



ISSN 0869-5733

Институт
металлургии и материаловедения
им. А. А. Байкова

МЕТАЛЛЫ

2023 2



МЕТАЛЛЫ

№2

МАРТ—АПРЕЛЬ • 2023

Журнал основан

в январе 1959 года.

Выходит 6 раз в год

Москва • „ЭЛИЗ“

Москва • ООО „Объединенная редакция“

СОДЕРЖАНИЕ

- Кузнецов Н.С., Virginie Suhonen, Набойченко С.С.,
Мамяченков С.В., Нафталъ М.Н., Брюквин В.А.
Разработка и внедрение эффективного способа
управления распределением селена в техно-
логии сульфатного выщелачивания плавле-
ных продуктов на предприятии «Norilsk nickel
HARJAVALTA OY» 3
- Попов Н.Н., Пресняков Д.В., Гришин Е.Н., Сысоева
Т.И., Глухарева С.В., Рыжов И.С., Костылева
А.А. Влияние условий наведения деформации
на структурно-фазовое состояние и термоме-
ханические характеристики свойств сплава
 $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ с высокотемпературным эффек-
том памяти формы 14
- Рохлин Л.Л., Лукьянова Е.А., Добаткина Т.В., Та-
рытина И.Е., Баикин А.С. Влияние ротацион-
нойковки на структуру и свойства магниевых
сплавов системы Mg-Y-Gd-Zr 26
- Анучкин С.Н., Александров А.А., Филиппов К.С.
Взаимодействие экзогенных наночастиц оксида
циркония с оловом в жаропрочных никелевых
сплавах 32
- Лаченков С.А., Власенко В.А., Кириллова В.М.,
Дементьев В.А., Сдобырев В.В. Критические
плотности тока в магнитных сверхпроводниках
 $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ ($x = 0, 2; 0, 4$) 39
- Семенов А.П., Цыренов Д.Б.-Д., Семенова И.А.
Синтез нанокompозитных покрытий TiN-Cu на
принципе сопряжения процессов вакуумно-ду-
гового испарения, магнетронного распыления и
распыления ионным пучком 45
- Пумпянский Д.А., Пышминцев И.Ю., Хаткевич
В.М., Мальцева А.Н., Жучков Д.В. Особенности
формирования прочностных характеристик труб
из массовых марок нержавеющей стали аусте-
нитного класса при комнатной и повышенных
температурах 48
- Дементьев В.А., Лаченков С.А., Касьянов В.С.,
Кириллова В.М., Сдобырев В.В. Микролегири-
рованные сплавы молибдена для создания поверх-
ностно-ионизационных эмиттеров 59
- Костина М.В., Ригина Л.Г., Костина В.С., Кудря-
шов А.Э., Федорцов Р.С. Расчетная оценка рас-
творимости азота и фазового состава в стали
на основе Fe-13% Cr при ее дополнительном
легировании (Mn, Mo, V, Nb) 64
- Балмаев Б.Г., Тужилин А.С., Ветчинкина Т.Н. Ис-
следование двухстадийного способа выщелачива-
ния западно-африканских бокситов 78
- Локшин Э.П., Тареева О.А., Дрогобужская С.В.
Исследование разложения эвдиалитового кон-
центра методом сорбционной конверсии в
азотно- и солянокислотных средах 85
- Ганиев И.Н., Ходжаназаров Х.М., Одиназова Х.О.,
Ходжаев Ф.К. Кинетика окисления свинцового
баббита БЛи (PbSb15Sn10Li), модифицирован-
ного литием, в твердом состоянии 93

УДК 669.24

РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОГО СПОСОБА УПРАВЛЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ СЕЛЕНА В ТЕХНОЛОГИИ СУЛЬФАТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ПЛАВЛЕННЫХ ПРОДУКТОВ НА ПРЕДПРИЯТИИ «NORILSK NICKEL HARJAVALTA OY»¹

©2023 г. Н.С. Кузнецов^{1*}, Virginie Suhonen^{1*}, С.С. Набойченко^{2*}, С.В. Мамяченков^{2*},
М.Н. Нафталь^{3*}, В.А. Брюквин^{4*}

^{1*}«Norilsk Nickel Harjavalta Oy», Harjavalta

^{2*}УрФУ, Екатеринбург

^{3*}ООО «НПП КВАЛИТЕТ», Москва

E-mail: qualitetmet@mail.ru

^{4*}ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

Поступила в редакцию 7 июля 2022 г.

После доработки 24 августа 2022 г. принята к публикации 24 августа 2022 г.

Никелерафинировочное предприятие «Norilsk Nickel Harjavalta Oy» (NNH) выпускает три основных вида никелевой продукции: катодный никель, никелевые порошки (брикеты), соли никеля. Определяющую роль в достижении высоких показателей и гарантированного качества никелевой продукции играет характер распределения примесей и контроль их поведения, в частности селена. Селен оказывает резко отрицательное влияние на процесс получения катодной никелевой основы. При повышенных концентрациях в никель-кобальтовом растворе данная примесь делает невозможным стабильное получение товарных никелевых катодов. Исследование закономерностей поведения селена в контуре переработки металлургических полупродуктов, таких как фанштейн и штейн обеднительных электропечей (ОЭП), позволило внести необходимые изменения в технологическую схему цеха выщелачивания NNH и уточнить режимные параметры основных операций. Предложена гипотеза о возможном механизме воздействия металлизированной фракции (сплава), содержащейся в исходном сырье, на процесс восстановления Se^{6+} до Se^{4+} . Выполненные эксперименты подтвердили прямую зависимость степени осаждения селена из раствора в твердый осадок от содержания сплава в исходном сырье. Установлено, что сочетанием применяемых штейнов ОЭП с фанштейнами и/или никелевым концентратом (НК) от разделения фанштейна можно эффективно управлять распределением селена в технологии NNH, не допуская его критических концентраций в никелевом католине. На основании результатов исследований реализована двухпоточная схема переработки плавленных продуктов, в которой предусмотрено использование сочетания НК и продуктов с повышенным содержанием металлизированной фракции. Данный способ позволил минимизировать концентрацию селена в никелевом католине.

Ключевые слова: автоклавно-окислительное выщелачивание; фанштейн; металлизированная фракция; никель; электроэкстракция; селен; «ярозит-процесс»; медоочистка; сульфидный медный продукт.

Никелерафинировочное производство на предприятии «Harjavalta» (Финляндия) развивалось поэтапно и было диверсифицировано по видам продукции [1]. Первым был запущен цех электроэкстракции никеля. Исходным сырьем на начальной стадии служили только фанштейны. Основными этапами модернизации производства в период с 1993

по 1996 гг. являлись: освоение технологии переработки штейнов обеднительных электропечей (ОЭП) в гидрометаллургии и пуск цеха по производству автоклавных никелевых порошков, с 2002 г. освоено производство высокосортных никелевых солей [2—5].

В настоящее время предприятие «Norilsk Nickel Harjavalta Oy» (далее NNH), вошедшее в 2007 г. в состав ГМК «Норильский никель» (далее «Норникель»), производит четыре вида высококачественной никель-

¹ Публикуется авторский вариант статьи от 24 августа 2022 г.



Фиг. 1. Принципиальная блок-схема предприятия «Norilsk Nickel Harjavalta Oy» (NNH)

кобальтовой продукции (фиг. 1): никель катодный, никелевые брикеты, никелевые соли и кобальтовые химикаты [6—8].

На предприятии NNN используется наиболее современная технология, основанная на процессах сульфатного выщелачивания плавящихся полиметаллических промпродуктов. Как следует из блок-схемы (см. фиг. 1), на переделе выщелачивания образуется только один отвальный продукт — железистый кек (на схеме Fe-кек).

Мощность предприятия NNN 65 тыс. т никеля в год (3-е место среди никелерафинировочных предприятий Европы, уступает только российскому АО «Кольская ГМК» (157 тыс. т никеля в год) и норвежскому предприятию «Nikkelverk» компании «Xstrata» (92 тыс. т никеля в год) [6, 9]).

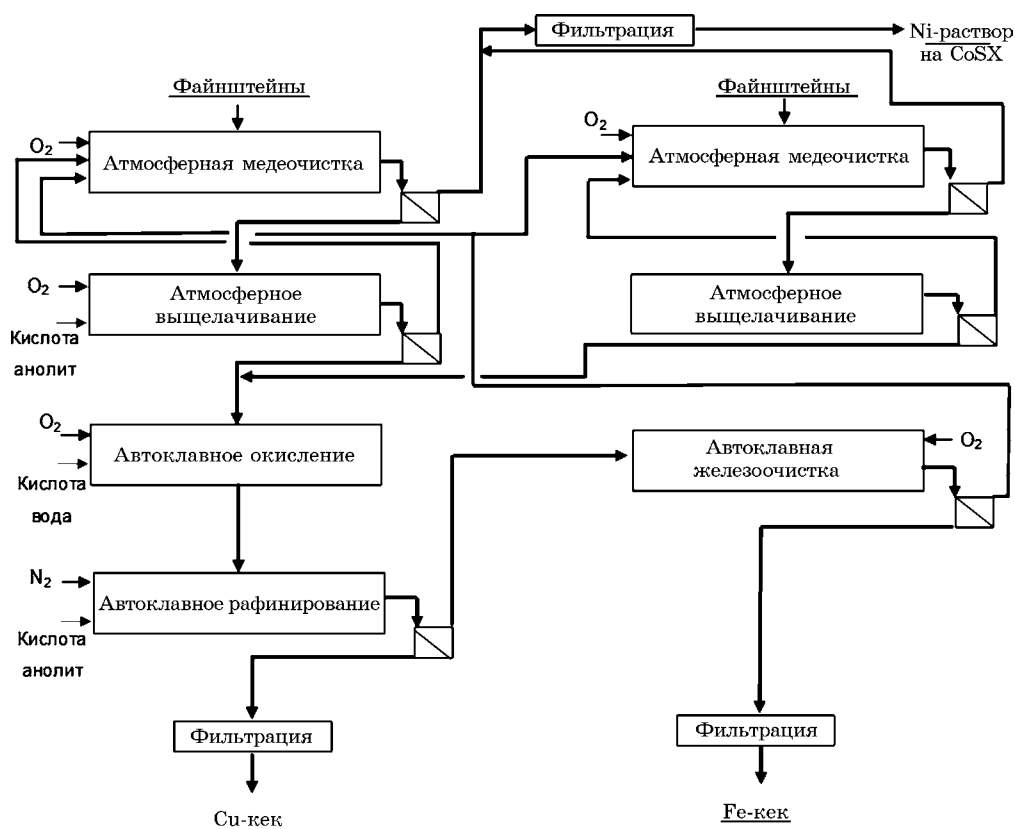
В настоящее время предприятие NNN перерабатывает медно-никелевые файнштейны, флотоконцентраты от разделения файнштейнов (никелевый и медный), а также высокожелезистый штейн ОЭП. Основные поставщики указанных продуктов: АО «Кольская ГМК» «Норникель», (Россия); «Boliden Harjavalta Smelter» (ВОНА), (Финляндия).

Отличительной особенностью предприятия NNN является то, что на переработку в никелерафинировочное производство наряду с медленно охлажденным файнштейном АО «Кольская ГМК», содержащим 3,0—3,5% Fe, поступают «закаленные» продукты DON-процесса от ВОНА, характеризующиеся высоким содержанием железа. Файнштейны ВОНА содержат от 5—7 до 11% Fe, а штейны ОЭП — 30—40% Fe. Аналогичные предприятия, использующие сульфатные и хлорные гид-

рометаллургические технологии, перерабатывают конвертерные файнштейны со значительно меньшим содержанием железа (2—3%), а также «передутые» файнштейны (содержат 0,5—1,0% Fe) [6].

В период 2010—2013 гг. в результате реконфигурации схемы выщелачивания (фиг. 2) были значительно снижены безвозвратные потери цветных и драгоценных металлов с отвальным железистым кеком. Одним из ключевых преимуществ новой схемы явилось изменение параметров автоклавного осаждения железа, что принципиально повлияло на механизм этого процесса: ранее используемый гётит/гематит-процесс, при котором образующийся высокодисперсный железистый осадок в основном был представлен смесью гётита (α -FeOOH) и α -гематита (α -Fe₂O₃), трансформирован в ярозит-процесс. Это обеспечило сразу два преимущества: во-первых, способствовало снижению потерь ценных компонентов с отвальным железистым кеком, во-вторых — увеличило вывод мышьяка в отвальный кек, что существенно снизило его содержание в целевом продукте технологии — сульфидном медном продукте (СМП) [10].

Одним из важных положительных факторов новой технологии явилась возможность получения СМП (медного кека) с повышенным содержанием сульфидной фазы. Переход к новому составу СМП, в свою очередь, позволил существенно уменьшить число случаев критичного «проскока» селена на передел электроэкстракции никеля. Это позволяет рассматривать проведенную реконструкцию технологии NNN в том числе и как пер-



Фиг. 2. Усовершенствованная в 2010—2013 гг. блок-схема передела выщелачивания на предприятии ННХ [6]

вый серьезный шаг в управлении распределением селена.

В сульфидных рудах основная часть никеля встречается в виде минерала пентландита $(\text{Ni, Fe})_9\text{S}_8$. Лишь небольшие количества металла бывают представлены миллеритом NiS , виоларитом Ni_2FeS_4 и никельсодержащим пирротинном Fe_xS_y . В рудах некоторых месторождений Австралии, например, значительная часть никеля представлена полидимитом Ni_3S_4 . Пентландит всегда встречается вместе с другими сульфидными минералами, чаще всего с пирротинном Fe_xS_y и халькопиритом CuFeS_2 . Эти сульфидные минералы вмещает силикатная и алюмосиликатная порода [7, 8, 11]. В плавленных металлургических промпродуктах никель в подавляющей массе содержится в хизлевудите Ni_3S_2 и в значительно меньшей степени в таких соединениях, как пентландит, Ni , Fe -сплав и др. [12].

Основная форма селена в медных рудах — результат изоморфного замещения серы в сульфидах [13].

Одна из ключевых ролей в технологии ННХ переработки медно-никелевых файнштейнов обусловлена наличием в исходном

сырье достаточного количества меди. Массовое соотношение $[\text{Cu}]:[\text{Ni}]$ определяет полноту извлечения никеля в раствор, которое должно осуществляться при минимальном окислении сульфидов меди, не допуская их переокисления и по максимуму ограничивая переход в раствор платиновых металлов. Данное условие в полной мере выполняется при переработке высокомедистых файнштейнов [6]. Вместе с тем в настоящее время основной источник сырья на предприятии ННХ — никелевый концентрат (НК) АО «Кольская ГМК», полученный в процессе флотационного разделения медленноохлажденного файнштейна. Концентрат отличается высоким содержанием никеля и низким меди ($[\text{Cu}]:[\text{Ni}] \approx 1:7,4$). Средний состав НК АО «Кольская ГМК», %: Ni 60,5; Cu 8,2; Co 1,6; Fe 1,8 и S 25,2. Содержание селена в концентрате в среднем ~300 г/т. Минералогический состав НК следующий, %: 73,6 хизлевудит; 10,6 пентландит; 8,5 халькозин; 6,1 Ni, Fe -сплав; 1,1 борнит и в «следовых» количествах сульфат никеля, сульфиды никеля и свинца, а также металлический кобальт. Селен в подавляющем количестве присутствует в минералах меди и в срост-

**Распределение основных элементов
между минеральными составляющими
НК АО «Кольская ГМК»**

Минерал	Содержание в минерале, %				
	Ni	Co	Cu	Fe	S
Хизлевудит	86,9	43,05	—	65,8	77,21
Пентландит	5,1	49,41	—	19,1	13,54
Халькозин	—	—	87,1	8,7	8,05
Ni, Fe-сплав	7,8	7,5	4,6	3,4	—
Борнит	—	—	8,3	2,97	1,16
Сульфат никеля	0,1	0,01	—	0,02	0,02
Сульфиды никеля и свинца	0,1	0,03	—	0,01	0,02

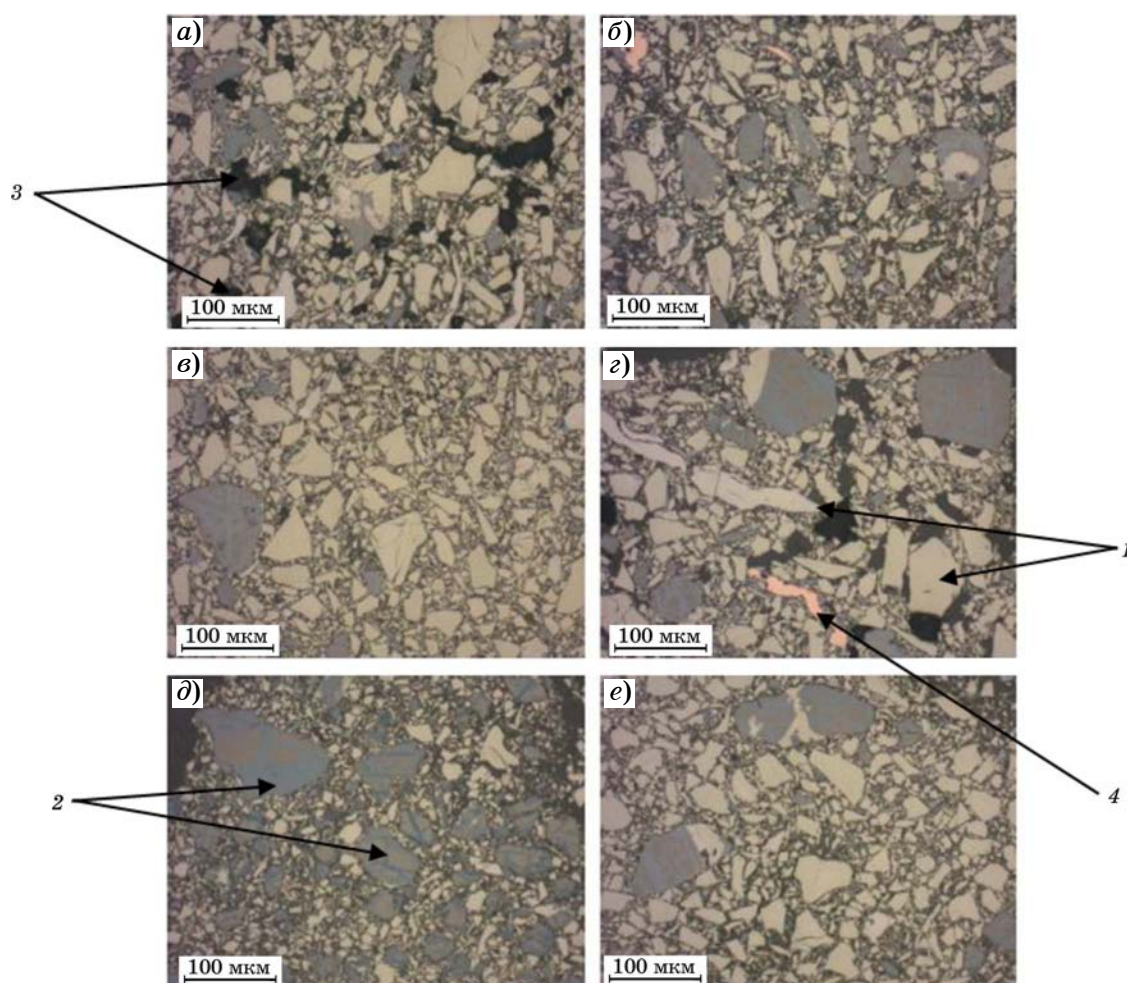
как сульфидов никеля и свинца, изоморфно замещая серу.

Данные о распределении основных элементов между минеральными составляющими НК приведены в таблице. Общий вид и строение НК АО «Кольская ГМК», поступающего в переработку на предприятие NNN, показаны на фиг. 3, *a—e*. Зерна 1 хизлеву-

дита и пентландита имеют желтоватый оттенок, халькозин 2 — голубоватый, борнит 3 — коричневый, металлическая медь 4 — красный оттенок.

Химические свойства селена. В производстве, реализуемом на предприятии NNN, селен — одна из вредных примесей, осложняющих процесс электроэкстракции никеля. Особую остроту эта проблема получила при переходе предприятия NNN на переработку НК АО «Кольской ГМК», содержащего значительное количество селена. Потребовалось детальное изучение поведения этого халькогена в условиях выщелачивания НК для разработки специальных технических решений, направленных на предотвращение вредного воздействия селена на процесс электроэкстракции никеля [10].

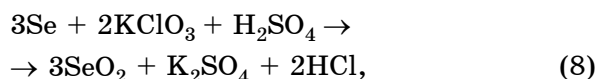
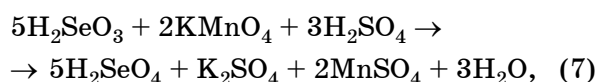
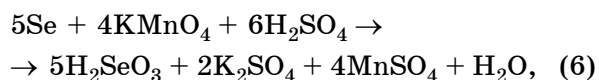
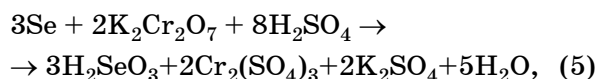
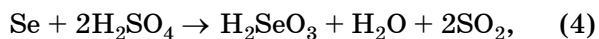
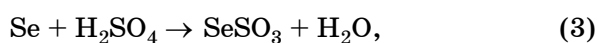
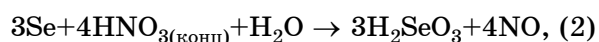
В виде простого вещества и в соединениях с другими элементами селен может проявлять следующие степени окисления, помимо нулевой [13, 14]: -2 (Na_2Se , H_2Se); $+1$



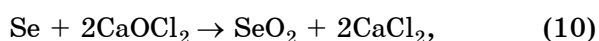
Фиг. 3. Общий вид (*a—e*) и строение НК АО «Кольская ГМК»: 1 — зерна хизлевудита и пентландита; 2 — халькозин; 3 — борнит; 4 — металлическая медь

(Se₂Cl₂); +2 (SeCl₂); +4 (SeO₂, Na₂SeO₃); +6 (Na₂SeO₄). Наиболее энергично селен реагирует с фтором и хлором, образуя соответствующие галогениды. Из соединений с кислородом (SeO, SeO₂, Se₂O₅, SeO₃ и предположительно Se₂O₃, Se₃O₄) наиболее устойчив диоксид SeO₂. С водородом селен вступает в реакцию при нагревании выше 200 °С с образованием селеноводорода H₂Se. При сплавлении со многими металлами селен образует соответствующие селениды. При нагревании селена с углем образуется селеноуглерод CSe₂. В соответствующих условиях селен взаимодействует также с серой, азотом, фосфором и др.

Кристаллический селен с водой не взаимодействует даже при сильном нагреве, тогда как аморфный селен вступает с ней в реакцию. Разбавленные серная и соляная кислоты на селен не действуют. «Царская водка» (смесь азотной и соляной кислот) окисляет селен до селенистой кислоты. В работах [13—15] приведены реакции окисления селена:



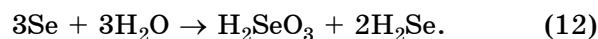
(при избытке хлора селен окисляется до степени окисления +6),



т.е. показано, что селен окисляется под действием сильных окислителей, таких как азотная кислота, концентрированная серная

кислота, бихромат калия, перманганат, бертолетова соль, хлор и хлорная известь (реакции (1)—(11)).

В водной среде при слабощелочной реакции селен, подобно сере, подвергается диспропорционированию:

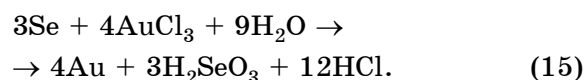
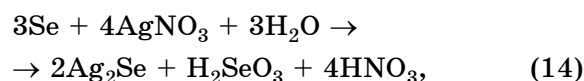


Таким же образом в щелочи селен растворяется с образованием селенитов и селенидов:

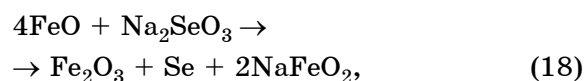
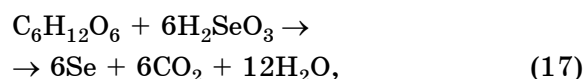
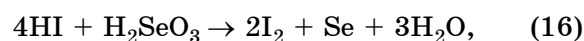


Реакция (13), будучи обратимой, сдвигается вправо только при наличии большого количества гидроксид-ионов. Разбавление или подкисление раствора приводит к возникновению обратной реакции. Протеканию прямой реакции способствует также повышение температуры.

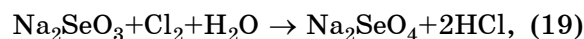
Водные растворы солей серебра и золота реагируют с селеном:



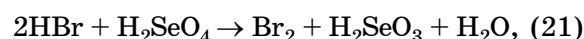
Селенистая кислота, ее соли и диоксид селена, как правило, проявляют окислительные свойства:



однако в присутствии сильных окислителей могут быть окислены с образованием ионов Se⁶⁺:



Соединения ионов селена Se⁶⁺ обладают окислительными свойствами:



однако они менее активны и восстанавливаются значительно труднее, чем, например, галогенид-ионы [13].

Влияние селена на процесс электроэкстракции никеля. Медно-никелевое сырье, поступающее для переработки на предприятие NNH, содержит указанные редкие халькогены — селен и теллур. Массовая доля селена в фальштейнах и НК АО «Кольская ГМК» достигает 320 г/т [12]. Основная масса селена, поступающего с исходным сырьем на предприятие NNH, выводится из технологии с СМП. Однако при избыточном окислении промпродуктов в исходный никелевый католит попадает значительное количество водорастворимых соединений селена.

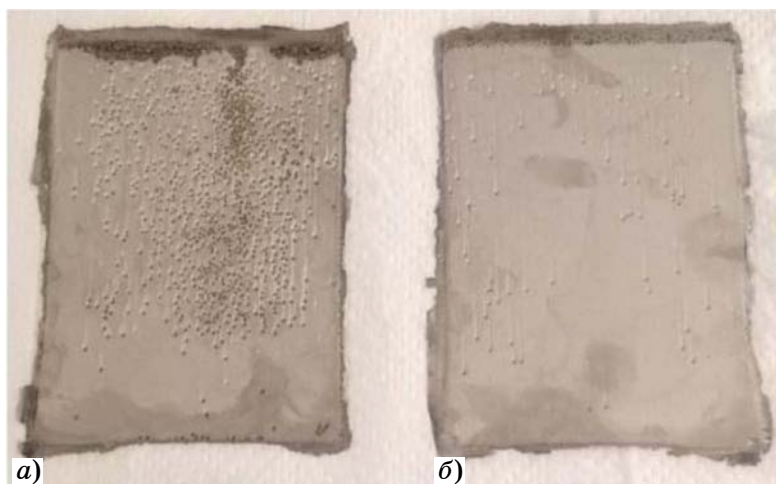
Никелевый раствор (католит) предварительно очищают от органики с использованием активированного угля, подогревают до 65 °С и корректируют pH до уровня 4,2—4,5. Концентрация никеля в исходном католите 100—120 г/дм³.

Селен оказывает негативное влияние на механизм наращивания никелевых основ на

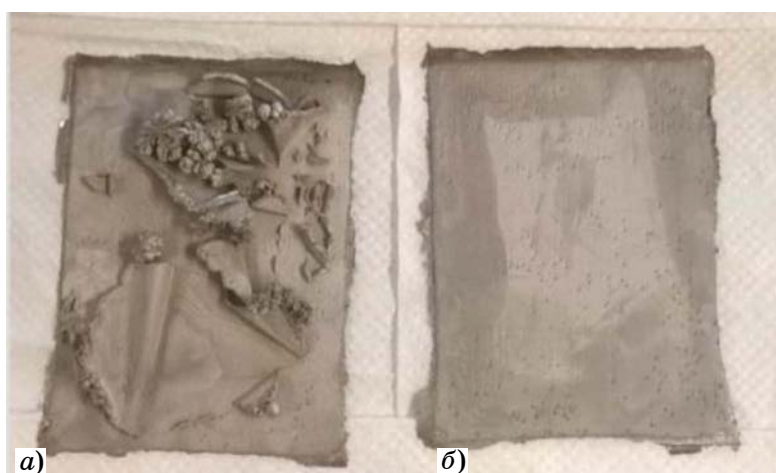
титановые матрицы — основной процесс при электроэкстракции. В результате статистической обработки большого массива производственных данных установлено, что предельное значение концентрации селена в католите, подаваемом в электролизные ячейки, не должно превышать 0,4 мг/дм³. В интервале концентраций селена от 0,4 до 0,6 мг/дм³ отмечено значительное питтингообразование — ямочная коррозия на поверхности никелевой основы (фиг. 4).

В диапазоне концентраций селена от 0,6 мг/дм³ и выше структура металла меняется настолько, что никелевая основа «разрывается» на титановой матрице (фиг. 5).

В настоящее время специальная операция очистки католита от селена не предусматривается. Регламентный уровень концентрации селена в католите поддерживают оптимизацией режимов выщелачивания и железоочистки [10].



Фиг. 4. Общий вид никелевых основ (а, б) при электроэкстракции никеля с использованием никелевого католита с концентрацией селена 0,4—0,6 мг/дм³



Фиг. 5. Общий вид никелевых основ (а, б) при электроэкстракции никеля с использованием никелевого католита с концентрацией селена $\geq 0,6$ мг/дм³

Известные способы селективного осаждения селена из католита пока еще не имеют промышленной применимости. Один из таких способов — осаждение селена под действием NaBH_4 . Использование данного реагента в технологии NNN в первую очередь ставит вопрос об изучении распределения натрия и бора в технологической цепочке NNN и оценки величины дополнительных расходов на образование селенистого кека. Вопрос последующей утилизации селенистого кека также пока остается открытым или, по меньшей мере, малоизученным.

Очистка никель-кобальтового раствора от селена. Совмещенные железо- и селеноочистки. Селен относится к числу элементов, для которых характерно интенсивное сорбционное соосаждение, ведущее к самоочищению раствора. Селен — анионогенный микроэлемент, сорбционное соосаждение которого гидроксидами железа известно из многочисленных источников геохимической и химической литературы [10, 13—15].

При автоклавном окислительном выщелачивании (АОВ) технологического промпродукта селен частично окисляется и переходит в раствор в виде селенит (SeO_3^{2-})- и селенат (SeO_4^{2-})-ионов.

В работе [10] показано, что при внедрении на предприятии NNN автоклавного ярозит-процесса для очистки никель-кобальтового раствора от железа одновременно удалось заметно повысить степень очистки раствора и от селена. Об этом свидетельствует возросший уровень содержания селена в железистом кеке с 12—17 до 25—30 г/т.

На первой стадии железо осаждают из отфильтрованного раствора, содержащего никель 120—130 г/дм³ и железо до 15 г/дм³. Раствор с естественным фоном ярозитообразующих катионов (г/дм³: $\sim 2 \text{NH}_4^+$; $\sim 2 \text{Na}^+$) подогревают до 80—90 °С и вводят в него раствор NaOH с концентрацией основного вещества ~ 700 г/дм³. Осаждение железа осуществляют в отдельном трехсекционном автоклаве (112 м³), имеющем рабочую вместимость 80 м³, при температуре 115—120 °С, $p_{\text{общ}} = 0,7$ МПа в непрерывном режиме. В качестве реагента-окислителя используют технический кислород ($p_{\text{O}_2} = 0,4—0,5$ МПа), который подают под мешалки в первую и вторую секции автоклава. Непрерывно вводят «затравку», представляющую собой часть сгущенной пульпы свежесажженного желе-

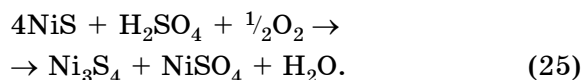
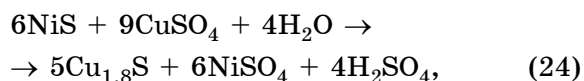
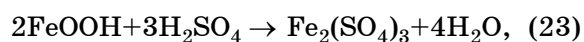
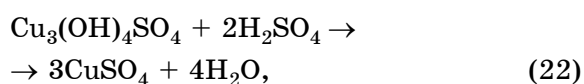
зистого осадка (2—5 мас.%) от массы твердого в разгрузке автоклава. Алгоритм управления процессом предусматривает поддержание остаточной концентрации железа в пределах 2,5—3,0 г/дм³ [10].

При переработке сырья с умеренным содержанием селена данный прием, как уже отмечалось, позволил в значительной степени снизить число критических ситуаций «проскока» селена в никелевый католит.

Оптимизация режимных параметров операции автоклавного рафинирования. Наряду с реализацией ярозит-процесса и регулированием параметров АОВ снижение содержания селена в никелевом католите достигается оптимизацией режимных параметров операции автоклавного рафинирования (АР).

Технология NNN переработки сульфидного сырья выстроена таким образом, что ионы меди, поступающие в операцию АР со стадии АОВ, играют многофункциональную роль. Их основная функция состоит в обменных реакциях с сульфидами никеля с переводом никеля в раствор [16, 17]. Но, как было экспериментально установлено, этим роль ионов меди не ограничивается. Медь, осаждающаяся в виде вторичных сульфидов, одновременно является медиатором осаждения селена, способствуя его извлечению из раствора в СМП. При этом содержание селена в медном кеке достигает ~ 1000 г/т.

Основные реакции, протекающие при АР, могут быть описаны следующими уравнениями:

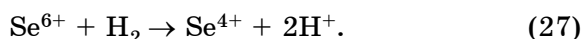


Теоретические основы способа управления поведением селена на стадии атмосферной медеоочистки за счет оптимизации расхода металлизированной фракции штейнов ОЭП. По результатам аналитического обзора и теоретических исследований высказано предположение о том, что создание условий для локального образования сероводо-

рода — это один из вероятных способов снижения концентрации ионов Se^{6+} в растворе операции атмосферной медеоочистки. В частности, это возможно при обеспечении взаимодействия свежемельченного фاینштейна с серной кислотой. Согласно термодинамическим расчетам, при определенных условиях осаждение ионов Se^{6+} сероводородом может проходить по реакции:



Вместе с тем осаждение Se^{6+} — задача, требующая предварительного восстановления Se^{6+} до Se^{4+} , например, водородом по реакции:



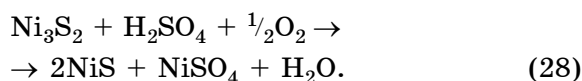
Анализ результатов многолетней работы передела выщелачивания на предприятии NHH показал, что ранее отработанная операция атмосферного выщелачивания штейнов ОЭП, поступающих с ВОНА, позволяет эффективно регулировать уровень содержания селена в конечном растворе операции, снижая его до приемлемых концентраций. Предполагаемый механизм этого эмпирически установленного факта объяснили особенностями состава штейнов ОЭП и химизма протекающих реакций.

Штейны ОЭП более чем на 80% представлены металлизированной фракцией. При этом жидкая фаза исходной пульпы характеризуется высокой концентрацией серной кислоты ($\sim 40 \text{ г/дм}^3$) при $\text{pH} \sim 2$ и значением редокс-потенциала $\sim -150 \text{ мВ}$. Вследствие этого в локальной зоне контакта раствора со штейном происходит образование активного атомарного водорода, который восстанавливает Se^{6+} до Se^{4+} и возможно даже до элементной формы. Формирование водорода происходит при взаимодействии металлизированной фракции штейна ОЭП с кислотой в условиях ограниченной подачи кислорода.

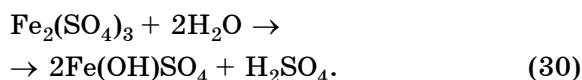
Никелевый концентрат АО «Кольская ГМК» перед поставкой на предприятие NHH проходит стадию магнитной сепарации для выделения из него драгоценных металлов. В результате количество металлизированной фракции значительно снижается: от 10—12% в исходном фاینштейне до 1—2% металлизированной фракции в фاینштейне после магнитной сепарации.

В обычных условиях атмосферного выщелачивания взаимодействие основных компо-

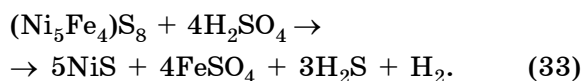
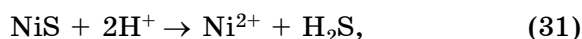
нентов исходного сырья с кислородом и кислотой можно описать реакцией:



При этом происходит цементационная очистка никель-кобальтового раствора от ионов меди и гидролитическая очистка от железа:



Взаимодействие поступающего сырья с кислотой в условиях «ограниченной» подачи кислорода можно представить в виде реакции с образованием сероводорода:



Осаждение Se^{4+} даже в присутствии относительно небольших концентраций кислоты происходит довольно быстро по причине выделения сероводорода. Предполагаемая реакция может быть описана уравнением (26).

Ранее было отмечено, что восстановление селена Se^{6+} до Se^{4+} происходит по реакции (27) взаимодействия с водородом.

Лабораторные исследования по осаждению селена при использовании металлизированной фракции штейна ОЭП. При проведении операции атмосферной медеоочистки на предприятии NHH выявлена закономерность между степенью осаждения селена и расходом металлизированной фракции, вводимой в состав штейнов ОЭП. С целью подтверждения данной закономерности и определения возможного механизма осаждения ионов Se^{6+} в лабораторных исследованиях обрабатывали раствор операции атмосферной медеоочистки металлургическими продуктами с разным содержанием металлизированной фракции, в том числе: НК АО «Кольская ГМК» (содержание металлизированной фракции 1—2%); штейном ОЭП ВОНА (содержание металлизированной фракции >80%).

Согласно схеме передела выщелачивания на предприятии NHH, приведенной на фиг. 2,

пульпа после операции автоклавной железочистки поступает на сгущение. Слив сгустителя направляется на атмосферную медеоочистку [6]. Исходя из этого, в эксперименте осветленный раствор после автоклавной железочистки подавался в реактор для проведения операции атмосферной медеоочистки; исходный раствор разбавляли свежей водой для контроля концентрации никеля (~ 100 г/дм³) во избежание кристаллизации сульфатов; в раствор добавляли ионы Se^{6+} (в виде Na_2SeO_4) для повышения концентрации селена в диапазоне 5–10 мг/дм³; вводили серную кислоту, обеспечивая ее концентрацию ~ 5 г/дм³.

Раствор подогревали до 85 °С при перемешивании и подаче кислорода. Длительность эксперимента (180 мин) соответствовала практике на предприятии NNN. В ходе эксперимента каждые 30 мин отбирали промежуточные пробы пульпы для измерения pH, редокс-потенциала и концентрации металлов.

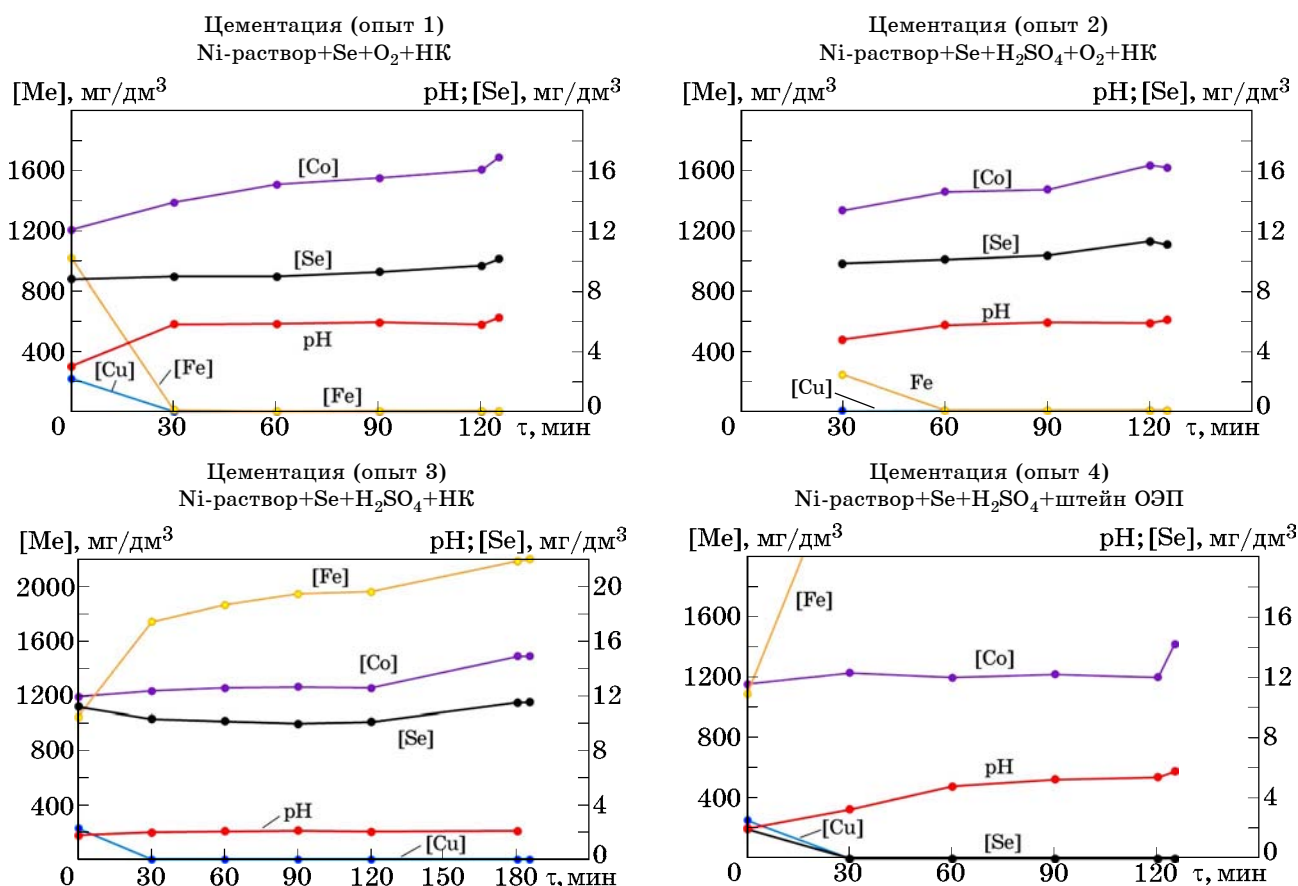
В опыте 1 (базовый опыт) определяли динамику изменения концентрации селена в растворе при подаче НК в условиях, ана-

логичных процессу промышленной атмосферной медеоочистки (фиг. 6, цементация в опыте 1).

В опыте 2 определяли динамику изменения концентрации селена в растворе при подаче НК в условиях, аналогичных процессу атмосферной медеоочистки с дополнительным вводом H_2SO_4 до концентрации 5 г/дм³. Графическая интерпретация результатов данного эксперимента приведена на фиг. 6 (цементация в опыте 2).

В опыте 3 определяли динамику изменения концентрации селена при подаче НК в условиях, аналогичных процессу атмосферной медеоочистки, при дополнительном введении H_2SO_4 до концентрации 5 г/дм³, но в отсутствие подачи кислорода. Идея этого эксперимента заключалась в определении интенсивности образования сероводорода и степени его воздействия на процесс осаждения селена. Результаты опыта показаны на фиг. 6 (цементация в опыте 3).

Идеей эксперимента 4 являлось определение динамики изменения концентрации селена в растворе при подаче штейна ОЭП в условиях, аналогичных процессу атмосфер-



Фиг. 6. Результаты опытов 1–4

ной медеоочистки, с дополнительным вводом H_2SO_4 до концентрации 5 г/дм³ и в отсутствие подачи кислорода. Цель данного эксперимента заключалась в определении интенсивности образования водорода и степени его воздействия на процесс осаждения селена. Результаты показаны на фиг. 6 (цементация в опыте 4).

Результаты лабораторных исследований и их обсуждение. В ходе лабораторных испытаний в опытах 1 и 2 установлено, что в операции атмосферной медеоочистки при использовании НК в условиях подачи кислорода процесс осаждения меди и железа протекает с достаточной полнотой за 60 мин.

Результат опыта 3 показывает, что при использовании НК в отсутствие подачи окислителя (кислорода) железо остается в растворе. При этом осаждения ионов Se^{6+} не наблюдалось. Следовательно, содержания в используемом осадителе металлизированной фазы на уровне 1—2% недостаточно для протекания реакции восстановления селена и его последующего осаждения.

Результат опыта 4 убедительно подтверждает ранее высказанное предположение относительно возможности глубокого осаждения Se^{6+} при использовании осадителя с высоким содержанием металлизированной фракции (в частности, штейна ОЭП). Данный осадитель оказывает определяющее влияние на поведение селена в операции атмосферной медеоочистки.

Сведения из литературы и экспериментально установленная динамика изменения концентрации селена в растворе дают основания утверждать, что при взаимодействии металлического сплава с кислотой образуется водород, который восстанавливает Se^{6+} до Se^{4+} . При этом реакция осаждения селена с достаточной полнотой протекает менее чем за 60 мин.

Выводы. 1. Применение штейнов ОЭП в сочетании с фاینштейнами и/или никелевым концентратом (НК) от разделения фاینштейна позволяет эффективно управлять распределением селена в технологии NNN, не допуская его критических концентраций в никелевом католите.

2. С использованием результатов проведенной работы реализована двухпоточная схема переработки плавных продуктов, включающая сочетание НК и продуктов с повышенным содержанием металлизирован-

ной фракции. Данный прием позволил минимизировать концентрацию селена в никелевом католите.

3. Ожидаемый экономический эффект от использования предложенного способа составляет 4,8 млрд. руб в год, в том числе за счет следующих факторов экономической эффективности:

- снижение трудозатрат и расхода реагентов ~100 млн. руб в год;
- снижения риска уменьшения производительности цеха электроэкстракции никеля на 4,7 млрд. руб в год.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Knuutila Kaui*. New nickel process increasing production at «Outokumpu Harjavalta Metals Oy» / Knuutila Kaui, Hultholm Stig-Erik, Sahén Björn, Rosenback Leif // ALTA 1997. («Nickel/Cobalt Pressure Leaching & Hydrometallurgy Forum»). — Hyatt Hotel, Perth, Western Australia. May 19—20, 1997. 25 p.
2. *Parviainen, A.* Harjavalta : five decades with metallurgical innovations / A. Parviainen // Цв. металлы. 1996. №10. С.18—21.
3. Pat. Suomi-Finland (FI) 93974. Koukkuniementkuja : Outokumpu Harjavalta Metals Oy / Jounela, Seppo Sakari. 15.03.95.
4. *Койо, И.* Технология прямой взвешенной плавки никеля (DON) : высокая степень извлечения металла при минимальных выбросах / И. Койо, Т. Мякинен, П. Ханниала // Цв. металлы. 2001. Июнь. Спец. вып. С.76—80.
5. *Вирранкоски, Ристо* Сотрудничество с концерном «Оутокумпу» / Вирранкоски Ристо, Вахтола Юхани // Цв. металлы. 2000. №6. С.68, 69.
6. *Нафталъ, М.Н.* Развитие технологии никельрафинировочного производства на предприятии «Norilsk Nickel Harjavalta Oy» компании «ГМК «Норильский никель» / М.Н. Нафталъ, Н.С. Кузнецов, С.С. Набойченко, К.А. Солнцев, В.А. Брюквин // Металлы. 2019. №3. С.12—25. — (М.Н. Naftal', N.S. Kuznetsov, S.S. Naboichenko, K.A. Solntsev, V.A. Bryukvin, «Development of the Nickel-Refining Production at Norilsk Nickel Harjavalta Oy in GMK Norilsk Nickel». Russian Metallurgy (Metally). 2019. №5. P.495—506.)
7. *Резник, И.Д.* Никель : в 3 т. Т.3 / И.Д. Резник, Г.П. Ермаков, Я.М. Шнеерсон. — М. : ООО «Наука и технологии», 2003. 608 с.
8. *Набойченко, С.С.* Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов / С.С. Набойченко, Я.М. Шнеерсон, М.И. Калашникова, Л.В. Чугаев. — Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ—УПИ, 2009. Т.2. С.162—169.
9. *Кузнецов, Н.С.* Создание и развитие универсальной технологии никельрафинировочного производства в ПАО «ГМК «Норильский никель» на основе сульфатного выщелачивания плавных сульфидных продуктов / Н.С. Кузнецов, С.С. Набойченко, М.Н. Нафталъ, А.Ф. Петров, О.В. Большакова // Современные технологии производства цветных металлов : матер. Междунар. науч. конф., посвящ. 80-летию С.С. Набойченко. Екатеринбург, 24—25 мар-

- та 2022 г. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2022. С.3—30.
10. Кузнецов, Н.С. Автоклавно-окислительное осаждение железа в виде ярозитов из раствора, получаемого при выщелачивании файнштейна на предприятии «Norilsk Nickel Harjavalta Oy» / Н.С. Кузнецов, С.С. Набойченко, М.Н. Нафталъ // Цв. металлы. 2019. №8. С.17—30.
 11. Производство никеля и кобальта / Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС 12-2016. — М. : Бюро НДТ, 2016. С.19—23.
 12. Цемехман, Л.Ш. Атлас минерального сырья, технологических промышленных продуктов и товарной продукции ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель» / Л.Ш. Цемехман, В.Б. Фомичёв, Л.Н. Ерцева [и др.] — М. : Издат. дом «Руда и Металлы», 2010. 336 с.
 13. Лебедь, А.Б. Производство селена и теллура на ОАО «Уралэлектромедь» : учеб. пособ. / А.Б. Лебедь, С.С. Набойченко, В.А. Шунин ; под общ. ред. С.С. Набойченко. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2015. С.15, 16.
 14. Мастюгин, С.А. Научное обоснование и разработка технологии комплексной переработки медеэлектролитных шламов : дис. ... д-ра техн. наук : 05.16.02 / Мастюгин Сергей Аркадьевич. — Екатеринбург, 2014. 278 с.
 15. Арешина, Н.С. Изучение возможности получения дополнительной селеновой продукции из промпродуктов и отходов медно-никелевой технологии / Н.С. Арешина, А.Г. Касиков, И.Э. Мальц // Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов : сб. докл. Всерос. науч. конф. с междунар. участием. — Апатиты : [б.и.]. 2010. С.27—29.
 16. Выдыш, А.В. Исследование возможности снижения степени перехода серы в раствор в гидрометаллургической технологии переработки высокомедистого файнштейна / А.В. Выдыш, М.Н. Нафталъ, И.В. Бацунова [и др.] // Цв. металлы. 2005. №12. С.34—37.
 17. Нафталъ, М.Н. Внутрикorporативный трансфер технологий в области развития никелерафинировочных производств на предприятиях ГМК «Норильский никель» / М.Н. Нафталъ, С.И. Жиличкин, М.А. Черепанова, Lindell Esa, Luoma Rauno, Н.С. Кузнецов, А.Ф. Петров // Цветные металлы — 2013 : сб. докл. V-го Междунар. конгр. 4—6 сентября 2013 г. — Красноярск : [б.и.]. 2013. С.327—343.

УДК 669.295'234'24:536.424.1

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ НАВЕДЕНИЯ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СВОЙСТВ СПЛАВА $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ С ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

©2023 г. Н.Н. Попов, Д.В. Пресняков, Е.Н. Гришин, Т.И. Сысоева,
С.В. Глухарева, И.С. Рыжов, А.А. Костылева

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

Поступила в редакцию 30 июня 2022 г.

После доработки 12 октября 2022 г. принята к публикации 19 октября 2022 г.

Проведены комплексные исследования свойств сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ с высокотемпературным эффектом памяти формы на образцах, изготовленных из полосы толщиной 2,34 мм после высокотемпературного отжига в вакууме (850 °С, 1 ч). Получены сведения об элементном, фазовом составе и состоянии структуры. Приведены результаты исследований температур фазовых превращений, механических и термомеханических характеристик сплава. По результатам исследования локального фазового состава образцов сплава установлено, что основная матрица образцов образована твердым раствором элементов сплава (Ti, Ni, Hf). При анализе дифрактограмм установлено, что основной фазой образцов является никелид титана в низкотемпературном мартенситном состоянии TiNi (B19') с моноклинно-искаженной орторомбической кристаллической решеткой. Установлено, что наилучшие средние значения характеристик памяти формы ($\varepsilon_{\text{ЭПФ}} = 4,4\%$ и $\eta_{\text{ЭПФ}} = 53\%$) получены для образцов сплава при предварительно наведенной общей деформации $\varepsilon_0 = 11\%$ в интервале температур t_d от -5 до 23 °С и скорости деформации $\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. При этом средние значения температур начала и окончания основного формовосстановления составляют: $A_s \text{ ЭПФ} = 133$, $A_f \text{ ЭПФ} = 149$ °С. Эти значения термомеханических характеристик приемлемы для сплава, выбранного для создания устройств безопасности, например, толкающего типа.

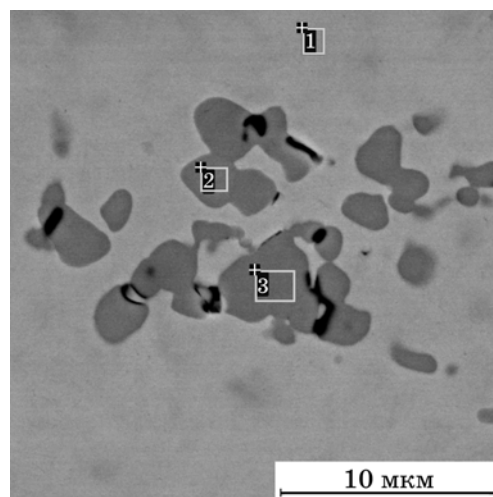
Ключевые слова: условия наведения деформации; сплав $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$; высокотемпературный эффект памяти формы; полоса; элементный и фазовый анализы; металлографические исследования; дифференциальный термический анализ; механические характеристики; термомеханические характеристики.

Ранее мы исследовали сплав $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}$ с высокотемпературным эффектом памяти формы (ЭПФ) с целью использования его для изготовления термочувствительных элементов устройств безопасности, предназначенных для объектов атомной энергетики. При этом получены следующие средние значения характеристик памяти формы: $\varepsilon_{\text{ЭПФ}} = 4,3\%$ и $\eta_{\text{ЭПФ}} = 0,57\%$ и температур начала и окончания основного формовосстановления: $A_s \text{ ЭПФ} = 418$ °С, $A_f \text{ ЭПФ} = 435$ °С [1]. Эти значения термомеханических характеристик (ТМХ) приемлемы для сплава, выбранного для создания одного из устройств безопасности, например перерезающего типа, в котором термочувствительные элементы будут

иметь тарельчатую форму. Однако возможны случаи, когда необходимы сплавы с ЭПФ с более низкими температурами формовосстановления. Поэтому на основе анализа литературных данных в качестве кандидата для применения в устройствах безопасности объектов атомной энергетики, которые должны срабатывать при температурах 120 — 150 °С, нами выбран сплав состава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ (ат. %). В литературе имеются немногочисленные сведения [2—15] о свойствах сплавов системы Ni-Ti-Hf. В цитируемых источниках в основном приведены результаты исследований микроструктуры, фазового состава, температур мартенситных превращений; имеется некоторая инфор-

мации и о механических свойствах. Однако не было обнаружено результатов исследований термомеханических (функциональных) свойств при проявлении высокотемпературного ЭПФ во время нагрева, в частности температур начала и окончания формовосстановления, величины ЭПФ, степени восстановления формы. В данной работе приводятся результаты исследования элементного, локального фазового анализа, рентгеноструктурного микроанализа состава сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ (ат. %), результаты металлографических исследований микроструктуры и микротвердости, температуры мартенситных превращений (МП), определенные методом дифференциально-термического анализа (ДТА), сведения о механических характеристиках и ТМХ указанного сплава.

