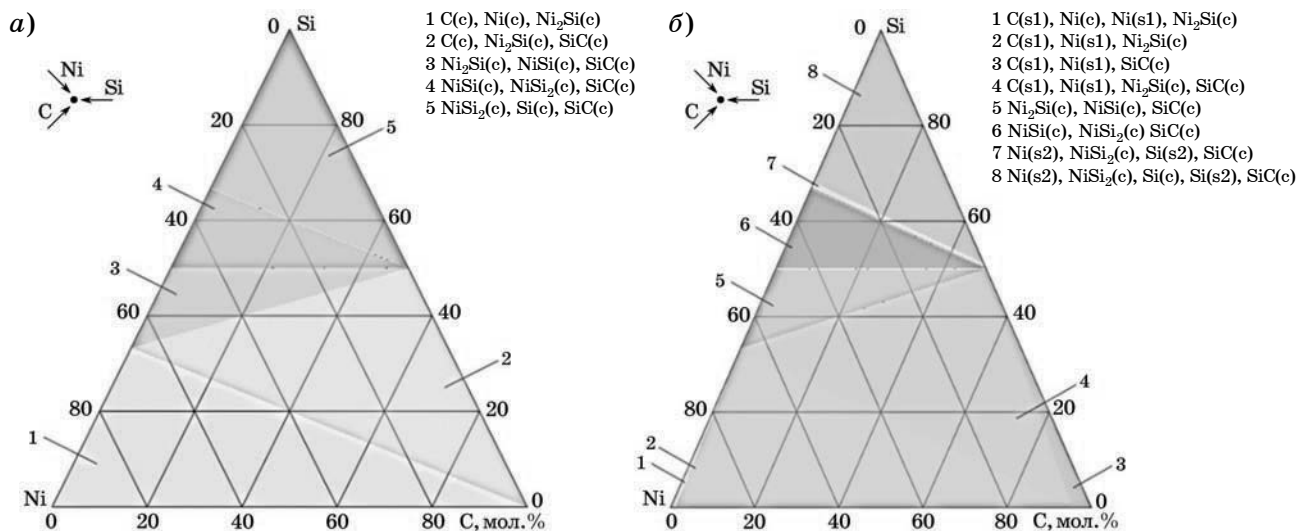
#### Термодинамическое моделирование.

Расчет равновесного состава при постоянном давлении и разных температурах проводился по определению координат условного максимума энтропии [31, 32]. Для исследования превращений в системе Ni-Si-C в среде oqmd.org построена тройная фазовая диаграмма (фиг. 6) при 0 К, на которой отмечены устойчивые соединения, образуемые элементами системы: SiC,  $\text{Si}_2\text{Ni}$ , SiNi,  $\text{SiNi}_2$ ,  $\text{Si}_{12}\text{Ni}_{31}$ ,  $\text{SiNi}_3$ .

На фиг. 7, а показан результат расчета тройной диаграммы в программе Triangle



Фиг. 6. Результаты расчета тройной диаграммы Ni-Si-C при 0 К (oqmd.org)



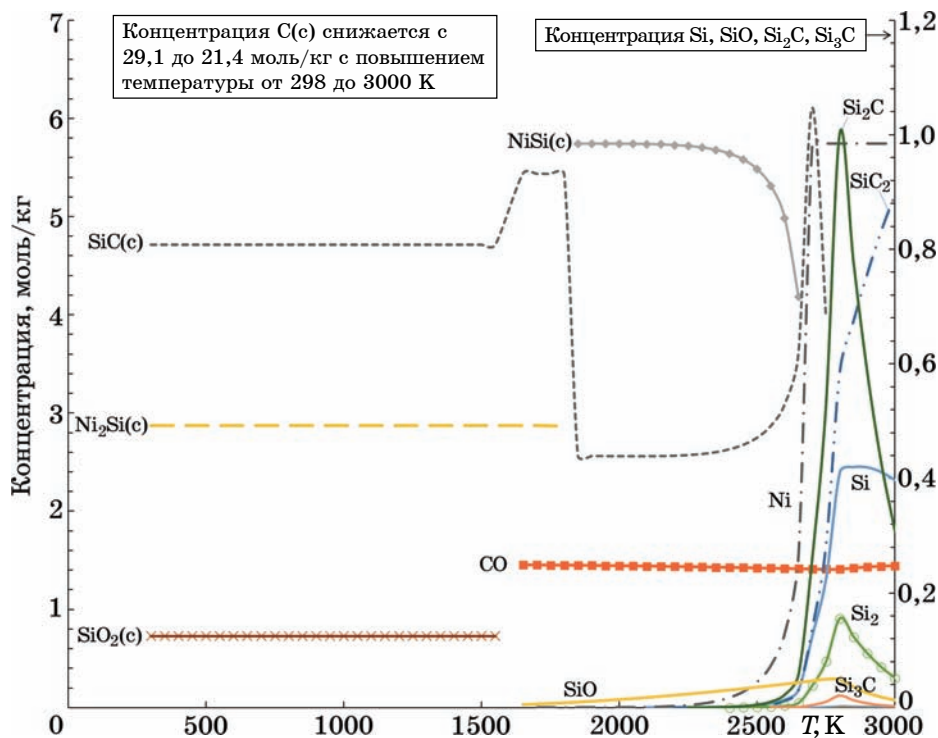
Фиг. 7. Тройная фазовая диаграмма системы Ni-Si-C при 1123 K в отсутствие (a) и при наличии твердых растворов Ni-C, Ni-Si (б); индексы: с — конденсированная фаза; s1 — фаза в растворе 1; s2 — фаза в растворе 2

жит чистый никель. Раствор же никеля с кремнием обнаруживается на диаграмме в очень узкой области 7 и в углу кремния 8.