Материалы и методика эксперимента. Исследования проводили на сплаве с расчетным шихтовым составом $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ (ат. %), поставленном в виде полосы толщиной 2,34 мм, маркированной изготовителем как Э-19 (фиг. 1). Технология изготовления сплава описана в работе [16]. Исследование элементного и локального фазового составов проводили на сканирующем автоэмиссионном электронном микроскопе MIRA LMU методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа (ЭРМА). Рентгеноструктурные исследования (фазовый анализ, параметры кристаллической решетки) выполнены на рентгеновском дифрактометре в излучении медного анода при напряжении на трубке 40 кВ, силе тока трубки 40 мА. Микроструктуру изучали на оптическом микроскопе Carl Zeiss “Axiovert 200MAT”. Измерения микротвердости по Виккерсу проводили на микротвердомере ПМТ-3. Для измерения температур МП сплава использовали термоанализатор SETARAM (Франция) в режиме дифференциально-термического анализа (ДТА) на образцах в виде параллелепипеда с размерами 2,5×2,5×5,0 мм. Исследуемый образец сплава сначала нагревали со скоростью 20 °С/мин от температуры окружающей среды (20—25 °С) до 300 °С, а затем охлаждали со скоростью 10 °С/мин от 300 °С до температуры 70—80 °С. По полученным термограммам мартенситно-аустенитных фазовых превращений в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{47,5}\text{Hf}_{2,5}$ (ат. %) определяли температуру начала (A_s) и окончания (A_f) МП, протекающего в сплаве при нагревании. Анало-



Фиг. 1. Участки 1—3 микроанализа образцов сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ (полоса Э-19) после отжига в вакууме (850 °С, 1 ч)

гичным образом находили температуры начала (M_s) и окончания (M_f) прямого МП, протекающего в сплаве при охлаждении [17].

Механические свойства сплава исследовали на образцах цилиндрической формы с резьбовыми головками М2 общей длиной 13 мм, длиной и диаметром рабочей части 6 и 1 мм соответственно. Испытания на растяжение образцов сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ проводили на испытательной машине UTS-100K при температурах t_d от 0 до –5 °С, 23 °С и в интервале от 150 до 160 °С со скоростью деформации $\dot{\epsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (по три образца при каждой температуре). В результате получали диаграммы растяжения в координатах напряжение σ —деформация ϵ . По данным диаграммам определяли фазовый предел текучести σ_f , условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, обусловленный дислокационным пластическим течением, предел прочности σ_b , максимальную деформацию образца перед разрывом (под нагрузкой) $\sigma_0^{\max}$, соответствующую напряжению предела прочности. Относительное удлинение $\delta_{\text{ост}}$ определяли при комнатной температуре.

Наведение деформации для определения ТМХ осуществляли на этой же машине с помощью специально разработанного нами приспособления. В образцах сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ деформацию растяжением навели при разных температурах t_d , величинах общей навводимой деформации ϵ_0 и скоростях деформации $\dot{\epsilon}$. При исследовании влияния указанных факторов на ТМХ изменяли только один из трех параметров. По диаграммам наведения деформации в координатах σ — ϵ опре-

Таблица 1

Среднее значение концентрации элементов на поверхности образцов сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ (полоса Э-19) после отжига в вакууме (числитель) и соответствующий $K_{\text{вар}}$ (знаменатель)

Концентрация элемента					
мас. %			ат. %		
Ti	Ni	Hf	Ti	Ni	Hf
40,7 0,2%	51,1 0,4%	8,2 2%	48,2 0,2%	49,2 0,3%	2,6 2%

деляли величину наведенной растяжением деформации ε_p (остаточная деформация после разгрузки). Затем исследуемые образцы при температуре 23 °С поочередно устанавливали в термокамеру разработанного нами стенда Р1288 для определения ТМХ и проводили нагрев образцов максимально до температуры 190 °С со средней скоростью 4 °С/мин. При нагреве образцы укорачивались, т.е. проявлялся ЭПФ. В ходе проведения экспериментов с помощью цифровой растровой системы линейных измерений (модель 19801-3) изменение длины образца регистрировалось при его нагреве через каждые 2 °С. Регистрация температуры осуществлялась по данным хромель-копелевой термопары.

Нагрев образцов проводили с использованием вертикальной раздвижной трубчатой печи VST 12/200. Исследование ТМХ при проявлении ЭПФ выполняли с помощью разработанного нами стенда. Более подробно методики исследований описаны в работе [18].

Образцы исследовали после термической обработки по режиму: отжиг в вакууме при 850 °С в течение 1 ч, охлаждение с печью. Отжиг проводили в шахтной вакуумной печи СШВ 1.2,5/25И1.

Статистическую обработку значений полученных характеристик осуществляли на персональном компьютере с помощью универсального программного статистического пакета STADIA и ряда критериев, приведенных в работах [19—21].

Результаты эксперимента и их обсуждение. Определение элементного и локального фазового составов сплава методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа. Распределение элементов в плоскости сечения образцов исследуемого сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ характеризуют электронные изображения, снятые в режиме регистрации обратноотраженных электронов

(атомного контраста). Средние значения концентраций элементов в образцах сплава после отжига в вакууме определяли по результатам 24 измерений; площадь участка каждого измерения 200×200 мкм. В табл. 1 приведены параметры статистической обработки: средние значения концентраций элементов в образцах исследуемого сплава и коэффициенты вариации ($K_{\text{вар}}$, %) этого показателя.

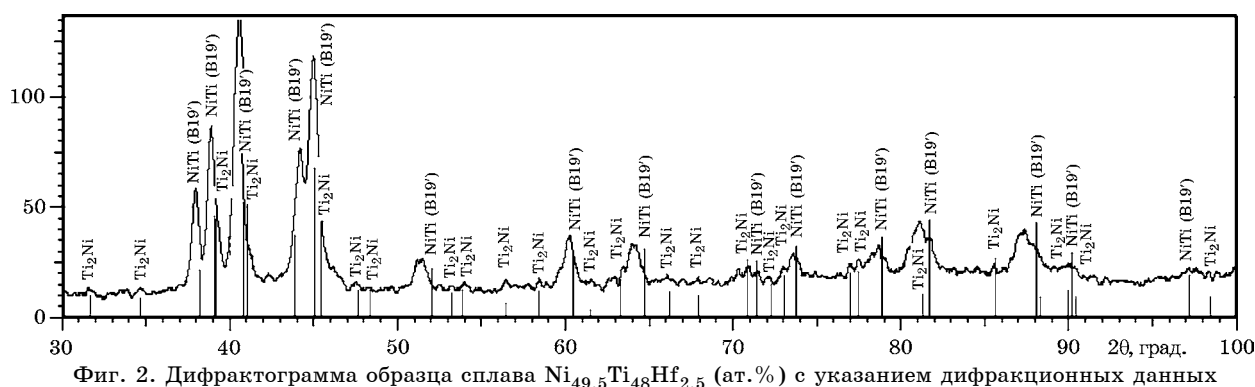
Видно, что для концентраций всех элементов в полосе сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ после отжига в вакууме разброс значений незначителен ($K_{\text{вар}} \leq 2\%$). Небольшие значения среднеквадратического отклонения (СКО = 0,06—0,19 ат.%, мас.%, в табл. 1 не приведены) могут находиться внутри диапазона значений погрешности метода электронно-зондового микроанализа. Малые значения СКО и соответственно $K_{\text{вар}}$ дают основание предположить, что элементы равномерно распределены по исследованной поверхности образца сплава. На зарегистрированных электронных изображениях микроструктуры выделяли участки 1—3 (см. фиг. 1), в которых измеряли элементный состав для определения фазовых составляющих в образцах сплава; результаты измерений представлены в табл. 2.

По результатам исследования локального фазового состава образцов сплава установлено, что основная матрица образцов образована твердым раствором элементов Ti, Ni, Hf

Таблица 2

Результаты измерения элементного состава, определения фазовых структур в образцах сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ после отжига в вакууме (850 °С, 1 ч)

Участок измерения (см. фиг. 1)	Элементный состав, мас. %				Формула включений	Вероятные фазы
	O	Ti	Ni	Hf		
1	—	40,4	51,0	8,6	$\text{Ti}_{47,9}\text{Ni}_{49,4}\text{Hf}_{2,7}$	Твердый раствор Ti, Ni и Hf
2	1,8	55,3	35,1	7,8	$\text{O}_{5,9}\text{Ti}_{60,5}\text{Ni}_{31,3}\text{Hf}_{2,3}$	То же
3	1,6	55,5	35,6	7,3	$\text{O}_{5,1}\text{Ti}_{60,9}\text{Ni}_{31,8}\text{Hf}_{2,2}$	» »



Фиг. 2. Дифрактограмма образца сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ (ат. %) с указанием дифракционных данных

(участок 1). В структуре сплава расположены включения на основе элементов O, Ti, Ni, Hf, (участки 2, 3).

Рентгеноструктурное и металлографическое исследование сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$. На фиг. 2 представлена типичная дифрактограмма образцов сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ (ат. %) после отжига в вакууме (850°C , 1 ч). Ее анализ показал, что основной фазой образцов является никелид титана в низкотемпературном мартенситном состоянии TiNi (B19') с моноклинно-искаженной орторомбической кристаллической решеткой. Другой фазой, присутствующей в образцах сплава, является Ti_2Ni с гранецентрированной кубической решеткой.

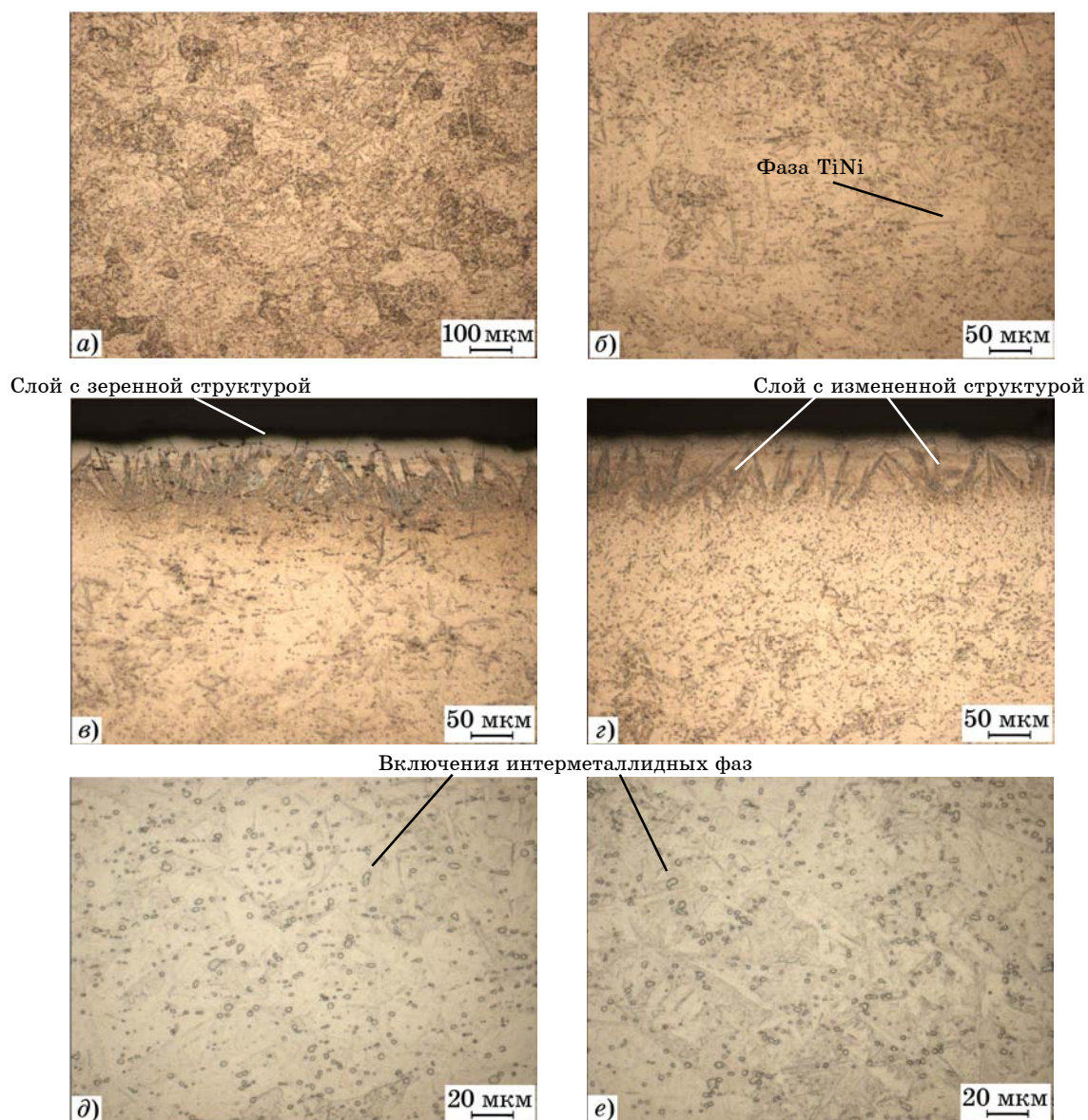
Анализ экспериментальных значений угловых положений отражений $2\theta_{\text{эксп}}$ фазы TiNi (B19') выявил, что большинство отражений сдвинуты относительно своих стандартных значений $2\theta_{\text{табл}}$, взятых из библиотеки стандартных баз данных [22], влево на величину $>0,2^\circ$, что превышает допустимое отклонение для чистой фазы. При этом замечено, что на дифрактограммах образцов отсутствуют отражения от гафния (Hf), присутствующего в составе сплава.

Поэтому сделан вывод, что гафний входит в состав фазы TiNi (B19'), образуя с ней твердый раствор и приводя к сдвигу отражения со своих стандартных угловых позиций. Кроме смещения угловых положений выявлено, что отражения фаз имеют низкую интенсивность, большую полуширину и нечетко выражены, что указывает на то, что их кристаллическая решетка несовершенна и в ней присутствуют микронапряжения и дефекты упаковки [23].

На фиг. 3 приведены фотографии типичной микроструктуры при разных увеличениях участков (край и середина) образцов спла-

ва $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ (ат. %). Микроструктуру изучали после химического травления образцов. В результате установлено, что основными структурными составляющими изученного образца являются зерна фазы на основе TiNi , содержащей гафний, и включения интерметаллидной фазы типа $(\text{Ti}, \text{Hf})_2\text{Ni}$, содержащей кислород. По всей площади шлифов зерна фазы TiNi имеют мартенситоподобное строение. Однако четко выявить границы зерен фазы на основе TiNi не удалось, поэтому определить их размер не представляется возможным. Вдоль поверхности образца наблюдается светлый слой с зеренной структурой средней толщиной ~ 22 мкм. Под ним виден переходной слой толщиной от 62 до 89 мкм с измененной структурой, имеющей игольчатое строение. Значение микротвердости в середине шлифа по Виккерсу составляет 2480 МПа. При этом по результатам 16 измерений коэффициент вариации $K_{\text{вар}} = 5\%$. Таким образом, результаты локального фазового и рентгеноструктурного анализов, а также металлографические исследования не противоречат и дополняют один другой.

Определение температур фазовых превращений сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ методом дифференциального термического анализа. Значения температур МП A_s , A_f , M_s , M_f в образцах сплава, интервала $|A_s - A_f|$, а также результаты их статистической обработки с учетом инструментальной погрешности ($\pm 0,5^\circ\text{C}$) представлены в табл. 3. Анализ статистических данных в табл. 3 показывает, что для температур A_s , A_f , M_s и интервала $|A_s - A_f|$ наблюдается маленький или небольшой разброс значений коэффициента вариации ($0,6\% \leq K_{\text{вар}} \leq 13\%$). Как видно из полученных экспериментальных результатов (фиг. 4 и табл. 3), обратное мартенситно-аус-

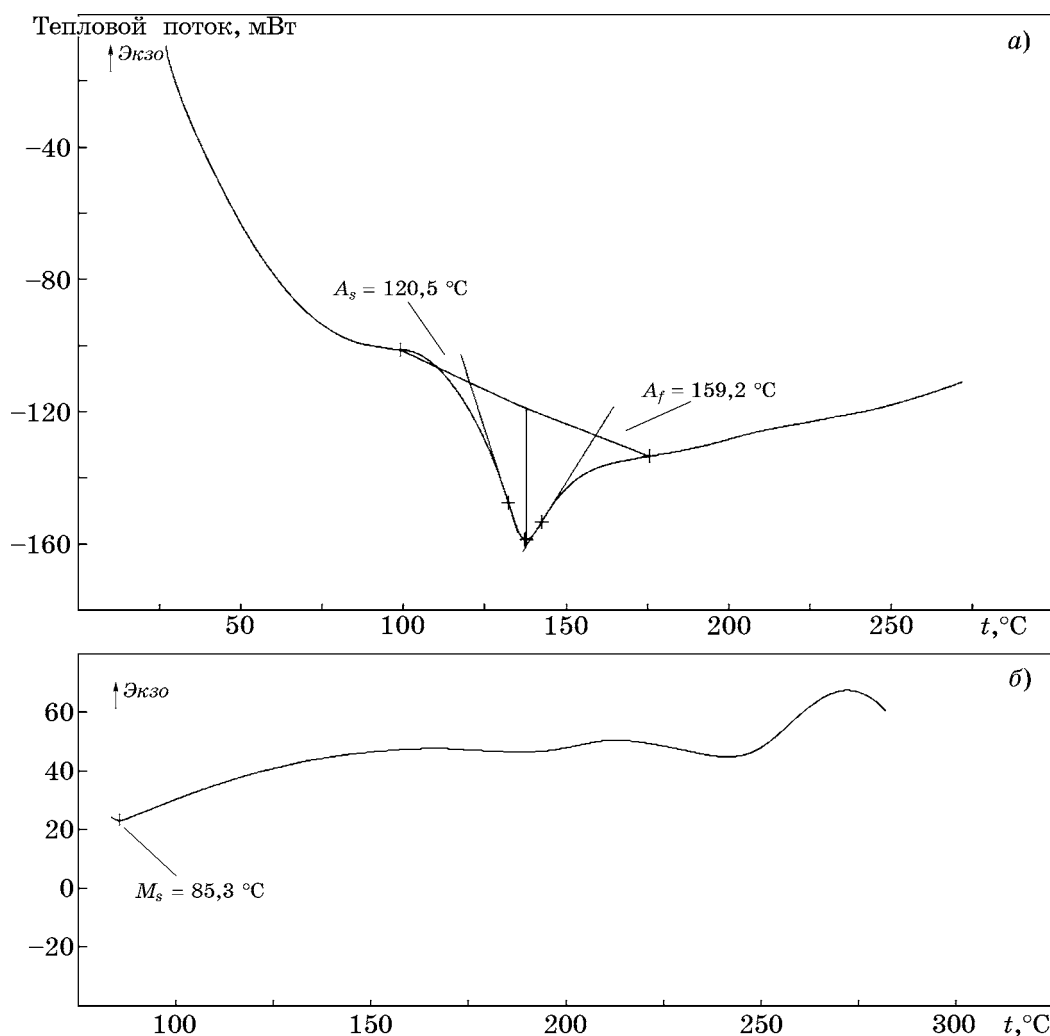


Фиг. 3. Микроструктура образца сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ (ат.%) при разных увеличениях: а — $\times 100$; б—г — $\times 200$; д, е — $\times 500$

Таблица 3

Значения температур мартенситно-аустенитных превращений в образцах сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$, определенные методом ДТА

Номер образца	Масса образца, мг	Обратное мартенситно-аустенитное превращение (при нагревании сплава)			Прямое аустенитно-мартенситное превращение (при охлаждении сплава)	
		$A_s, ^\circ\text{C}$	$A_f, ^\circ\text{C}$	$ A_s - A_f , ^\circ\text{C}$	$M_s, ^\circ\text{C}$	$M_f, ^\circ\text{C}$
1	159,755	120,5	159,2	38,7	85,3	Не обнаружено
2	149,835	123,0	155,2	32,2	86,0	» »
Среднее значение		122,0	157,0	35,5	85,5	—
$K_{\text{вар}}, \%$		1	2	13	0,6	—

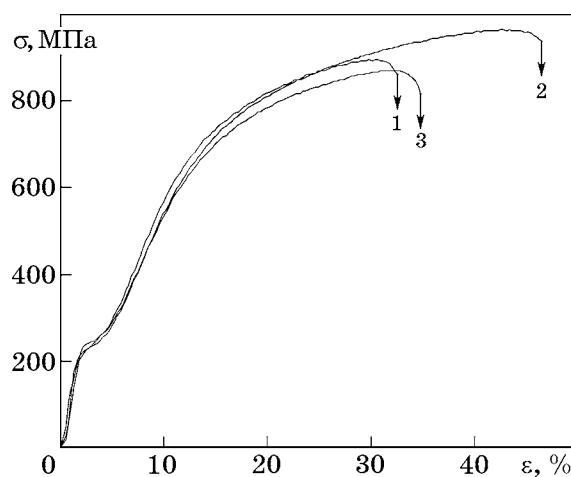


Фиг. 4. Термограммы мартенситно-аустенитных фазовых превращений в образце сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ (ат. %): а — обратное мартенситно-аустенитное превращение (при нагревании); б — прямое аустенитно-мартенситное превращение (при охлаждении)

тенивное превращение протекает в сплаве в достаточно широком интервале температур.

Влияние температуры испытания и скорости деформации на механические характеристики сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$. Типичные диаграммы растяжения образцов сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ (полоса Э-19), полученные при температуре t в интервале от 0 до -5 °C, приведены на фиг. 5. Рассчитанные параметры статистической обработки (средние значения, $K_{\text{вар}}$ основных механических характеристик) при разных температурах испытаний на растяжение ($\dot{\epsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) представлены в табл. 4.

Поскольку для всех основных механических характеристик ($\sigma_{\text{ф}}$, $\sigma_{0,2}$, $\sigma_{\text{в}}$, $\epsilon_{\text{о max}}$, $\delta_{\text{ост}}$) не выявлена корреляционная зависимость [19] и в результате проверки на однородность по критериям Фишера и Стьюдента [19—21] у всех пар выборок, соответствующих разным



Фиг. 5. Диаграммы растяжения образцов 1—3 сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$, полученные по результатам испытаний на машине UTS-100K со скоростью деформации $\dot{\epsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при температуре t в интервале от 0 до -5 °C

Таблица 4

Значения механических характеристик, полученные при испытаниях образцов сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ при разных температурах t со скоростью деформации $\dot{\epsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$

$t, ^\circ\text{C}$	Параметры статистической обработки	$\sigma_{\text{ф}}$	$\sigma_{0,2}$	$\sigma_{\text{в}}$	$\varepsilon_{\text{о}}^{\text{max}}$	$\delta_{\text{ост}}$
		МПа			%	
От 0 до -5	Среднее значение	215	580	910	35,5	25
	$K_{\text{вар}}, \%$	7	4	5	19	24
	Объем выборки n	3	3	3	3	3
23	Среднее значение	245	600	940	39,0	26
	$K_{\text{вар}}, \%$	7	4	6	10	13
	Объем выборки n	3	3	3	3	3
150—160	Среднее значение	230*	500	860	41,5	28
	$K_{\text{вар}}, \%$	—	24	15	12	9
	Объем выборки n	1	3	3	3	3

* $\sigma_{\text{ф}} = 230 \text{ МПа}$ — единичное значение для $t = 150\text{—}160 ^\circ\text{C}$.

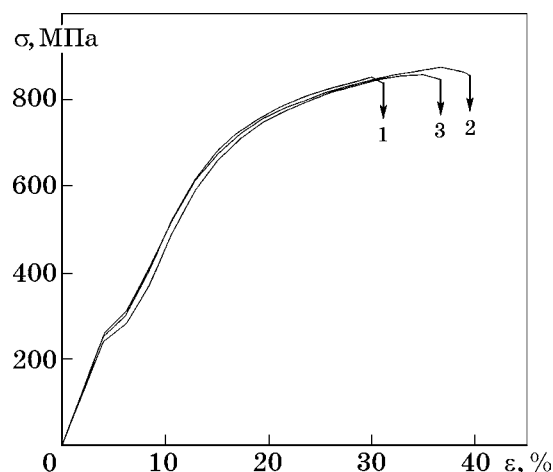
температурам испытания, не выявлено статистически значимого различия средних значений и дисперсий (кроме $\sigma_{0,2}$: при однородности средних значений для всех пар выборок, у двух пар дисперсии неоднородны, поэтому для него рассчитано новое среднее значение $\sigma_{0,2} = 560 \text{ МПа}$), в диапазоне температур испытания от -5 до $160 ^\circ\text{C}$ значения каждого из параметров $\sigma_{\text{ф}}$, $\sigma_{0,2}$, $\sigma_{\text{в}}$, $\varepsilon_{\text{о}}^{\text{max}}$, $\delta_{\text{ост}}$ объединили в одну выборку с новыми рассчитанными параметрами статистической обработки: средним значением и $K_{\text{вар}}$ (табл. 5). Из табл. 5 видно, что для всех основных механических характеристик наблюдается небольшой разброс значений ($9\% \leq K_{\text{вар}} \leq 15\%$). Это свидетельствует о стабильности характеристик механических свойств данного сплава в указанном диапазоне температур испытания.

Таблица 5

Объединенная выборка значений механических характеристик, полученных при испытаниях образцов сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ при температурах t от -5 до $160 ^\circ\text{C}$ со скоростью деформации $\dot{\epsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$

Параметры статистической обработки	$\sigma_{\text{ф}}$	$\sigma_{0,2}$	$\sigma_{\text{в}}$	$\varepsilon_{\text{о}}^{\text{max}}$	$\delta_{\text{ост}}$
	МПа			%	
Среднее значение	230	560	910	39,0	26
$K_{\text{вар}}, \%$	10	—	9	14	15
Объем выборки n	6	9	9	9	9

На машине UTS-100K проводили также испытания на растяжение образцов сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ при разных скоростях деформации $\dot{\epsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3}$; $\dot{\epsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-2}$ и $\dot{\epsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ при температуре $t = 23 ^\circ\text{C}$ (по три образца для каждой скорости деформации $\dot{\epsilon}$). Типичные диаграммы растяжения, полученные для скорости $\dot{\epsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$, приведены на фиг. 6. Параметры статистической обработки значений основных механических характеристик образцов сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ в экспериментах с разными скоростями деформации $\dot{\epsilon}$ при



Фиг. 6. Диаграммы растяжения образцов 1—3 сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$, полученные по результатам испытаний на машине UTS-100K при температуре $t = 23 ^\circ\text{C}$ со скоростью деформации $\dot{\epsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$

Таблица 6

Значения механических характеристик, полученные при испытаниях образцов сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ с разными скоростями деформации при температуре $t = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$

$\dot{\varepsilon}$, c^{-1}	Параметры статистической обработки	$\sigma_{\text{ф}}$	$\sigma_{0,2}$	$\sigma_{\text{в}}$	$\varepsilon_{\text{о}}^{\text{max}}$	$\delta_{\text{ост}}$
		МПа			%	
$\sim 2,8 \cdot 10^{-3}$	Среднее значение	245	600	940	39	26
	$K_{\text{вар}}$, %	7	4	6	10	13
$\sim 2,8 \cdot 10^{-2}$	Среднее значение	260	630	960	40	27
	$K_{\text{вар}}$, %	13	5	8	7	6
$\sim 2,8 \cdot 10^{-1}$	Среднее значение	250	580	860	34	23
	$K_{\text{вар}}$, %	5	2	1	10	11

$t = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ представлены в табл. 6, из которой следует, что наибольшие средние значения $\sigma_{0,2} = 600$ и 630 МПа, $\sigma_{\text{в}} = 940$ и 960 МПа, $\varepsilon_{\text{о}}^{\text{max}} = 39$ и 40% , $\delta_{\text{ост}} = 26$ и 27% получены при скоростях деформации $\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3}$ и $2,8 \cdot 10^{-2}\text{ c}^{-1}$ соответственно, а наименьшие — при наибольшей скорости деформации $\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-1}\text{ c}^{-1}$. Следует отметить, что по результатам корреляционного анализа и проверки на однородность средних значений и дисперсий выборок [19—21], соответствующих разным $\dot{\varepsilon}$, статистически значимого влияния $\dot{\varepsilon}$ на каждую из характеристик $\sigma_{\text{ф}}$, $\sigma_{0,2}$, $\delta_{\text{ост}}$ не выявлено. Поэтому в диапазоне скоростей деформации $\dot{\varepsilon}$ от $2,8 \cdot 10^{-3}$ до $2,8 \cdot 10^{-1}\text{ c}^{-1}$ значения каждого из параметров $\sigma_{\text{ф}}$, $\sigma_{0,2}$, $\delta_{\text{ост}}$ объединили в одну выборку объемом $n = 9$ с новыми рассчитанными параметрами статистической обработки: средним значением и $K_{\text{вар}}$ (табл. 7). Из приведенной в табл. 7 выборки видно, что для этих механических характеристик также наблюдается небольшой разброс значений ($5\% \leq K_{\text{вар}} \leq 12\%$). Для механических характеристик $\sigma_{\text{в}}$ и $\varepsilon_{\text{о}}^{\text{max}}$

выявлена несогласованность результатов корреляционного анализа и проверки на однородность: с одной стороны отмечается линейная корреляционная зависимость от $\dot{\varepsilon}$, а с другой — не выявлено статистически значимого различия средних значений выборок для соответствующих $\dot{\varepsilon}$. Поэтому в данном случае сделать однозначный вывод о влиянии скорости деформации $\dot{\varepsilon}$ на параметры $\sigma_{\text{в}}$ и $\varepsilon_{\text{о}}^{\text{max}}$ нельзя.

Подводя итог, отметим, что в диапазоне указанных температур и скоростей деформаций характеристики прочности $\sigma_{0,2}$ и $\sigma_{\text{в}}$ находятся в интервале $580—630$ и $860—960$ МПа соответственно, а характеристика пластичности $\delta_{\text{ост}}$ — в интервале $23—27\%$. Это достаточно высокие значения и поэтому можно сделать вывод, что по механическим характеристикам исследованный сплав пригоден для использования в устройствах безопасности, предназначенных для объектов атомной энергетики. Отметим, что вышеуказанные результаты для исследованного сплава в литературе нами не обнаружены. По-видимому, они получены впервые.

Влияние температуры, величины и скорости наведения деформации на термомеханические характеристики сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$. По результатам исследований построены диаграммы формовосстановления образцов сплава при нагреве (проявление ЭПФ). По полученным диаграммам формовосстановления образцов определяли характеристические температуры $A_{\text{сЭПФ}}^{\text{H}}$, $A_{\text{fЭПФ}}^{\text{K}}$ соответственно на начальной и конечной стадиях всего этапа формовосстановления при проявлении ЭПФ (характеризуют весь диапазон формо-

Таблица 7

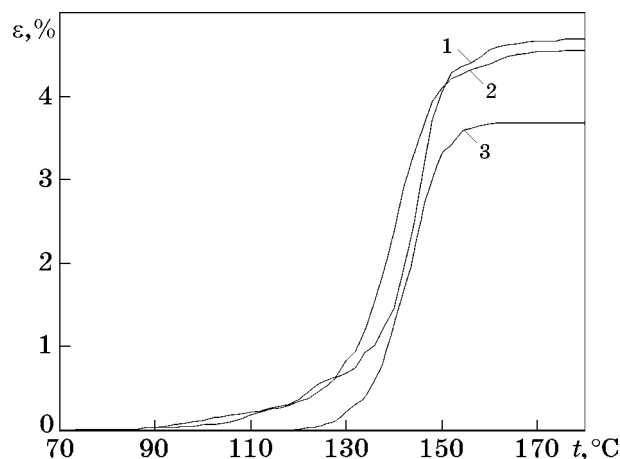
Объединенная выборка значений механических характеристик, полученных при испытаниях образцов сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ со скоростями деформации $\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3}$, $2,8 \cdot 10^{-2}$ и $2,8 \cdot 10^{-1}\text{ c}^{-1}$ при температуре $t = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$

Параметры статистической обработки	$\sigma_{\text{ф}}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\delta_{\text{ост}}$, %
Среднее значение	250	600	25
$K_{\text{вар}}$, %	9	5	12
Объем выборки n	9	9	9

восстановления). Методом касательных определяли характеристические температуры $A_{s\text{ЭПФ}}$, $A_{f\text{ЭПФ}}$ (характеризуют основное формовосстановление внутри диапазона температур $A_{s\text{ЭПФ}}^H$, $A_{f\text{ЭПФ}}^K$). Затем рассчитывали температурные интервалы $|A_{s\text{ЭПФ}}^H - A_{f\text{ЭПФ}}^K|$, $|A_{s\text{ЭПФ}} - A_{f\text{ЭПФ}}|$. По диаграммам также определяли величину термически обратимой деформации $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$ при проявлении ЭПФ и степень восстановления формы $\eta_{\text{ЭПФ}}$.

Исследование влияния температуры наведения деформации на ТМХ проводили при температурах t_d в интервале от 0 до -5°C , при 23°C и в интервале $150\text{--}160^\circ\text{C}$ (по три образца при каждой температуре деформации t_d) со скоростью деформации $\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ при одинаковой общей наводимой деформации $\varepsilon_0 = 11\%$.

На фиг. 7 приведена типичная диаграмма формовосстановления, полученная после предварительно наведенной деформации растяжением при температуре $t_d = 23^\circ\text{C}$ ($\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, $\varepsilon_0 = 11\%$). Отмечено отсутствие ЭПФ при нагреве образцов, в которых наводили деформацию при температурах $t_d = 150\text{--}160^\circ\text{C}$. Эффект сверхупругости при этом также не был обнаружен. Следует отметить, что для каждой ТМХ (ε_p , $A_{s\text{ЭПФ}}^H$, $A_{s\text{ЭПФ}}$, $A_{f\text{ЭПФ}}$, $A_{f\text{ЭПФ}}^K$, $|A_{s\text{ЭПФ}}^H - A_{f\text{ЭПФ}}^K|$, $|A_{s\text{ЭПФ}} - A_{f\text{ЭПФ}}|$, $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$, $\eta_{\text{ЭПФ}}$) результаты корреляционного анализа (т.е. общей тенденции отсутствия статистически значимого влияния температуры наведения деформации t_d на эти характеристики) полностью согласуются с результатами проверки на однородность выборок соответствующего параметра по критериям Фишера и Стьюдента. Поэтому в диапазоне температур наведения деформации t_d от -5 до 23°C значения каждого из этих параметров объединили в одну выборку объемом $n = 6$ с новыми рассчитанными параметрами статистической обработки: средним значением и $K_{\text{вар}}$ (табл. 8). Из табл. 8 следует, что для большинства ТМХ наблюдается небольшой разброс значений ($2\% \leq K_{\text{вар}} \leq 11\%$). Кроме того, необходимо отметить следующее. Изначально предполагалось, что температуры проявления ЭПФ данного сплава будут находиться в диапазоне $150\text{--}200^\circ\text{C}$ или даже выше, поэтому пробные эксперименты по влиянию температуры наведения деформации на ТМХ сплава начали с $t_d = 150\text{--}160^\circ\text{C}$. Однако ЭПФ в сплаве после наведения деформации при такой температуре не наблюдалось. Это



Фиг. 7. Диаграммы формовосстановления образцов 1—3 сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ при проявлении ЭПФ после предварительно наведенной деформации растяжением при температуре $t_d = 23^\circ\text{C}$ ($\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, $\varepsilon_0 = 11\%$)

Таблица 8

Объединенная выборка значений ТМХ, полученных при испытаниях образцов сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ после предварительно наведенной деформации растяжением ($\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, $\varepsilon_0 = 11\%$) в диапазоне температур t наведения деформации от -5 до 23°C

ТМХ	Параметры статистической обработки		
	среднее значение	$K_{\text{вар}}$, %	объем выборки n
ε_p , %	8,2	2	6
$A_{s\text{ЭПФ}}^H$, $^\circ\text{C}$	87	25	6
$A_{s\text{ЭПФ}}$, $^\circ\text{C}$	133	2	6
$A_{f\text{ЭПФ}}$, $^\circ\text{C}$	149	2	6
$A_{f\text{ЭПФ}}^K$, $^\circ\text{C}$	172	5	6
$ A_{s\text{ЭПФ}}^H - A_{f\text{ЭПФ}}^K $, $^\circ\text{C}$	85	33	6
$ A_{s\text{ЭПФ}} - A_{f\text{ЭПФ}} $, $^\circ\text{C}$	16	23	6
$\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$, %	4,4	10	6
$\eta_{\text{ЭПФ}}$, %	53	11	6

может означать, что сплав при данной температуре уже находится в аустенитном состоянии, что затем подтвердилось результатами определения температур мартенситно-аустенитных превращений методом ДТА (см. табл. 3). Поэтому дальнейшие эксперименты на оставшихся образцах проводили при температурах t_d в интервале от 0 до -5°C и при 23°C .

**Термомеханические характеристики образцов сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$
при проявлении ЭПФ после предварительно наведенной деформации растяжением ($t_d = 23^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$)
при разных значениях общей наводимой деформации ϵ_0**

Параметры статистической обработки	Термомеханические характеристики								
	ϵ_p , %	$A_{s\text{ЭПФ}}^H$, $^\circ\text{C}$	$A_{s\text{ЭПФ}}$, $^\circ\text{C}$	$A_{f\text{ЭПФ}}$, $^\circ\text{C}$	$A_{f\text{ЭПФ}}^K$, $^\circ\text{C}$	Интервал $ A_{s\text{ЭПФ}}^H - A_{f\text{ЭПФ}}^K $, $^\circ\text{C}$	Интервал $ A_{s\text{ЭПФ}} - A_{f\text{ЭПФ}} $, $^\circ\text{C}$	$\epsilon_{\text{ЭПФ}}$, %	$\eta_{\text{ЭПФ}}$, %
$\epsilon_0 = 7\%$									
Среднее значение	5,0	116	124	136	145	28	12	2,3	46
$K_{\text{вар}}$, %	1	1	0,5	2	3	15	22	0,4	1
$\epsilon_0 = 11\%$									
Среднее значение	8,1	90	133	151	171	82	18	4,3	53
$K_{\text{вар}}$, %	2	28	3	0,7	5	41	17	13	14
$\epsilon_0 = 15\%$									
Среднее значение	11,2	114	135	154	173	59	19	4,0	36
$K_{\text{вар}}$, %	0,9	1	2	1	1	6	21	7	6

Исследование влияния величины наведения деформации на ТМХ проводили при $\epsilon_0 = 7$; 11 и 15% (по три образца для каждого значения ϵ_0) при температуре $t_d = 23^\circ\text{C}$ и скорости деформации $\dot{\epsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$. В табл. 9 приведены параметры статистической обработки значений основных ТМХ образцов сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$, полученных в результате проведенных экспериментов при разных величинах общей наводимой деформации ϵ_0 . Из табл. 9 видно, что наиболее высокие средние значения температуры начала формовостановления при проявлении ЭПФ $A_{s\text{ЭПФ}}^H = 116$ и 114°C получены при значениях величины общей наводимой деформации $\epsilon_0 = 7$ и 15% с минимальным средним значением величины термически обратимой деформации $\epsilon_{\text{ЭПФ}} = 2,3\%$ (при этом среднее значение степени восстановления формы $\eta_{\text{ЭПФ}} = 46\%$) и достаточно высокой $\epsilon_{\text{ЭПФ}} = 4,0\%$ (при этом значение $\eta_{\text{ЭПФ}} = 36\%$ минимально) соответственно. При $\epsilon_0 = 11\%$ для минимального среднего значения $A_{s\text{ЭПФ}}^H = 90^\circ\text{C}$ получены максимальные средние значения $\epsilon_{\text{ЭПФ}} = 4,3\%$ и $\eta_{\text{ЭПФ}} = 53\%$.

Для большинства ТМХ (кроме $A_{s\text{ЭПФ}}^H$ и интервала $|A_{s\text{ЭПФ}} - A_{f\text{ЭПФ}}|$) по результатам корреляционного анализа наблюдается статистически значимое влияние величины общей наводимой деформации на эти параметры, что согласуется с результатами провер-

ки на однородность средних значений и дисперсий каждой пары выборок ϵ_0 по критериям математической статистики [19—21].

Для двух других параметров наблюдается либо отсутствие статистически значимого влияния величины общей наводимой деформации (на параметр $A_{s\text{ЭПФ}}^H$), либо несогласованность результатов корреляционного анализа и проверки на однородность (для интервала $|A_{s\text{ЭПФ}} - A_{f\text{ЭПФ}}|$) [19—21].

Исследование влияния скорости наведения деформации на ТМХ проводили для значений $\dot{\epsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3}$, $2,8 \cdot 10^{-2}$ и $2,8 \cdot 10^{-1} \text{ c}^{-1}$ (по три образца для каждого значения $\dot{\epsilon}$) при температуре $t_d = 23^\circ\text{C}$ и одинаковой общей наводимой деформации $\epsilon_0 = 11\%$. Значения основных ТМХ образцов сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$, полученных в результате проведенных экспериментов при разных скоростях наведения деформации, подвергали статистическому анализу. Для большинства ТМХ (кроме $A_{f\text{ЭПФ}}$) по результатам корреляционного анализа и проверки (по критериям Фишера, Стьюдента и приближенному t -критерию) на однородность средних значений и дисперсий [19—21] всех пар выборок, соответствующих $\dot{\epsilon}$, не выявлено статистически значимого влияния скорости наведения деформации $\dot{\epsilon}$ на ТМХ.

Поэтому в диапазоне скоростей наведения деформации $\dot{\epsilon}$ от $2,8 \cdot 10^{-3}$ до $2,8 \cdot 10^{-1} \text{ c}^{-1}$ зна-

Таблица 10

Объединенная выборка значений ТМХ, полученных при испытаниях образцов сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ после предварительно наведенной деформации растяжением ($t_d = 23^\circ\text{C}$, $\varepsilon_0 = 11\%$) в диапазоне скоростей наведения деформации $\dot{\varepsilon}$ от $2,8 \cdot 10^{-3}$ до $2,8 \cdot 10^{-1} \text{ c}^{-1}$

ТМХ	Параметры статистической обработки		
	среднее значение	$K_{\text{вар}}$, %	объем выборки n
ε_p , %	8,0	—	9
$A_{s\text{ЭПФ}}$, $^\circ\text{C}$	94	25	9
$A_{f\text{ЭПФ}}$, $^\circ\text{C}$	133	2	9
$A_{f\text{ЭПФ}}^k$, $^\circ\text{C}$	166	6	9
$ A_{s\text{ЭПФ}}^n - A_{f\text{ЭПФ}}^k $, $^\circ\text{C}$	72	45	9
$ A_{s\text{ЭПФ}} - A_{f\text{ЭПФ}} $, $^\circ\text{C}$	14	29	9
$\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$, %	4,2	14	9
$\eta_{\text{ЭПФ}}$, %	52	14	9

чения каждого из параметров ($A_{s\text{ЭПФ}}^n$, $A_{s\text{ЭПФ}}$, $A_{f\text{ЭПФ}}^k$, интервалы $|A_{s\text{ЭПФ}}^n - A_{f\text{ЭПФ}}^k|$, $|A_{s\text{ЭПФ}} - A_{f\text{ЭПФ}}|$, $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$, $\eta_{\text{ЭПФ}}$) объединили в одну выборку объемом $n = 9$ с новыми рассчитанными параметрами статистической обработки: средним значением и $K_{\text{вар}}$ (табл. 10). Для остаточной деформации после разгрузки рассчитано только новое среднее значение $\varepsilon_p = 8,0\%$ (так как выявлена неоднородность дисперсий [19—21]) для $n = 9$.

Из табл. 10 следует, что для параметров $A_{s\text{ЭПФ}}$, $A_{f\text{ЭПФ}}^k$, $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$, $\eta_{\text{ЭПФ}}$ наблюдается небольшой разброс значений ($2\% \leq K_{\text{вар}} \leq 14\%$), тогда как для параметров $A_{s\text{ЭПФ}}^n$, $|A_{s\text{ЭПФ}}^n - A_{f\text{ЭПФ}}^k|$, $|A_{s\text{ЭПФ}} - A_{f\text{ЭПФ}}|$ разброс значений большой ($K_{\text{вар}} = 25, 45$ и 29% соответственно).

В заключение можно отметить, что лучшие значения $\varepsilon_{\text{ЭПФ}} = 4,4\%$, $\eta_{\text{ЭПФ}} = 53\%$ получены при предварительно наведенной общей деформации $\varepsilon_0 = 11\%$ в интервале температур t_d от -5 до 23°C и скорости деформации $\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ (см. табл. 8). В этом случае температуры восстановления формы $A_{s\text{ЭПФ}} = 133^\circ\text{C}$ и $A_{f\text{ЭПФ}} = 149^\circ\text{C}$, имеющие узкий интервал (16°C), вполне пригодны для создания вышеуказанного устройства. Отметим, что ранее в работе [16] для сплава, подобного исследованному в данной статье, по-

лучена величина восстановленной (при изгибе) деформации, равная 2% .

Из сравнения значений температур начала и конца обратного МП ($A_{s\text{ЭПФ}}$, $A_{f\text{ЭПФ}}$), полученных деформационным методом (см. табл. 8), с аналогичными температурами (A_s , A_f), полученными методом ДТА (см. табл. 3), следует, что они отличаются не более чем на 10% , что вполне приемлемо и объяснимо. В работах [4, 9] приведены значения $M_s = 75^\circ\text{C}$. В нашей работе (см. табл. 3) получено значение $M_s = 85,5^\circ\text{C}$, т.е. на $10,5^\circ\text{C}$ больше (14%). В работе [4] приведены также значения $A_s = 110^\circ\text{C}$ и $A_f = 125^\circ\text{C}$, которые соответственно на 30 и 12°C меньше значений, полученных нами. Отметим, что в этих цитируемых работах исследования проводились на сплавах другого состава. Кроме того, сплавы отличались и технологией получения, а температуры определялись методом ДСК. Характеристики величины ЭПФ и степени ее восстановления в литературе нами не обнаружены. Также отсутствуют для исследованного сплава сведения об элементном и локальном фазовом составах, размерах зерна и микротвердости, характеристиках механических свойств.

Выводы. 1. Проведены комплексные исследования свойств сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ с высокотемпературным эффектом памяти формы (ЭПФ) на образцах после их высокотемпературного отжига в диапазоне температур наведения деформации t_d от -5 до 160°C при величине наведенной общей деформации $\varepsilon_0 = 7\text{—}15\%$, скоростях наведения деформации в интервале $\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3}\text{—}2,8 \cdot 10^{-1} \text{ c}^{-1}$. Получены сведения об элементном, фазовом составах и состоянии структуры. Приведены результаты исследований температур фазовых превращений, механических и термомеханических характеристик сплава.

2. Установлено, что наилучшие средние значения характеристик ЭПФ $\varepsilon_{\text{ЭПФ}} = 4,4\%$ и $\eta_{\text{ЭПФ}} = 53\%$ получены для образцов сплава после отжига в вакууме (850°C , 1 ч) после предварительно наведенной общей деформации $\varepsilon_0 = 11\%$ в интервале температур t_d от -5 до 23°C и скорости деформации $\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$. При этом средние значения температур начала и окончания основного формовосстановления составляют соответственно $A_{s\text{ЭПФ}} = 133^\circ\text{C}$ и $A_{f\text{ЭПФ}} = 149^\circ\text{C}$.

3. Эти значения термомеханических характеристик приемлемы для сплава, выбран-

ного для создания устройств безопасности, например толкающего типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попов, Н.Н. Влияние отжига на механические и термомеханические характеристики сплава $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}$ с высокотемпературным эффектом памяти формы, исследованные на заготовке в виде полосы / Н.Н. Попов, Д.В. Пресняков, В.Ф. Ларькин, Е.Н. Гришин, А.А. Костылева // *Металлы*. 2021. №4. С.28—40.
2. Ma, J. High temperature shape memory alloys / J. Ma, I. Karaman, R. D. Noebe // *Intern. Mater. Rev.* 2010. V.55. №5. P.257—315.
3. Zarinejad, M. The crystal chemistry of martensite in NiTiHf shape memory alloys / M. Zarinejad, Y. Liu, T. J. White // *Intermetallics*. 2008. №16. P.876—883.
4. Tong, Y. Microstructure and martensitic transformation of $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51-x}\text{Hf}_x$ high temperature shape memory alloys / Y. Tong, F. Chen, B. Tian, L. Li, Y. Zheng // *Mater. Lett.* 2009. V.63. №21. P.1869—1871.
5. Belbasi, Majid. Influence of chemical composition and melting process on hot rolling of NiTiHf shape memory alloy / Majid Belbasi, Mohammad T. Salehi // *J. Mater. Eng. Performance*. 2014. V.23. P.2368—2372.
6. Karaca, H.E. NiTiHf -based shape memory alloys / H.E. Karaca, E. Acar, H. Tobe, S.M. Saghaian // *Mater. Sci. Technol.* 2014. V.30. P.1530—1544.
7. Kim, Jeoung Han. Effects of Microstructure and deformation conditions on the hot formability of Ni-Ti-Hf shape / Jeoung Han Kim, Chan Hee Park, Seong Woong Kim, Jae Keun Hong, Chang-Seok Oh, Yeong Min Jeon, Kyong Min Kim, Jong Taek Yeom // *Memory Alloys Buy Article : J. Nanosci. Nanotechnol.* 2014. V.14. №12. P.9548—9553.
8. Liu, J.L. Investigation of the phase equilibria in Ti-Ni-Hf system using diffusion triples and equilibrated alloys / J.L. Liu, L.L. Zhu, X.M. Huang [et al.] // *CALPHAD : Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2017. №58. P.160—168.
9. Han, X.L. Microstructures, martensitic transformation, and mechanical behavior of rapidly solidified Ti-Ni-Hf and Ti-Ni-Si shape memory alloy / X.L. Han, K.K. Song, L.M. Zhang [et al.] // *J. Mater. Eng. Performance*. 2018. V.27. №3. P.1005—1015.
10. Babacanab, N. Full length article effects of cold and warm rolling on the shape memory response of $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Hf}_{20}$ high-temperature shape memory alloy / N. Babacanab, M. Bilala, C. Hayrettina, J. Liua, O. Benafanc, I. Karamana // *Acta Materialia*. 2018. V.157. P.228—244.
11. Umale, T. The effects of wide range of compositional changes on the martensitic transformation characteristics of NiTiHf shape memory alloys / T. Umale, D. Salas, B. Tomes [et al.] // *Scripta Materialia*. 2019. №161. P.78—83.
12. Young, A.W. Microstructural and thermomechanical comparison of Ni-rich and Ni-lean $\text{NiTi-20 at. \% Hf}$ high temperature shape memory alloy wires / A.W. Young, R.W. Wheeler, N.A. Ley, O. Benafan, M.L. Young // *Shape Memory and Superelasticity*. 2019. V.5. P.397—406.
13. Benafan, O. Viable low temperature shape memory alloys based on Ni-Ti-Hf formulations / O. Benafan, G.S. Bigelow, A. Garg, R.D. Noebe // *Scripta Materialia*. 2019. №164. P.115—120.
14. Tong, Yunxiang. Recent development of TiNi -based shape memory alloys with high cycle stability and high transformation temperature / Yunxiang Tong, Aleksandr Shuitcev, Yufeng Zheng // *Advanc. Eng. Mater.* 2020. <https://doi.org/10.1002/adem.201900496>.
15. Karelin, R.D. Effect of quasi-continuous equal-channel angular pressing on structure and properties of Ti-Ni shape memory alloys / R.D. Karelin, Yu. Khmelevskaya, V.S. Komarov, V.A. Andreev, M.M. Perkas, V.S. Yusupov, S.D. Prokoshkin // *J. Mater. Eng. Performance*. 2021. V.30. P.3096—3106.
16. Коллеров, М.Ю. Сплавы системы Ti-Ni-Hf с высокотемпературным эффектом памяти формы / М.Ю. Коллеров, О.Н. Гвоздева, М.Л. Коцарь, З.М. Алекберов, Н.Н. Попов, В.С. Юсупов, Р.Д. Карелин // *Титан*. 2021. №1. С.34—38.
17. Попов, Н.Н. Исследование свойств сплава 50Ti-40Pd-10Ni с высокотемпературным эффектом памяти формы / Н.Н. Попов, В.Ф. Ларькин, Д.В. Пресняков, Е.Н. Гришин, Т.И. Сысоева, Т.А. Морозова, Г.А. Потемкин, А.А. Костылева // *ФММ*. 2018. T.119. №3. С.303—316.
18. Попов, Н.Н. Исследование свойств высокотемпературного сплава с памятью формы 49Ni-36Ti-15Hf в литом состоянии / Н.Н. Попов, Д.В. Пресняков, Е.Н. Гришин, Т.И. Сысоева, Т.А. Морозова, А.А. Костылева // *Металлы*. 2019. №2. С.43—53.
19. Кулаичев, А.П. Универсальный программный статистический пакет STADIA (версия 7.0) для Windows / А.П. Кулаичев. — М. : НПО «Информатика и компьютеры», 2007.
20. Кулаичев, А.П. Методы и средства комплексного анализа данных / А.П. Кулаичев. — М. : Форум : Инфра-М, 2006. 512 с.
21. Степнов, М.Н. Статистические методы обработки результатов механических испытаний / М.Н. Степнов. — М. : Машиностроение, 1985. 232 с.
22. Alphabetical Index Inorganic Phases. JCPDS Powder Diffraction File. — U.S.A. Newtown Square : International Center for Diffraction Data, 1989. 836 с.
23. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронографический анализ металлов / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. — М. : Металлургиздат, 1970. 366 с.

УДК 669.721.5

ВЛИЯНИЕ РОТАЦИОННОЙ КОВКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Mg-Y-Gd-Zr

©2023 г. Л.Л. Рохлин, Е.А. Лукьянова, Т.В. Добаткина, И.Е. Тарытина, А.С. Баикин

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

Поступила в редакцию 1 ноября 2022 г.

После доработки 14 ноября 2022 г. принята к публикации 21 ноября 2022 г.