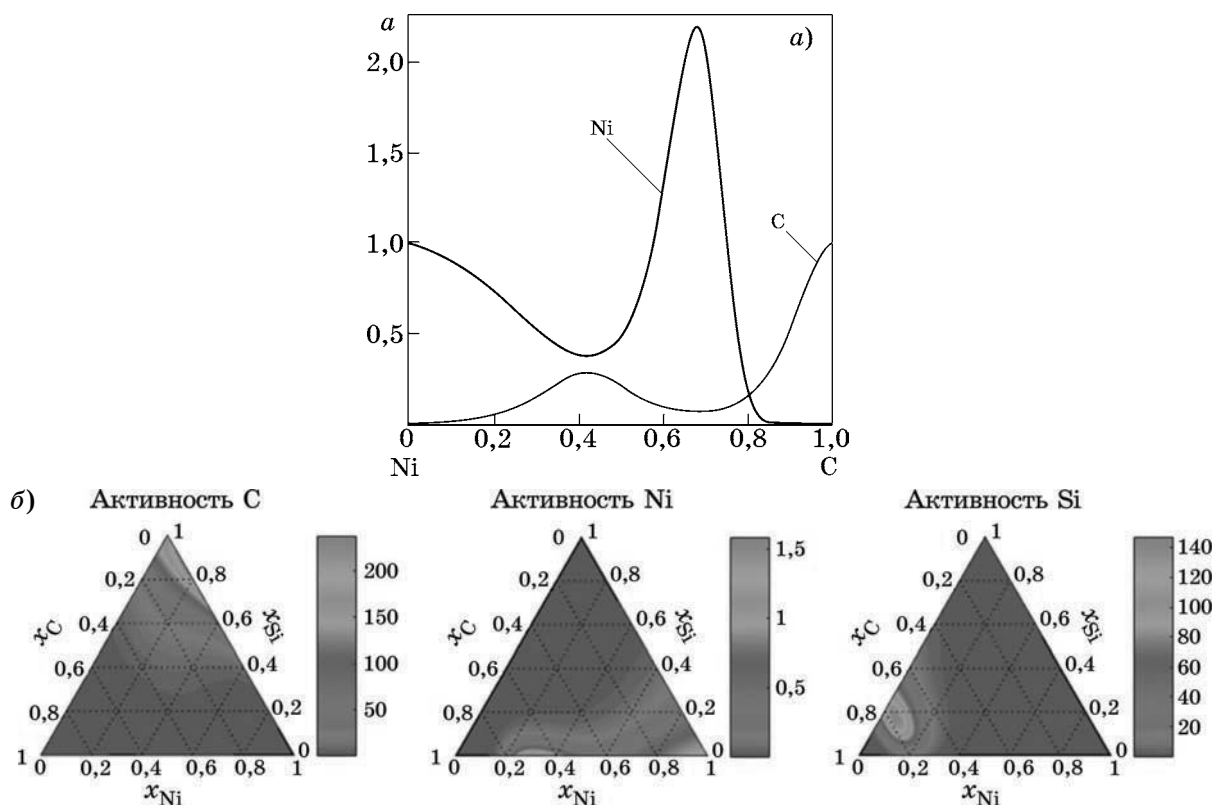
Результат расчета равновесного состава системы Ni-C-SiC-NiO-SiO<sub>2</sub> показан на фиг. 8. В качестве исходных использовали следующие молярные концентрации: 0,5 Ni, 0,5 C, 0,5 SiC, 0,05 NiO, 0,05 SiO<sub>2</sub>. Отмечено формирование силицидов никеля NiSi и Ni<sub>2</sub>Si.

Известно, что никель реагирует с карбидом кремния уже при 500 °С, что приводит к формированию свободного углерода и крем-

ния [33]. Наличие кремния приводит к его взаимодействию с никелем с образованием ряда силицидов (NiSi<sub>2</sub>, NiSi, Ni<sub>2</sub>Si, Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub>, Ni<sub>3</sub>Si) согласно равновесной фазовой диаграмме при 0 K, полученной в среде oqmd.org (см. фиг. 6). Наиболее термодинамически вероятно образование NiSi<sub>2</sub>, NiSi и Ni<sub>2</sub>Si [34, 35]. Поэтому при формировании материала методом ИПС следует ожидать, что на межфазном слое между матрицей и наночастицей могут сформироваться силициды никеля. Подобное поведение было уста-



Фиг. 8. Равновесный состав системы Ni-C-SiC-NiO-SiO<sub>2</sub> в зависимости от температуры



Фиг. 9. Изменение активности  $a$  компонентов в системе Ni-C (а) и Ni-Si-C (б) при 1123 К

новлено при модифицировании микропорошка никеля микрочастицами карбида кремния, например, в работе [36].

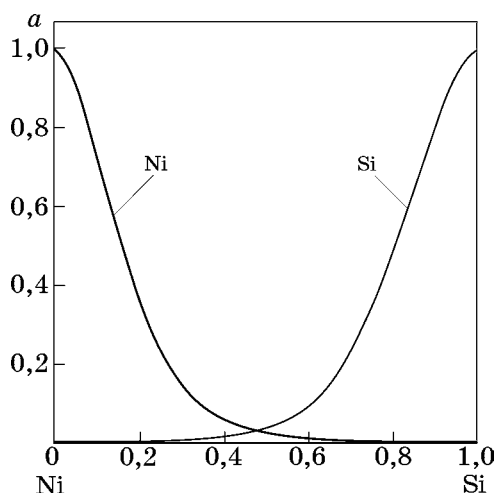
Согласно тройной диаграмме при 850 °С в системе Ni-Si-C присутствуют SiC, NiSi<sub>2</sub>, NiSi, Ni<sub>2</sub>Si, Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>Si. В работе [36] в спеченном материале Ni-SiC отмечено присутствие Ni<sub>3</sub>Si, Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub>, SiC, C и авторы отмечали, что наличие силицидов разупрочняло материал.

В системе Ni-C активность никеля сначала снижается с увеличением количества углерода, а затем при 0,7 мол. доле C резко повышается, после чего также резко снижается (фиг. 9, а). Активности углерода и кремния в тройной системе Ni-Si-C существенно выше единицы в широком интервале концентраций, свидетельствуя о слабом взаимодействии при данной температуре и высоких силах отталкивания между атомами Si и C (фиг. 9, б).

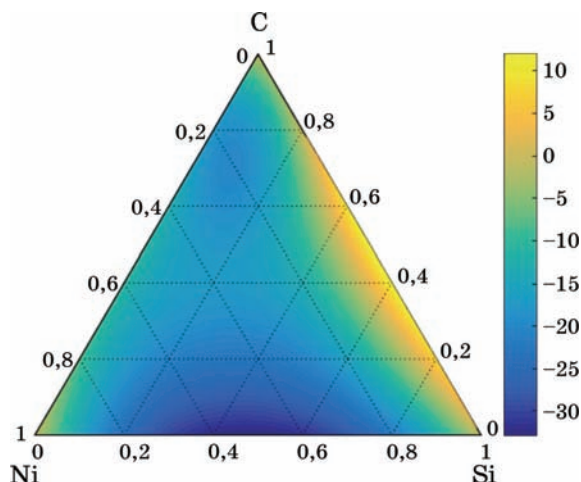
На графике изменения активности Ni-Si активность никеля постепенно снижается с повышением доли кремния, что говорит о сильной связи между никелем и кремнием в твердом растворе (фиг. 10).

На фиг. 11 показано изменение энергии Гиббса образования твердых растворов в си-

стеме Ni-Si-C при 1123 К. Интересно, что при малом количестве углерода и кремния энергия Гиббса равна или выше нуля. При незначительном увеличении содержания углерода (сопоставимо с приведенным в настоящей работе) энергия Гиббса опускается несколько ниже нуля. По результатам работы [36] при взаимодействии карбида кремния с никелем при 850 °С происходит разложение карбида кремния с выпадением свободного



Фиг. 10. Изменение активности в системе Ni-Si в зависимости от содержания компонентов при 1123 К



Фиг. 11. Изменение энергии Гиббса образования твердых растворов в системе Ni-Si-C при 1123 К

нанюглерода и формированием силицидов никеля.

**Механические свойства спеченных материалов.** Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Открытая пористость образцов с наночастицами составляет в среднем 1,33%.