Представлены результаты исследования полученных методом ротационнойковки структуры и механических свойств магниевых сплавов, близких по составу к сплаву ИМВ7-1 системы Mg-Y-Gd-Zr. Механические свойства определяли после ротационнойковки и после ротационнойковки с последующим старением при 200 °С длительностью до 64 ч. Старение сплавов проводили как непосредственно после ротационнойковки, так и после гомогенизации при 515 °С полученных деформированных сплавов. Установлено, что ротационнаяковка способствует упрочнению исследованных сплавов в результате измельчения зерна и интенсивного двойникования. Проведенное после ротационнойковки старение приводит к дополнительному упрочнению сплавов в результате распада пересыщенного магниевого твердого раствора. Отжиг после ротационнойковки способствует увеличению размера зерна в исследованных сплавах за счет собирательной рекристаллизации и снижению тем самым прочностных свойств сплавов.

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

Магниевые сплавы, содержащие в качестве легирующих элементов редкоземельные металлы (РЗМ), имеют достаточно высокие прочностные свойства в сочетании с низким удельным весом и поэтому представляют интерес как конструкционные материалы [1—3]. Сплавы магния, содержащие РЗМ, склонны к упрочнению в результате распада пересыщенного магниевого твердого раствора. Также одним из способов достижения их упрочнения является измельчение зерна путем деформационной обработки, в частности методом ротационнойковки (РК), которая обеспечивает высокий уровень механических свойств магниевых сплавов [4—6].

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния РК, а также старения при 200 °С после РК на структуру и свойств магниевых сплавов, близких по составу к сплаву ИМВ7-1 системы Mg-Y-Gd-Zr [1].

Материалы и методы экспериментов. Составы исследованных сплавов приведены в табл. 1. Сплавы плавил в электрической печи сопротивления в железных тиглях под флюсом ВИ2 состава: 38—46% MgCl₂, 32—

40% KCl, 5—8% BaCl₂, 3—5% CaF₂ [7]. Для приготовления сплавов использовали металлы следующей чистоты: магний Мг95 (>99,95% Mg) и РЗМ (иттрий и гадолиний) чистотой не менее 99,83% РЗМ (здесь и далее составы приводятся в мас.%). Редкоземельные металлы вводили в расплавленный магний в виде предварительно приготовленных лигатур Mg-35,0% Y, Mg-44,2% Gd. Цирконий вводили в виде промышленной лигатуры Mg-9,6% Zr. Из тигля расплавы переливали в изложницу из нержавеющей стали, нагретую до ~300 °С, и получали цилиндрические слитки диаметром 20 и длиной 130 мм. Слитки гомогенизировали при темпера-

Таблица 1

Составы сплавов для исследования
(числитель — шихта; знаменатель — данные химического анализа)

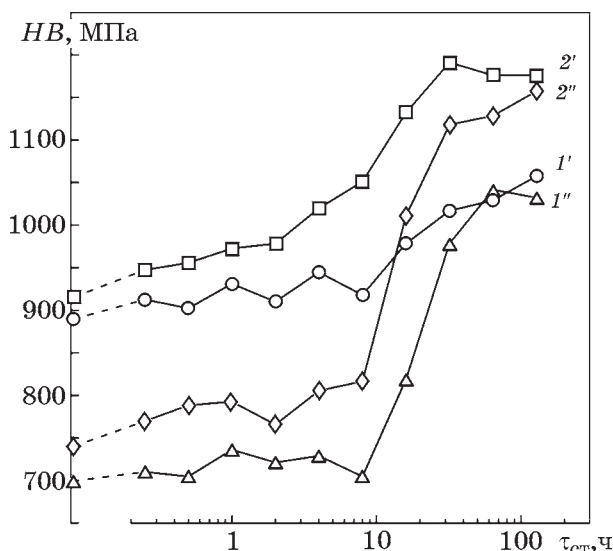
Сплав	Содержание элемента, мас. %		
	Y	Gd	Zr
1	5,0/3,03	5,0/4,41	0,7/0,07
2	6,5/3,86	6,5/5,75	0,7/0,28

туре 515 °С в течение 6 ч с последующей закалкой в воде комнатой температуры для устранения неоднородности химического состава. Далее гомогенизированные слитки деформировали методом РК. Деформирование проводили на ротационно-ковочной машине РКМ модели 2129.02 с максимальным усилием 8 кН и частотой 1920 ударов в минуту. Ковка осуществлялась на заготовках с исходным диаметром 19,8 мм до конечного диаметра прутка 9 мм в диапазоне температур 450—455 °С в несколько проходов, между которыми проводились промежуточные нагревы в указанном температурном интервале. Суммарная вытяжка (4,69) рассчитывалась по формуле $\mu = F_{\text{нач}}/F_{\text{кон}}$, где $F_{\text{нач}}$, $F_{\text{кон}}$ — начальная и конечная площади сечения прутка соответственно.

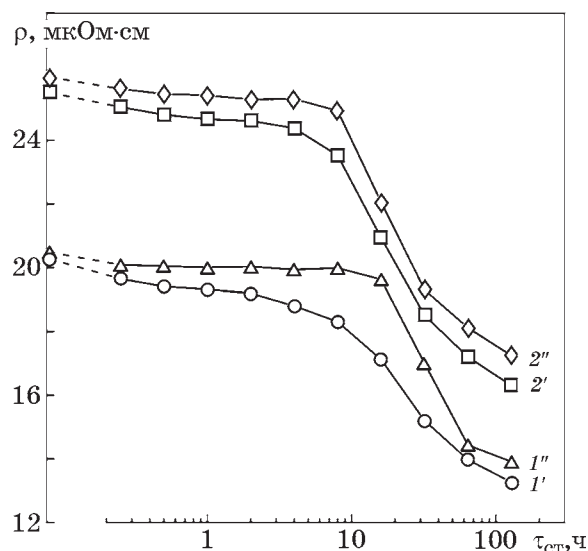
Известно, что старение сплавов непосредственно после деформации и старение деформированных сплавов, предварительно закаленных перед старением, может обеспечивать разный уровень свойств, поэтому исследование процесса старения проводили на сплавах в двух исходных состояниях: непосредственно сразу после РК и после РК и дополнительного отжига при температуре 515 °С в течение 2 ч с закалкой на воздухе. Дополнительный отжиг после РК мог привести к повторному получению пересыщенного твердого раствора и, как следствие, повысить эффект упрочнения в процессе распада пересыщенного магниевого твердого раствора при последующем старении. Старение проводили при температуре 200 °С длительностью от 15 мин до 128 ч. Распад пересыщенного твердого раствора прослеживали путем измерения твердости и удельного электросопротивления. Твердость определяли на приборе ИТ 5010-01М по методу Бринелля при нагрузке 612,9 Н и диаметре шарика 2,5 мм. Измерение электрического сопротивления проводили на установке, собранной на базе микроомметра БСЗ-010-2, на образцах с диаметром рабочей части 6 мм и рабочей длиной 23,74 мм. Ошибка в определении удельного электрического сопротивления составляла $\pm 0,7\%$. Механические свойства определяли путем испытания на растяжение при комнатной температуре на универсальной испытательной машине ИНСТРОН 3382 при скорости деформирования 1 мм/мин на стандартных цилиндрических образцах диаметром 4 и длиной рабочей части 20 мм. Микрострук-

туру сплавов исследовали методом оптической микроскопии на металлографическом микроскопе фирмы Reichert, модель М24. В качестве травителей при изучении структуры в оптическом микроскопе использовали 0,5%-ный раствор азотной кислоты в этиловом спирте для выявления вторых фаз, богатых иттрием и гадолинием, и раствор 60% этиленгликоля + 20% уксусной кислоты + 1% азотной кислоты + 19% воды для выявления зерен магниевого твердого раствора. Содержание легирующих элементов в сплавах контролировали химическим анализом, который проводили на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 TIGER фирмы BRUKER (Германия). Составы сплавов для исследования в табл. 1 приведены по результатам химического анализа, так как его результаты имеют некоторое отклонение от расчетных по шихте.

Результаты исследования и их обсуждение. Наибольшее упрочнение литых и деформированных магниевых сплавов с РЗМ при распаде пересыщенного магниевого твердого раствора наблюдается при температуре 200 °С [2], однако время достижения максимального упрочнения зависит от содержания легирующих элементов. Чтобы определить время достижения максимального упрочнения исследованных сплавов в процессе старения при 200 °С исследовали кинетику их старения при этой температуре. На фиг. 1 и 2 приведены результаты измерений твердости и удельного электросопротивления сплавов в состояниях при старении после РК и после РК с последующими отжигом при 515 °С и закалкой на воздухе. Можно видеть, что характер кривых изменения твердости для сплавов после РК аналогичен характеру изменения твердости для сплавов после РК с последующим отжигом (фиг. 1). Изменение твердости проходит в две стадии. На первой стадии она изменяется незначительно (инкубационный период), а затем на второй стадии значительно возрастает и переходит через максимум. Такой ход кривых изменения твердости при распаде пересыщенного твердого раствора является характерным для литых магниевых сплавов, содержащих иттрий и гадолиний [3]. Несмотря на более низкие значения твердости сплавов, подвергнутых дополнительному отжигу (см. на фиг. 1 кр. 1", 2"), сам эффект упрочнения (разница между исходной твердостью



Фиг. 1. Влияние времени старения $\tau_{ст}$ при 200 °С на твердость сплавов Mg-3,03% Y-4,41% Gd-0,07% Zr (1', 1'') и Mg-3,86% Y-5,75% Gd-0,28% Zr (2', 2'') после РК (1', 2') и РК с последующими отжигом при 515 °С и закалкой на воздухе (1'', 2'')



Фиг. 2. Влияние времени старения $\tau_{ст}$ при 200 °С на удельное электросопротивление сплавов Mg-3,03% Y-4,41% Gd-0,07% Zr (1', 1''), Mg-3,86% Y-5,75% Gd-0,28% Zr (2', 2'') после РК (1', 2') и РК с последующими отжигом при 515 °С и закалкой на воздухе (1'', 2'')

перед старением и ее максимальным значением, достигнутым в процессе старения) оказывается более значительным. При этом величины твердости образцов без отжига и после отжига при больших выдержках достаточно близкие. Таким образом, магниевый твердый раствор сплавов после дополнительного отжига оказывается в более насыщенном состоянии, что дает основание предполагать, что непосредственно в процессе РК происходит частичный распад магниевого твердого раствора, а сплавы после РК при старении упрочняются с меньшим эффектом.

Изменение удельного электросопротивления с увеличением длительности старения проходит также в две стадии (фиг. 2): на первой оно практически не изменяется, как и твердость, а на второй в соответствии с увеличением твердости снижается в результате распада пересыщенного твердого раствора. Также в сплавах после дополнительного отжига (см. на фиг. 2 кр. 1'', 2'') значения удельного электросопротивления несколько выше, чем в сплавах без отжига (кр. 1', 2'), а характер снижения кривых его изменения в процессе старения более крутой. Это подтверждает, что после отжига магниевый твердый раствор имеет более высокую степень насыщения, а в сплавах при деформации РК уже происходит распад твердого раствора. На графиках изменения твердости видно, что вы-

сокие значения твердости достигаются уже после выдержки 32 ч.

Учитывая полученные более высокие прочностные свойства состаренного при 200 °С горячепрессованного сплава ИМВ7-1 при более длительной выдержке в 64 ч [2], этот режим старения сплавов был выбран для определения механических свойств сплавов непосредственно после РК и после РК с последующими отжигом и закалкой. Полученные результаты приведены в табл. 2. Для сравнения в таблице приведены механические свойства горячепрессованного сплава ИМВ7-1 системы Mg-Y-Gd-Zr [2], который близок по составу к сплавам, исследованным в данной работе.

Предел прочности и предел текучести сплавов 1 и 2 после РК находится в пределах соответственно 366—391 и 351—359 МПа при достаточно хорошей пластичности ~7%. Сплав ИМВ7-1, близкий по составу к исследованным сплавам, в состоянии после горячего прессования имеет более низкие свойства: предел прочности 332 МПа и предел текучести 231 МПа. Последующее старение деформированных методом РК сплавов обеспечивает дополнительное повышение предела прочности до 407—486 МПа и предела текучести до 383—457 МПа, что также выше механических свойств горячепрессованного и состаренного при той же температуре сплава ИМВ7-1 системы Mg-Y-Gd-Zr.

Механические свойства сплавов системы Mg-Y-Gd-Zr

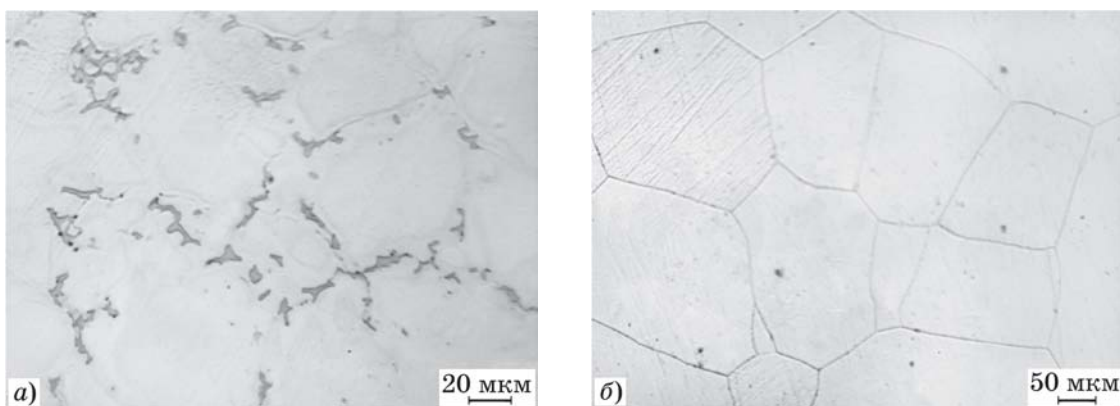
Сплав	Состав сплава	Обработка сплава	Механические свойства		
			$\sigma_{\text{в}},$ МПа	$\sigma_{0,2},$ МПа	$\delta, \%$
1	Mg-3,03% Y-4,41% Gd -0,07% Zr	Гомогенизация при 515 °С, 6 ч	189	118	11,33
		Гомогенизация при 515 °С, 6 ч + старение при 200 °С, 24 ч	223	137	5,6
		РК	366	351	7,02
		РК + старение при 200 °С, 64 ч	407	383	6,74
		РК + отжиг при 515 °С, 2 ч	183	165	2,45
		РК + отжиг + старение при 200 °С, 64 ч	377	307	4,68
2	Mg-3,86% Y-5,75% Gd-0,28% Zr	Гомогенизация при 515 °С, 6 ч	230	161	9,33
		РК	391	359	7,55
		РК + старение при 200 °С, 64 ч	486	457	4,38
		РК + отжиг при 515 °С, 2 ч	218	184	3,04
		РК + отжиг + старение при 200 °С, 64 ч	384	334	0,57
ИМВ7-1 [2, 8]	Mg-4,7% Y-4,6% Gd-0,3% Zr	Гомогенизация при 515 °С, 6 ч	225	158	9,1
		ГП*	332	231	21,4
		ГП + старение при 200 °С, 64 ч	435	338	4,9

*Горячее прессование.

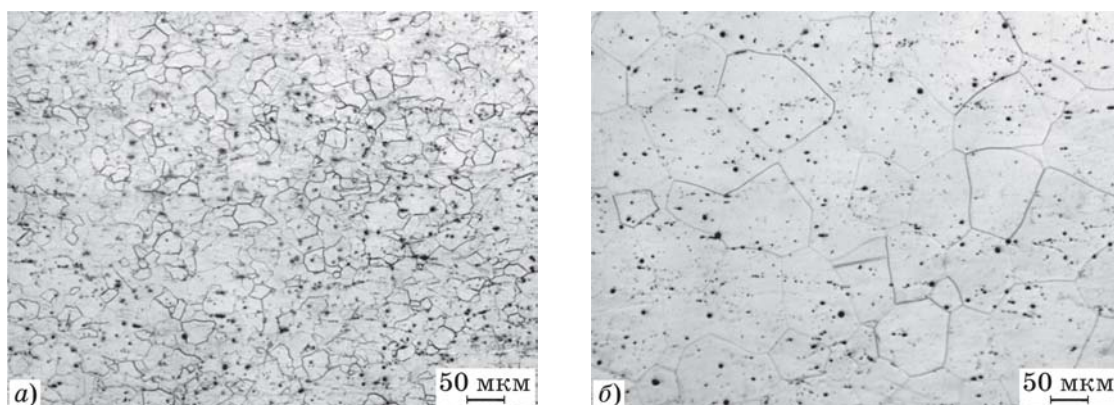
Анализ полученных данных показывает, что обработка исследованных сплавов системы Mg-Y-Gd-Zr методом РК приводит к значительному повышению их прочностных свойств. При этом попытка повысить свойства за счет обогащения магниевым твердого раствора при отжиге сплавов при 515 °С после РК с последующей закалкой, обеспечившей больший эффект старения, не привела к дополнительному повышению прочностных свойств сплавов. Учитывая, что для гомогенизированного сплава, который после упрочняющего старения не подвергался РК, в целом такие высокие значения механических свойств, как после РК, не достигаются, можно заключить, что упрочнение сплава обеспечивается за счет деформационных эффектов.

Микроструктурные исследования показали, что частицы соединений магния с РЗМ, образовавшиеся в процессе литья, полностью растворились в ходе гомогенизации литых сплавов перед РК (фиг. 3). При этом размер

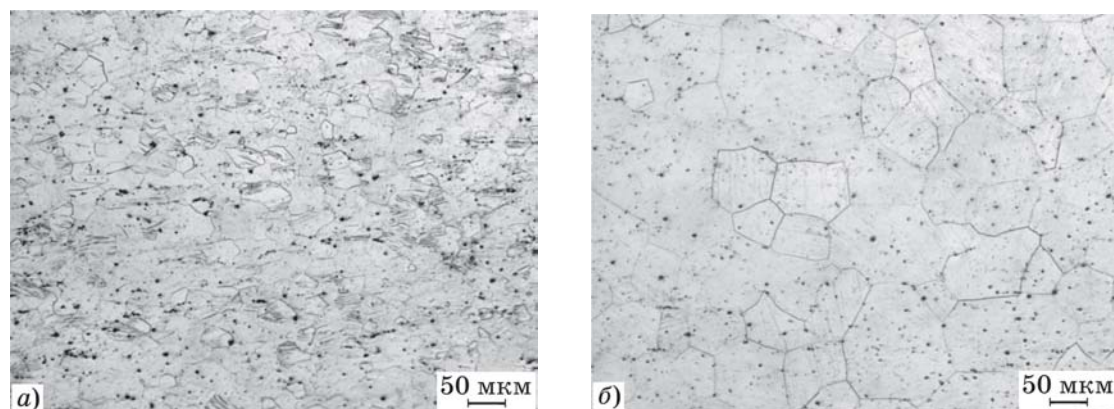
зерна литой структуры после гомогенизации был достаточно большим и составлял $202 \pm 12,8$ мкм. На фиг. 4, а, б представлены микроструктуры сплава Mg-3,86% Y-5,75% Gd-0,28% Zr соответственно после РК и РК с последующими отжигом с закалкой. Ротационная ковка приводит к заметному измельчению зеренной структуры со средним размером зерна $22,4 \pm 1,4$ мкм, состоящей как из деформированных, так и из рекристаллизованных зерен, а также к формированию двойников деформации в них. Каких-либо богатых РЗМ фаз, кроме включений фазы α -Zr темно-серого цвета, не наблюдалось. Дополнительный отжиг после РК приводил к заметному росту зерна до $104,8 \pm 5,5$ мкм, что и обуславливает уменьшение прочностных свойств закаленных сплавов, полученных после РК. На фиг. 5 показаны структуры сплава Mg-3,86% Y-5,75% Gd-0,28% Zr, состаренного при 200 °С в течение 64 ч, после РК и после РК и дополнительного после нее отжига. Видимых



Фиг. 3. Микроструктура сплава Mg-3,03%Y-4,41%Gd-0,07%Zr в литом (а) и гомогенизированном при 515 °С, 6 ч (б) состояниях



Фиг. 4. Микроструктура сплава Mg-3,86%Y-5,75%Gd-0,28%Zr после РК (а), а также после РК и отжига при 515 °С, 2 ч с закалкой (б)



Фиг. 5. Микроструктура состаренного при 200 °С, 64 ч сплава Mg-3,86%Y-5,75%Gd-0,28%Zr в состоянии после РК (а), а также после РК и отжига при 515 °С (б)

структурных изменений методом оптической микроскопии образцов после старения обнаружено не было. Размеры дисперсных включений метастабильной фазы, выделившейся в процессе распада пересыщенного магниевого твердого раствора, о протекании которого свидетельствовали результаты измерения твердости и удельного электросопротивления, слишком малы для выявления в оптическом микроскопе. Ранее проведенные исследования по изучению старения в маг-

ниевом сплаве ИМВ7-1 [9] показали, что упрочнение при старении при 200 °С обусловлено образованием в структуре метастабильной базоцентрированной орторомбической фазы β' , когерентно связанной с магниевой матрицей, что характерно для распада пересыщенного твердого раствора в двойных сплавах магния с иттрием [10] и в сплавах системы Mg-Y-Gd-Zr [11].

Предполагается, что повышение предела прочности и предела текучести в магниевых

сплавах системы Mg-Y-Gd-Zr, подвергнутых РК, обусловлено уменьшением размера зерна, наличием в структуре двойников деформации, которые приводят к увеличению общей доли границ, а также это результат фазового упрочнения после частичного распада пересыщенного магниевого твердого раствора непосредственно в процессе деформации. Степень фазового упрочнения и структурные превращения, происходящие при частичном распаде пересыщенного магниевого твердого раствора в процессе РК, требуют дополнительной оценки методами просвечивающей электронной микроскопии.

В итоге отметим, что для получения высоких прочностных свойств исследованных сплавов системы Mg-Y-Gd-Zr, обработанных РК, их старение необходимо проводить непосредственно после РК.

Выводы. 1. Ротационная ковка способствует упрочнению сплавов типа ИМВ7-1 системы Mg-Y-Gd-Zr в результате измельчения зерна, двойникования и частичного распада пересыщенного магниевого твердого раствора.

2. Проведение старения при 200 °С указанных сплавов, подвергнутых ротационной ковке, позволяет при определенных выдержках достигать дополнительного упрочнения за счет распада пересыщенного твердого раствора на основе магния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.с. 1010880 СССР. Сплав на основе магния / М.Е. Дриц, Л.Л. Рохлин, Н.И. Никитина [и др.] // Бюл. изобретений. 1997. №29. Ч.2. С.439.
2. Рохлин, Л.Л. Исследование свойств высокопрочного магниевого сплава системы Mg-Y-Gd-Zr / Л.Л.

- Рохлин, Т.В. Добаткина, Н.И. Никитина, И.Е. Тарытина // *МирТОН*. 2010. №12. С.15—18.
3. Rokhlin, L.L. Magnesium alloys containing rare earth metals / L.L. Rokhlin. — L.-N.Y. : Taylor and Francis, 2003. 245 p.
4. Gan, W.M. Microstructures and mechanical properties of pure Mg processed by rotary swaging / W.M. Gan, Y.D. Huang, R. Wang, G.F. Wang, A. Srinivasan, H.-G. Brokmeier, N. Schell, K.U. Kainer, N. Hort // *Mater. Das*. 2014. V.63. P.83—88.
5. Мартыненко, Н.С. Исследование структуры, механических свойств и коррозионной стойкости магниевого сплава WE43 после ротационнойковки / Н.С. Мартыненко, Е.А. Лукьянова, М.М. Морозов, В.С. Юсупов, С.В. Добаткин, Ю.З. Эстрин // *МирТОН*. 2018. №4. С.51—56.
6. Estrin, Y. Effect of rotary swaging on microstructure, texture, and mechanical properties of a Mg-Al-Zn alloy / Y. Estrin, N. Martynenko, E. Lukyanova, V. Serebryany, M. Gorshenkov, M. Morozov, V. Yusupov, S. Dobatkin // *Advanc. Eng. Mater*. 2020. V.22. Is.1. Art.1900506.
7. Магниеые сплавы : справочник. Ч.2 : Физико-химические процессы, происходящие при плавке. Рафинирование сплавов и повышение их чистоты / М.В. Чухров. — М. : Металлургия, 1978. С.8—32.
8. Лукьянова, Е.А. Влияние самария на свойства сплавов системы Mg-Y-Gd-Zr / Е.А. Лукьянова, Л.Л. Рохлин, Т.В. Добаткина, И.Г. Королькова, И.Е. Тарытина // *Металлы*. 2018. №1. С.58—63. — (Е.А. Luk'yanova, L.L. Rokhlin, T.V. Dobatkina, I.G. Korol'kova, I.E. Tarytina, «Effect of samarium on the properties of Mg-Y-Gd-Zr alloys». *Russian Metallurgy (Metally)*, 2018. №1. P.51—55.)
9. Lukyanova, E.A. Reversion after ageing in an Mg-Y-Gd-Zr alloy / E.A. Lukyanova, L.L. Rokhlin, N.Y. Tabachkova, T.V. Dobatkina, N.I. Nikitina // *J. Alloys Comp*. 2015. V.635. P.173—179.
10. Nie, J.-F. Precipitation and hardening in magnesium alloys / J.-F. Nie // *Met. Mater. Trans. A*. 2012. V.43A. November. P.3891—3939.
11. Zheng, J. Precipitation in Mg-Gd-Y-Zr alloy : Atomic-scale insights into structures and transformations / J. Zheng, Z. Li, L. Tan, X. Xu, R. Luo, B. Chen // *Mater. Charact*. 2016. V.117. P.76—83.

УДК 669.046.516

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭКЗОГЕННЫХ НАНОФАЗ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ С ОЛОВОМ В ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ¹

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

*ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
E-mail: AnuchkinSN@yandex.ru**Поступила в редакцию 6 июня 2022 г.**После доработки 10 октября 2022 г. принята к публикации 31 октября 2022 г.*

Исследованы процессы взаимодействия экзогенных наночастиц тугоплавких соединений ZrO_2 с модельными жаропрочными никелевыми сплавами, содержащими олово. Показано, что в лабораторных условиях степень удаления олова из металла после введения наночастиц ZrO_2 зависела от длительности изотермической выдержки и составляла 11—18 отн.%. Определено содержание разных форм циркония после опытов и показано, что количество ZrO_2 , удалившегося из металла на границу раздела фаз Ме/(огнеупор, шлак, газ), составило в среднем 50 отн.%.

Ключевые слова: наночастицы; оксид циркония; примеси цветных металлов; жаропрочные никелевые сплавы; олово.

Развитие нанотехнологий и их применение в металлургии позволяют реализовать новые нетрадиционные способы улучшения свойств металла за счет использования нанопорошков [1], а также расширить понимание процессов кристаллизации металлических расплавов [2]. Одним из перспективных направлений улучшения свойств сплавов триады железа является использование экзогенных наноразмерных частиц тугоплавких фаз (НЧТФ) как реагентов для рафинирования расплавов от вредных примесей и инокулирования в процессах кристаллизации металла.

В настоящее время в металлургии триады железа ультрадисперсные или наноразмерные порошки используются в основном либо в роли модификаторов, влияющих на кристаллизацию расплава, либо в качестве эффективных добавок для улучшения свойств металла при изготовлении дисперсно-упрочненных оксидами (ДУО) сталей. Имеется большое число литературных источников по вопросам инокулирования сталей различных марок [3—5], чугунов [6—8] и жаропрочных никелевых сплавов [9—13]. Так, в работах [3, 4] приведены данные о ле-

гировании нано- и микродисперсными частицами ZrO_2 стали 08X18H10T при вакуумно-дуговом переплаве и получении ДУО сталей. Отмечены измельчение зеренной структуры стали и повышение значений пределов прочности и текучести по сравнению с исходной сталью при содержании частиц ZrO_2 до 0,3 мас.%. В исследовании влияния размера частиц на распределение ZrO_2 в слитке металла показано, что распределение в объеме расплава наноразмерных частиц ZrO_2 более равномерное, чем конгломератов ZrO_2 микроразмеров. В работах [9, 10] при исследовании влияния наночастиц TiN и TiC_xN_y на механические свойства жаропрочных сплавов ЖС-6К и Inconel 718 отмечено, что срок службы сплава ЖС-6К в условиях циклической нагрузки при 600 °С возрастал в 2,7 раза, при 975 °С — на 40%, а относительное удлинение увеличивалось более чем в два раза. После модифицирования сплава Inconel 718 его длительная прочность при 650 °С увеличивалась в 1,5—2 раза, число циклов до разрушения при 482 °С — более чем в три раза. Обзор аналогичных работ представлен в публикациях [14—16].

Таким образом, приведенные данные подтверждают актуальность использования НЧТФ в расплавах железа и никеля для повышения служебных свойств изделий. В то

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

же время в этих работах недостаточно полно рассмотрены физико-химические закономерности взаимодействия наночастиц с компонентами металлического расплава, а полученные результаты существенно разнятся в зависимости от выбранной системы НЧТФ-расплав. Также в работах о модифицирующих добавках недостаточно изучены вопросы о длительности выдержки расплава после ввода НЧТФ, о их взаимодействии с вредными примесями в расплавах и возможное влияние этого взаимодействия на перераспределение НЧТФ в металле. Например, в работе [17] предположили, что при переходе в металл сварочной ванны НЧТФ адсорбируют на своей поверхности ПАВ — кислород, серу или другие соединения. По мнению авторов, под влиянием циркуляционного течения сформированные комплексы НЧТФ-ПАВ распределяются в периферийной области сварочной ванны и в охлажденном слое эти комплексы формируют кластеры, служащие дополнительными центрами кристаллизации, что способствует как модифицированию наплавленного металла, так и повышению его эксплуатационных свойств.

Следует также отметить, что весьма обширна научная литература, посвященная адсорбционному взаимодействию НЧТФ с разными веществами в водных и органических растворах. Например, адсорбцию анионного ПАВ из водного раствора на поверхности наночастиц оксидов алюминия и железа исследовали в работе [18]. При этом показано, что наиболее вероятным механизмом является адсорбция молекул ПАВ всей своей длиной на начальной стадии процесса, а на последующих стадиях происходит самоассоциация ПАВ с образованием полумицеллярных агрегатов.

На основании анализа литературных данных нами ранее [14] предложена 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 образующейся межфазной границе частица/расплав (лиофильная или лиофобная) происходят перераспределение ПАВ и их адсорбция на поверхность наночастиц. В ре-

зультате образуются ансамбли $Me+(НЧТФ-ПАВ)$. Концентрационный градиент ПАВ вызывает перемещение ансамблей в расплаве, их возможное объединение или деградацию и дальнейшее удаление под влиянием сил адсорбционной природы на границы раздела фаз $Me/(огнеупор, шлак, газ)$. Таким образом, одна часть ансамблей удаляется из металла, т.е. реализуется процесс рафинирования металла от вредных ПАВ, а другая часть воздействует в дальнейшем на процессы кристаллизации и механические характеристики металла.

Шихта современных плавильных агрегатов содержит значительные количества примесей цветных металлов (ПЦМ), удаление которых — сложная физико-химическая и техническая проблемы [19], требующие нестандартного решения. Так например, поверхностно-активные свойства ПЦМ в расплавах никеля [20, 21] определяют их использование для рафинирования расплавов от ПЦМ. Использование экзогенных НЧТФ как реагентов для очищения расплавов от ПЦМ по адсорбционному механизму — одно из перспективных направлений рафинирования.

Ранее авторы [16] исследовали гетерофазное взаимодействие экзогенных наночастиц ZrO_2 ($d_{cp} = 55$ нм) с ПАВ — оловом в модельных расплавах Ni-Sn. Достигнута степень удаления олова 14—20 отн.%. В работе [22] авторы исследовали гетерофазное взаимодействие наночастиц ZrO_2 (55 нм) с ПАВ — оловом в модельных многокомпонентных никелевых сплавах (Ni-Co-Cr-Mo-W-Re), состав которых соответствовал окислительно-му периоду при плавке жаропрочных сплавов. Показано, что степень удаления олова 15—28 отн.% зависела от легирующих элементов и длительности выдержки металла в жидком состоянии.

Настоящая работа является продолжением цикла исследований по изучению взаимодействия НЧТФ с модельными двойными и многокомпонентными никелевыми расплавами. Цель работы — исследование гетерофазного взаимодействия оксидных НЧТФ ZrO_2 с ПАВ-ПЦМ — Sn в жаропрочных никелевых сплавах промышленного производства и изучение кинетики этого взаимодействия.

Материалы и методика исследования. Наночастицы ZrO_2 получали плазмохимическим методом. Процесс синтеза происходил при взаимодействии порошка хлорида цир-

кония с воздушной плазмой. Удельную поверхность анализировали методом БЭТ (Брунауэр, Эммет, Теллер) на анализаторе Micrometrics TriStar 3000; она составила 19,14 м²/г. Средний размер частиц ZrO₂ (БЭТ) составил $d_{\text{ср}} = 55$ нм. Подробно анализ наночастиц ZrO₂ представлен в [16]. Введение НЧТФ в жидкий расплав реализовали в виде брикета композиционного материала, приготовленного из смеси порошков НЧТФ ZrO₂ и Ni. Анализ порошка никеля показал наличие 80% частиц размером 5–25 мкм. Приготовление смеси порошков Ni(97,5 мас.%) + ZrO₂(2,5 мас.%) осуществляли в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 6 в среде аргона в течение 1 ч. Содержание циркония после обработки определили на атомно-эмиссионном спектро-скопе с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) фирмы Horiba Jobin Yvon (ULTIMA 2). Оно составило 1,65 мас.% Zr (или 2,23 мас.% ZrO₂). Стоит отметить, что в аналогичных смесях с более высокими содержаниями ZrO₂ рентгенофазовым анализом (Rigaku Ultima 4) подтверждалось присутствие оксида циркония в форме бадделеита. С целью рафинирования полученного порошка от кислорода (адсорбированного и в форме оксида никеля) проведен восстановительный отжиг в среде водорода при 800 °С в течение 1 ч при расходе водорода 25 л/ч.

После обработки смесь порошков подвергли одноосному прессованию при давлении 35 МПа и дегазации в среде аргона при 300 °С с последующим хранением в вакууме при 25 °С. Все эти процедуры проведены для уменьшения содержания газовых примесей при контакте компакта с атмосферой.

В качестве модельных выбраны жаропрочные никелевые сплавы промышленного производства ЖС32 и ЖС36. Состав данных сплавов представлен в таблице. С целью исследования гетерофазного взаимодействия НЧТФ ZrO₂ с оловом его содержание в металле увеличили до 0,0385 мас.% в сплаве ЖС32 и 0,0428 мас.% в сплаве ЖС36. Использовали олово марки ОВЧ-000.

Эксперименты по изучению гетерофазного взаимодействия НЧТФ ZrO₂ с ПАВ-ПЦМ — Sn проводили в вакуумно-индукционной печи (ВИП) со специальным коническим индуктором [23]. Опыты выполнены в среде He +10% H₂ (восстановительная среда) при избыточном давлении 0,2 МПа. Данные усло-

Химический состав (мас.%) жаропрочных никелевых сплавов ЖС32 и ЖС36

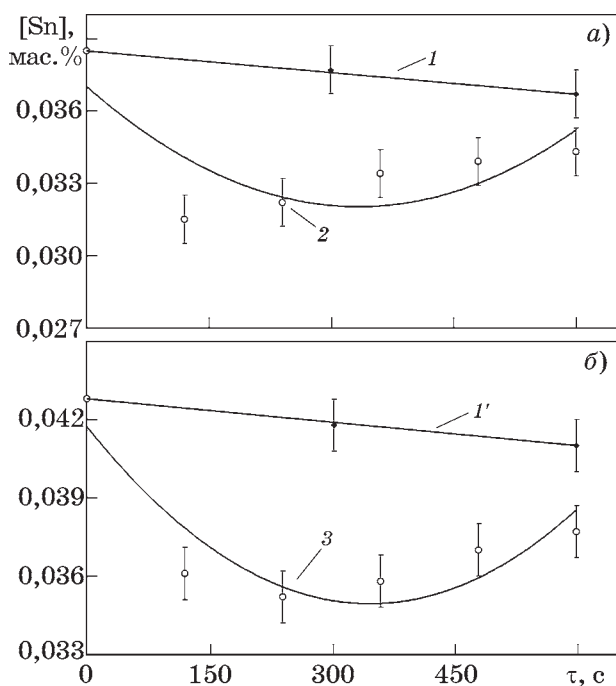
Элемент	ЖС 32	ЖС 36
Ni	Осн.	Осн.
Cr	4,54	3,81
Al	4,31	5,47
Mo	1,10	1,26
W	8,13	11,42
Co	8,78	8,27
Re	3,35	2,01
Ta	4,21	—
Nb	1,47	1,04
Ti	—	1,13
Si	0,14	0,061
Fe	—	0,12
C	0,222	0,014
B	0,013	—
La	—	0,02
Y	0,403	0,005
Mg	0,002	—
Ca	0,0002	0,005
S	0,0003	0,0005
O	0,0005	0,0016
N	0,0002	0,0004
P	0,0065	0,0017

вия выбраны для лабораторных исследований с целью уменьшения возможного испарения олова [16] и влияния газовой фазы на гетерофазное взаимодействие НЧТФ с ПАВ-ПЦМ.

Брикет, содержащий НЧТФ ZrO₂, вводили в специальном контейнере без нарушения герметичности печи с последующей изотермической выдержкой от 120 до 600 с в зависимости от опыта. Содержание НЧТФ в расплаве после введения брикета составило 0,1 мас.%. Средняя температура металла 1580 °С. Содержание олова после опытов определяли методом АЭС-ИСП.

Результаты опытов и их обсуждение. Провели опыты с четырьмя типами сплавов: ЖС32; ЖС32-ZrO₂($d_{\text{ср}} = 55$ нм); ЖС36 и ЖС36-ZrO₂(55 нм). Результаты представили в виде зависимости содержания олова от длительности выдержки $[\text{Sn}] = f(\tau)$ и формулы для степени удаления олова $\alpha_{\text{Sn}} = ([\text{Sn}]_{\text{исх}} - [\text{Sn}]_{\text{кон}})/[\text{Sn}]_{\text{исх}}$, отн. %.

Анализ результатов, представленных на фиг. 1, показал, что, во-первых, введение в рас-



Фиг. 1. Изменение содержания олова в жаропрочных сплавах ЖС32 (а) и ЖС36 (б) в зависимости от длительности изотермической выдержки: 1, 1' — опыты без введения НЧТФ; 2 — расплав ЖС32-ZrO₂ (55 нм); 3 — расплав ЖС36-ZrO₂ (55 нм)

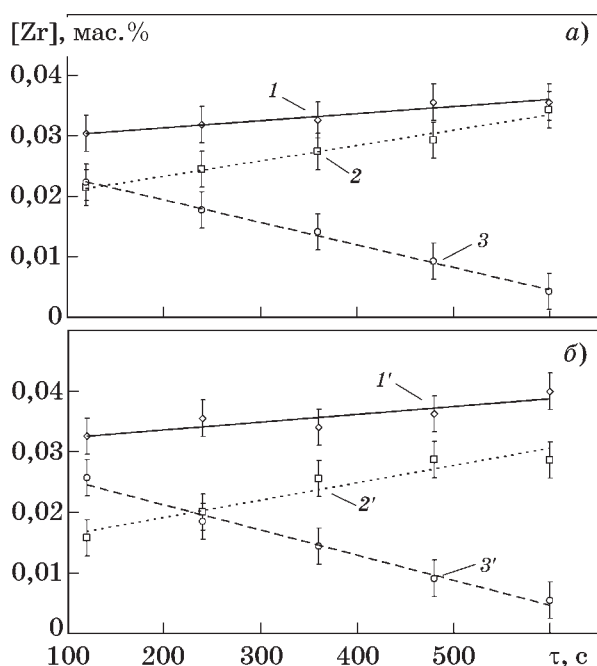
плав НЧТФ ZrO₂ при изотермической выдержке 120—600 с привело к снижению содержания [Sn] и значения α_{Sn} в сплавах ЖС32 и ЖС36 составили соответственно 11—18 и 12—17 отн.%. С учетом опытов без введения НЧТФ (см. фиг. 1) данные зависимости могут указывать на гетерофазное взаимодействие НЧТФ ZrO₂ с оловом в расплаве и их удаление в виде ансамблей. Во-вторых, обработка данных методом наименьших квадратов при описании их полиномиальной функцией (для сплава ЖС32 $[\text{Sn}] = 0,0370 - 2,99 \cdot 10^{-5}\tau + 4,49 \cdot 10^{-8}\tau^2$ и для сплава ЖС36 $[\text{Sn}] = 0,0417 - 3,91 \cdot 10^{-5}\tau + 5,63 \cdot 10^{-8}\tau^2$) показала наличие экстремума, что может служить доказательством возможных процессов десорбции ПАВ—Sn. Из сравнения полученных данных следует, что в жаропрочных сплавах при плавках в лабораторных условиях наблюдается более интенсивное удаление олова без введения НЧТФ по сравнению с двойными сплавами [16]. Кроме того, степень удаления олова имеет наибольшие значения на начальных этапах плавки. Это указывает на влияние легирующих элементов при длительных выдержках на изменение структуры ансамблей и десорбции олова с поверхности наночастиц. В связи с этим рас-

смотрели раскислительную способность легирующих элементов в данных сплавах.

Согласно литературным данным в системах Ni-Al, Ni-Ti, Ni-La, Ni-Y и Ni-C при содержании легирующих элементов, сопоставимых с их содержанием в жаропрочных сплавах (см. таблицу), данные элементы могут обладать большей раскислительной способностью по сравнению с цирконием в системе Ni-Zr [24—27]. Поэтому рассмотрели возможность восстановления циркония из оксида циркония данными элементами по реакции $\text{ZrO}_2 + [\text{R}] = [\text{Zr}] + \text{R}_x\text{O}_y$ (где R = Al, C, Ti, La и Y) [24—29], принимая при этом во внимание образование таких соединений, как ZrC. С учетом литературных данных [24—29] об изменении энергий Гиббса реакций восстановления и об активностях раскислителей в указанных системах преобладающими реакциями восстановления предположительно являются реакции с лантаном и углеродом. Таким образом, после введения НЧТФ ZrO₂ в жаропрочные сплавы возможно частичное или полное восстановление циркония из ZrO₂, что приведет к изменению структуры ансамблей, десорбции олова и его обратному переходу в расплав (см. фиг. 1).

С применением метода АЭС-ИСП определили содержания разных форм циркония [30]: в виде «легко-» и «трудновскрываемых» соединений. При этом предположили, что «легковскрываемые» соединения — либо цирконий, растворенный в металле, либо неоксидные включения, а его «трудновскрываемые» соединения — это цирконий в виде ZrO₂ или в составе сложных оксидов. При анализе учитывалось возможное влияние на определение циркония как основных легирующих компонентов (Cr, Ti, Al, Mo, Nb, Ta, W), так и микролегирующих добавок и примесей (Si, Fe, Mg, B, Sn). Исследовано влияние матричных элементов на аналитические сигналы металлов. При изучении взаимных влияний определяемых элементов установлено, что при содержании элементов на уровне 0,1—10 ppm данные влияния не проявляются. Для ускорения разложения проб использовали современные системы: СВЧ-минерализатор «Минотавр-2» и микроволновую систему MARS 5. Автоклавное растворение с использованием модуля MARS 5 оказалось наиболее эффективным.

Анализ результатов, представленных на фиг. 2, показал, что, во-первых, при исходном



Фиг. 2. Изменение содержания циркония в сплавах ЖС32 (а) и ЖС36 (б) в зависимости от длительности изотермической выдержки: 1, 1' — цирконий, удалившийся из металла на границы раздела фаз; 2, 2' — цирконий в металле в виде «легковскрываемых» соединений; 3, 3' — цирконий в металле в виде «трудновскрываемых» соединений

содержании циркония в металле 0,074 мас. % (в форме ZrO_2) его количество, удалившееся предположительно в виде ансамблей из металла на границу раздела фаз $Me/(огнеупор, шлак, газ)$, в обоих сплавах составляет в среднем 50 отн. %. Во-вторых, длительность изотермической выдержки в ВИП не оказывает существенного влияния на долю удаленного из металла циркония (см. кр. 1 и 1' на фиг. 2). В-третьих, наблюдается существенное изменение состава неудалившихся частиц. Уже при минимальной выдержке в 120 с соотношение содержаний циркония в виде легко- и трудновскрываемых соединений составляет 1:1 (сплав ЖС32) и 1:1,5 (сплав ЖС36), что указывает на влияние легирующих элементов сплава и на изменение состава оксидных частиц даже при незначительных выдержках. При длительных выдержках в 600 с количество легкоискрываемых соединений составляет 89 отн. % в сплаве ЖС32 и 84 отн. % в сплаве ЖС36, что подтверждает данные литературного анализа восстановления оксида циркония элементами расплава.

Все это еще раз указывает, что наночастицы, обладающие избыточной поверхност-

ной энергией, будут взаимодействовать с элементами расплава, приводя к изменению состава включений и к десорбции олова с поверхности наночастиц. Из сравнения данных по изменению содержания олова и циркония следует, что содержание олова возрастает с увеличением длительности выдержки, а доля удалившегося циркония остается неизменной. Это позволяет предположить, что в результате взаимодействия оксида циркония с элементами расплава могут образовываться сложные шпинелевидные соединения, которые остаются на границе раздела фаз (например, в шлаковой фазе), а олово после десорбции переходит в расплав. Поэтому для достижения наибольшего влияния наночастиц необходимо, чтобы момент их введения в жидкий металл соответствовал минимальному значению времени выдержки до кристаллизации.

Сравнили значения степени удаления олова с результатами, полученными для модельных двойных [16] и многокомпонентных [22] никелевых расплавов, для которых экспериментальные значения получены по описанной выше методике и с использованием аналогичных НЧТФ ZrO_2 ($d_{cp} = 55$ нм). Средние значения степени удаления олова после введения НЧТФ составили: в системе² $Ni-Sn(0,0460)$ — 17 отн. %; в углеродистом сплаве I ($Ni-Co(9)-Cr(5)-Mo(1)-W(8,5)-Re(4)-C(0,17)-Sn(0,0532)$) — 21 отн. % и в безуглеродистом сплаве II ($Ni-Co(9)-Cr(4)-Mo(1)-W(11,6)-Re(2)-Sn(0,0487)$) — 23 отн. %. При этом стоит отметить, что в системе $Ni-Sn$ и сплаве II не наблюдалось существенного изменения степени удаления олова при увеличении длительности изотермической выдержки расплава. В сплаве I, как и в сплавах ЖС32 и ЖС36, отмечено уменьшение значений α_{Sn} при длительных временах выдержки (27 и 16 отн. % при 240 и 1200 с соответственно [22]). Это еще раз доказывает влияние элементов расплава на изменение структуры ансамблей и десорбции олова с поверхности наночастиц.

Таким образом, в лабораторных условиях доказано удаление олова из модельных жаропрочных сплавов ЖС32 и ЖС36 и показано, что на степень удаления значительное влияние оказывает длительность взаи-

²Содержание компонентов сплавов приведенных систем в мас. %.

модействия НЧТФ с вредными примесями и элементами расплава. Удаление ПЦМ (Sn) происходит в результате образования ансамблей, их перераспределения в расплаве под влиянием сил гидродинамической и адсорбционной природы, перехода в шлаковую фазу или взаимодействия с огнеупорным материалом при возможном обратном переходе ансамблей и олова в расплав.

Выводы. 1. Изучено гетерофазное взаимодействие наноразмерных частиц тугоплавкой фазы (НЧТФ) ZrO_2 ($d_{cp} = 55$ нм) с оловом в модельных жаропрочных никелевых сплавах ЖС32 и ЖС36 и экспериментально подтверждена высказанная ранее гипотеза об адсорбционном механизме взаимодействия НЧТФ с примесями цветных металлов (ПЦМ), проявляющих поверхностно-активные свойства в расплавах никеля.

2. В лабораторных условиях исследовали кинетику рафинирования модельных сплавов ЖС32 + Sn(0,0385 мас.%) и ЖС36 + Sn(0,0428 мас.%) и показали, что значения степени удаления олова составили от 11 до 18 отн.% в зависимости от длительности изотермической выдержки после введения НЧТФ. Показали, что, удаление ПЦМ происходило в результате образования ансамблей и их удаления на границу раздела фаз Ме/(огнеупор, шлак, газ).

3. С применением метода АЭС-ИСП (атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой) определили содержания разных форм циркония после введения НЧТФ ZrO_2 в расплав (циркония в виде «легко-» и «трудновскрываемых» соединений). Показали, что доля «легковскрываемых» соединений возрастает с увеличением длительности изотермической выдержки расплава до 84—89 отн.%. Это связали с влиянием легирующих элементов сплава на изменение состава оксидных наночастиц.

4. Полученные результаты могут быть использованы в дальнейшем для исследования взаимодействия НЧТФ с вредными примесями ПАВ-ПЦМ в жаропрочных и специальных сплавах, а также для изучения процессов рафинирования и модифицирования данных сплавов с использованием наноразмерных порошков.

Авторы благодарят В.Т. Бурцева, А.В. Самохина и В.А. Волченкову за помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алымов, М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов / М.И. Алымов. — М. : Наука, 2007. 167 с.
2. Полухин, В.А. Моделирование разупорядоченных и наноструктурированных фаз / В.А. Полухин, Н.А. Ватолин. — Екатеринбург : Институт металлургии УрО РАН, 2011. 462 с.
3. Аржавитин, В.М. Исследование влияния легирования наноструктурными оксидами ZrO_2 на свойства стали X18N10T / В.М. Аржавитин, Б.В. Борц, А.Ф. Ванжа, И.М. Короткова, В.И. Сытин // *Вопр. атом. науки и техники*. 2013. №5(87). С.58—62.
4. Аксенова, С.И. Усталость аустенитной стали, модифицированной оксидами циркония и иттрия / С.И. Аксенова, Б.В. Борц, И.М. Короткова, А.В. Пахомов, В.И. Соколенко // *Вопр. атом. науки и техники*. 2016. №1(101). С.160—166.
5. Вдовин, К.Н. Модифицирование отливок из высокомарганцевой стали карбонитридом титана / К.Н. Вдовин, Н.А. Феоктистов, Д.А. Горленко, О.А. Никитенко, Д.Д. Хамидулина // *Изв. вузов. Чер. металлургия*. 2019. Т.62. №3. С.188—194.
6. Зыкова, А.П. Влияние модифицирования ультрадисперсными порошками оксидов тугоплавких металлов и криолита на структуру, механические свойства и разрушение чугуна СЧ25 / А.П. Зыкова, Д.В. Лычагин, А.В. Чумаевский, И.А. Курзина, М.Ю. Новомейский // *Изв. вузов. Чер. металлургия*. 2014. Т.57. №11. С.37—42.
7. Zhu, R. Study on the influence of nano-SiC on the structure and properties of nodular cast iron / R. Zhu, Y. Su, X. Qin // *IOP Conf. Ser. : Mater. Sci. Eng.* 2017. V.250. P.1—8 Art. 012051.
8. Рудницкий, Ф.И. Модифицирование чугунов ультрадисперсными добавками / Ф.И. Рудницкий, С.А. Куликов // *Литье и металлургия*. 2017. №1(86). С.11—15.
9. Cherepanov, A.N. Modifying structure and properties of nickel alloys by nanostructured composite powders / A.N. Cherepanov, V.E. Ovcharenko, G. Liu, L. Cao // *Thermophys. Aeromechan.* 2015. V.22. №1. P.127—132.
10. Черепанов, А.Н. Влияние наноструктурированных композиционных порошков на структуру и прочностные свойства жаропрочного сплава Inconel 718 / А.Н. Черепанов, В.Е. Овчаренко // *ФММ*. 2015. Т.116. №12. С.1339—1344.
11. Tiparti, D. Understanding the effects of $CoAl_2O_4$ inoculant additions on microstructure in additively manufactured Inconel 718 processed via selective laser melting / D. Tiparti, I.-T. Ho, K.-C. Chang, T.-H. Hsu, A.-C. Yeh, S. Tin // *Met. Mater. Trans. A*. 2021. V.52A. P.2630—2641.
12. Ho, I.-T. Insight to agglomeration and chemical reactions of $CoAl_2O_4$ inoculants in IN718 processed by selective laser melting / I.-T. Ho, K.-C. Chang, D. Tiparti, A.-C. Yeh, S. Tin // *J. Alloys Comp.* 2021. V.883. P.1—13. Art.160753.
13. Грекова, М.В. Комплексное модифицирование многокомпонентных сплавов / М.В. Грекова, А.В. Калинин, Е.А. Джур, Т.В. Носова // *Космічна наука і технологія*. 2019. Т.25. №3. С.25—31.
14. 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.
15. *Anuchkin, S.N.* Interaction of alumina and aluminomagnesium spinel nanoparticles with sulfur in model iron melts / S.N. Anuchkin, V.T. Burtsev, A.V. Samokhin // Russian Metallurgy (Metally). 2016. №1. P.4—11.
16. *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.
17. *Соколов, Г.Н.* Механизм влияния ультрадисперсных тугоплавких компонентов, содержащихся в сварочных материалах, на формирование структуры наплавленного металла / Г.Н. Соколов, В.И. Лысак, И.В. Зорин, А.А. Артемьев, Ю.Н. Дубцов, А.А. Антонов, С.К. Елсуков // Изв. Волгоград. гос. техн. ун-та. 2016. №9 (188). С.116—120.
18. *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.
19. *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.
20. *Nogi, K.* Surface tension of liquid Fe-(Cu, Sn, Cr) and Ni-(Cu, Sn) binary alloys / K. Nogi, W.B. Chung, A. McLean, W.A. Miller // Mater. Trans. JIM. 1991. V.32. №2. P.164—168.
21. *Ниженко, В.И.* Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов : справочник / В.И. Ниженко, Л.И. Флока. — М. : Металлургия, 1981. 208 с.
22. *Anuchkin, S.N.* Interaction of exogenous zirconia nanoparticles with tin in model complex nickel alloys / S.N. Anuchkin, A.V. Samokhin // Russian Metallurgy (Metally). 2019. №1. P.63—67.
23. *Глебовский, В.Г.* Плавка металлов и сплавов во взвешенном состоянии / В.Г. Глебовский, В.Т. Бурцев. — М. : Металлургия, 1974. 176 с.
24. *Куликов, И.С.* Раскисление металлов / И.С. Куликов. — М. : Металлургия, 1975. 504 с.
25. *Aleksandrov, A.A.* Effect of zirconium on the oxygen solubility in liquid nickel and Ni-Fe melts / A.A. Aleksandrov, V.Ya. Dashevskii // Russian Metallurgy (Metally). 2016. №9. P.832—838.
26. *Ishii, F.* Equilibrium between yttrium and oxygen in liquid iron and nickel / F. Ishii, S. Banya // ISIJ International. 1995. V.35. №3. P.280—285.
27. *Dashevskiy, V.Ya.* Deoxidation equilibrium of zirconium in the iron-nickel melts / V.Ya. Dashevskiy, A.A. Aleksandrov, A.G. Kanevskiy, L.I. Leont'ev // ISIJ International. 2013. V.53. №7. P.1120—1124.
28. *Туркдоган, Е.Т.* Физическая химия высокотемпературных процессов / Е.Т. Туркдоган. — М. : Металлургия, 1985. 344 с.
29. *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 zeleza, 1979. 110 с.
30. *Anuchkin, S.N.* Investigation of the zirconium forms in nickel melts containing exogenous refractory oxide nanophases / S.N. Anuchkin, E.K. Kazenas, V.A. Volchenkova, N.A. Andreeva, T.N. Penkina // Inorgan. Mater. : Appl. Res. 2018. V.9. №3. P.546—550.

УДК 661.61:669.85/86

КРИТИЧЕСКИЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА В МАГНИТНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ ($x = 0,2; 0,4$)¹

©2023 г. С.А. Лаченков^{1*}, В.А. Власенко^{2*}, В.М. Кириллова^{1*},
В.А. Дементьев^{1*}, В.В. Сдобырев^{1*}

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

^{2*}ФГБУН Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва

Поступила в редакцию 30 ноября 2022 г.

После доработки 19 декабря 2022 г. принята к публикации 23 декабря 2022 г.

На основе соединения $\text{DyRh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ посредством частичного замещения диспрозия (Dy) эрбием (Er) синтезированы бориды родия составов $\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ и $\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ со структурой типа LuRu_4B_4 . Для этих соединений исследованы зависимости $\chi^{-1}(T)$, $M(B)$ и $B_{c2}(T)$. Установлено, что соединения $\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ и $\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ являются магнитными сверхпроводниками с критической температурой $T_c \approx 5,1$ и $5,8$ К соответственно; при $T \approx 3$ К магнитная подсистема этих соединений переходит в антиферромагнитное состояние. На основе измерений магнитного момента от поля ($M(B)$) для образцов соединений $\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ и $\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$, с использованием модели Бина получены зависимости от поля критической плотности тока $j_c(B)$ и приведенной силы пиннинга $f_p(h)$. Величина j_c у исследованных образцов не превышала 400 А/см^2 при $T \approx 2$ К. Установлено, что в случае магнитных сверхпроводников с антиферромагнитным упорядочением ($\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ и $\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$) при $h > 0,4$ наблюдается существенное отклонение от закона подобия.

Ключевые слова: сверхпроводимость; магнитные сверхпроводники; магнитные свойства; антиферромагнетизм; ферромагнетизм; критическая плотность тока; модель Бина; сила пиннинга; центры пиннинга; закон подобия.

Проблема взаимовлияния сверхпроводимости и магнетизма в своем развитии прошла сложный путь от первоначального отрицания самой возможности сосуществования этих двух кооперативных явлений в одном и том же веществе [1] до систематического изучения новых химических соединений, сочетающих одновременно магнитные и сверхпроводящие свойства [2]. Эти вещества получили название — магнитные сверхпроводники.

К магнитным сверхпроводникам относятся некоторые сложные бориды родия с общей химической формулой RRh_4B_4 , где R — редкоземельный металл. У таких соединений в зависимости от входящего в их состав редкоземельного элемента наряду со сверхпро-

водящей системой может быть сформирована магнитная подсистема [3, 4]. Оказалось, что кристаллическая структура типа LuRu_4B_4 наиболее благоприятна для формирования сложных боридов RRh_4B_4 , сочетающих сверхпроводимость и магнетизм в пределах одного фазового состояния. Соединения RRh_4B_4 с такой структурой могут быть получены либо обычной аргонно-дуговой плавкой при частичном замещении родия (Rh) рутением (Ru), либо синтезом при высоком давлении (~8 ГПа) в условиях квазигидростатического сжатия [5].

Магнитная подсистема соединения RRh_4B_4 влияет на его сверхпроводящую систему, приводя к ряду аномалий: нарушению параболического хода кривой верхнего критического магнитного поля ($B_{c2}(T)$); парамагнитному эффекту Мейснера; отклонению величины энергетической щели $\Delta(0)$ от значений, предсказываемых теорией БКШ (Бардин, Купер, Шриффер), и др. [6].

¹Работа выполнена по государственному заданию № 007-00715-22-00 и № 0023-2019-0005. Измерения проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИАН.

Известно, что критическая плотность тока сверхпроводников j_c — одна из важнейших характеристик сверхпроводимости, которая является структурно-чувствительной величиной [7, 8]. Для достижения высоких значений j_c в сверхпроводнике должна быть сформирована система центров пиннинга, т.е. областей, за которые могут закрепляться вихри Абрикосова. В качестве центров пиннинга могут выступать дефекты, межзеренные границы, неоднородности.

До недавнего времени проблема критической плотности токов магнитных сверхпроводников была слабо разработана. Однако этот вопрос стал особенно актуальным с появлением сведений о том, что магнитная подсистема может влиять на критическую плотность тока магнитных сверхпроводников и даже формировать дополнительные центры пиннинга [9].

В работе [10] на примере сложного борида $\text{HoRh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$, сверхпроводимость которого существует на фоне ферромагнетизма, при исследовании приведенной силы пиннинга j_p установлено существенное ее отклонение от закона подобия при $h > 0,2$, где h — величина приведенного магнитного поля.

Настоящая работа — продолжение исследования критической плотности токов j_c в сложных боридах родия. В качестве объектов исследования выбраны магнитные сверхпроводники системы Dy-Er-Rh-Ru-B, сверхпроводящее состояние которых сосуществует с антиферромагнетизмом магнитной подсистемы.

Материалы и методика эксперимента. Сложные бориды родия синтезировали из смеси порошков эрбия, диспрозия, родия, рутения и бора с чистотой не хуже 99,93%. Размер частиц порошка не превышал 40 мкм. Необходимые порошки, взятые в требуемых количествах, тщательно перемешивались в агатовой ступке с добавлением ацетона и затем из них прессовали цилиндры. Синтез проводился прямым сплавлением исходных компонентов в контролируемой аргоновой среде под давлением. Рентгенографические исследования образцов выполнены на дифрактометре ДРОН 3М при отфильтрованном CuK_α -излучении. Температурные зависимости намагниченности и магнитного момента образцов были измерены на универсальном приборе PPMS-9 фирмы Quantum Design.

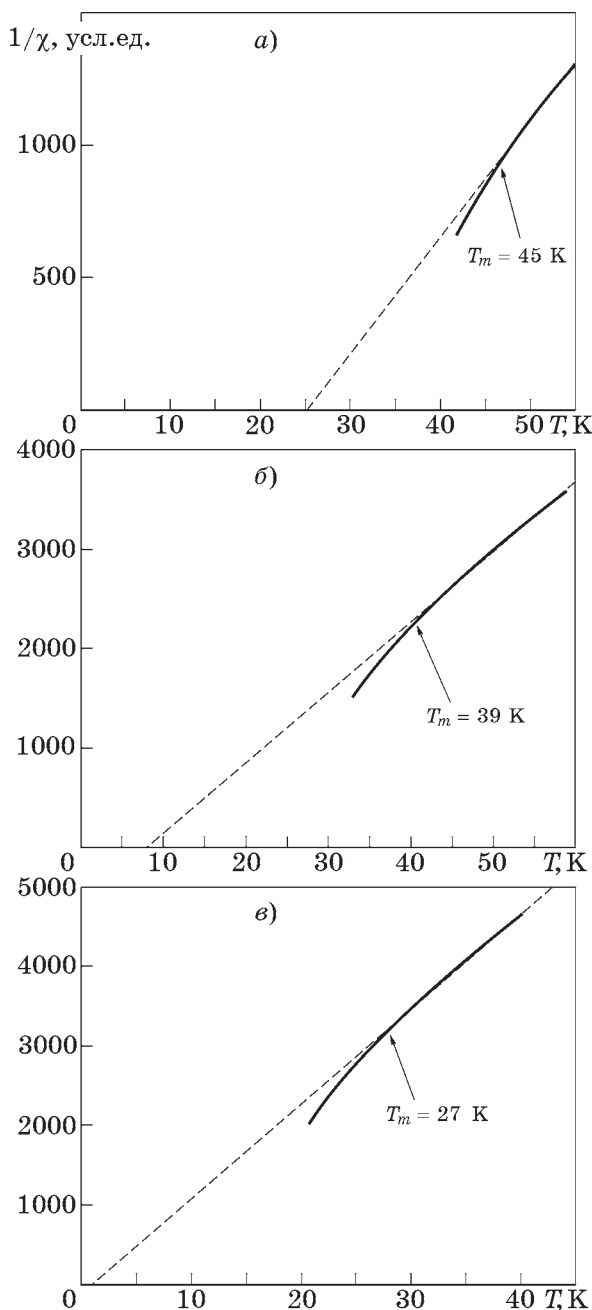
Оценка критической плотности тока сверхпроводящих соединений выполнена в приближении модели Бина [11, 12] на основе данных, полученных при измерении магнитного момента $M(B)$ на цилиндрических образцах диаметром 3 и длиной 4 мм. Для цилиндрических образцов значение плотности критического тока можно получить из соотношения $j_c(B) = 30\Delta M/D$, где D — диаметр цилиндра; ΔM — ширина петли гистерезиса.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Ранее в работе [5] было синтезировано и исследовано соединение $\text{DyRh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$, в котором при температуре $T \approx 45$ К установлен переход в ферромагнитное состояние; при $T \approx 4,5$ К произошел переход в сверхпроводящее состояние с сохранением ферромагнитного, а при $T \approx 2,8$ К магнитная подсистема перешла из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние с сохранением сверхпроводимости.

При исследовании температурной зависимости верхнего критического поля ($B_{c2}(T)$) соединения $\text{DyRh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ выявлен перегиб кривой при $T \approx 3$ К, связанный с антиферромагнитным упорядочением.

В настоящей работе на базе соединения $\text{DyRh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ синтезировали твердые растворы замещения составов $\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ ($T_c \approx 5,1$ К) и $\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ ($T_c \approx 5,8$ К) со структурой типа LuRu_4B_4 по методике, изложенной выше. Можно предположить, что при замещении диспрозия (Dy) эрбием (Er) в соединении $\text{DyRh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ магнитная подсистема сохраняется, но несколько трансформируется. Это предположение подтверждено исследованиями температурных зависимостей обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$, представленных на фиг. 1, согласно которым для соединений $\text{DyRh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$, $\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ и $\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ начало ферромагнитного упорядочения магнитной подсистемы смещается в сторону более низких температур по мере увеличения содержания эрбия в твердом растворе.

На фиг. 2 приведены графики зависимости $B_{c2}(T)$, построенные для соединений $\text{DyRh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$, $\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ и $\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$. Из данных работы [5] известно, что отклонение кривой $B_{c2}(T)$ от параболического хода и ее перегиб при температуре ~ 3 К связаны с антиферромагнитным упорядочением в соединении $\text{DyRh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$. Подобный ход кривых $B_{c2}(T)$ наблюдался и

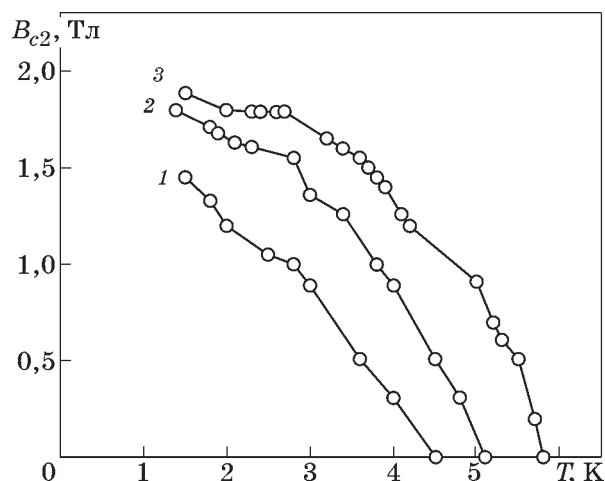


Фиг. 1. Зависимость обратной магнитной восприимчивости ($1/\chi$) от температуры для боридов родия: а — $\text{DyRh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$; б — $\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$; в — $\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$; T_m — температура магнитного перехода

для соединений $\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ и $\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$.

Из анализа кривых, представленных на фиг. 1 и 2, следует, что магнитная подсистема соединений $\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ и $\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ аналогична магнитной подсистеме борида $\text{DyRh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$, но несколько трансформирована.

При анализе магнитных свойств соединений $\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ и



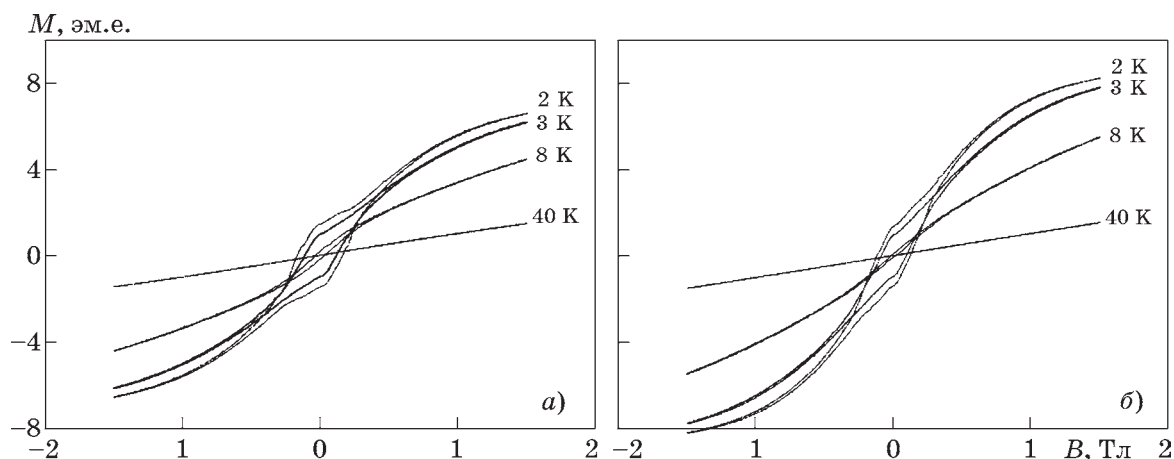
Фиг. 2. Зависимость верхнего критического поля от температуры ($B_{c2}(T)$) для магнитных сверхпроводников: 1 — $\text{DyRh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$; 2 — $\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$; 3 — $\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$

$\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}$ можно воспользоваться известной моделью [13], согласно которой магнитные ионы соединения будучи локализованы в узлах решетки могут взаимодействовать между собой, приводя к упорядоченному состоянию. В случае боридов родия RRh_4B_4 со структурой типа LuRu_4B_4 характер взаимодействия ионов существенно зависит от конкретного редкоземельного металла R и может приводить как к ферромагнитному, так и антиферромагнитному упорядочению магнитной подсистемы.

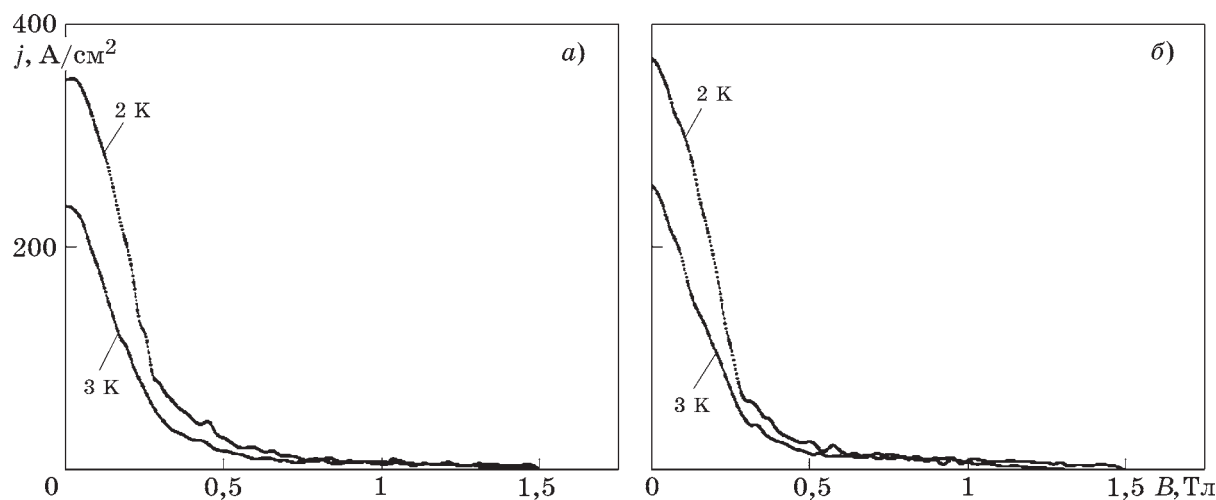
Для соединений $\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ и $\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ исследованы зависимости магнитного момента от поля ($M(B)$) при температурах 2; 3; 8 и 40 К. Результаты представлены на фиг. 3, а, б.

Из приведенных на фиг. 3, а, б графиков следует, что при $T \approx 40$ К образцы соединений $\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ и $\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ находятся в парамагнитном состоянии, тогда как при $T \approx 8$ К замечен гистерезис, связанный с ферромагнитным упорядочением. При температурах 3 и 2 К формирование петель гистерезиса происходит под влиянием как сверхпроводящей системы, так и магнитной подсистемы, но вклад последней мал. Поэтому при расчете критической плотности тока можно исходить из установленных петель гистерезиса и воспользоваться моделью Бина [11, 12].

Зависимости значений критической плотности токов от магнитного поля для соединений $\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ и $\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ приведены на фиг. 4, а, б. Видно, что значе-



Фиг. 3. Зависимости магнитного момента от поля ($M(B)$) для соединений $\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ (а) и $\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ (б)



Фиг. 4. Плотность критического тока для соединений $\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ (а) и $\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ (б) при температурах $T = 2$ и 3 К

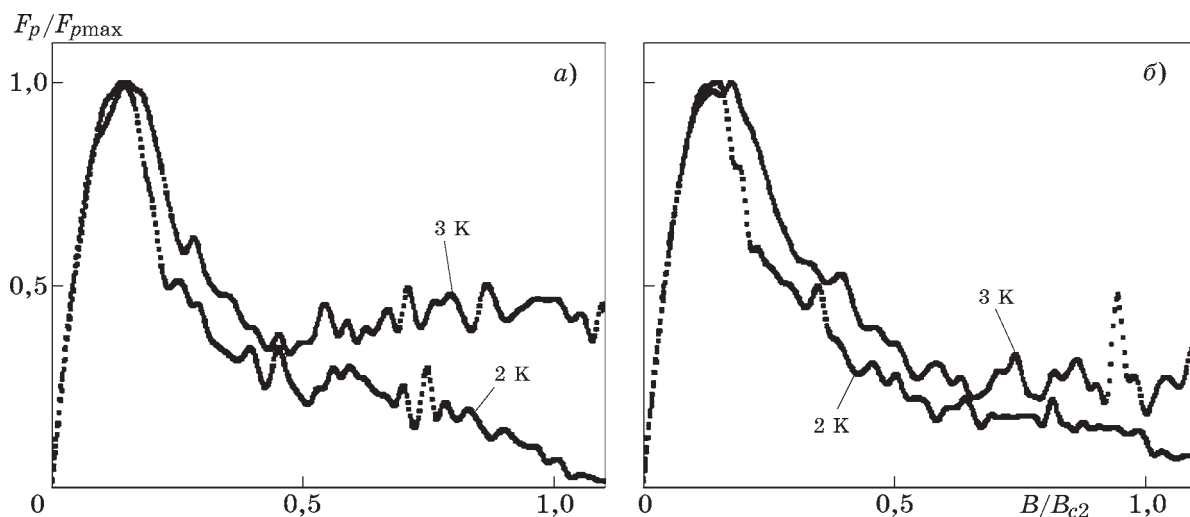
ния j_c соединений невысоки: до 400 A/cm^2 при $T \approx 2 \text{ K}$. Согласно теории [8] предельная величина критической плотности токов сверхпроводников существенно связана с их критической температурой T_c , поскольку $j_c \sim \Delta$ (Δ — величина энергетической щели), а $\Delta \sim T_c$. Как отмечалось выше, у соединений $\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ и $\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ значения T_c небольшие (менее 6 K). В то же время для достижения предельных величин критической плотности токов сверхпроводников 2-го рода должна быть сформирована система центров пиннинга, которая будет закреплять вихри Абрикосова. Способность таких центров фиксировать вихревые нити зависит от силы пиннинга, которая является структурно-чувствительным параметром. Согласно теории [7, 8] величина силы пиннинга может быть рассчитана из соотношения:

$$F_p = j_c B,$$

где j_c — плотность критического тока; B — величина приложенного внешнего магнитного поля.

Известно, что в качестве центров пиннинга могут быть межзеренные границы, дислокации, точечные дефекты, а также мелкодисперсные примесные фазы [7, 8]. В случае магнитных сверхпроводников в качестве таких центров могут выступать «магнитные области» [9]. Магнитные центры пиннинга могут формироваться как вблизи нескомпенсированных отдельных магнитных ионов, так и на базе их скоплений. В нашем случае магнитными дефектами (дополнительными центрами пиннинга) могут служить упомянутые магнитные ионы соединения, локализованные в узлах решетки.

На основе данных по $j_c(B)$, представленных на фиг. 4, рассчитана приведенная сила пиннинга ($f_p = F_p/F_{p\text{max}}$) и построены зависимости $f_p(h)$, где $h = B/B_{c2}$ — величина приве-



Фиг. 5. Зависимости приведенной силы пиннинга от приведенного магнитного поля при температурах $T = 2$ и 3 К для сверхпроводников $\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ (а), $\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ (б)

денного поля. На фиг. 5 показаны зависимости приведенной силы пиннинга от величины приведенного поля для соединений $\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ и $\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$.

Согласно теории [14, 15] для приведенной силы пиннинга выполняется закон «подобия», т.е. все зависимости f_p нормируются в единую кривую и могут быть рассчитаны по формуле:

$$f_p \sim (h)^p(1-h)^q.$$

Значения параметров p и q зависят от характера центров пиннинга: точечные, двухмерные или объемные. Отметим, что теоретически описаны шесть основных функций $f(h)$, каждая из которых соответствует определенному механизму пиннинга [16].

Из приведенного на фиг. 5 следует, что в случае соединений $\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ и $\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ закон подобия выполняется, по крайней мере, до $h = 0,4$, причем более точно для образца соединения $\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$. Если сравнить эти данные с ранее опубликованными в [10] для соединения $\text{HoRh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$, то можно отметить, что в случае борида с гольмием закон подобия справедлив только при $h < 0,2$.

Из изложенного следует, что закон подобия, который, как правило, выполняется для обычных сверхпроводников, в случае магнитных сверхпроводников нарушается, что связано с дополнительным вкладом в пиннинг магнитных дефектов. Важно, что отклонение от закона подобия в большей степени проявляется в случае соединения $\text{HoRh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$, у которого магнитная под-

система находится в ферромагнитном состоянии, тогда как для боридов $\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ и $\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ характерна антиферромагнитно упорядоченная магнитная подсистема.

Выводы. 1. На основе соединения $\text{DyRh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ посредством частичного замещения диспрозия эрбием синтезированы два новых магнитных сверхпроводника: $\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ ($T_c \approx 5,1$ К) и $\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ ($T_c \approx 5,8$ К) с антиферромагнитным упорядочением при $T \approx 3$ К.

2. Исходя из модели Бина, по кривым зависимости магнитного момента от поля ($M(B)$) для соединений $\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ и $\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ рассчитаны зависимости критической плотности тока $j_c(B)$, а также приведенной силы пиннинга $f_p = F_p/F_{p\max}$ от величины приведенного поля $h = B/B_{c2}$. Для исследованных материалов величина критической плотности тока j_c не превышала 400 А/см^2 (при $T \approx 2$ К).

3. Установлено, что отклонение от закона подобия в случае сверхпроводящих боридов $\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ и $\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ наиболее заметно проявляется при $h > 0,4$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гинзбург, В.Л. О ферромагнитных сверхпроводниках / В.Л. Гинзбург // ЖЭТФ. 1956. Т.31. В.2. С.202—210.
2. Буздин, А.И. Магнитные сверхпроводники / А.И. Буздин, Л.Н. Булаевский, М.Л. Кулич, С.В. Панюков // УФН. 1984. Т.144. В.4. С.597—641.
3. Chevrel, R. Sur de nouvelles phases sulfurées ternaires du molybdène / R. Chevrel, M. Sergent, J. Prigent // Solid State Chem. 1971. V.3. №4. P.515—519.

4. *Matthias, B.T.* High-temperature superconductors, the first ternary system / B.T. Matthias, M. Marezio, E. Corenzwit, A.S. Cooper, H.E. Barz // *Science*. 1972. V.175. №4029. P.1465, 1466.
5. *Бурханов, Г.С.* Влияние магнитной подсистемы на усиление сверхпроводимости в тройных бориды родия / Г.С. Бурханов, С.А. Лаченков, Е.П. Хлыбов // *ДАН*. 2011. Т.438. №5. С.619—622. — (*Burkhanov G.S., Lachenkov S.A., Khlybov E.P.* Effect of the magnetic subsystem on the rise of superconductivity in ternary rhodium borides // *Doklady Physics*. 2011. V.56. №6. P.334—337. DOI : 10.1134/S1028335811060061.)
6. *Бурханов, Г.С.* Особенности фазовых переходов магнитного сверхпроводника $Dy_{0,8}Y_{0,2}Rh_4B_4$ / Г.С. Бурханов, С.А. Лаченков, Е.П. Хлыбов // *Металлы*. 2010. №3. С.79—83. — (*Burkhanov G.S., Lachenkov S.A., Khlybov E.P.* Phase transitions in the magnetic superconductor $(Dy_{0,8}Y_{0,2})Rh_4B_4$ // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2010. №5. P.437—441. DOI : 10.1134/S0036029510050149).
7. *Буккель, В.* Сверхпроводимость / В. Буккель. — М. : Мир. 1975. С.366. — (*Buckel W.* *Supraleitung Grundlagen und Anwendungen*, Weinheim : Physic. 1972. 305 p.)
8. *Шмидт, В.В.* Введение в физику сверхпроводников / В.В. Шмидт. — М. : МЦНМО, 2000. 402 с.
9. *Jung, S.-G.* Enhanced critical current density in the pressure-induced magnetic state of the high-temperature superconductor FeSe / S.-G. Jung, J.-H. Kang, E. Park [et al.] // *Sci. Rep.* 2015. V.5. Art.16385.
10. *Бурханов, Г.С.* Особенности магнитных свойств и критических токов сверхпроводящих боридов родия YRh_4B_4 и $HoRh_{3,8}Ru_{0,2}B_4$ / Г.С. Бурханов, С.А. Лаченков, В.А. Власенко, Е.П. Хлыбов, С.Ю. Гаврилкин // *Неорган. материалы*. 2021. Т.57. №7. С.720—726. DOI : 10.31857/S0002337X21070022. — (*Burkhanov G.S., Lachenkov S.A., Vlasenko V.A., Khlybov E.P., Gavrillkin S.Yu.* Magnetic properties and critical currents of the superconducting rhodium borides YRh_4B_4 and $HoRh_{3,8}Ru_{0,2}B_4$ // *Inorg. Mater.* 2021. V.57. №7. P.687—692. DOI : 10.1134/S0020168521070025.)
11. *Bean, C.P.* Magnetization of hard superconductors / C.P. Bean // *Phys. Rev. Lett.* 1962. V.8. P.250—253.
12. *Bean, C.P.* Magnetization of high-field superconductors / C.P. Bean // *Rev. Mod. Phys.* 1964. V.36. P.31—39.
13. *Ашкрофт, Н.* Физика твердого тела : в 2 т. Т.2. / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. — М. : Мир, 1979. 422 с. — (*Ashcroft N., Mermin N.* *Solid State Physics*. New York : Holt Rinehart and Winston. 1976. 826 p.)
14. *Edward, J.K.* Scaling laws for flux pinning in hard superconductors / J.K. Edward // *J. Appl. Phys.* 1973. V.44. P.1360—1370.
15. *Dew-Hughes, D.* Flux pinning mechanisms in type II superconductors / D. Dew-Hughes // *Philos. Mag.* 1974. V.30. P.293—305.
16. *Michael, R.* Pinning force-scaling analysis of Fe-based high- T_c superconductors / R. Michael, M.R. Koblishka, M. Muralidhar // *Intern. J. Modern Phys. B*. 2016. V.30. №32. Art.1630017.

УДК 621.793.18

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ TiN-Cu НА ПРИНЦИПЕ СОПРЯЖЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ИСПАРЕНИЯ, МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ И РАСПЫЛЕНИЯ ИОННЫМ ПУЧКОМ¹

©2023 г. А.П. Семенов, Д.Б.-Д. Цыренов, И.А. Семенова

Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ
E-mail: alexandersemenov2018@mail.ru; dmitriyzak@mail.ru; irene_sen@mail.ru

Поступила в редакцию 30 ноября 2022 г.

После доработки 22 декабря 2022 г. принята к публикации 27 декабря 2022 г.

Получены сверхтвердые композитные покрытия TiN-Cu, синтез которых основан на принципе сопряжения режимов работы вакуумно-дугового испарителя, планарного магнетрона и плазменного источника ионов. Строение, структура и свойства композитных покрытий TiN-Cu не зависят от типа гибридных методов их синтеза. Показано, что покрытия имеют характерную однородную глобулярную структуру с размерами кристаллитов в пределах 20—50 нм и текстурируются по плоскости (111). Медь не образует собственной кристаллической фазы и не находится в кристаллической решетке других фаз, расположена на границах кристаллитов в аморфном, либо рентгеноаморфном состоянии. Содержание меди по всему профилю покрытий составляет 5—10 ат.%. Микротвердость покрытий 38—42 ГПа.

Ключевые слова: газоразрядная плазма; ионный пучок; ионное распыление; композитные покрытия; синтез; структура; строение; свойства.

Добавление меди при синтезе покрытий TiN позволяет получать композитные покрытия TiN-Cu с нанокристаллической структурой и высокими твердостью и пластичностью [1, 2]. При этом атомы меди в условиях их локализации с образованием слоя по границам кристаллитов TiN [1] блокируют рост столбчатой структуры кристаллитов TiN и приводят к наноструктурированию сверхтвердых покрытий TiN-Cu со средним размером зерен ~20 нм.

Такие композитные покрытия обладают рядом улучшенных физико-технических характеристик [2]: сверхтвердостью до 45 ГПа, низким коэффициентом трения 0,2, высокой адгезионной прочностью к металлической и твердосплавной подложкам >30 Н, повышенной степенью упругого восстановления <50%, высокой износостойкостью <2600 мкм³/(Н·м), высокой термической стабильностью до 1373 К,

увеличенной стойкостью к окислению до 1073 К. Определенный интерес представляет синтез композитных покрытий TiN-Cu путем инъекции паров меди в область синтеза TiN на основе сопряжения двух газоразрядных процессов: дугового испарения титана и магнетронного распыления меди в конструкции плазмохимического реактора [3] и реактивного магнетронного распыления титана в сочетании с распылением ионным пучком центрального медного анода магнетрона в газоразрядном устройстве на основе планарного магнетрона и плазменного ионного источника [4]. Причем продольная инъекция ионного пучка в магнетрон и распыление ионным пучком катода и центрального анода магнетрона влияют на зажигание аномального тлеющего разряда низкого давления <8·10⁻² Па в магнетроне. Экспериментально показана возможность снижения давления зажигания аномального тлеющего разряда воздействием на катод и центральный анод планарного магнетрона ускоренными ионами, инжестируемыми вдоль оси анодного электрода [5]. Доминирующими процессами

¹Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-08-00207_а) и государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, научная тема 0270-2021-0001.

зажигания аномального тлеющего разряда низкого давления ($<8 \cdot 10^{-2}$ Па) в магнетроне являются ионно-электронная эмиссия и распыление катода магнетрона ионным пучком. Продольная инжекция ионного пучка в магнетрон, сочетающая достоинства нового принципа построения газоразрядной техники выращивания покрытий в вакууме путем распыления электродов магнетрона плазменными ионами аномального тлеющего разряда и ионным пучком, существенно расширяет функциональные возможности магнетрона и позволяет принципиально улучшить его физико-технические характеристики [4–7]. Таким образом, сопряжение процессов испарения и ионного распыления потенциально открывает возможность контролируемого управления размерами кристаллитов TiN в наращиваемом покрытии.

В настоящей работе рассматривается синтез нанокompозитных покрытий TiN-Cu на принципе сопряжения процессов вакуумно-дугового испарения, магнетронного распыления и распыления ионным пучком.

Материал и методика эксперимента. Синтез композитных покрытий TiN-Cu проводили путем инжекции паров меди в область синтеза TiN на основе сопряжения газоразрядных процессов, дугового испарения титана и магнетронного распыления меди и реактивного магнетронного распыления титана в сочетании с распылением ионным пучком центрального медного анода магнетрона. Такие процессы потенциально открывают возможность контролируемого управления размерами кристаллитов в наращиваемом покрытии, что является крайне важным, поскольку наноструктура и, как следствие, микротвердость и трещиностойкость покрытий в определенной мере зависят от концентрации примесной компоненты — меди.

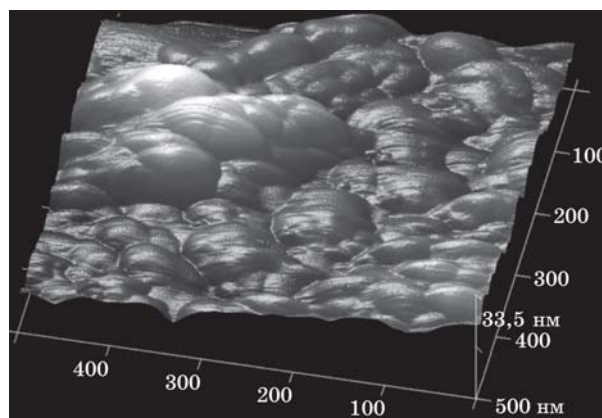
В качестве подложек использованы пластины шестигранные сменные типа 11114 (HNUM) ГОСТ 19068—80 из твердого сплава T15K6. Обычно применяются для проходных резцов и торцевых фрез.

Рентгенофазовый анализ покрытий осуществляли на дифрактометре Phaser 2D Bruker (CuK_α -излучение). Рентгеноспектральный микроанализ структуры покрытий исследовали с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6510LV JEOL (Япония) с системой микроанализа INCA Energy 350 (Oxford Instruments, Великобритания). Стро-

ение поверхности композитного покрытия TiN-Cu исследовали на атомно-силовом микроскопе Multi-Mode-8, микротвердость сформированных слоев — на микротвердомере ПМТ-3 М, укомплектованном цифровой камерой с программой обработки изображений отпечатков NEXSYS ImageExpert MicroHardness 2.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Синтез композитных покрытий TiN-Cu проводили в конструкции плазмохимического реактора [3] и в газоразрядном распылительном устройстве на основе планарного магнетрона с ионным источником [4, 6, 7]. Хотя пары меди образуются в одном случае при магнетронном распылении, в другом при распылении ионным пучком, а синтез TiN — вакуумно-дуговым или магнетронным разрядами, строение, структура и свойства композитных покрытий TiN-Cu не зависят от типа процесса их синтеза. Технология и режимы получения композитных покрытий TiN-Cu гибридными методами обстоятельно описаны в работах [3, 4, 6, 7].

Исследование строения поверхности композитных покрытий TiN-Cu свидетельствует, что сформированные при температуре подложки 473–523 К покрытия толщиной ~1 мкм имеют характерную однородную глобулярную структуру (фиг. 1) с размерами кристаллитов в пределах 20–50 нм. По данным рентгенофазового анализа в слое композита отсутствуют рефлексы отражений меди. Покрытия TiN частично текстурируются по плоскости (111), хотя можно выделить рефлексы отражений, принадлежащие и плоскостям (200), (220) и (222) с несвойственными им интенсивностями. Рентгеноспектральный микроанализ структуры покрытий подтвер-



Фиг. 1. Снимок поверхности покрытия TiN-Cu, полученный на атомно-силовом микроскопе Multi-Mode-8



Фиг. 2. Шестигранная сменная пластина из твердого сплава T15K6 с покрытием TiN-Cu

ждает наличие меди в исследуемых покрытиях в количестве 5—10 ат.% по всему профилю покрытий. Вероятно, медь, не образуя собственной кристаллической фазы и не находясь в кристаллической решетке других фаз, расположена на границах кристаллитов в аморфном, либо рентгеноаморфном состоянии. Как и в работах [2, 8, 9] в процессе реакции титана и азота в парах меди, последняя вытесняется на границу между зернами TiN. Медь блокирует рост столбчатой структуры кристаллитов TiN, способствуя наноструктурированию композитных покрытий TiN-Cu. Это объясняется, с одной стороны, низким сродством меди к азоту (азот не образует соединений с медью, медь с азотом непосредственно не соединяется, невозможно получить нитрид азота Cu_3N), а с другой стороны, фазовой диаграммой системы Ti-Cu. На фазовой диаграмме Ti-Cu [10] видно, что при малых содержаниях меди (atomic percent copper) интерметаллиды стабильно не образуются. Образование интерметаллидов TiCu , Ti_2Cu , Ti_3Cu_2 , TiCu_3 происходит при высоких содержаниях меди и температурах ~1073—1173 К. Время, за которое атомы меди образуют вокруг растущего кристаллита TiN замкнутую оболочку, определяет время роста кристаллитов TiN и, как следствие, размер кристаллитов. Микротвердость покрытий составляет 38—42 ГПа. Общий вид изделия из твердого сплава T15K6 с покрытием TiN-Cu показан на фиг. 2.

Выводы. 1. Получены композитные покрытия TiN-Cu путем сопряжения режимов работы вакуумно-дугового испарителя, планарного магнетрона и плазменного источника ионов.

2. Широкие возможности упрощенной технологии изменения структуры и фазового со-

става композитов располагают к созданию наноструктурированных композитных сверхтвердых и пластичных покрытий TiN-Cu.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. He, J.L. Structure refinement and hardness enhancement of titanium nitride films by addition copper / J.L. He, Y. Setsuhara, I. Shimizu, S. Miyake // *Surface Coat. Technol.* 2001. V.137. P.38—42. Doi.org/10.1016/S0257-8972(00)01089-6.
2. Ivanov, Yu.F. Superhard nanocrystalline Ti-Cu-N coatings deposited by vacuum arc evaporation of a sintered cathode / Yu.F. Ivanov, N.N. Koval, O.V. Krysin, T. Baumbach, S. Doyle, T. Slobodsky, N.A. Timchenko, R.M. Galimov, A.N. Shmakov // *Surface Coat. Technol.* 2012. V.207. P.430—434. Doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.07.037.
3. Семенов, А.П. Установка вакуумного осаждения композитных покрытий TiN-Cu сопряженными вакуумно-дуговым и ионно-плазменным процессами / А.П. Семенов, Д.Б.-Д. Цыренов, И.А. Семенова // *Приборы и техника эксперимента.* 2017. №6. С.119—122. DOI : 10.7868/S0032816217060106.
4. Семенов, А.П. Газоразрядное распылительное устройство на основе планарного магнетрона с ионным источником / А.П. Семенов, И.А. Семенова, Д.Б.-Д. Цыренов, Э.О. Николаев // *Приборы и техника эксперимента.* 2020. №5. С.143—147. DOI : 10.31857/S0032816220050213.
5. Семенов, А.П. Свойства магнетронного разряда низкого давления в условиях инициирования пучком ускоренных ионов эмиссионных процессов на электродах разряда / А.П. Семенов, И.А. Семенова, Д.Б.-Д. Цыренов, Э.О. Николаев // *Изв. вузов. Физика.* 2020. Т.63. №10. С.102—108. DOI :10.17223/00213411/63/10/102.
6. Семенов, А.П. Физическое распыление медного анода планарного магнетрона пучком ускоренных ионов аргона энергией 1—10 кэВ / А.П. Семенов, И.А. Семенова, Д.Б.-Д. Цыренов, Э.О. Николаев // *Приборы и техника эксперимента.* 2021. №4. С.44—46. DOI : 10.31857/S0032816221040261.
7. Семенов, А.П. Планарный магнетрон с ротационным центральным анодом / А.П. Семенов, Д.Б.-Д. Цыренов, И.А. Семенова // *Вакуумная техника и технологии* — 2022 : тр. 29-й Всероссийской науч.-техн. конф. с междунар. участием (21—23 июня 2022, СПб.) ; под ред. Д.К. Кострина и С.А. Марцынюкова. — СПб. : Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2022. С.77—80). <https://vtt.etu.ru/assets/files/2022/sbornik-vtt-2022isbn-1.pdf>.
8. Myung, H.S. Microstructure and mechanical properties of Cu doped TiN superhard nanocomposite coatings / H.S. Myung, H.M. Lee, L.R. Shaginyan, J.G. Han // *Surface Coat. Technol.* 2003. V.163—164. P.591—596. DOI : 10.1016/S0257-8972(02)00627-8.
9. Myung, H.S. A study on the synthesis and formation behavior of nanostructured TiN films by copper doping / H.S. Myung, J.G. Han, J.H. Boo // *Surface Coat. Technol.* 2004. V.177, 178. P.404—408. DOI : 10.1016/j.surfcoat.2003.09.016.
10. Eremenko, V.N. Phase diagram of the system titanium-copper / V.N. Eremenko, Yu.I. Buyanov, S.B. Prima // *Powder Met. Metal Ceramics.* 1966. V.5. Is.6. P.494—502. DOI : 10.1007/BF00775543.

УДК 669.14.018.8:621.774.21+621.774.3

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТРУБ ИЗ МАССОВЫХ МАРОК НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ АУСТЕНИТНОГО КЛАССА ПРИ КОМНАТНОЙ И ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

©2023 г. Д.А. Пумпянский^{1*}, И.Ю. Пышминцев^{2*}, В.М. Хаткевич^{2*},
А.Н. Мальцева^{2*}, Д.В. Жучков^{2*}

^{1*}ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина», Екатеринбург

^{2*}ООО «Научно-технический центр ТМК» (ООО «ТМК НТЦ»), Москва
E-mail: KhatkevichVM@tmk-group.com

Поступила в редакцию 24 ноября 2022 г.

После доработки 20 декабря 2022 г. принята к публикации 29 декабря 2022 г.

В рамках исследований по разработке нового стандарта на сварные и бесшовные трубы из нержавеющей стали проведены оценки микроструктуры, фазового состава и механических свойств в диапазоне температур 20—650 °С образцов труб из хромоникелевых сталей аустенитного класса семейства Fe-18Cr-10Ni. Показан существенный разброс механических характеристик, проведена количественная оценка вклада разных факторов упрочнения. Отмечено, что размер зерна и твердорастворное упрочнение углеродом, азотом или титаном оказывают наиболее значимое влияние на механические свойства, обеспечивая до 45% предела текучести стали. Установлено, что температурная зависимость предела прочности определяется устойчивостью к образованию мартенсита деформации и интенсивностью действия динамического деформационного старения.

Ключевые слова: нержавеющие аустенитные стали; стали семейства Fe-18Cr-10Ni; структурные факторы упрочнения; мартенсит деформации; динамическое деформационное старение; механические свойства при повышенных температурах.

Нержавеющие хромоникелевые стали аустенитного класса семейства Fe-18Cr-10Ni, включая легированные молибденом, находят широкое применение для технологических трубопроводов в нефтегазовой, энергетической, машиностроительной, химической и других отраслях промышленности благодаря сочетанию высокой коррозионной стойкости, жаростойкости, хладостойкости, высокой технологической пластичности и хорошей свариваемости. Управление механическими свойствами в широком диапазоне путем термической обработки для этих сталей невозможно, так как превращение $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ смещено в область криогенных температур, а выбор содержания углерода, титана, молибдена и других элементов направлен преимущественно на обеспечение коррозионных свойств. Поэтому предполагается, что уровень прочности данных сталей существенно не за-

висит от технологии производства труб, поставляемых, как правило, в состоянии после высокотемпературного отжига на твердый раствор с ускоренным охлаждением, и должен хорошо воспроизводиться. Тем не менее ряд механизмов упрочнения в определенных пределах может значимо повлиять на конечные свойства материала при комнатной и повышенной температурах, что следует учитывать при проектировании.

При разработке нового стандарта на трубы сварные и бесшовные из нержавеющей стали стало необходимым определять температурные зависимости прочностных характеристик, корректное определение которых для трубопроводов, работающих под давлением, принципиально важно для обеспечения безопасности. В данной работе для определения степени вариативности прочностных характеристик в диапазоне температур экс-

плутации исследована случайная выборка образцов труб из нержавеющей хромоникелевых сталей аустенитного класса семейства Fe-18Cr-10Ni, в том числе легированных молибденом, в состоянии поставки. Целью исследования стало установление особенностей механических свойств при комнатной и повышенных температурах в зависимости от уровня основных упрочняющих факторов.

Материалы и методика исследования. Для исследования структуры и механических свойств отобраны образцы сварных и бесшовных труб из нержавеющей хромоникелевых сталей аустенитного класса семейства Fe-18Cr-10Ni двенадцати отечественных и зарубежных производителей с толщиной стенки $t = 8\text{—}30$ мм и внешним диаметром трубы $D = 48\text{—}630$ мм (табл. 1). Фактически

Таблица 1

Характеристика образцов труб для исследования

Образец	Марка стали		Тип трубы	D/t^* , мм	Особенности технологии производства
	по ГОСТу	по ASTM			
1	03X18H9	TP304L	Сварная	508/12,7	Прямошовная
2	03X18H9T	»	Бесшовная	48/8,0	Холоднодеформированная
3	»	»	»	168/10,0	»
4	»	»	Сварная	325/8,0	Прямошовная
5	03X17H10M2	TP316L	»	377/8,0	»
6	03X17H12M2T	TP316Ti	Бесшовная	74/8,0	Холоднодеформированная
7	08X18H10T	TP321	»	63/8,0	»
8	»	»	»	273/11,0	Горячедеформированная
9	»	»	»	457/30,0	»
10	»	»	»	68/8,1	Холоднодеформированная
11	»	»	Сварная	630/12,0	Прямошовная
12	08X17H11M2T	TP316Ti	Бесшовная	74/8,0	Горячедеформированная

* D — внешний диаметр трубы; t — толщина стенки трубы.

Таблица 2

Измеренный химический состав образцов исследуемых сталей

Образец	Марка стали по ГОСТу	Содержание элемента, %									
		C	N*	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Mn	Si	Cu
1	03X18H9	0,017	0,090	18,2	8,2	0,36	0,003	0,07	1,8	0,28	0,40
2	03X18H9T	0,027	0,012	17,4	9,4	0,02	0,163	0,12	1,2	0,39	0,09
3	»	0,015	0,010	17,1	9,2	0,15	0,162	0,09	1,1	0,47	0,28
4	»	0,023	0,012	17,4	9,0	0,24	0,263	0,09	1,1	0,44	0,33
5	03X17H10M2	0,027	0,058	16,1	10,0	1,94	0,004	0,13	1,1	0,33	0,28
6	03X17H12M2T	0,031	0,019	16,2	12,2	2,01	0,370	0,15	0,7	0,42	0,39
7	08X18H10T	0,062	0,005	17,4	10,2	0,26	0,483	0,06	1,4	0,22	0,21
8	»	0,069	0,006	17,4	10,0	0,09	0,500	0,13	0,8	0,29	0,14
9	»	0,057	0,006	17,4	10,3	0,11	0,483	0,06	1,1	0,37	0,17
10	»	0,071	0,016	17,0	10,3	0,23	0,461	0,08	1,4	0,23	0,27
11	»	0,058	0,010	17,4	9,0	0,23	0,439	0,07	0,8	0,24	0,27
12	08X17H11M2T	0,060	0,007	16,8	10,9	1,9	0,471	0,07	1,1	0,38	0,42

*Определение содержания азота выполнено специалистами Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

кий химический состав, измеренный оптико-эмиссионным методом с помощью спектрометра BRUKER Q4 TASMAN, приведен в табл. 2. Содержание азота¹ определяли отдельно методом плавления с помощью газоанализатора LECO TC600. Содержание базовых легирующих элементов для аустенитных нержавеющей сталей, таких как хром и никель, варьируется соответственно в пределах от 16,1 до 18,2 и от 8,2 до 12,2%.

Для анализа микроструктуры подготовленные металлографические шлифы продольного сечения стенки трубы подвергали электролитическому травлению в концентрированной азотной кислоте при плотности тока 0,04 А/см². Изображения микроструктуры получали методами оптической (ОМ) и сканирующей электронной (СЭМ) микроскопии (соответственно микроскопы Carl Zeiss Axiovert A1 с программным комплексом Thixomet и сканирующий электронный Jeol JSM-IT500 при ускоряющем напряжении 20 кВ). Размер зерна определяли методом секущих при увеличении $\times 200$ на десяти полях зрения для образцов каждой стали так, чтобы общее число измеренных отрезков было не менее 500. Кроме того, по оптическим изображениям находили объемную долю δ -феррита, истинное значение которой может несколько отличаться от результата измерений таким методом, но он тем не менее является пригодным для сравнительного анализа. Анализ тонкой микроструктуры методом ПЭМ (просвечивающая электронная микроскопия на электронном микроскопе JEM-2100Plus, оснащенном оборудованием Bruker XFlash 6Ti60 для рентгеноспектрального микроанализа (РСМА)) выполняли на специально подготовленных фольгах, вырезанных из середины толщины стенки трубы. Съемку проводили при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Для испытаний на одноосное растяжение использовали продольные цилиндрические образцы, изготовленные из середины толщины стенки трубы (тип IV по ГОСТ 1497), при скоростях деформации $8,3 \cdot 10^{-3}$, $8,3 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ для температуры 20 °С и $8,3 \cdot 10^{-4}$, $8,3 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹ для температур 200, 350, 450, 500, 650 °С на испытательной машине Zwick Roell Z1200 E, оснащенной температурной камерой Severn thermal solutions EC2258A. Скорость растя-

жения выбрана такой, чтобы установить ее влияние на поведение материала в диапазоне, допустимом наиболее распространенными стандартами на испытания при комнатной и повышенных температурах (ГОСТ, ISO, ASTM). Определение объемной доли мартенсита деформации некоторых сталей проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance в излучении трубки с кобальтовым анодом ($K_{\alpha 1} = 0,179$ нм) на испытанных образцах после растяжения в зоне равномерной деформации.

Результаты исследования и их обсуждение. *Структура и фазовый состав.* Результаты анализа микроструктуры исследуемых образцов материала труб, включающие средний размер зерна и объемную долю δ -феррита, приведены в табл. 3. Размеры аустенитных зерен в исследуемых образцах существенно различаются: от 51 ± 19 мкм в образце 3 до 12 ± 4 в образце 11 (фиг. 1). Так как однозначной связи размера зерна с особенностями химического состава не выявлено, предполагается, что он зависит преимущественно от совокупности параметров деформационной и термической обработок. Структура во всех материалах равноосная, за исключением образца 10, демонстрирующего ярко выраженную разноструктурность, при этом крупные кристаллиты вытянуты в направлении прокатки, что свидетельствует о частичной рекристаллизации. Также у некоторых сталей в структуре видны следы холодной деформации в виде повышенного количества двойников, как, например, в образце 2 (см. фиг. 1).

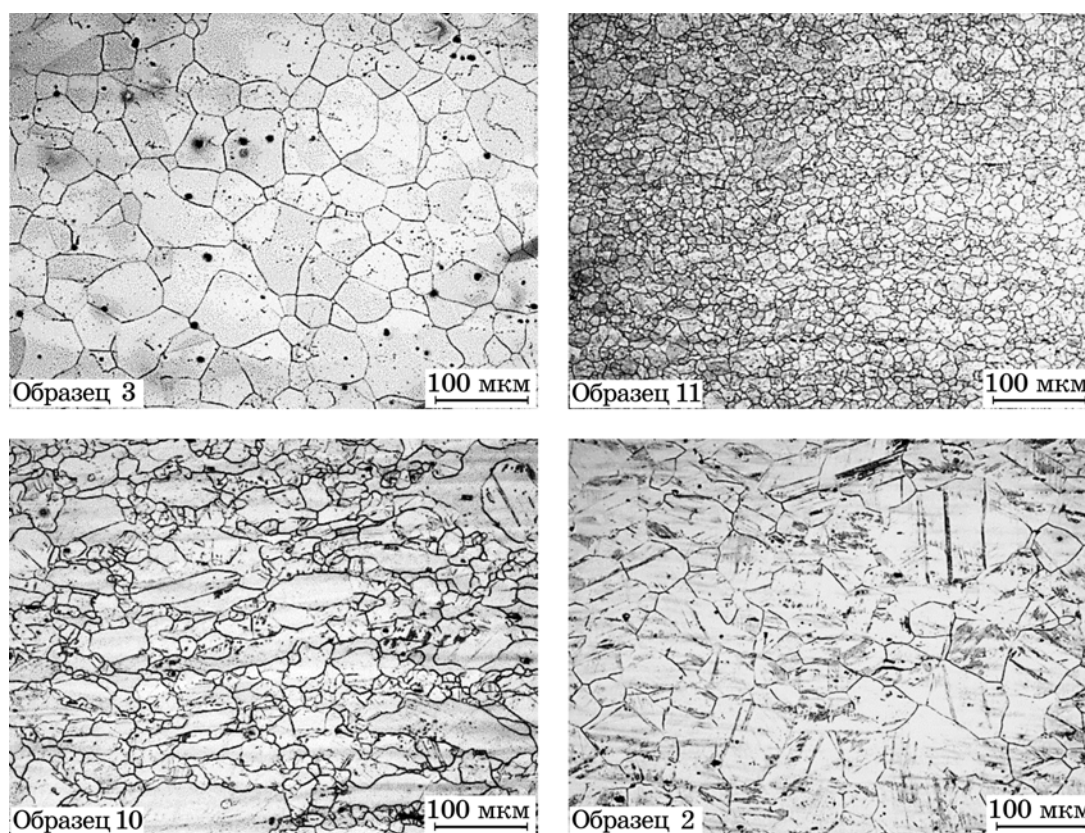
Ликвационная неоднородность химического состава, наследуемая из литого состояния, приводит к присутствию δ -феррита во всех исследуемых сталях в виде тонких полос толщиной 1—3 мкм вдоль направления прокатки (фиг. 2, б). Наименьшее количество δ -феррита $0,05 \pm 0,02\%$ в образце 3 (см. на фиг. 1), а наибольшее $1,39 \pm 0,21\%$ в образце 4 (сталь 03X18H9T, фиг. 2). На концентрационной карте, полученной для образца 4 методом энергодисперсионного анализа, выявлено обогащение хромом в наблюдаемых полосах (фиг. 2, в), что подтверждает их состав из δ -феррита. Отчетливой связи его объемной доли с особенностями химического состава также не обнаружено.