В таблице и на фиг. 12 представлены значения механических свойств спеченного ни-

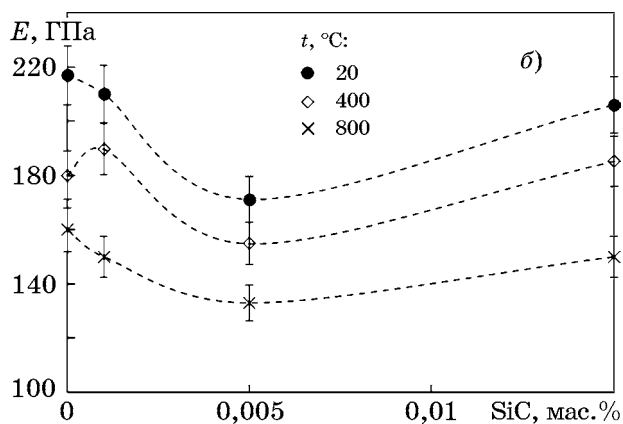
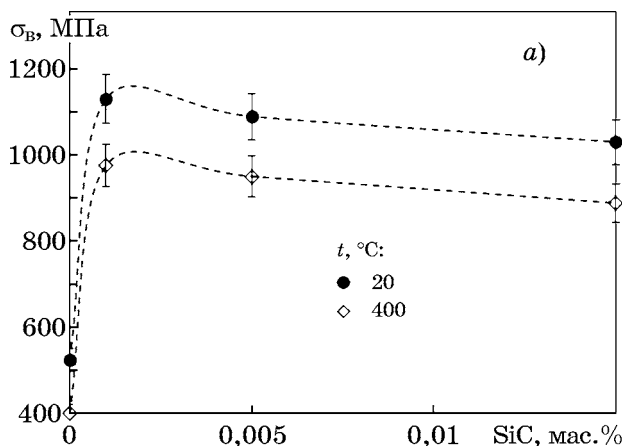
келя и никеля, модифицированного наночастицами SiC в малых количествах. Показано влияние на механические свойства содержания наночастиц SiC и температуры испытаний. Даже очень малые количества наночастиц способствуют заметному повышению прочности на изгиб никеля, полученного методом ИПС. Упрочнение вызвали наночастицы карбида кремния в количестве 0,001 мас. %: до 1130 МПа при 20 °С и до 976 МПа при 400 °С.

Изломы спеченного никеля имеют характерный для пластичных металлов ячеистый вид, что говорит о пластичном характере разрушения. Изломов образцов с наночастицами карбида кремния не было получено, так как образцы только деформировались при изгибе.

Существует несколько теорий упрочнения дисперсными частицами [37—39]. Согласно механизму Орована материал упрочняется дислокациями, огибающими упрочненные частицы, и образующимися вокруг них дислокационными петлями. По механизму Фишера, Харта и Прая предполагается, что эффект упрочнения обусловлен действием ка-

Механические свойства никелевых композитов

| Образец | Содержание наночастиц, мас. % | Предел прочности, МПа |        | Условный предел текучести, МПа |        | Модуль Юнга, ГПа |        |        |
|---------|-------------------------------|-----------------------|--------|--------------------------------|--------|------------------|--------|--------|
|         |                               | 20 °С                 | 400 °С | 20 °С                          | 400 °С | 20 °С            | 400 °С | 800 °С |
| Ni      | 0                             | 525                   | 400    | —                              | —      | 217              | 180    | 160    |
| Ni-SiC  | 0,001                         | 1130                  | 976    | 456                            | 277    | 210              | 210    | 150    |
|         | 0,005                         | 1089                  | 950    | 408                            | 288    | 171              | 171    | 133    |
|         | 0,015                         | 1030                  | 888    | 426                            | 390    | 206              | 206    | 150    |



Фиг. 12. Влияние количества наночастиц SiC на предел прочности при изгибе  $\sigma_b$  (а) и модуль упругости  $E$  (б) никеля в зависимости от температуры испытаний

сательных напряжений, индуцированных дислокационными петлями. Механизм Анселла и Ленеля связывает упрочнение с разрушением (перерезанием) частиц, блокирующих плоскости сдвига. При этом предел текучести обратно пропорционален квадратному корню из среднего расстояния между частицами.

При механической активации происходит намол железа с шаров, однако перед тем как ее проводить порошок никеля мешали стальными шарами в течение 20 ч для образования защитного слоя никеля на них и на стенках стакана. Эффективность такого приема подтверждается рядом работ [40, 41]. По данным [42] количество железа в никеле до 0,25 мас.% не влияет ощутимо на его свойства (на уровне намол в течение короткого времени обработки).

Ввод микрочастиц карбида кремния в никель приводит к их частичному или полному растворению при спекании согласно результатам работы [36]. В нашем случае наночастицы карбида кремния за счет большей химической активности подвержены лучшему растворению в никеле. При этом выделяется свободный углерод в виде наночастиц, что было подтверждено в работе [36]. Однако, если учитывать, что наночастицы склонны к агрегации и могут сохраняться в порах матрицы, то механизм упрочнения никеля носит комплексный характер. Кроме того, малое количество образовавшегося углерода может не только выделяться в виде наночастиц, но и незначительно растворяться в никеле, способствуя его упрочнению. Содержание кремния <1 мас.% по данным [42] не оказывает на никель заметного воздействия. Следует также отметить, что согласно информации фирмы Special Metals состав никеля марки 200 имеет следующие верхние пределы по содержанию примесей, мас.%: Cu 0,25; Fe 0,4; Mn 0,35; C 0,15; Si 0,35; S 0,01.

Согласно ПЭМ-изображениям полученные образцы никеля содержат субмикроразмерные зерна, что может способствовать упрочнению [43, 44]. Можно предположить наличие оксидных пленок на порошковых металлах, в том числе пленок NiO на никеле, которые также могут препятствовать самодиффузии. Если опираться на исследование [45], то значительное упрочнение никеля обеспечивается наличием пленок толщиной

45—110 нм. Результаты ПЭМ подтверждают, что наличие пленок оксида никеля на границах зерен в наших материалах минимально. Можно утверждать, что в данном случае их влияние как упрочнителей несущественно.

Химическое взаимодействие никеля и карбида кремния может приводить к формированию свободного нанougлерода [36], силицидов никеля, а также растворов Ni-C и Ni-Si, что может существенно влиять на структуру и механические свойства материала Ni-SiC. Несмотря на то, что наночастицы карбида кремния даже в ультрамалом количестве дали больший прирост прочности никеля, остается открытым вопрос об их термохимической стабильности в условиях длительной работы. В этом случае предпочтительным модификатором никелевой матрицы могут быть наночастицы оксида циркония.

Также следует отметить, что в результате появления контактов металл—металл при ИПС при давлении более 10 МПа происходит разрушение пленки по аналогии с алюминием [46, 47]. Высокая температура импульсных разрядов при ИПС может приводить также к диссоциации NiO. Согласно литературным данным [45] давление кислорода для реакции  $\text{NiO} \rightarrow \text{Ni} + \frac{1}{2}\text{O}_2$  при повышении температуры от 1127 до 1327 °C увеличивается почти в 160 раз. Технология получения композитов в данной работе не предполагает соблюдения условий, благоприятных для формирования упрочняющих оксидных пленок. Исследования существования оксида никеля состава  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  не могут быть приняты за эти оценки, так как не подтверждены систематическими исследованиями и аналитическими методами [48, 49].

**Выводы.** 1. Композиты с улучшенными механическими свойствами состава Ni-ySiC ( $y = 0,001, 0,005$  и  $0,015$  мас.%) были приготовлены путем механической активации и искрового плазменного спекания (ИПС). Материал с 0,001 мас.% SiC имел прочность на изгиб выше на 115% (20 °C) и на 86% (400 °C), чем спеченный никель без добавок. Плотность незначительно увеличивается с возрастанием добавок частиц.

2. При модифицировании никеля наночастицами карбида кремния возможно растворение последних с формированием свободного углерода и силицидов никеля. На

границах зерен никеля выявлен пироуглерод, который мог сформироваться при выделении из никеля при спекании в результате попадания углеродсодержащего компонента в поры. Оценка зависимости параметра кристаллической решетки никеля от количества растворенного в ней углерода показала диапазон значений 0,1—0,3 ат.%, а количество «свободного» углерода в образцах достигает 6—7 ат.%.

Авторы благодарят за сотрудничество и ценные консультации коллектив АО ГНЦ РФ «Исследовательский центр им. М.В. Келдыша» и руководителя отдела нанотехнологий центра Р.Н. Ризаханова, проф. кафедры ПМФП НИТУ «МИСиС» В.И. Костикова, доцента кафедры ПМФП НИТУ «МИСиС» Ж.В. Еремееву.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Логунов, А.В. Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков газовых турбин / А.В. Логунов. — М. : Московские учебники, 2018. 592 с.
2. Reed, R.C. The superalloys. Fundamentals and applications / R.C. Reed. — Cambridge : University Press, 2006. 372 p.
3. Bruckart, W.L. Cladding of molybdenum for service in air at elevated temperature / W.L. Bruckart, R.I. Jaffee // Trans. Amer. Soc. Metals. 1952. V.44. P.44.
4. Lurie, S. Multiscale modelling of aluminium-based metal-matrix composites with oxide nanoinclusions / S. Lurie, D. Volkov-Bogorodskiy, Y. Solyaev, R. Riza-hanov, L. Agureev // Comput. Mater. Sci. 2016. V.116. P.62—73.
5. Kostikov, V.I. Development of nanoparticle-reinforced alumocomposites for rocket-space engineering / V.I. Kostikov, L.E. Agureev, Zh.V. Eremeeva // Russ. J. Non-Ferr. Met. 2015. №56 (3). P.325—328.
6. Sharma, A. Effect of  $ZrO_2$  nanoparticles on the microstructure of Al-Si-Cu filler for low-temperature Al brazing applications / A. Sharma, M.-H. Roh, D.-H. Jung, J.-P. Jung // Metallurg. Mater. Trans. A. 2016. V.47A. P.510—521.
7. Spark plasma sintering of materials. Advances in processing and applications / ed. P. Cavaliere. — Springer Nature Switzerland AG, 2019. 767 p.
8. Borkar, T. Influence of spark plasma sintering (SPS) processing parameters on microstructure and mechanical properties of nickel / T. Borkar, R. Banerjee // Mater. Sci. Eng. A. 2014. V.618. P.176—181.
9. Zhao, Y. High tensile ductility and strength in bulk nanostructured nickel / Y. Zhao, T. Topping, J.F. Bingert [et al.] // Advanc. Mater. 2008. V.20. P.3028—3033.
10. Naimi, F. Dense nanostructured nickel produced by SPS from mechanically activated powders : Enhancement of mechanical properties / F. Naimi, L. Minier, S. Le Gallet [et al.] // J. Nanomater. 2013. V.1. 11 p.
11. Nakada, Y. Solid-solution strengthening in Ni-C alloys / Y. Nakada, A.S. Keh // Metallurg. Trans. 1971. V.2. P.441—447.
12. Portnoi, V.K. Formation of nickel carbide in the course of deformation treatment of Ni-C mixtures / V.K. Portnoi, A.V. Leonov, S.N. Mudretsova, S.A. Fedotov // The Physics of Metals and Metallography. 2010. V.109. №2. P.153—161.
13. Tokumitsu, K. Formation of HCP solid solution in the Ni-C System by mechanical alloying / K. Tokumitsu, M. Umamoto // J. Metastable and Nanocrystalline Mater. 2003. V.15—16. P.463—468.
14. Tushar Borkar. Influence of spark plasma sintering (SPS) processing parameters on microstructure and mechanical properties of nickel / Tushar Borkar, Rajarshi Banerjee // Mater. Sci. Eng. A. 2014. V.618. P.176—181.
15. Honeycombe, R.W.K. The plastic deformation of metals / R.W.K. Honeycombe ; ed. 2nd. — Melbourne : Edward Arnold Publ., 1984. 177 p.
16. Fleischer, R.L. Substitutional solution hardening / R.L. Fleischer // Acta Metallurgica. 1963. V.11. P.203—209.
17. Corthay, S. Ni/h-BN composites with high strength and ductility / S. Corthay, M.K. Kutzhaynov, U.U. Narzullov, A.S. Konopatsky, A.T. Matveev, D.V. Sh-tansky // Mater. Lett. 2022. V.308. Pt.B. Art.131285.
18. Xie, R. Dispersed SiC nanoparticles in Ni observed by ultra-small-angle X-ray scattering / Xie R., Ilavsky J., Huang H. F., Zhou X.L., Yang C., Wang Y. Z., Xu H.J. // J. Appl. Crystallography. 2022. V.49. №6. P.2155—2160.
19. Agureev, L. Influence of alumina nanofibers sintered by the spark plasma method on nickel mechanical properties / L. Agureev, V. Kostikov, Z. Eremeeva, S. Savushkina, B. Ivanov, D. Khmelenin, G. Belov, Y. Solyaev // Metals. 2021. V.11. P.548.
20. Chuvil'deev, V.N. Non-equilibrium grain boundaries. Theory and its applications for describing nano- and microcrystalline materials processed by ECAP / V.N. Chuvil'deev, V.I. Kopylov, W. Zeiger // Annales de Chimie : Sci. Mater. 2002. V.27. №3. P.55—64.
21. Ohji, T. Particle/matrix interface and its role in creep inhibition in aluminasilicon carbide nanocomposites / T. Ohji, T. Hirano, A. Nakahira, K. Niihara // J. Amer. Ceram. Soc. 1996. V.79. P.33—45.
22. Григорович, В.К. Дисперсионное упрочнение тугоплавких металлов / В.К. Григорович, Е.Н. Шефтель. — М. : Наука, 1980.
23. Gottstein, G. Physical foundations of materials science / G. Gottstein. — Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2004. 502 p.
24. Thompson, A.W. Substructure strengthening mechanisms / A.W. Thompson // Met. Trans. 1977. V.8A. №6. P.833—842.
25. Lugovskoi, Yu.F. Effect of structure on the fatigue strength of dispersion-hardened condensates based on copper II. Analysis of the first coefficient of the Mott—Stroh relation / Yu.F. Lugovskoi // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 1998. V.37. P.432—437.
26. Тайра, С. Теория высокотемпературной прочности материалов / С. Тайра, Р. Отани. — М. : Металлургия, 1986.
27. Sinaiskii, M.A. Extended characteristics of dispersed composition for nanopowders of plasmachemical synthesis / M.A. Sinaiskii, A.V. Samokhin, N.V. Alekseev, Yu.V. Tsvetkov // Nanotechnol. Russia. 2016. V.11. P.805—814.