Присутствие в материале титана и ванадия приводит к образованию карбидной, нит-

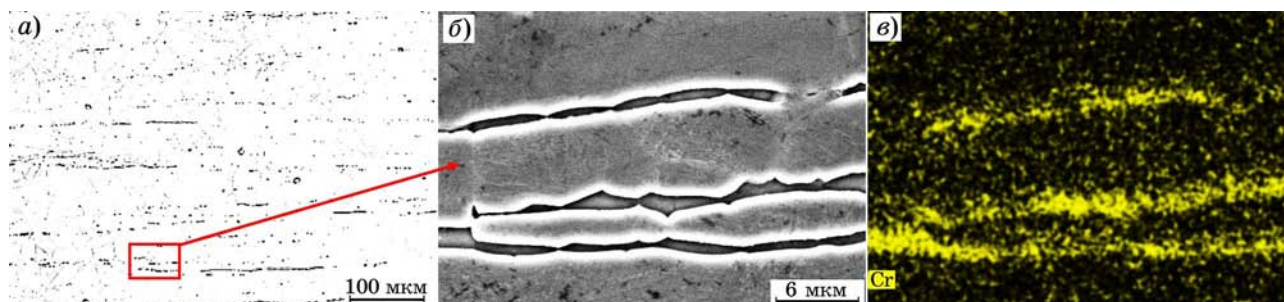
¹Здесь и далее в статье содержание элементов в сталях в мас. %.

Параметры микроструктуры исследуемых материалов

Образец	Средний размер зерна, мкм	Объемная доля δ -феррита, %	Расчетная объемная доля карбидной и нитридной фаз, %	Образец	Средний размер зерна, мкм	Объемная доля δ -феррита, %	Расчетная объемная доля карбидной и нитридной фаз, %
1	45±20	0,52±0,04	~0	7	13±6	0,88±0,12	0,42
2	41±27	0,31±0,02	0,24	8	23±10	0,55±0,10	0,48
3	51±19	0,05±0,02	0,15	9	30±16	0,96±0,24	0,40
4	36±19	1,39±0,21	0,21	10	42±31	0,26±0,07	0,47
5	26±11	1,22±0,05	~0	11	12±5	0,29±0,06	0,43
6	14±7	0,33±0,03	0,30	12	23±11	1,16±0,15	0,42



Фиг. 1. Микроструктура в продольном сечении образцов 2, 3, 10 и 11 (см. табл. 1)

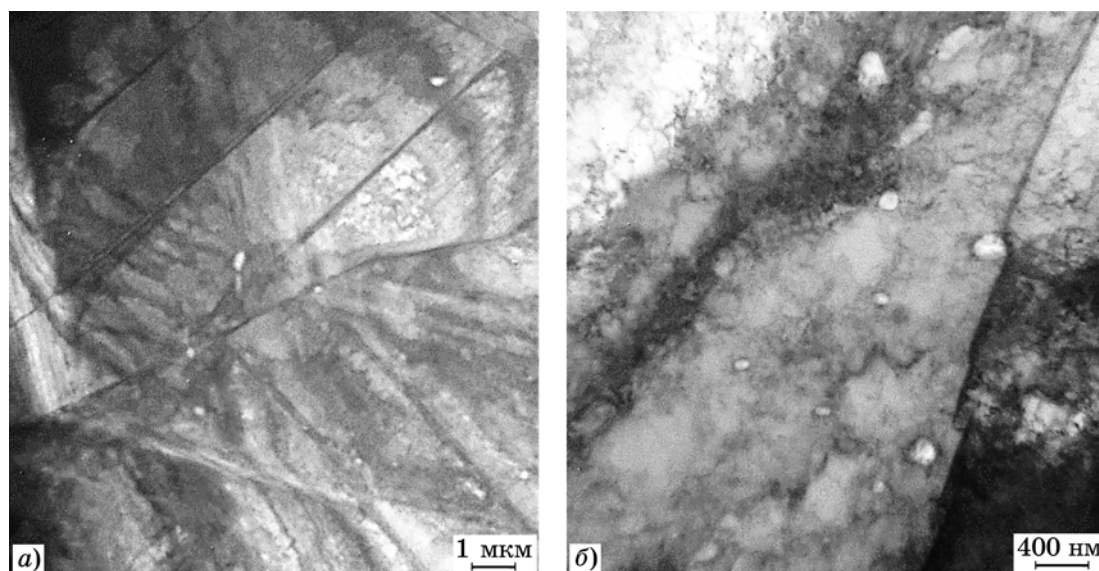
Фиг. 2. Изображения микроструктуры образца 4 (сталь 03X18H9T) с полосами δ -феррита, полученные методом ОМ (а), СЭМ (б), и концентрационная карта распределения хрома (в)

ридной и карбонитридной фаз (TiC , TiN , VC , VN , $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_x$, $(\text{Ti},\text{V})\text{C}$), тип и объемная доля которых зависят от концентрации составляющих их элементов (C , N , Ti , V), а форма, дисперсность и распределение по объему — преимущественно от параметров термической обработки. Основная цель такого рода легирования — освобождение твердого раствора от углерода, чтобы подавить межкристаллитную коррозию, однако выделения вторых фаз могут оказывать влияние и на механические свойства. Соотношение масс титана и углерода, необходимое для связывания углерода в карбиды TiC , согласно их стехиометрии составляет 4 : 1, а для ванадия 4,25 : 1. По результатам измерения химического состава (см. табл. 2) видно, что стали легированы титаном и ванадием с избытком, кроме образцов 1 и 5 ($[\% \text{Ti}] + [\% \text{V}] < 0,14\%$). Значит объемная доля выделений для сталей исследованных химических составов зависит от содержания углерода и азота. Допуская,

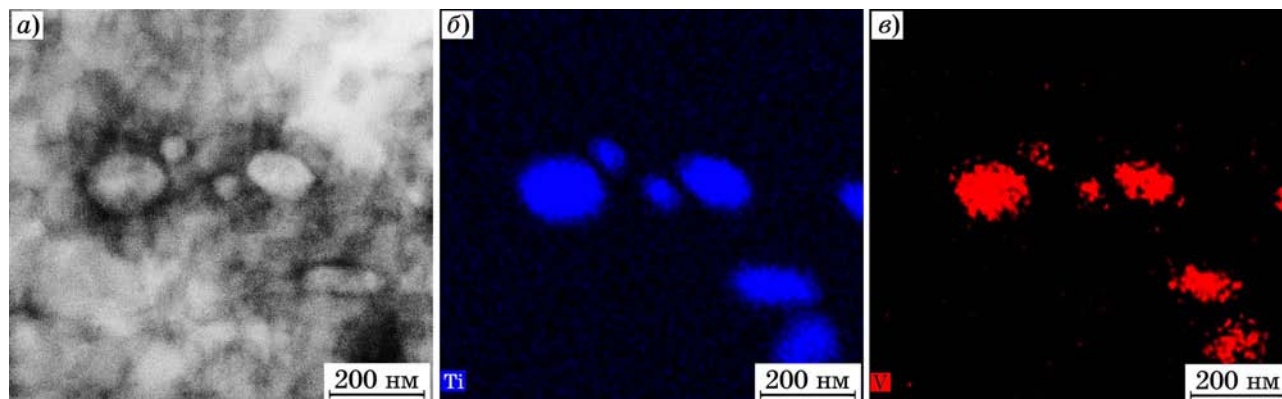
что эти элементы полностью связаны в выделениях, рассчитали объемную долю карбидной и нитридной фаз на основе химического состава и данных о плотности соединений (см. табл. 3).

Следует отметить, что неизрасходованный на карбиды и нитриды титан оказывает сильное влияние на свойства твердого раствора. Для оценки морфологии частиц методом ПЭМ выбран один из наиболее легированных углеродом (0,069%), титаном (0,50%) и ванадием (0,13%) образец 8 (сталь 08X18H10T). Выделения имеют форму, близкую к сферической, располагаются как по границам, так и в теле зерна, а их диаметр составляет от 40 до 400 нм (фиг. 3). Методом РСМА и рентгеновской дифрактометрии установлено, что карбиды принадлежат типу $(\text{Ti},\text{V})\text{C}$ (фиг. 4).

Несмотря на то, что исследуемые стали относятся к одному классу и имеют близкий химический состав, разница в размере зерна, накопленной деформации, составе твердого



Фиг. 3. Микроструктура (а, б) образца 8 (сталь 08X18H10T), полученная методом ПЭМ

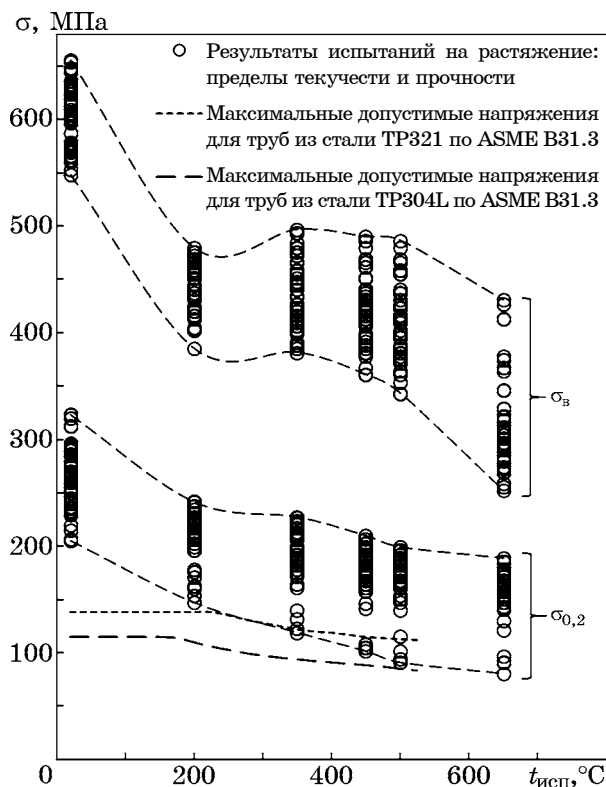


Фиг. 4. Изображение (ПЭМ) микроструктуры (а) образца 8 (сталь 08X18H10T) и концентрационные карты распределения титана (б) и ванадия (в), получены методом РСМА

раствора, объемной доле δ -феррита, карбидной и нитридной фаз создает различия механических характеристиках.

Механические свойства. Вся совокупность результатов проведенных механических испытаний представлена в виде зависимости условного предела текучести $\sigma_{0,2}$ и предела прочности σ_B от температуры испытаний на фиг. 5. Также на фиг. 5 графически показаны требования к допустимым напряжениям стандартной спецификации ASME B31.3 на технологические трубопроводы из аустенитных сталей TP304L (аналог стали марки 03X18H9) и TP321 (аналог 08X18H10T). По стандарту стали должны обладать практически идентичными прочностными характеристиками, образуя диапазон значений 23—32 МПа, в который укладываются требования к допустимым напряжениям для сталей всех марок, исследованных в данной работе. В то же время результаты определения фактических значений прочностных характеристик демонстрируют большую разницу значений предела текучести $\sigma_{0,2}$ (90—120 МПа) и предела прочности σ_B (95—145 МПа) при температурах испытаний до 500 °С. При 650 °С размах значений предела прочности достигает уже 180 МПа, но для такой температуры при проектировании следует пользоваться характеристиками ползучести и длительной прочности. Кроме того, допустимые напряжения не должны превышать $\frac{2}{3}\sigma_{0,2}$ или $\frac{1}{3}\sigma_B$ материала в зависимости от того, какая величина меньше. Таким образом, согласно стандарту ASME B31.3 некоторые из исследуемых труб не обладают необходимой прочностью (например образцы труб 3 и 9 при температурах 200—450 °С), тогда как другие, напротив, имеют большой запас прочности. Можно предположить, что на практике в сталях данного класса и указанного диапазона химических составов действуют механизмы упрочнения, которые значимо влияют на свойства материала.

На фиг. 6 приведена диаграмма с расположенными в порядке возрастания пределами текучести $\sigma_{0,2}$, полученными при комнатной температуре. Разница между минимальным и максимальным значениями составляет ~100 МПа. Исходя из того, что величина фактического предела текучести материала является результатом совокупного действия механизмов упрочнения, для детального анализа причин вариативности прове-

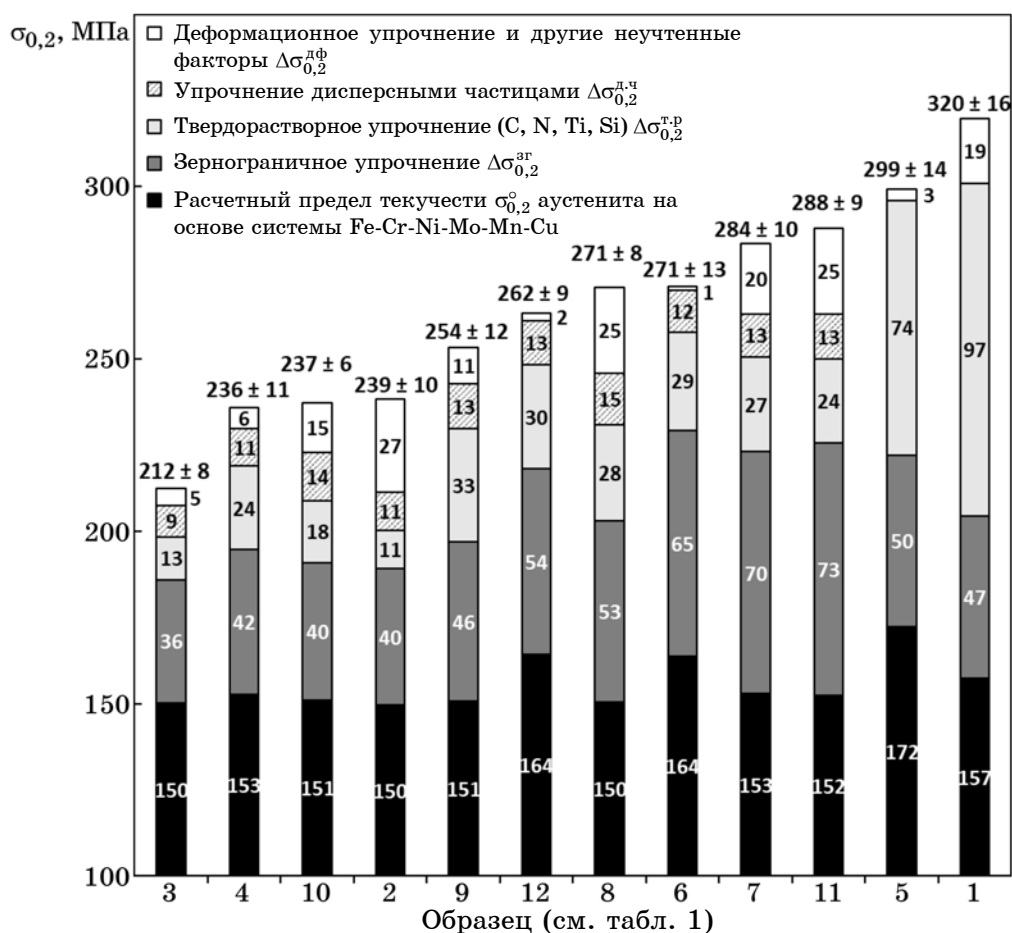


Фиг. 5. Зависимость предела текучести $\sigma_{0,2}$ и предела прочности σ_B образцов материала тела труб от температуры испытаний всех исследованных сталей при скоростях деформации от $8,3 \cdot 10^{-3}$ до $8,3 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ и требования к допустимым напряжениям стандартной спецификации ASME B31.3 на проектирование технологических трубопроводов из аустенитных сталей марок TP304L (03X18H9) и TP321 (08X18H10T)

ли расчетную оценку вклада упрочняющих факторов. При этом материал рассматривали как матрицу на основе системы Fe-Cr-Ni-Mo-Mn-Cu, в которой присутствуют глобулярные дисперсные равномерно распределенные частицы карбидной или нитридной фазы с максимально возможной для каждого химического состава объемной долей, а все не вошедшие в состав частиц элементы находятся в твердом растворе. Базовую величину $\sigma_{0,2}^0$ предела текучести, МПа, обеспеченную твердым раствором Fe-Cr-Ni-Mo-Mn-Cu, рассчитали по редуцированной эмпирической формуле для аустенитных сталей [1]:

$$\sigma_{0,2}^0 = 120 + 2[\% \text{Cr}] + 2[\% \text{Mn}] + 14[\% \text{Mo}] + 10[\% \text{Cu}]. \quad (1)$$

Величину вклада зернограницного упрочнения $\Delta\sigma_{0,2}^{gr}$, МПа, в соответствии с законом Петча—Холла рассчитывали по формуле с учетом следующей зависимости от содержания азота в стали [2]:



Фиг. 6. Расчетные значения вклада разных механизмов упрочнения в фактический предел текучести исследуемых сталей при комнатной температуре

$$\Delta\sigma_{0,2}^{zg} = (78[\%N] + 7,0)/\sqrt{d}, \quad (2)$$

где d — средний размер зерна, мм.

При оценке твердорастворного упрочнения $\Delta\sigma_{0,2}^{T.P.}$, МПа, учитывали только те элементы, которые оказывают значительное влияние. В расчете использовали избыточное содержание углерода, азота и титана, т.е. их часть, оставшуюся в твердом растворе при условии полного выделения карбидной и нитридной фаз, а также содержание кремния в твердом растворе (коэффициенты заимствованы из источника [3]):

$$\Delta\sigma_{0,2}^{T.P.} = 567C^{T.P.} + 878N^{T.P.} + 118Ti^{T.P.} + 23Si^{T.P.} \quad (3)$$

Чтобы оценить вклад дисперсионного упрочнения частицами карбидов и нитридов $\sigma_{0,2}^{d.c.}$, МПа, воспользовались законом Орована для сферических равномерно распределенных в объеме некогерентных неперерезаемых частиц [4]:

$$\sigma_{0,2}^{d.c.} = 10^{-6}Gb/r\sqrt{4\pi/3f}, \quad (4)$$

где G — модуль сдвига (для аустенитных сталей принят равным $78 \cdot 10^9$ Па); b — вектор Бюргерса (принят равным $2,12 \cdot 10^{-10}$ м); r — средний радиус частиц (принят равным $125 \cdot 10^{-9}$ м при допущении, что размер и форма частиц одинаковы во всех исследуемых образцах материалов); f — расчетная безразмерная объемная доля частиц карбидов и нитридов при условии их полного выделения.

Вклад деформационного упрочнения и других неучтенных факторов $\Delta\sigma_{0,2}^{df}$, МПа, определили как разность фактического предела текучести $\sigma_{0,2}^{факт}$ и суммы $\sigma_{0,2}^o$ и $\sum\Delta\sigma_{0,2}^i$ всех вышеописанных величин (см. формулы (1)–(4)):

$$\Delta\sigma_{0,2}^{df} = \sigma_{0,2}^{факт} - (\sigma_{0,2}^o + \sum\Delta\sigma_{0,2}^i). \quad (5)$$

Результаты расчетов по формуле (5) также нанесены на диаграмму (см. фиг. 6). Вклад зернограницного упрочнения в предел текучести всех исследованных сталей значителен и составляет от 36 до 73 МПа. Твердорастворное упрочнение зависит от легирова-

ния и определяется атомами либо внедрения (C, N), либо замещения (Ti). В образцах 1 и 5 титан отсутствует, в результате за счет свободных азота и углерода предел текучести повышается на 74—97 МПа, а в остальных образцах избыточное количество титана приводит к упрочнению на 11—33 МПа. Дисперсные частицы повышают предел текучести на 9—15 МПа.

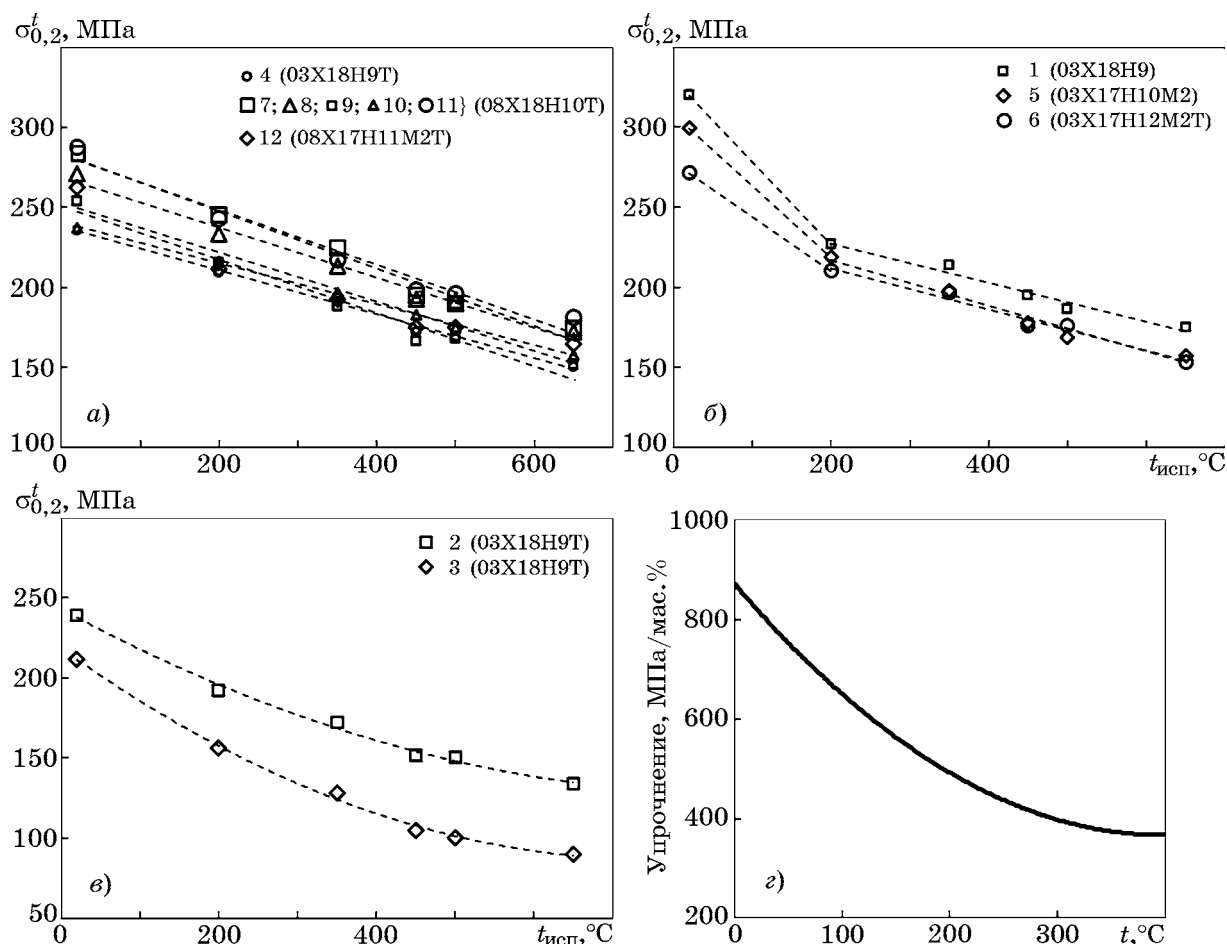
Следует отметить существенное влияние деформационного упрочнения (до 27 МПа), которое возникает в материале предположительно на этапе холодной правки трубы. На диаграмме напряжений исследуемых сталей отсутствует площадка текучести и на первой стадии деформирования материал упрочняется быстро. Используя кривые растяжения, получили логарифмическую зависимость деформационного упрочнения $\Delta\sigma_{0,2}^{df}$, МПа, от степени деформации ε (полная деформация, %) в диапазоне от 0,5 до 2%:

$$\Delta\sigma_{0,2}^{df} \approx 38,85 \ln \varepsilon + 31,32. \quad (6)$$

Согласно зависимости (6) для достижения значений $\Delta\sigma_{0,2}^{df} = 25$ МПа достаточно деформировать материал на 0,85%.

Таким образом, вариативность вклада каждого механизма упрочнения обуславливает общую вариативность фактического предела текучести при комнатной температуре.

С повышением температуры испытаний предел текучести ожидаемо понижается. У сталей с достаточным уровнем легирования совместно углеродом, азотом ($[C] + [N] > 0,032\%$) и титаном ($[Ti] > 0,25\%$), отнесенных к первому типу, наблюдается практически линейное изменение предела текучести при повышении температуры (фиг. 7, а). Усредняя коэффициенты в линейном уравнении аппроксимирующих прямых, получили следующее выражение для оценки предела текучести $\sigma_{0,2}^t$, МПа, в диапазоне температур от 20 до 650 °C:



Фиг. 7. Температурные зависимости: а—в — предела текучести $\sigma_{0,2}^t$ сталей (а — с достаточным уровнем легирования совместно углеродом, азотом ($[C] + [N] > 0,032\%$) и титаном ($[Ti] > 0,25\%$); б — с повышенным содержанием азота ($[N] > 0,018\%$) и низким или околонулевым содержанием титана ($[Ti] \leq 0,370\%$); в — с низким уровнем легирования совместно углеродом, азотом ($[C] + [N] < 0,039\%$) и титаном ($[Ti] < 0,165\%$); г — коэффициента твердорастворного упрочнения азотом аустенитных сталей [5]

$$\sigma_{0,2}^t \approx \sigma_{0,2}^{20} - 0,176(t_{\text{исп}} - 20), \quad (7)$$

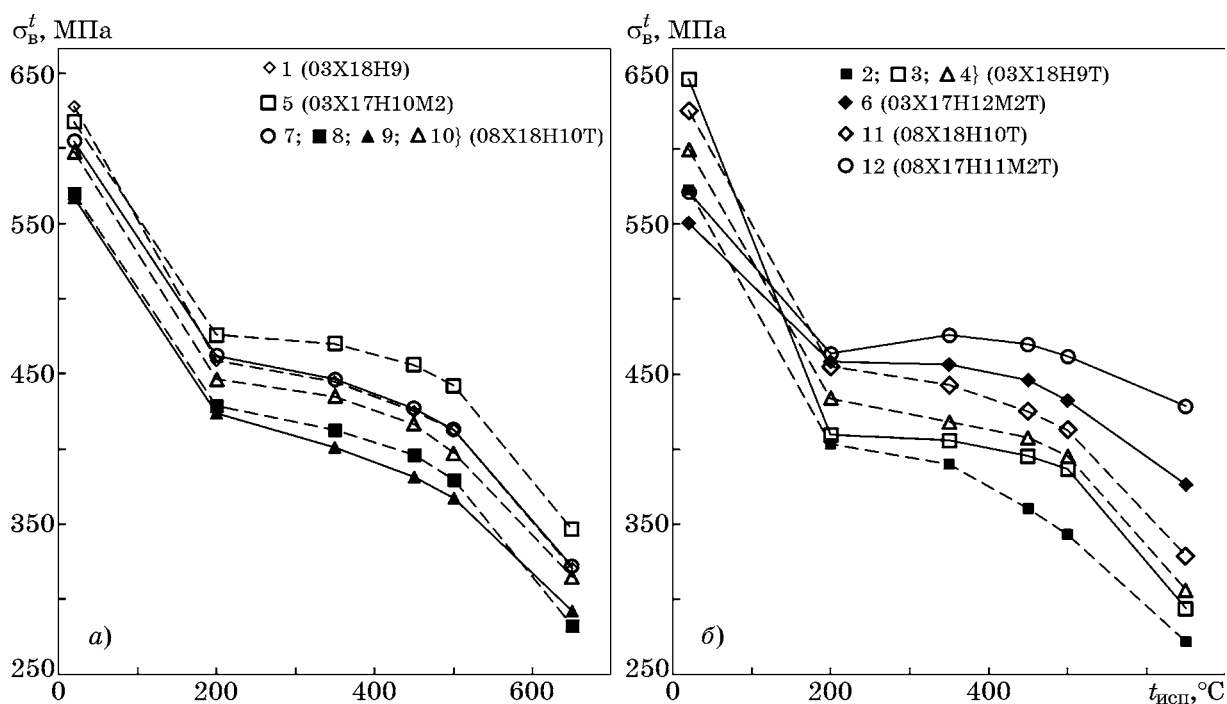
где $\sigma_{0,2}^{20}$ — предел текучести при температуре испытаний 20 °С, МПа; $t_{\text{исп}}$ — температура испытания, °С.

Для сталей с повышенной концентрацией азота в твердом растворе за счет низкого или околонулевого содержания титана ($[\text{Ti}] \leq 0,370$, $[\text{N}] > 0,018\%$) выражение (6) неприменимо (фиг. 7, б), так как твердорастворное упрочнение азотом, вносящее значительный вклад в предел текучести (30% для образца 1 при 20 °С (см. фиг. 6)), существенно снижается в диапазоне температур 20—300 °С [5, с.81] (фиг. 7, з) и приводит к отклонению зависимости от линейности. У таких сталей наблюдается резкий спад предела текучести при повышении температуры до 200 °С. При дальнейшем повышении температуры влияние этого фактора становится менее значимым и зависимость возвращается к линейной, а наклон аппроксимирующих прямых на этом участке близок к образцам первого типа. Также нелинейную зависимость демонстрируют стали с наименьшим уровнем легирования углеродом, азотом ($[\text{C}] + [\text{N}] < 0,039\%$) и титаном ($[\text{Ti}] < 0,165\%$), которые имеют низкие значения предела текучести во всем интервале температур испытаний (фиг. 7, в).

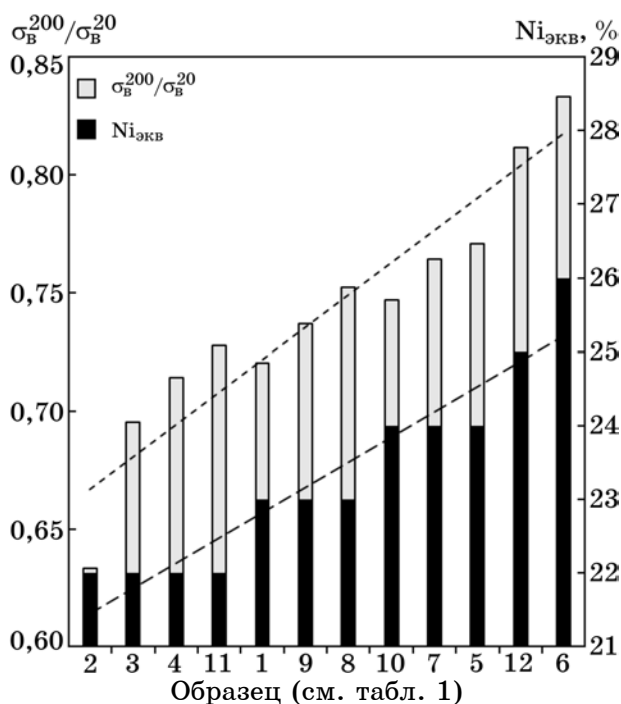
Снижение предела прочности материала труб значительное при повышении температуры испытаний от 20 до 200 °С (фиг. 8). Величина снижения прочности $\sigma_{\text{в}}^{200}/\sigma_{\text{в}}^{20}$ у исследуемых сталей различна. При комнатной температуре на предел прочности влияет интенсивность образования мартенсита деформации в процессе растяжения. Так, например, образец 3 (сталь 03X18H9T) при наименьшем пределе текучести 212 ± 8 МПа (см. фиг. 6) обладает наибольшим пределом прочности 647 ± 12 МПа, а для образца 6 (сталь 03X17H12M2T) с высоким пределом текучести 271 ± 13 , напротив, получен наименьший предел прочности 551 ± 10 МПа. Приведенные стали имеют минимальный (22%) и максимальный (26%) никелевый эквивалент $\text{Ni}_{\text{эКВ}}$, %, определяющий устойчивость аустенита против образования мартенсита деформации [6]:

$$\begin{aligned} \text{Ni}_{\text{эКВ}} = & [\text{Ni}] + 0,65[\text{Cr}] + 1,05[\text{Mn}] + \\ & + 0,98[\text{Mo}] + 0,35[\text{Si}] + 12,6([\text{C}] + [\text{N}]). \end{aligned} \quad (8)$$

Данные рентгеновской дифрактометрии также подтверждают наличие мартенсита деформации объемной долей 17% в образце 3 (сталь 03X18H9T) в той его части, которая претерпела равномерную деформацию в процессе испытания, и полное отсутствие в об-



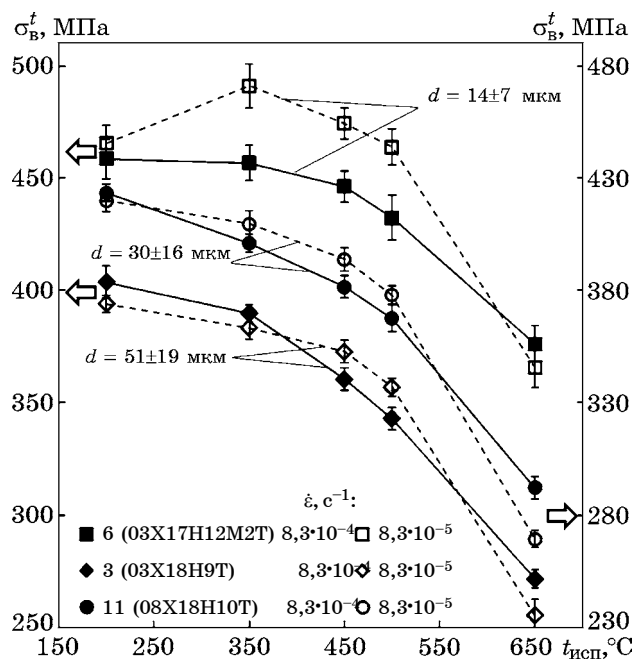
Фиг. 8. Температурная зависимость предела прочности $\sigma_{\text{в}}^t$ при испытании на растяжение со скоростью деформации $8,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ для сталей с никелевым эквивалентом $\text{Ni}_{\text{эКВ}}$ в интервалах: а — от 23 до 24%; б — от ≤ 22 до $\leq 25\%$



Фиг. 9. Взаимосвязь величин отношения $\sigma_B^{200}/\sigma_B^{20}$ и никелевого эквивалента $Ni_{экв}$ сталей

разце 6 (сталь 03X17H12M2T). При повышении температуры испытаний происходит не только температурное разупрочнение, но и подавление образования мартенсита; при 200 °C в сталях типа 08X18H10T этого не происходит [7]. Поэтому снижение предела прочности при 200 °C тем сильнее, чем больший вклад в упрочнение при 20 °C вносило образование мартенсита деформации. Таким образом, отношение $\sigma_B^{200}/\sigma_B^{20}$ возрастает с увеличением значения никелевого эквивалента $Ni_{экв}$ (фиг. 9).

При температурах испытаний от 200 до 500 °C снижение предела прочности замедляется, а для образца 12 (сталь 08X17H11M2T) при 350 °C даже наблюдается небольшой рост. Выше 500 °C снижение предела прочности значительно ускоряется у всех исследуемых сталей. На подобное поведение аустенитных сталей 304L и 316L также указывается в работе [8]. Это явление обусловлено возрастанием диффузионной подвижности элементов внедрения при повышении температуры, которое приводит к активации динамического деформационного старения через образование сегрегаций на дислокациях [9]. Температурное разупрочнение в сталях аустенитного класса частично или полностью компенсируется динамическим деформационным старением в диапазоне тем-



Фиг. 10. Зависимость предела прочности σ_B^t от температуры испытаний при скоростях деформации $\dot{\epsilon} = 8,3 \cdot 10^{-4}, 8,3 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ образцов 3, 6, 11 с разным размером зерна d

ператур от 200 до 550 °C. Одним из признаков его действия, который присутствует на диаграммах деформации исследованных сталей, является неустойчивое пластическое течение (эффект Портевена—Ле Шателье) [10]. Интенсивность действия динамического деформационного старения выше, если в составе стали ~2% Мо [11]; такие стали (см. образцы 5, 6, 12) обладают более высоким пределом прочности, а его снижение с повышением температуры медленнее и начинается только с 350 °C. В диапазоне температур от 200 до 500 °C понижение скорости деформации $\dot{\epsilon}$ с $8,3 \cdot 10^{-4}$ до $8,3 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ также приводит к увеличению прочности на 5—35 МПа в зависимости от конкретной температуры нагрева стали. Степень влияния скорости деформации связана с размером зерна в материале. Чем меньше размер зерна, тем при более низкой температуре происходит повышение предела прочности и тем больше его прирост при понижении скорости деформации (фиг. 10). Это связано с тем, что при меньшем свободном пути дислокации увеличивается время ожидания дислокации на препятствии, и сегрегации (атмосферы Коттрелла) успевают полнее на них конденсироваться [12].

Выводы. 1. Вариации химического состава массовых марок нержавеющей сталей аус-

теничного класса и особенности технологических параметров производства трубной продукции приводят к существенным различиям в механических свойствах. Материалы труб отдельных производителей могут значительно различаться по пределам текучести $\sigma_{0,2}$ (на 90—120 МПа), прочности σ_b (на 95—145 МПа) в диапазоне температур испытаний от 20 до 500 °С.

2. Размер зерна и концентрация углерода, азота или титана в твердом растворе — наиболее значимые факторы упрочнения, которые могут обеспечивать до 45% предела текучести $\sigma_{0,2}$ стали.

3. С повышением температуры испытаний предел текучести $\sigma_{0,2}$ большинства исследованных сталей линейно снижается. Отклонение от линейности, выраженное в ускоренном падении при повышении температуры испытаний от 20 до 200 °С, наблюдали в случае повышенного содержания в стали азота (более ~0,02 мас. %), что, по-видимому, связано с особенностями температурной зависимости коэффициента твердорастворного упрочнения.

4. Существенное влияние на предел прочности σ_b сталей при 20 °С оказывает интенсивность образования мартенсита деформации в процессе испытания. Чем менее стабилен аустенит, тем больший вклад вносит данный механизм упрочнения. Стабильность аустенита, зависящая от величины никелевого эквивалента в исследуемых сталях (от 22 до 26%), определяет интенсивность изменения предела прочности с повышением температуры. Так как при температуре 200 °С мартенсит деформации уже не образуется, падение предела прочности σ_b сталей по сравнению с испытанием при температуре 20 °С находится в обратной зависимости от их никелевого эквивалента.

5. В диапазоне температур от 200 до 500 °С снижение предела прочности σ_b частично или полностью компенсируется действием динамического деформационного старения, которое усиливается, если в составе стали содержится ~2 мас. % Мо. Интенсивность действия этого механизма чувствительна к скорости деформации при испытании и возрастает с уменьшением размера зерна. Так, при понижении скорости деформации с $8,3 \cdot 10^{-4}$ до $8,3 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ у сталей с малым размером зерна (менее 15 мкм) увеличение предела прочности может составлять до 35 МПа.

6. Все описанные в статье закономерности учтены при разработке стандарта СТО ИНТИ S.30.3–2022 «Трубы бесшовные и сварные из коррозионно-стойкой стали для трубопроводов, работающих под давлением».

Авторы выражают благодарность академику РАН Константину Всеволодовичу Григоровичу и сотрудникам лаборатории диагностики материалов Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН за помощь в определении содержания азота в исследованных сталях и обсуждении полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McGuiree, M.F. Stainless steels for design engineers / M.F. McGuiree // ASM Intern. 2008. 298 p.
2. Norstrom, L.A. The influence of nitrogen and grain size on yield strength in type AISI 316L austenitic stainless steel / L.A. Norstrom // Met. Sci. 1977. №11. Jun. P.208—212.
3. De Cooman, D. Materials design – the key to modern products / D. De Cooman, G. Speer, I. Pyshmintsev, N. Yoshinaga. — [S.l.] : GRIPS media GmbH, 2007. 492 p.
4. Штремель М.А. Прочность сплавов : в 2 ч. Ч. II. Деформация / Штремель М.А. — М. : Изд-во «МИСИС», 1997. 527 с.
5. Гольдштейн, М.И. Металлофизика высокопрочных сплавов / М.И. Гольдштейн, В.С. Литвинов, Б.М. Бронфин. — М. : Металлургия, 1986. 312 с.
6. Hirayama, T. Influence of chemical composition on martensitic transformation in Fe-Cr-Ni stainless steel / T. Hirayama, M. Ogirima // J. Japan Inst. Met. Mater. 1970. V.34. P.507—510.
7. Баранникова, С.А. Деформационное поведение аустенитной нержавеющей стали в интервале температур $143 \text{ K} < T < 420 \text{ K}$ / С.А. Баранникова, А.М. Никонова, С.В. Колосов // Вестн. Перм. нац. исслед. политехн. ун-та. Механика. 2021. №1. С.22—30.
8. Desu, R.K. Mechanical properties of austenitic stainless steel 304L and 316L at elevated temperatures / R.K. Desu, H.N. Krishnamurthy, A. Balu, A.K. Gupta, S.K. Singh // J. Mater. Res. Technol. 2016. V.5. Is.1. January—March. P.13—20.
9. Фарбер, В.М. Деформационное старение в сталях / В.М. Фарбер, О.В. Селиванова, В.А. Хотинков, О.Н. Полухина. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2018. 72 с.
10. Muller, A. The Portevin—Le Chatelier effect in a metastable austenitic stainless steel / A. Muller, C. Segel, M. Linderov [et al.] // Met. Mater. Trans. A. 2015. DOI : 10.1007/s11661-015-2953-x.
11. Tehovnik, F. Influence of molybdenum on the hot-tensile properties of austenitic stainless steels / F. Tehovnik, D. Steiner-Petrovic, F. Vode, J. Burja // Mater. Technol. 2012. V.46. №6. P.649—655.
12. Пумпянский, Д.А. Особенности деформационного упрочнения стали 09Г2С при повышенных температурах / Д.А. Пумпянский, И.Ю. Пышминцев, А.Н. Мальцева, В.М. Хаткевич, А.М. Арсенкин // Металлы. 2021. №5. С.102—108.

УДК 539.232

МИКРОЛЕГИРОВАННЫЕ СПЛАВЫ МОЛИБДЕНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-ИОНИЗАЦИОННЫХ ЭМИТТЕРОВ

©2023 г. В.А. Дементьев^{1*}, С.А. Лаченков^{1*}, В.С. Касьянов^{1*,2*},
В.М. Кириллова^{1*}, В.В. Сдобырев^{1*}

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

E-mail: slachenkov@imet.ac.ru

^{2*}Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва

Поступила в редакцию 30 ноября 2022 г.

После доработки 15 декабря 2022 г. принята к публикации 21 декабря 2022 г.

Разработаны сплавы на основе молибдена с разными поверхностно-ионизационными свойствами для термоэммиттеров. Исследована морфология поверхности окисленных сплавов, проведен качественный анализ образовавшихся оксидов. Показана возможность использования этих сплавов для создания мультисенсорных датчиков аминов.

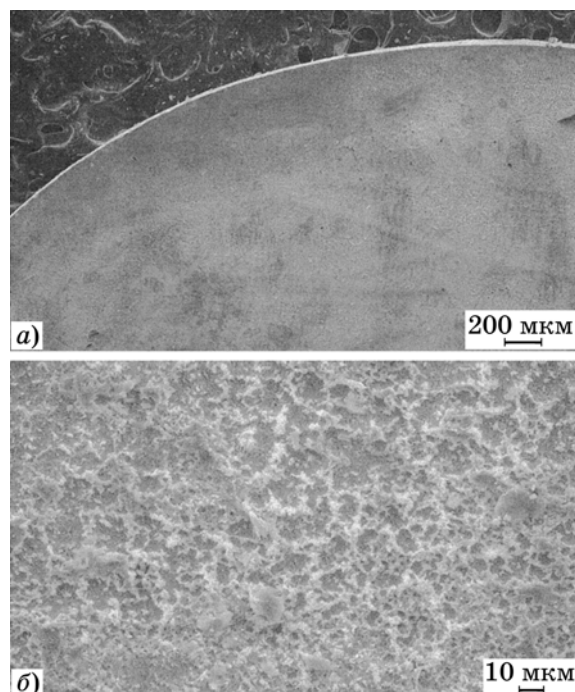
Ключевые слова: поверхностная ионизация; сплавы молибдена; оксиды молибдена; датчики аминов.

Наиболее распространенными материалами поверхностно-ионизационных эмиттеров, работающих на воздухе, являются окисленные сплавы молибдена [1—4]. Основной задачей при разработке таких сплавов является формирование развитой устойчивой оксидной структуры на поверхности сплавов, обеспечивающей отсутствие осыпаемости оксидов и высокую поверхностно-ионизационную активность [5]. Кроме того, для практического использования в приборах важно иметь эмиттеры с высокой селективностью. В настоящее время сплавы с высокой селективностью отсутствуют. Селективность приборов можно повысить, используя мультисенсорные датчики с набором малоселективных сенсоров (эмиттеров) с разными поверхностно-ионизационными свойствами.

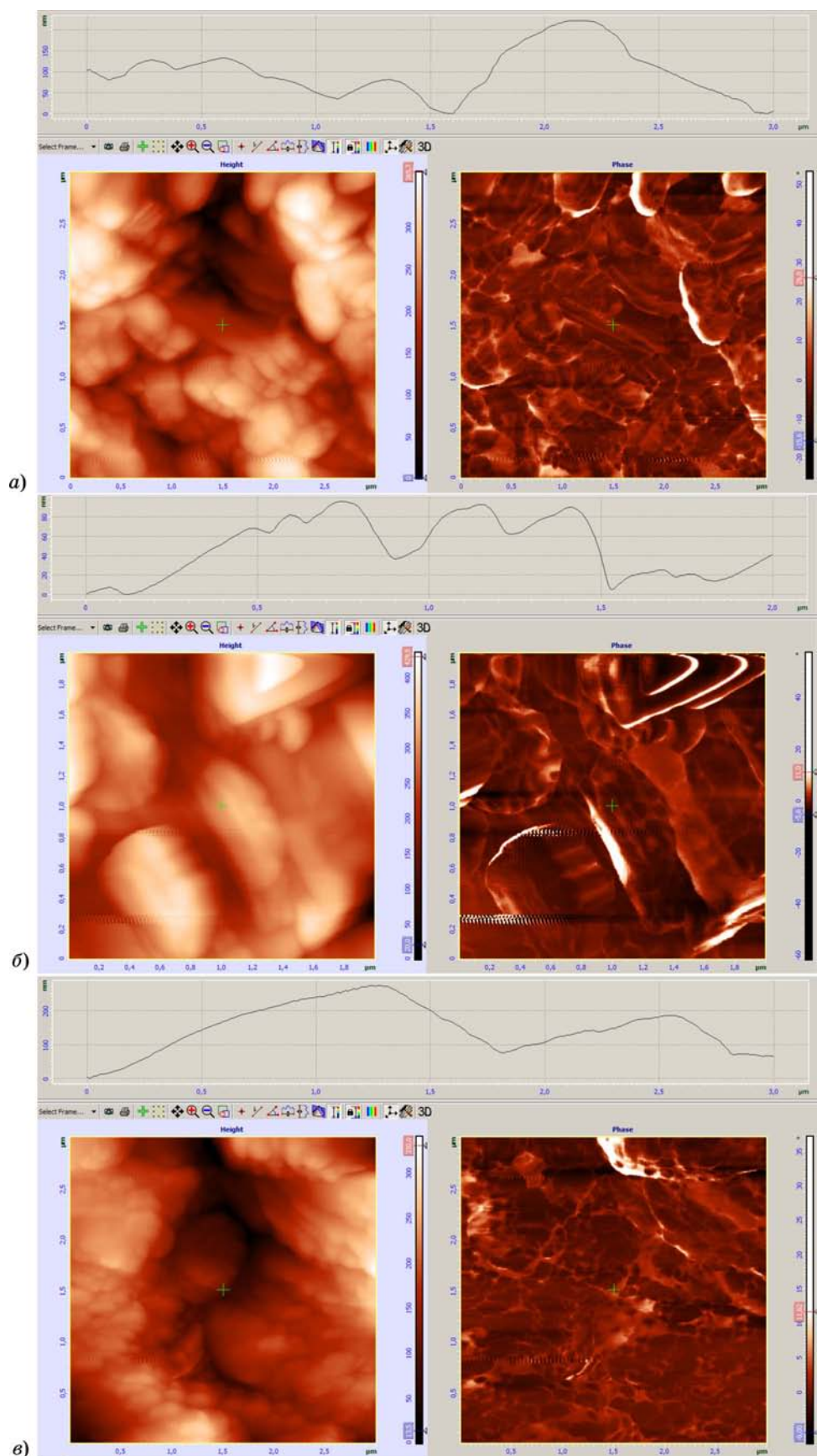
Данная работа проведена с целью создания поверхностно-ионизационных материалов с заданными служебными параметрами на основе микролегированных сплавов молибдена.

Материалы и методики исследований. В механизме поверхностной ионизации ключевое значение имеют концентрации кислородных вакансий и концентрация электронов в электронно-зонной структуре таких оксидов.

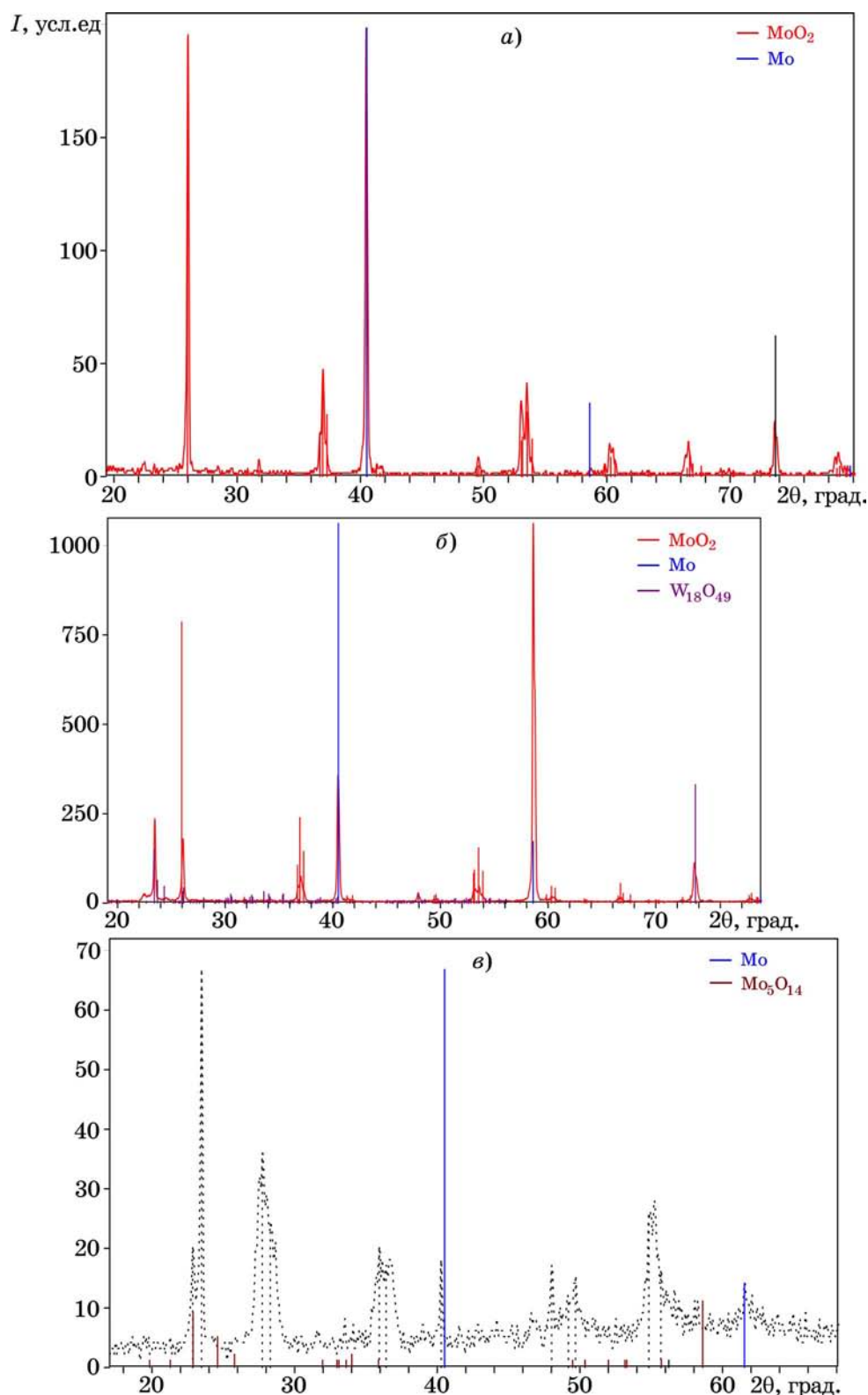
Изменение этих концентраций возможно за счет легирующих элементов, вводимых в окисляемый сплав [6, с.62, 63].



Фиг. 1. Микроснимки (а, б) поверхности окисленного образца сплава Mo-0,15%Ir при разных увеличениях



Фиг. 2. Топограммы оксидов на образцах сплавов Mo-0,15% Ir (а), Mo-0,2% W (б), Mo-1% Re (в)



Фиг. 3. Рентгенограммы окисленных сплавов Mo-0,15% Ir (а), Mo-0,2% W (б), Mo-1% Re (в)

Были получены сплавы: Mo-0,15% Ir, Mo-1% Re, Mo-0,2% W (содержание легирующих добавок указано в мас.%). Образцы сплавов получали методами: электродуговой плавки в вакууме (сплав Mo-0,2% W) и зонной плав-

ки (сплавы Mo-0,15% Ir и Mo-1% Re). Образцы сплавов Mo-0,15% Ir и Mo-1% Re имели монокристаллическую структуру. Наиболее благоприятными кристаллографическими плоскостями рабочей поверхности эмиттера

являются плоскости {110}, что связано с низкой скоростью испарения триоксида молибдена с этих плоскостей [7]. Структура образцов сплава Mo-0,2% W поликристаллическая.

Окисление сплавов проводилось на воздухе в ходе их косвенного нагрева в установке для термогравиметрического анализа ТАГ-24 (производство фирмы SETARAM, Франция) в интервале температур 400—600 °С с изотермическими выдержками по 1,5 ч через каждые 100 °С. Образцы в виде пластин размером 6×6×2,5 мм вырезались на электроэрозионном станке, после чего подвергались электрополировке в 5%-ном растворе NaOH. Морфологию и характер топографии поверхности образцов оценивали на воздухе методом атомно-силовой микроскопии на микроскопе Solver Pro EC (компания NT-MDT) в полуконтактном режиме.

Пленки на всех образцах имели схожую развитую структуру. Большая площадь поверхности таких структур способствует увеличению ионного тока поверхностной ионизации, что важно для практического использования этих материалов при создании эмиттеров. На снимках поверхности окисленного образца сплава Mo-0,15% Ir, полученных при разных увеличениях (фиг. 1, а, б), отмечается наличие неоднородностей размером до 10 (серая фаза) и 3 мкм (светлая фаза).

На фиг. 2, а—в представлены топограммы оксидов, снятые на атомно-силовом микроскопе для образцов полученных сплавов. На верхней части рисунков а—в приведены профильные кривые горизонтальных срезов поверхности образовавшейся оксидной пленки в месте съемки каждого образца. Видно, что формируется развитая структура, благоприятная для ионизации целевого вещества.

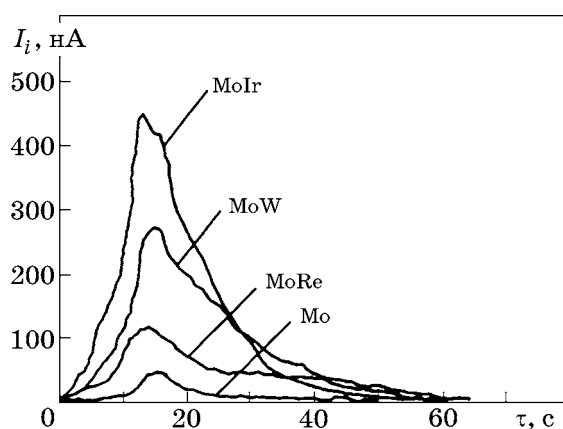
Оксиды, выделившиеся на поверхности, определяли методом рентгенофазового анализа (фиг. 3, а—в).

Образование разных оксидов на поверхности исследуемых образцов и развитая структура поверхности — результат использования микродобавок легирующих элементов. Наибольший вклад в ионизационные свойства эмиттеров на основе предложенных сплавов вносят диоксиды MoO_2 и Mo_5O_{14} как соединения с вакансиями по кислороду. Образование оксидных пленок в большой мере определяется соотношением объемных содержаний оксидов, что зависит как от содер-

жания легирующих компонентов, так и от температуры окисления, а также от длительности окисления.

Для измерения поверхностно-ионизационных свойств разрабатываемых материалов в ИМЕТ РАН создан лабораторный стенд оригинальной конструкции [8]. При проведении измерений ионизирующий элемент эмиттера нагревается до температур 400—500 °С (температура контролируется термопарой), пары анализируемого вещества с потоком воздуха проходят через узел ввода пробы и, попадая на активную поверхность ионизирующего элемента (разрабатываемый материал), тоже нагреваются до заданной температуры. Образовавшиеся на поверхности в результате термической десорбции ионы под действием электрического поля между эмиттером и коллектором создают ионный ток I_i , который регистрируется электрометрическим усилителем. Отработанный воздух из коллектора откачивается насосом в атмосферу.

В качестве тестового вещества в нашем эксперименте выбран димедрол, относящийся к третичным аминам, эффективность ионизации которых максимальна [9]. Концентрация димедрола в пробе составляла 10^{-12} г/см³. Такая концентрация достигалась последовательным разбавлением аптечного препарата дистиллированной водой. Зависимость эффективности ионизации димедрола от материала эмиттера демонстрирует фиг. 4. Микролегирование — эффективный способ управления поверхностно-ионизационными свойствами материалов. В нашем случае наибольшая эффективность ионизации достигнута при микролегировании иридием, да-



Фиг. 4. Эффективность ионизации димедрола в зависимости от материала эмиттера

лее по убыванию эффективности ионизации — вольфрам, рений.

Выводы. 1. Разработаны микролегированные сплавы молибдена с высокими поверхностно-ионизационными свойствами за счет развитой оксидной структуры на их поверхности.

2. Установлено, что микролегирование молибдена иридием, вольфрамом, рением приводит к формированию устойчивой оксидной пленки при термообработке сплавов на воздухе.

3. Показано, что различие в поверхностно-ионизационных свойствах позволяет получить материалы, пригодные для создания мультисенсорных датчиков на основе поверхностной ионизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зандберг, Э.Я. Эмиттеры для поверхностно-ионизационных детекторов органических соединений / Э.Я. Зандберг, У.Х. Расулев, Ш.Ш. Халиков // ЖТФ. 1976. Т. XLVI. №4. С. 832—837.
2. Зандберг, Э.Я. Поверхностная ионизация органических соединений / Э.Я. Зандберг, У.Х. Расулев // Успехи химии. 1982. Т. 51. №9. С. 1425—1446.
3. Банных, О.А. Новый подход к поверхностной ионизации и дрейф-спектроскопии органических молекул / О.А. Банных, К.Б. Поворова, В.И. Капустин // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 12. С. 88—93.
4. Rasulev, U.K. Atmosphere pressure surface ionization indicator of narcotics / U.K. Rasulev [et al.] // Int. J. Ion Mobility Spectrom. 2001. V. 4. №2. P. 212—225.
5. Бурханов, Г.С. Материалы поверхностно-ионизационных эмиттеров для обнаружения аминов / Г.С. Бурханов, В.А. Дементьев, Н.Л. Кореновский, Н.Е. Ключева // Металлы. 2009. №2. С. 100—104.
6. Капустин, В.И. Поверхностно-ионизационная дрейф-спектроскопия / В.И. Капустин, А.П. Коржавый. — М. : ИНФРА-М, 2015. 286 с.
7. Ларинов, Л.Н. Структура и свойства монокристаллов тугоплавких металлов / Л.Н. Ларинов, В.М. Тышкевич. — М. : Наука, 1973. 92 с.
8. Пат. РФ 2205394. МПК G01N 27/00. Способ анализа органических соединений и устройство для его осуществления / Лякишев Н.П. [и др.] ; заявл. 10.05.2001, опубл. 27.05.2003. Б.И. №15.
9. Капустин, В.И. Параметры поверхностной ионизации органических соединений / В.И. Капустин, А.П. Коржавый // Журнал естественно-научных исследований. 2016. Т. 1. №5.

УДК 669.14.018.8

РАСЧЕТНАЯ ОЦЕНКА РАСТВОРИМОСТИ АЗОТА И ФАЗОВОГО СОСТАВА В СТАЛИ НА ОСНОВЕ Fe-13% Cr ПРИ ЕЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОМ ЛЕГИРОВАНИИ (Mn, Mo, V, Nb)¹

©2023 г. М.В. Костина^{1*}, Л.Г. Ригина^{1*, 2*}, В.С. Костина^{1*},
А.Э. Кудряшов^{1*}, Р.С. Федорцов^{1*}

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

E-mail: mvk@imet.ac.ru

^{2*}ГНЦ РФ АО «Научно-производственное объединение «Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения» (ГНЦ РФ АО «НПО «ЦНИИТМАШ»), Москва

Поступила в редакцию 30 ноября 2022 г.

После доработки 23 декабря 2022 г. принята к публикации 26 декабря 2022 г.

Выполнены расчетные оценки растворимости азота в модельных сталях разного состава на основе Fe-13%Cr при дополнительном легировании (небольшим количеством от сотых долей процента до 1,5%) элементами (Mn, Mo, V, Nb), повышающими растворимость азота в твердых растворах на основе железа. Исследовано 60 вариантов составов. На основе ранее полученных собственных экспериментальных данных для азотсодержащих сталей с 16% Cr-5% Ni-Nb для мартенситной стали сделана предварительная оценка коэффициента композиционной устойчивости азота K_y , используемого при расчетах его (азота) растворимости. Полученная величина K_y ниже, чем для аустенитных сталей. Для сталей всех вариантов состава с рассчитанным содержанием азота и разным содержанием дополнительных легирующих элементов (Mn, Mo, V, Nb) выполнены оценки фазового состава с использованием модифицированной диаграммы Шеффлера—Делонга и неравновесной диаграммы Потака—Сагалевиц для сталей, обработанных на твердый раствор. Показано в том числе, что все композиции Fe-13%Cr-Mn, Mo, V, Nb с низким содержанием углерода (0,03—0,05%) при максимальной расчетной растворимости азота в металле находятся в мартенситно-ферритной области. Расчетom получена температура начала мартенситного превращения M_n с использованием эмпирической формулы Финклера—Ширры и установлено наличие корреляции между M_n и отношением $Ni_{экв}/Cr_{экв}$ (эквиваленты по хрому и никелю, рассчитанные по формулам для модифицированной диаграммы Шеффлера—Делонга).

Ключевые слова: сталь; мартенсит; аустенит; феррит; азот, углерод; фазовые превращения; диаграмма Шеффлера—Делонга; диаграмма Потака—Сагалевиц.

Анализ механических и коррозионных свойств промышленно выпускаемых и лабораторных сталей² на основе Fe-13%Cr после разных видов термической обработки (ТО) показывает, что режим их ТО — это всегда компромисс между попытками обеспечить прочность, пластичность и коррозионную стойкость. С повышением температуры аустенитизации перед закалкой в результате интенсификации растворения карбидов твер-

дость закаленной на мартенсит стали возрастает и тем больше, чем выше в стали содержание углерода [1—4]. Закаленные стали с 13%Cr обладают высокой коррозионной стойкостью [5, 6], но их использование ограничивает отсутствие пластичности. После закалки и низкого отпуска при 200—300 °C эти стали имеют высокую прочность, мало-пластичны [1, 2, 7—10] и сохраняют неплохую коррозионную стойкость [11—13], так как при низком отпуске выделяется небольшое количество карбидов. Переход к пластичному состоянию, в котором эти стали обладают приемлемой ударной вязкостью, обусловлен фазовым превращением мартенсита

¹Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда №22-23-01036.

²Здесь и далее в статье содержание элементов в стали приведено в мас.%.

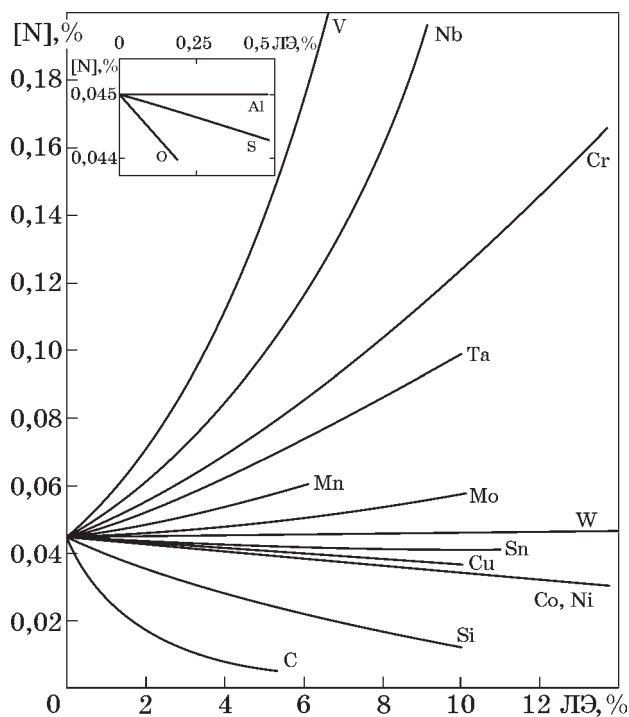
в феррит при среднем и высоком отпуске при 500—750 °С, когда выделяется значительное количество карбидной фазы и происходит ее коагуляция [8—10]. Однако при этом достигаются относительно невысокие прочностные характеристики [8—10], а коррозионная стойкость хуже, чем после низкого отпуска [11—13]. Для повышения свойств этих сталей были опробованы режимы ТО с двойной закалкой и двойным отпуском, ТО с захлаживанием до криогенных температур [10, 14, 15], но каких-либо свойств, принципиально отличающихся от таковых после стандартных обработок, получено не было. Поэтому исследования по поиску альтернативных вариантов обработки продолжаются. Первый из них — изменение фазового состава и структуры в результате так называемой Q and P-обработки (quenching and partitioning treatment) [16—19], под которой понимают ТО, заключающуюся в закалке стали до температуры внутри интервала мартенситного превращения с последующей ее ТО для перераспределения углерода между образовавшимся мартенситом и непревращенным аустенитом. Второй вариант — воздействие на свойства сталей на основе Fe-13%Cr дополнительным легированием [4, 20—22]. Используются и сочетания указанных способов воздействия на структуру и свойства сталей на основе Fe-13%Cr [23—26].

Представляет интерес изучить влияние легирования на свойства стали на основе Fe-13%Cr азотом как элементом внедрения, замещающим углерод, либо дополняющим его. Азот, вводимый в хромсодержащие стали взамен углерода, образует при ТО нитриды хрома типа CrN и Cr₂N, не выводящие из твердого раствора хром в столь большом количестве, как карбиды Cr₂₃C₆, и не образующие (при легировании в равновесной концентрации) сплошных цепочек нитридов по границам зерен в отличие от указанных карбидов. Азот способствует заметному твердо-растворному упрочнению, стабилизирует аустенит. Исследований сталей на основе Fe-13%Cr, легированных азотом, не много [3, 16, 21, 26], азот в этих сталях содержится, как правило, в малых количествах (0,02% [16], 0,08% [3]) и его вклад в формирование свойств сталей не ясен. Только в работе [26] приведены данные об экспериментах по Q and P-обработке стали с 13% Cr-0,258% C-0,166% N, не приведших к практически по-

лезным результатам. В статье [21] объекты исследования — сплав и сталь с 13% Cr, содержащие соответственно 0 и 0,14% C со сверхравновесной концентрацией азота 0,24% (оба проявили себя как непластичные материалы).

Цель настоящей работы — выполнить для сталей на основе Fe-13%Cr с разными уровнями содержания углерода, дополнительно легированных элементами (Mn, Mo, V, Nb), повышающими растворимость азота в твердых растворах на основе железа, расчетные оценки растворимости азота, а для составов с рассчитанным содержанием азота провести расчеты фазового состава (равновесного и неравновесного) и температур фазовых превращений с участием аустенита, феррита, мартенсита.

Материал и методы расчетов. Материал. В данной работе материал — это модельные, предназначенные для расчетов стали разных составов на основе Fe-13%Cr. Дополнительные легирующие элементы (ЛЭ — Mn, Mo, V, Nb) выбраны с учетом известных закономерностей их влияния на растворимость азота (фиг. 1). Кремний снижает растворимость азота (см. фиг. 1), поэтому его содержание в сталях, предназначенных для легирования азотом, не должно быть повышен-



Фиг. 1. Влияние содержания ЛЭ (см. у кривых) на равновесную растворимость азота в сталях [27]

ным. Элемент внедрения углерод, как известно, снижает растворимость азота в сталях, так как его атомы занимают в кристаллической решетке аустенита те же позиции, что и атомы азота. В данной работе рассматривали два подхода к выбору содержания углерода: 1) широко опробованная с 80-х годов прошлого века концепция максимальной замены углерода азотом (углерод — примесь); 2) предложенная в 2000-е годы на основе исследований электронной структуры, атомного распределения и термодинамической стабильности физическая концепция совместного легирования сталей углеродом и азотом (Гаврилюк, Шанина, Бернс [28]). Усиленный совместным (C+N) легированием металлический характер межатомных связей может быть использован для разработки высокопрочных коррозионно-стойких сталей с более высокой работой разрушения; эффективной считается величина отношения $\%C/\%N \approx 1$.

С учетом изложенного в расчетах растворимости азота в сталях на основе Fe-13%Cr варьировали содержания вводимых ЛЭ следующим образом: Mn — 0 и 1,5%; V — 0 и 0,2%; Nb — 0 и 0,07%; Mo — 0 и 0,5%. Содержание кремния выбрано на уровне 0,3%. Расчеты выполнены для 12 вариантов композиций: 1 — Fe-13%Cr-N; 2 — Fe-13%Cr-Mn-N; 3 — Fe-13%Cr-Mn-Mo-N; 4 — Fe-13%Cr-V-N; 5 — Fe-13%Cr-Nb-N; 6 — Fe-13%Cr-V-Nb-N; 7 — Fe-13%Cr-Mn-V-N; 8 — Fe-13%Cr-Mn-Nb-N; 9 — Fe-13%Cr-Mn-V-Nb-N; 10 — Fe-13%Cr-Mo-V-N; 11 — Fe-13%Cr-Mo-Nb-N; 12 — Fe-13%Cr-Mo-Nb-N. В каждой из композиций было пять уровней содержания углерода: 0,03% (как примесь); 0,15%; 0,20%; 0,25%; 0,30%. Композиция 1 использовалась как базовая для сравнения. Всего в расчетах использовано 60 составов.

Методы расчетов. Обоснование формулы для расчетов растворимости азота подробно изложено в нашей работе [29]. Здесь приводим только саму формулу для расчета предельной растворимости азота [N] в многокомпонентном расплаве:

$$\lg[N] = -560/T - 1,06 - (2600/T - 0,39) \{ -0,048 ([Cr] + 0,5[Mn] - 2,45[C] - 0,9[Si] - 0,23[Ni] + 0,27[Mo] + 2,04[V] - 0,12[Cu] - 0,15[S] - [P]) + 3,5 \cdot 10^{-4} ([Cr] +$$

$$+ 0,5[Mn] - 2,45[C] - 0,9[Si] - 0,23[Ni] + 0,27[Mo] + 2,04[V] - 0,12[Cu] - 0,15[S] - [P])^2 + 0,13[N] \} + (700/T - 0,37) + 0,5 \lg p_{N_2}. \quad (1)$$

Формула (1) позволяет учесть влияние температуры, давления и отклонение от закона Сиверта и дает наилучшее соответствие расчетных и экспериментальных результатов.

Отмечалось, что в металлургической практике получения азотсодержащих сталей используются понятия композиционно-устойчивого содержания азота (максимально возможное содержание этого элемента в твердом бездефектном металле) и коэффициента композиционной устойчивости K_y . Последний характеризует, как соотносятся предел растворимости азота в металле в стандартных условиях и композиционно-устойчивое содержание азота $[N]_{ky}$. Коэффициент композиционной устойчивости азота K_y зависит от парциального давления азота над расплавом, химического состава металла и его фазового состава в интервале температур солидуса—ликвидуса ($T_S - T_L$). Композиционно-устойчивое содержание азота определяют из условия:

$$[N]_{ky} = [N]K_y. \quad (2)$$

Для аустенитных хромникельмарганцевых сталей использовано эмпирически определенное значение коэффициента композиционной устойчивости $K_y = 0,78$, которое для данных сталей подтверждено соответствием между расчетным композиционно-устойчивым содержанием азота и фактически полученным для исследованных нами деформируемых и литейных сталей с 0,05% C-21% Cr-8% Ni-15% Mn-Mo, V, N [30—32]. Установлено, что для этих сталей растворимость азота составляет 0,5% N. Для дуплексных сталей $K_y = 0,45—0,5$, а для железа — 0,28.

Каким является уровень K_y для сталей на основе Fe-13%Cr? Мы провели предварительную оценку этого коэффициента, используя немногочисленные литературные данные для сталей на основе Fe-13%Cr и результаты проведенных ранее наших собственных исследований сталей с 0,05% C-(14—16%)Cr-(4—5%)Ni-N, Nb. Содержание хрома, способствующего растворению азота, в последних сталях более высокое, но они в противовес первым содержат 4—5% Ni, снижающего ра-

**Сопоставление фактического $N_{\text{факт}}$ и рассчитанного^{1*} $[N]$ содержаний азота
и вычисленные значения коэффициентов K_y для сталей с 0,05% C-(14—16%) Cr-5% Ni-N, Nb^{2*}
по собственным и литературным [3, 25] данным**

№ п.п.	N _{факт}	[N]	K _y = N _{факт} /[N]	Содержание в стали, %					
	%			C	Cr	Ni	Mn	Si	Nb
1	0,13	0,195	0,635	0,040	16,25	5,36	0,40	0,54	0,07
2	0,10	0,192	0,52	0,054	15,5	4,62	0,06	0,1	—
3	0,15	0,194	0,785	0,058	15,3	4,63	0,07	0,1	—
4	0,18	0,212	0,928	0,088	15,5	4,65	0,07	0,1	—
5	0,15	0,205	0,71	0,068	15,8	2,38	0,06	0,1	—
6	0,17	0,204	0,83	0,028	15,75	4,25	0,43	0,27	0,06
7	0,14	0,206	0,68	0,027	15,72	4,15	0,39	0,29	0,075
8	0,16	0,176	0,68	0,033	16,1	4,7	0,48	0,48	0,075
9	0,15—0,18	0,195	0,94 (средн.)	0,08—0,12	14,0—14,7	4,2—4,7	0,8—1,2	0,2—0,4	0,03—0,08
10	0,166 ^{3*}	0,157	1,05	0,258	12,8	—	0,29	0,30	—
11	0,085 ^{4*}	0,180	0,47	0,14	13,78	—	0,59	0,38	—

^{1*} Расчет по формуле (1).

^{2*} Стали с ~14% Cr содержали также 1,8—2,2% Mo и 0,3—0,5% Cu.

^{3*} По данным [25].

^{4*} По данным [3].

створимость азота. Эти данные приведены в табл. 1. Среди 11 указанных в табл. 1 значений K_y два очень высокие ($K_y \approx 1$) и два низкие ($K_y \approx 0,5$). Среднее значение K_y по нашим данным составляет 0,75.

Литературные источники показали максимальное [25] и минимальное [3] значения K_y , причем в работе [25] получено содержание азота выше расчетного значения при 100%-ном его усвоении. Для тех случаев, когда фактически полученные значения содержания азота в табл. 1 соответствуют минимальному значению K_y , можно полагать, что при выплавке стали не ставилась задача получить максимальное содержание азота. В среднем с учетом всех данных значение K_y сохраняется на уровне 0,75. Если не принимать во внимание все слишком высокие и слишком низкие значения, его величина будет равна 0,72, что ниже, чем для аустенитных сталей, но выше, чем для дуплексных. Для оценки по формуле (2) величины $[N]_{\text{кy}}$ мы приняли $K_y = 0,72$.

На основе рассчитанных значений $\% N = [N]_{\text{кy}}$ проведена оценка влияния на фазовый состав выбранных композиций элементов-аустенито-(Mn, C, N) и ферритообразова-

телей (Mo, V, Nb) с использованием модифицированной фазовой диаграммы Шеффлера—Делонга. Расчеты фазового состава проводили, базирясь на модифицированной диаграмме Шеффлера—Делонга [33], в которой эквиваленты аустенито- и ферритообразования описываются следующими формулами:

$$Ni_{\text{эKB}} = Ni + 0,1Mn - 0,01Mn^2 + 18N + 30C + 0,5Cu + 0,5Co, \quad (3)$$

$$Cr_{\text{эKB}} = Cr + 1,5Mo + 0,48Si + 2,3V + 1,75Nb + 1,5Ti + 0,75W + 1,75Ta. \quad (4)$$

В формулах (3) и (4) и других расчетных формулах символы ЛЭ = N, C, Si, Mn, Ni, Cr, Mo, V, Nb, W, Cu, Co, Ti, Ta означают их содержание в стали, %.

Кроме того, для расчетной оценки фазового состава использовали полуколичественную структурную диаграмму Я.М. Потака и Е.А. Сагалевиц, разработанную для малоуглеродистых коррозионно-стойких сталей [34] и учитывающую влияние азота и всех перечисленных ЛЭ на количество аустенита, мартенсита и феррита в структуре. Математический подход к расчету фазового состава на

основе закономерностей данной диаграммы приведен в работе [35]. В статье данная диаграмма приведена при рассмотрении результатов с нанесенными на нее нашими расчетными данными.

Согласно диаграмме Потака—Сагалевиц хромовые эквиваленты мартенсито- (α) и ферритообразования (δ -феррит) оценивают на основе содержаний ЛЭ (%) по формулам:

$$Cr_{\text{ЭКВ}}^{\alpha} = 20 - [Cr + 1,5Ni + 0,7Si + 0,75Mn + K_{\alpha}(C + N) + 0,6Mo + 1,5V + 0,2Cu], \quad (5)$$

$$Cr_{\text{ЭКВ}}^{\delta} = Cr - 1,5Ni + 2Si - 0,75Mn - K_{\delta}(C + N) + Mo + 1,5V + 0,9Nb - 0,5Cu, \quad (6)$$

где K_{α} , K_{δ} — коэффициенты влияния каждого ЛЭ соответственно на мартенсито- и ферритообразование.

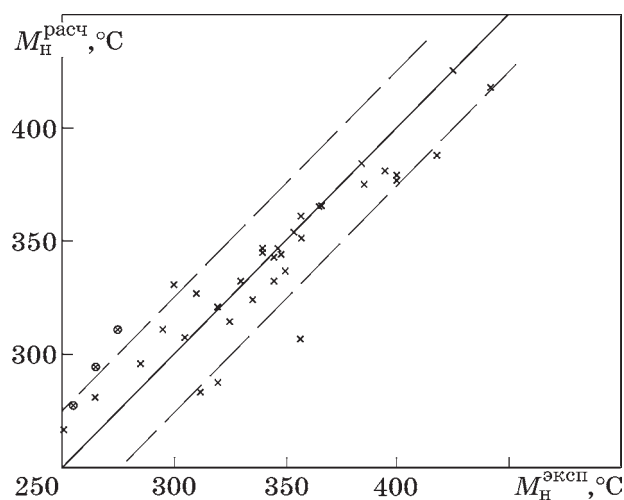
На диаграмме Потака—Сагалевиц расчетные значения $Cr_{\text{ЭКВ}}^{\delta}$ откладываются вдоль оси абсцисс, а вдоль оси ординат — значения результирующего влияния ЛЭ на хромовый эквивалент мартенситообразования $Cr_{\text{ЭКВ}}^{\alpha}$ (т.е. на соотношение в структуре стали аустенита γ и мартенсита $\alpha(M)$, определяемое температурой превращения $\gamma \rightarrow \alpha$). Фазовый состав стали выявляют по точке пересечения координат по диаграмме.

Как и в случае диаграммы Шеффлера, влияние каждого ЛЭ на величину обоих эквивалентов нормируется фиксированным коэффициентом по отношению к хрому, но величины коэффициентов K_{α} и K_{δ} перед суммой $(C+N)$ в формулах (5) и (6) переменные и зависят от суммарного содержания этих элементов в стали (см. на графике-вкладке на диаграмме Потака—Сагалевиц): $K_{\alpha} = 30—35$, $K_{\delta} = 28—31$ при $\%C + \%N = 0,17—\leq 0,30$. Если значение $Cr_{\text{ЭКВ}}^{\delta} < 6$, то в структуре стали феррит будет отсутствовать; при значении $Cr_{\text{ЭКВ}}^{\delta} \geq 6$ в стали образуется феррит, а при $Cr_{\text{ЭКВ}}^{\alpha} \leq -4$ начнется образование аустенита.

Расчетные оценки температуры начала мартенситного превращения M_n (в иностранной литературе M_s) выполняли, применяя известные эмпирические формулы. Использовали справочник с базой данных для расчета критических температур стали [36]. Проанализировав условия, ограничивающие возможности применения тех или иных расчетов, выбрали формулу Финклера и Ширры [37] (Finkler and Schirra):

$$M_n = 635 - 474\{C + 0,86[N - 0,15(Nb + Zr)] - 0,066(Ta + Hf)\} - (33Mn + 17Cr + 17Ni + 21Mo + 39V + 11W). \quad (7)$$

Формула (7) — результат исследования 38 сталей с содержанием хрома от 8 до 14% (фиг. 2) с последующим сравнением экспериментальных значений температур M_n с рассчитанными. Получено, что среднее значение отклонения расчетных и экспериментальных температур начала мартенситного превращения от линии тренда, описываемой формулой (7), составляет 25 °С.



Фиг. 2. Сравнение экспериментальных и рассчитанных температур M_n для 38 сталей на основе 8—14% Cr и содержании ~1 ат.% C, Mn, Ni, Mo, W, V [37]

Результаты расчетов. Далее в сводных табл. 2—6 приведены результаты расчетов композиционно-устойчивого содержания азота, вычисленного из условия $\%N = [N]_{\text{КУ}} = 0,72[N]_{\text{расч}}$ и характеризующего растворимость азота в металле 15 модельных композиций пятью уровнями содержания углерода (%C), а также результаты расчетов фазового состава и температур фазовых превращений.

Результаты расчетов $Ni_{\text{ЭКВ}}$ и $Cr_{\text{ЭКВ}}$ и соответствующий им фазовый состав каждой композиции нанесены на увеличенную область диаграммы Шеффлера—Делонга (фиг. 3).

Из данных той части табл. 2, которая отражает влияние на растворимость азота ЛЭ, входящих в твердый раствор (Cr, Mn, Mo), следует, что в стали с 13% Cr при минимальном содержании углерода расчетная предельная растворимость азота составляет 0,121%. При увеличении содержания угле-

Таблица 2

**Оценка влияния Mn и Mo на $[N]_{\text{кy}}$ и результаты расчетов фазового состава
(по диаграммам: модифицированной Шеффлера—Делонга (Ш.—Д.) и Потока—Сагалеви (П.—С.))^{*}
и температуры начала образования мартенсита при охлаждении**

Композиция (см. фиг. 3 и 4)	% C	% Mn	% Mo	% N= $[N]_{\text{кy}}$	Ni _{экв}	Cr _{экв}	Фазы Ш.—Д.	Cr _{экв} ^δ	Cr _{экв} ^α	Фазы П.—С.	M _н , °C
Fe-13% Cr-N (1 — ●)	0,03	—	—	0,121	3,1	13,1	М+Ф	9,3	2,0	84% М+16% Ф	351
	0,15	—	—	0,117	6,6	13,1	М	6,1	-1,7	98% М+2% Ф/М	295
	0,20	—	—	0,116	8,1	13,1	М	4,7	-3,2	М	272
	0,25	—	—	0,114	9,6	13,1	М/М+А	3,3	-4,7	92% М+8% А	249
	0,30	—	—	0,113	11,1	13,1	М+А	2,0	-6,3	89% М+11% А	226
Fe-13% Cr-Mn-N (2 — ●)	0,03	1,5	—	0,130	3,4	13,1	М+Ф/М	8,0	0,6	92% М+8% Ф	297
	0,15	1,5	—	0,126	6,9	13,1	М	4,7	-3,0	М	242
	0,20	1,5	—	0,124	8,4	13,1	М	3,4	-4,6	93% М+7% А	219
	0,25	1,5	—	0,123	9,9	13,1	М+А	2,0	-6,1	88% М+12% А	196
	0,30	1,5	—	0,121	11,3	13,1	М+А	0,7	-7,6	86% М+14% А	173
Fe-13% Cr-Mn-Mo-N (3 — ○)	0,03	1,5	0,5	0,131	3,4	13,8	М+Ф	8,5	0,3	88% М+12% Ф	286
	0,15	1,5	0,5	0,128	6,9	13,8	М	5,2	-3,4	М	231
	0,20	1,5	0,5	0,126	8,4	13,8	М/М+А	3,8	-4,9	93% М+7% А	208
	0,25	1,5	0,5	0,125	9,9	13,8	М+А	2,5	-6,4	92% М+8% А	185
	0,30	1,5	0,5	0,123	11,4	13,8	М+А	1,1	-8,0	84% М+16% А	162

^{*}В табл. 2—6 сокращены названия диаграмм: Ш.—Д. (Шеффлера—Делонга) и П.—С. (Потока—Сагалеви).

Таблица 3

**Оценка влияния V и Nb на $[N]_{\text{кy}}$ и результаты расчетов фазового состава и температуры
начала образования мартенсита при охлаждении**

Композиция (см. фиг. 3 и 4)	% C	% V	% Nb	% N= $[N]_{\text{кy}}$	Ni _{экв}	Cr _{экв}	Фазы Ш.—Д.	Cr _{экв} ^δ	Cr _{экв} ^α	Фазы П.—С.	M _н , °C
Fe-13% Cr-V-N (4 — ●)	0,03	0,20	—	0,126	3,19	13,56	М+Ф	9,6	1,7	81% М+19% Ф	341
	0,15	0,20	—	0,122	6,72	13,56	М	6,5	-1,9	97% М+3% Ф	285
	0,20	0,20	—	0,121	8,20	13,56	М/М+А	5,2	-3,3	М	262
	0,25	0,20	—	0,119	9,67	13,56	М+А	3,9	-4,8	93% М+7% А	239
	0,30	0,20	—	0,118	11,14	13,56	М+А	2,6	-6,3	88% М+12% А	216
Fe-13% Cr-Nb-N (5 — ●)	0,03	—	0,07	0,122	3,12	13,22	М+Ф	9,5	2,1	83% М+17% Ф	355
	0,15	—	0,07	0,118	6,65	13,22	М	6,4	-1,4	98% М+2% Ф	299
	0,20	—	0,07	0,117	8,13	13,22	М	5,1	-2,9	М	276
	0,25	—	0,07	0,115	9,60	13,22	М/М+А	3,7	-4,4	94% М+6% А	253
	0,30	—	0,07	0,114	11,07	13,22	М	2,4	-5,9	90% М+10% А	230
Fe-13% Cr-V-Nb-N (6 — ●)	0,03	0,20	0,07	0,127	3,21	13,68	М+Ф	9,7	1,7	81% М+19% Ф	345
	0,15	0,20	0,07	0,123	6,74	13,68	М	6,5	-1,9	97% М+3% Ф	289
	0,20	0,20	0,07	0,122	8,21	13,68	М/М+А	5,2	-3,4	М	276
	0,25	0,20	0,07	0,120	9,69	13,68	М+А	3,9	-4,8	93% М+7% А	243
	0,30	0,20	0,07	0,119	11,16	13,68	М+А	2,6	-6,3	88% М+12% А	220

Таблица 4

Оценка влияния Mn, V и Nb на $[N]_{\text{кy}}$ и результаты расчетов фазового состава и температуры начала образования мартенсита при охлаждении

Композиция (см. фиг. 3 и 4)	% C	% Mn	% V	% Nb	% N= $[N]_{\text{кy}}$	Ni _{экв}	Cr _{экв}	Фазы III.—Д.	Cr _{экв} ^δ	Cr _{экв} ^α	Фазы II.—C.	M _н , °C
Fe-13% Cr-Mn-V-N (7 — ●)	0,03	1,5	0,20	—	0,135	3,48	13,56	M+Φ/M	8,4	0,4	90% M+10% Φ	287
	0,15	1,5	0,20	—	0,131	7,01	13,56	M	5,3	-3,1	M	232
	0,20	1,5	0,20	—	0,130	8,48	13,56	M/M+A	4,0	-4,5	94% M+6% A	219
	0,25	1,5	0,20	—	0,128	9,95	13,56	M+A	2,8	-6,0	89% M+11% A	186
	0,30	1,5	0,20	—	0,126	11,42	13,56	M+A	1,5	-7,4	86% M+14% A	163
Fe-13% Cr-Mn-Nb-N (8 — ●)	0,03	1,5	—	0,07	0,131	3,40	13,22	M+Φ/M	8,3	0,8	89% M+11% Φ	301
	0,15	1,5	—	0,07	0,127	6,93	13,22	M	5,2	-2,6	M	246
	0,20	1,5	—	0,07	0,125	8,40	13,22	M	3,9	-4,1	94% M/M+6% A	223
	0,25	1,5	—	0,07	0,124	9,88	13,22	M+A	2,6	-5,5	91% M+9% A	200
	0,30	1,5	—	0,07	0,122	11,35	13,22	M+A	1,3	-7,0	87% M+13% A	177
Fe-13% Cr-Mn-V-Nb-N (9 — ●)	0,03	1,5	0,20	0,07	0,136	3,50	13,68	M+Φ	8,4	0,4	88% M+12% Φ	291
	0,15	1,5	0,20	0,07	0,132	7,03	13,68	M	5,4	-3,1	M	236
	0,20	1,5	0,20	0,07	0,130	8,50	13,68	M/M+A	4,1	-4,5	94% M+6% A	213
	0,25	1,5	0,20	0,07	0,129	9,97	13,68	M+A	2,8	-6,0	90% M+10% A	190
	0,30	1,5	0,20	0,07	0,127	11,44	13,68	M+A	1,5	-7,5	86% M+14% A	167

Таблица 5

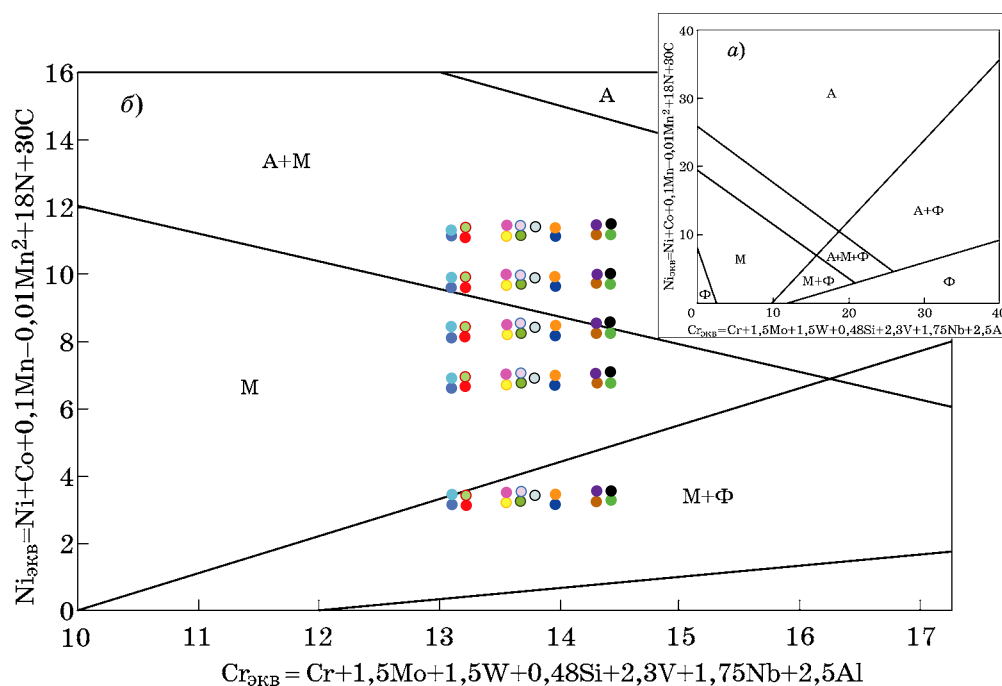
Оценка влияния Mo, V и Nb на $[N]_{\text{кy}}$ и результаты расчетов фазового состава и температуры начала образования мартенсита при охлаждении

Композиция (см. фиг. 3 и 4)	% C	% Mo	% V	% Nb	% N= $[N]_{\text{кy}}$	Ni _{экв}	Cr _{экв}	Фазы III.—Д.	Cr _{экв} ^δ	Cr _{экв} ^α	Фазы II.—C.	M _н , °C
Fe-13% Cr-Mo-V-N (10 — ●)	0,03	0,5	0,20	—	0,127	3,22	14,31	M+Φ	10,3	1,4	75% M+25% Φ	276
	0,15	0,5	0,20	—	0,124	6,75	14,31	M	7,2	-2,1	95% M+5% Φ	221
	0,20	0,5	0,20	—	0,122	8,23	14,31	M/M+A	6,0	-3,5	99% M+1% Φ/M	198
	0,25	0,5	0,20	—	0,121	9,70	14,31	M+A	4,7	-5,0	93% M+7% A	175
	0,30	0,5	0,20	—	0,119	11,17	14,31	M+A	3,4	-6,4	88% M+12% A	152
Fe-13% Cr-Mo-Nb-N (11 — ●)	0,03	0,5	—	0,07	0,123	3,15	13,97	M+Φ	10,1	1,8	78% M+22% Φ	290
	0,15	0,5	—	0,07	0,120	6,68	13,97	M	7,1	-1,7	96% M+4% Φ	235
	0,20	0,5	—	0,07	0,118	8,15	13,97	M/M+A	5,8	-3,1	M	212
	0,25	0,5	—	0,07	0,117	9,63	13,97	M+A	4,6	-4,6	93% M+7% A	189
	0,30	0,5	—	0,07	0,115	11,10	13,97	M+A	3,3	-6,0	90% M+10% A	166
Fe-13% Cr-Mn-Mo-V-Nb-N (12 — ●)	0,03	0,5	0,20	0,07	0,128	3,24	14,43	M+Φ	10,3	1,4	75% M+25% Φ	334
	0,15	0,5	0,20	0,07	0,125	6,77	14,43	M	7,3	-2,1	94% M+6% Φ	278
	0,20	0,5	0,20	0,07	0,123	8,24	14,43	M/M+A	6,0	-3,6	99% M+1% Φ/M	255
	0,25	0,5	0,20	0,07	0,122	9,72	14,43	M+A	4,7	-5,0	93% M+7% A	232
	0,30	0,5	0,20	0,07	0,120	11,19	14,43	M+A	3,5	-6,5	88% M+12% A	209

Таблица 6

Оценка влияния Mn, Mo, V и Nb на $[N]_{\text{кн}}$ и результаты расчетов фазового состава и температуры начала образования мартенсита при охлаждении

Композиция (см. фиг. 3 и 4)	% C	% Mn	% Mo	% V	% Nb	% N= $[N]_{\text{кн}}$	Ni _{экв}	Cr _{экв}	Фазы III.—Д.	Cr _{экв} ^δ	Cr _{экв} ^α	Фазы II.—С.	M _н , °C
Fe-13%Cr-Mn-Mo-V-N (13 — ●)	0,03	1,5	0,5	0,20	—	0,137	3,51	14,31	M+Φ	8,9	0,1	86% M+14% Φ	276
	0,15	1,5	0,5	0,20	—	0,133	7,04	14,31	M	5,9	-3,4	M	221
	0,20	1,5	0,5	0,20	—	0,131	8,51	14,31	M/M+Φ	4,7	-4,9	93% M+7% A	198
	0,25	1,5	0,5	0,20	—	0,130	9,98	14,31	M+A	3,4	-6,3	88% M+12% A	175
	0,30	1,5	0,5	0,20	—	0,128	11,45	14,31	M+A	2,1	-7,8	84% M+16% A	152
Fe-13%Cr-Mn-Mo-Nb-N (14 — ●)	0,03	1,5	0,5	—	0,07	0,132	3,43	13,97	M+Φ	8,8	0,5	87% M+13% Φ	290
	0,15	1,5	0,5	—	0,07	0,129	6,96	13,97	M	5,8	-3,0	M	235
	0,20	1,5	0,5	—	0,07	0,127	8,43	13,97	M/M+A	4,5	-4,4	93% M+7% A	212
	0,25	1,5	0,5	—	0,07	0,125	9,91	13,97	M+A	3,3	-5,9	90% M+10% A	189
	0,30	1,5	0,5	—	0,07	0,124	11,38	13,97	M+A	2,0	-7,4	86% M+14% A	166
Fe-13%Cr-Mn-Mo-V-Nb-N (15 — ●)	0,03	1,5	0,5	0,20	0,07	0,138	3,53	14,43	M+Φ	9,0	0,0	86% M+14% Φ	287
	0,15	1,5	0,5	0,20	0,07	0,134	7,06	14,43	M	6,0	-3,5	99% M+1% Φ/M	232
	0,20	1,5	0,5	0,20	0,07	0,132	8,53	14,43	M+A	4,7	-4,9	92% M+8% A	208
	0,25	1,5	0,5	0,20	0,07	0,131	10,00	14,43	M+A	3,4	-6,4	88% M+12% A	179
	0,30	1,5	0,5	0,20	0,07	0,129	11,47	14,43	M+A	2,2	-7,8	84% M+16% A	156



Фиг. 3. Модифицированная диаграмма Шеффлера—Делонга: а — общий вид (фазы: А — аустенит, М — мартенсит; Φ — феррит); б — увеличенная область диаграммы с составами композиций 1—15 из табл. 2—6:

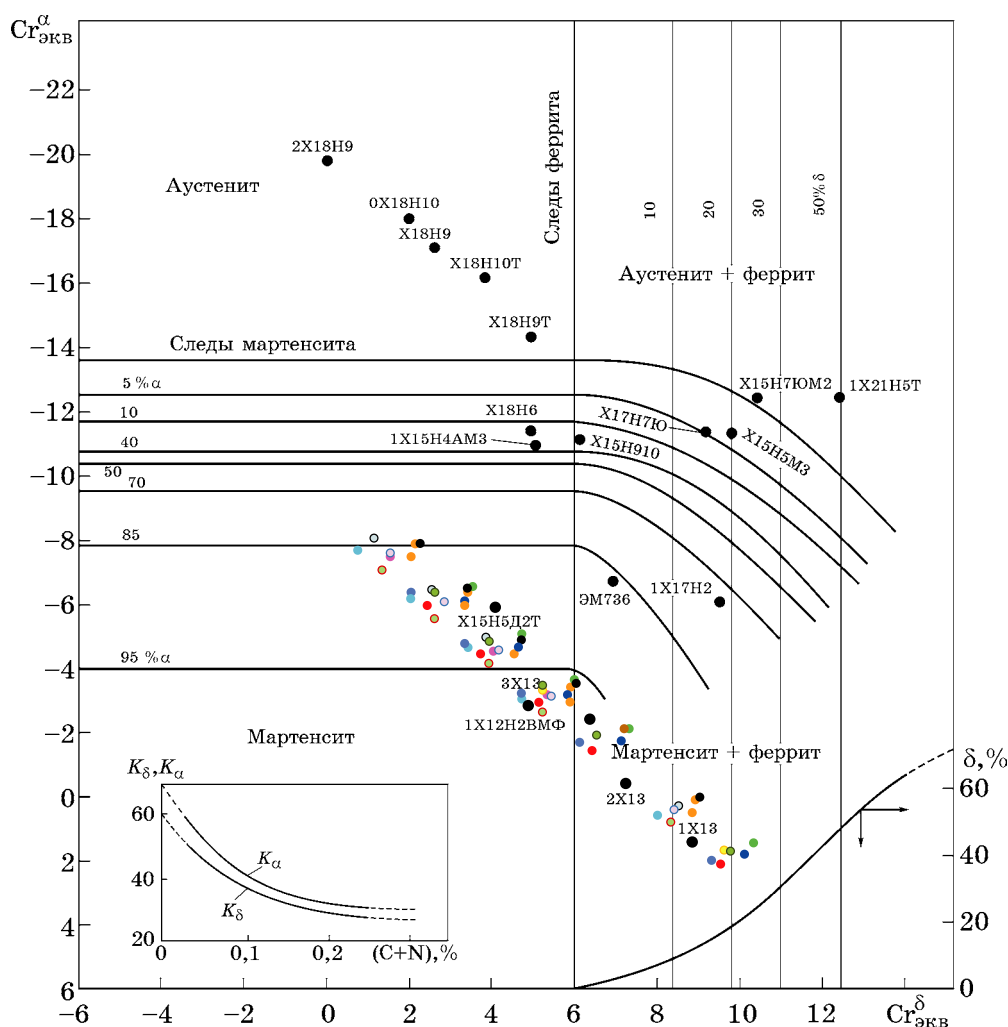
● — 1, ● — 2, ○ — 3, ● — 4, ● — 5, ● — 6, ● — 7, ● — 8, ○ — 9, ● — 10, ● — 11, ● — 12, ● — 13, ● — 14, ● — 15

рода она снижается. Введение 1,5% Mn приводит к росту $[N]_{\text{КУ}}$ до 0,13%. Добавление 0,5% Mo к легированной марганцем стали увеличивает содержание азота незначительно. По данным табл. 3 можно судить о влиянии на растворимость азота элементов-карбидо- и нитридообразователей (V и Nb). Ванадий более эффективен, добавление ниобия в количестве 0,07% оказывает слабое влияние (именно в таком количестве ниобий вводили в исследованные азотсодержащие стали типа 05X16H5AB). Как видно из табл. 4, совместное введение марганца и ванадия позволяет достичь содержания азота 0,135% в низкоуглеродистой стали. Расчетные данные табл. 5 показывают, что одновременное легирование молибденом, ванадием и ниоби-

ем дает тот же эффект растворимости азота, что и введение 1,5% Mn без добавок других ЛЭ (см. табл. 2). Согласно данным табл. 6 максимальная растворимость азота в низкоуглеродистой стали при совместном введении марганца, молибдена, ванадия и ниобия достигает 0,138%.

Комментируя данные фиг. 3 и табл. 2—6 в части расчета фазового состава модельных композиций 1—15, можно отметить следующее их распределение по группам сталей:

- все низкоуглеродистые составы с 0,03% C попадают в область существования феррита или на границу существования смеси фаз М+Ф/М (композиции 7 и 8);
- все составы с 0,15% C попадают в область существования мартенсита;



Фиг. 4. Структурная диаграмма Потока—Сагалевиц для деформируемых коррозионно-стойких сталей (после обработки на твердый раствор) [35] с нанесенной областью расчетных значений, охватывающей варианты композиций 1—15 из табл. 2—6 с расчетным содержанием азота $\%N=[N]_{\text{КУ}}$; α — мартенсит, δ — феррит

Примечание: указанные на диаграмме марки сталей в настоящее время обозначаются с отличием, касающимся отображения информации о содержании углерода. Например, приведенные на диаграмме стали 1X13, 2X13, содержащие 0,10 и 0,20 % углерода, сейчас имеют обозначение 10X13, 20X13

• композиции с 0,20% С в зависимости от величины отношения $Ni_{эКВ}/Cr_{эКВ}$ находятся либо в мартенситной области недалеко от границы фаз М/М+А, либо на этой границе. На практике это означает, что в таких сталях при определенных условиях ТО может сохраниться остаточный аустенит. Только один состав из 15 рассмотренных вариантов с 0,20% С имеет согласно расчету мартенситно-аустенитную структуру (рядом с границей фазовых областей) — это сталь с максимальным содержанием ЛЭ, повышающих растворимость азота (см. фиг. 3 и табл. 6);

• все композиции с 0,25 и 0,30% С имеют мартенситно-аустенитную структуру, кроме состава с 0,25% С без дополнительных ЛЭ (Mn, Mo, V, Nb).

Результаты расчетов фазового состава по диаграммам Шеффлера—Делонга (см. фиг. 3) и Потака—Сагалевиц (фиг. 4) достаточно близки (см. табл. 2—6). При этом, однако, из сопоставления фиг. 3 и 4 хорошо видно, что при расчетах по диаграмме Потака—Сагалевиц получается заметно меньшее число составов в мартенситной области и большее число составов в аустенитно-ферритной и аустенитно-мартенситной областях.

Модельные составы с 0,15% С композиций 1 (см. табл. 2), 4, 5, 6 (см. табл. 3), 10, 11, 12 (см. табл. 5) и 15 (см. табл. 6) согласно диаграмме Потака—Сагалевиц находятся в мартенситно-ферритной области (см. фиг. 4). Содержание мартенсита в них в пределах от ~94 до 98%. В то же время на диаграмме Шеффлера—Делонга данные составы оказываются полностью в мартенситной области.

Расчетный фазовый состав модельных сталей композиций 2 и 8 (0,20% С) и композиции 5 (0,30% С) на диаграмме Шеффлера—Делонга находится в мартенситной области, а на диаграмме Потака—Сагалевиц — в мартенситно-аустенитной области с содержанием 6—10% остаточного аустенита (см. фиг. 3 и 4). Во всех фазовых составах в пределах композиций 4, 6 и 11 с 0,20% С согласно диаграмме Шеффлера—Делонга должен присутствовать аустенит (см. фиг. 3), а на диаграмме Потака—Сагалевиц эти составы находятся в области со 100%-ной мартенситной структурой. Фазовый состав всех модельных сталей, входящих в композиции 10 и 12 с 0,20% С, находится в области М+А на диаграмме Шеффлера—Делонга и в об-

ласти М+Ф на диаграмме Потака—Сагалевиц. Однако для составов с 0,20% С, входящих в композицию 13, наблюдается обратная картина: диаграмма Шеффлера—Делонга прогнозирует фазовый состав М+Ф, а на диаграмме Потака—Сагалевиц эти стали должны находиться в области М+А.

Расчетные температуры начала мартенситного превращения (M_H) для всех составов композиций 1—15 также приведены в табл. 2—6. Была предпринята попытка оценить, в какой мере расчетные температуры M_H коррелируют с величиной отношения $Ni_{эКВ}/Cr_{эКВ}$, вычисленной с применением формул (3) и (4). Для этой оценки использованы температуры M_H составов, входящих в композиции 1 (Fe-13%Cr-N) и 15 (Fe-13%Cr-Mn-Mo-V-Nb-N) в табл. 2 и 6, т.е. наименее и наиболее легированных модельных сталей на основе Fe-13%Cr. В обоих случаях расчетные точки M_H образовали линейные зависимости (фиг. 5):

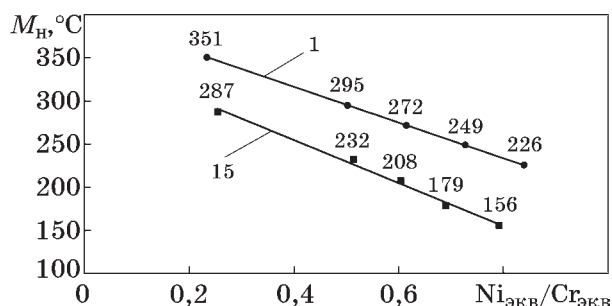
для составов композиции 1

$$M_H = -206,1(Ni_{эКВ}/Cr_{эКВ}) + 398,8; \quad (8)$$

для составов композиции 15

$$M_H = -248,4(Ni_{эКВ}/Cr_{эКВ}) + 354,1. \quad (9)$$

В пределах каждой композиции эта температура закономерно снижается с увеличением содержания углерода. Увеличение отношения $Ni_{эКВ}/Cr_{эКВ}$, равно как и нарастание суммарного содержания дополнительных ЛЭ, приводит к снижению M_H . Значения M_H для сталей остальных композиций 2—14 нахо-



Фиг. 5. Зависимость температуры начала мартенситного превращения M_H от отношения $Ni_{эКВ}/Cr_{эКВ}$ для сталей вариантов композиций 1 и 15 из табл. 2 и 6 соответственно, т.е. 1 — композиция Fe-13%Cr-N; 15 — композиция Fe-13%Cr-Mn-Mo-V-Nb-N

дятся в пределах полосы, ограниченной линиями для композиций 1 и 15 на фиг. 5.