28. Portnoi, V.K. Formation of nickel carbide in the course of deformation treatment of Ni-C mixtures / V.K. Portnoi, A.V. Leonov, S.N. Mudretsova, S.A. Fedotov // *The Physics of Metals and Metallography*. 2010. V.109. №2. P.153—161.
29. Bourrat, X. Low temperature pyrocarbons : A review / X. Bourrat, F. Langlais, G. Chollon, G.L. Vignoles // *J. Braz. Chem. Soc.* 2006. V.17. №6. P.1090—1095.
30. Zhou, G. The interpretation of X-ray diffraction from the pyrocarbon in carbon/carbon composites with comparison of TEM observations / Zhou G., Yu S., He L., Guo Q., Ye H. // *Philosoph. Mag.* 2012. V.92. №10. P.1198—1211.
31. Belov, G.V. Simulation of equilibrium states of thermodynamic systems using IVTANTERMO for Windows / G.V. Belov, V.S. Iorish, V.S. Yungman // *High Temperature*. 2000. V.38. №2. P.191—196.
32. Belov, G.V. IVTANTERMO for Windows — database on thermodynamic properties and related software / G.V. Belov, V.S. Iorish, V.S. Yungman // *Calphad*. 1999. V.23. №2. P.173—180.
33. Bachli, A. Nickel film on (001) SiC : thermally induced reactions / A. Bachli, M.A. Nicolet, L. Baud, C. Jaussaud, R. Madar // *Mater. Sci. Eng. B*. 1998. V.56. P.11—23.
34. Shi, H. Interfacial reaction mechanism of SiC joints joined by pure nickel foil / Shi H., Chai Y., Li N., Yan J., Zhu X., Chen K. [et al.] // *J. European Ceram. Soc.* 2020. V.40. №15. P.5162—5171.
35. Lim, C.S. Interfacial reaction and adhesion between SiC and thin sputtered nickel films / Lim C.S., Nickel H., Naoumidis A., Gyarmati E. // *J. Mater. Sci.* 1997. V.32. №24. P.6567—6572.
36. Chmielewski, M. Microstructural evolution of Ni-SiC composites manufactured by spark plasma sintering / M. Chmielewski, R. Zybala, A. Strojny-Nedza [et al.] // *Met. Mater. Trans.* 2023. V.A54. P.2191—2207.
37. Карпинос, Д.М. Новые композиционные материалы / Д.М. Карпинос, Л.И. Тучинский, Л.Р. Вишняков. — Киев : Вища школа, 1977. 310 с.
38. Портной, К.И. Дисперсно-упрочненные материалы / К.И. Портной, Б.Н. Бабич. — М. : Металлургия, 1974. 294 с.
39. Структура и механические свойства металлов / пер. с англ. Либорова Ю.П., Фридмана З.Г. ; под ред. В.А. Алексеева. — М. : Металлургия, 1967. 383 с.
40. Yang, C. Microstructures and tensile properties of ultrafine grained Ni-(1—3,5) wt.% SiCNP composites prepared by a powder metallurgy route / Yang C., Huang H.-F., Reyes M., Yan L., Zhou X.-T., Xia T., Zhang D.-L. // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 2015. V.28. №7. P.809—816.
41. Maweja, K. Alloying and microstructural changes in platinum–titanium milled and annealed powders / K. Maweja, M. Phasha, Y. Yamabe-Mitarai // *J. Alloy. Compd.* 2012. V.523. P.167—175.
42. Rosenberg, S.J. Nickel and its alloys / S.J. Rosenberg. — Washington : National Bureau of Standards, 1968. P.106.
43. Гольдштейн, М.И. Металлофизика высокопрочных сплавов : учебник / М.И. Гольдштейн, В.С. Литвинов, М.Ф. Бронфин. — М. : Металлургия, 1986. 312 с.
44. Lurie, S. Interphase layer theory and application in the mechanics of composite materials / S. Lurie, P. Belov, D. Volkov-Bogorodsky, N. Tuchkova // *J. Mater. Sci.* 2006. V.41. P.6693—6707.
45. Ramakrishnan, P. Influence of thin oxide films on the mechanical properties of sintered metal-powder compacts / P. Ramakrishnan, G.S. Tendolkar // *Powder Metall.* 1964. V.7. P.34—49.
46. Xie, G. Behavior of oxide film at the interface between particles in sintered Al powders by pulse electric-current sintering / Xie G., Ohashi O., Song M., Furuya K., Noda T. // *Metall. Mater. Trans. A*. 2003. V.34A. P.699—703.
47. Nagae, T. Effects of pulse current on an aluminum powder oxide layer during pulse current pressure sintering / T. Nagae, M. Yokota, M. Nose, S. Tomida, T. Kamiya, S. Saji // *Mater. Trans.* 2002. V.43. P.1390—1397.
48. Dagan, G. Passivation of permalloy thin films. II. In situ characterization of the oxide layer by photoelectrochemical and impedance measurements / G. Dagan, W.-M. Shen, M. Tomkiewicz // *J. Electrochem. Soc.* 1992. V.139. P.1855—1861.
49. Sikora, E. Nature of the passive film on nickel / E. Sikora, D.D. Macdonald // *Electrochim. Acta*. 2002. V.48. P.69—77.

УДК 536.424.1+669.018.44

## СРАВНЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ Х30Н60М9 И Х23Н65М13 В ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ 500—625 °С ПО ДАННЫМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

©2024 г. Д.Л. Михайлов, В.А. Ермишкин, Н.А. Минина

*ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва  
E-mail: vermishkin@imet.ac.ru**Поступила в редакцию 11 июля 2023 г.**После доработки 22 декабря 2023 г. принята к публикации 12 января 2024 г.*

Предлагается способ качественной оценки термической устойчивости структурного состояния однофазных никелевых сплавов Х30Н60М9 и Х23Н65М13 с использованием расчетной формулы изменения энтропии. Экспериментальные данные для расчета определены по термограмме дифференциального термического анализа (ДТА). Итоговые результаты оценки привели к заключению, что в температурном интервале 500—625 °С термическая устойчивость структуры сплава Х30Н60М9 лучше, чем у сплава Х23Н65М13. Результат подтвержден экспериментальными данными: установлено, что при идентичности теплового воздействия на сплавы их отклик на приложенную температуру различен, что подтверждается сведениями о тепловых эффектах для образцов сплавов в температурном интервале 500—625 °С.

*Ключевые слова:* никелевые сплавы Х30Н60М9 и Х23Н65М13; однофазное структурное состояние; энтальпия; энтропия; термическая стабильность структуры.

При повышенных температурах и постоянном давлении при анализе закономерностей изменения свойств металлических материалов, в том числе и жаропрочных сплавов, в качестве движущей силы термоактивируемых процессов рассматривается термодинамический потенциал Гиббса, или свободная энергия. При этом в качестве критерия термической стабильности структуры используется энтропия процесса структурной эволюции при термическом воздействии на исследуемый материал.

В нашей работе исследования термической устойчивости структур сплавов Х30Н60М9, Х23Н65М13 выполнены по данным для их основных термодинамических характеристик.

Для получения исходных данных по кинетике структурной эволюции материала использован дериватограф TGA/SDTA851e — прибор фирмы Mettler Toledo со следующими характеристиками: рабочий диапазон температур термоанализатора от 20 до 1600 °С; скорость нагрева от 0,01 до 100 °С/мин; встроенные ультрамикровесы имеют предел

взвешивания 1 г с дискретностью 1 или 0,1 мкг; разрешение сигнала дифференциального термического анализа (ДТА) составляет 0,005 °С; точность в оценке высокой температуры  $\pm 0,25$  °С; сходимость  $\pm 0,15$  °С; среднеквадратическое отклонение (RMS) 0,01 °С.

Для анализа полученных данных выведена формула, с помощью которой проведена расчетная оценка энтропии по данным ДТА в температурном интервале 500—625 °С. Предлагаемый расчетный способ оценки стабильности формирующихся структур на поверхности исследуемых образцов по значениям изменения энтропии процессов структурной эволюции подтвержден опытными результатами термического анализа: различие полученных тепловых эффектов, отнесенных к единице массы образцов в рассматриваемом температурном интервале.

**Материалы и экспериментальные методы.** Исследовались образцы жаропрочных коррозионно-стойких никелевых композиций: сплавов Х30Н60М9 [1], Х23Н65М13 [2]. Структуры этих сплавов зафиксированы в однофазном состоянии закалкой. Закалоч-

Элементный состав, мас. %, сплавов 1 — Х30Н60М9 (ВИАМ) и 2 — Х23Н65М13 (Электросталь)

| Сплав | Ni   | Cr    | Mo    | Al   | Fe   | Mn    | C     | La    | Nb   | Si    | S      | P      |
|-------|------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|------|-------|--------|--------|
| 1     | Осн. | 29,6  | 8,75  | 0,21 | 0,01 | 0,003 | 0,006 | 0,002 | 0,00 | 0,018 | 0,0025 | 0,0074 |
| 2     | Осн. | 23,21 | 12,78 | 0,11 | 0,47 | 0,03  | 0,005 | 0,00  | 0,03 | 0,06  | 0,003  | 0,004  |

ные мероприятия проведены с температуры нагрева соответственно 1107 и 1135 °С охлаждением в воду ( $t_{\text{воды}} = 23$  °С). Данные о химическом составе образцов указанных сплавов приведены в табл. 1 (изготовители ФГУП ВИАМ, г. Москва и АО МЗ Электросталь, г. Электросталь, марка ХН62М).

Образцы нагревали по следующему режиму: скорость нагрева 1,0 °С/мин в среде инертного газа (аргон высокой чистоты), температуру изменяли в интервале 400—850 °С. В процессе испытания образцов исследуемых сплавов записаны: интегральная кривая изменения их масс и дифференциальная кривая тепловых эффектов [3]. Анализ кривых позволил получить сравнительные оценки термической устойчивости указанных сплавов, выявить температурные интервалы структурных превращений, их скорости и в итоге провести сравнительный анализ тепловых эффектов, отражающих структурную эволюцию образцов.

Энтропию данного процесса, проводимого в изобарических условиях, рассчитывали по формуле из работ [4, 5]. Согласно первому началу термодинамики теплота  $\delta Q$ , сообщенная образцам, расходуется на изменение внутренней энергии  $\Delta U$  сплава и работу против внешних сил  $\Delta(pV)$ . В нашем случае давление в системе постоянное и выполняется только работа расширения, соответственно  $\delta Q = \Delta U + p\Delta V$ . Данная тепловая энергия при  $p = \text{const}$  определяет величину изменения энтальпии  $\Delta H$  как теплового эффекта изобарно-изотермического процесса, одной частью которого является свободная энергия Гиббса  $\Delta G$ , а другой — энтропийный член  $T\Delta S$ . Полный дифференциал подводимой к системе тепловой энергии имеет вид:

$$dQ = dU + pdV, \quad (1)$$

где  $dU$  — дифференциал внутренней энергии сплава;  $dV$  — дифференциал объема;  $p$  — давление окружающей среды, в изобарическом процессе  $dp = 0$ .

Математическая форма изменения энтропии для процесса нагрева материала, не испытывающего фазовое превращение, имеет вид:

$$\Delta S = C(\Delta m + m_{\text{обр}})\ln(T_2/T_1), \quad (2)$$

где  $C$  — теплоемкость материала образца ( $C = C_v = C_t$ ), принята для твердого тела постоянной в температурном интервале перехода из состояния 1 в состояние 2 с температурой перехода  $T_1$ ;  $T_2$  — температура образца с учетом его теплового эффекта;  $\Delta m$  — увеличение массы образца (привес). Формула (2) получена интегрированием дифференциала энтропии при нагреве.

Учитывая малую величину произведения  $C\Delta m$ , формулу (2) можно привести к виду:

$$\Delta S = Cm_{\text{обр}}\ln(T_2/T_1). \quad (3)$$

**Экспериментальные и расчетные данные.** Из анализа экспериментальных кривых ДТА образцов получены необходимые данные для расчетов изменения энтропии процесса структурной эволюции при нагреве сплавов с использованием формулы (3). Эти данные приведены в табл. 2 и 3. Расчетные значения изменения энтропии сплавов приведены в табл. 4, 5 наряду с данными для расчета коэффициентов корреляции показателей  $\Delta S_i - q_i$ .

Отметим, что энергетический эффект для микросостояний структур указанных сплавов в предложенных условиях нагрева в общем случае можно качественно оценивать через тепловой эффект  $-q$ . В результате нагрева для рассматриваемых сплавов (см. табл. 2, 3) для энтальпий справедливо неравенство  $\Delta H > 0$ , а для тепловых эффектов —  $q < 0$ , т.е. теплота поглощается образцами. Так как рассматривается одно и то же количество тепловой энергии, будет справедливо равенство:

$$\Delta H = -q. \quad (4)$$

Таблица 2

Экспериментальные данные для образца 1 (сплав Х30Н60М9) массой  $m_1 = 156,431$  мг

| Показатель                              | Температурный интервал перехода, °C |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|-----------------------------------------|-------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                                         | 450,15—<br>499,93                   | 450,15—<br>550,09 | 450,15—<br>575,01 | 450,15—<br>595,03 | 450,15—<br>615,03 | 450,15—<br>620,19 | 450,15—<br>624,92 |
| Тепловое состояние $\Delta_1$ , °C      | –0,03                               | –0,18             | –0,27             | –0,36             | –0,51             | –0,55             | –0,61             |
| Энтальпия $\Delta H_1$ , с <sub>с</sub> | 11,64                               | 57,37             | 65,34             | 128,01            | 360,53            | 402,09            | 507,17            |
| $q_1$ , с <sub>с</sub> /мг              | –0,07                               | –0,37             | –0,42             | –0,82             | –2,31             | –2,58             | –3,24             |

Примечание:  $\Delta_1$  — тепловое состояние как разность температур образца 1 и печи;  $\Delta H_1$  — энтальпия образца, определенная как площадь под графиком ДТА, с<sub>с</sub>;  $q_1$  — тепловой эффект для образца 1,  $q_1 = -\Delta H_1/m_1$ .