Обсуждение результатов. О расчетах растворимости азота. В работе [38] предложена формула расчета растворимости азота и приведены данные по теоретической растворимости азота при 1600 °С и реализованной на практике для сталей с содержанием ~8, 11, 15, 17 и 20% Cr, от 0,096 до 0,22% С, от 0,36 до 1,16% Si, микролегированных Mo, V, Nb, Cu. Наш вариант расчетов для составов плавок из работы [38] с 8 и 10% Cr дает значения [N], отличающиеся от данных [38] лишь тысячными долями процента. Для более высоких содержаний хрома наблюдается увеличивающееся расхождение: наши расчеты дают более высокое значение [N]. Например для плавки М5 стали с 15,43% Cr из работы [38] наш расчет показывает [N] = 0,208% и композиционно-устойчивое содержание азота [N]_{кв} = 0,150%, тогда как в указанной работе теоретическая растворимость равна 0,124%, а фактически полученное (актуальное) содержание составило 0,161%, т.е. выше рассчитанного нами значения [N]_{кв}. Однако это превышение привело к появлению в слитке плавки М5 газовых пор [38]. Ранее нами в стали с 15% Cr было достигнуто содержание азота 0,15% (см. табл. 1). Таким образом, для стали с 13% Cr наш вариант формулы оценки предельной растворимости азота представляется близким к реализуемому на практике. В работе [39] отмечалось, что при нормальном давлении в расплаве мартенситной коррозионно-стойкой стали растворяется больше азота, если увеличивается содержание углерода, поскольку доля феррита уменьшается при затвердевании.

О расчетах фазового состава. В случае реализации менее оптимистичного прогноза по предельной растворимости азота для рассмотренных в нашей работе композиций все расчетные точки сместятся: мартенситная сталь с остаточным аустенитом перейдет в мартенситную область и т.д. Следует учитывать, что на практике возможна реализация схем, предусматривающих в том числе криогенную обработку, термомеханическую обработку, Q and P-обработку [18, 40—42], после которых фазовый состав сплава по сравнению с предсказанным по диаграммам может измениться. Важно также учитывать, что структура и фазовый состав сталей семей-

ства Fe-13%Cr с разной концентрацией углерода определяются большим числом факторов (температура и длительность выдержки в аустенитной области, скорость нагрева; скорость охлаждения из аустенитной области; вариации параметров режима отпуска), влияющих на тип и морфологию карбидов, их растворение и выделение, на фазовые превращения с участием феррита, мартенсита и аустенита.

Во всех рассмотренных вариантах сталей с азотом низкоуглеродистая сталь (с 0,03% С) попадает в мартенситно-ферритную область. На примере стали с <0,2% С и 13% Cr, используемой для обсадных труб [8], применение нашей методики расчетов позволяет оценить, как небольшая добавка азота может влиять на ее фазовый состав. Эта сталь на диаграмме Потака—Сагалевиц находится в мартенситно-ферритной области и при 0,18% С может содержать в закаленном состоянии около 10% феррита; при расчете с применением модифицированной диаграммы Шеффлера—Делонга эта сталь находится в мартенситной области. При содержании 0,11% N (ниже предельной расчетной его растворимости для этой стали) на диаграмме Потака—Сагалевиц эта же сталь должна быть полностью мартенситной, а на второй диаграмме сдвинется в сторону более высоких значений Ni_{экв}. Сами авторы статьи [8] отмечают, что после закалки от 975 °С сталь характеризовалась наличием реечного мартенсита и уровнем твердости 525 HV.

О расчетах M_H и полученных зависимостях $M_H = f(Ni_{экв}/Cr_{экв})$. Выбранная нами для расчета M_H формула (7) Финклера и Ширры [37] (используется с 1986 г.) получена обработкой достаточно большого экспериментального материала. Применение в расчетах формул (3) и (4) для Ni_{экв} и Cr_{экв} достаточно хорошо зарекомендовало себя, они являются продуктом нескольких десятков лет эволюции исходной диаграммы Шеффлера [43], созданной в 1949 г. для оценки фазового состава сварных соединений коррозионно-стойких сталей. (Делонг в 1977 г. добавил в базовую формулу для расчета Ni_{экв} элемент азот с коэффициентом 30 [44]. В 1999 г. Угловицер с соавторами модифицировали диаграмму Шеффлера—Делонга [33]: для Ni_{экв} были уменьшены коэффициенты перед содержаниями азота и марганца; изменена формула расчета Cr_{экв}.) Поэтому примечатель-

но, но не вызывает удивления то, что рассчитанные по формуле (7) значения M_H (см. фиг. 5) линейно зависят от отношения $Ni_{эКВ}/Cr_{эКВ}$, вычисляемого с использованием формул (3) и (4). Фактически, такая согласованность расчетов, полученных на основе разных массивов независимых экспериментальных исследований, — это их дополнительная взаимная верификация. Она обеспечивает возможность предварительной экспресс-оценки температуры M_H , что может быть удобно при выборе технологии деформационной и термической обработки, и особенно важно, если речь идет о Q and P-обработке, включающей неполную закалку и последующий отжиг для перераспределения углерода между остаточным аустенитом и мартенситом. Именно для сталей на основе Fe-13% Cr сравнение обычной закалки и отпуска с термической Q and P-обработкой подтверждает значительно повышенную прочность материалов в сочетании с хорошей пластичностью во втором случае [41], при том что способность к деформированию остается приемлемой [42].

Выводы. 1. Выполнены расчеты предельной растворимости азота в 60 модельных композициях на основе Fe-13% Cr (здесь и везде содержание элементов в мас. %), с 0,3% Si, пятью уровнями содержаниями углерода (0,03; 0,15; 0,20; 0,25 и 0,30%) и варьированием содержаний, %: Mn — 0 и 1,5; V — 0 и 0,2; Nb — 0 и 0,07; Mo — 0 и 0,5. Для расчетов использована формула, учитывающая влияние температуры, давления и отклонение от закона Сиверта и показавшая ранее наилучшее соответствие расчетных и экспериментальных результатов с рассчитанным в данной работе коэффициентом композиционной устойчивости 0,72. Предельные расчетные содержания азота составили от 0,113 до 0,138% в зависимости от заложенного в расчетную модель влияния содержания легирующих элементов.

2. Для сталей с предельным расчетным содержанием азота показано следующее:

- все низкоуглеродистые составы с 0,03% C попадают в область существования феррита Φ , либо на границу существования смеси $M+\Phi/M$;
- все составы с 0,15% C попадают в область существования мартенсита M ;
- композиции с 0,20% C в зависимости от величины отношения $Ni_{эКВ}/Cr_{эКВ}$ находятся

либо в мартенситной области недалеко от границы $M/M+A$, либо на этой границе;

• все композиции с 0,25 и 0,30% C имеют мартенситно-аустенитную структуру, кроме состава с 0,25% C, не легированного дополнительно Mn, Mo, V, Nb.

3. Расчеты температуры начала мартенситного превращения по эмпирической формуле Финклера и Ширры показали, что имеется корреляция между температурой M_H и отношением $Ni_{эКВ}/Cr_{эКВ}$ (эквиваленты по хрому и никелю рассчитаны по формулам для модифицированной диаграммы Шеффлера—Делонга).

4. Для минимально и максимально легированных составов на основе Fe-13% Cr-N и Fe-13% Cr-Mn-Mo-V-Nb-N с пятью разными уровнями содержания углерода получены соответственно следующие зависимости $M_H = -206,1(Ni_{эКВ}/Cr_{эКВ}) + 398,8$ и $M_H = -248,4(Ni_{эКВ}/Cr_{эКВ}) + 354,1$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ивашко, В.В.* Исследование влияния режимов нагрева на структуру и свойства нержавеющей стали 20X13 / В.В. Ивашко // Вестн. БарГУ. Сер. Технические науки. 2015. №3. С.45—48.
2. *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 (13 de Novembro de 2014). — Cuiaba : MT, Brasil, 2014. P.5857—5867.
3. *Xiao Li.* Effect of austenitising heat treatment on microstructure and properties of a nitrogen bearing martensitic stainless steel / Xiao Li, Yinghui Wei // Open Physics. 2019. V.17. P.601—606. DOI : doi.org/10.1515/phys-2019-0061.
4. *Garcia de Andrés, C.* Effects of carbide-forming elements on the response to thermal treatment of the X45Cr13 martensitic stainless steel / C. Garcia de Andrés, L.F. Álvarez, V. López // J. Mater. Sci. 1998. V.33. P.4095—4100. <https://doi.org/10.1023/A:1004424329556>.
5. *Bösing, I.* Influence of heat treatment on the microstructure and corrosion resistance of martensitic stainless steel / I. Bösing, L. Cramer, M. Steinbacher, H.W. Zoch, J. Thöming, M. Baune // AIP. 2019. V.9. Art.065317. P.1—9. <https://doi.org/10.1063/1.5094615>.
6. *Rosemann, P.* Einfluss der Wärmebehandlung auf Mikrostruktur und Korrosionsverhalten kohlenstoffhaltiger nichtrostender Stähle / P. Rosemann, C. Müller, N. Kauss, T. Halle. <https://www.researchgate.net/publication/281243566>.
7. *Behrens, B.-A.* Influence of process parameters on the hot stamping of carbon-martensitic chromium steel sheets / B.-A. Behrens, S. Hübner, C. Sunderkötter, L. Gebel, S. Gnaß, G. Berndt, C. Trimborn, C. Pfeffer // Intern. Deep Drawing Research Group 37th Annual

- Conference. IOP Conf. Series : Mater. Sci. Eng. 2018. V.418. Atr.012007. P.1—6. DOI :10.1088/1757-899X/418/1/012007.
8. *Ma Hou-Yu*. Effect of heat treatment on microstructural evolution of 13Cr martensitic stainless steel / Ma Hou-Yu, He Yin-Sheng, Lee Kwon-Yeong, Shin Keesam // Key Eng. Mater. Submitted. 2016. V.727. P.29—35. DOI : 10.4028/www.scientific.net/KEM.727.29.
 9. https://www.rodaccai.com/UPLOAD/datasheets/420B_X30Cr13-Nr.1.4028-ENG.pdf.
 10. *Hassan, A.K.F.* Investigation of the effect of austenitizing temperature and multiple tempering on the mechanical properties of AISI 410 martensitic stainless steel / A.K.F. Hassan, Q.A. Jawad // The Iraqi J. Mechan. Mater. Eng. Special Volume Babylon First Intern. Eng. Conf. 2016. Is.C. P.411—435.
 11. *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. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.12.012>.
 12. *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. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.038>.
 13. *Zhou, Y.* Accessing the full spectrum of corrosion behaviour of tempered type 420 stainless steel / Y. Zhou, D.L. Engelberg // Mater. Corros. 2021. V.72. №11. P.1718—1729. DOI : 10.1002/maco.202112442.
 14. *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 // Proceedings of the 28th ASM Heat Treating Society Conf. (Detroit). 2015. P.335—341.
 15. *Mohamed Hareer S.* Mechanical properties of martensitic stainless steel (AISI420) subjected to conventional and cryogenic treatments / Mohamed Hareer S, Ataiwi Ali H., Dawood Jamal J. // Eng. Technol. J. 2020. V.38. Pt.A. №08. P.1096—1105. <https://doi.org/10.30684/etj.v38i8A.517>.
 16. *Dieck, S.* Improvement of the martensitic stainless steel X46Cr13 by Q&P heat treatment / S. Dieck, M. Ecke, T. Halle, P. Rosemann // Symp. Mater. Join. Technol. IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 2020. V.882. Art.012006. DOI :10.1088/1757-899X/882/1/012006.
 17. *Si-Yuan Lua*. Effect of quenching and partitioning on the microstructure evolution and electrochemical properties of a martensitic stainless steel / Si-Yuan Lua, Ke-Fu Yaoa, Yun-Bo Chen, Miao-Hui Wang, Na Chena, Xue-Yuan Ge // Corros. Sci. 2016. V.103. February P.95—104. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.11.010>.
 18. *Eun Jung Seo*. Quenching and partitioning (Q&P) processing of AISI 420 stainless steel / Eun Jung Seo, Bruno C. De Cooman // The 8th Pacific Rim Intern. Cong. on Advanced Materials and Processing. Springer, Cham. 2013. P.809—817. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48764-9_100.
 19. *Mola, J.* Quenching and partitioning (Q&P) processing of martensitic stainless steels / J. Mola, B.C. De Cooman // Metall Mater. Trans. A. 2013. V.44. P.946—967. <https://doi.org/10.1007/s11661-012-1420-1>.
 20. *Weijian Liu*. Effect of nitrogen on the hot deformation behavior of 0,4C-13Cr martensitic stainless steel / Weijian Liu, Jing Li, Shouhui Li, Xuejun Li // Steel Res. Intern. 2021. V.92. DOI : 10.1002/srin.202100020.
 21. *Григоренко, Г.М.* Свойства сталей типа X13, легированных азотом / Г.М. Григоренко, Ю.М. Помарин, В.В. Лакомский, В.Ю. Орловский, И.И. Алексеев // Общ. вопр. металлургии. 2010. №4. С.26—29.
 22. *Yiwei Zhang*. Temperature dependent phase transformation kinetics of reverted austenite during tempering in 13Cr supermartensitic stainless steel / Yiwei Zhang, Yuande Yin, Diankai Li, Ping Ma, Qingyun Liu, Xiaomin Yuan, Shengzhi Li // Metals. 2019. V.9. №11. P.1203. <https://doi.org/10.3390/met9111203>.
 23. *Junya Tobata*. Role of silicon in quenching and partitioning treatment of low-carbon martensitic stainless steel / Junya Tobata, Kinh-Luan Ngo-Huynh, Nobuo Nakada, Toshihiro Tsuchiyama, Setsuo Takaki // ISIJ Intern. 2012. V.52. №7. P.1377—1382. DOI : 10.2355/isijinternational.52.1377.
 24. *Рущиц, С.В.* Закалка с последующим обогащением углеродом неперевращенного аустенита (Q&P обработка) мартенситной коррозионно-стойкой стали AISI 414 / С.В. Рущиц, А.М. Ахмедьянов, А.Н. Маковецкий, А.О. Красногалов // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Металлургия. 2018. Т.18. №4. С.89—97. DOI : 10.14529/met180410.
 25. *Qiuliang Huang*. Influence of martensite fraction on tensile properties of quenched and partitioned (Q&P) martensitic stainless steels / Qiuliang Huang, C. Schröder, H. Biermann, O. Volkova, J. Mola // Steel Res. Intern. 2016. V.87. №8. March. DOI : 10.1002/srin.201500472.
 26. *Jenicek, S.* Evolution of microstructure and mechanical properties during Q&P processing of medium carbon steels with different silicon levels / S. Jenicek, I. Vorel, J. Kana, K. Opatova, K. Rubesova, V. Kotesovec, B. Masek // IOP Conf. Ser. : Mater. Sci. Eng. 2017. V.181. Art.012035. DOI : 10.1088/1757-899X/181/1/012035.
 27. *Pehlke, R.D.* [S.t.] / R.D. Pehlke, J.F. Elliott // Trans. AIME. 1960. V.218. P.1088.
 28. *Gavriljuk, V.G.* A physical concept for alloying steels with carbon + nitrogen / V.G. Gavriljuk, B.D. Shanina, H. Berns // Mater. Sci. Eng. A. 2008. V.481, 482. 25 May. P.707—712. — (Proceedings of the 7th European Symposium on Martensitic Transformations, ESOMAT 2006). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.11.186>.
 29. *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>.
 30. *Блинов, В.М.* О влиянии легирования на предельную растворимость азота в коррозионно-стойких низкоуглеродистых сплавах Fe-Cr-Mn-Ni-Mo / В.М. Блинов, О.А. Банных, М.В. Костина, Л.Г. Ригина, Е.В. Блинов // Металлы. 2004. №4. С.42—49.
 31. *Костина, М.В.* Разработка новой литейной высококоррозионно-стойкой и высокопрочной аустенитной стали, легированной азотом. Ч.2. Исследование влияния легирования на композиционно-устойчивое со-

- держание азота и фазовый состав после кристаллизации коррозионно-стойких сплавов Fe-Cr-Mn-Ni-Mo-V-Nb / М.В. Костина, Л.Г. Ригина, О.А. Банных, В.М. Блинов, С.О. Мурадян // *Заготовительные пр-ва в машиностроении*. 2011. №4. С.30—38.
32. *Сисев, А.А.* Разработка промышленной технологии плазменно-дугового переплава азотсодержащей стали 05X21AG15H8MФ / А.А. Сисев, С.Г. Цимерман, М.В. Костина, А.И. Ильинский, М.М. Перкас, Л.Г. Ригина // *Электрометаллургия*. 2017. №12. С.3—11.
 33. *Uggowitzer, P.J.* Nickel-free high nitrogen austenitic stainless steels produced by metal injection moulding. / P.J. Uggowitzer, W.-F. Bähre, H. Wohlfromm, M.O. Speidel // *Mater. Sci. Forum. Switzerland*. 1999. V.318—320. P.663—672. DOI : 10.4028/www.scientific.net/MSF.318-320.663.
 34. *Потак, Я.М.* Структурная диаграмма деформируемых нержавеющей сталей / Я.М. Потак, Е.А. Сагалевич // *Митом*. 1971. №9. С.12—16.
 35. *Кривоногов, Г.С.* Математическая модель структурной диаграммы малоуглеродистых коррозионно-стойких сталей и ее применение при разработке новых материалов / Г.С. Кривоногов, Е.Н. Каблов // *Металлы*. 2001. №5. С.42—48.
 36. *Gorni, A.* Steel forming and heat treating handbook / A. Gorni. — [s.l.] : Sao Vicente SP Brazil, 2019. 219 p. DOI : 10.13140/RG.2.1.1695.9764.
 37. *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.
 38. *Valasamudram, V.* Attainment of nitrogen solubility, characteristic study and its effects on martensitic stainless steel using conventional method of melting in as cast condition / V. Valasamudram, J. Anburaj // *Intern. J. Eng. Technol*. 2018. V.7 (2.24). P.588—591.
 39. *Krasokha, N.* Study on nitrogen in martensitic stainless steels / N. Krasokha, H. Berns // *HTM J. Heat Treat. Mater*. 2011. V.66. №3. P.150—164. <https://doi.org/10.3139/105.110099>.
 40. *Krishna, S.C.* Microstructure and properties of nitrogen-alloyed martensitic stainless steel / S.C. Krishna, N.K. Karthick, A.K. Jha, Bhanu Pant, P.V. Venkitakrishnan // *Metallogr. Microstruct. Anal*. 2017. V.6. P.425—432. <https://doi.org/10.1007/s13632-017-0381-6>.
 41. *Xiao Li.* Constitutive equation and hot processing map of a nitrogen-bearing martensitic stainless steel / Xiao Li, Lifeng Hou, Yinghui Wei, Zhengyan Wei // *Metals*. 2020. V.10(11). P.1502. <https://doi.org/10.3390/met10111502>.
 42. *Altenbach, H.* Advanced structured materials / H. Altenbach, M. Brünig, Z.L. Kowalewski // *Plasticity, Damage and Fracture in Advanced Materials*. 2020. V.121. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-34851-9>.
 43. *Schaeffler, A.L.* Constitution diagram for stainless steel weld metal / A.L. Schaeffler // *Met. Prog*. 1949. V.56. №11. P.680, 681.
 44. *Delong, W.T.* Ferrite in austenitic stainless steel weld metal / W.T. Delong // *Weld. Res. Supp*. 1974. V.53. P.273—286.

УДК 669.712

ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУСТАДИЙНОГО СПОСОБА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ
ЗАПАДНО-АФРИКАНСКИХ БОКСИТОВ¹

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

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Москва

E-mail: bb-blm@yandex.ru

Поступила в редакцию 24 ноября 2022 г.

После доработки 1 декабря 2022 г. принята к публикации 12 декабря 2022 г.

Рассмотрен двустадийный способ выщелачивания западно-африканских бокситов. Определены оптимальные условия выщелачивания бокситов при атмосферных и автоклавных режимах. Построены зависимости осаждения бокситовой пульпы от времени при добавлении разных доз флокулянта.

Ключевые слова: выщелачивание; боксит; глинозем; флокулянт; красный шлам.

В настоящее время для получения глинозема на большинстве европейских заводов используются западно-африканские бокситы [1—7], вещественный состав которых в зависимости от бокситовых месторождений неоднородный. В образцах бокситов (табл. 1), отобранных в ходе отработки карьера, увеличивается доля моногидратов алюминия (бёмит и диаспор), плохо разлагающихся щелочными растворами при низких температурах.

Железо в бокситах содержится в пяти минералах (гётит FeOOH , гематит Fe_2O_3 , марганцевый сидерит $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{CO}_3$, псевдорутит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$, ильменит FeTiO_3), основное его количество связано гётитом (11,7%) и гематитом (1,4%). Титан присутствует в псевдорутите (2,0%) и ильмените (1,1%). Кремний связан в наибольшем количестве с кварцем (1%) и каолинитом (2%).

Изменение вещественного состава бокситов в ходе отработки месторождений требует совершенствования технологии их переработки. Основной показатель качества процесса выщелачивания — степень извлечения глинозема из боксита в щелочной раствор ($\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}$).

Теоретическая степень извлечения Al_2O_3 (выход глинозема) определяется отношением количества извлеченного оксида алюми-

ния к общему его содержанию в боксите (при условии, что практически весь кремнезем, присутствующий в боксите, взаимодействует со щелочным раствором и образует с Al_2O_3 нерастворимый гидроалюмосиликат натрия (ГАСН: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), а остальная, несвязанная в ГАСН, часть оксида алюминия полностью извлекается из боксита).

Таким образом, величина теоретической степени извлечения глинозема ($\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{теор}}$) является расчетной, строго определяется содержаниями глинозема (Al_2O_3 , %) и кремнезема (SiO_2 , %) в боксите и химическим составом образующегося ГАСН:

$$\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{теор}} = (\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2) / \text{Al}_2\text{O}_3. \quad (1)$$

Боксит, у которого степень извлечения Al_2O_3 в раствор $\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ близка к теоретической или равна ей, считается легкооскрываемым.

Условия выщелачивания бокситов находятся в прямой связи с их минеральным составом. Выщелачивание бокситов, в составе которых преобладает гиббситовый гидроксид алюминия, проводят при относительно низких концентрационных и температурных условиях по сравнению с диаспор-бёмитовыми бокситами [8—10]. Легкооскрываемые чисто гиббситовые бокситы можно выщелачивать при атмосферном давлении и темпе-

¹Работа выполнена по государственному заданию 075-00715-22-00.

Химико-минералогический состав бокситов в ходе отработки карьера

Образец	Содержание, %					Распределение Al ₂ O ₃ по минеральным фазам, %				μ _{Si}	ε _{Al₂O₃} ^{теор} , %
	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃		п.п.п.	гипбсит	бёмит*	диаспор**		
				общее	моногидраты						
1	0,98	3,78	14,80	53,44	3,45	26,08	49,99	2,52	0,92	54,53	98
2	2,66	2,10	22,80	47,00	11,27	24,62	35,73	9,25	2,02	17,67	94
3	2,00	3,30	23,90	47,07	5,48	23,05	41,59	4,42	1,06	23,54	96
4	2,05	3,78	10,00	55,28	7,69	28,08	47,59	5,72	1,97	26,97	96
5	1,80	2,00	32,00	40,09	4,21	23,38	35,88	2,56	1,65	22,27	96
6	1,38	2,60	23,38	46,42	4,38	25,47	42,04	2,92	1,46	19,14	97
7	2,32	2,90	15,10	53,02	7,85	26,06	45,17	5,16	2,69	22,85	96

Примечание. μ_{Si} — кремниевый модуль; $\varepsilon_{Al_2O_3}^{теор}$ — теоретическая степень извлечения оксида алюминия.

*Среднетемпературный.

**Высокотемпературный.

ратуре ниже точки кипения раствора в обычных чанах с воздушным или механическим перемешиванием пульпы. Оптимальная температура зависит от многих факторов, в числе которых степень откристилизованности гиббсита и кремнийсодержащих минералов, наличие примесей, а также физические свойства боксита, красного шлама и др. Сам гиббсит достаточно быстро может растворяться уже при температуре выше 50 °С, однако выщелачивать гиббситовый боксит при температуре ниже 70—80 °С нецелесообразно из-за повышенной вязкости растворов при таких температурах и плохого сгущения красного шлама. Для большей эффективности отделения и промывки красного шлама в системе сгустителей гиббситовые бокситы выщелачивают обычно при 95—105 °С, т.е. при температуре, близкой к точке кипения раствора [11—15]. Проведение выщелачивания при низких концентрациях и температурах гиббситовых бокситов особенно эффективно, когда часть кремнезема в них представлена кварцем. В этом случае используются и высокая растворимость гиббсита, и относительная инертность кварца к алюминатно-щелочным растворам [16, 17]. На ряде глиноземных заводов чисто гиббситовые бокситы выщелачивают в автоклавных условиях около 145 °С.

Несмотря на то, что аппаратное оформление процесса выщелачивания усложняется, автоклавное выщелачивание гиббситовых

бокситов имеет и ряд существенных преимуществ: концентрация Na_2O_K в оборотном алюминатном растворе может быть существенно снижена от 180—220 г/л для температуры выщелачивания около 100 °С до 150—170 г/л при 145 °С; длительность выщелачивания сокращена от 60—120 до 20—40 мин, а каустический модуль конечного алюминатного раствора снижен с 1,5—1,7 до 1,31—1,35. Указанные преимущества положительно отражаются не только на процессе выщелачивания бокситов, но и далее при декомпозиции и выпарке алюминатных растворов, что может повысить технико-экономические показатели всего способа Байера при переработке гиббситовых бокситов [8]. Таким образом, выбор оптимальных условий выщелачивания бокситов должен основываться в каждом конкретном случае на минералогических особенностях самого боксита и технико-экономических расчетах способа Байера в целом.

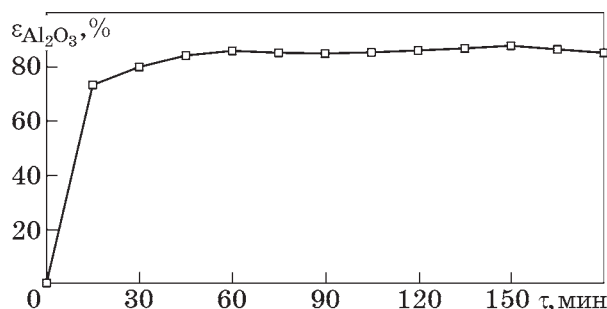
Одним из путей повышения эффективности извлечения оксида алюминия из боксита может стать двустадийное выщелачивание, особенно когда бокситы помимо легковскрываемого гиббсита содержат более трудновскрываемые формы — гиббсит с высокой степенью откристилизованности, бёмит, диаспор, алюмогётит. На первой (низкотемпературной) стадии при атмосферном давлении можно практически полностью разложить гиббсит, а на второй (при более вы-

красного шлама с использованием флокулянтов проводили в цилиндрах объемом 1000 мл, установленных в термостат. По достижении заданной температуры (90 и 100 °С) в цилиндр с пульпой вводили дозу флокулянта, пульпу перемешивали и измеряли высоту h осветленного слоя после отстаивания пульпы в течение 1—1,5 ч. Осветленную часть пульпы декантировали, сгущенную часть пульпы и оборотный раствор загружали в реакционную зону автоклавной установки.

Вторую стадию выщелачивания осуществляли в автоклаве объемом 1 л из жаропрочной нержавеющей стали с переменной измеряемой скоростью вращения мешалки — шестилопастной турбины открытого типа. В блоке управления терморегулятора автоклава задавали: необходимое время разогрева — 1,5 ч, температуру проведения опыта — 220 °С, длительность выдержки температуры проведения опыта — 1 ч. Затем нагреватель автоклава отключали и охлаждали его холодной водой. Пульпу переливали в цилиндр, помещенный в кипящую воду, и добавляли флокулянт. Шлам быстро осаждался, отделялся от алюминатного раствора; шлам промывали горячим раствором 5%-ной NaOH и кипящей водой до отмывки NaOH по индикатору. Пульпу фильтровали на фильтре под вакуумом.

Полученные растворы после выщелачивания анализировали на содержание Al_2O_3 , Na_2O_K , $Na_2O_{карб}$, SiO_2 , а отмывые шламы — на Al_2O_3 , Na_2O , Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO , TiO_2 , MgO химическим и рентгенофазовым методами.

Результаты исследований и их обсуждение. Отобранная проба боксита для проведения данного исследования имела следующий химический состав, %: Al_2O_3 46,42; Fe_2O_3 23,38; SiO_2 1,38; TiO_2 2,60; CaO 0,02; п.п.п. 25,47; Cr 0,20; Mg 0,14; V 0,05. Фазовый ее состав %: гиббсит $\gamma-Al(OH)_3$ 42,04;



Фиг. 2. Изменение степени извлечения Al_2O_3 в алюминатный раствор в ходе выщелачивания при температуре 105 °С в оборотном растворе (см. табл. 2)

бёмит $\gamma-Al(OH)_3$ 2,92; диаспор $\alpha-Al(OH)_3$ 1,46; кремниевый модуль 19,14; железо присутствует в виде гётита $FeO(OH)$, гематита $\alpha-Fe_2O_3$ и алюмогётита $(Fe_{1-x}Al_x)O(OH)$; кремний находится в виде кварца SiO_2 и каолинита $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$; титан — в виде рутила и анатаза TiO_2 .

Выщелачивание на первой стадии при атмосферном давлении проводили на укрупненной установке оборотным раствором с глиноземного завода с концентрацией оксидов, г/л: Na_2O 245; Na_2O_K 212, и Al_2O_3 124. Каустический модуль раствора $\alpha_K = 2,85$. Результаты выщелачивания на первой стадии в оборотном растворе представлены на фиг. 2 и в табл. 2.

Степень извлечения Al_2O_3 из боксита оборотным раствором в течение первых 15—20 мин достигла 73—75%, далее рост степени извлечения Al_2O_3 замедлился: в интервалах отбора проб 60—90 мин степень извлечения Al_2O_3 в раствор составила 84—85%, а в интервалах 120—180 мин — 86—87%.

Красный шлам, полученный при выщелачивании боксита в атмосферных условиях, для пробы после 150 мин выщелачивания имел следующий химический состав, %: Al_2O_3 15,8; Fe_2O_3 65,14; SiO_2 4,10; TiO_2 2,20; Na_2O 4,50;

Таблица 2

Основные показатели выщелачивания бокситов оборотными алюминатными растворами при атмосферных условиях

Показатель	Интервал отбора проб, мин							
	15	30	45	60	90	120	150	180
Степень извлечения Al_2O_3 $\varepsilon_{Al_2O_3}$, %	73,1	79,8	84,1	85,8	84,7	85,9	87,7	85,0
Кремниевый модуль μ_{Si}	—	153,3	145,7	114,4	125,2	125,7	142,6	146,3
Каустический модуль α_K	—	1,384	1,845	1,534	1,61	1,54	1,45	1,45
Концентрация Al_2O_3 в растворе, г/л	190,05	207,4	218,58	223,04	220,2	223,3	228,1	220,9

Cr_2O_3 0,28; п.п.п 10,0. Его фазовый состав представлен минералами: гематит Fe_2O_3 , гётит (FeOOH), ГАСН ($\text{Na}_2\text{Al}_3\text{Si}_5\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), гидрогранат ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Степень извлечения из бокситов Al_2O_3 в раствор рассчитывалась по жидкой и твердой фазам для составления соответствующего баланса. По жидкой фазе определяли содержание Al_2O_3 в растворах (фильтрате, промывочных водах), которые сравнивали с теоретическим количеством.

Степень извлечения Al_2O_3 по шламу $\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{факт}}$, %, рассчитывалась на основании химических анализов красного шлама и боксита:

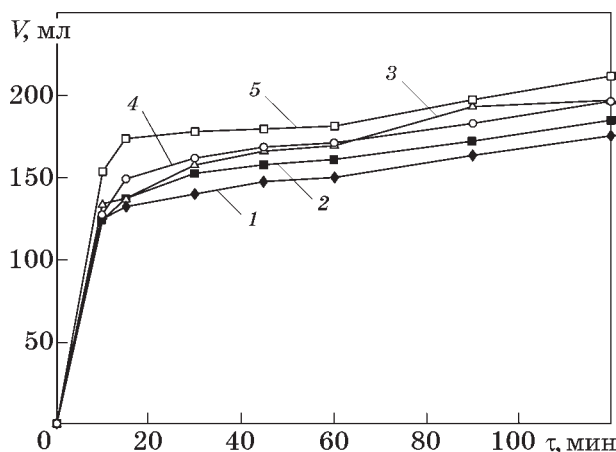
$$\begin{aligned}\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{факт}} &= 100 - \frac{\text{Al}_2\text{O}_{3\text{шл}}\text{Fe}_2\text{O}_{36}}{\text{Al}_2\text{O}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{шл}}} = \\ &= 100 - \frac{15,8\cdot 23,38}{46,2\cdot 65,14} = 87,7,\end{aligned}\quad (2)$$

где $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{шл}}$, $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{шл}}$ — содержание Al_2O_3 и Fe_2O_3 в шламе, %; Al_2O_{36} , Fe_2O_{36} — то же, в боксите, %.

Значения степени извлечения Al_2O_3 из боксита по раствору и красному шламу оказались достаточно близки между собой и составили в среднем 87%.

Разделение твердой и жидкой фаз после первой стадии выщелачивания. При отстаивании красного шлама, полученного после выщелачивания бокситов при атмосферном давлении, оседание частиц было очень медленным: в течение 5 ч произошло осветление лишь на 0,3 см. Для ускорения скорости осаждения частиц выбран флокулянт AL P 99 VHM с максимальной степенью гидролиза и плотностью заряда (около 100%) и максимально высокой молекулярной массой² (17—20 МДа). Результаты исследования представлены на фиг. 3.

Испытаны разные концентрации C рабочего раствора и дозировки: при $C = 0,1\%$ дозировка 10 и 20 мл (см. фиг. 3 кр. 1 и 2 соответственно); при $C = 0,04\%$ дозировка 50 мл (кр. 3); при $C = 0,01\%$ дозировка 30 и 70 мл (кр. 4 и 5 соответственно). Из приведенных графиков скорости осаждения и объема осветленного слоя следует, что чем больше разбавление, тем выше скорость



Фиг. 3. Зависимость объема осветленного слоя V бокситовой пульпы от времени τ , концентрации C и дозировки флокулянта AL P 99 VHM (кривые 1—5 — см. в тексте). Начальный объем $V_0 = 270\text{—}280$ мл

осаждения, что напрямую связано с изменением вязкости раствора. Тем не менее наиболее четкая граница раздела фаз и более чистый верхний слой наблюдались при концентрации флокулянта $C = 0,04\%$ и дозировке 50 мл (кр. 3). Данные значения концентрации и дозировки обеспечивают максимальную скорость за первые 5—20 мин, что является определяющим для процесса отстаивания. Таким образом, оптимальными являются следующие значения: концентрация вводимого флокулянта $C = 0,04\%$ (0,4 г/л) и дозировка в соотношении 5:1 объемов пульпы и раствора флокулянта. С введением флокулянта AL P 99 VHM скорость отстаивания красного шлама возросла почти в 50 раз по сравнению с отстаиванием без флокулянта.

Вторую стадию выщелачивания сгущенной пульпы красного шлама, полученного после выщелачивания боксита в атмосферных условиях, проводили в автоклавах при температуре 220°C в течение 60 мин при давлении 1,4 МПа. Сгущенную часть пульпы первой стадии выщелачивания заливали в стакан, который помещали в реакционную зону автоклавной установки. Длительность нагрева до заданной температуры достигала 90—100 мин.

Исследованы пульпы с разным соотношением количеств оборотного раствора и сгущенного красного шлама после атмосферного выщелачивания. При выщелачивании оборотным раствором с концентрацией составляющих, г/л: Na_2O 245; Na_2O_K 212 и Al_2O_3 124 каустический модуль раствора $\alpha_K = 2,88$,

²В скобках приведена молекулярная масса 17—20 млн. а.е.м. в синонимичной записи для макромолекул, в которой допускается использование дольных и кратных единиц (в нашем случае — мегадальтон). По данным на 2018 г. 1 а.е.м. (Да) = $1,66\cdot 10^{-27}$ кг.

плотность раствора $\rho = 1,35 \text{ г/см}^3$. Для этих условий общая степень извлечения Al_2O_3 в раствор по результатам анализа красного шлама при атмосферном давлении и автоклавном выщелачивании боксита достигала 92,7%.

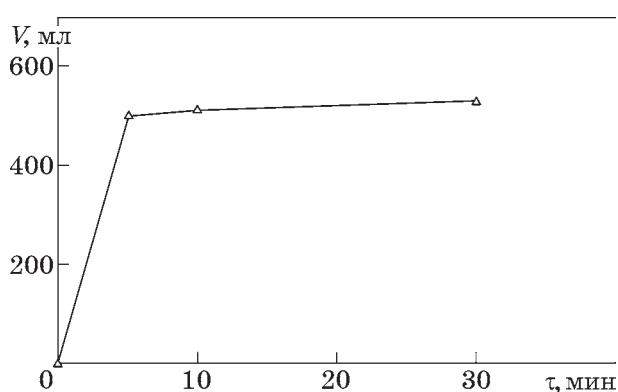
После выщелачивания боксита по двустадийному способу красный шлам имел следующий химический состав, %: Al_2O_3 5,8; Fe_2O_3 49,5; Na_2O 8,4; SiO_2 5,2; п.п.п. 26,8.

По сравнению с одностадийным атмосферным выщелачиванием после двустадийного выщелачивания бокситов в шламе происходит перераспределение оксидов и гидроксидов железа в сторону увеличения содержания гётита. Состав алюмосиликатной части шлама становится более сложным и кроме ГАСН включает заметное количество конкренита, содалита и гидрограната.

Разделение твердой и жидкой фазы после второй стадии выщелачивания. После автоклавного выщелачивания скорость отстаивания красного шлама с введением флокулянта AL P 99 VHM концентрацией $C = 0,04\%$ в количестве 50 мл протекает достаточно быстро, как это видно из данных представленных на фиг. 4.

Скорость осаждения в первые 5 мин составляет 1,9 м/ч, процесс осаждения протекает в течение первых 5—30 мин. Шлам после осаждения и отделения от алюминатного раствора, промывался горячим раствором 5%-ного NaOH , а затем кипящей водой до отмывки NaOH по индикатору.

Пулпу фильтровали на вакуум-фильтре в течение >5 ч. Исследованы условия фильтрации пульпы, так как при низкой ско-



Фиг. 4. Зависимость объема осветленного слоя V бокситовой пульпы от времени после автоклавного выщелачивания с использованием флокулянта. Начальный объем пульпы $V_0 = 790 \text{ мл}$

рости фильтрования температура пульпы в течение 1 ч снижается от 100 до 20 °С, осадок превращается в гель и фильтрование практически прекращается. Исследованные варианты разбавления пульпы не дали положительных результатов без поддержания достаточно высокой и постоянной температуры пульпы на воронке. Лучшие результаты по фильтрованию получены при разбавлении пульпы щелочным раствором, содержащим Na_2O 50—70 г/л, и поддержании температуры пульпы при фильтровании под вакуумом в интервале 90—100 °С. Длительность фильтрования сократилось до 2,5—3,5 ч.

При промывке осадка красного шлама из-за снижения температуры и большого разбавления алюминатного раствора происходит уменьшение его стойкости. Для предотвращения гидролиза растворов (и соответственно потерь Al_2O_3) на каждой стадии промывки красного шлама рекомендуется контролировать и поддерживать температуру на уровне не менее 95—100 °С.

Выводы. 1. Исходный фазовый состав пробы боксита показал присутствие моногидратов алюминия, плохо разлагающихся щелочными растворами при низких температурах. Это предопределило выбор двустадийного способа выщелачивания.

2. В предложенном двустадийном способе выщелачивания западно-африканских бокситов обеспечивается увеличение эффективности извлечения оксида алюминия из боксита. На первой (низкотемпературной) стадии при атмосферном давлении можно практически полностью разложить гиббсит, а на второй (при более высоких температурах в автоклавах) осуществить довыщелачивание боксита и разложить трудновскрываемые минералы.

3. Определены оптимальные условия выщелачивания бокситов. На первой стадии выщелачивания обратными растворами состава, г/л: Na_2O 245; Na_2O_k 212; Al_2O_3 124 при температуре 105 °С и длительности процесса 150 мин достигнута степень извлечения Al_2O_3 из боксита 87%. После атмосферного и последующего автоклавного выщелачивания при 220 °С в течение 60 мин общее извлечение Al_2O_3 составило 92,7%.

4. В случае разделения жидкой и твердой фаз после атмосферного выщелачивания количество шлама, поступающего на автоклавное выщелачивание, снизилось на 40—

50%, алюминатный раствор отправлен на декомпозицию, тем самым достигнуты сокращение материальных потоков, уменьшение числа необходимых автоклавов, т.е. значительно снижены капитальные затраты на вторую стадию выщелачивания.

5. Процесс отстаивания красного шлама интенсифицирован при введении флокулянта AL P 99 VHM, при концентрации которого 0,04% и дозировании в соотношении 5:1 от объемов пульпы и раствора флокулянта скорость отстаивания красного шлама возросла почти в 50 раз по сравнению с отстаиванием без флокулянта.

6. Для предотвращения гидролиза растворов на стадии промывки красного шлама рекомендуется контролировать и поддерживать температуру на уровне не ниже 95—100 °C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Traoré, D.L.* Bauxite industry in Guinea and value opportunities of the resulting red mud as residue for chemical and civil engineering purposes / D.L. Traoré, S. Traoré, S. Diakité // *J. Civil Eng. Res.* 2014. V.4. №1. P.14—24.
2. *Mamedov, V.* Principal conditions and geochemical trends in formation of high-grade bauxite deposits, Republic of Guinea / V. Mamedov, A. Chausov, M. Makarova // 16th Intern. Symp. Water-Rock Interaction (WRI-16) and 13th Intern. Symp. Applied Isotope Geochemistry (1st IAGC Intern. Conf.). 2019. V.98. P.5. DOI : <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20199801035>.
3. *Sehnke, E.D.* Russian bauxite resources : current assessment / E.D. Sehnke, A.R. Bond // *Intern. Geology Rev.* 1993. V.35. P.1052—1061.
4. *Meyer, F.M.* Availability of bauxite reserves / F.M. Meyer // *Natural Resources Research.* 2004. V.13. P.161—172.
5. *Beavogui, M.C.* Bauxite enrichment process (Bayer process) : Bauxite cases from Sangaredi (Guinea) and Sierra Leone / M.C. Beavogui, B.G. Balmaev, O.B. Kaba, A.A. Konaté, I.V. Loginova // *AIP Conf. Proc.* 2022. V.2456. Art.020003 P.1—9. <https://doi.org/10.1063/5.0074812>.
6. *Kuznetsov, S.I.* Physical chemistry of the Bayer alumina production process / S.I. Kuznetsov, V.A. Derevyankin. — М. : State scientific and technical publ. house of literature on ferrous and non-ferrous metallurgy. 1964. 223 p.
7. *Федяев, А.Н.* Интенсификация процессов переработки гвинейских бокситов на глиноземе по способу Байера: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Федяев Александр Николаевич. СПб. 2011. 19 с.
8. *Лайнер, А.И.* Производство глинозема / А.И. Лайнер, Н.И. Еремин, Ю.А. Лайнер, Н.З. Певзнер. — М. : Metallurgy, 1978. 344 с.
9. *Еремин, Н.И.* Интенсификация процесса автоклавного выщелачивания в производстве глинозема / Н.И. Еремин, Ю.А. Лайнер / В кн. : Гидрометаллургия. Автоклавное выщелачивание. Сорбция. Экстракция. — М. : Наука, 1976. С.30—37.
10. *Иванов, А.И.* Технология производства глинозема / А.И. Иванов, Ю.П. Насекан, Л.П. Иванова. — Запорожье : Кн. изд-во, 2005. 261 с.
11. *Тужилин, А.С.* Повышение технологической ценности гвинейских бокситов для процесса Байера / А.С. Тужилин, Б.Г. Балмаев, Т.Н. Ветчинкина, Ю.В. Заблоская // «Наука в XXI в. : инновационный потенциал развития» : сб. науч. статей по материалам VII Междунар. науч.-практ. конф. — Уфа : НИЦ Вестник науки, 2021. С.80—83.
12. *Лайнер, Ю.А.* Отчет по теме : «Исследование и технические предложения по применимости технологии М2М в сочетании с интенсифицированным «подслащиванием» на НГЗ, этапы 1,2. — М. : ИМЕТ РАН, 2006. 102 с.
13. *Зубцова, Е.А.* Исследование влияния минерального состава гвинейского боксита на основные технологические показатели процесса выщелачивания / Е.А. Зубцова, С.С. Киров, И.Б. Воробьев // *Цв. металлы.* 2006. №1. С.45—51.
14. *Зубцова, Е.А.* Исследование технологических свойств гвинейских бокситов / Е.А. Зубцова, И.Б. Воробьев, С.С. Киров, Н.В. Николаев, М.В. Середкин // *Изв. вузов. Цв. металлургия.* 2006. №1. С.12—18.
15. *Лайнер, Ю.А.* Производство глинозема / Ю.А. Лайнер // *Итоги науки и техники. Металлургия цветных и редких металлов.* — М. : ВИНТИ АН СССР, 1979. Т.12. 80 с.
16. *Чернацкая, Л.И.* О скорости растворения кварца в растворах едкого натра / Л.И. Чернацкая, Ю.А. Зайцев // *Науч. тр. ЛГИ.* 1975. Вып.7.
17. *Сугияма, Н.* Изучение выщелачивания кварца из боксита / Н. Сугияма // *Light Metals*, 1960. V.10. №3.

УДК 669.296:66.081:546.175.323'123

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА МЕТОДОМ СОРБЦИОННОЙ КОНВЕРСИИ В АЗОТНО- И СОЛЯНОКИСЛОТНЫХ СРЕДАХ

©2023 г. Э.П. Локшин, О.А. Тареева, С.В. Дрогобужская

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева — обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты
E-mail: Lokshin.ep@gmail.com*

Поступила в редакцию 9 ноября 2022 г.

После доработки 5 декабря 2022 г. принята к публикации 6 декабря 2022 г.

Исследовано влияние условий проведения сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата в низкоконицентрированных азотно- и солянокислотных растворах (концентрация и расход кислоты, температура и длительность процесса, расход сорбента) на эффективность извлечения в сульфокатионит ценных металлов (цирконий, гафний, ниобий, редкоземельные элементы, титан, марганец). Определены оптимальные условия проведения процесса. Показано, что сорбционная конверсия в азотнокислотных растворах более эффективна для отделения ценных компонентов от кремнеземной составляющей эвдиалитового концентрата по сравнению как с традиционным методом азотнокислотного разложения, так и с методом сорбционной конверсии в серно- и солянокислотных средах. Обсуждаются причины потерь ценных металлов и поведение природных радионуклидов.

Ключевые слова: эвдиалитовый концентрат; извлечение ценных металлов; азотная кислота; соляная кислота; сорбционная конверсия.

Метод сорбционной конверсии в азотнокислотной среде перспективен для переработки эвдиалитового концентрата (по тексту далее – концентрат), так как позволяет эффективно разделить содержащиеся в концентрате ценные металлы и кремнеземную составляющую, значительно уменьшить расход кислоты и, как следствие, количество требующих утилизации солевых отходов [1].

Полагали, что процесс может быть успешным и при использовании соляной кислоты. При этом учитывали, что для водоемов хозяйственно-питьевого и рыбохозяйственного назначения предельно допустимая концентрация нитрат-иона значительно меньше, чем хлорид-иона.

Настоящая работа выполнена с целью углубленного исследования азотно- и солянокислотного разложения эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии.

Получение целевых продуктов при переработке насыщенного металлами сульфокатионита, а также методы утилизации образующихся в процессе содержащих кремне-

зем кислотных растворов предполагается рассмотреть в отдельных публикациях.

Материал, методика и проведение эксперимента. Химический и минералогический составы использовавшегося в работе концентрата, методики эксперимента и анализов изложены в нашей статье, опубликованной ранее [1].

Концентрат содержит как разлагающиеся в условиях проведения процесса (эвдиалит, нефелин, лампрофиллит), так и устойчивые (полевые шпаты, эгирин, лопарит) минералы. В исследовавшейся партии концентрата содержание не разлагавшихся в процессе сорбционной конверсии минералов составляло ~15 мас.%, в том числе ~1 мас.% лопарита, а содержание лампрофиллита ~4,5 мас.%. Распределение редких элементов между основными редкометалльными минералами концентрата приведено в табл. 1. Предварительно концентрат измельчали до крупности –0,2 мм.

В работе использовали HNO_3 (ГОСТ 4461—77) и HCl (ГОСТ 3118—77) квалифи-

Таблица 1

**Распределение редких элементов
между основными редкометалльными минералами
эвдиалитового концентрата**

Минерал	Содержание элемента, отн. %			
	Zr	ΣTr^*	Nb	Ti
Эвдиалит	99,85	88,2	78,6	26,2
Лопарит	0,01	11,5	20,2	14,4
Лампрофиллит	0,14	0,3	1,2	59,4

*Редкоземельные элементы (РЗЭ).

кации х.ч., сульфокатионит КУ-2-8ЧС (ГОСТ 20298—74). Растворы кислот заданной концентрации $C_{\text{кисл}}$ готовили их разбавлением дистиллированной водой.

Удельную эффективную радиоактивность $A_{\text{эф}}$ рассчитывали по уравнению

$$A_{\text{эф}} = A_{\text{Ra}} + 1,3A_{\text{Th}} + 0,09A_{\text{K}}, \quad (1)$$

где A_{Ra} , A_{Th} — удельная радиоактивность соответственно ^{226}Ra и ^{232}Th , находящихся в радиоактивном равновесии с остальными членами рядов ^{238}U и ^{232}Th ; A_{K} — удельная радиоактивность калия-40.

Условия проведения экспериментов и их влияние на величины убыли массы, степени заполнения γ сорбционной емкости (СОЕ) сорбента, концентрации кремнезема в жидкой фазе $C_{\text{SiO}_2}^{\text{ж}}$ и природы образующейся жидкой фазы обобщены в табл. 2. Расход кислоты α , определявшийся концентрацией раствора $C_{\text{кисл}}$ и величиной отношения Ж/Т, составлял 22—110% от стехиометрически необходимого. Отношение объема кислотного раствора (мл) и массы концентрата (г) Ж/Т изменялось в пределах от 10 до 35. Расход сорбента β и степень заполнения СОЕ сорбента γ оценивали в процентах от теоретически необходимого для сорбции в предположении, что катионы сорбируются в виде Me^{n+} . Реальное значение β было больше, а значе-

Таблица 2

**Влияние условий проведения процесса на величины убыли массы,
степени заполнения сорбционной емкости сорбента, концентрации кремнезема в жидкой
фазе $C_{\text{SiO}_2}^{\text{ж}}$ и природа образующейся жидкой фазы (Кз — кремнезоль, Кг — кремнегель)**

Опыт	$t, ^\circ\text{C}$	$C_{\text{кисл}},$ мас. %	$\tau, \text{ч}$	Ж/Т	α	β	Убыль массы, %	$\gamma, \%$	Жидкая фаза	$C_{\text{SiO}_2}^{\text{ж}},$ мг/л
					%					
Конверсия в азотнокислотной среде										
1	20	1,5	6	35	58	92	29,4	42,2	Кз	1543
2	20	2,0	6	35	77	92	40,0	68,0	Кз	2400
3	20	2,5	4	15	41	92	45,0	48,0	Кз	12454
4	40	2,0	10	20	44	115	59,1	49,2	Кз	11357
5	40	2,5	4	15	41	92	39,8	41,0	Кз	8881
6	40	3,0	4	15	50	92	43,6	44,0	Кз	8317
7	60	2,0	10	15	33	115	82,4	57,3	Кз+Кг	9318
8	60	2,0	10	25	55	115	72,5	52,5	Кз	12430
9	80	2,0	4	10	22	80	44,0	84,5	Кз+Кг	6000
10	80	2,0	4	15	33	69	75,6	95,0	Кг+Кз	6214
11	80	2,0	6	35	77	92	80,1	67,9	Кз	7660
12	80	2,0	4	50	110	115	72,9	57,3	Кз	5350
13	80	2,0	10	25	55	115	80,4	58,1	Кз	14357
14	80	2,0	10	35	77	115	80,8	64,5	Кз	7450
15	100	2,0	6	35	77	92	80,1	59,5	Кз	4880
Конверсия в серноокислотной среде										
16	40	1,14	10	20	43	115	60,5	48,9	Кз	9460
17	80	1,14	10	15	32	115	86,0	66,1	Кг+Кз	12900
18	80	1,14	10	35	75	115	76,5	51,6	Кз+Кг	8400
19	80	1,4	10	15	40	115	84,8	66,6	Кг+Кз	4477

ние γ меньше, так как элементы IV, V групп и, возможно, III группы Периодической системы сорбировались в виде катионов с меньшей величиной заряда. Кроме того, при расчете β не учитывали, что концентрат содержит неразлагающиеся минералы.

Несмотря на различие массовых концентраций HNO_3 и HCl , как видно из данных табл. 3, кислотность растворов имела сопоставимые значения.

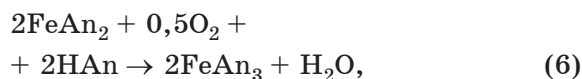
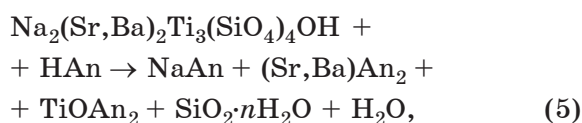
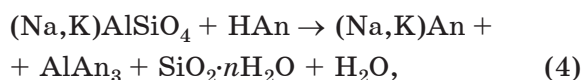
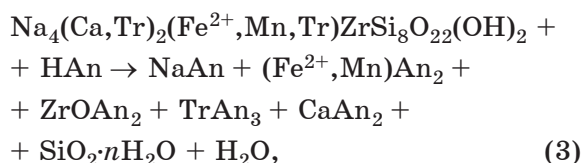
В табл. 4 приведено распределение наиболее ценных и радиоактивных компонентов концентрата между продуктами, получающимися в процессе сорбционной конверсии.

Приведенные в табл. 5 коэффициенты распределения K_d при сорбции рассчитаны по уравнению:

$$K_d = \frac{m_c V_p}{m_p V_c}, \quad (2)$$

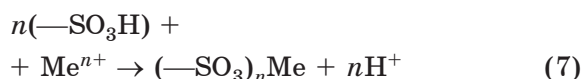
где m_c , m_p — масса компонентов соответственно в равновесном сорбенте и растворе; V_p — объем раствора; V_c — объем сорбента.

Обсуждение результатов. Эвдиалит, нефелин и лампрофиллит могут взаимодействовать с азотной и соляной кислотами по реакциям:



где $\text{An} = \text{NO}_3^-$ или Cl^- .