Таблица 3

Экспериментальные данные для образца 2 (сплав Х23Н65М13) массой  $m_2 = 111,180$  мг

| Показатель                              | Температурный интервал перехода, °C |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|-----------------------------------------|-------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                                         | 450,07—<br>500,13                   | 450,07—<br>550,19 | 450,07—<br>575,10 | 450,07—<br>595,07 | 450,07—<br>615,43 | 450,07—<br>620,09 | 450,07—<br>624,96 |
| Тепловое состояние $\Delta_2$ , °C      | –0,15                               | –0,39             | –0,49             | –0,63             | –0,8              | –0,84             | –0,87             |
| Энтальпия $\Delta H_2$ , с <sub>с</sub> | 1,37                                | 52,94             | –0,78             | 119,86            | 363,41            | 391,82            | 376               |
| $q_2$ , с <sub>с</sub> /мг              | –0,01                               | –0,48             | 0,01              | –1,08             | –3,24             | –3,52             | –3,38             |

Примечание.  $\Delta_2$ ,  $\Delta H_2$ ,  $q_2$  — то же, что в примечании к табл. 2, для образца 2.

Таблица 4

Данные для расчета коэффициента корреляции показателей  $q_1$  —  $\Delta S_1$  структуры сплава Х30Н60М9

| Показатель                            | Температурный интервал перехода, °C |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|---------------------------------------|-------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                                       | 450,15—<br>499,93                   | 450,15—<br>550,09 | 450,15—<br>575,01 | 450,15—<br>595,03 | 450,15—<br>615,03 | 450,15—<br>620,19 | 450,15—<br>624,92 |
| $\Delta S_{1i} \cdot 10^{-3}$ , Дж/°C | –0,05                               | –0,15             | –0,18             | –0,21             | –0,26             | –0,27             | –0,29             |
| $q_{1i}$ , с <sub>с</sub> /мг         | –0,07                               | –0,37             | –0,42             | –0,82             | –2,30             | –2,57             | –3,24             |

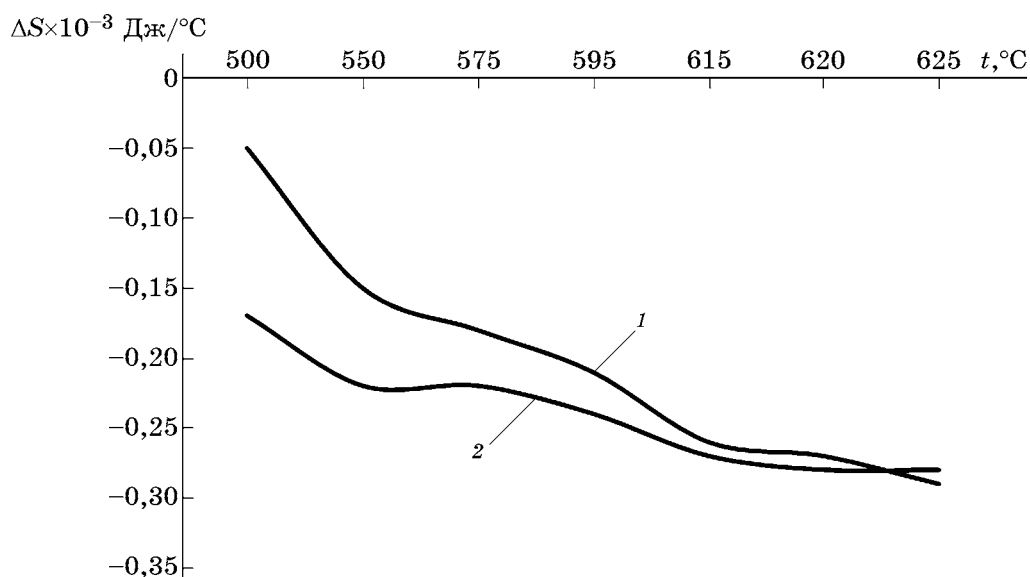
Примечание. Коэффициент корреляции, рассчитанный в программе Excel, установил высокую связь между изменениями энтропии и тепловыми эффектами для структуры сплава 1 (Х30Н60М9) в температурном интервале 450—625 °C:  $r_1(q_1, \Delta S_1) = 0,87$ . Принятая в расчетах теплоемкость для сплава Х30Н60М9  $C_1 = 530$  Дж/(кг·°C).

Таблица 5

Данные для расчета коэффициента корреляции показателей  $q_2$  —  $\Delta S_2$  структуры сплава Х23Н65М13

| Показатель                            | Температурный интервал перехода, °C |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|---------------------------------------|-------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                                       | 450,07—<br>500,13                   | 450,07—<br>550,19 | 450,07—<br>575,10 | 450,07—<br>595,07 | 450,07—<br>615,43 | 450,07—<br>620,09 | 450,07—<br>624,96 |
| $\Delta S_{2i} \cdot 10^{-3}$ , Дж/°C | –0,17                               | –0,22             | –0,22             | –0,24             | –0,27             | –0,28             | –0,28             |
| $q_{2i}$ , с <sub>с</sub> /мг         | –0,01                               | –0,48             | 0,01              | –1,08             | –3,27             | –3,52             | –3,38             |

Примечание. Коэффициент корреляции для структуры сплава Х23Н65М13 в температурном интервале 500—625 °C составил  $r_2(q_2, \Delta S_2) = 0,91$ . Принятая в расчетах теплоемкость для сплава Х23Н65М13  $C_2 = 500$  Дж/(кг·°C).



Фиг. 1. Изменение энтропии в температурном интервале 500—625 °С (расчет по формуле (3)): 1 — сплав Х30Н60М9; 2 — сплав Х23Н65М13

По данным табл. 2 и 3 с использованием формулы (3) определены значения изменения энтропии образцов в температурном интервале 500—625 °С (см. табл. 4, 5). Графически зависимости представлены на фиг. 1.

**Обсуждение результатов.** Проведенные термические испытания и выполненные расчеты показали следующее. Термическая устойчивость образцов сплавов Х30Н60М9 и Х23Н65М13 различна, это подтверждается экспериментальными результатами ДТА. Установлено различие в количествах поглощенной теплоты, отнесенной к единице массы, при идентичности теплового воздействия. Кроме того, расчетным способом с использованием формулы (3) для структуры образца сплава Х30Н60М9 в температурном интервале 500—625 °С выявлены пониженные значения изменения энтропии.