В начале процесса кислотность растворов быстро снижается и затем вследствие сорбции катионов сульфокатионитом по реакции



в значительной степени восстанавливается и поддерживается на определенном уровне до конца процесса. При этом, несмотря на рас-

Таблица 3

Концентрация свободных ионов водорода $[\text{H}^+]$ при 25 °С в использовавшихся для проведения экспериментов кислотных растворах

$C_{\text{кисл}}, \text{мас. \%}$	$[\text{H}^+], \text{г-ион/л}$	pH
Раствор HNO_3		
1,5	0,240	0,62
2,0	0,320	0,49
2,5	0,402	0,40
3,0	0,483	0,32
Раствор HCl		
1,14	0,314	0,50
1,4	0,386	0,41

ход кислоты, значительно меньший стехиометрически необходимого, растворы остаются кислотными. Так, pH полученных при использовании 2 мас.% HNO_3 и $\alpha = 33\%$ кремнезелей составлял 0,81—0,95. Увеличение pH (см. табл. 3) главным образом определялось постепенным накоплением в жидкой фазе более трудно сорбирующегося натрия, концентрация которого зависела от величин отношения Ж/Т и убыли массы (степени разложения концентрата), не превышая 2 г/л в пересчете на Na_2O как в азотно-, так и солянокислотных растворах.

Из диаграмм распределения гидроксокомплексов четырехвалентных титана, циркония и гафния в зависимости от концентрации ионов водорода [2] следует, что в растворах 1,5—3,0 мас.% HNO_3 и 1,12—1,4 мас.% HCl (pH 0,41—0,5) эти элементы образуют частично либо положительно заряженные гидроксокомплексы, которые могут сорбироваться сульфокатионитом, либо нейтральные молекулы $\text{Me}(\text{OH})_4$, доля которых снижается при увеличении кислотности раствора, а при равной кислотности возрастает от титана к гафнию. Соотношение образуемых этими элементами ионных форм должно зависеть не только от кислотности растворов, но и от вида кислотного лиганда.

Информация об ионных формах ниобия и тантала в азотно- и солянокислотных растворах практически отсутствует. При 20 °С свежееосажденный гидроксид ниобия слабо растворим в азотной и соляной кислотах: в пересчете на Nb_2O_5 0,071—0,075 г/л при

Таблица 4

Распределение ценных и радиоактивных металлов концентрата между продуктами: 1 — сорбент; 2 — кремнезоль; 3 — кремнегель; 4 — твердый остаток

Опыт	Извлечение Zr, %				Извлечение Hf, %				Извлечение ΣTr, %				Извлечение Nb, %			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Конверсия в азотнокислотной среде																
1	31,0	0,47	—	68,5	40,6	0,36	—	59,1	30,8	0,20	—	69,0	9,4	4,54	—	86,1
2	35,5	0,30	—	64,2	48,0	0,48	—	50,6	39,0	0,69	—	60,3	23,6	11,4	—	65,0
3	32,0	1,3	—	66,7	43,5	1,76	—	54,8	49,8	0,54	—	49,6	14,6	9,5	—	75,9
4	69,1	2,6	—	28,3	73,7	3,4	—	22,9	62,8	0,31	—	36,9	13,4	37,3	—	49,3
5	22,0	1,0	—	77,0	40,8	1,40	—	57,8	32,3	0,21	—	67,5	16,4	7,6	—	76,0
6	30,8	1,4	—	67,7	44,2	1,84	—	53,9	48,7	0,54	—	51,8	18,2	9,2	—	72,6
7	84,2	3,1	7,3	5,4	81,8	4,2	9,1	4,9	80,4	0,06	7,1	12,5	38,4	16,1	24,1	21,4
8	77,6	5,1	—	17,3	73,3	8,7	—	18,0	85,6	0,41	—	14,0	35,3	35,8	—	28,9
9	69,7	0,6	20,7	9,0	69,3	1,0	24,2	5,6	83,6	0,11	5,0	11,3	16,8	2,1	58,8	22,3
10	72,2	2,5	14,0	11,3	71,1	4,5	17,0	7,4	80,4	0,11	4,8	14,6	26,3	12,0	43,0	18,6
11	78,9	7,4	—	13,7	84,1	10,2	—	5,8	84,2	0,26	—	15,6	45,2	34,5	—	20,3
12	76,6	3,9	—	19,5	78,9	6,9	—	14,2	77,2	0,34	—	22,5	23,8	26,4	—	49,8
13	83,6	7,5	—	8,9	76,3	14,2	—	9,5	86,5	0,14	—	13,4	43,8	31,2	—	25,0
14	85,8	4,7	—	9,5	86,3	6,7	—	7,0	80,3	0,24	—	19,5	44,8	19,7	—	35,5
15	59,4	2,5	—	38,1	65,9	5,0	—	29,1	93,9	0,1	—	6,0	33,8	8,7	—	57,5
Конверсия в солянокислотной среде																
16	69,1	2,3	—	28,6	72,6	4,2	—	23,2	64,7	0,16	—	35,1	22,1	34,3	—	43,6
17	80,9	2,4	9,7	7,0	80,7	3,4	10,7	5,2	79,1	0,06	9,7	11,1	31,5	13,7	30,4	24,4
18	78,9	6,4	2,4	12,3	76,6	9,5	2,6	11,3	83,5	0,17	2,2	14,1	17,7	37,4	6,7	38,2
19	78,3	1,0	14,2	6,5	75,4	1,6	16,9	6,1	78,5	0,05	10,6	10,8	22,4	5,1	47,0	25,5
Опыт	Извлечение Ti, %				Извлечение Mn, %				Извлечение Th, %				Извлечение U, %			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Конверсия в азотнокислотной среде																
1	10,4	0,34	—	89,2	37,2	0,43	—	62,4	21,9	0,14	—	78,0	68,3	0,35	—	31,3
2	12,2	1,4	—	86,4	31,4	1,2	—	67,4	29,4	0,6	—	70,0	33,7	0,51	—	65,8
3	7,3	0,84	—	91,8	51,1	1,0	—	47,8	23,4	0,60	—	76,0	49,9	0,62	—	49,5
4	38,6	2,2	—	59,2	61,5	1,9	—	36,6	35,7	0,08	—	64,0	77,0	0,82	—	22,2
5	19,9	0,86	—	79,2	42,5	0,81	—	56,7	26,5	0,70	—	72,8	45,3	0,71	—	54,0
6	7,8	1,9	—	90,4	51,0	2,2	—	46,7	43,3	0,74	—	56,0	48,8	1,09	—	51,1
7	25,6	3,3	13,4	57,7	81,8	2,4	5,6	10,2	63,6	0,03	16,6	19,8	83,7	0,44	6,4	8,44
8	57,9	2,1	—	40,0	72,5	3,4	—	24,1	79,3	0,78	—	20,0	64,3	0,7	—	35,0
9	52,4	1,2	12,8	33,6	82,9	1,1	5,5	10,5	58,4	0,08	15,5	26,1	81,1	0,25	7,0	11,6
10	56,0	3,4	11,4	29,2	78,4	3,0	5,3	13,2	65,8	0,06	9,1	25,1	87,4	6,44	5,8	6,1
11	27,4	10,5	—	62,1	73,8	8,3	—	17,9	68,3	0,10	—	31,6	90,4	1,79	—	7,8
12	0,1	2,7	—	97,2	69,2	4,1	—	26,7	58,1	0,06	—	41,8	95,3	0,9	—	3,8
13	68,2	3,1	—	28,7	83,8	3,6	—	12,6	86,9	0,5	—	12,6	76,3	0,75	—	23,0
14	30,8	11,1	—	58,1	79,9	7,4	—	12,7	87,8	0,2	—	12,0	88,0	0,9	—	11,1
15	49,4	4,3	—	46,3	56,0	2,8	—	42,2	58,1	0,06	—	41,9	81,7	0,54	—	17,8
Конверсия в солянокислотной среде																
16	24,1	2,2	—	73,7	63,0	2,0	—	35,0	19,9	0,06	—	80,0	77,0	0,76	—	22,2
17	32,3	4,7	13,4	49,6	80,7	3,0	6,6	9,7	46,9	0,04	23,2	29,8	82,0	0,4	8,2	9,3
18	16,2	7,9	2,8	73,1	72,8	5,9	1,9	19,3	85,9	0,09	4,0	10,0	83,4	1,09	2,2	13,3
19	45,4	4,4	18,5	31,7	82,9	2,9	7,6	6,6	71,4	0,02	14,0	14,0	81,8	0,44	8,9	8,9

Таблица 5

Коэффициенты распределения при азотно- и солянокислотной сорбционной конверсии концентрата									
Опыт	$C_{\text{кисл}}$, мас. %	Коэффициент распределения K_d							
		ΣTr	Ti	Zr	Hf	Nb	Ta	Th	U
Конверсия в азотнокислотных растворах									
1	1,5	674	134	288	493	9,0	4,6	683	854
2	2,0	247	39,2	518	438	8,8	3,5	214	289
3	2,5	230	21,8	61,6	61,7	3,8	1,5	97,5	201
4	2,0	405	35,6	52,9	42,8	0,7	0,2	892	188
5	2,5	384	58,0	55,6	72,9	5,5	3,9	94,6	160
6	3,0	225	10,3	53,9	60,1	4,9	4,0	147	112
7	2,0	1890	11,6	41,4	28,9	3,6	1,2	3180	285
8	2,0	522	68,3	15,2	21,0	2,5	2,1	254	230
9	2,0	1085	65,1	161	98,9	11,4	Н.а.	1389	464
10	2,0	1848	42,4	74,4	41,0	7,1	Н.а.	2808	346
11	2,0	1416	11,4	46,5	36,2	5,7	0,7	3049	221
12	2,0	794	0,13	68,7	40,0	3,2	1,2	3390	371
13	2,0	1496	54,3	27,9	13,4	3,5	1,5	426	143
14	2,0	1147	9,7	63,9	45,0	8,0	0,3	1536	347
15	2,0	4108	50,5	23,5	58,1	17	1,1	1891	144
Конверсия в солянокислотных растворах									
16	1,14	809	21,6	60,1	34,6	1,3	0,1	663	203
17	1,14	1977	10,1	50,6	35,8	3,4	1,0	1758	280
18	1,14	1807	7,2	43,1	285	1,7	1,0	5010	268
19	1,4	2350	15,5	113	70,7	6,6	1,4	5355	279
Опыт	$C_{\text{кисл}}$, мас. %	Коэффициент распределения K_d							
		Na	K	Mg	Ca	Sr	Mn	Al	Fe
Конверсия в азотнокислотных растворах									
1	1,5	32,5	28,8	476	101	404	379	742	74,6
2	2,0	13,5	29,4	153	57,9	471	113	269	79,3
3	2,5	16,5	33,4	422	33,7	198	123	293	93,0
4	2,0	7,4	20,1	126	42,3	119	64	407	106
5	2,5	11,2	22,1	415	43,7	279	131	227	75,7
6	3,0	7,7	10,0	253	25,7	99,7	57,5	168	129
7	2,0	4,0	9,0	302	24,9	92,5	50,7	339	157
8	2,0	3,6	8,9	20,9	47,8	123	53,3	175	63,2
9	2,0	6,9	32,3	427	43,8	216	110	522	1846
10	2,0	4,0	43,0	502	51,3	46,2	65,3	704	1246
11	2,0	5,5	10,4	186	21,2	74,8	39,0	272	210
12	2,0	4,9	21,6	244	22,7	71	59,2	541	7126
13	2,0	3,6	12,5	5,4	38,2	118	58,4	320	121
14	2,0	4,9	11,5	174	16,4	26,8	37,8	232	436
15	2,0	7,8	22,7	1720	64,2	197	87,2	2956	178
Конверсия в солянокислотных растворах									
16	1,14	7,2	19,3	153	15,3	192	64,4	268	63,5
17	1,14	3,5	13,5	232	18,9	85	40,2	568	54,1
18	1,14	4,9	11,7	166	19,1	110	43,0	414	39,4
19	1,4	3,9	24,4	307	21,0	58,6	42,9	3300	61,2

$C_{\text{HNO}_3} = 13,5\text{—}44,5$ мас. % и $0,072$ г/л при $C_{\text{HCl}} = 6,5$ мас. % [3]. Таким образом, поглощение сорбентом ниобия при сорбционной конверсии концентрата представлялось возможным.

Как видно из данных табл. 2, высокая степень разложения концентрата достигалась растворами 2 мас. % HNO_3 или 1,14—1,4 мас. % HCl при температуре 60—100 °С и длительности взаимодействия не менее 6 ч. Получавшаяся в процессе жидкая фаза (Ж) представляла собой либо кремнезоль, либо смесь кремнезоля и кремнегеля. При температуре 20—40 °С получали только кремнезоли. При температуре 20 °С отношение Ж/Т = 35, $\alpha = 58\text{—}77\%$ и концентрации HNO_3 1,5—2,0 мас. % (опыты 1, 2) концентрация SiO_2 в кремнезолях была лишь 1543—2400 мг/л, но увеличилась до 12 454 мг/л при использовании раствора HNO_3 концентрацией 2,5 мас. %. Таким образом, несмотря на снижение α с 55—78 до 41% (опыт 3), при 20 °С увеличение концентрации HNO_3 с 2 до 2,5 мас. % резко интенсифицировало растворение силикатной части эвдиалита.

Судя по концентрациям в маточных растворах кремнекислоты, кремнегели образовывались не в результате коагуляции растворенной кремнекислоты, а являлись обогащенными кремнеземом аморфными продуктами — нерастворившимися остатками, получающимися в результате замещения в кристаллах эвдиалита катионов металлов гидроксоном [4]. Образование кремнегелей как продуктов неполного разложения эвдиалита подтверждается также имевшем место в ряде опытов более высоким по сравнению с величиной убыли массы поглощением сорбентом циркония и РЗЭ (см., например, опыты 4, 8, 9) и достаточно высокой долей остающихся в кремнегелях редких металлов (см. табл. 4).

При температуре 20—40 °С в среде 2,0—3,0 мас. % HNO_3 цирконий выщелачивался настолько хуже некоторых других компонентов, прежде всего натрия и алюминия, что его содержание в остатках невоскрытых минералов возрастало до 9,8—11,92 мас. %, т.е. было больше, чем в исходном концентрате. Гафний выщелачивался также трудно, но несколько лучше, чем цирконий.

При 80 °С, длительности обработки 4—6 ч и использовании раствора 2,0 мас. % HNO_3 извлечение в сорбент циркония и гафния

было достаточно высоким, достигая соответственно 78,9 и 84,1%. Увеличение длительности обработки до 10 ч привело к повышению степени извлечения циркония до 85,8% и гафния до 86,3% (опыт 14). При азотно-кислотном процессе высокое извлечение циркония (84,2%) достигалось не только при большом значении отношения Ж/Т = 35, обеспечившим получение кремнезоля, и относительно большим расходе кислоты ($\alpha = 77\%$), но и при Ж/Т = 15 и $\alpha = 33\%$ с получением жидкой фазы в виде смеси кремнезоля и кремнегеля (опыт 7). Основные потери циркония и гафния определялись трудностью их выщелачивания из нерастворенного эвдиалита, в то время как высокие значения величин K_d (см. табл. 5) показывают, что сорбция циркония и гафния проходила эффективно. В маточных азотнокислотных растворах обычно оставалось не более 1,5% исходного циркония, но при 80 °С потери с жидкой фазой возрастали до 4,7—7,4%.

При одинаковой кислотности выщелачивание циркония и гафния солянокислотными растворами проходило несколько труднее, чем азотнокислотными (опыты 14 и 18). Невыщелоченные цирконий и гафний обычно распределялись между кремнегелем и твердым остатком (опыты 17—19), содержащим устойчивые в кислых растворах минералы и частично разложившийся эвдиалит. Судя по величинам K_d (см. табл. 5), сорбция циркония и гафния из солянокислотных растворов проходит достаточно эффективно. Извлечение циркония в сорбент, достигавшее 80,9%, немного превосходило извлечение гафния и, вероятно, возрастет при увеличении длительности процесса.

При использовании растворов 1,5—3,0 мас. % HNO_3 при низких температурах (20—40 °С) извлечение РЗЭ мало (30,8—49,6%), что подтверждает трудность разложения эвдиалита при этих условиях. При 80 °С и использовании раствора 2 мас. % HNO_3 извлечение РЗЭ возрастало до 81,3—84,2%, т.е. из эвдиалита они извлекались практически полностью. Достаточно высокое извлечение РЗЭ в сорбент при очень малых потерях с маточными растворами отмечено и при солянокислотной конверсии.

В маточных растворах, как правило, оставалось менее 1% РЗЭ, часто не более 0,3% РЗЭ (см. табл. 4), а основная часть непоглощенных сорбентом РЗЭ попадала в твердые

остатки и, если они образовывались, в кремнегели.

Выщелачивание ниобия азотно- и серноокислотными растворами проходило хуже, чем серноокислотными растворами. При исследованных концентрациях кислот это могло определяться его более высокой растворимостью в серноокислотных растворах по сравнению с растворимостью в азотноокислотных растворах [5], либо более высокой прочностью комплекса ниобия с бидентантным лигандом SO_4^{2-} по сравнению с комплексами, образуемыми с монодентантными лигандами NO_3^- и Cl^- .

При достаточно высокой степени разложения концентрата доля несорбированного ниобия резко возрастала при температуре 80—100 °С. Она была особенно низкой, если получался гель. В условиях экспериментов максимальное извлечение ниобия в сорбент при азотноокислотной конверсии составило 44,8—45,2%, при серноокислотной — 31,5%, в то время как при серноокислотной конверсии оно достигало 72,5% [6].

Обычно значительная часть титана не выщелачивалась (см. табл. 4). Преимущественное попадание титана в твердые остатки указывает на то, что лампрофиллит, с которым связана большая часть содержащегося в концентрате титана (см. табл. 1), разлагается соляной и, особенно, азотной кислотой труднее эвдиалита. Повышение температуры до 80—100 °С способствовало разложению лампрофиллита. Сорбция титана из растворов, как правило, проходила хорошо (см. табл. 5). В случае образования гелей значительная часть перешедшего в жидкую фазу титана не сорбировалась (опыты 10, 17, 19).

Более высокое извлечение титана в сорбент наблюдалось при температуре 60—80 °С (опыты 10, 19) при разложении концентрата растворами 2 мас.% HNO_3 или 1,4 мас.% HCl .

Если при серноокислотной конверсии потери циркония с маточными растворами достигали 25,6%, то они не превышали 7,4% при азотно- и 6,4% при серноокислотной конверсии. Максимальные потери титана составляли соответственно 22,4, 11,1 и 7,9%, а ниобия — 60,7, 34,5 и 37,4%. Это указывает на то, что в азотно- и серноокислотных растворах полимеризация кремнекислоты и редких металлов IV, V групп Периодической системы проходит в меньшей степени, чем в серноокислотных.

Марганец поглощался сорбентом достаточно эффективно. Удержание марганца жидкой фазой возрастало при температуре 80—100 °С при использовании как азотно-, так и серноокислотных растворов, в которых оставалось соответственно до 8,3 и 5,9% исходного марганца. Основная часть непоглощенного сорбентом марганца присутствовала в нерастворимых остатках. Тем не менее поскольку повышение температуры и увеличение длительности процесса приводило к более полному разложению эвдиалита, поглощение сорбентом при повышенных температурах было достаточно велико: до 82,9% как в азотно-, так и серноокислотном процессе. Увеличение концентрации кислот в исследованных пределах не оказывало заметного влияния на удержание марганца жидкой фазой.

При высокой степени разложения концентрата растворами 2 мас.% HNO_3 и 1,14—1,4 мас.% HCl большая часть переходивших в жидкую фазу радионуклидов поглощалась сульфокатионитом, в кремнезоли попадало не более 0,3% тория и 1,8% урана (см. табл. 4). Величина $A_{\text{эф}}$ сорбента и кремнезольей не превышала 0,370 кБк·кг⁻¹, но $A_{\text{эф}}$ твердых остатков, аккумулирующих неразлагающийся в процессе лопарит, при высокой убыли массы и, как следствие, повышенной концентрации лопарита может достигать 1,1 кБк·кг⁻¹. В сорбентах концентрация тория и урана относительно РЗЭ велика (содержание ThO_2 и UO_2 относительно $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ может достигать 0,55 мас.% каждого), что необходимо учитывать при разработке технологии извлечения РЗЭ из сорбентов.

При азотноокислотной конверсии увеличение расхода сорбента до 115% теоретически необходимого способствовало увеличению поглощения сорбентом циркония (гафния) и ниобия, практически не влияя на степень поглощения РЗЭ, марганца и урана. Увеличение расхода сорбента с 69 до 115% определяло уменьшение степени заполнения СОВ с 95 до 58,1—64,5%.

Даже при $\beta = 115\%$ сорбентом не поглощалось 36,9% содержавшегося в концентрате натрия, не образующего полимеры с кремнекислотой.

Увеличение расхода азотной кислоты с 33 (опыт 7) до 77—110% (опыты 12 и 13) или соляной кислоты с 32 (опыт 17) до 75% (опыт 18) относительно стехиометрически необхо-

димого, определявшееся повышением отношения J/T , приводило к некоторому увеличению потерь ценных металлов с жидкой фазой из-за увеличения ее объема.

Выводы. 1. При одинаковой кислотности сорбционная конверсия эвдиалитового концентрата в азотнокислотной среде проходит немного эффективнее, чем в солянокислотной, обеспечивая более высокое извлечение в сорбент циркония (соответственно 83,6—85,8 и 78,9—80,9%) и ниобия (соответственно 38,4—44,8 и $\leq 31,5\%$).

2. В растворах одинаковой кислотности при сопоставимых условиях разложение эвдиалита в азотнокислотных растворах проходит не так эффективно, как в сернокислотных. Однако в азотнокислотном процессе извлечение циркония в сорбент больше из-за значительно меньшего образования несорбируемых полимеров циркония с кремнекислотой и, как следствие, снижения потерь с жидкой фазой.

3. Эффективность извлечения в сорбент РЗЭ эвдиалита высока как в азотно-, так и солянокислотном процессе. Основные потери РЗЭ определяются их содержанием в неразлагающемся лопарите.

4. При оптимальных условиях азотнокислотного процесса (концентрация кислоты 2 мас. % HNO_3 , температура 80 °С, длительность 10 ч) достигается максимальное извлечение в сорбент как циркония, так и ниобия, а также марганца. В сернокислотном процессе может быть достигнуто более высокое извлечение ниобия, но в условиях, при которых значительно снижается извлечение циркония.

5. Судя по зависимости распределения титана между продуктами от условий проведения процесса, из разлагающихся минералов эвдиалитового концентрата наиболее устойчив лампрофиллит.

6. Азотнокислотное разложение методом сорбционной конверсии обеспечивает повышенную эффективность отделения ценных компонентов от кремнеземной составляющей эвдиалитового концентрата по сравнению не только с традиционным методом азотнокислотного разложения, но и с процессами серно- и солянокислотной конверсии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Локшин, Э.П. Сорбционная конверсия эвдиалитового концентрата в азотнокислом растворе / Э.П. Локшин, О.А. Тареева // *Металлы*. 2020. №5. С.39—45. — (Lokshin E.P., Tareeva O.A. «Decomposition of an eudialyte concentrate with nitric acid by sorption conversion». *Russian Metallurgy (Metally)*, 2020. №9. P.964—970. DOI : 10/1134/S0036029520090086.)
2. Назаренко, В.А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В.А. Назаренко, В.П. Антонович, Е.М. Невская. — М. : Атомиздат, 1979. 192 с.
3. Курбатов, Д.Н. О растворимости гидроокиси ниобия в минеральных кислотах / Д.Н. Курбатов, Н.В. Деменов // *ЖПХ*. 1956. Т.29. №6. С.944, 945.
4. Локшин, Э.П. О потерях редких элементов при кислотной переработке эвдиалитового концентрата / Э.П. Локшин, О.А. Тареева, И.Р. Елизарова // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2018. №2. С.167—173. DOI : 10.15372/KhUR20180207.
5. Лапицкий, А.В. Исследование растворяющего действия воды и минеральных кислот на пентокиси ниобия и тантала / А.В. Лапицкий, Л.А. Поспелова, Е.П. Артамонова // *ЖНХ*. 1956. Т.1. №4. С.650—659.
6. Локшин, Э.П. Сорбционная конверсия эвдиалитового концентрата в сернокислой среде / Э.П. Локшин, О.А. Тареева, С.В. Дрогобужская // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2022. Т.30. №3. С.274—280. DOI : 10.15372/KhUR2022381.

УДК 669.45.018.8.24/884

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СВИНЦОВОГО БАББИТА БЛи (PbSb15Sn10Li), МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛИТИЕМ, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

©2023 г. И.Н. Ганиев, Х.М. Ходжаназаров, Х.О. Одиназода, Ф.К. Ходжаев

Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими, Душанбе
E-mail: ganiev48@mail.ru

Поступила в редакцию 21 июля 2022 г.

После доработки 30 сентября 2022 г. принята к публикации 10 октября 2022 г.

Рассмотрены результаты исследования кинетики окисления модифицированного литием свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) в диапазоне температур 373—473 К. Выявлены образующиеся продукты окисления сплавов, исследована микроструктура сплавов. Эксперименты проводили термогравиметрическим методом на воздухе при атмосферном давлении в интервале температур 373—473 К. Установлено, что процесс окисления во всем исследованном диапазоне температур с высокой точностью может быть описан полиномом четвертой степени. В экспериментах отмечено периодическое изменение скорости окисления во времени. Определены кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов. Установлено, что в диапазоне температур 373—473 К добавки лития увеличивают окисляемость свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li). Показано также, что добавки легирующего компонента существенно измельчают его микроструктуру. Методом рентгенофазового анализа выявлено, что продукты окисления сплавов состоят из оксидов, в числе которых PbO, Li₂SnO₃, Pb₂Sb₂O₇, Sb₂O₃, Pb₃O₄, Sb₂O₄.

Ключевые слова: литий; кинетика окисления; модифицированный литием свинцовый баббит БЛи (PbSb15Sn10Li); энергия активации; скорость окисления; микроструктура.

Свинец и его сплавы относятся к наиболее используемым металлам в мире. Области их применения многообразны: свинцово-кислотные аккумуляторные батареи (в решетчатых пластинах, стойках и соединительных лентах), боеприпасы, оболочка кабелей, строительные материалы (листы, трубы, припои и т.д.), противовесы, аккумуляторные зажимы и такие литые изделия, как подшипники, прокладки, литой металл и фольга [1].

Свинец в разных формах и сочетаниях находит все более широкое применение в качестве материала для подавления звука и механических колебаний. Кроме того, он важен как защита от рентгеновских лучей, а в атомной промышленности от гамма-лучей. Свинец используется и в качестве легирующего элемента стали и медных сплавов для улучшения обрабатываемости и других характеристик, а в легкоплавких сплавах — для спринклерных систем пожаротушения [2—4].

Сплавы на основе свинца весьма перспективны для создания новых материалов. Для

их эффективной работы при высоких температурах необходимо знать кинетические параметры окисления, которые позволяют определить для каждого сплава наиболее оптимальные температурные режимы. Литературных сведений об этом крайне мало [5, 6]. В то же время имеются сведения о положительном влиянии щелочных металлов на коррозионную стойкость и микроструктуру баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) [7, 8].

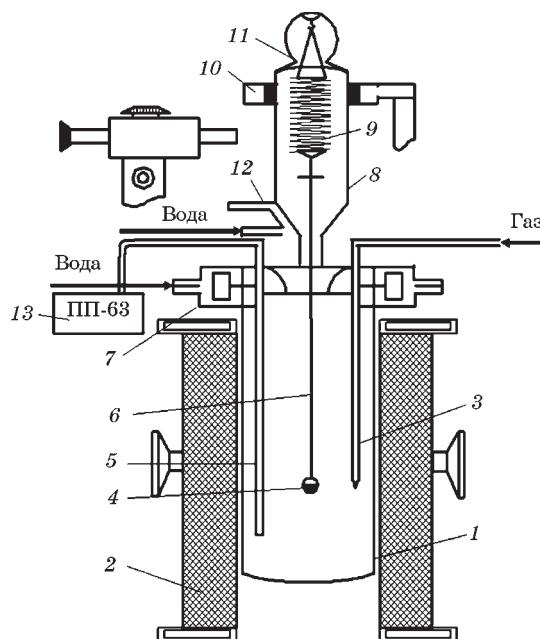
В настоящей работе исследовалось влияние разных добавок лития на кинетику окисления в твердом состоянии модифицированного свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10 Li) и его микроструктуру. Для решения поставленной задачи применяли метод термогравиметрии с непрерывным взвешиванием образцов.

Материалы и методики исследования. Для исследования влияния разных содержаний модифицирующего лития на кинетику окисления свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) в твердом состоянии его эк-

спериментальные образцы массой 10 г выплавляли в вакуумной печи сопротивления типа СНВЭ-1.3.1/16ИЗ в среде инертного газа при избыточном давлении 0,15 мПа в тиглях из оксида алюминия. Для шихты использовали свинец С1 (99,985% Pb, ГОСТ 3778—77), сурьму металлическую Су00 (99,9% Sb, ГОСТ 1089—82), олово ОВЧ-000 (99,999% Sn) и литий ЛЭ-1 (99,9% Li, ГОСТ 8774—75).

Кинетику окисления сплавов исследовали методом термогравиметрии в неизотермических условиях в атмосфере воздуха по методике, описанной в работах [9—15]. Схема установки для исследования кинетики окисления полученных сплавов приведена на фиг. 1. Основные части установки: печь Таммана 1 с внутренней трубкой 2 из оксида алюминия. При проведении экспериментов трубка в верхней части закрывается водоохлаждающими крышками 7. Крышки имеют отверстия для газопроводящей трубки 3, а также для образцов сплавов 4 и термопары 5. Образец подвешивается на платиновой нити 6 к пружине 9. Пружина изготовлена из молибденовой проволоки. Пружину предварительно калибруют (служит в качестве весов) и вводят в емкость из молибденового стекла 8 с притертой крышкой 11. Емкость с пружиной закрепляют на подставке 10, которая для предотвращения вибрации не зависит от печи. Для защиты весов от теплового излучения печи на нижней части емкости используют охлаждаемое основание 12. По растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8 осуществляется фиксация изменения массы образца. В наших опытах использовали трубку из оксида алюминия диаметром 18—20 и высотой 25—26 мм. Перед опытом трубки прокаливали при 1273—1473 К в окислительной среде в течение 1,5 ч до постоянной массы. Окисление сплавов в твердом состоянии проводили на воздухе при постоянной температуре 373, 423 и 473 К в течение 1 ч.

Трубку с исследуемым цилиндрическим образцом 10×15 мм с шлифованной поверхностью взвешивали и помещали в изотермическую зону печи. Нагрев металла выполняли в атмосфере воздуха со скоростью повышения температуры 2—3 К/мин. Перед нагревом печи катетометр настраивали на указатель пружины, записывали на шкале точку отсчета и в течение нагрева контролировали изменение массы.



Фиг. 1. Схема установки для изучения кинетики окисления металлов и сплавов

Температуру измеряли платина-платинородиевой термопарой, горячий спай которой находился на уровне поверхности образца. Точность измерения температуры ± 2 К. Термометр помещали в трубку из оксида алюминия. Для стабильности показаний температуры холодный спай термостатировали при 273 К с помощью нуль-термостата «Нуль-В». В качестве прибора, регистрирующего температуру, использовали потенциометр ПП-63 (см. 13 на фиг. 1). После окончания опыта систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли изменение массы образцов в целом.

Погрешность эксперимента рассчитывали из исходной формулы истинной скорости окисления $r = m/(st)$ (здесь m — масса металла; s — поверхность реагирования; t — время).

Вычисленная относительная ошибка эксперимента складывается из суммы ошибок. Для исходного сплава PbSb15Sn10 она составила $\Delta r/r = (\Delta m/m)^2 + (\Delta s/s)^2 + \Delta t/t = (2,71)^2 + (1,5)^2 + 0,027 = 0,0962$.

Образовавшуюся оксидную пленку удаляли с поверхности образца и изучали ее фазовый состав методами ИК-спектроскопии и рентгенофазовым анализом (РФА) на микроскопе SEM серии Stereoscan 440 (Англия) и HITACHI 3600N (Япония).

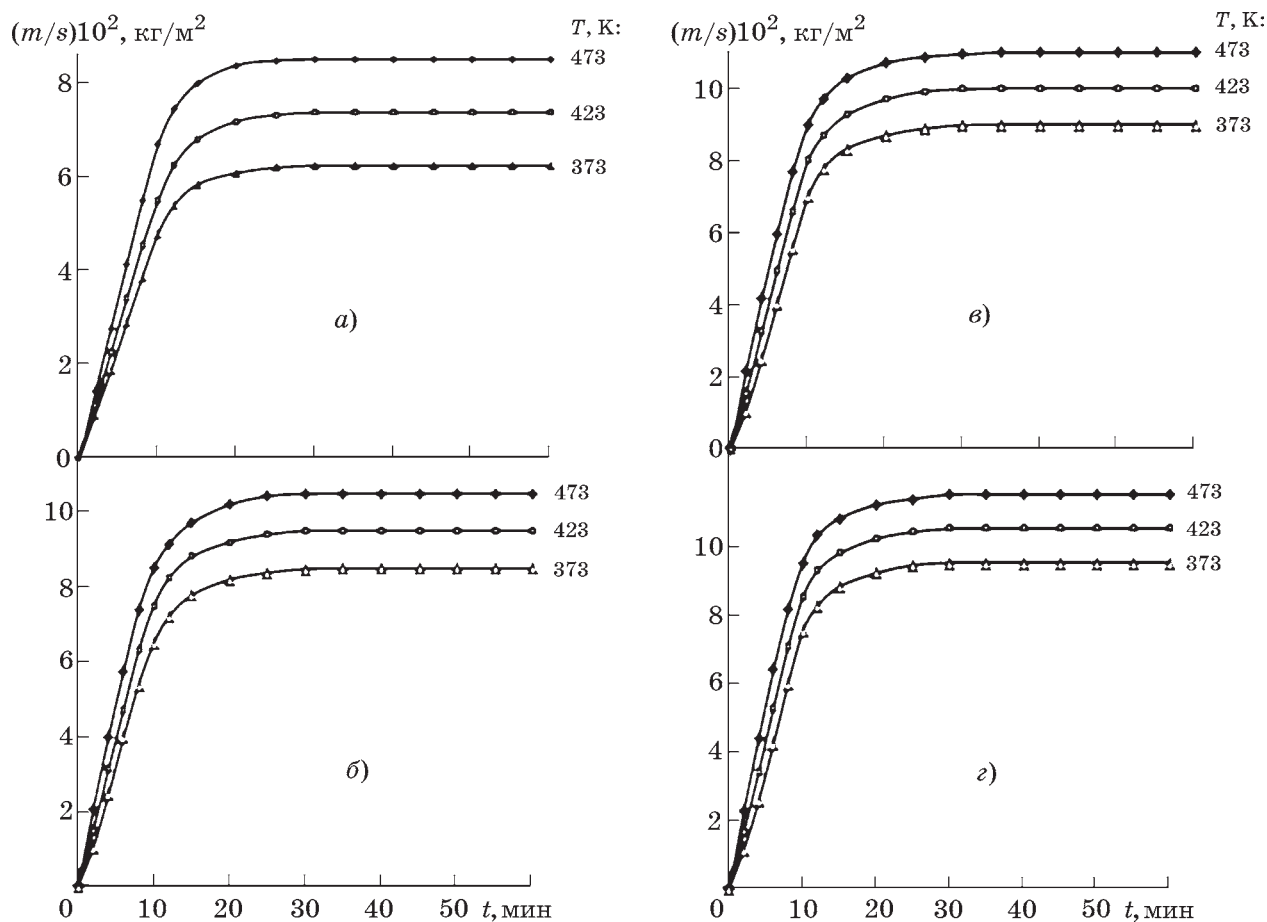
Микроструктуру легированного литием баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) изучали на оп-

тическом микроскопе БИОМЕД-1 (Украина). Для исследования микроструктуры образцов из полученных расплавов отливали цилиндрические образцы диаметром 10—16 и длиной 5—10 мм. Каждый образец предварительно шлифовали до зеркальной поверхности, обезжировали спиртом и травили в 20%-ном водном растворе азотной кислоты. Время травления составляло от 10 до 20 с. После травления шлиф промывали в проточной воде и тщательно высушивали фильтровальной бумагой.

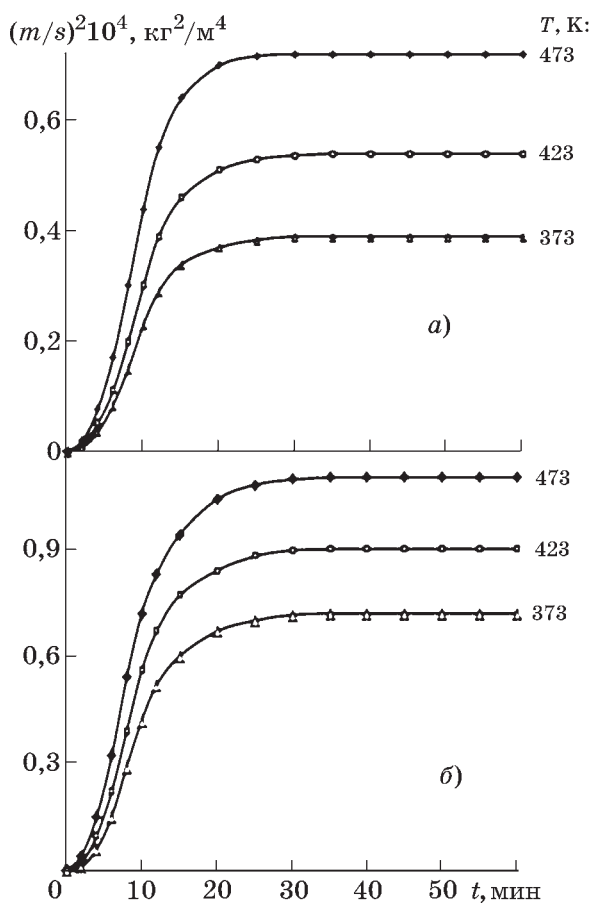
Результаты экспериментов и их обсуждение. Полученные данные по кинетике окисления свинцового баббита и легированного литием свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) представлены на фиг. 2—4 и в табл. 1, 2. В табл. 1 обобщены расчетные значения кинетических и энергетических характеристик процесса окисления свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li). Кривые окисления сплавов характеризуются увеличением массы образцов в первые 15—20 мин от начала окисления в процессе нагрева до

заданной температуры. По достижении заданной температуры процесс стабилизируется, что связано с формированием защитной оксидной пленки на поверхности образца (см. фиг. 2). Видно, что по мере увеличения добавки лития к свинцовому баббиту возрастает истинная скорость его окисления. Так, если у исходного сплава истинная скорость окисления при 373 и 473 К составляет соответственно $2,48 \cdot 10^{-4}$ и $2,60 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹, то для свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) с 1,0 мас.% Li при указанных температурах скорость окисления равна $2,83 \cdot 10^{-4}$ и $2,95 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹. При этом кажущаяся энергия активации окисления сплава снижается от 58,30 кДж/моль в исходном состоянии, например, до 42,50 кДж/моль для баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) с 1,0 мас.% Li.

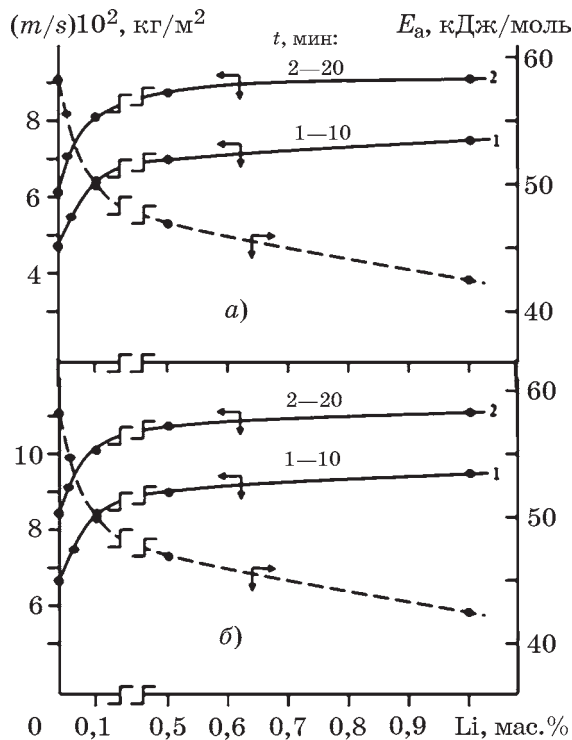
При определении механизма окисления сплавов кинетические кривые переводят в квадратичный масштаб, так как квадратичные кинетические кривые процесса окисления свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) с литием имеют непрямолинейный вид (см.



Фиг. 2. Кинетические кривые окисления свинцового баббита (а) и легированного литием свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li), содержащего литий, мас. %: 0,1(б); 0,5(в); 1,0(г)



Фиг. 3. Квадратичные кинетические кривые окисления в твердом состоянии свинцового баббита (а) и легированного литием свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li), содержащего литий, мас. %: 0,1 (б); 0,5 (в); 1,0 (з)



Фиг. 4. Изохроны окисления и энергия активации окисления свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) с литием при 373 (а) и 473 К (б)

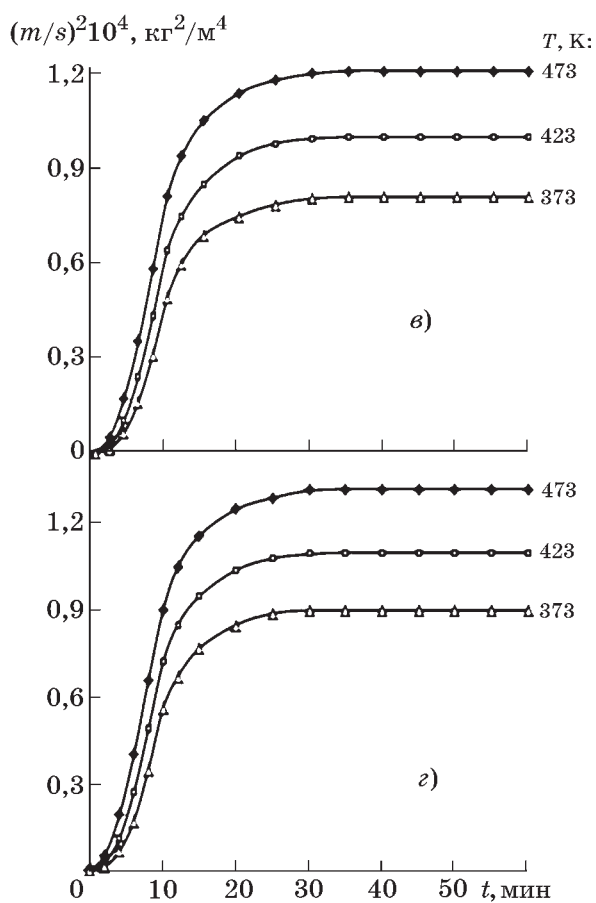


Таблица 1
Кинетические и энергетические параметры* процесса окисления свинцового баббита и легированного литием свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) в твердом состоянии

[Li], мас. %	T, К	$r \cdot 10^4, \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	$E_a, \text{ кДж/моль}$
0,0	373	2,48	58,30
	423	2,53	
	473	2,60	
0,01	373	2,70	53,79
	423	2,74	
	473	2,79	
0,1	373	2,72	50,00
	423	2,78	
	473	2,86	
0,5	373	2,77	46,99
	423	2,85	
	473	2,90	
1,0	373	2,83	42,50
	423	2,89	
	473	2,95	

* r — истинная скорость окисления при температуре T ; E_a — кажущаяся энергия активации.

Таблица 2

Полиномы четвертой степени для описания процесса окисления свинцового баббита и легированного литием свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) в твердом состоянии

[Li], мас. %	T, К	Полиномы четвертой степени*	R**
0,0	373	$y = -0,6 \cdot 10^{-2}x^4 + 0,4 \cdot 10^{-3}x^3 - 2,5 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,670x$	0,990
	423	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,4 \cdot 10^{-3}x^3 - 2,9 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,777x$	0,992
	473	$y = -0,6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0,6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,7 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,955x$	0,993
0,01	373	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,0 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,825x$	0,989
	423	$y = -0,6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0,6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,9 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,996x$	0,993
	473	$y = -0,6 \cdot 10^{-6}x^4 + 0,9 \cdot 10^{-3}x^3 - 5,0 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,189x$	0,996
0,1	373	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,4 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,8999x$	0,989
	423	$y = -0,6 \cdot 10^{-4}x^4 + 0,7 \cdot 10^{-3}x^3 - 4,3 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,072x$	0,993
	473	$y = -0,6 \cdot 10^{-6}x^4 + 0,1 \cdot 10^{-3}x^3 - 5,4 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,267x$	0,996
0,5	373	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,5 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,944x$	0,985
	423	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,8 \cdot 10^{-3}x^3 - 4,5 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,127x$	0,992
	473	$y = -0,6 \cdot 10^{-7}x^4 + 0,1 \cdot 10^{-3}x^3 - 5,7 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,336x$	0,996
1,0	373	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^4 + 0,6 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,7 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,003x$	0,998
	423	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0,8 \cdot 10^{-3}x^3 - 4,9 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,206x$	0,991
	473	$y = -0,6 \cdot 10^{-7}x^4 + 1,1 \cdot 10^{-3}x^3 - 6,1 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,418x$	0,995

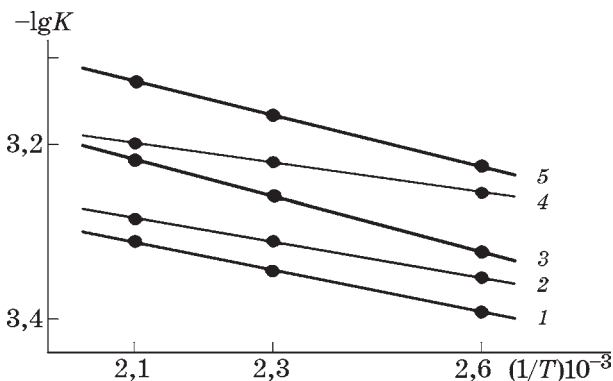
*y — увеличение массы образцов, кг/м²; x — продолжительность окисления, мин.

**R — коэффициент корреляции.

фиг. 3). В табл. 2 приведены полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов, которые описываются общим уравнением $y = rx^n$, в котором $n = 1—4$, т.е. квадратичные кинетические кривые описываются уравнением полинома четвертой степени.

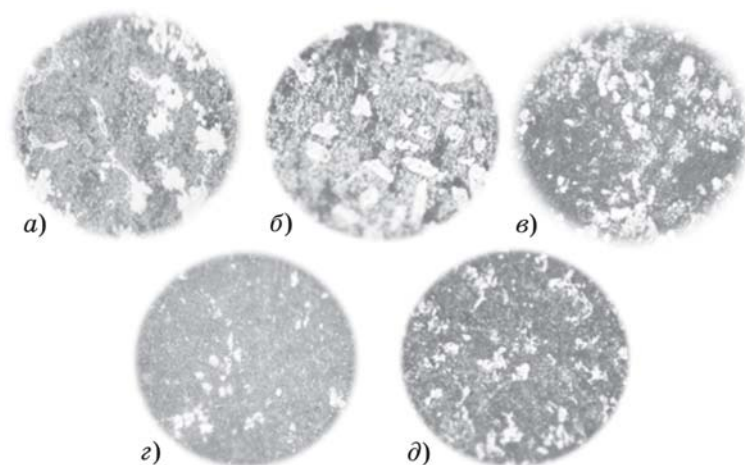
На изохронах окисления свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li), легированного литием, при выдержке образцов в течение 10 и 20 мин в окислительной среде (см. фиг. 4). Видно, что с увеличением содержания лития в сплаве скорость окисления растет независимо от длительности выдержки образцов в окислительной среде (10 или 20 мин). Более четко эта закономерность выражена при температуре 473 К, о чем свидетельствует уменьшение кажущейся энергии активации окисления сплавов при увеличении содержания лития.

На фиг. 5 приведены графики зависимости $-\lg K = f(1/T)$ для свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li), содержащего 0,01—1,0 мас. % Li. Их прямолинейный характер позволяет по тангенсу угла наклона определять величину кажущейся энергии активации процесса окисления сплавов.



Фиг. 5. Графики зависимости $-\lg K = f(1/T)$ для свинцового баббита (1) и легированного литием свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li), содержащего литий, мас. %: 0,01 (2); 0,1 (3); 0,5 (4); 1,0 (5)

Согласно диаграмме состояния системы Sn-Pb-Sb фазовыми составляющими структуры баббита являются: первичные кристаллы фазы (SnSb) и эвтектическая (частично перитектического происхождения) смесь кристаллов Pb-SbSn. Модифицирование литием, особенно в количестве 0,5 мас. %, в десятки раз измельчает структурные составляющие исходного сплава PbSb15Sn10 (фиг. 6),



Фиг. 6. Микроструктуры ($\times 500$) свинцового баббита (а) и легированного литием свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li), содержащего литий, мас. % : 0,01(б); 0,1(в); 0,5(г); 1,0 (д)

что положительно влияет на его коррозионную стойкость [7, 8].

По результатам РФА установлено, что продуктами окисления легированного литием баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) являются следующие оксиды: PbO, Li_2SnO_3 , $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, Sb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_4 .

Образующиеся при окислении легированного литием свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) одинарные оксиды и оксиды типа шпинелей (Li_2SnO_3 , $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) не обладают достаточными защитными свойствами. Поэтому отмечается рост скорости окисления баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) по мере увеличения содержания легирующей добавки и повышения температуры.

Таким образом, добавки лития в пределах 0,01—1,0 мас. % к исходному свинцовому баббиту увеличивают его окисляемость на воздухе в диапазоне температур 273—473 К. Это следует учитывать при изготовлении из баббитов БЛи (PbSb15Sn10Li) деталей, предназначенных для конструкций, изделий и сооружений. Их рекомендуется эксплуатировать при температурах не выше 373 К.

Выводы. 1. Решение многих задач современной техники связано с использованием материалов, обладающих высоким сопротивлением окислению. В создании новых коррозионно-стойких материалов и улучшении коррозионных характеристик имеющихся материалов существенную роль играют процессы легирования. В связи с исключительной важностью сведений о поведении металлов и сплавов в окислительных средах необходимость в достаточно полной системати-

зации таких данных очевидна. Изложены экспериментальные результаты, относящиеся к поведению легированного литием свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) в атмосфере воздуха в диапазоне температур 373—473 К. Исследования влияния лития на окисляемость свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) показали, что добавка данного модификатора до 1,0 мас. % способствует увеличению окисления исходного сплава, приводит к образованию многокомпонентных оксидов типа шпинелей, которые не обеспечивают защиты исследуемых образцов от окисления.

2. Отмечено, что при содержании в баббите БЛи (PbSb15Sn10Li) до 0,5 мас. % Li его окисляемость незначительна, т.е. такие добавки лития можно считать целесообразными для работы изделий из них при невысоких температурах.

3. Ранее авторами было показано улучшение коррозионной стойкости баббита БЛи (PbSb15Sn10Li), легированного литием и натрием, на 10—15% в водной среде, содержащей 3% NaCl. Изделия из данного баббита, вероятно, будут работать и в более агрессивных средах при невысоких температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров, В.М. Материаловедение и технология конструкционных материалов : учеб. пособ. / В.М. Александров. — Архангельск : Северный (Арктический) Федеральный университет, 2015. Ч.1. Материаловедение. 327 с.
2. Лужникова, Л.П. Материалы в машиностроении / Л.П. Лужникова. — М. : Машгиз, 1967. Т.1. Цветные металлы и сплавы. 287 с.

3. Кубашевский, О.Я. Окисление металлов и сплавов / О.Я. Кубашевский, Б.Э. Гопкинс ; пер. с англ. В.А. Алексеева. 2-е изд. — М. : Металлургия, 1965. 428 с.
4. Зиновьев, В.Е. Кинетические свойства металлов при высоких температурах : справочник / В.Е. Зиновьев. — М. : Металлургия, 1984. 200 с.
5. Лепинских, Б.М. Об окислении жидких металлов и сплавов кислородом из газовой фазы / Б.М. Лепинских, В. Кисилёв // Изв. АН СССР. Металлы. 1974. №5. С.51—54.
6. Талашманова, Ю.С. Окисление жидких сплавов на основе кремния, германия, олова и свинца / Ю.С. Талашманова. — Красноярск : [Б.и.], 2007. 130 с.
7. Ганиев, И.Н. Влияние добавок лития на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита БЛи (PbSb15Sn10Li) в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, Х.М. Ходжаназаров, Ф.К. Ходжаев, У.Ш. Якубов // Вестн. Казан. гос. техн. ун-та им. А.Н. Туполева. 2022. Т.78. №1. С.7—12.
8. Ганиев, И.Н. Потенциодинамическое исследование свинцового баббита БТ (PbSb15Sn10) с натрием в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, Х.М. Ходжаназаров, Ф.К. Ходжаев // Ползуновский вестн. Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова. 2022. №1. С.126—133.
9. Назаров, Ш.А. Кинетика окисления сплава Al+6% Li, модифицированного лантаном, в твердом состоянии / Ш.А. Назаров, И.Н. Ганиев, Irene Calliari, А.Э. Бердиев, Н.И. Ганиева // Металлы. 2018. №1. С.34—40.
10. Назаров, Ш.А. Кинетика окисления сплава Al+6% Li, модифицированного церием / Ш.А. Назаров, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Н.И. Ганиева // Металлы. 2018. №3. С.33—38.
11. Муллоева, Н.М. Кинетика окисления сплавов Pb-Sa в жидком состоянии / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов // ЖФХ. 2013. Т.87. №11. С.1894—1897.
12. Ганиев, И.Н. Кинетика окисления сплавов Pb-Sr (Ba) в жидком состоянии / И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, Б.Б. Эшов // ЖФХ. 2015. Т.89. №10. С.1568—1572.
13. Муллоева, Н.М. Сплавы свинца с щелочноземельными металлами / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев. — Душанбе : ООО «Андалеб Р», 2015. 168 с.
14. Умаров, М.А. Влияние алюминия на кинетику окисления свинца в твердом состоянии / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев // Докл. АН Республ. Таджикистан. 2014. Т.57. №3. С.230—234.
15. Умаров, М.А. Кинетика окисления сплавов свинца с магнием в твердом состоянии / М.А. Умаров, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев // Изв. СПб. гос. технол. ин-та (технич. ун-та). 2016. №35 (61). С.34—38.



ДОРОГИЕ ЧИТАТЕЛИ!

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

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

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

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

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

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

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

Подписано к печати 15.03.2023 г. Дата выхода в свет 05.04.2023 г. Формат 60×88¹/₈
Усл.печ.л. 12,22 Уч.-изд.л. 12,5 Тираж 21 экз. Бесплатно Зак.25

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