Согласно уравнению Гиббса ( $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ ) для установившегося процесса  $\Delta G = 0$  и  $\Delta H = T\Delta S$ . Тогда с учетом формулы (4)  $-q = T\Delta S$ . Допуская полиморфное превращение структуры сплава и исключая в уравнении (1) член  $p\Delta V$ , получим, что изменение объема системы невелико по сравнению с тепловыми изменениями [6, 7]. Для рассматриваемого случая можно отметить, что меньший тепловой эффект для сплава Х30Н60М9 подтверждает меньшее изменение его энтропии, что позволяет судить об оптимальном структурном состоянии данного сплава в обозначенном температурном интервале. Наглядно этот факт подтверждается различием

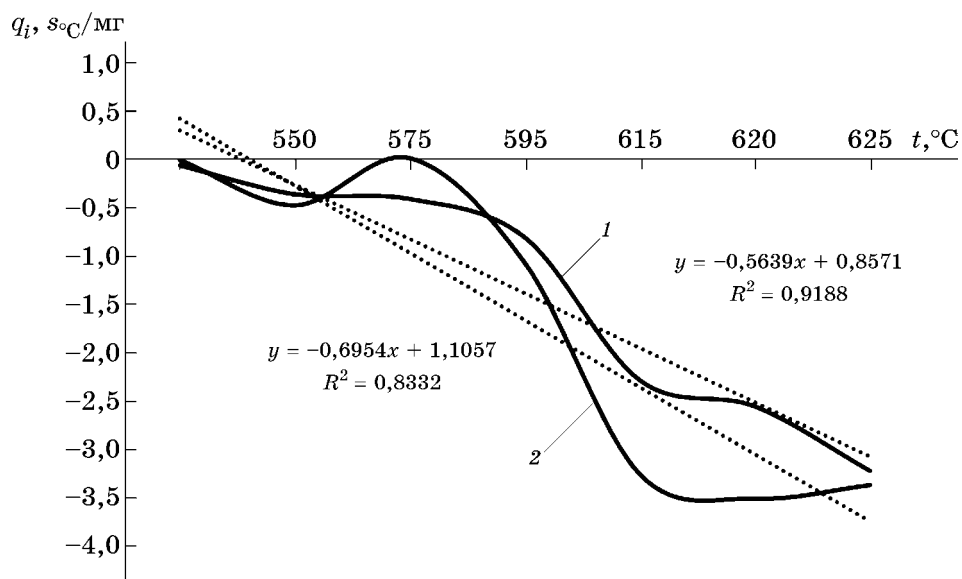
полученных площадей на графиках фиг. 1 для сплавов 1 и 2. Для сплава 1 (Х30Н60М9) площадь меньше.

Расчетные результаты подтверждены также экспериментальными данными. С помощью дериватографа определены тепловые эффекты, отнесенные к единице массы (фиг. 2). Для сплава 1 (Х30Н60М9) площадь и в данном случае меньше.

Таким образом, на основе данных, полученных для одинаковых условий испытаний образцов, можно заключить, что чем больше величина поглощенной их структурой энергии, тем существенней изменение энтропии.

Изменения энтропии в данной работе оцениваются через использование количества теплоты, переданной системе. Энтропия для термодинамических процессов — это интегральная мера (случайного) перераспределения тепловой энергии внутри структуры материальной системы по уровню абсолютной температуры. В работе [8] для вычисления этой меры теплового «беспорядка» системы используется формула:  $dS = dQ_{\text{системы}}/T = mC_{\text{системы}}dT/T$ , Дж/К. В нашем случае данная мера меньше для структуры сплава Х30Н60М9. Авторы статьи использовали расчетную формулу (2) и подтвердили формулу из работы [8]. Формула (2) как более универсальная дает возможность учитывать и структурные превращения.

Структура того сплава, которому передано большее количество теплоты, при идентичности теплового воздействия является



Фиг. 2. Изменение теплового эффекта  $q_i$  в температурном интервале 500—625 °С по экспериментальным данным (см. табл. 2, 3): 1 — сплав X30H60M9; 2 — сплав X23H65M13

более энтропийной. Для расчета показателя  $\Delta S$  были использованы данные ДТА.

Экспериментально полученные данные подтверждают расчетные: меньшее количество поглощенной теплоты (см. фиг. 2) свидетельствует о меньшем изменении энтропии (см. фиг. 1). В соответствии с уравнением Гиббса ( $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ ) установлена меньшая свободная энергия  $\Delta G$  для структурных превращений в сплаве X30H60M9 в температурном интервале 500—625 °С.

По поводу формулы (3) необходимо отметить, что она является рабочей и соответственно может быть использована для оценки структурного состояния однофазных никелевых жаропрочных коррозионно-стойких сплавов, не являющихся многокомпонентными. При термическом анализе металлических материалов на термограммах зачастую отсутствует пик теплового эффекта, характеризующий наличие структурного превращения, поэтому довольно затруднительно определить превращение, пользуясь стандартным подходом к оценке. Поэтому в настоящей работе для оценки термической устойчивости сплавов предложено использовать формулу, описывающую тепловое состояние образца (разность температур печи и образца). Установлено и подтверждено, что данный наглядный способ значительно упрощает процедуру сравнительной оценки материалов на термическую устойчивость.

Отметим, что в случае многокомпонентных сплавов их термическая устойчивость может характеризоваться высокой энтропией структурного состояния.

**Выводы. 1.** В результате выполнения работы установлена корреляция таких показателей, как тепловой эффект образца и изменение энтропии его материала ( $q - \Delta S$ ), с коэффициентом не менее 0,85, что подтверждает высокую связь этих показателей состояния.

2. Получено, что материал сплава X30H60M9 обладает более оптимальным структурным состоянием, чем материал сплава X23H65M13 в температурном интервале 500—625 °С (это подтверждается меньшим значением изменения энтропии, меньшим показателем свободной энергии). Соответственно сделан вывод, что структура сплава X30H60M9 термически более устойчива в рассматриваемом температурном диапазоне.

3. Для оценки изменения структурного состояния металлического материала предложена формула:  $\Delta S = C m_{\text{обр}} \ln(T_2/T_1)$ . Результаты для сплавов X30H60M9 X23H65M13 получены для условий идентичности теплового воздействия.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. РФ №2613805. МПК С22С 30/00. 19/05. Коррозионно-стойкий сплав на основе никеля / Михайлов Д.Л. Заявлено 17.02.2016 ; опубл. 21.03.2017.

2. Харин, П.А. Эксплуатационные и технологические свойства сплава ХН62М / П.А. Харин, Н.Г. Зинченко [и др.] // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2019. №34. С.48—58.
3. Альмяшев, В.И. Комплексный термический анализ : учеб. пособ. / В.И. Альмяшев [и др.] ; под ред. В.В. Гусарова. — СПб. : Изд-во “Лема”, 2017. 193 с.
4. Апанович, З.В. Энергетика химических процессов : лекция по курсу «Общая химия» для студентов инженерно-технологического факультета / З.В. Апанович. — Гродно : ГГАУ, 2016. 25 с.
5. Степановских, Е.И. Расчет изменений энтропии в системах без химического превращения : учеб. пособ. / Е.И. Степановских, Л.А. Брусницына. — Екатеринбург : Изд. УГТУ—УПИ, 2008. 43 с.
6. Пимнева, Л.А. Кинетика химических реакций. Химическое равновесие : методич. указания к лаб. занятиям по дисциплине «Химия» / Л.А. Пимнева, К.А. Ботвиньева. — Тюмень : Изд. ТИУ, 2019. 38 с.
7. Попов, А.А. Фазовые и структурные превращения в металлических сплавах : учеб. пособ. / А.А. Попов, М.А. Жилякова, М.А. Зорина. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2018. 316 с.
8. Milivoje M. Kostic. The elusive nature of entropy and its physical meaning / Milivoje M. Kostic // J. Entropy. 2014. V.16. P.953—967. DOI : 10.3390/e16020953.

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

---

|                    |                    |                              |
|--------------------|--------------------|------------------------------|
| Подписано к печати | Дата выхода в свет | Формат 60×88 $\frac{1}{8}$   |
| Усл.печ.л. 12,22   | Уч.-изд.л. 12,5    | Тираж 21 экз. Бесплатно Зак. |

---

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.